

Technische Universität München  
Fakultät für Physik  
Institut für Festkörperphysik und Technische Physik E20

**Photochemie  
von Kondensaten und Chemisorbaten  
nach Innerschalen–Anregung**

**Ralf Romberg**

Vollständiger Abdruck der von der  
Fakultät für Physik der Technischen Universität München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Kleber  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. D. Menzel  
2. Priv.-Doz. Dr. G. Dollinger

Die Dissertation wurde am 6.12.2001 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 19.12.2001 angenommen.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Photoemission . . . . .	9
2.1.1	Absorptionswirkungsquerschnitt . . . . .	9
2.1.2	Vibrationsfeinstruktur . . . . .	11
2.1.3	Endzustände in der Photoemission; Begriffe . . . . .	13
2.2	Photonenstimulierte Desorption (PSD) . . . . .	16
2.3	Strahlungslose Rumpflochzerfälle von Chemisorbat	21
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>27</b>
3.1	UHV-System . . . . .	27
3.2	Präparation von Cu(111)-, Ag(111)- und Ni(111)-Oberflächen . . . . .	29
3.2.1	Der Cu- bzw. Ag-Verdampfer . . . . .	29
3.2.2	Der Ni-Verdampfer . . . . .	31
3.3	Charakterisierung der Cu- und Ni-Schichten . . . . .	33
3.3.1	Cu/Ru(001) . . . . .	33
3.3.2	Ni/Ru(001) . . . . .	34
3.4	TOF-Spektroskopie . . . . .	35
3.5	Der Neutralendetektor (TOGMAS) . . . . .	40
3.6	Der hemisphärische Elektronenenergieanalysator . . . . .	43
3.7	Genutzte Beamlines . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Ionisationskantenbestimmung von NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O</b>	<b>49</b>
4.1	Eigenschaften der freien Moleküle . . . . .	50
4.2	Kondensat: Präparation und Adsorptionsgeometrie . . . . .	55
4.3	Photoemission von H <sub>2</sub> O und NH <sub>3</sub> . . . . .	58

---

<b>5</b>	<b>PSD von H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub></b>	<b>71</b>
5.1	Photoabsorption und Dissoziation der freien Moleküle . . . . .	72
5.1.1	H <sub>2</sub> O . . . . .	72
5.1.2	NH <sub>3</sub> . . . . .	74
5.2	Neutrale PSD von H <sub>2</sub> O- und NH <sub>3</sub> -Kondensaten . . . . .	75
5.2.1	Diskussion . . . . .	83
<b>6</b>	<b>Photoemission von CO und N<sub>2</sub></b>	<b>91</b>
6.1	Unterscheidung der N-Atome . . . . .	93
6.2	Bindungsmodell von CO und N <sub>2</sub> . . . . .	96
6.3	Photoemission von CO und N <sub>2</sub> . . . . .	98
6.4	Satellitenanregungen von CO und N <sub>2</sub> . . . . .	114
6.5	Diskussion . . . . .	121
<b>7</b>	<b>PSD von Chemisorbaten: CO und N<sub>2</sub></b>	<b>127</b>
7.1	PSD von CO und N <sub>2</sub> : lange Energiescans . . . . .	128
7.2	PSD nach $\pi$ -resonanter Anregung . . . . .	151
7.3	Diskussion . . . . .	163
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>167</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>173</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Wechselwirkung von Licht mit Materie spielt sowohl in der Atmosphäre als auch direkt auf unserer Erdoberfläche eine zentrale Rolle für die Existenz von Leben. So beträgt zum Beispiel die von der Sonne auf die Erde eingestrahlte Lichtenergie im Mittel etwa 3 Kilowattstunden pro Tag und Quadratmeter. Die Sonnenenergie, die in einer halben Stunde auf den gesamten Erdball einfällt, würde somit theoretisch genügen, um den jährlichen thermischen *und* elektrischen Weltenergiebedarf zu decken [1]. Gerade in der heutigen Zeit, mit knapper werdenden Vorräten an fossilen Brennstoffen und damit verbunden mit der immer aufwendiger und damit teurer werdenden Förderung dieser Ressourcen, bekommt die kostenlose und auf der menschlichen Zeitskala unerschöpfliche Sonnenenergie zunehmende Bedeutung und wird zum Beispiel beim modernen Hausbau in Form von Sonnenkollektoren und Solarzellen immer mehr genutzt.

Des Weiteren spielen neben der direkten Wärmeeinstrahlung auch Absorptionsmechanismen eine wesentliche Rolle, welche die absorbierte Lichtenergie mit Hilfe katalytischer Prozesse in chemische Energie umwandeln und somit überhaupt erst speicherfähig machen. Als Beispiel sei hier die Photosynthese genannt, bei der aus Kohlendioxid und Wasser Sauerstoff und (energiereiche) Glukose gebildet wird.

Katalytische Reaktionen finden aber nicht nur bei Stoffwechselprozessen in Organismen statt, sondern sind auch in unserer Umwelt allgegenwärtig. So erfolgt die Zerstörung der Ozonschicht vermutlich über katalytische Reaktionen mit Aerosolen, während zum anderen die Rußpartikel und Stickoxide der Autoabgase (trotz Katalysator!) für die Ozonbelastung an heißen Sommertagen verantwortlich sind.

Bei allen genannten Beispielen finden dabei die Reaktionen an Oberflächen oder zumindest an Grenzflächen statt, weswegen es ein wesentliches Ziel für die Oberflächenphysik ist, fundierte Kenntnisse über die ablaufenden Mechanismen, wie z.B. der Energie- und Ladungsübertrag, oder Dissoziation- bzw. Desorptionsprozesse, zu erforschen. In den meisten Fällen ist hierbei die Untersuchung von einfachen, „überschaubaren“ Adsorbatsystemen notwendig, um durch diese Reduktion die Zahl der experi-

mentellen Parameter bzw. Einflüsse auf ein sinnvolles Maß zu beschränken. (Dennoch muß aber das untersuchte System komplex genug sein, um nicht nur ein punktuelles Ergebnis zu bekommen, sondern die erhaltenen Erkenntnisse auch auf andere Systeme transferieren zu können.)

Seit einigen Jahrzehnten kommen daher in der Oberflächenphysik gut charakterisierte Einkristalloberflächen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) als Substrat zur Anwendung, was ausreichend lange Experimentierzeiten ( $\tau \sim 1\text{h}$ ) ohne signifikante Verunreinigungen gewährleistet. Parallel zur Vakuumtechnik wurde hierbei aber auch eine Vielzahl von Untersuchungs- und Analysemethoden mit zum Teil sehr unterschiedlichen Zielsetzungen konzipiert und ständig weiterentwickelt, wodurch der Experimentator in der heutigen Zeit auf ein ganzes Arsenal von etablierten Techniken zurückgreifen kann. Neben der Untersuchung von Adsorbatsystemen mit Hilfe von Elektronenbeschuß (z.B. LEED<sup>1</sup>, EELS<sup>2</sup>) sind bei Anregung mit Licht unter anderem die Photoelektronenspektroskopie (PES<sup>3</sup>, XPS<sup>4</sup>, ARUPS<sup>5</sup>, ESCA<sup>6</sup>) und die Nahkantenspektroskopie (NEXAFS<sup>7</sup>) weit verbreitet, da sie wegen der begrenzten Austrittstiefe der Elektronen sehr oberflächenempfindliche Methoden darstellen. (PES, XPS und ESCA sind dabei teils synonym.) In Kombination mit Licht durchstimmbarer Energie, das an den Strahlrohren von Elektronenspeicherringen bereitgestellt wird, läßt sich hiermit eine Vielzahl von Informationen über ein zu erforschendes System gewinnen.

Detailliertere Einblicke z.B. in die Wechselwirkung von stark an die Oberfläche gebundenen Adsorbaten (sogenannte Chemisorbate) wurden erst mit modernen Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation möglich, die eine hohe Auflösung bei gutem Photonenfluß garantieren. Die Röntgenemissionsspektroskopie (XES<sup>8</sup>) und auch Desorptionmessungen (PSD<sup>9</sup>) nach schmalbandiger Anregung wären beispielsweise ohne diese Lichtquellen wegen der kleinen Wirkungsquerschnitte und der kleinen Signale nicht durchführbar.

In der vorliegenden Arbeit werden sowohl Photoemissions- und Augerprozesse als auch die Photonenstimulierte Desorption von Adsorbatsystemen nach einer elektronischen  $1s$ -Rumpfanregung untersucht. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei kondensiertes  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  sowie auf verschiedenen Metalloberflächen chemisorbiertes  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$ . Am Adsorbat  $\text{H}_2\text{O}$  ist es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen, die

---

<sup>1</sup>LEED: low energy electron diffraction

<sup>2</sup>EELS: electron energy loss spectroscopy

<sup>3</sup>PES: photoelectron spectroscopy (allgemeiner Oberbegriff)

<sup>4</sup>XPS: x-ray photoelectron spectroscopy

<sup>5</sup>ARUPS: angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy

<sup>6</sup>ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis

<sup>7</sup>NEXAFS: near edge x-ray absorption fine structure

<sup>8</sup>XES: x-ray emission spectroscopy

<sup>9</sup>PSD: photon stimulated desorption

Desorption von neutralen Molekülen und Molekülfragmenten experimentell *direkt* zu bestimmen und dadurch fundierte Rückschlüsse auf mögliche Mechanismen zu ziehen. Bei  $N_2$  und CO konnte durch die gezielte Wahl von verschiedenen Metallsubstraten der Einfluß der Bindungsstärke auf die elektronische Kopplung und damit auch auf das Photoemissionsverhalten, die Augerkanäle und auf die Desorptionsprozesse umfassend studiert werden.

In Kapitel 2 erfolgt zunächst ein kurzer Überblick über die physikalischen Grundlagen, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit unverzichtbar sind.

Kapitel 3 beschreibt den Aufbau des Experiments und dessen Durchführung. Auf die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Metallverdampfer bzw. Modifikationen des Neutralteilchendetektors wird hierbei etwas detaillierter eingegangen.

Kapitel 4 und 5 befassen sich mit der Photoemission bzw. Desorption des  $H_2O$ -Kondensats und der  $H_2O$ -Bilage, wobei die erzielten Resultate anderen Forschungsergebnissen, wie z.B. Arbeiten an freien  $H_2O$ -Molekülen und Koinzidenzexperimenten, gegenübergestellt werden.

In Kapitel 6 und 7 werden die Photoemission, die Auger-Zerfallskanäle und die Desorptionsprodukte von  $N_2$  und CO auf verschiedenen Oberflächen im Bereich der  $1s$ -Schwellen eingehend untersucht und im Hinblick auf die unterschiedlichen Bindungsstärken zu den Metallsubstraten diskutiert.

Kapitel 8 gibt abschließend einen zusammenfassenden Überblick über die erzielten Ergebnisse.



# Kapitel 2

## Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen zunächst physikalische Grundlagen beschrieben werden, die für das Verständnis der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse notwendig sind. Da eine ausführliche Darstellung aber den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, erfolgt hier ohne Anspruch auf Vollständigkeit nur eine grobe Skizzierung der wichtigsten Inhalte. Für detaillierte theoretische Abhandlungen wird im Text auf die Literatur verwiesen.

### 2.1 Photoemission

#### 2.1.1 Absorptionswirkungsquerschnitt

In der Oberflächenphysik angewendete Untersuchungsmethoden beinhalten sehr häufig die Absorption von Licht. So kann beispielsweise die Infrarotspektroskopie (IR) einen Aufschluß über die Energie von Rotations- und Vibrationszuständen im adsorbierten Molekül geben, während die winkelaufgelöste Photoemission für Anregungsenergien im ultravioletten Bereich (ARUPS) unter anderem Informationen über die Bandstruktur, besetzte Zustandsdichte und Molekülsymmetrien liefert. Durch Anregungen im Rumpfbereich (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) mit weicher Röntgenstrahlung lassen sich unter anderem über die kinetischen Energien der freigesetzten Photoelektronen<sup>1</sup> die Bindungsenergien der elektronischen Rumpfniveaus bestimmen [2]. Unabhängig von der verwendeten Meßtechnik und der Zielsetzung muß für einen Anregungsprozeß von einem Anfangszustand  $E_i$  (initial state) in einen Endzustand  $E_f$  (final state) stets die Energieerhaltung gewährleistet sein:

$$h\nu = E_f - E_i \quad . \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup>In dem genannten Energiebereich tritt ausschließlich der Photoeffekt auf.

Für die kinetische Energie eines Photoelektrons ergibt sich daher allgemein:

$$E_{kin} = E^N - E^{N-1} + h\nu \quad , \quad (2.2)$$

wobei  $E^N$  die Gesamtenergie des Anfangszustandes mit  $N$  Elektronen und  $E^{N-1}$  die Gesamtenergie des angeregten Endzustandes mit einem fehlenden Elektron darstellt. Die Bindungsenergie des Elektrons ist somit allgemein definiert durch:

$$E_B = E^N - E^{N-1} \quad . \quad (2.3)$$

Die Intensität eines Photoemissionsprozesses kann mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie mit *Fermis Goldener Regel* bestimmt werden. Demnach ist bei einem System, welches durch ein Potential mit  $V(t) = \hat{V}e^{-i\omega t}$  zeitabhängig gestört wird, die Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit  $P_{if}$  von einem Anfangszustand  $|i\rangle$  in einen Endzustand  $|f\rangle$  gegeben durch

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \varrho_f(E) \quad . \quad (2.4)$$

$\varrho_f(E)$  ist hierbei die (energieabhängige) Dichte der Endzustände.

Die Beschreibung der Wechselwirkung von Photonen mit Materie erfolgt dabei in der Regel *semiklassisch*. In diesem Bild wird das Strahlungsfeld klassisch, d.h. unter Zuhilfenahme der Maxwell'schen Gleichungen, beschrieben, wohingegen für die Teilchensysteme die Quantenmechanik angewandt wird. Obwohl dies eine sehr vereinfachende Näherung darstellt, wird die Absorption von elektromagnetischer Strahlung dennoch ähnlich exakt wiedergegeben wie durch die Quantenfeldtheorie. Das durch  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  beschriebene, einfallende Strahlungsfeld wird demnach definiert durch ein Vektorpotential  $\vec{A}$  und ein skalares Potential  $\phi$ , mit

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} - \vec{\nabla} \phi \quad \text{und} \quad (2.5)$$

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad , \quad (2.6)$$

woraus sich nach kurzer Rechnung für den Photonenfluß, d.h. den Quotienten aus Energiefluß und Photonenenergie [2], ergibt:

$$F_{ph} = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi \hbar c} = \frac{E_0^2 c}{8\pi \hbar \omega} \quad ; \quad (2.7)$$

mit  $E_0$  und  $A_0$  als Amplituden des E-Feldes bzw. des Vektorpotentials.

Mit Hilfe der Dipolnäherung kann nun der Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma_x$  bestimmt werden als

$$\sigma_x = \frac{P_{if}}{F_{ph}} = \frac{4\pi^2 \hbar^2 e^2}{m^2 \hbar c \hbar \omega} |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \varrho_f(E) \quad , \quad (2.8)$$

mit dem Einheitsvektor  $\vec{e}$  in Richtung der Polarisation und  $\vec{p} = \sum \vec{p}_i$  als der Summe der linearen Impulsoperatoren der Elektronen.

Bei Anregungen in gebundene Zustände und in Resonanzen wird auch oft der Begriff der „optischen Oszillatorstärke“ verwendet. Die Oszillatorstärke  $f$

$$f = \frac{2}{m\hbar\omega} |\langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle|^2 \quad (2.9)$$

ist ein Maß für die Intensität, d.h. für die Übergangswahrscheinlichkeit einer Anregung und wird in der Regel in reziproken Elektronenvolt angegeben. Des öfteren ist mit einer dimensionslosen Oszillatorstärke auch das Energieintegral über eine bestimmte Resonanz bezeichnet, das die gesamte enthaltene Intensität wiedergibt.

### 2.1.2 Vibrationsfeinstruktur

Eine Vibrationsfeinstruktur in den Absorptions- bzw. Photoemissionsspektren kann theoretisch verstanden werden, indem man mit Hilfe der Born–Oppenheimer–Näherung [3] im Übergangsmatrixelement die das System beschreibende Gesamtwellenfunktion in einen elektronischen Anteil  $\Psi^E$  und in einen Kernanteil  $\Psi^K$  separiert [2]. Gemäß Gleichung 2.8 ergibt sich daraus für das Matrixelement  $M_{if}$ :

$$M_{if} = \langle f | \vec{e} \cdot \vec{p} | i \rangle = \langle \Psi_f^E \Psi_f^K | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_i^E \Psi_i^K \rangle = \langle \Psi_f^E | \vec{e} \cdot \vec{p} | \Psi_i^E \rangle \langle \Psi_f^K | \Psi_i^K \rangle \quad (2.10)$$

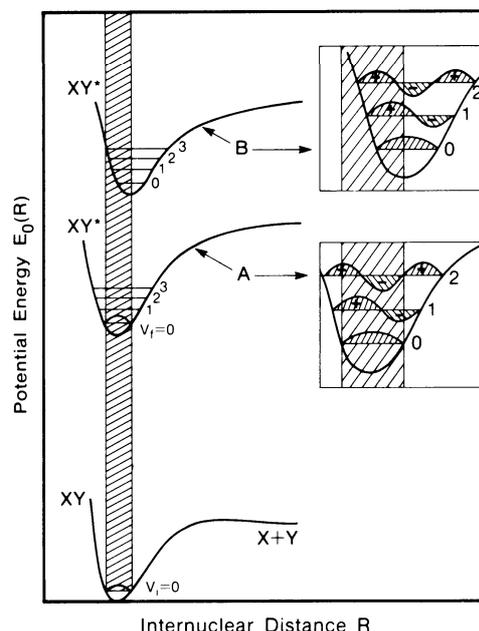
Letztere Umformung ist hierbei erlaubt, da der Impulsoperator nur auf das elektronische System wirkt. Wie Gleichung 2.10 deutlich macht, wird die Intensität eines elektronischen Übergangs mit dem Überlapp der Kernwellenfunktionen gewichtet, wobei die Lösungen dieser Funktionen die Energieeigenwerte der jeweiligen Vibrationsniveaus  $\nu$  definieren. Das Betragsquadrat des Überlappintegrals

$$|\langle \Psi_f^{K,\nu_f} | \Psi_i^{K,\nu_i} \rangle|^2 \quad (2.11)$$

wird auch *Frank–Condon–Faktor* genannt und beschreibt die Intensitäten der einzelnen Vibrationsanregungen  $\nu_{i,f}$  in dem durch den elektronischen Zustand festgelegten Potential. Für ein zweiatomiges Molekül beispielsweise, dessen Kernabstandspotential im Bereich des Potentialminimums gut durch eine Parabel angenähert werden kann, ergeben sich so für diesen einfachsten Fall als Energieeigenwerte der Schwingungsanregungen

$$E(\omega, \nu) = \hbar\omega(\nu + 1/2) \quad , \quad (2.12)$$

mit  $\omega$  als der klassischen Schwingungsfrequenz und  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  als Vibrationsquantenzahlen.



**Abb. 2.1:** Darstellung des Franck-Condon-Prinzips (aus [2]). Die Kurven geben die potentielle Energie der Kerne als Funktion des Kern-Kern-Abstandes wieder. Eine elektronische Anregung entspricht in diesem Bild einem senkrechten Übergang (Franck-Condon-Übergang) vom Grundzustand in die Potentialkurven A oder B. Der Überlapp der beiden Wellenfunktionen bestimmt die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Intensität der Vibrationsanregungen (siehe Text).

Erfolgt eine Lichtabsorption im Bereich der elektronischen Rumpfniveaus, so können der Grundzustand und der angeregte Zustand einen voneinander abweichenden Kerngleichgewichtsabstand haben. In Abb. 2.1 sind für zwei unterschiedliche Anregungen A bzw. B sowie für den Grundzustand jeweils die Potentialkurven dargestellt. Nach dem *Franck-Condon-Prinzip* erfolgt ein elektronischer Übergang in diesem Potentialbild senkrecht, d.h. die Kernbewegungen werden während dieser Anregungszeit als vernachlässigbar betrachtet. Der Anregungszustand A besitzt im Vergleich zum Grundzustand denselben Gleichgewichtsabstand, weswegen ein ( $\nu_i = 0 \rightarrow \nu_f = 0$ )-Übergang hier den maximalen Überlapp besitzt. Für den Fall B hingegen ist die ( $\nu_i = 0 \rightarrow \nu_f = 1$ )-Übergangswahrscheinlichkeit am größten. Die quantitativen Anteile der einzelnen Vibrationsintensitäten können dabei quantenmechanisch durch die oben genannten Franck-Condon-Faktoren beschrieben werden.

### 2.1.3 Endzustände in der Photoemission; Begriffe

Betrachtet man die Photoabsorption bzw. -emission grundsätzlich, so handelt es sich dabei um ein Mehrteilchenproblem, d.h. im Prinzip sind alle Elektronen des zu betrachtenden Systems beim Anregungsprozeß involviert [4]. Da aber in der Quantenmechanik bereits Systeme mit mehr als 2 Elektronen nicht mehr exakt beschrieben werden können, müssen Näherungsmethoden für die Beschreibung der Wellenfunktionen angewendet werden. Eine der dafür am häufigsten angewendeten Methoden ist die *Hartree-Fock*-Näherung, bei der *eine*  $N$ -Elektronen-Wellenfunktion durch  $N-1$ -Elektron-Wellenfunktionen angenähert und mit Hilfe des Variationsprinzips die minimale Energie des zugehörigen Hamiltonian ermittelt wird. Im Experiment entspricht die mit diesem Verfahren ermittelte Photoemissionslinie dem Peak mit der niedrigsten Bindungsenergie: der sogenannten Hauptlinie.

#### Hauptlinie

Für die direkte Photoemission aus einem bestimmten Energieniveau läßt sich die Entstehung dieser Hauptlinie jedoch in guter Näherung auch durch die Ionisation *eines* Elektrons aus dem entsprechenden Orbital mit dem *Koopman'schen Theorem* beschreiben. Dieses vernachlässigt alle Mehrelektroneneffekte und verknüpft das zu bestimmende Ionisationspotential mit aus Hartree-Fock-Gleichungen berechenbaren Orbitalenergien. Demnach ist die Bindungsenergie eines Elektrons  $i$  gleich der negativen Orbitalenergie  $E_i$ . Dabei wird hier angenommen, daß während der Anregung, also während der Entfernung eines Elektron aus einem bestimmten Orbital  $\phi_i$ , die verbleibenden Elektronen ihren Zustand nicht verändern; sie sind praktisch „eingefroren“ (*frozen orbitals*). Das Ionisationspotential kann dann beschrieben werden durch

$$IP(i) = -E_i \quad . \quad (2.13)$$

Diese Näherung beschreibt den Ionisationsprozeß natürlich nur sehr stark vereinfacht und so ergeben sich insbesondere für  $K$ -Schalenanregungen Abweichungen von experimentellen Daten im Bereich 10–20eV. Hiergegen müssen Korrekturterme eingeführt werden, die der Relaxation des Systems Rechnung tragen

$$E_b(i) = -E_i - \Delta E_R + \Delta E_{cor} + \Delta E_r + \Delta E_m \quad , \quad (2.14)$$

mit  $\Delta E_R$  als einem Relaxationsenergieterm, einer Korrelationsenergie  $\Delta E_{cor}$ , und weiteren relativistischen bzw. multipllett-bedingten Termen  $\Delta E_r$  bzw.  $\Delta E_m$ .

Für die theoretische Beschreibung von elektronischen Rumpfanregungen wird auch oft eine andere Methode angewendet, welche die Relaxationseffekte als Reaktion auf

das erzeugte Rumpfloch implizit, jedoch nicht das Rumpfloch selbst, zu beschreiben versucht: die *equivalent core approximation*. In dieser Näherung wird ein Atom nach der Generation des Rumpflochs in der gleichen Weise beschrieben, als wenn sich die Kernladungszahl um eins erhöht hätte ((Z+1)-Approximation).

### Satellitenanregungen

Zur Hauptlinie korreliert sind in den Photoemissionsspektren häufig noch weitere, zu höheren Bindungsenergien verschobene Anregungen zu beobachten, die aufgrund ihrer meist sehr geringen Intensität als *Satelliten* bezeichnet werden. Grundsätzlich gibt es neben einer Hauptlinie jeweils eine unbegrenzte Anzahl von Satelliten, wobei aber nur die wenigsten davon so große Intensität aufweisen, daß sie sich einer experimentellen Beobachtung erschließen. Obwohl diese Anregungen nur mit Hilfe von Mehrelektroneneffekten erklärbar sind, wird dennoch auch hier oft das 1-Elektronenbild zur Näherung herangezogen und die eine direkte Photoemission begleitende Anregung einem Shake-up-Prozeß zugeordnet. So kann z.B. bei Neon der 1s-Photoemissionsatellit bei 37.4 eV in diesem 1-Elektronenbild als ein ( $2p \rightarrow 3p$ )-Shake-up verstanden werden, welcher somit den Monopol-Auswahlregeln folgt [5]. Durch diesen Monopol-Übergang erfüllt der Satellitenendzustand, analog zur direkten 1-Elektronenanregung der Hauptlinie, die von den Dipol-Auswahlregeln geforderte  $^1P$ -Symmetrie.

Auch wenn dieses einfache und anschauliche Orbitalbild für die Erklärung von Satelliten vielfache Verwendung findet, ist es doch mitunter stark fehlerbehaftet, da die zugrundeliegende Physik eine wesentlich höhere Komplexität aufweist. So gibt es z.B. sicher zwei oder mehrere Endzustände mit der geforderten Symmetrie, denn durch den elektronischen Übergang sind zwei oder mehrere ungepaarte Elektronen vorhanden, die ihrerseits wieder mit dem ungepaarten Rumpfelektron koppeln können. Jede 1-Elektron-Anregung spaltet damit auf.

Des Weiteren können Satelliten aus einer Überlagerung von verschiedenen Monopolübergängen bestehen. So mischt z.B. beim intensivsten Satelliten von F1s-Emission von HF ein  $3\sigma \rightarrow 4\sigma$ - mit einem  $1\pi \rightarrow 2\pi$ -Übergang<sup>1</sup> [6, 7].

Darüber hinaus gibt es Mechanismen, bei denen der die 1s-Ionisation begleitende Prozeß *nicht* die Monopol-Auswahlregeln erfüllen muß. Bei Neon beispielsweise kann ein Shake-up-Prozeß zu einem ionischen  $^2P$ -Endzustand  $\text{Ne}^+(1s^1 2s^2 2p^5 3s)$  führen [5, 8]. Die Kontinuumsfunktion des auslaufenden Elektrons zeigt dann nicht  $p$ -, sondern  $s$ - oder  $d$ -Symmetrie, um für das Gesamtsystem die von den Dipolauswahlregeln geforderte  $^1P$ -Symmetrie sicherzustellen. Übergänge solcher Art werden *konjugierte*

---

<sup>1</sup>Die Autoren der zitierten Arbeiten verwenden eine Orbital-Nomenklatur gemäß der  $D_{\infty h}$ -Symmetriepunktgruppe. Das  $1\pi$ -Orbital ist hierbei nicht als bindendes, sondern als *lone-pair*-Orbital zu verstehen.

*Shake-up-Prozesse* genannt. Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Shake-up-Prozessen ist aber in der Regel sehr schwierig, zumal derselbe Zustand z.B. auch durch die Ionisation eines  $2p$ -Elektrons in Verbindung mit einem  $(1s \rightarrow 3s)$ -Monopol-Übergang erreicht werden könnte.

Bei schwach chemisorbierten Systemen, wie z.B.  $N_2/Ru(001)$  oder  $N_2/Ni(111)$  können neben der direkten Photoemissionlinie auch Satelliten mit einer energetisch wesentlich größeren Halbwertsbreite auftreten [9]. Erklärt wurden solche Satelliten mit Hilfe eines Modells von Schönhammer und Gunnarsson [10], wonach durch die schwache Kopplung zwischen Molekül und Substrat das primär erzeugte Rumpfloch sowohl ladungstransfer- als auch polarisationsabgeschirmt werden kann.

Bei der quantenmechanischen Behandlung des Emissionsprozesses sind somit zwei alternative Kanäle zugänglich, was zu den beiden unterschiedlich abgeschirmten Endzuständen führt (siehe auch [9] und dort enthaltene Zitate).

### Theorie: sudden limit $\longleftrightarrow$ adiabatischer Übergang

Grundsätzlich betrachtet existieren in der theoretischen Beschreibung der Photoemission zwei Extremfälle. Erfolgt die Photoemission mit einer Anregungsenergie, die wesentlich größer als die Schwellenenergie ist, so wird das Photoelektron quasi instantan aus dem System entfernt, d.h. die Primäranregung findet im Vergleich zur Relaxationszeit der verbleibenden Elektronen sehr schnell statt. Der elektronische Übergang besitzt damit einen 1-Elektron-Charakter, was quantenmechanisch eine Separation der Anfangs- und Endzustände in jeweils einen „aktiven“ 1-Elektronenzustand und einen „passiven“  $(N - 1)$ -Mehrelektronenzustand erlaubt. In dieser *sudden approximation* erhält man damit im wesentlichen ein 1-Elektronen-Matrixelement multipliziert mit einem Überlappintegral der Anfang- und Endzustände des „passiven“  $(N - 1)$ -Elektronen-Anteils.

Im zweiten, gegensätzlichen Fall wird das freizusetzende Photoelektron nahezu unendlich langsam, d.h. mit einer nur sehr geringen kinetischen Energie, aus dem System entfernt, so daß die verbleibenden  $(N - 1)$  Elektronen bereits während des Anregungsprozesses zu jeder Zeit relaxiert sind und die Kernkoordinaten sich stets im momentan gültigen Gleichgewichtsabstand befinden. Eine solche Anregung wird als *adiabatischer Übergang* bezeichnet.

Ob allerdings diese unterschiedliche (theoretische) Betrachtungsweise den experimentellen Befund korrekt wiedergibt, wird in der vorliegenden Arbeit anhand der schwellennahen Photoemissionsdaten kritisch beleuchtet.

## 2.2 Photonenstimulierte Desorption (PSD)

Die Photonenstimulierte Desorption (PSD) von Oberflächen ist das Analogon zu in der Gasphase aufgrund einer Lichtabsorption induzierten Dissoziationsprozessen und stellt einen Teilbereich in der Oberflächenphysik dar, welcher allgemein mit DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions) bezeichnet wird. Im Gegensatz zum freien Molekül, bei dem eine elektronische Anregung zwangsläufig lokalisiert bleiben muß, kann im Adsorbat die vorhandene Oberfläche als Quelle bzw. Senke für Ladungstransfer- und/oder Energiedissipationsprozesse wirken und so zu einem völlig anderen Desorptionsverhalten von Molekülen führen.

Das erste Modell zur Beschreibung dieser DIET-Prozesse stellt das MGR-Modell<sup>1</sup> dar, welches zwar ursprünglich für Valenzanregungen von kovalent an das Substrat gebundene Adsorbate entwickelt wurde, aber dennoch auch für rumpfangeregte Systeme erweiterbar ist, da es bereits alle fundamentalen Prinzipien impliziert [11, 12]. Die Grundzüge dieses Modells werden im vorliegenden Abschnitt kurz skizziert. Auf im Laufe der Jahre hinzugekommene, modifizierte Modelle für die Beschreibung der Desorptionsprozesse von Physisorbaten, Kondensaten und ionisch gebundenen Systemen (siehe z.B. [13–17]) soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden.

Das MGR-Modell ist ein zweistufiges, semiklassisches Desorptionsmodell. Semiklassisch bedeutet dabei, daß zum einen die induzierten Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen und damit zwischen verschiedenen, den Gleichgewichtsabstand zwischen zwei Teilchen definierenden Potentialkurven, quantenmechanisch beschrieben werden. Zum anderen erfolgt aber die Charakterisierung der Teilchenbewegung entlang dieser potentiellen Energieflächen klassisch. In seiner ersten Stufe findet der Anregungsprozeß statt, welcher der Gasphase sehr ähnlich ist und einem im Potentialbild vertikalen Franck–Condon–Übergang entspricht. Die zweite Stufe ist von Prozessen geprägt, die im System als Reaktion auf die „eingeschaltete“ Störung ablaufen, wodurch die Desorptionsausbeute in der Regel aufgrund von Quench- und Delokalisationsprozessen stark reduziert wird. Der Gesamtwirkungsquerschnitt  $\sigma_d$  für die Desorption kann in diesem Bild durch das Produkt aus Anregungswahrscheinlichkeit  $\sigma_e$  und Entkommwahrscheinlichkeit  $P_e$  beschrieben werden:

$$\sigma_d = \sigma_e \cdot P_e \quad . \quad (2.15)$$

Das MGR-Modell ist in Abb. 2.2 schematisch dargestellt. Aufgetragen sind hier Potentialkurven eines Systems, bestehend aus dem Metallsubstrat (M) und dem Adsorbat (A) für den Grundzustand (a) und verschiedene Anregungszustände (b–d) in Abhängigkeit von der Entfernung der Teilchen. Für die Desorption eines intakten Moleküls stellt die Abszisse hierbei den Abstand zwischen Adsorbat und Oberfläche dar,

<sup>1</sup>Das MGR-Modell ist nach den Autoren D. Menzel, R. Gomer und A. Redhead benannt.

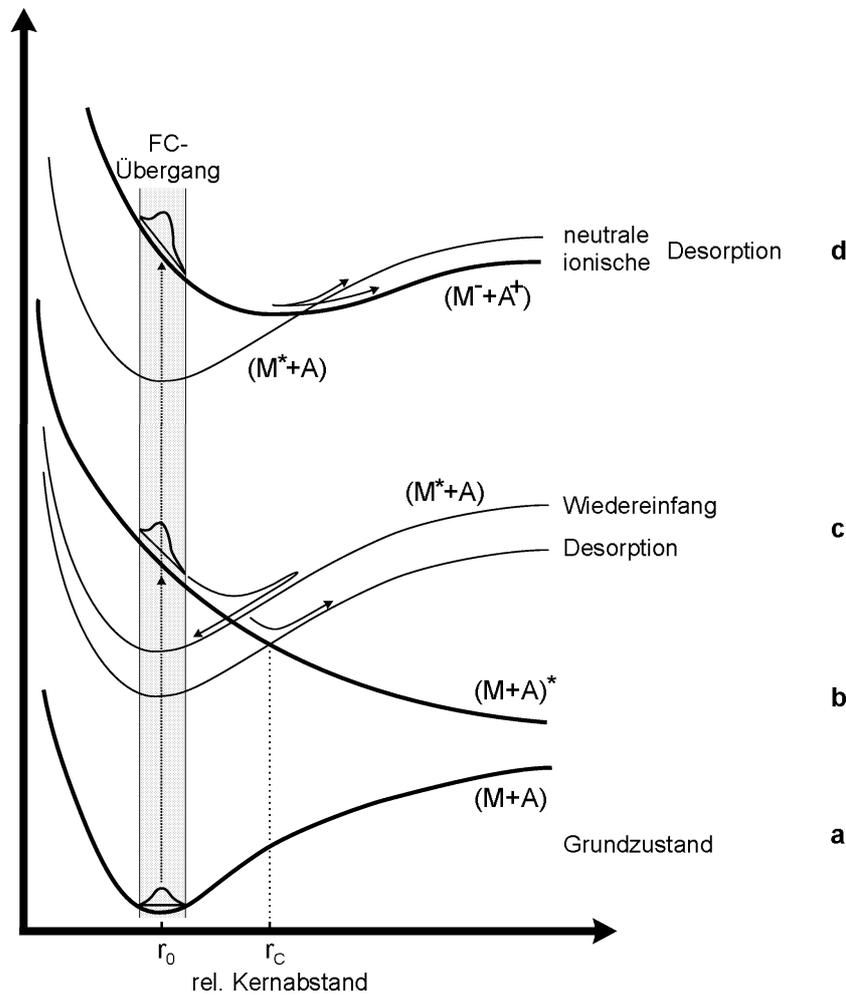


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des MGR-Modells (siehe Text).

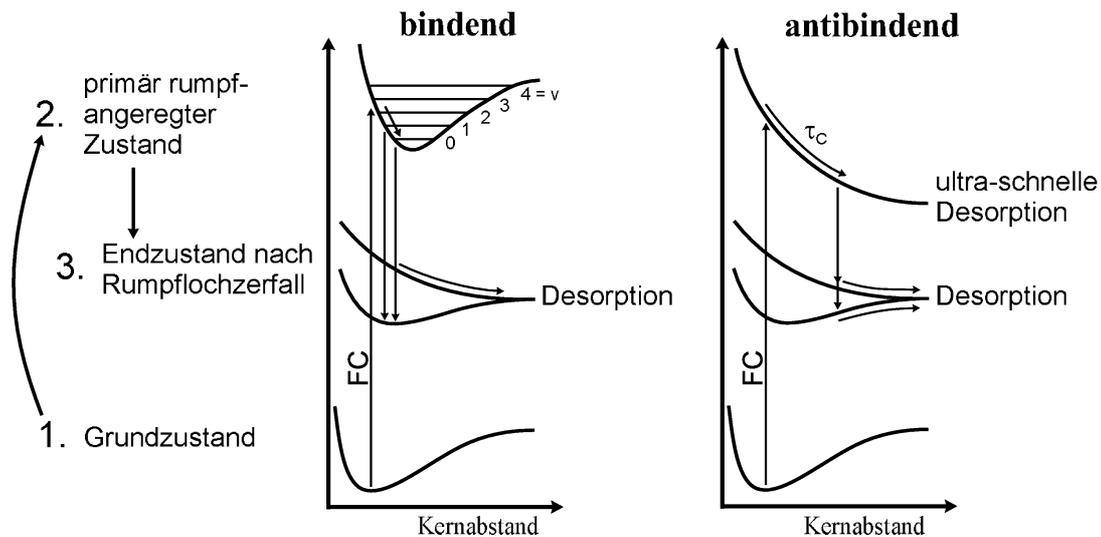
bei einer Fragmentation hingegen den intramolekularen Kernabstand. Die Potentialkurve für den gebundenen Grundzustand definiert hier, klassisch gesehen, bei  $r_0$  den Gleichgewichtsabstand zwischen den Teilchen.

Den Verlauf eines Desorptionsprozesses kann man sich nun anhand der Potentialkurven (b–d) klarmachen. Erfolgt z.B. eine elektronische Anregung vom Grundzustand in den antibindenden Zustand  $(M+A)^*$  (Kurve b), so setzt wegen des repulsiven Potentials eine Kernbewegung ein. Im klassischen Bild „läuft“ das Teilchen entlang des Potentials „nach unten“, vergrößert damit den Bindungsabstand und wandelt potentielle in kinetische Energie um. Die Anregung  $(M+A)^*$  kann jedoch mit einer gewissen Zeitkonstante in das Metall dissipieren ( $M^*+A$ ), woraus sich eine Art energetisch verschobene Grundzustandskurve ergibt (Kurven c). Durch die im Metall quasikontinuierlich verteilten Anregungsmöglichkeiten ergibt sich aber in diesem Potentialbild eine

Vielzahl von Zuständen, was durch die beiden, leicht gegeneinander verschobenen Kurven (c) angedeutet werden soll. Die Dissipationszeit entscheidet nun darüber, wieviel kinetische Energie die Kernbewegung bis zu diesem Zeitpunkt bereits akkumuliert hat. Ist diese Zeit relativ zur Zeitkonstante der Kernbewegung kurz, so reicht die bis dahin gewonnene kinetische Energie nicht aus, um das ansteigende Potential (obere Kurve c) zu überwinden und es kommt zum Wiedereinfang; eine Desorption findet nicht statt. Übersteigt die kinetische Energie jedoch einen Mindestwert, bestimmt durch einen kritischen Abstand  $r_c$ , so kann die Kernbewegung den Potentialberg dennoch überwinden und es kommt zum Bindungsbruch (untere Kurve c).

Analog hierzu ist mit der Potentialkurve (d) eine Anregung auf den repulsiven Ast eines ionischen Zustands ( $M^- + A^+$ ) dargestellt, die somit prinzipiell zu einer Ionendesorption führen kann. Da Neutralisationsprozesse sehr schnell ablaufen (siehe unten), erfolgt die Desorption von Ionen im wesentlichen aufgrund von repulsiven Prozessen oder nach Anregungen in hoch geladene Primärzustände. (Der kritische Abstand  $r_c$  liegt hierbei im Unendlichen.) Die Ursache dafür ist bei möglichen Ladungstransferprozessen in stark gebundenen Systemen zu suchen, wodurch die ursprünglich ionische Anregung sehr schnell, d.h. auf einer Zeitskala von zehntel Femtosekunden, reneutralisiert wird [18, 19].

Diese hier nur knapp beschriebenen Mechanismen machen bereits einige Grundaussagen des MGR-Modells deutlich: Die Entkommwahrscheinlichkeit ist praktisch immer deutlich kleiner als eins, da durch die Kopplung an das Substrat die erzeugte elektronische Anregung in der Regel gut dissipieren kann und so am ursprünglichen Anregungsort nicht mehr zur Verfügung steht. (Zumindest bei einer Rumpfanregung bleibt die Anregung während der Lochlebensdauer am ursprünglichen Anregungsort lokalisiert (siehe unten).) Der Wiedereinfang wird daher — im Gegensatz zur Gasphase — stark begünstigt und die Desorptionsrate verglichen mit der Dissoziation drastisch reduziert. Mit der Dissipation einher gehen gerade bei stark an die Oberfläche gekoppelten Systemen auch Reneutralisationsprozesse, wodurch die Desorption von geladenen Teilchen stark unterdrückt und die Neutralendesorption favorisiert wird. Entscheidend für die Desorptionsrate ist zudem eine Kopplung der Kernbewegung an die Anregung, welche von der Lebensdauer und Lokalisierung der Anregung, von der Masse der involvierten Teilchen und von den wirkenden Potentialformen abhängt. Im klassischen Bild ist dieser sogenannte Isotopeneffekt durch die je nach Masse unterschiedlich lange Laufzeit zu verstehen, die ein Teilchen zum Erreichen von  $r_c$  benötigt. Nur solche, die während der Lebensdauer der Anregung den kritischen Abstand  $r_c$  erreichen, können desorbieren. Die Desorptionswahrscheinlichkeit hängt daher exponentiell von der Masse ab [20, 21] und ist für leichte Teilchen deutlich größer.



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung des auf primär rumpf-angeregte Systeme erweiterten MGR-Modells (siehe Text).

Das MGR-Modell ist prinzipiell auch auf primär rumpf-angeregte Systeme übertragbar. Wie in Abb. 2.3 veranschaulicht ist, kann von einem Grundzustand ausgehend die Primäranregung in einen bindenden (links) oder antibindenden Zustand (rechts) führen. Dabei haben Rumpfanregungen gegenüber Valenzanregungen den Vorteil, daß durch die geringe räumliche Ausdehnung der  $1s$ -Orbitale der Anregungsort gut definiert ist. Zudem kann das erzeugte Rumpfloch nicht weglaufen und es bleibt bis zum Lochzerfall, der bei leichten Elementen nahezu ausschließlich (ca. 99.5% Übergangswahrscheinlichkeit) strahlungslos erfolgt, am entsprechenden Atom lokalisiert. Des Weiteren kann bei einer Rumpfanregung mit geeigneten Experimenten die bekannte, aus Linienbreiten bestimmte Lochlebensdauer als eine Art „innere Uhr“ für die zwischen Anregung und Lochzerfall ablaufenden dynamischen Prozesse herangezogen werden.

Erfolgt die Primäranregung in einen bindenden Zustand (Abb. 2.3, links), so kann zwar bereits während der Lochlebensdauer eine Kernbewegung aufgrund von unterschiedlichen Gleichgewichtsabständen stattfinden, jedoch führt dies nicht zu einem Bindungsbruch. Erst der Charakter des nachfolgend über einen Lochzerfallsprozeß erreichten Endzustandes und die weitere Lokalisierung dieser Anregung bestimmen über die Desorptionswahrscheinlichkeit. Erfolgt durch den Lochzerfall ein Übergang auf eine repulsive Potentialkurve (Bild links, Mitte), so kommt es schließlich zum Bindungsbruch. Falls der Übergang jedoch auf eine gebundene Kurve führt, so entscheidet die während des Primärzustandes akkumulierte kinetische Energie der Teilchen darüber, ob das ansteigende Potential überwunden werden kann oder nicht. Die Art der Valenzlöcher entscheidet dabei wesentlich über die Desorption-Spezies. Sind z.B. Löcher in Orbitalen,

die für die Bindung des Adsorbats mit dem Substrat von Bedeutung sind, vorhanden, so wird im wesentlichen das gesamte, intakte Molekül desorbiert. Bei Valenzlöchern in intramolekular bindenden Orbitalen erfolgt dagegen mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Fragmentation des Moleküls.

Bei einer Anregung in einen antibindenden Primärzustand (Bild rechts, oben) kann die Kernbewegung durch das stark repulsive Potential auch bereits während der Rumpflochlebensdauer signifikant einsetzen und zu einer deutlichen Beschleunigung führen. Ist die so erhaltene kinetische Energie groß genug, um während dieser Zeit  $\tau_c$  einen Bindungsbruch zu ermöglichen, spricht man von einem *UFD*-Prozess (Ultrafast Desorption/Dissoziation).

Bei einer stark repulsiven Primäranregung kann es zudem sein, daß während der Lochlebensdauer genügend kinetische Energie akkumuliert wird, um weitgehend unabhängig vom Charakter des Endzustands nach dem Rumpflochzerfall einen Bindungsbruch hervorzurufen. Dies ist in Abb. 2.3 rechts mit den beiden mittleren Potentialen angedeutet. Die kinetische Energie der Teilchen reicht hier auch im Falle des gebundenen Endzustands aus, um einen Bindungsbruch zu ermöglichen.

Findet eine Anregung bei Energien weit über der Rumpfionisationskante statt, können auch elektronische Mehrfachanregungen induziert werden. Der anschließende Rumpflochzerfall führt daher in der Regel zu stark repulsiven Mehrlochendzuständen, deren Mobilität aufgrund der starken Korrelation der Löcher sehr eingeschränkt ist. Eine schnelle Dissipation der Anregung würde hier eine Art Separation der Löcher erfordern, was jedoch mit einem Energieaufwand verbunden ist. Dieser sogenannte Cini-Sawatzky-Mechanismus [22, 23] führt daher zu einer um bis zu Faktor 100 längeren Verweilzeit eines Mehrlochendzustandes und damit zu einer deutlich größeren Desorptionswahrscheinlichkeit von vor allem ionischen Teilchen.

Die hier beschriebenen Modelle und Mechanismen können natürlich nur einige Grundzüge der bei der elektronisch stimulierten Desorption auftretenden Prozesse wiedergeben. Einen ausführlicheren Überblick über die unterschiedlichen Desorptionsmechanismen gibt es z.B. in [24]. Des Weiteren soll hier auf die seit Anfang der 80er-Jahre regelmäßig stattfindenden DIET-Konferenzen und die damit in Verbindung erscheinenden Konferenzbände verwiesen werden [25–32].

## 2.3 Strahlungslose Rumpflocherfälle von Chemisorbaten

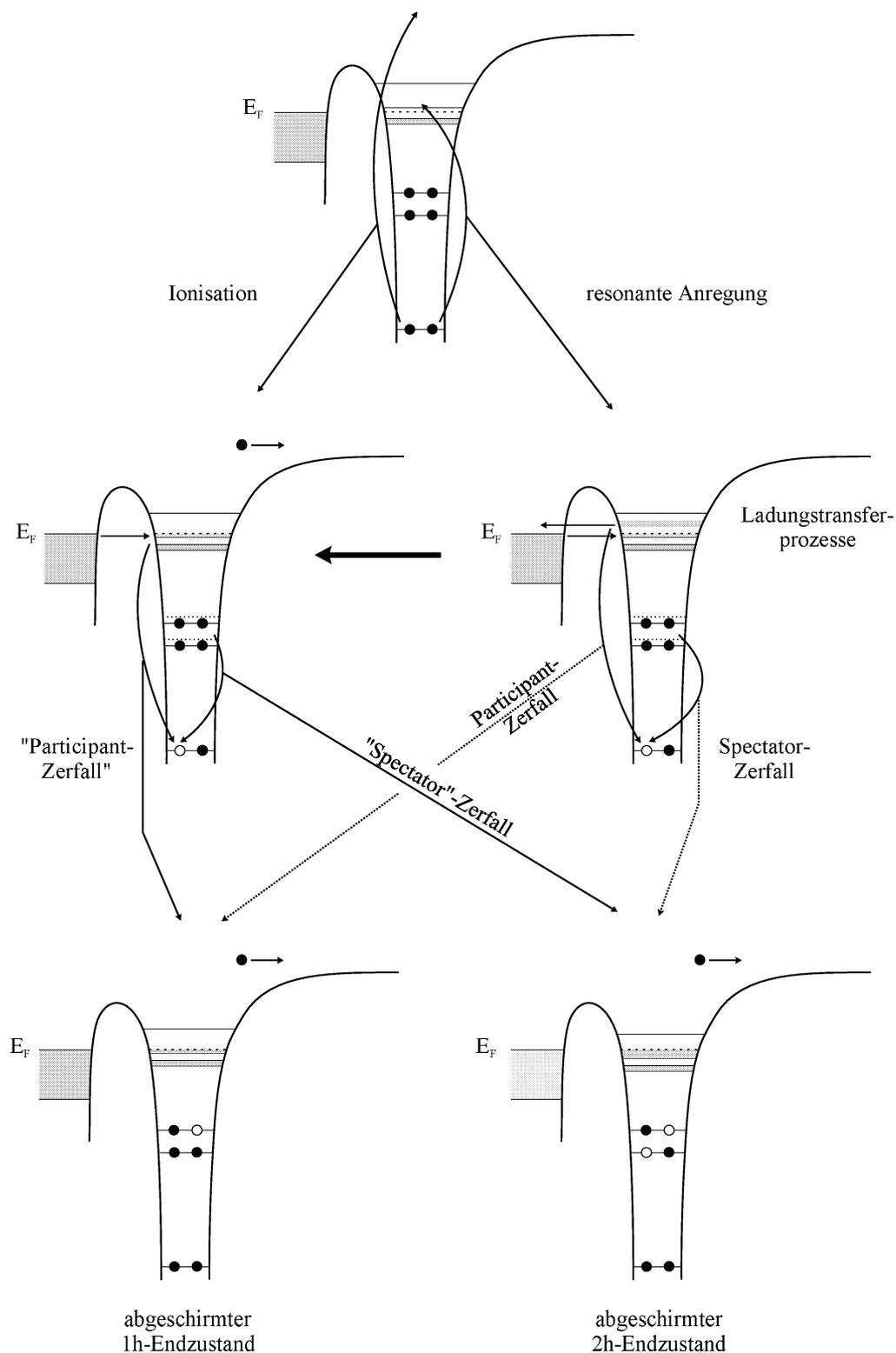
Chemisorbate sind kovalent an das Substrat gebundene Adsorbate und somit elektronisch stark gekoppelt. Bei einer Annäherung des (ursprünglich freien) Moleküls an das Substrat und der anschließenden Chemisorption führt die Wechselwirkung zwischen beiden Partnern in der Regel zu einer Aufspaltung von Valenzorbitalen des Moleküls in bindende und antibindende Hybridorbitale. Bindende Hybridorbitale, die energetisch unterhalb des (nun gemeinsamen) Fermi-niveaus lokalisiert sind, können daher von Metallelektronen besetzt werden. Im Falle eines erzeugten Rumpflochs können weitere, im Grundzustand unbesetzte Anteile eines Orbitals energetisch unter das Fermi-niveau verschoben werden und dadurch für Abschirmprozesse zur Verfügung stehen. Ladungstransferprozesse in diese (anfänglich unbesetzten) Zustände finden daher, nicht zuletzt wegen der geringen Bindungsabstände bei Chemisorbaten, sehr effizient statt, weswegen der Charakter dieser Hybridorbitale auch mit *metallisch* bezeichnet wird [33].

Grundsätzlich kann eine Rumpfanregung resonant, d.h. in ein unbesetztes Orbital erfolgen, oder in das Kontinuum (siehe Abb. 2.4). Das durch ein erzeugtes Rumpfloch massiv gestörte System reagiert auf die de facto wirkende „Erhöhung“ der Kernladungszahl (( $Z+1$ )-Approximation) sowohl mit einer energetischen Absenkung der Valenz-niveaus, als auch mit Ladungstransferprozessen zur Rumpflochabschirmung, um die Gesamtenergie des angeregten Systems zu minimieren. Prinzipiell kann das erzeugte Rumpfloch anschließend entweder durch die Aussendung eines Photons (d.h. strahlend) oder durch die Emission eines Elektrons (d.h. strahlungslos) zerfallen. Bei Molekülen aus leichten Elementen, wie z.B. bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten zweiatomigen Molekülen  $N_2$  und  $CO$ , erfolgt aber die Abregung zu mehr als 99.5% strahlungslos [2]. Im folgenden werden daher diese strahlungslosen Lochzerfallsprozesse näher skizziert.

Im Falle einer resonanten Anregung kann das angeregte Elektron in der Regel zum Metall tunneln, wobei gleichzeitig Ladungstransfer in die entgegengesetzte Richtung vom Metall in die ursprünglich unbesetzte, unter das Fermi-niveau verschobene Zustandsdichte der metallischen Hybridorbitale stattfindet. Ist bei diesem Anregungsprozeß die energetische Breite des Lichts nicht zu klein, so geht hier in der Regel die Information über die Energie des ursprünglichen Anregungsprozesses verloren, da infolge des Ladungstransfers stets der energetisch niedrigstmögliche abgeschirmte Primärzustand erreicht wird<sup>1</sup>. In den Zerfallsspektren ist die kinetische Energie der spektroskopierten Elektronen daher unabhängig von der über eine Resonanz durchgestimmten Photonen-

---

<sup>1</sup>Auf sogenannte Auger-Raman-Effekte, die bei schmalbandiger Anregung bei manchen Systemen beobachtet werden können, soll hier nicht eingegangen werden.



**Abb. 2.4:** Strahlungslose Rumpflochdynamik eines chemisorbierten Systems. Unabhängig von der Primäranregung können über Participant- und Spectatorübergänge abgeschirmte  $[1h]1e^-$  bzw.  $[2h]2e^-$ -Endzustände erreicht werden. Das Metallsubstrat wirkt dabei wie eine Ladungsquelle bzw. -senke.

energie. Lediglich sogenannte *Participants*, d.h. Elektronen, die am Ort ihrer Anregung lokalisiert bleiben, das „eigene“ Rumpfloch somit abschirmen und am anschließenden Lochzerfallsprozeß „teilnehmen“, weisen eine Dispersion auf [34]. Wie Abbildung 2.4 weiterhin zeigt, kann sowohl eine resonante Anregung als auch eine Anregung in das Kontinuum zu den selben abgeschirmten 1-Loch- oder 2-Loch-Endzuständen führen, da auch nach einer Ionisation stets Abschirmladung vom Metall zum Adsorbat tunneln wird und dieser Zustand somit von der ursprünglich resonanten Anregung nicht mehr zu unterscheiden ist. Das Metallsubstrat wirkt in diesem Modellbild wie eine beliebig große Ladungsquelle bzw. -senke. Der anschließende Zerfallsprozeß kann daher auch als „quasi-resonanter Augerzerfall“ bezeichnet werden, da das ursprünglich ionische Rumpfloch durch Ladung vom Metall neutralisiert wird und diese Abschirmladung somit wie ein resonant angeregtes Elektron fungiert [34]. Für eine detailliertere Behandlung von Rumpflocherfallsprozessen, insbesondere von Auger-Raman-Übergängen, sei hier auf die Literatur verwiesen [19, 34].

Beim Augerzerfall handelt es sich um ein (N-1)-Elektronen-Problem, weswegen die theoretische Beschreibung nicht einfach ist. Mit Hilfe der *frozen orbital approximation* kann dieses komplexe Problem jedoch näherungsweise nur auf die am Zerfallsprozeß teilnehmenden Elektronen reduziert und damit wesentlich vereinfacht werden. Für die Intensität  $P_{ij}$  eines Auger-Übergangs erhält man somit in der nichtrelativistischen Näherung:

$$P_{ij} \sim |D - E|^2 \quad . \quad (2.16)$$

$D$  stellt hierbei das direkte Matrixelement

$$D = \left\langle \Phi_c^*(r_1) \Phi_e^*(r_2) \left| \frac{e^2}{r_2 - r_1} \right| \Phi_{V_1}^*(r_1) \Phi_{V_2}^*(r_2) \right\rangle \quad (2.17)$$

dar, und  $E$  das Austausch-Matrixelement

$$E = \left\langle \Phi_c^*(r_1) \Phi_e^*(r_2) \left| \frac{e^2}{r_2 - r_1} \right| \Phi_{V_2}^*(r_1) \Phi_{V_1}^*(r_2) \right\rangle \quad . \quad (2.18)$$

Der Wechselwirkungsoperator ist in dieser Näherung der Coulomb-Operator. Anhand der Gleichungen wird deutlich, daß die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. Intensität eines Auger-Prozesses direkt vom Überlapp der Wellenfunktion des Rumpflochs  $\Phi_c^*$  mit den beiden Wellenfunktionen der teilnehmenden Elektronen  $\Phi_{V_1}^*$  und  $\Phi_{V_2}^*$  abhängig ist. ( $\Phi_e^*$  in Gleichung 2.17 beschreibt die Kontinuumsfunktion des emittierten Auger-Elektrons.)

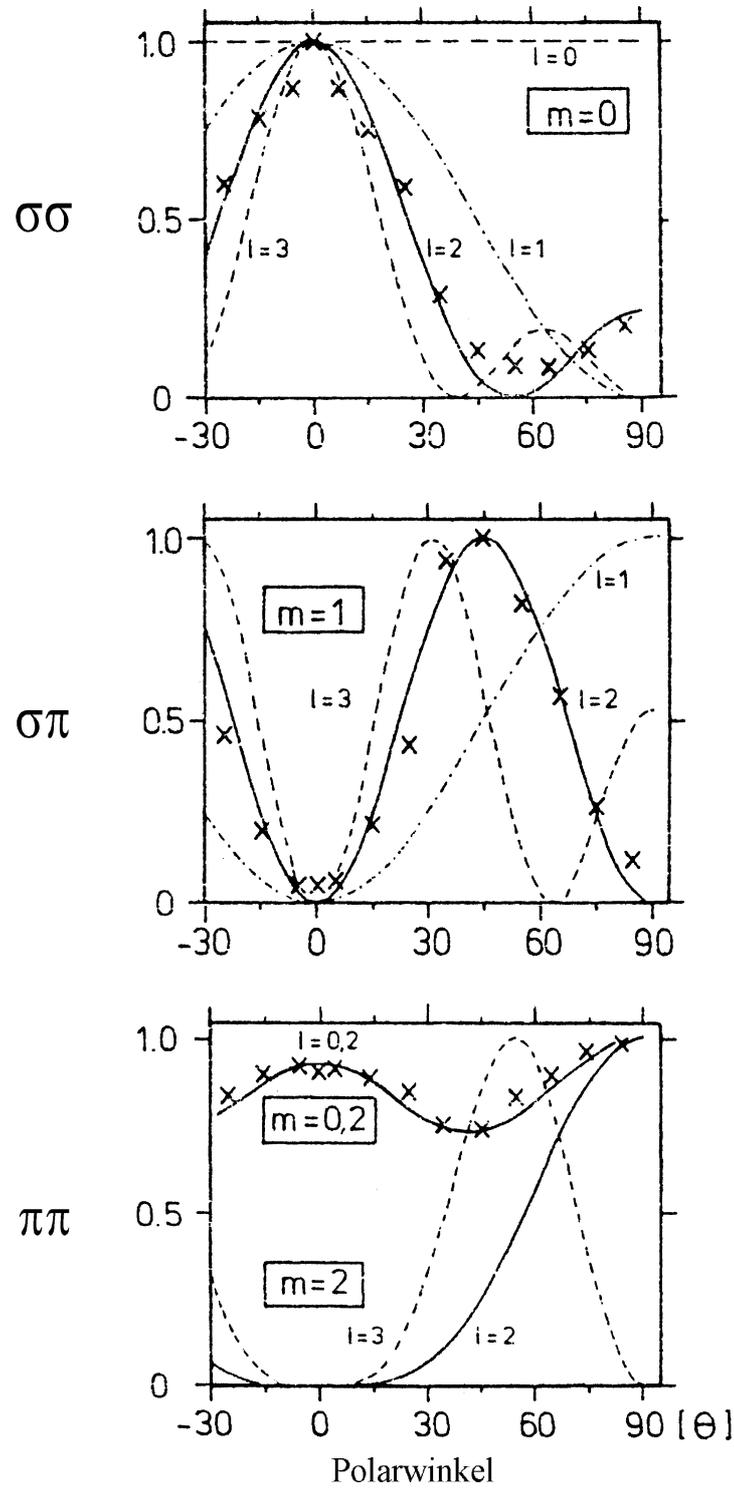
Eine Bestimmung der Winkelverteilung von emittierten Auger-Elektronen ist aus obigen Gleichungen zwar grundsätzlich möglich, jedoch ohne weitere physikalische Annahmen sehr aufwendig. Mit Hilfe einer Partialwellenentwicklung der Wellenfunktion

Kombination von $V_1$ und $V_2$ :	$\sigma\sigma$	$\sigma\pi$	$\pi\pi$
Symmetrie von $\Phi_e^*$ :	$\sigma$	$\pi$	$\sigma, \delta$
Quantenzahl $m$ :	0	1	0,2

**Tab. 2.1:** Winkelabhängigkeiten der 2-Loch-Endzustände von senkrecht chemisorbierten, zweiatomigen Molekülen (aus [35]).

des auslaufenden Elektrons in einen Radial- und Winkelanteil und unter Berücksichtigung von zusätzlichen Randbedingungen, die für das zu untersuchende System gelten, kann das Problem jedoch wesentlich vereinfacht werden. So sind die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Chemisorbate  $N_2$  und CO auf Ru(001) bzw. Cu(111) stets senkrecht auf der Oberfläche adsorbiert. Zudem ist die Symmetrie von  $N_2$  durch die Adsorption auf  $C_{\infty v}$  reduziert und entspricht damit ebenfalls der CO-Symmetriepunktgruppe. Für beide Moleküle können daher nur  $\sigma$ - und  $\pi$ -Zustände resultieren. Des weiteren kommen gerade bei diesen leichten Elementen mit niedrigen Hauptquantenzahlen nur wenige Quantenzahlen  $l$  überhaupt in Betracht. Mit diesen Randbedingungen und unter Zuhilfenahme der Gruppentheorie erhält man daraus Auswahlregeln, die in Tabelle 2.1 aufgelistet und in Abbildung 2.5 über den Polarwinkel für verschiedene Quantenzahlen aufgetragen sind. Durchgezogene Linien entsprechen dabei theoretischen Berechnungen, die mit Kreuzen markierten Punkte von E. Umbach bestimmte experimentelle Daten [35], welche mit den Rechnungen offensichtlich sehr gut übereinstimmen.

Die Emission von Augerelektronen nach Übergängen in  $\sigma$ -Doppellochzustände erfolgt demnach vorwiegend in  $\sigma$ -Symmetrie, d.h. parallel zur Oberflächennormalen.  $\sigma\pi$ -Endzustände werden hauptsächlich in etwa  $45^\circ$  emittiert, die Winkelabhängigkeit von  $\pi$ -abgeleiteten Doppellochzuständen hingegen variiert nur wenig. Aus Abb. 2.5 wird somit deutlich, daß ein unter etwa  $40$ – $45^\circ$  orientierter Detektor Augerelektronen aller Symmetrien erfassen kann, während dies für einen Detektionswinkel von z.B.  $0^\circ$  nicht der Fall ist.



**Abb. 2.5:** Experimentell bestimmte (Kreuze) und für verschiedene Quantenzahlen  $l, m$  gerechnete Winkelabhängigkeiten (durchgezogene Linien) von Zwei-Loch-Endzuständen nach dem Rumpflocherfall (aus [35]). Ein Polarwinkel von  $0^\circ$  bedeutet Normalemission,  $90^\circ$  streifender Ausfall.



# Kapitel 3

## Experimentelles

### 3.1 UHV-System

Die für die Experimente verwendete UHV-Apparatur wurde von R. Scheuerer und P. Feulner speziell für Messungen am Synchrotron konzipiert [20]. Sie ist auf einem fahrbaren, höhenverstellbaren Gestell montiert, welches zusätzlich Drehungen um eine vertikale und eine horizontale Achse ermöglicht. Darüber hinaus ist der gesamte Aufbau auf einem X-Y-Tisch angebracht, womit alle für ein problemloses Anflanschen und Justieren an der Beamline notwendigen Freiheitsgrade zur Verfügung stehen.

Der UHV-Rezipient selbst besteht aus zwei zylinderförmigen Kammerhälften. Sein vorderer Teil, die Analysatorkammer, kann mittels differentiell gepumpter Drehdurchführungen gegenüber dem feststehenden hinteren Teil, der Präparationskammer, gedreht werden. Der Kryostat mit Probenhalterung ist wiederum rotierbar an der Präparationskammer angebracht. Durch die entkoppelte Bewegung von Probe und Analysatorkammer können mit dieser Konstruktion sowohl der Polarisationswinkel der einfallenden Synchrotronstrahlung als auch die Detektionsrichtung frei gewählt werden.

An der Präparationskammer sind sämtliche für die Probensäuberung, Schichtpräparation und Präparationskontrolle notwendige Apparaturen angebracht, wie z.B. ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) für Thermodesorptionsspektroskopie (TDS), eine Ionenkanone zum Sputtern der Probe, eine Gasdusche zum Dosieren der Gase auf die Probenoberfläche, eine LEED-Optik zum Überprüfen der Adsorptionsgeometrie, etc. (siehe z.B. [20]).

An der Analysatorkammer sind für die „eigentlichen“ Messungen mit Synchrotronlicht folgende Einbauten angeflanscht:

- Ein hemisphärischer Elektronenenergieanalysator (CLAM) für XPS- und Augerelektronenmessungen

- Ein Partial-Electron-Yield-Detektor (PEY) zur Bestimmung der Photoabsorption
- Ein Quadrupolmassenspektrometer ohne Ionenquelle (I-QMS) zum Nachweis von Ionen

Je nach Zielsetzung eines Experimentes bzw. einer Meßzeit muß ein unterschiedliches „Herzstück“ als Detektor eingebaut werden.

Für Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen, speziell im Schwellenbereich:

- ein Elektronen-Flugzeitrohr (Time-of-Flight-Spektrometer, TOF) (siehe Abschnitt 3.4) und
- Magnetfeldsonden (sogenannte Fluxgates) zur Bestimmung des statischen Magnetfeldes am Ort der Probe [36]. Mit Hilfe von außerhalb der Kammer angebrachten Helmholtzspulen kann dieses Feld am Ort der Probe auf ein Minimum reduziert werden.

Für Photonenstimulierte Desorptionsexperimente (PSD):

- ein hochsensitives Quadrupolmassenspektrometer zum Nachweis von Neutralen (siehe Abschnitt 3.5) und
- ein Licht-Chopper zum „Zerhacken“ des quasi-kontinuierlichen Photonenstrahls, wodurch das Lock-in-Prinzip als Meßtechnik einsetzbar ist.

Die gesamte UHV-Apparatur wird mit einer hochverdichtenden Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 180 l/s und einer stickstoffgekühlten Titansublimationspumpe gepumpt. Als Basisdruck wird typischerweise  $2 \times 10^{-11}$  mbar erreicht, was ausreichend lange Messzeiten an einer präparierten Schicht ohne nennenswerte Restgaskontamination gewährleistet.

Um durch Variation der Probe den Einfluß der Substratkopplung auf das adsorbierte System zu untersuchen, muß das Substrat geändert werden, was jedoch aus technischen Gründen nicht mit einem Probenwechsler zu realisieren ist. Auch ist ein Austausch der Probe wegen der begrenzten Experimentierzeiten am Synchrotron nicht praktikabel: Jeder Kristallwechsel hätte bei dieser Apparatur eine Kammerbelüftung und nach dem erneuten Abpumpen ein Ausheizen als Konsequenz. Infolgedessen wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Metallverdampfer entwickelt, womit durch epitaktisches Aufwachsen auf einen Ru(001)-Einkristall ein neues einkristallines Substrat erzeugt wird. Diese beiden unterschiedlichen Metallverdampferprinzipien werden in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

## 3.2 Präparation von Cu(111)-, Ag(111)- und Ni(111)-Oberflächen durch Epitaxie

### 3.2.1 Der Cu- bzw. Ag-Verdampfer

Abbildung 3.1 zeigt das Verdampfungsprinzip für Kupfer- und Silberschichten. Das zu verdampfende Material liegt in einem kleinen Schiffchen aus 0.1 mm dickem Wolframblech, welches durch direkte Stromheizung erwärmt werden kann. Die Strom- bzw. Temperaturregelung erfolgt dabei mit Hilfe einer einfachen Elektronik, welche die Schiffchen-Temperatur über ein auf der Unterseite angepunktetes Thermoelement mißt und den Heizstrom des Trafos primärseitig über einen Triac entsprechend ansteuert.

Die Verwendung von Wechselstrom in dieser Anordnung hat den Vorteil, daß der infolge des großen Stromflusses hervorgerufene Spannungsabfall über das Schiffchen und damit auch über die endlich große Punktschweißstelle des Thermoelements sich im zeitlichen Mittel aufhebt. Dadurch wird mit dem Thermoelement als Gleichspannungsanteil nur die reine Thermospannung gemessen, unabhängig von anderen, sonst die Regelung beeinträchtigenden Störungen.

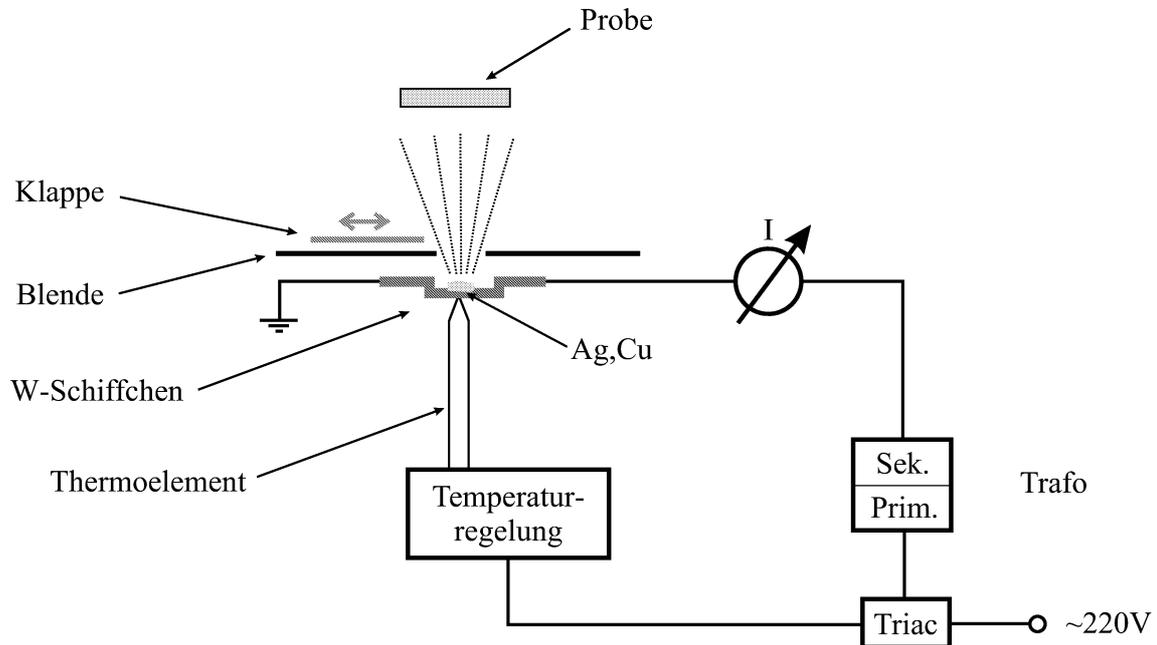
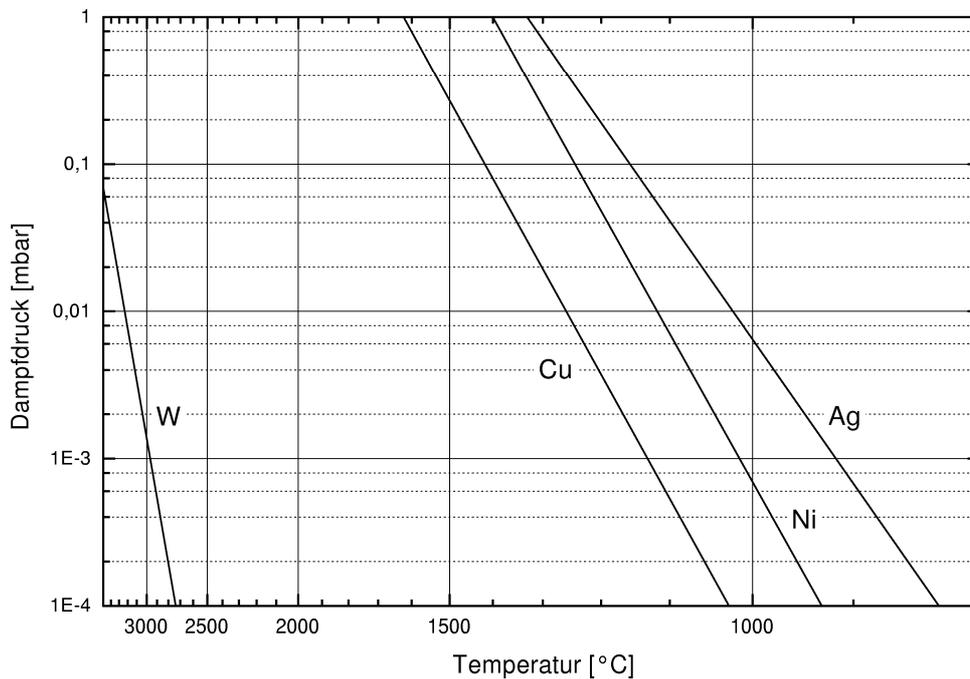


Abb. 3.1: Schiffchenverdampfer für nichtlegierende Materialien



**Abb. 3.2:** Dampfdruckkurven von Wolfram, Kupfer, Nickel und Silber (aus [37])

Die gesamte Anordnung ist direkt auf die in der Präparationskammer befindliche stickstoffgekühlte Titansublimationspumpe montiert, so daß der Verdampfer nach dem Heizvorgang sehr schnell wieder abgekühlt wird, was Verunreinigungen sowohl der frisch präparierten Schicht als auch des zu verdampfenden Materials vorbeugt. Darüber hinaus werden für die Schmelze nur Bruchstücke von Kupfer- bzw. Silber-Einkristallen verwendet, da diese einen höheren Reinheitsgrad besitzen als nichtkristallines Material.

Damit Schiffchen und Probe räumlich voneinander getrennt sind und bei der beginnenden Erwärmung kein Schmutz auf die Probe gelangen kann, wird vor dem eigentlichen Heizvorgang zuerst die Klappe geschlossen. Nachdem das Schmelzgut dann die gewünschte Temperatur erreicht hat, wird die Klappe für 20–30 Sekunden geöffnet. Das Metall kann währenddessen durch eine Blendenöffnung gleichmäßig auf die darüber positionierte Probe dampfen. Bei der Präparation von Kupfer- bzw. Silberschichten ist die Probe dabei in kaltem Zustand (typischerweise 30 K). Nach dem Bedampfungsvorgang wird die Schicht 10 Minuten lang bei 900 K getempert [38].

In Abb.3.2 sind die Dampfdruckkurven der verwendeten Metalle aufgetragen. Für die Präparation von Silberschichten wurde typischerweise eine Temperatur von 1050 °C, für Kupfer von 1250 °C gewählt, woraus sich jeweils ein Dampfdruck von 1 bis  $2 \times 10^{-2}$  mbar ergibt. Der Dampfdruck des hochschmelzenden Wolframs (Schmelzpunkt: 3380 °C) ist bei diesen Temperaturen vernachlässigbar.

### 3.2.2 Der Ni-Verdampfer

Die im vorigen Abschnitt 3.2.1 beschriebene, sehr einfache Technik läßt sich im wesentlichen nur auf zu verdampfende Materialien anwenden, die nicht mit dem Schiffchenmaterial reagieren oder legieren. Da Nickel aber, nachdem es geschmolzen ist, sich mit Wolfram zu einer Legierung mit deutlich niedrigerem Schmelzpunkt verbindet, und das Schiffchen in Folge dessen innerhalb von Sekunden durchschmilzt, muß für die Nickelverdampfung ein anderes Prinzip herangezogen werden. Zwar könnte man auch an Stelle eines Schiffchens einen keramischen Tiegel indirekt heizen, doch wäre eine genaue Temperaturbestimmung der Schmelze technisch zu aufwendig und darüber hinaus könnten beim Heizen Verunreinigungen aus der Keramik freigesetzt werden. Für Nickel wurde deswegen ein anderer Verdampfer entwickelt, bei dem das zu evaporierende Material durch direkten Stromdurchgang geheizt wird. In Abb. 3.3 ist dieser dargestellt.

Ein hochreines (99,999 %), 50  $\mu\text{m}$  dickes Nickelblech ist mit den Enden auf zwei Kupferblöcke montiert, welche durch ein Glimmerplättchen zwar elektrisch voneinander isoliert sind, aber thermisch in gutem Kontakt miteinander stehen. Mit Hilfe eines Kühlwasserkreislaufs können über eine Doppelkapillare, die zugleich als eine elektrische

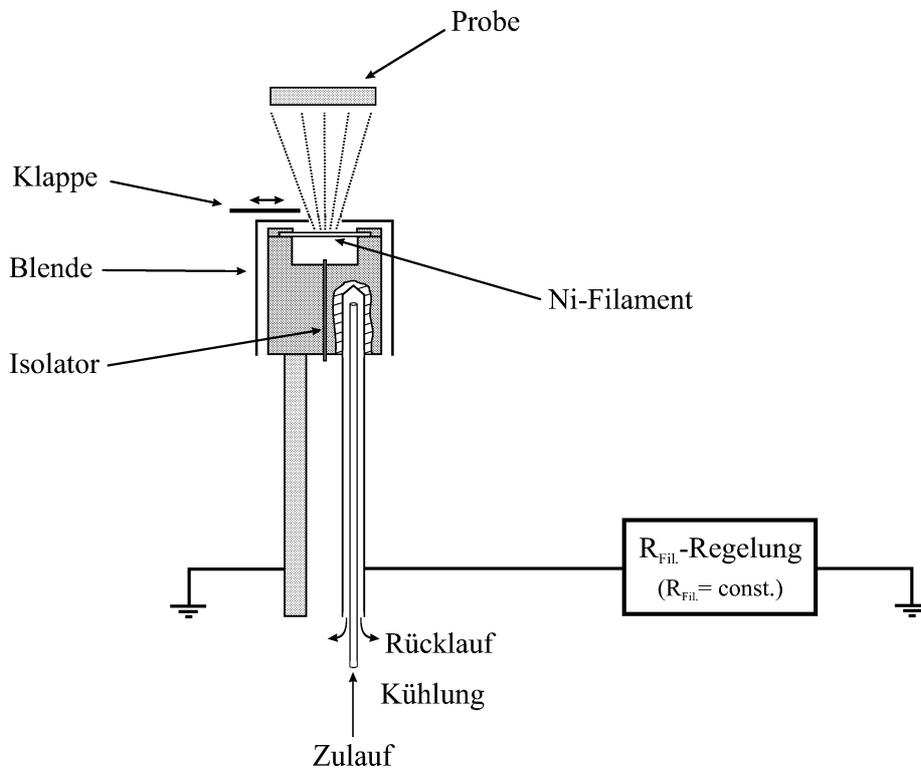


Abb. 3.3: Prinzip des Nickelverdampfers

Zuleitung genutzt wird, beide Seiten der Filamenthalterung während des Heizvorgangs ausreichend gekühlt werden. Geheizt wird das Nickelband durch direkten Durchgang eines Wechselstroms mit einer Frequenz von 1kHz, was Elektromigration verhindert und eine lange Lebensdauer des Bändchens garantiert. Analog zum Schiffchenverdampfer kann das Bändchen durch eine Abschirmblende und eine Klappe räumlich von der Probe getrennt und die Bedampfungsdauer somit ebenfalls präzise gewählt werden.

Für diesen Verdampfer wurde eine Heizregelung gebaut, welche nach dem selben Prinzip arbeitet wie die am Experiment verwendete Probenheizung. Es wird demnach auf den (temperaturabhängigen) Widerstand des Bändchens geregelt. Die Wärmeleitung in Richtung der Kupferhalterungen ist hier wegen der geringen Querschnittsfläche praktisch vernachlässigbar und das Nickelblech kann sich nur durch Strahlungsemission wieder abkühlen. Die Regelung auf eine bestimmte, konstante Temperatur entspricht daher der Einstellung eines Gleichgewichts zwischen Abkühlung durch Strahlung und Erwärmung durch Energiedeposition. In einem Vorversuch wurden dazu mit Hilfe eines Pyrometers einer Reihe von Widerstandswerten die entsprechenden Temperaturen zugeordnet.

Auch wenn das Filament infolge der Abdampftrate immer dünner wird, so bleibt die für die Strahlungsemission relevante Oberfläche doch nahezu konstant, wodurch ein ausreichend langer Einsatz von mehreren Stunden im Dauerbetrieb problemlos möglich ist.

## 3.3 Charakterisierung der Cu- und Ni-Schichten

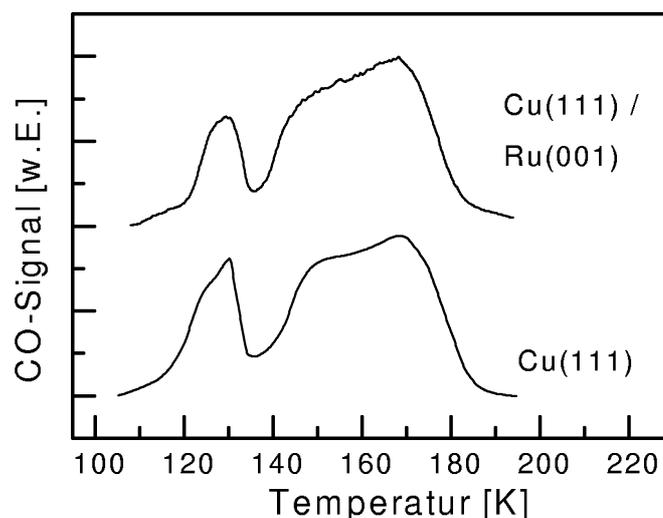
Die katalytischen Eigenschaften von Metalloberflächen und insbesondere die Erhöhung ihrer Reaktivität durch die Präparation von bimetallicen Schichten gehören seit über 20 Jahren zu einem bis heute intensiv untersuchten Teilgebiet der Oberflächenphysik. Die Veränderungen der ursprünglichen Oberflächeneigenschaften durch das aufgedampfte Metall, wie z.B. der Bandstruktur und der Geometrie wurden hierfür schichtdickenabhängig und mit verschiedensten Methoden eingehend untersucht (AES, LEED, XPS, TPD, XPD, etc.). Auf diese Ergebnisse wird im folgenden bei der näheren Charakterisierung der Cu(111)- und Ni(111)-Oberfläche zurückgegriffen.

### 3.3.1 Cu/Ru(001)

Bei Bedeckungen bis zu einer Monolage wächst Kupfer auf Ruthenium pseudomorph auf [39–44] und hat von der obersten Rutheniumlage einen Abstand von  $2.15 \text{ \AA}$  [45]. STM-Messungen zeigen, daß die Cu-Atome auf dreifach koordinierten Lochplätzen sitzen, woraus sich für die erste Cu-Lage im Vergleich mit dem Cu(111) bulk-Wert eine um 5.5 % gedehnte Gitterkonstante ergibt [39–41, 46].

Ist die Bedeckung 2 ML, so kann ein charakteristisches Streifenmuster entlang der [100]-Richtung beobachtet werden. Dies entsteht durch eine große „Super“-Elementarzelle, bei der 17 Cu-Atome 16 Ru-Atomen zuzuordnen sind, woraus sich eine transversale, uniaxiale Modulation entlang der [100]-Achse ergibt [44]. Mit zunehmender Schichtdicke nehmen diese inter- und intraplanaren Verspannungen ab und bei mehr als etwa 30 Lagen wird der bulk-Wert eines Cu-Einkristalls erreicht [45].

Bei der Präparation der Kupferschichten wurde, wie schon in Abschnitt 3.2.1 erwähnt, ein Dampfdruck von ca.  $1 \times 10^{-2}$  mbar gewählt. Eine Abschätzung für die vorhandene Geometrie ergibt dafür einen Teilchenfluß auf die Probe von ca. 20 ML/s, d.h. bei einer Bedampfungszeit von 30 Sekunden werden typischerweise 600 Lagen aufgedampft (bei kalter Probe kann ein Haftfaktor von 1 angenommen werden). Da die (001)-Oberfläche eines hcp-Kristalls äquivalent zur (111)-Oberfläche eines fcc-Kristalls ist, wird durch das anschließende Tempern die zunächst noch amorphe Cu-Schicht auf dem Ru-Substrat in eine Einkristall-Struktur mit (111)-Oberfläche umgeordnet. An der ungetemperten Cu-Schicht aufgenommene XPS-Spektren zeigten zwar noch geringe Anteile der Ru-3d-Photopeaks, diese waren nach dem Tempern aber nicht mehr vorhanden (nicht gezeigt). Auch im LEED-Bild war von der ausgeheilten Schicht nur eine regelmäßige, hexagonale Struktur mit scharfen Spots, ohne Terrassen- oder Überstrukturpeaks zu erkennen (nicht gezeigt). Als dritter Test wurde ein CO-TPD aufgenommen und mit dem einer „echten“ Cu(111)-Einkristall-Oberfläche verglichen.



**Abb. 3.4:** TPD-Vergleich von CO auf einer epitaktisch aufgewachsenen Cu(111)-Oberfläche (oben) mit CO auf einer „echten“ Cu(111)-Einkristallobersfläche (unten). [47]

Wie in Abb. 3.4 zu sehen ist, sind die beiden TPD's nahezu identisch und unterscheiden sich nur marginal bei etwa 130 K. Da die Ausbildung des bei dieser Temperatur im unteren Spektrum vorhanden Peaks aber von der Art des Dosiervorgangs abhängig ist [47] und darüber hinaus für die Präparation von Schichten mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur nach dem Dosieren stets bis etwa 138 K geheizt wurde kann man somit gesichert davon ausgehen, daß durch das angewendete „Rezept“ eine genügend dicke, wohlgeordnete, einkristalline Cu-Schicht mit einer (111)-Oberfläche präpariert wird.

### 3.3.2 Ni/Ru(001)

Auf Ruthenium aufgewachsenes Nickel legiert mit dem Substrat nicht. Dies konnte überprüft werden, indem zunächst eine genügend dicke, getemperte Nickelschicht präpariert und anschließend wieder durch Elektronenstoßheizen entfernt wurde. Unmittelbar danach aufgenommene Xe-TPD- und XPS-Spektren zeigten die für eine saubere Ru(001)-Oberfläche zu erwartenden Charakteristika [48].

Bei Bedeckungen bis zu einer Monolage wächst Nickel, analog zum System Cu/Ru(001), ebenfalls pseudomorph auf [49], Verspannungen im Ni-Gitter aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten können bis zu einer Schichtdicke von ca. 12 ML nachgewiesen werden. Der bulk-Wert der Gitterkonstanten des „echten“ Einkristalls wird somit bei Nickel wesentlich schneller erreicht als bei Kupfer.

Die hier präparierten Lagen wurden in Laborexperimenten schichtdickenabhängig mit LEED und XPS untersucht. Demnach ergibt sich nach typischerweise 6 Minuten

Verdampfen bei 1150 °C und anschließend 5 Minuten tempern bei 700 K eine wohlgeordnete (111)–Oberfläche, die auch im XPS keine Anteile des Ru–Substrats mehr erkennen läßt [50]. Der Vergleich zweier CO–TPDs (analog s.o.) bestätigte wiederum die wohlgeordnete Struktur der Oberfläche [50].

### 3.4 Das Elektronenflugzeitrohr und 2–dim–Photoelektronenspektroskopie

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 1s–Schwellenelektronen wurden während der beiden letzten Single–Bunch–Meßzeiten bei BESSY I vor dessen Stilllegung gemessen. Eingesetzt wurde dazu ein bereits in [51] und [36] detailliert beschriebener Flugzeitdetektor (TOF), weswegen hier nur kurz auf Aspekte eingegangen wird, welche für das Verständnis der vorliegenden Arbeit relevant sind.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb. 3.5 schematisch dargestellt. Die Symmetrieachse des Detektors fällt mit der Oberflächennormalen der um 7° gegenüber dem einfallenden Synchrotronlicht verkippten Probe zusammen. An der Probenoberfläche ins Kontinuum angeregte Elektronen werden zunächst durch ein zwischen Probe und Detektor angelegtes elektrisches Abzugfeld beschleunigt, bevor sie durch ein Eintrittsgitter in das Innere des Detektors gelangen und die feldfreie Driftstrecke durchlaufen. Der Nachweis erfolgt anschließend mit Hilfe eines Multichannelplate–Stacks (MCP).

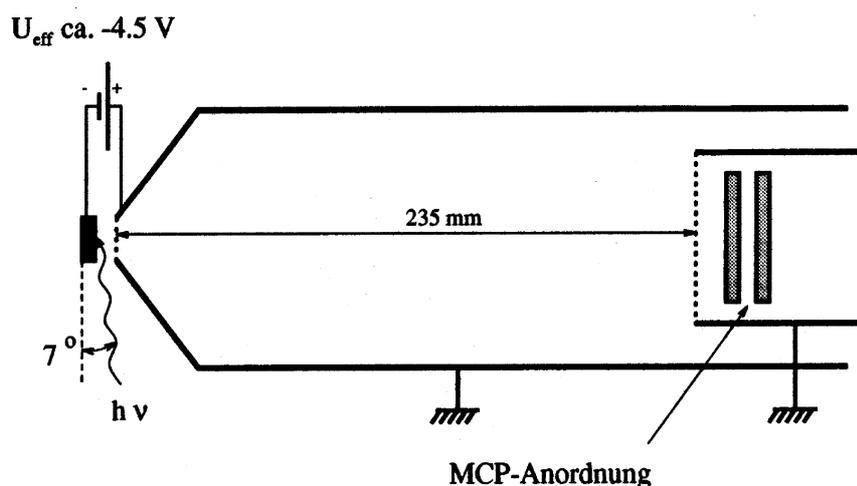
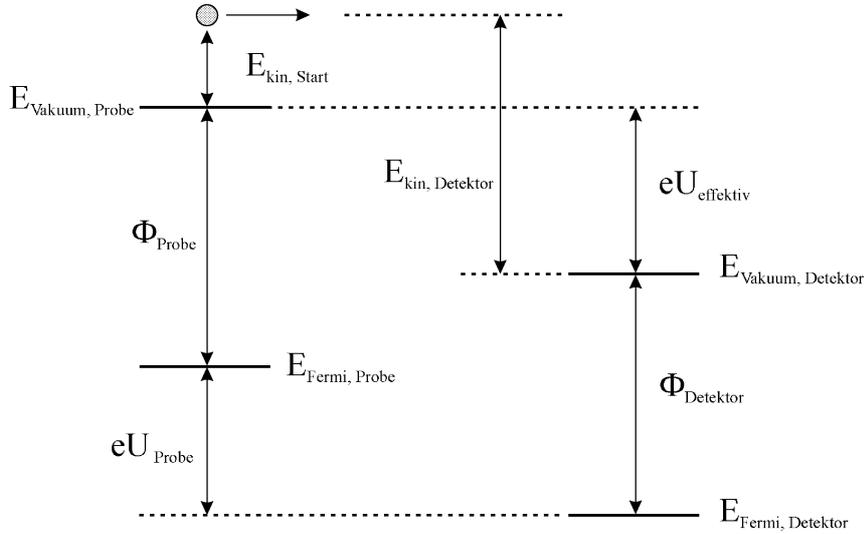


Abb. 3.5: Schematische TOF–Meßanordnung (aus [51])



**Abb. 3.6:** Potentialverhältnisse für die TOF-Experimente

Zwischen Probe und Flugzeitrohr wirkt eine effektive Potentialdifferenz  $U_{eff}$ , deren Zustandekommen durch die in Abb. 3.6 dargestellten Potentialverhältnisse verstanden werden kann.

Durch eine real angelegte Spannung  $U_{Probe}$  ist das Fermi-Niveau der Probe gegenüber dem Fermi-Niveau des Detektors um  $eU_{Probe}$  angehoben. Die Austrittsarbeit der Probe,  $\Phi_{Probe}$ , ist abhängig von der adsorbierten Schicht und legt das Vakuumniveau des zu untersuchenden Systems fest. Das Vakuumniveau des Detektors liegt seinerseits um  $\Phi_{Detektor}$  über  $E_{Fermi, Detektor}$ , woraus sich aus der Differenz der beiden Vakuumniveaus die effektive Absaugspannung  $U_{effektiv}$  ergibt. Die nach oberhalb  $E_{Vakuum, Probe}$  angeregten Elektronen starten mit einer kinetischen Anfangsenergie von  $E_{kin, Start}$  und werden im Detektor mit  $E_{kin, Detektor}$  nachgewiesen.  $U_{effektiv}$  bzw.  $U_{Probe}$  werden dabei so eingestellt, daß die langsamsten Elektronen mit  $E_{kin, Start} \approx 0 \text{ eV}$  die MCP-Anordnung gerade noch im selben Bunch erreichen können. Die Austrittsarbeit  $\Phi_{Probe}$  bzw. das Vakuumniveau  $E_{Vakuum, Probe}$  des zu untersuchenden Systems erscheint somit als Abschneidekante in den 2-dim-Spektren (s.u.), oberhalb derer die Photoemission aus einem bestimmten Niveau einsetzt.

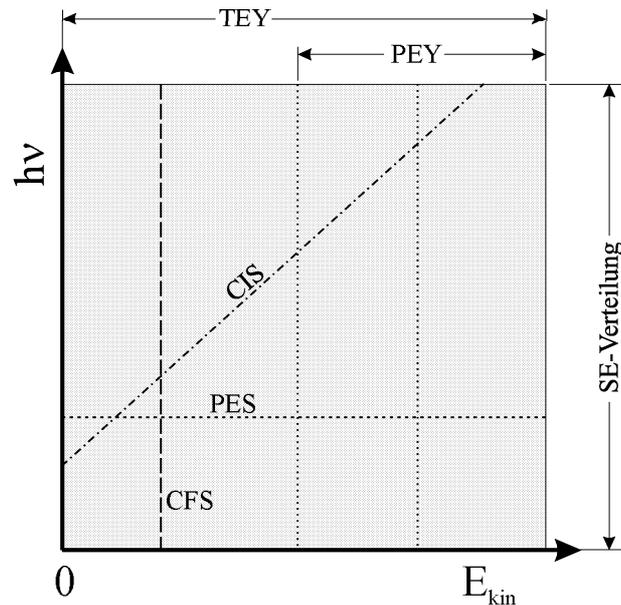


Abb. 3.7: Schnitt- bzw. Integrationsmöglichkeiten bei einem TOF-Datensatz

Durch die Kombination einer durchstimmbaren Photonenquelle (wie man es am Synchrotron vorfindet) für die Anregung und dieses Flugzeitanalysators für die Detektion läßt sich durch Hintereinanderplotten von einer Vielzahl zweidimensionaler Datensätze eine pseudodreidimensionale Darstellung in einem  $(h\nu, E_{kin})$ -Koordinatensystem erzeugen. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.7 ein solcher Datensatz schematisch dargestellt, die Signalhöhe entspricht hierbei einer  $z$ -Komponente senkrecht zur vorliegenden Zeichenebene. Aus diesem pseudodreidimensionalen Datensatz können anschließend durch Schnitte und/oder Integrationen über Teilbereiche verschiedenste Informationen extrahiert werden:

1. Eine Integration über den gesamten kinetischen Energiebereich ( $E_{kin}^{max}$  ist von der Photonenenergie abhängig) ergibt den *Total Electron Yield* (TEY) für das System.
2. Analog dazu führt eine Teilintegration zum *Partial Electron Yield* (PEY), ein charakteristisches Maß für die Photoabsorption.
3. Schnitte parallel zur  $E_{kin}$ -Achse ergeben die herkömmlichen XPS- bzw. UPS-Spektren.
4. Ein schräg verlaufender Schnitt entlang einer Photolinie mit der Steigung 1 führt zu sogenannten CIS-Spektren (*Constant Initial State*), und beobachtet somit

immer die Emission aus demselben Anfangszustand, wodurch Endzustandseffekte gut identifiziert werden können (s.u.).

5. Durch einen CFS-Schnitt bei  $E_{kin} = 0$  eV können mittels der Schwellenelektronen Ionisationspotentiale bezüglich des Vakuumniveaus bestimmt werden (s.u.).

Um mit der pseudodreidimensionalen Darstellung vertraut zu werden, ist in Abb. 3.8 ein Spektrum der sauberen Ru(001)-Oberfläche im Bereich von 5–34.5 eV Photonenenergie gezeigt (aus [51]). Der Bereich der kinetischen Energie variiert von 0–25 eV. Folgende wesentlichen Merkmale sind zu erkennen:

- eine dominierende, diagonal verlaufende Struktur mit Steigung 1, welche der Emission von der Fermikante entspricht. Dabei sind die unterschiedlichen Anteile der oberen und unteren Ru-d-Bänder auszumachen. Aufgrund der Bandlücke in der auf die (001)-Oberfläche projizierten Bandstruktur von Ru [52, 53] erfolgt diese Emission im wesentlichen erst für  $E_{kin} > 5$  eV. Der Schnittpunkt der Fermikante mit der Photonenenergieachse ( $E_{kin} = 0$ ) ergibt das Vakuumniveau und damit die Austrittsarbeit  $\Phi_{Ruthenium} = 5.51$  eV [51].
- mehrere Emissionen mit Steigungen größer als 1, welche ebenfalls den Ru-d-Bändern zuzuordnen sind, allerdings durch Anregung mit höheren Ordnungen des Monochromators hervorgerufen. Die 2., 3. und 4. Ordnung ist dabei gut zu sehen, die 5. Ordnung gerade noch zu erkennen.
- ein drastischer Anstieg der Emission bei Photonenenergien zwischen 15 und 20 eV aufgrund eines Endzustandseffektes. In diesem Bereich ist ein unbesetzter Oberflächenzustand und eine hohe unbesetzte Zustandsdichte (DOS) im Volumen zugänglich [54] und die Emission deswegen stark überhöht. Diese beiden Endzustände erscheinen unabhängig von der Anregungsenergie bei ca. 10 eV in der Sekundärelektronenverteilung.

Wie an dem einfachen Beispiel bereits zu sehen ist, hat die Anwendung dieses nicht-dispersiven Meßprinzips den wesentlichen Vorteil, daß das gesamte Spektrum für eine bestimmte Anregungsenergie innerhalb sehr kurzer Zeit (typischerweise 2–5 Sekunden) aufgenommen werden kann. Darüber hinaus ermöglicht sie nicht nur die Beobachtung von ionischen, sondern auch neutrale Anregungen (siehe z.B. [51]).

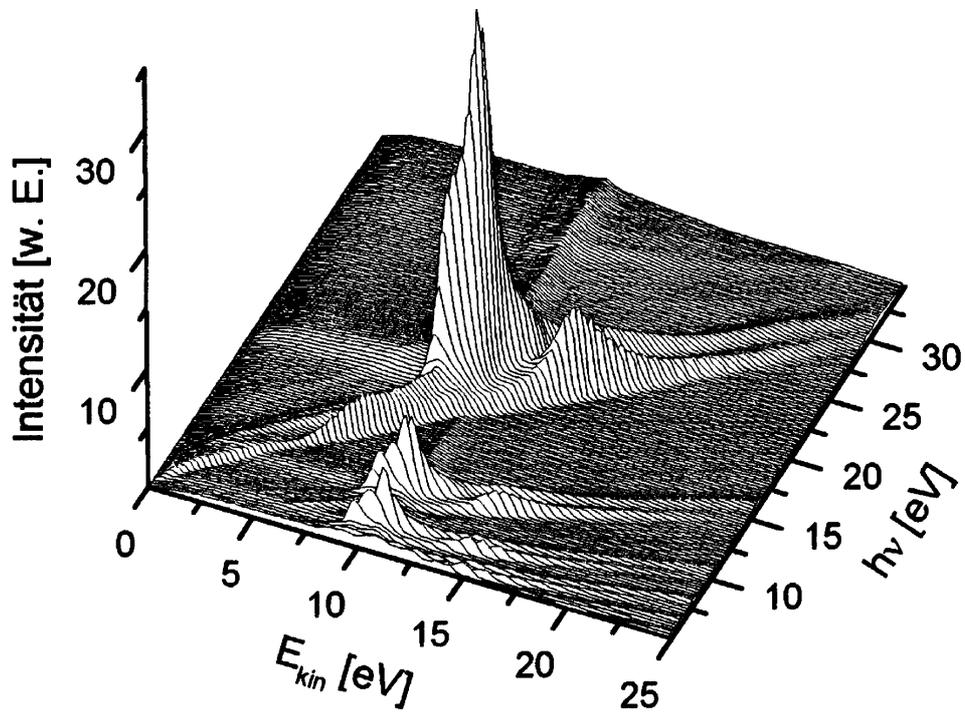


Abb. 3.8: Elektronenenergieverteilung von der unbedeckten Ru(001)-Oberfläche für Anregungsenergien von 5–34.5 eV (aus [51])

### 3.5 Der Neutralendetektor (TOGMAS)

Der Nachweis von elektronisch desorbierten neutralen Molekülen und Molekülfragmenten hervorgerufen durch selektiv angeregte Rumpfniveaustände erfordert einen außerordentlich hohen experimentellen Aufwand und ist deswegen mit kommerziellen Standard-Quadrupolmassenspektrometern (QMS) nicht möglich. Zum einen sind die Wirkungsquerschnitte für Rumpfanregungen sehr klein, zum anderen ist die Entkommwahrscheinlichkeit der Teilchen an der Oberfläche aufgrund von Ladungstransfer- und Dissipationsprozesse stark reduziert. Das *Produkt* dieser beiden Wahrscheinlichkeiten ist somit ein Maß für den Desorptionswirkungsquerschnitt und daher weitaus kleiner als die beiden Einzelwahrscheinlichkeiten. Des weiteren hat man erhebliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden: für die Präparation des zu untersuchenden Systems wird über die Gasdusche die gewünschte Gasspezies auf die Probe und — unvermeidbar — damit auch in die Kammer eingelassen, was den entsprechenden Partialdruck drastisch erhöht. Bei der anschließenden Messung mit einem Standard-QMS wäre bei der gewünschten eingestellten Masse somit das sehr kleine Desorptions- von einem wesentlich größeren Hintergrundsignal überlagert und damit nicht beobachtbar. Um dennoch einen Zugang zum Desorptionssignal zu erhalten, muß der Hintergrundanteil daher eliminiert bzw. auf ein geringstmögliches Maß reduziert werden. Die hierfür angewendete experimentelle Methode wird im folgenden näher beschrieben.

Abbildung 3.9 zeigt schematisch das angewendete Meßprinzip für PSD-Experimente. Das einfallende, quasi-kontinuierliche (Bunchabstand bei DORIS: 192 ns) Synchrotronlicht trifft, analog zu den TOF-Messungen (s. Abschnitt 3.4), auf die leicht verkippte Probe. Der Nachweis der Neutralen erfolgt mit dem sogenannten *TOGMAS*, einem von S. Frigo entwickelten speziellen QMS, welches von einer mit flüssigem Helium gekühlten Kupfer-Abschirmung umgeben ist [55]. Dieser Kühlkopf wirkt als Kryopumpe und reduziert den Restdruck vor allem im für die Messungen relevanten Bereich der Ionenquelle auf ein Minimum. Zur weiteren Steigerung der Sensitivität wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Titan-Verdampfer entwickelt und im Inneren der Kupferabschirmung installiert. Evaporiertes Titan schlägt sich an den gekühlten Innenwänden als Film nieder und wirkt sehr effektiv als Titansublimationspumpe, womit sich im Bereich der Ionenquelle ein Hintergrunddruck von typischerweise  $10^{-16}$  mbar erreichen läßt (typischer Kammerdruck  $\approx 2 \times 10^{-11}$  mbar).

Die Detektion der ionisierten Teilchen erfolgt nach dem Durchlaufen des Massenfilters mit einem Channeltron in off-axis-Anordnung, wodurch in der Ionenquelle entstehende Bremsstrahlung nicht als Störsignal im Channeltron-Strom erscheinen kann. Das Potential des Elektronenemitters der Ionenquelle liegt zudem konstant etwa 20 V über dem Probenpotential, um elektronenstimulierte Desorption (ESD) auszuschließen. Zusätzlich wird der anregende Photonenstrahl durch einen mit ca. 20 Hz schwingenden

Chopper (Tastverhältnis 1:1) periodisch zerhackt, und das somit ebenfalls modulierte Desorptionssignal (nach einer Vorverstärkung und Filterung durch einen Bandpaß) mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers extrahiert.

Bei der Wahl der Emission muß beachtet werden, daß ein hoher Emissionsstrom zwar große Signale am Channeltron liefert, aber zugleich zu einem nicht unerheblichen Anteil von elektronenstoß-induzierter Dissoziation der zu ionisierenden Moleküle führt. Es würden somit durch dieses „cracken“ weniger neutrale Moleküle und stattdessen mehr neutrale Fragmente, als tatsächlich desorbieren, nachgewiesen. Da dieser Fragmentierungsanteil jedoch aufgrund von Raumladungseffekten in der Ionenquelle einen nichtlinearen Verlauf zeigt, sind Kalibrationsverfahren zum Zurückrechnen auf die „echte“ Desortionsausbeute nur bedingt möglich. Die Emission wurde deswegen typischerweise auf 10 mA und das Gitter auf 120 V eingestellt (Feldachse: 80 V), was einen Kompromiß zwischen der Zählrate (und damit der Meßdauer) und dem Grad der Fragmentierung darstellt. Mit Hilfe von unmittelbar nach einer Meßzeit im Labor durchgeführten Kalibrationsmessungen wurden diese „cracking patterns“ exakt bestimmt, und bei der anschließenden Datenauswertung die Signalhöhen entsprechend korrigiert.

Messungen positiver Ionen sind mit dem TOGMAS ebenfalls möglich. Dazu muß lediglich die Emission ausgeschaltet, die Ionenquelle auf Masse und die Feldachse auf ein negatives Potential (typisch: -25 V) gelegt werden. Allerdings wäre dann die geometrische Entfernung zwischen der Probe und der Eintrittsöffnung zur Quadrupolanordnung sehr groß und dadurch der effektive Öffnungswinkel und die Zählrate entsprechend klein. Aus diesem Grund wurde zum Nachweis von Ionen ein spezielles Ionen-QMS verwendet, welches lediglich aus einer Eintrittsblende, den vier Quadrupolstäben und einem Channeltron, ebenfalls in off-axis-Montage, besteht (nicht gezeigt). Mit diesem kompakten Detektor kann man sich bis auf ca. 1 cm der Probe nähern und somit einen wesentlich größeren Akzeptanzwinkel bzw. eine große Transmission erreichen.

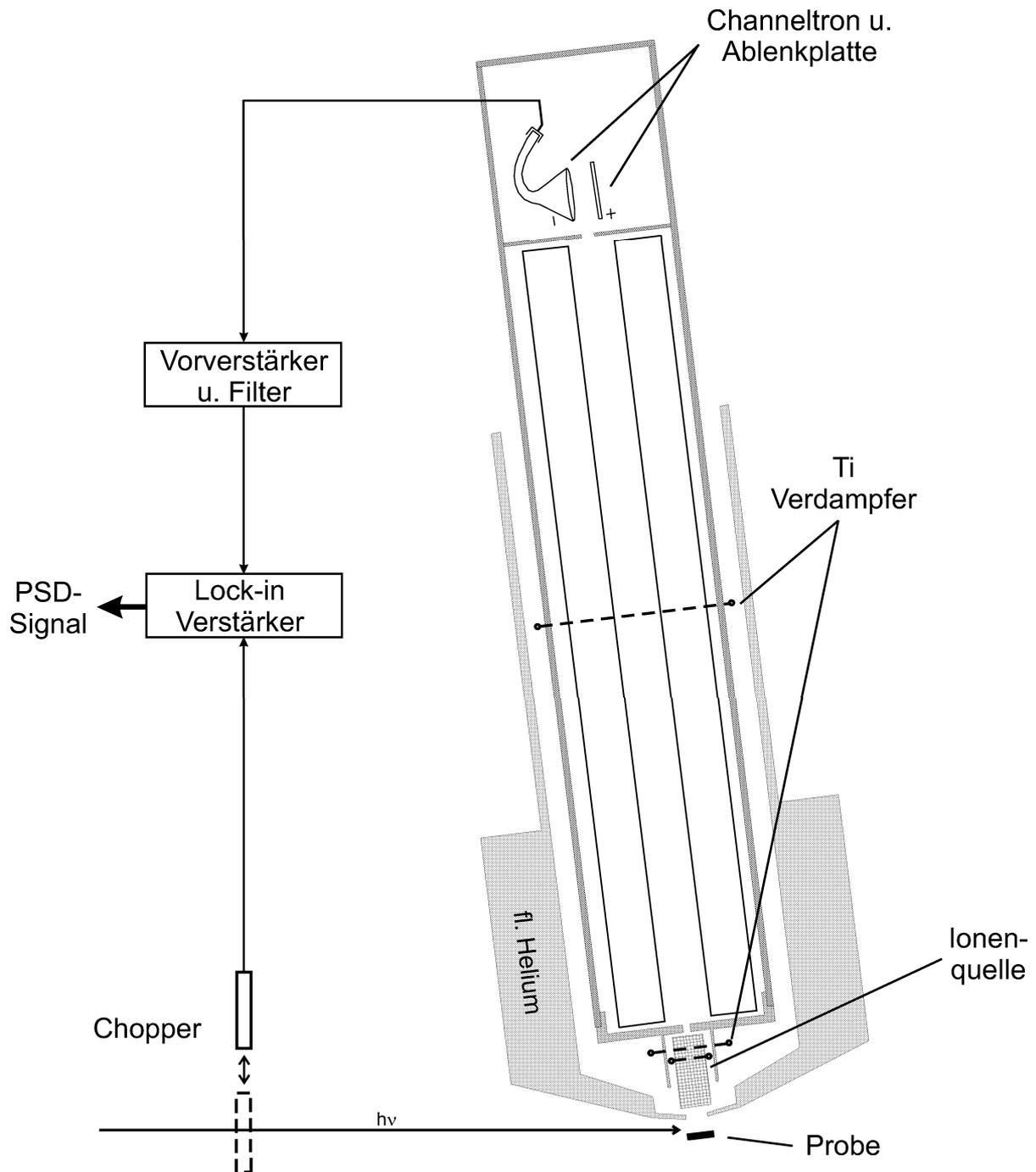


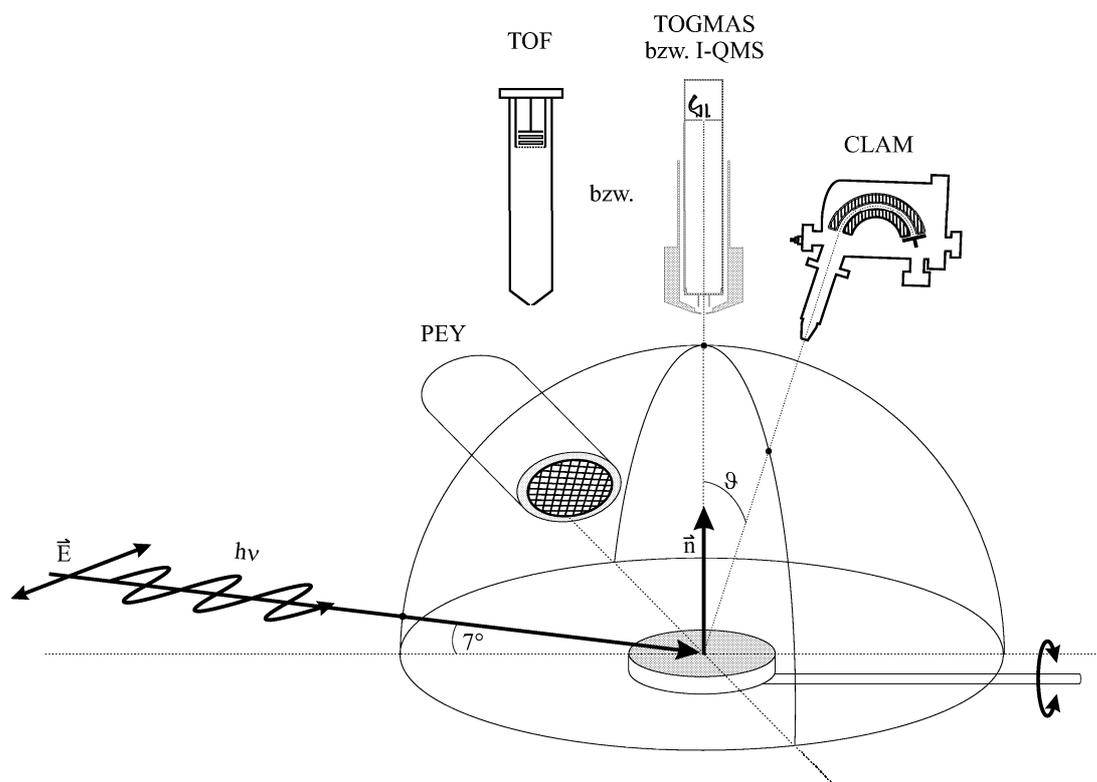
Abb. 3.9: Experimenteller Aufbau für PSD-Messungen (siehe Text)

## 3.6 Der hemisphärische Elektronenenergieanalysator

Der Nachweis von Auger-Elektronen für diese Arbeit erfolgte mit einem modifizierten CLAM 100 der Firma Vacuum Generators (V.G.). Dabei handelt es sich um einen  $150^\circ$ -Kugelsektoranalysator, bei dem die Elektronen durch ein elektrisches Retard-Feld auf eine konstante, einstellbare Paßenergie abgebremst werden und die energetische Auflösung damit ebenfalls konstant bleibt. Im Gegensatz zu einem „Standard-CLAM“ erfolgt der Nachweis über ein Array aus fünf Channeltrons, deren fünf Signale nach einer energetischen Korrektur zusammenaddiert werden können und so wesentlich größere Zählraten pro Zeiteinheit ermöglichen [56]. Der CLAM ist an der rotierbaren Analysatorkammer montiert, wodurch die Zerfallsspektren emissionswinkelabhängig untersucht werden können.

Abbildung 3.10 zeigt die für das Experiment geltende  $A_{xy}$ -Geometrie. Die Synchrotronstrahlung trifft um  $7^\circ$  verkippt auf die Probenoberfläche, der elektrische Feldvektor  $\vec{E}$  des Lichtes schwingt dabei parallel zur Oberfläche. Die Auger-Zerfallsspektren können mit dem CLAM unter beliebigem Winkel  $\vartheta$  ( $0 \leq \vartheta < 90^\circ$ ) relativ zur Oberflächennormalen beobachtet werden, für das TOGMAS bzw. I-QMS wird nur  $\vartheta = 0$  verwendet.

Für TOF- und XPS-Messungen muß die gesamte Anordnung wegen der Dipolauswahlregeln um  $90^\circ$  in die  $A_z$ -Geometrie gedreht werden. In dieser Polarisation ist  $\vec{E}$  aber nicht exakt parallel zur Oberflächennormalen, sondern hat entsprechend dem Einfallswinkel eine Mißorientierung von  $7^\circ$ . Die Detektion erfolgt jedoch mit  $\vartheta = 0$ . Unabhängig von der Polarisation „schaut“ der nichtdispersive PEY immer unter streifendem Winkel auf die Probe, was eine größtmögliche Oberflächensensitivität im Absorptionssignal bewirkt.



**Abb. 3.10:** Die verwendete Meßanordnung in  $A_{xy}$ -Geometrie. TOF und TOGMAS können nicht gleichzeitig eingebaut sein (siehe Text)

### 3.7 Genutzte Beamlines

Die Experimente für diese Arbeit wurden an drei verschiedenen Strahlrohren durchgeführt, welche alle in etwa den selben soft-X-ray Energiebereich bis 1500 eV zur Verfügung stellten: am PM-5 bei BESSY I (TOF-Exp.) [57] und an den beiden Undulator-Beamlines BW-3 im HASYLAB am DESY (PSD-Exp.) [58] und U41-PGM1 bei BESSY II (PSD- & Auger-Exp.) [59]. Da alle drei Monochromatoren nach dem selben Prinzip arbeiten, soll dieses anhand des erst im Juni 2000 für Nutzer freigegebenen U41-PGM1 näher beschrieben werden.

Abbildung 3.11 zeigt diese Beamline in einer Auf- und Seitenansicht. Die Elektronen durchlaufen den Undulator U41, bestehend aus 80 Perioden mit einer Periodenlänge von 41 mm (daher die Namensgebung) [59]. Das dabei emittierte Licht wird über einen Toroid-Vorspiegel auf das plane Gitter (600 Linien/mm) gelenkt. Für die Auswahl einer bestimmten Photonenenergie werden das Gitter und der Planspiegel gleichzeitig so bewegt, daß der virtuelle Quellpunkt immer fix am selben Ort bleibt und zugleich der Lichtstrahl immer durch den Austrittsspalt aus dem Monochromator austreten kann.

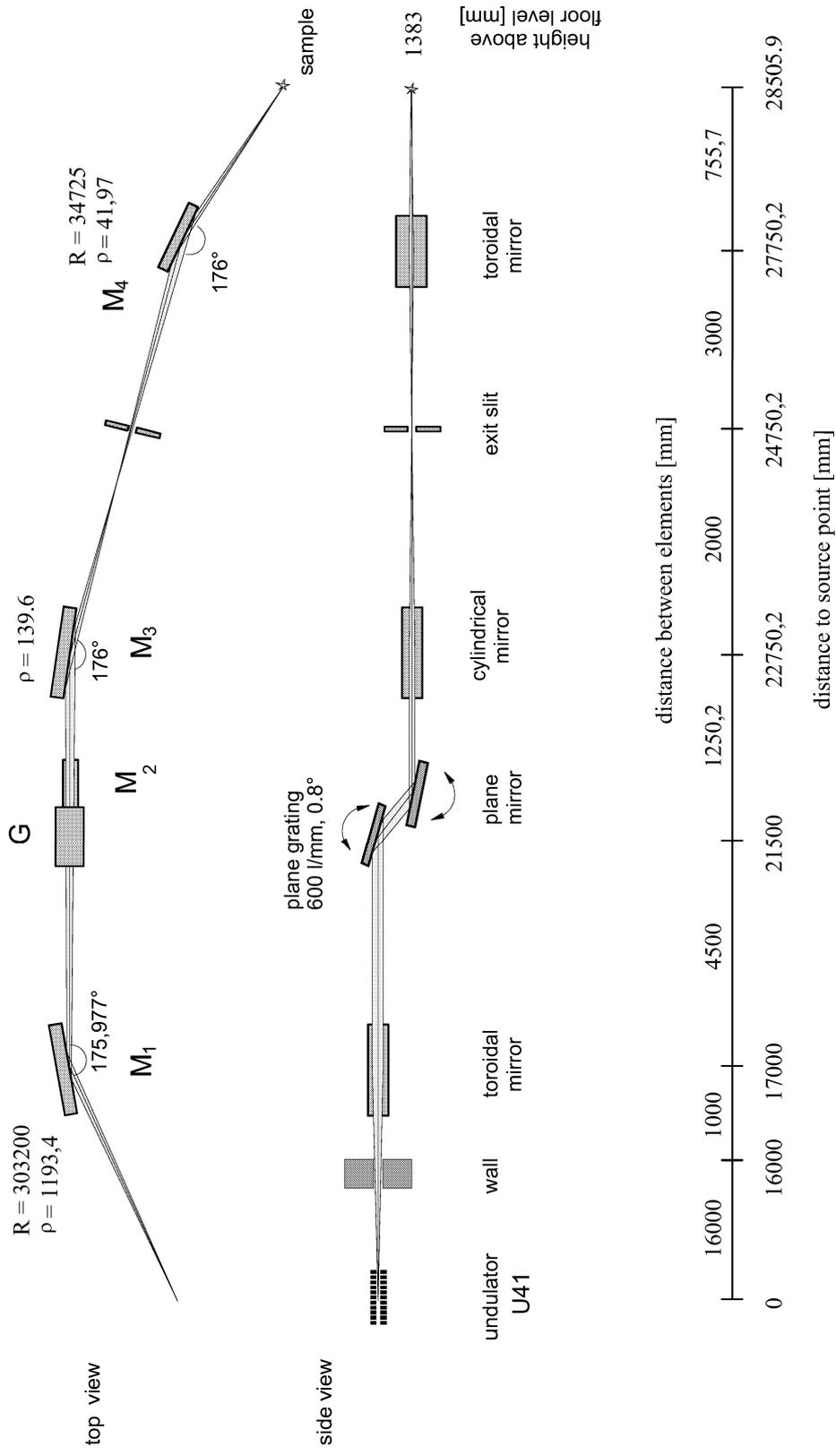
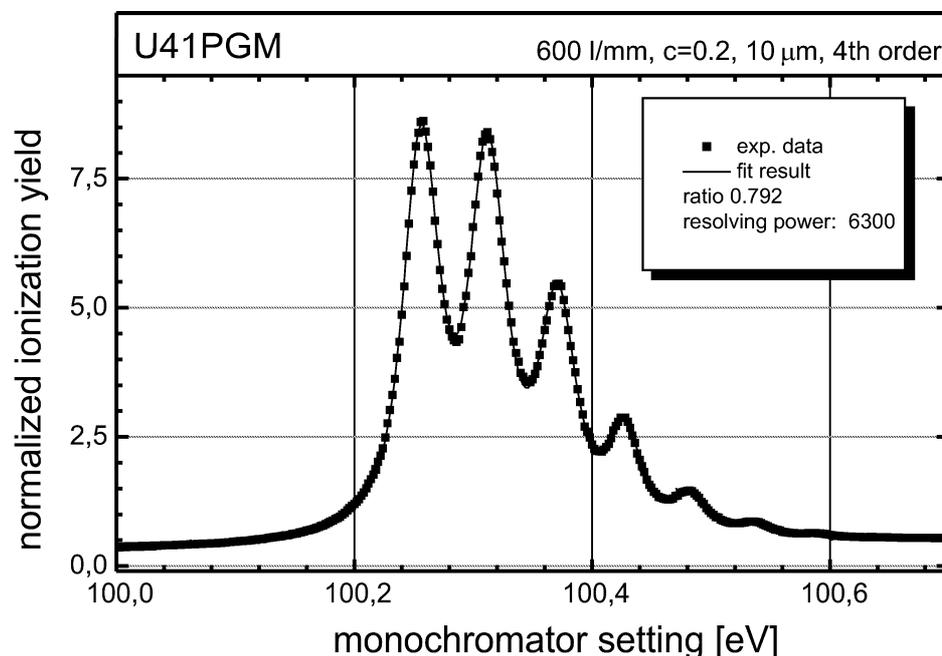


Abb. 3.11: Die Undulator-Beamline U41-PGMI in einer Auf- und Seitenansicht [60]

Als Maß für den virtuellen Abstand wird die dimensionslose Fixfocus-Konstante  $c_{ff}$  angegeben, welche typischerweise im Bereich 1–10 liegt. Die energetische Auflösung wird so zum einen durch die Größe des Austrittsspalts bestimmt, zum anderen durch den virtuellen Abstand und damit der Größe des Quellpunktes. Je weiter die virtuelle Quelle vom Gitter entfernt ist, desto besser kann die Auflösung gewählt werden — jedoch wird damit auch der Photonenfluß aufgrund des kleineren Raumwinkelements drastisch reduziert. (Die maximale Auflösung ist allerdings begrenzt durch die endliche Ausdehnung des Bunches.) Die durch den Spalt austretende selektierte Wellenlänge wird anschließend über einen weiteren Toroidspiegel auf die Probe refokussiert.

Verglichen mit den beiden anderen genannten Monochromatoren sind beim U41 das Gitter und der Spiegel miteinander vertauscht, woraus sich für die Fixfocus-Konstante stets der Kehrwert ergibt. Ansonsten unterscheiden sich die Beamlines apparativ im wesentlichen in der Art der verwendeten optischen Elemente. So wird z.B. beim PM-5 im Vergleich mit dem U41 ein sphärischer statt einem toroidalen Vorspiegel, und ein sphärischer statt einem zylindrischen Fokussierspiegel verwendet. Ausführlichere Details hierzu sind der Literatur [57–59] zu entnehmen.



**Abb. 3.12:** Auflösungsvermögen des U41-PGM1 in der 4. Ordnung des Monochromators. Die 1. Undulator-Harmonische ist eingestellt. [60]

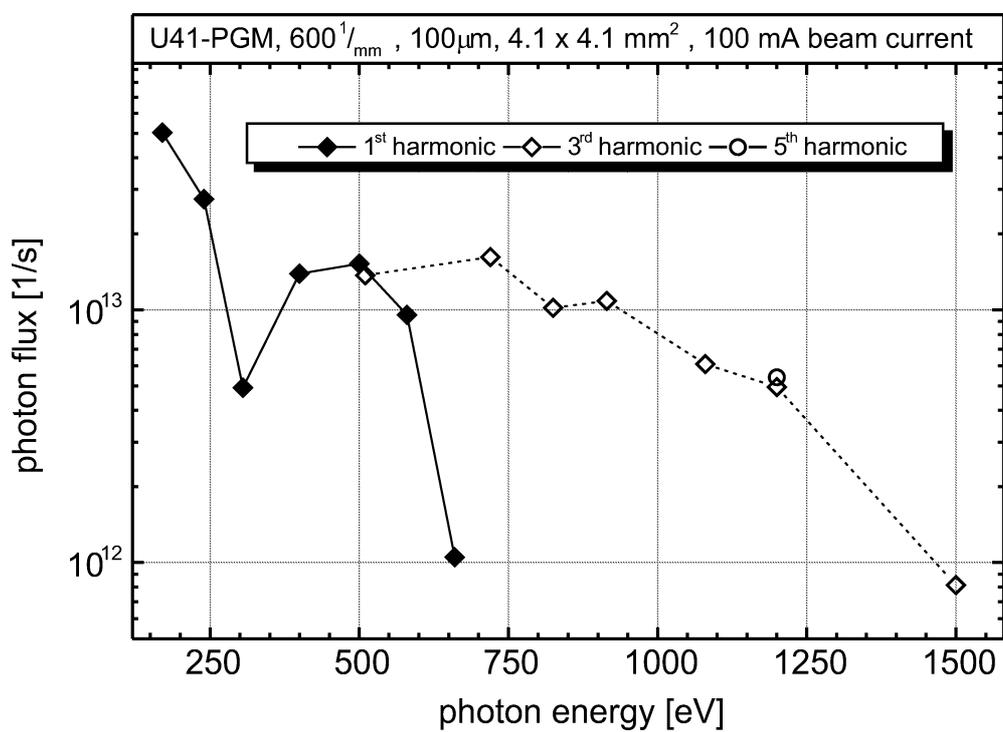
Der U41 ist konzipiert als eine Beamline mit großem Photonenfluß bei mäßig gutem energetischen Auflösungsvermögen. Zwar kann man, wie in Abb. 3.12 gezeigt, eine Auflösung von bis zu 6300 erreichen, allerdings konnte dieser Wert nur in der vierten Monochromatorordnung erzielt werden. Die Abbildung zeigt die mit einer Gaszelle gemessene, in 7 erkennbare Vibrationsniveaus aufgespaltene  $1s^{-1}1\pi_g$ -Anregung von Stickstoff. Durch die vierte Ordnung erscheint diese  $\pi$ -Resonanz bei einem Viertel der realen Energie.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist eine derart hohe Auflösung jedoch nicht sinnvoll, da zum einen die energetischen Breiten der gemessenen Resonanzen, wie noch gezeigt wird, ohnehin wesentlich größer sind und zum anderen der Photonenfluß dann zu gering wäre. Es wurde daher für diese Arbeit stets in der 1. Ordnung gemessen, die eingestellte Auflösung betrug typischerweise 150–200 meV.

In Abb. 3.13 ist der Photonenfluß des U41 über dem Energiebereich von 150–1500 eV halblogarithmisch dargestellt. Es wurde dazu der Monochromator in der ersten Ordnung betrieben und der Photostrom an einem Goldgitter gemessen [61]. Selbst bei diesem neuen Monochromator zeigt der Fluß bei etwa 280 eV bereits einen Einbruch von einer halben Größenordnung, hervorgerufen durch Kontamination der optischen Elemente mit Kohlenstoff. Mit zunehmender Betriebsdauer wird immer mehr Kohlenstoff auf dem Gitter und den Spiegeln infolge von Photodissoziationsprozessen akkumuliert und die Transmission entsprechend um 2–3 Größenordnungen reduziert. PSD-Messungen von Neutralen an der C-Kante waren aus diesem Grund am schon seit Jahren mit den selben optischen Elementen betriebenen BW-3 nicht mehr möglich.

Der Fluß am U41 hingegen war jedoch immer noch ausreichen groß, um erstmals PSD-Messungen von Neutralen an der C-Kante von CO durchzuführen (siehe Kapitel 7).

Wie sich erst nach den Single-Bunch-Meßzeiten bei der Datenauswertung herausstellte, war am PM-5 während der TOF-Experimente die Strahlage des Speicherrings (BESSY I) teilweise nicht stabil, was zu Abweichungen der Photonenenergie vom nominellen Wert führte, die leider nicht mit den angewendeten Energie-Kalibrationsverfahren eliminiert werden konnten. Betroffen sind davon jedoch nur die Photoemissionsmessungen an der O1s-Kante von H<sub>2</sub>O und CO, wodurch sich die O1s-Bindungsenergien lediglich auf etwa 0.7 eV genau bestimmen ließen. Die Messungen an den N1s- bzw. C1s-Kanten von NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> bzw. CO sind hingegen auf etwa 150 meV genau bestimmt. Im Text wird nötigenfalls auf diese Problematik hingewiesen. Als Auflösung wurde typischerweise ein Wert von 150 meV verwendet.



**Abb. 3.13:** Photonenfluß am U41-PGM1 in einen Energiebereich von 200–1500 eV für die 1., 3., und 5. Harmonische des Undulators [60]. Trotz der kurzen Betriebsdauer ist bereits ein deutlicher Einbruch an der C-Kante erkennbar.

# Kapitel 4

## Ionisationskantenbestimmung von NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Kondensaten

Das erste Kapitel dieser Arbeit behandelt die Bestimmung der  $1s$ -Ionisationspotentiale der Stickstoff- bzw. Sauerstoffkante von NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Kondensaten mittels Schwel-  
lenelektronenspektroskopie. Im darauffolgenden Kapitel können die daraus ermittelten Werte dann zur Bestimmung der jeweiligen Energiepositionen von neutralen und ionischen Photodesorptionssignalen relativ zur Ionisationskante herangezogen werden.

Die hierzu verwendete, äußerst sensitive Elektronen-Flugzeitspektroskopie eignet sich für diese Untersuchungen sehr gut, da zum einen die kurzen Meßzeiten eine Probenkontamination so gering wie möglich halten und zum anderen Strahlungsschäden bzw. Aufladungseffekte in der Schicht durch einen dennoch moderaten Photonenfluß vermieden werden. Mit diesen Eigenschaften ermöglicht der Detektor auch Untersuchungen von äußerst strahlungsempfindlichen van-der-Waals-Festkörpern wie z.B. Neon [51] und erlaubt Unterscheidungen zwischen neutralen und ionischen Anregungen, sowie zwischen Anregungen an der Kondensat-Oberfläche und im Volumen [51]. Vor allem für langsame, schwelennahe Photoelektronen ist der TOF-Detektor bestens geeignet, da bei geringen kinetischen Elektronenenergien die Nachweiseffektivität und Auflösung am größten sind [36].

Durch die Adsorption wird das Ionisationspotential von Rumpfniveaus gegenüber dem Gasphasenwert in der Regel zu kleineren Energien verschoben und kann je nach Kopplungsstärke und -art zwischen Adsorbat und metallischem Substrat durch verschiedene Abschirmmechanismen des bei der Anregung entstandenen Rumpflochs entstanden werden. Sozusagen die beiden „Grenzfälle“ der verschiedenen Abschirmmöglichkeiten bilden zum einen kondensierte Edelgase, welche naturgemäß abgeschlossene Schalen (und damit vollständig gefüllte Bänder mit großem Abstand zum Leitungsband) besitzen, zum anderen stark gebundene Chemisorbate. Bei Edelgasfestkörpern ist durch die schwache Kopplung zum Substrat und durch die abgeschlossenen Schalen

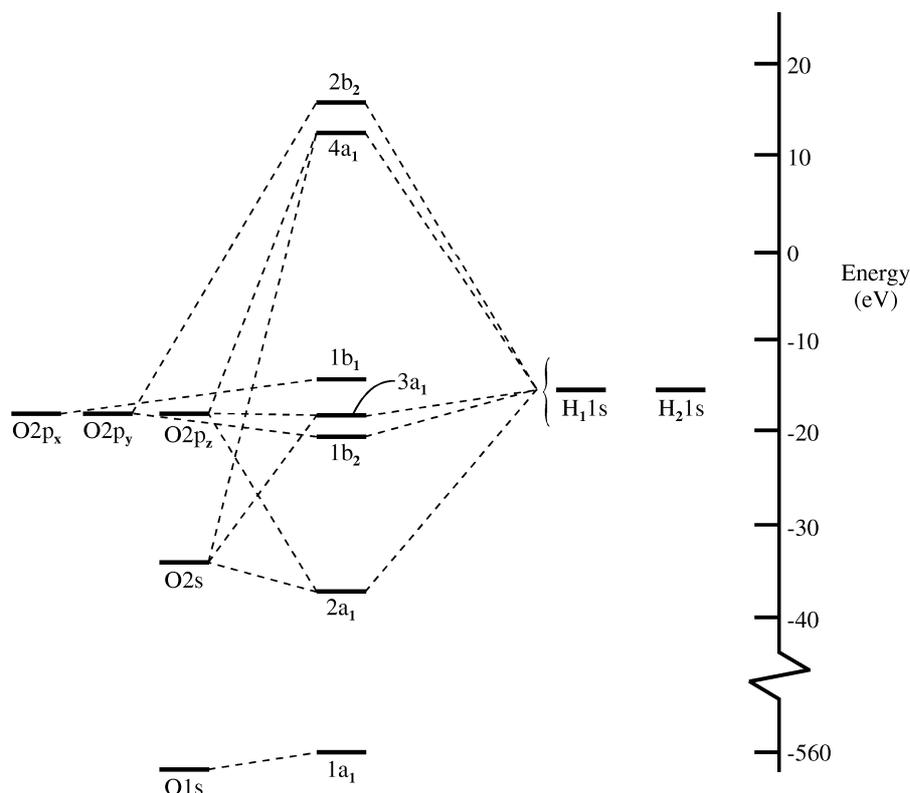
kein Ladungstransfer als Reaktion auf ein erzeugtes Rumpfloch möglich, und so passiert infolge der meist geringen Dielektrizitätskonstante eine Rumpflochabschirmung vorwiegend über Bildladungen im Substrat (siehe z.B. [51]). Bei stark gebundenen Chemisorbaten wie z.B.  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-CO/Ru(001)}$  können durch die starke Kopplung zwischen Metall und Adsorbat Ladungstransferprozesse sehr schnell stattfinden und ein erzeugtes Rumpfloch wird somit praktisch instantan, d.h. auf einer Zeitskala von Bruchteilen von Femtosekunden, durch einen Ladungstransfer vom Metall in ein zuvor unbesetztes Molekülorbital abgeschirmt (siehe z.B. [62] und dort enthaltene Zitiertungen). Das ionisierte, sich entfernende Elektron „erspürt“ somit in diesem Fall ein geringeres effektives (attraktives) elektrisches Feld als in der Gasphase, woraus sich für die Bindungsenergie des entsprechenden Rumpfniveaus ein energetisch abgesenkter Wert ergibt.

Im folgenden wird zunächst auf für das Verständnis sowohl der in diesem Kapitel beschriebenen TOF-Ergebnisse als auch der im nachfolgenden Kapitel behandelten PSD-Resultate relevante Eigenschaften von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  eingegangen. Dazu erfolgt zuerst eine Beschreibung der elektronischen Eigenschaften und des Absorptionsverhaltens von freien Molekülen, bevor die Struktur des Kondensats und die eigentlichen Photoemissionsergebnisse erläutert werden. Durch den Vergleich von Gasphase mit Kondensat sollen Gemeinsamkeiten der beiden Phasen in der Absorption aufgezeigt werden, welche insbesondere für die Desorption von Bedeutung sind. Eine im Hinblick auf die Photonenstimulierte Desorption weitergehende Beschreibung der verschiedenen dissoziativen Anregungszustände erfolgt zu Beginn des nachfolgenden Kapitels.

## 4.1 Eigenschaften der freien Moleküle

### $\text{H}_2\text{O}$

Das freie  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül besitzt  $C_{2v}$ -Symmetrie, hat einen OH-Bindungsabstand von  $0.957 \text{ \AA}$  und einen Winkel zwischen den beiden OH-Bindungen von  $104.5^\circ$  [63]. Die elektronische Konfiguration im Grundzustand ist  $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2 1b_1^2 ({}^1A_1)$ , demnach stellt das  $1b_1$ -Niveau das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) dar. Die Bindung zwischen den Atomen erfolgt über eine Hybridisierung der  $2s^2$ - und  $2p^4$ -Elektronen des Sauerstoffs und der beiden  $1s^1$ -Elektronen des Wasserstoffs, wobei die vier nicht an der Bindung teilnehmenden Elektronen des Sauerstoffs hierbei sogenannte „lone-pairs“ bilden. Die bei der Bindung entstehende Hybridorbitale können näherungsweise durch Linearkombination der Atomorbitale (LCAO) bestimmt werden und sind in Abb. 4.1 dargestellt. Die Abbildung gibt jedoch die „lone-pair“-Charaktere nicht korrekt wider.



**Abb. 4.1:** Molekülorbitalschema von  $\text{H}_2\text{O}$  (aus [64]). Der „lone-pair“-Charakter der Orbitale wird hier nicht korrekt wiedergegeben (siehe Text).

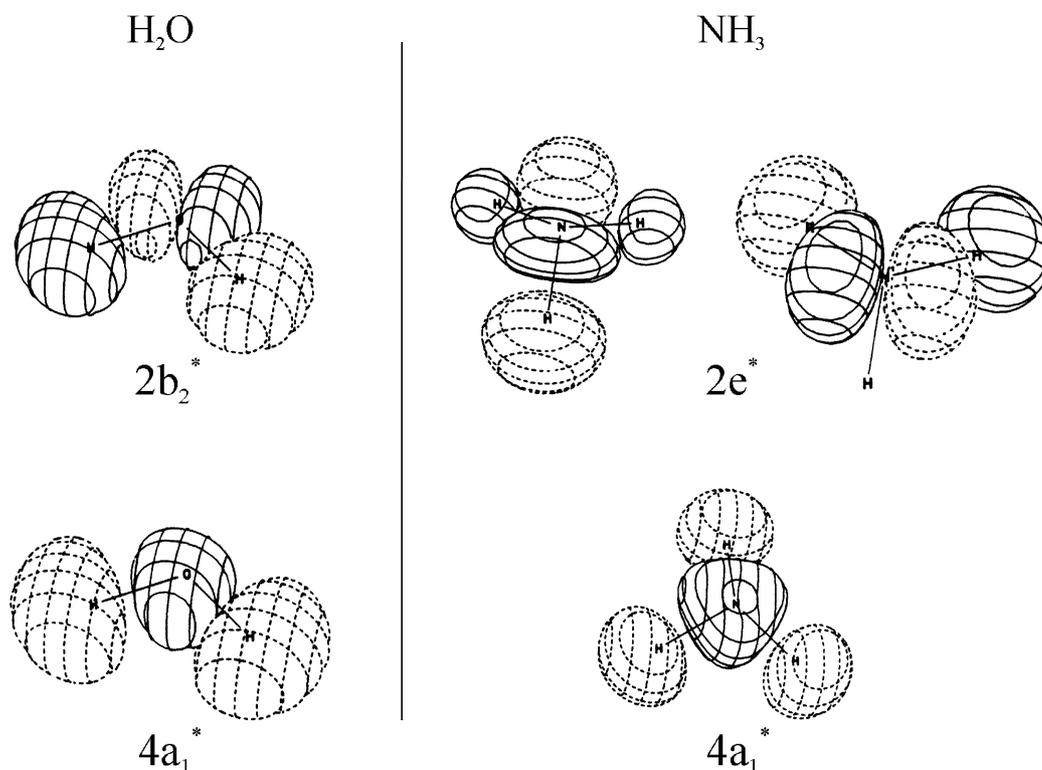
Das  $1b_1$  läßt sich hier klar als nichtbindendes, das  $1b_2$  als bindendes Orbital ausmachen. Zum  $2a_1$  und  $3a_1$  tragen aber sowohl bindende, antibindende, als auch „lone-pair“-Anteile bei, woraus energetisch relativ breite Zustände mit nicht klar definiertem Charakter entstehen, da dieser aufgrund unterschiedlicher Mischungsverhältnisse energieabhängig ist [64, 65]. Der „lone-pair“-Charakter des  $3a_1$  ist verglichen mit dem  $2a_1$  jedoch stärker ausgeprägt, weswegen oft die Beimischung des  $2a_1$  vernachlässigt und das  $1b_1$  bzw. das  $3a_1$  als „lone-pair“-Orbital bezeichnet werden [65]. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO)  $4a_1$  und auch das  $2b_2$  stellen stark antibindende Zustände dar. Beide weisen sowohl  $\sigma^*$ - als auch Rydberg-Charakter auf und sind deswegen auch oft mit  $4a_1/3s$  bzw.  $2b_2/3p$  bezeichnet; für das  $4a_1$  ist der  $\sigma^*$ -Anteil jedoch dominant [66].

### $\text{NH}_3$

$\text{NH}_3$  ist zu  $\text{H}_2\text{O}$  isoelektronisch (10 Elektronen, Neon-Typ), hat eine Grundzustandskonfiguration von  $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 1e^4 (^1A_1)$  und besitzt als freies Molekül  $C_{3v}$ -Symmetrie [66]. Das  $1a_1$ -Molekülorbital wird hierbei im wesentlichen aus  $\text{N}1s$ -Elektronen gebildet und

ist nichtbindend, zum  $2a_1$  hingegen tragen sowohl die  $\text{N}2s$ ,  $\text{N}2p_z$ , als auch die drei  $\text{H}1s$ -Orbitale bei. Die Molekülbindung geschieht vor allem über das  $2a_1$  und die beiden  $1e$ -Orbitale ( $1e_x^2$  bzw.  $1e_y^2$ ), das  $3a_1$  dagegen besteht im wesentlichen aus  $2p_z$ -Elektronen und bildet ein nichtbindendes Valenzorbital, welches analog zum  $\text{H}_2\text{O}$  auch „lone-pair“ genannt wird [67]. Das LUMO wird beim  $\text{NH}_3$  ebenfalls aus einem  $4a_1$ -MO-Orbital mit  $\sigma^*$ -Charakter gebildet, welches im Vergleich mit  $\text{H}_2\text{O}$  eine stärkere Beimischung von Rydbergzuständen besitzt.

In Abb. 4.2 sind die von Jorgensen und Salem [68] berechneten räumlichen Verteilungen der jeweils beiden niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  skizziert. Diese Darstellung gibt zwar die reale Anordnung nicht exakt wieder, da Rydberg-Beimischungen dort nicht berücksichtigt worden sind, dennoch vermittelt diese Näherung eine gute Vorstellung über Symmetrien und Orientierungen dieser Energieniveaus. Das mit  $4a_1$  bezeichnete Orbital besitzt zwar vor allem einen totalsymmetrischen  $4a_1$ -Charakter, jedoch enthält dieser Zustand durch andere Beimischungen und vibronische Anteile auch  $p$ -Charakter, wodurch ein Dipolübergang  $1s \rightarrow 4a_1$  überhaupt erst erlaubt ist.



**Abb. 4.2:** Räumliche Orientierung der beiden LUMOs von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  nach Jorgensen und Salem [68]

### XAS von H<sub>2</sub>O

Ein Photoabsorptionsspektrum von H<sub>2</sub>O in der Gasphase ist in Abb. 4.3 gezeigt (aus [66]). Von den fünf beobachtbaren und mit Buchstaben A–E benannten Strukturen in der Absorption können die beiden energetisch am tiefsten liegenden Peaks A und B bei 534 eV bzw. 536 eV auch in der Theorie gut berechnet werden und entsprechen den bereits genannten Anregungen in die stark antibindenden  $4a_1$ - (LUMO) bzw.  $2b_2$ -Orbitale mit  $3s$  bzw.  $3p$ -Rydbergbeimischungen. Eine eindeutige Zuweisung der Strukturen C–E im Bereich von 537–539 eV ist jedoch nicht möglich, da dort mehrere Rydberg-Zustände mischen. So kann z.B. der noch am deutlichsten ausgeprägte Peak bei 537 eV durch eine Superposition von eng benachbarten  $O1s$ - $3p$ -Zuständen mit  $a_1$ - bzw.  $b_1$ -Komponenten beschrieben werden ( $O1s \rightarrow 3pb_1 + 3pa_1$ ) [66, 69, 70].

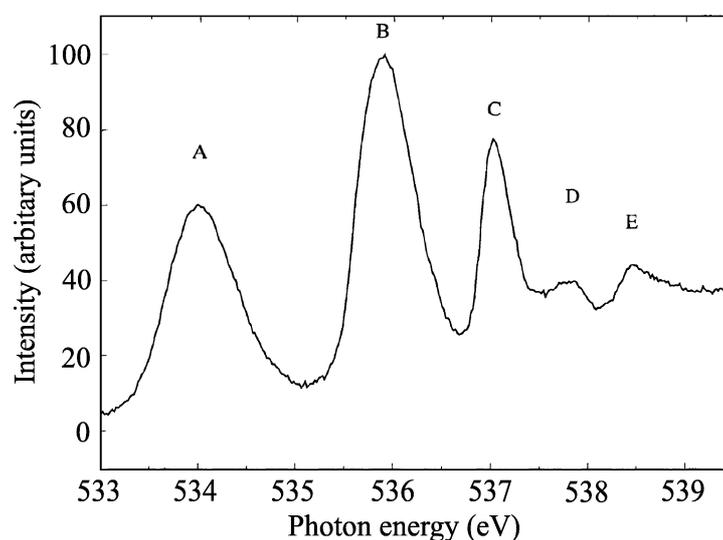


Abb. 4.3: XAS von H<sub>2</sub>O in der Gasphase (aus [66])

### XAS von NH<sub>3</sub>

Das Absorptionsspektrum von NH<sub>3</sub> in der Gasphase ist dem von H<sub>2</sub>O abgesehen von relativen Intensitätsunterschieden der einzelnen Peaks sehr ähnlich (siehe Abb. 4.4). Peak A bei 400.6 eV entspricht hierbei der  $\sigma^*$ -artigen  $4a_1$ -Anregung in das LUMO mit Anteilen von  $3s$ -Rydbergzuständen [66], welche ebenfalls stark antibindend ist und somit auch keine Schwingungsprogression erkennen läßt. Der zweite, in der Absorption dominierende Peak B resultiert aus einer Anregung in das erste unbesetzte Molekülorbital mit  $e$ -Symmetrie ( $2e$ ) und  $3p$ -Rydbergzuständen. Eine exakte Zuweisung der Strukturen C, D und E kann wegen starker Mischungseffekte nicht erfolgen,

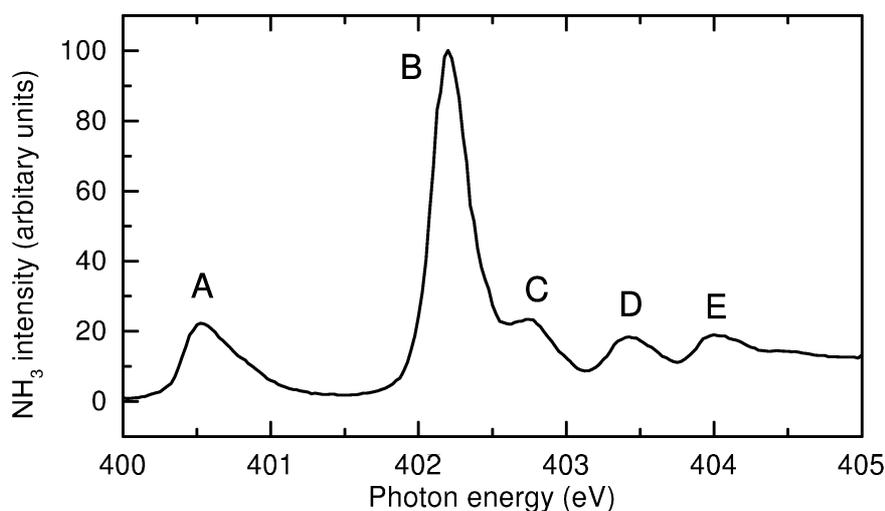


Abb. 4.4: XAS von  $\text{NH}_3$  in der Gasphase (aus [66])

sie entstehen aber im wesentlichen durch  $\text{N } 1s - 3p(a_1), 1s - 4s(a_1)$  und  $1s - 4p(e)$  Rydberganregungen [66].

In beiden oben gezeigten XAS-Spektren sind beim Übergang vom freien Molekül zum kondensierten System sowohl bei den TOF- als auch bei den Photodesorptionsexperimenten die jeweils beiden niedrigsten, mit A und B bezeichneten Resonanzen von besonderer Bedeutung. Im Gegensatz zu den energetisch höher liegenden Strukturen bleiben Peak A und B auch im Adsorbat trotz der dort abgesenkten Ionisationskante immer noch unterhalb der  $1s$ -Schwelle und entsprechen damit einer neutralen Anregung. Die sich im Kondensat oberhalb des Vakuumniveaus befindenden Zustände liegen damit im „multiple shake-up“- bzw. „shake-off“-Regime und können daher nicht mehr aufgelöst werden, sondern erscheinen nur als breite Verteilung (siehe Kapitel 5). Mit der Absenkung der Schwelle geht zwar auch die Verschiebung des Rydberg-Bereichs einher, allerdings sind im Kondensat solche Rydberg-Anregungen praktisch nicht beobachtbar. Möglicherweise werden sie dort wegen der geringen Abstände zu den nächsten Nachbaratomen bzw. -molekülen stark unterdrückt. Die zu Peak A und B korrespondierenden Anregungen  $4a_1$  und  $2b_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw.  $2e$  ( $\text{NH}_3$ ) haben deswegen trotz des in ihre Richtung geshifteten Rydbergbereich einen sehr dominanten molekularen Charakter.

In der Elektronenenergieverteilung von TOF-Experimenten sind diese beiden neutralen Anregungen durch eine deutlich erhöhte Sekundärelektronenausbeute bei den entsprechenden Photonenenergien knapp unterhalb der  $1s$ -Photolinie zu identifizieren (siehe Abschnitt 4.3), wodurch der energetische Abstand zwischen Resonanz und Kontinuum sehr einfach zu bestimmen ist. Für PSD-Experimente sind die beiden Resonanzen vor allem deswegen interessant, da sie keine Vibrationsstruktur und relativ große

Halbwertsbreiten aufweisen, was auf einen repulsiven angeregten Zustand schließen läßt und somit durch die Rumpfanregung einen Bindungsbruch mit nachfolgender Desorption sehr wahrscheinlich macht (siehe Kapitel 5).

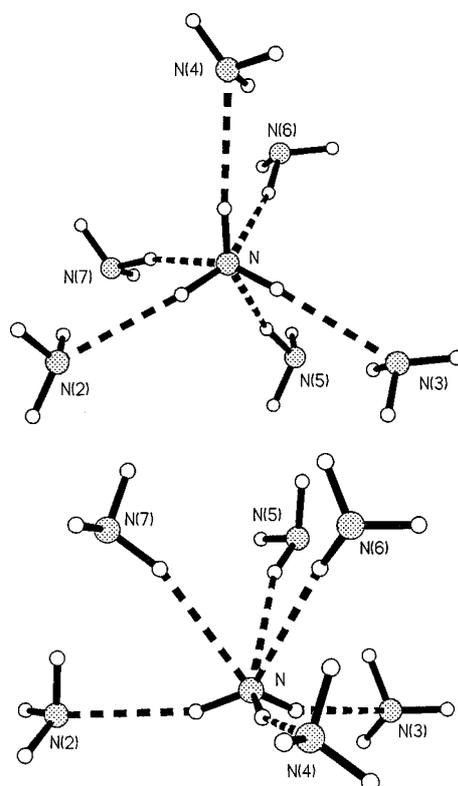
## 4.2 Kondensat: Präparation und Adsorptionsgeometrie

Die  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{NH}_3$ -Kondensate wurden mit der Gasdusche auf die zuvor gereinigte und in den meisten Fällen etwa 20 K kalte Probe dosiert. Lediglich bei  $\text{H}_2\text{O}$  wurde die Probentemperatur teilweise auch beim Dosiervorgang varriert, um den Einfluß der Adsorbatorordnung auf das PSD-Signal zu untersuchen (s.u.). Da beim  $\text{NH}_3$  ein solcher Tempereffekt nicht zu beobachten war, wurde stets nur auf die kalte Probe dosiert und auf einen anschließenden Heizvorgang verzichtet. Die Dosis, und damit die Dicke der Adsorbatschichten, konnte hierbei mit Hilfe einer elektronischen Ventilsteuerung reproduzierbar gewählt werden und betrug typischerweise 10 Lagen. Die Präparation der  $\text{H}_2\text{O}$ -Bilage erfolgte nach dem Dosieren durch gezieltes Wegheizen der Multilagen vor dem TOGMAS. Um strahlungsinduzierte Schäden und Aufladungseffekte in den Adsorbaten zu verhindern, wurde die Probe mit einem kleinen Elektromotor während jeder Messung durch den Lichtstrahl geschoben.

Die bei der Adsorption entstehende Struktur von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  wird im wesentlichen von den sich ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt, deren Stärke zwischen der von van-der-Waals und kovalenten Bindungen liegt [71]. Durch die verschiedene Anzahl von H-Atomen und den somit möglichen Brückenbindungen ergeben sich für die beiden Systeme leicht unterschiedliche Strukturen, welche nicht zuletzt wegen ihrer Bedeutung in der Biophysik und -chemie intensiv mit Röntgenbeugungs- und Neutronenstreuexperimenten untersucht wurden und auf deren Ergebnisse im folgenden zurückgegriffen wird.

### $\text{NH}_3$

Die Struktur eines  $\text{NH}_3$ -Einkristalls ist in Abb. 4.5 schematisch und aus zwei unterschiedlichen Perspektiven dargestellt. Ein  $\text{NH}_3$ -Molekül ist dort gleichzeitig ein dreifacher H-Bindungsdonator und dreifacher H-Bindungsakzeptor, d.h., zum einen gehen die drei H-N-Bindungen mit den „lone-pairs“ von drei benachbarten Molekülen Bindungen ein (H-Donatoren), zum anderen wechselwirken die „lone-pairs“ mit den H-Atomen der nächsten drei Nachbarn (H-Akzeptoren) [72–74]. Durch die Kristallsymmetrie sind aber die Geometrieparameter aller sechs H-Brücken gleichwertig [74].



**Abb. 4.5:** Schema der H-Brückenbindungen im  $\text{NH}_3$ -Einkristall in zwei perspektivischen Darstellungen. Die von den (grauen) Stickstoffatomen N(2), N(3) und N(4) aufgespannte Ebene (unten) ist im oberen Bild um  $90^\circ$  verkippt (aus [74]).

Das in dieser Abbildung 4.5 zentrale Atom N wirkt bezüglich den mit N(2), N(3) und N(4) bezeichneten Atomen als Donator, mit N(5), N(6) und N(7) hingegen wechselwirkt es über seine „lone-pairs“ als Akzeptor. Der intramolekulare Abstand H–N beträgt  $1.01 \text{ \AA}$ , der Brückenabstand  $\text{H} \cdots \text{N}$   $2.40 \text{ \AA}$ , und der Abstand zwischen den einzelnen N–Atomen ( $\text{N} \cdots \text{N}$ )  $3.38 \text{ \AA}$ . Das zentrale Atom N liegt um  $0.468 \text{ \AA}$  oberhalb der von N(2), N(3) und N(4) aufgespannten Ebene und um  $2.494 \text{ \AA}$  unterhalb der von N(5), N(6) und N(7) aufgespannten (s. Abb. 4.5) [74]. Gegenüber dem für eine normale  $sp^3$ -Hybridisierung zu erwartenden H–N–H Bindungswinkel von  $109.5^\circ$  erhält man durch diese Geometrie einen auf etwa  $107^\circ$  zusammengestauchten, und für den Winkel N–H  $\cdots$  N einen Wert von  $161^\circ$  [74].

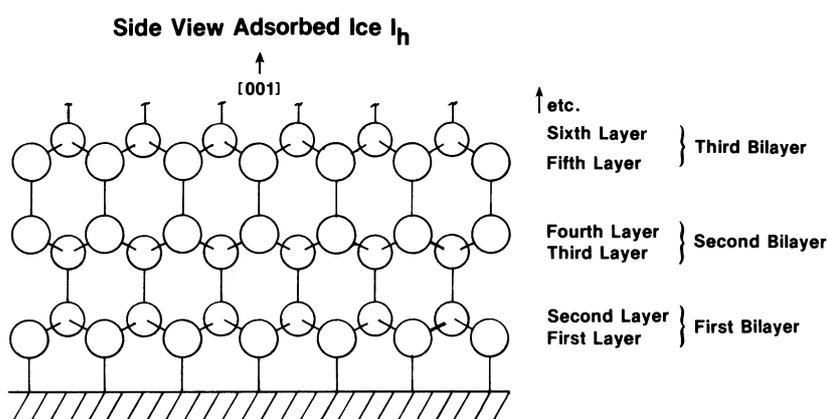
Wie man aus der Abbildung 4.5 entnehmen kann, gibt es an der Kondensatoberfläche zwei verschiedene Arten von  $\text{NH}_3$ -Molekülen: eine Spezies, welche mindestens eine N–H-Bindung nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert hat und eine zweite, bei der alle drei N–H-Bindungen in den Bulk und somit entgegengesetzt zur Detektionsrichtung zeigen. Mit der Annahme, daß an der Oberfläche diese Molekülorientierung

auch trotz des Symmetriebruchs im wesentlichen gleich bleibt und die so „freigebliebenen“ N–H–Gruppen senkrecht aus der Oberflächen ragen, ist somit für den Nachweis von ultraschnellen Neutralen nur die erstere Spezies relevant. Auf diesen Aspekt wird in Abschnitt 5.2 noch genauer eingegangen.

## H<sub>2</sub>O

Im H<sub>2</sub>O–Einkristall geht das O–Atom über seine beiden kovalent gebundenen H–Atome und über zwei weitere, von benachbarten H<sub>2</sub>O–Molekülen stammende H–Atome vier Bindungen in tetraedischer Form ein. Benachbarte Moleküle sind jeweils relativ zueinander verdreht, woraus eine doppelt geknickte, hexagonale Ringstruktur innerhalb einer Molekülschicht entsteht, wie in Abb. 4.6 dargestellt ist [75–78]. Eine volle Monoschicht ist demnach streng genommen eine Bilage mit einem vertikalen Abstand der beiden „Teillagen“ von 0.96 Å [77], bei der der untere Teil über „lone-pairs“ an die Oberfläche gebunden ist, während die etwas höher liegende „Teillage“ ausschließlich über H–Brückenbindungen an die untere Lage bindet und so nicht direkt mit dem Substrat wechselwirkt. Auch bei dickeren Schichten erfolgt die Bindung zwischen den einzelnen „Doppellagen“ ausschließlich über H–Brücken bzw. „lone-pairs“ mit einem typischen Brückenbindungsabstand O··H von 1.75 Å; der Abstand der kovalenten O–H–Bindungen beträgt 1.00 Å [78].

Analog zum NH<sub>3</sub> ragen aus der obersten Lage ebenfalls H–Atome, welche dort keine weiteren Bindungen eingehen können, senkrecht heraus und sind so für die Desorption eine oberflächensensitive Spezies (s.u.).



**Abb. 4.6:** Struktur von H<sub>2</sub>O–Eis (aus [77]). Ein volle Monolage besteht aus zwei Teillagen, welche einen vertikalen Abstand von 0.96 Å besitzen.

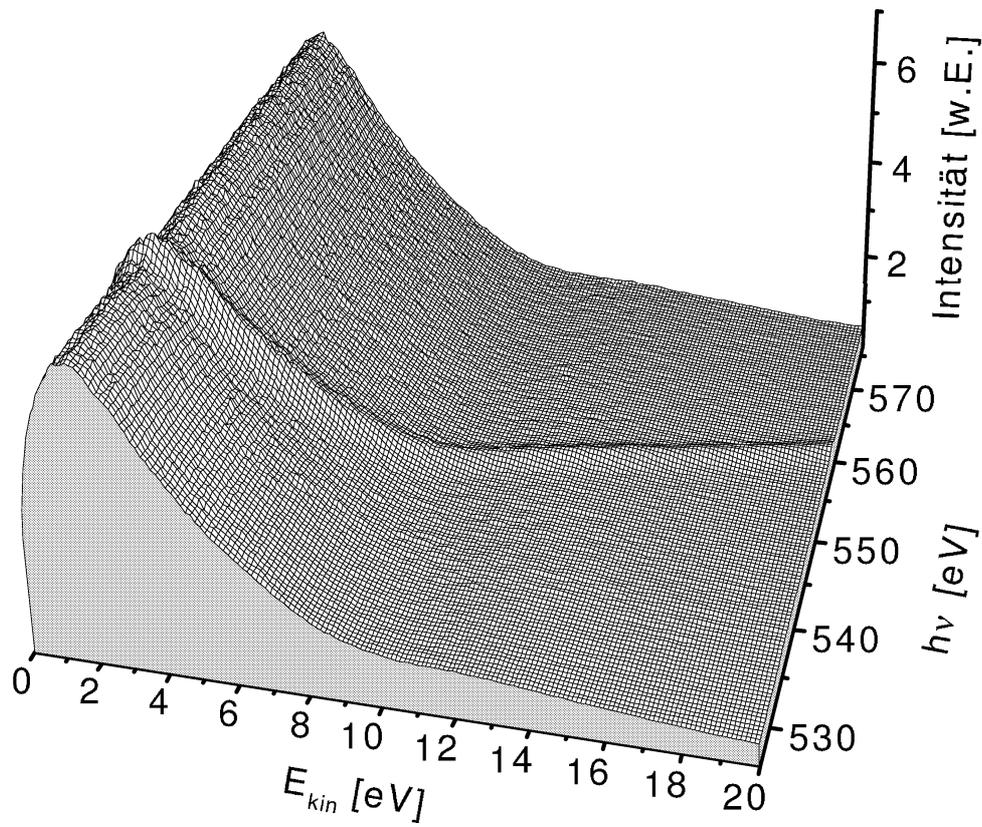
### 4.3 Photoemission von $\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_3$ nach $1s$ -Rumpfanregung

Dieser Abschnitt befaßt sich mit der  $1s$ -Emission im Bereich der O- bzw. N-Kanten von adsorbiertem  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  (gemessen am PM-5 bei BESSY I), woraus das Vakuumniveau des jeweiligen Systems bestimmt und mit den Gasphasendaten verglichen werden kann. Daher ist für eine möglichst exakte Bestimmung der Schwellenenergien eine präzise Energiekalibration des Monochromators die Voraussetzung. Wie in Abschnitt 3.4 bereits angesprochen, erhält man in den TOF-Spektren aus der Steigung der Photoemissionslinien direkt Information über die Linearität der Energieskala des Monochromators und kann diese bei der Datenauswertung ggf. auf die geforderte Steigung von 1 korrigieren. Mit Hilfe der energetischen Positionen von zuvor aufgenommenen  $\pi$ -Resonanzen von kondensiertem CO und  $\text{N}_2$  erfolgte anschließend die Bestimmung der absoluten energetischen Lage der Spektren. Wie bereits in Abschnitt 3.7 beschrieben, sind die  $\text{O}1s$ -Bindungsenergien auf etwa 0.7 eV genau bestimmt. Bei *stabiler* Strahlumgebung während der  $\text{NH}_3$ -Messungen betragen die Schwankungen in der Anregungsenergie zwischen zwei Synchrotron-Injektionen jedoch erfahrungsgemäß nicht mehr als 100 meV, und innerhalb eines Synchrotron-Runs war die Monochromatordrift vernachlässigbar. Der ermittelte Energiewert der  $\text{N}1s$ -Schwelle dürfte daher auf ca. 150 meV genau bestimmt sein.

Auf Grund von Verunreinigungen der optischen Elemente (vor allem mit Kohlenstoff und Sauerstoff) zeigte der Photonenfluß auf die Probe vor allem an der C- und der O-Kante starke Schwankungen und damit Strukturen im TOF-Signal, welche nicht im untersuchten System begründet und daher zu eliminieren waren. Eine Normierung auf den Photonenfluß mit Hilfe eines in den Lichtstrahl eingebrachten, von BESSY bereitgestellten Goldgitters erwies sich jedoch als nicht praktikabel, da dieses ebenfalls mit Kohlenstoff und Sauerstoff stark verschmutzt war. Da die Sekundärelektronenausbeute unmittelbar am Vakuumniveau in guter Näherung unabhängig von der anregenden Photonenenergie ist, wurde aus allen TOF-Spektren jeweils ein Partial Electron Yield der langsamsten Sekundärelektronen (SE) extrahiert und das Spektrum durch diesen Yield dividiert.

#### $\text{O}1s$ -Emission der $\text{H}_2\text{O}$ Multi- und Bilage

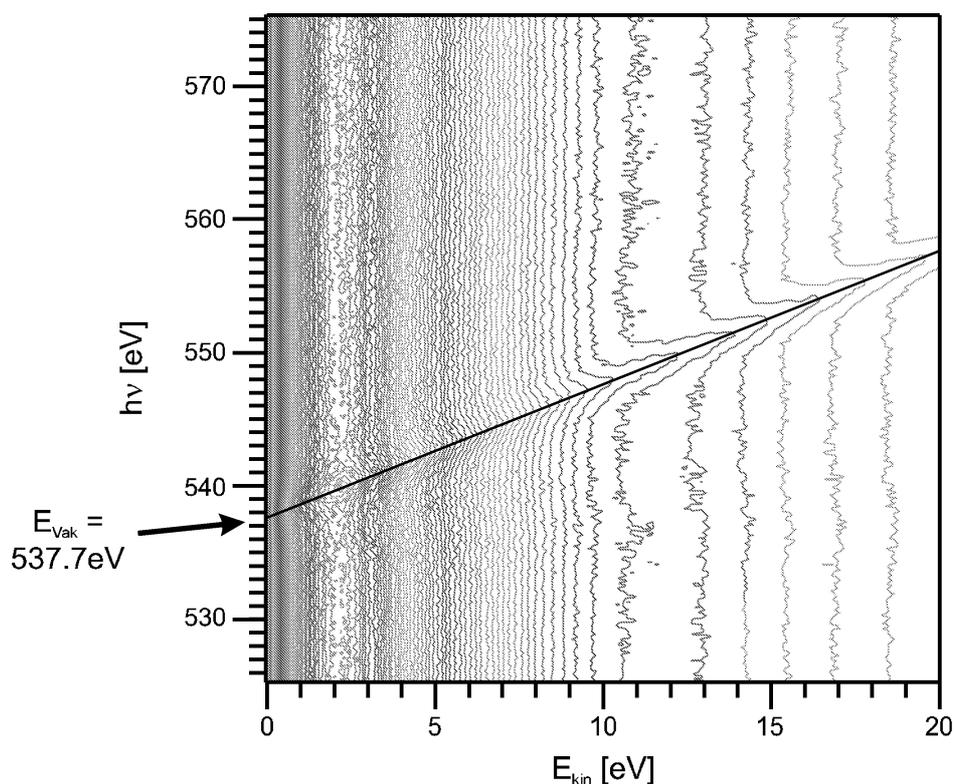
In Abb. 4.7 ist die  $\text{O}1s$ -Schwellenemission in  $A_z$ -Polarisation für kondensiertes  $\text{H}_2\text{O}$  im Energiebereich von 526–576 eV dargestellt. Bei dieser wie auch bei den folgenden Abbildungen sind aus dem jeweiligen Datensatz nur langsame Elektronen mit einer kinetischen Energie von maximal 20 eV extrahiert. Dominierend in diesem Spektrum ist der bereits oben erwähnte SE-Anteil mit dem Maximum bei  $E_{kin} = 2$  eV und einer bis



**Abb. 4.7:** Pseudodreidimensionale Darstellung der Elektronenverteilung von etwa 10 Schichten  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{Ru}(001)$  im Bereich der Sauerstoff K-Kante.  $A_z$ -Polarisation

zu etwa 9 eV langsam abfallenden Verteilung. Bei kinetischen Energien größer als 9 eV ist der SE-Yield nur noch gering und innerhalb des hier gezeigten Energiefensters nahezu konstant. Modulationen in der SE-Verteilung aufgrund von Zustandsdichte- bzw. Bandstruktureffekten, wie es z.B. bei der sauberen Rutheniumoberfläche in Abb. 3.8 zu sehen ist, sind nicht zu erkennen. Beginnend am Vakuumniveau bei 0 eV kinetischer Energie verläuft diagonal durch den Datensatz die  $1s$ -Photolinie des Sauerstoffatoms mit einer Halbwertsbreite von 2.3 eV (FWHM) und – analog zur SE-Verteilung – ebenfalls ohne Zustandsdichtemodulationen.

In diesem pseudodreidimensionalen Spektrum ist ausschließlich die  $1s$ -Emission und die breite SE-Verteilung sichtbar, während neutrale Anregungen knapp unterhalb der Schwelle hier offenbar nicht zu sehen sind. Eine in diesem Bereich liegende, sehr schwache Struktur bei etwa 537 eV ist auf geringe Normierungsfehler zurückzuführen. Wie noch in Abschnitt 5.2 gezeigt wird, sollte gemäß dem Gasphasenspektrum von  $\text{H}_2\text{O}$  im Bereich bis etwa 5 eV unterhalb der  $1s$ -Schwelle die neutralen Anregungen  $1s \rightarrow 4a_1$  bzw.  $1s \rightarrow 2b_2$  zu erwarten und daher bei konstanter Photonenenergie zu sehen sein. Die

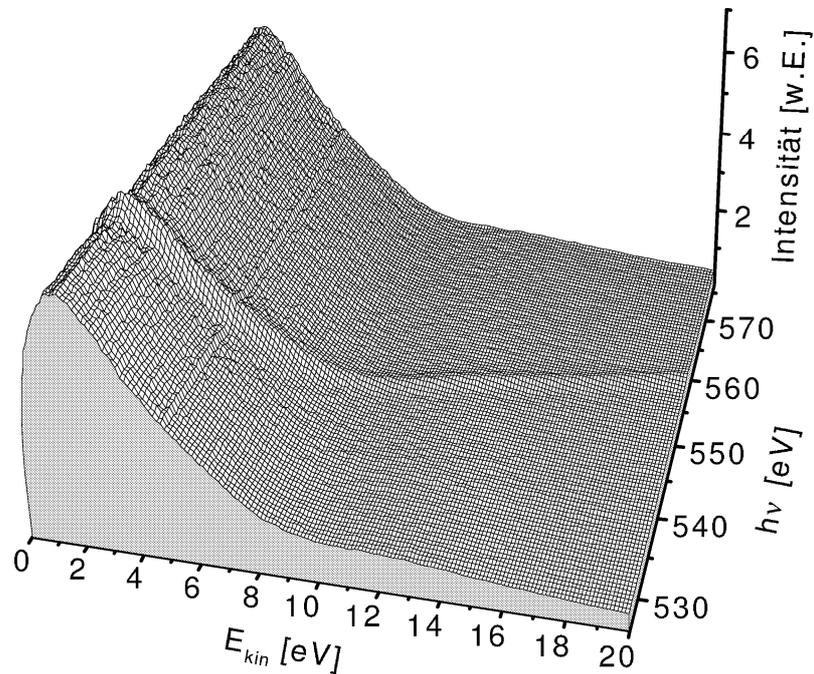


**Abb. 4.8:** Höhenliniendarstellung der Elektronenverteilung von Abb.4.7. Der Schnittpunkt der diagonal verlaufenden Emissionslinie mit der Photonenergieachse definiert das Vakuumniveau bei 537.7 eV.

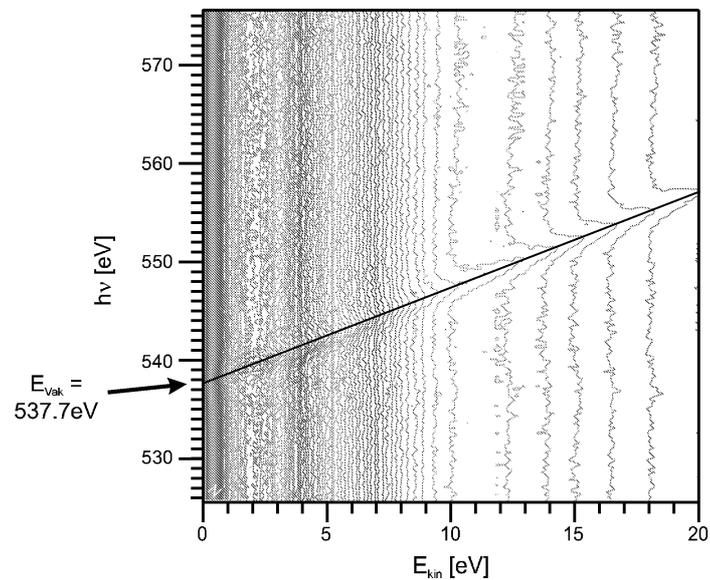
Tatsache, daß hier aber keine neutralen Anteile vorhanden sind, ist vermutlich auf ein messtechnisches Problem zurückzuführen und wird in Abschnitt 4.3 näher erläutert.

Zur genauen Bestimmung der Schwellenenergie ist in Abb. 4.8 der selbe Datensatz in einem Höhenlinienprofil dargestellt, wobei die unterschiedlichen Zählraten durch Graustufen codiert sind. Die Lage des Emissionsmaximums ist mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichnet und definiert am Schnittpunkt mit der Photonenenergieachse ( $E_{kin} = 0$ ) die  $O1s$ -Bindungsenergie des kondensierten Systems bezüglich Vakuumniveau bei  $h\nu = 537.7$  eV, gegenüber 539.9 eV in der Gasphase [79].

Abbildung 4.9 zeigt für das selbe System den  $O1s$ -Schwellenbereich in  $A_{xy}$ -Polarisation. Da in dieser Polarisation weniger Spektren gemessen und aufaddiert wurden, erscheint dieser Datensatz mit leicht geringerem Signal-Rausch-Verhältnis, das relative Intensitätsverhältnis zwischen der Emissionslinie und der SE-Verteilung ist jedoch mit dem der  $A_z$ -Polarisation identisch. Für die  $O1s$ -Schwelle ergibt sich hieraus ebenfalls ein Wert von 537.7 eV (siehe Höhenliniendarstellung in Abb. 4.10).

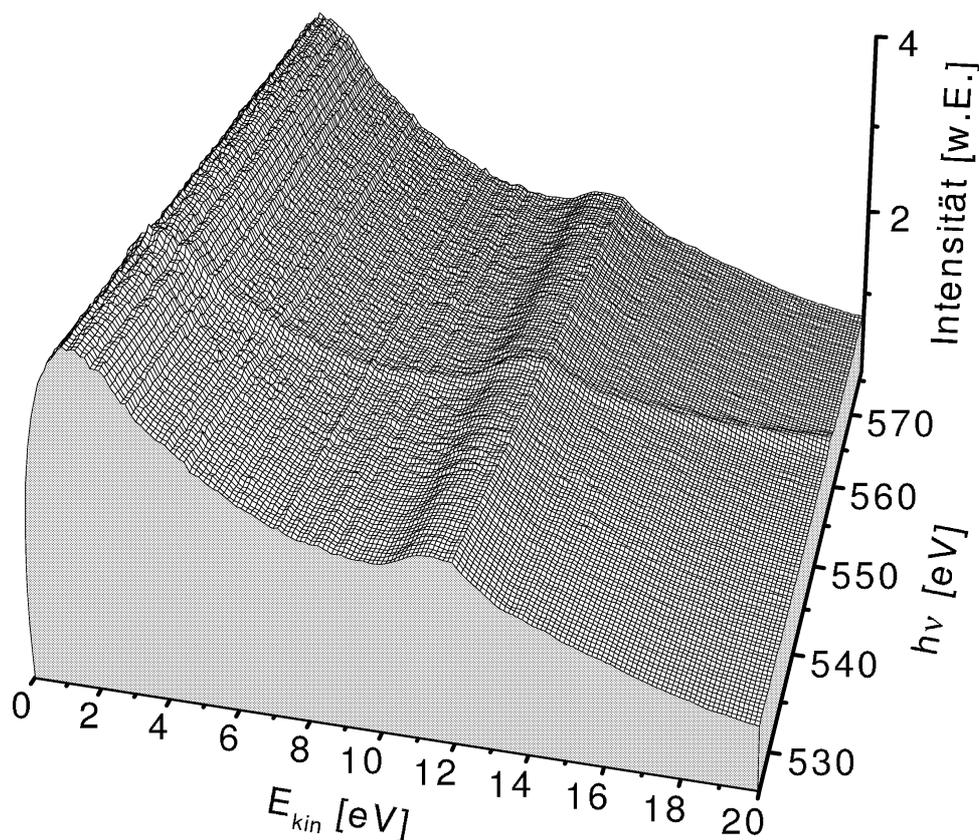


**Abb. 4.9:** Elektronen-Energieverteilung von etwa 10 Lagen  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{Ru}(001)$  bei Anregung im Bereich der Sauerstoff K-Kante.  $A_{xy}$ -Polarisation.

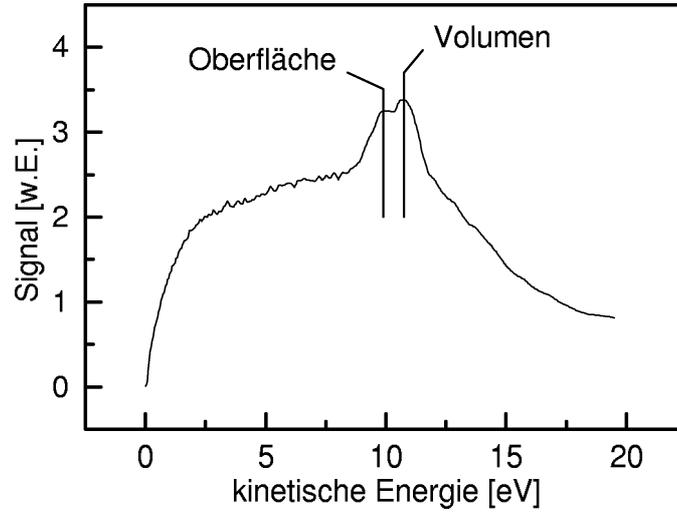


**Abb. 4.10:** Höhenliniendarstellung der Elektronenverteilung von Abb. 4.9. Die Emission ist in dieser Meßgeometrie ebenfalls gut sichtbar und schneidet die Vakuumkante auch bei 537.7 eV.

Analog zur Multilage ist in Abb. 4.11 die Elektronenverteilung für die Bilage (d.h. die volle Monolage) in  $A_z$ -Polarisation dargestellt. Wie der Vergleich mit einem SE-Spektrum der sauberen Ruthenium-Oberfläche (Abb. 4.12) zeigt, ist bei der Bilage der Einfluß des Substrats in Form des Volumen-Endzustandseffekts noch deutlich sichtbar, der Oberflächen-Endzustand ist aber durch die  $\text{H}_2\text{O}$ -Adsorption stark unterdrückt. Des weiteren ist der Volumen-Endzustand im Vergleich mit der sauberen Ru-Oberfläche um  $0.8\text{ eV}$  zu einer höheren kinetischen Energie ( $E_{kin} = 11.8\text{ eV}$ ) verschoben, was durch eine um  $0.8\text{ eV}$  verminderte Austrittsarbeit des Substrats infolge der Adsorption verstanden werden kann [80]. Da die kinetische Energie der Sekundärelektronen hier immer relativ zum Vakuumniveau vermessen wird und dieses aber durch eine geringere Austrittsarbeit zu kleineren Energien verschoben ist, erscheint die Emission aus dem Bereich hoher unbesetzter Zustandsdichte (DOS) des Rutheniums bei einer um den selben Betrag angehobenen kinetischen Energie.



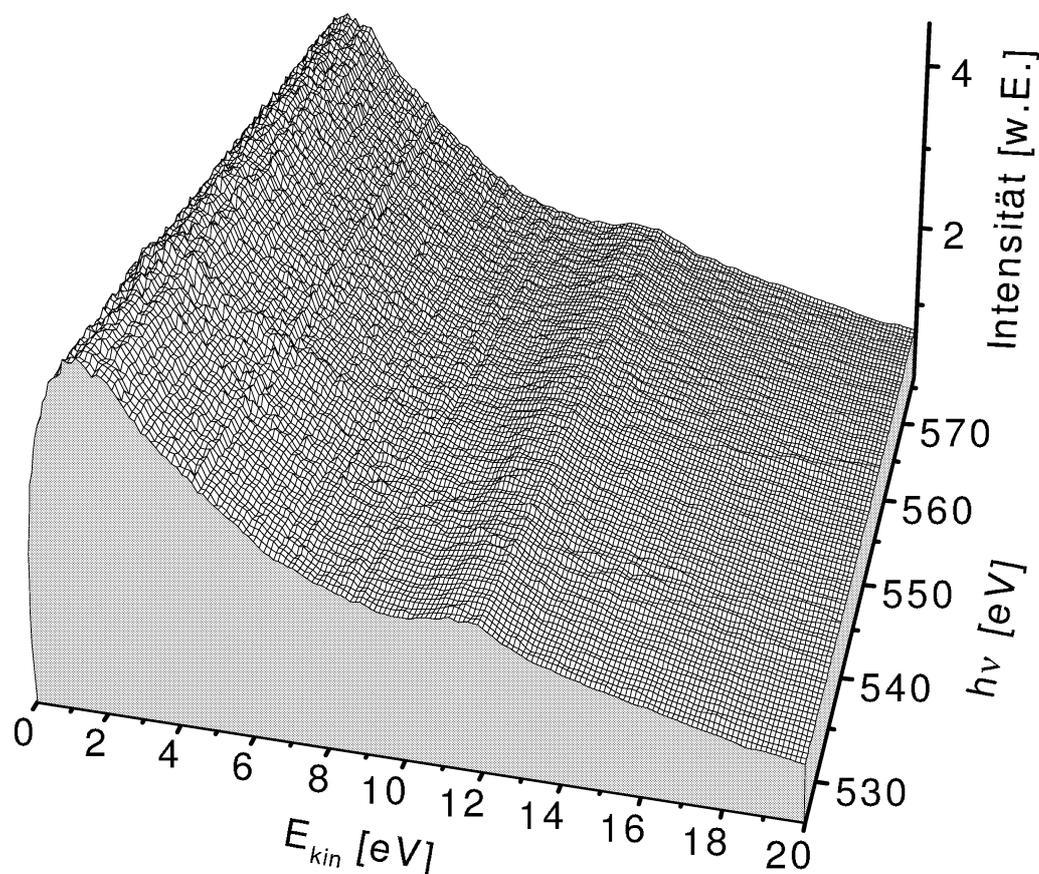
**Abb. 4.11:** Pseudodreidimensionale Elektronen-Energieverteilung einer Bilage  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{Ru}(001)$  im Bereich der  $1s$ -Emission. Anregung in  $A_z$ -Polarisation



**Abb. 4.12:** SE–Yield der sauberen Ru–Oberfläche. Neben der kontinuierlichen Verteilung sind zwei Anteile von einem unbesetzten Oberflächenzustand und von hoher unbesetzter Zustandsdichte (DOS, Density Of States) im Volumen vorhanden [53].

Mit Steigung 1 verläuft die O1s–Emission wiederum schräg durch den Datensatz und markiert die Bindungsenergie bezüglich Vakuumniveau bei 537.2 eV, d.h. 0.5 eV niedriger als beim Kondensat (Höhenliniendarstellung nicht gezeigt).

Bei genauer Betrachtung der optischen Auswahlregeln sollte in  $A_z$ –Polarisation die Intensität der O1s–Linie maximal sein, da das Sauerstoff–Rumpforbital  $s$ –Charakter und das anregende Licht  $p$ –Charakter besitzt, weswegen die Detektion parallel zur Oberflächennormalen der Ausbreitungsrichtung der auslaufenden  $p$ –Welle des Photoelektrons entspricht. In  $A_{xy}$ –Polarisation hingegen ist der  $\vec{E}$ –Vektor parallel zur Oberfläche und damit aber senkrecht zur Detektionsrichtung orientiert, wodurch die Photoemission hier nicht zu beobachten sein dürfte [81]. Wie die beiden Abbildungen 4.11 und 4.13 zeigen, ist diese Forderung für die Bilage sehr gut erfüllt: die O1s–Emission dominiert in  $A_z$ –Polarisation und ist in  $A_{xy}$  bis auf einen äußerst geringen Anteil praktisch nicht mehr sichtbar. Dieser Anteil beruht im wesentlichen auf zwei Artefakten: zum einen ist das anregende Synchrotron–Licht nicht zu 100% polarisiert, zum anderen werden durch die zwischen Probe und TOF–Eintrittsgitter angelegte Absaugspannung  $U_{\text{Effektiv}}$  sämtliche von der Probenoberfläche emittierten *langsamen* Schwellenelektronen in das TOF–Innere beschleunigt. Der akzeptierte Raumwinkel des Detektors beträgt für den kinetischen Energiebereich von 0 bis etwa 4 eV [82] daher  $2\pi$  und so können auch in  $A_{xy}$ –Geometrie langsame Elektronen nachgewiesen werden, deren Emission ursprünglich parallel zur Oberfläche ( $\vec{k}_\perp = 0$ ) erfolgte.



**Abb. 4.13:** Pseudodreidimensionale Elektronen-Energieverteilung einer Bilage  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $\text{Ru}(001)$  im Bereich der  $1s$ -Emission in  $A_{xy}$ -Polarisation. Bei der verwendeten Polarisation und Detektionsrichtung ist die Emission in dieser Anordnung praktisch nicht beobachtbar (siehe Text).

Im Gegensatz dazu ist beim Kondensat keine Polarisationsabhängigkeit in der Emission erkennbar, die Zählrate und die relativen Intensitäten sind vielmehr im Rahmen der Meßgenauigkeit unabhängig von der angewendeten Geometrie (siehe Abb. 4.7 und Abb. 4.9). Ein hierzu ähnliches Verhalten wurde bereits bei Neon-Multilagen beobachtet. Dort ist ebenfalls im Bereich der  $\text{Ne}1s$ - bzw.  $2s$ -Schwelle die Emission in sowohl in  $A_z$  als auch in  $A_{xy}$ -Polarisation mit vergleichbaren Intensitäten beobachtbar [51, 82], bei höheren Überschußenergien von einigen hundert Elektronenvolt hingegen erfüllt das System die geforderte Polarisationsabhängigkeit [83]. Die Ursache hierfür ist vermutlich in Streuprozessen in der Multilage zu suchen. Beim Durchgang eines freigesetzten Photoelektrons durch die Kondensat-Matrix kann die ursprüngliche Emissionsrichtung durch elastische Streuprozesse mit Impulsübertrag auf einen reziproken Gittervektor und/oder durch Streuprozesse an Defekten geändert werden *ohne* dabei einen Einfluß auf die kinetische Energie zu bewirken. Ähnlich dazu sind auch quasi-elastische Streu-

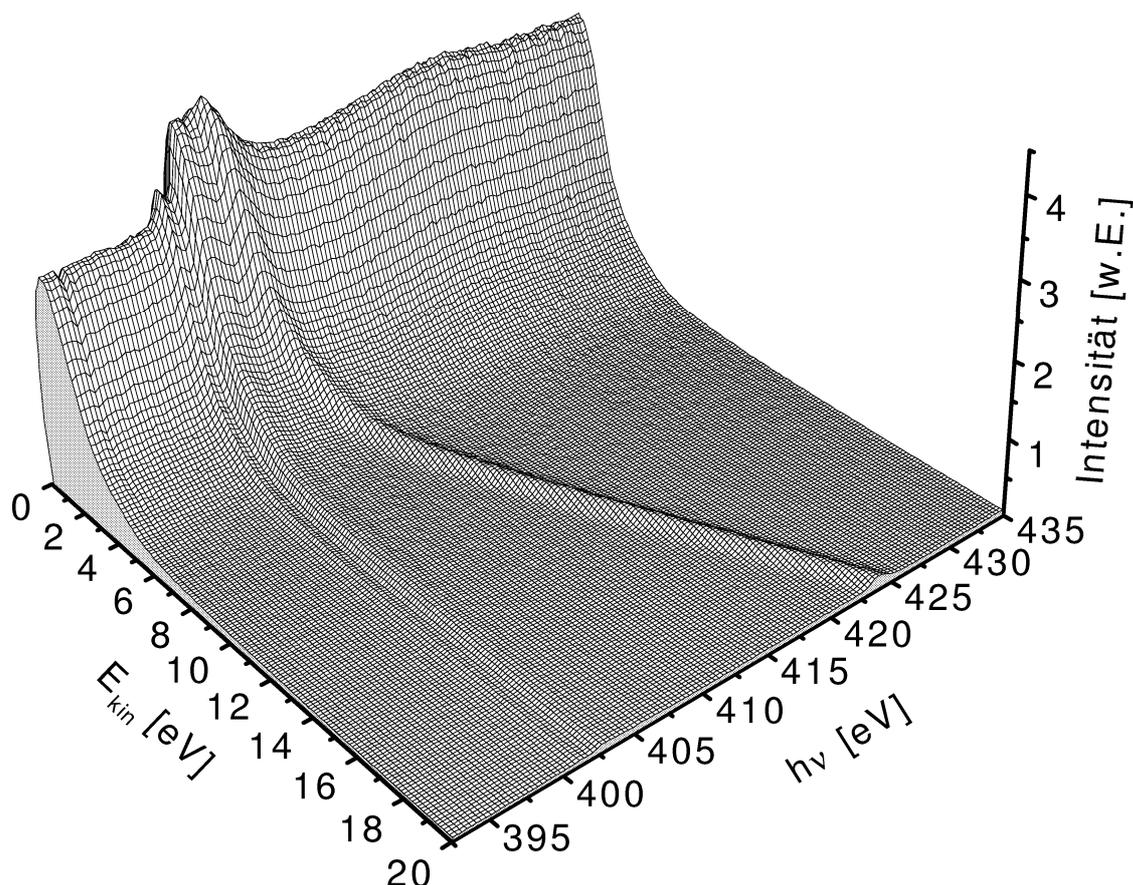
prozesse denkbar, welche sowohl einen großen Impulsübertrag, als auch zusätzlich einen sehr geringen Energieübertrag durch die Erzeugung eines Phonons aufweisen, und mit dem TOF-Spektrometer nicht von den vollkommen elastisch gestreuten Elektronen getrennt werden können. Bei Neon beispielsweise liegen diese Energieverluste im Bereich von etwa 5 meV (siehe z.B. [84] und darin enthaltene Zitierungen). Eine Untersuchung der schwelennahen Emission in Abhängigkeit von der Kondensatorordnung könnte evtl. mehr Informationen über derartige Streuprozesse liefern.

Bei wesentlich größeren kinetischen Überschußenergien von einigen hundert eV, wie z.B. bei XPS-Experimenten, nimmt die Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen im Vergleich zur Schwellenemission stark ab und die Systeme zeigen damit die „gewohnte“ Polarisationsabhängigkeit in der Photoemission [83].

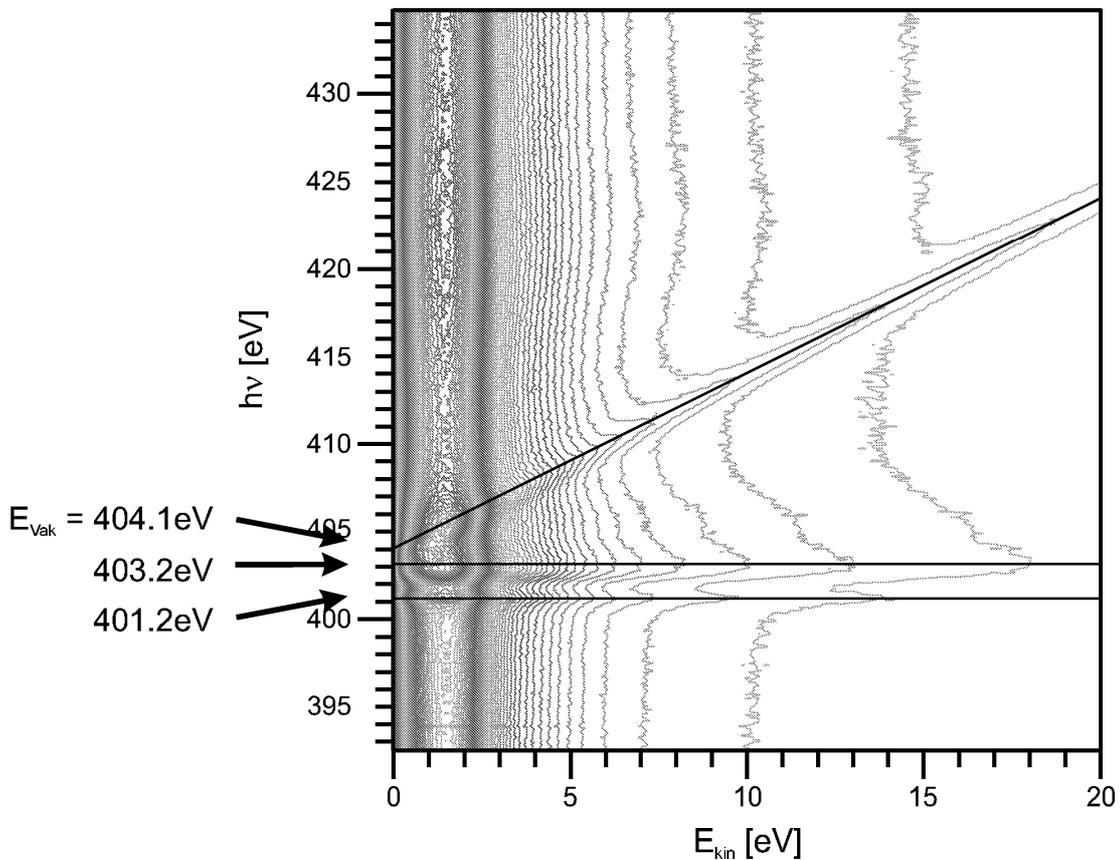
### N1s-Emission von $\text{NH}_3$ Multilagen

Analog zum vorhergehenden Abschnitt sind in Abb. 4.14 und Abb. 4.15 eine Elektronenenergieverteilung von etwa 10 Lagen  $\text{NH}_3$  in einer pseudo-dreidimensionalen und einer Höhenliniendarstellung im Photonenenergiebereich von 392 eV bis 435 eV gezeigt. Das Maximum der Sekundärelektronenverteilung liegt hier bei  $E_{kin} = 1.5$  eV und ist im Vergleich mit  $\text{H}_2\text{O}$  um 0.5 eV zu kleineren kinetischen Energien verschoben. Zudem ist diese Verteilung energetisch relativ schmal und fällt bereits zu kinetischen Energien von 4 eV stark ab.

Die diagonal verlaufende N1s-Photolinie besitzt eine Halbwertsbreite von 1.3 eV (FWHM) und zeigt eine Bindungsenergie bezüglich Vakuumniveau für dieses System gemäß der Höhenliniendarstellung (Abb. 4.15) von 404.1 eV, was gegenüber dem Gasphasenwert von 405.52 eV [85,86] eine Absenkung um 1.4 eV bedeutet und mit PIES-



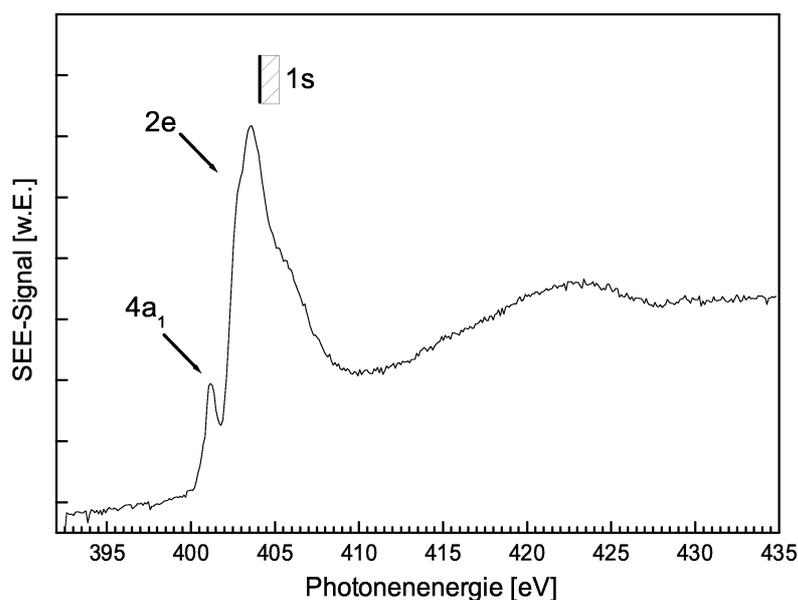
**Abb. 4.14:** Pseudodreidimensionale Elektronen-Energieverteilung einer Multilage  $\text{NH}_3$  im Bereich der N1s-Emission in  $A_z$ -Polarisation. Neben der diagonal verlaufenden Photolinie sind hier bei einer Photonenenergie von etwa 401 und 403 eV neutrale Molekulanregungen zu erkennen.



**Abb. 4.15:** Höhenliniendarstellung der Elektronen-Energieverteilung von Abb. 4.14. Die N1s-Schwelle liegt hier bei 404.1 eV, die neutrale  $4a_1$ -Anregung 2.9 eV unterhalb des Vakuumniveaus.

Ergebnissen [87] (Penning Ionization Electron Spectroscopy) gut übereinstimmt. Unterhalb der Schwelle sind die beiden neutralen Anregungen ( $1s \rightarrow 4a_1$ ) und ( $1s \rightarrow 2e$ ) bei Photonenenergien von 401.2 eV bzw. 403.2 eV klar zu erkennen, welche durch den nachfolgenden Rumpflochzerfall Elektronen mit einer sehr breiten kinetischen Energieverteilung von maximal etwa 370 eV [88] bis zu den in Abb. 4.14 gezeigten sehr langsamen Sekundärelektronen freisetzen und somit in diesem kinetischen Energiefenster auftauchen.

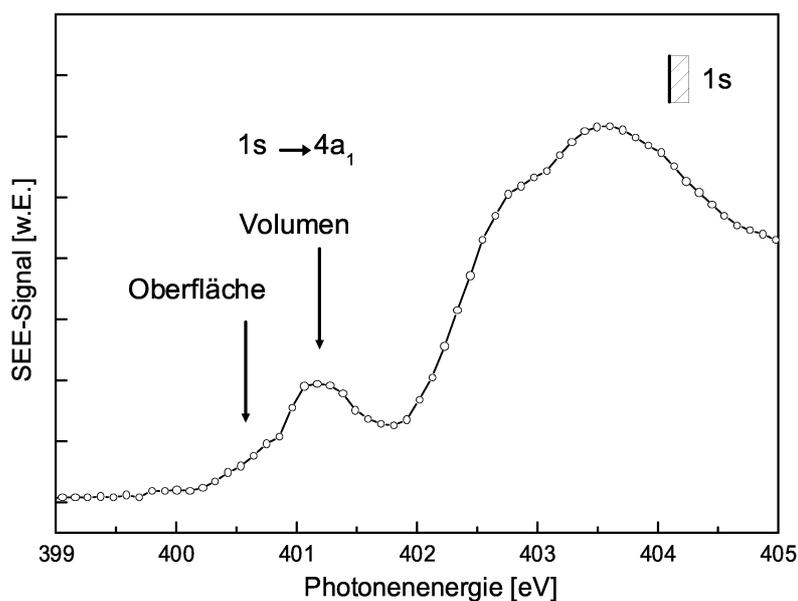
In Abb. 4.16 ist ein Schnitt durch diese Verteilung entlang der Photonenenergieachse am Vakuumniveau gezeigt, welcher den selben spektralen Verlauf wie der Auger-Yield (AEY) bzw. PEY aufweist [89]. Die  $4a_1$ -Anregung bei 401.2 eV ist hier deutlich als Resonanz zu sehen, ein Peak der „reinen“  $2e$ -Anregung hingegen existiert auf Grund der starken Beimischung von Rydbergzuständen in diesem Bereich nicht [66]. Vielmehr ist im Bereich unter- und oberhalb der Schwelle durch diese Beimischung und aufgrund von Shake-up-Prozessen oberhalb der Schwelle nur eine breite Verteilung zu sehen.



**Abb. 4.16:** Schnitt durch die Sekundärelektronenverteilung im Bereich der Vakuumkante. Die neutralen Molekülresonanzen unterhalb der Ionisationsschwelle (404.1 eV) sind deutlich zu sehen.

Eine weitere, breite Struktur in der SE-Verteilung mit dem Maximum etwa 14 eV oberhalb der Schwelle ist hier im Kondensat wesentlich stärker ausgeprägt als in der Gasphase [86, 89] und hat ihre Ursache ebenfalls in einer komplexen Mischung aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Shake-up-Satelliten [86] und in einer  $\sigma^*$  (N-H) shape-Resonanz [90].

In Abb. 4.17 ist für dasselbe Spektrum der Photonenenergiebereich von 399–405 eV vergrößert dargestellt. An der  $4a_1$ -Resonanz sind hier deutlich zwei Anteile zu sehen, welche mit Hilfe von  $\text{H}^+$ -Desorptionmessungen den jeweiligen Anregungen an Volumen- bzw. Oberflächenmolekülen zuzuordnen sind [91] und auf die in Abschnitt 5.2 noch näher eingegangen wird. Der Oberflächenanteil bei 400.7 eV ist gegenüber dem Bulk-Anteil bei 401.2 eV um 0.5 eV rotverschoben, was in sehr guter Übereinstimmung mit früheren Resultaten [91, 92] ist. Eine analoge Separation in Oberflächen- und Volumenanteil der nächsthöhergelegenen ( $1s \rightarrow 2e$ )-Molekülanregung bei 402.45 eV bzw. 402.8 eV gemäß Scheuerer [91] ist jedoch durch die starke Rydberg-Beimischung nur schwer auszumachen.



**Abb. 4.17:** Schnitt durch die Sekundärelektronenverteilung im Bereich der Vakuumkante. Bei der  $4a_1$ -Anregung sind der Oberflächen- und Bulk-Beitrag energetisch getrennt.

### Zusammenfassung

In Tabelle 4.1 sind die ermittelten Werte der jeweiligen  $1s$ -Schwellenenergien und die Gasphasenwerte noch einmal zusammengefasst. Im Gegensatz zum freien Molekül kann in den Kondensaten das erzeugte  $1s$ -Rumpfloch durch Polarisationsladungen abgeschirmt werden, woraus eine Absenkung der Ionisierungsenergie resultiert. Diese adsorptionsbedingte Reduzierung beträgt relativ zum Gasphasenwert 1.4 eV für NH<sub>3</sub> bzw. 2.2 eV für die H<sub>2</sub>O-Multilage. Der letztere Wert ist jedoch aufgrund der bereits in Abschnitt 3.7 beschriebenen Strahlageninstabilitäten bei BESSY I vermutlich stark fehlerbehaftet. Die O $1s$ -Ionisierungsenergie der H<sub>2</sub>O-Bilage ist gegenüber der Multilage um weitere 0.5 eV zu kleineren Bindungsenergien hin verschoben. Dies kann durch einen stärkeren Einfluß des Substrats auf das Adsorbat verstanden werden, wie auch der noch sichtbare Ru-Endzustandseffekt zeigt. Das erzeugte Rumpfloch kann in der Bilage mit der unmittelbaren Nachbarschaft des Metallsubstrats durch Polarisationsabschirmung im Substrat effektiver abgeschirmt werden, weswegen das emittierte Elektron bei einer geringeren Bindungsenergie im Vergleich zur Multilage erscheint. Vermutlich ist jedoch der ermittelte O $1s$ -Wert für die Bilage etwas zu groß, wie der Vergleich mit den Absorptionsmessungen im folgenden Kapitel zeigt.

Gegenüber der Adsorption von H<sub>2</sub>O auf Ru(001) ist die Veränderung der Proben-Austrittsarbeit bei der Präparation von kondensiertem NH<sub>3</sub> bemerkenswert. Während bei H<sub>2</sub>O-Multilagen  $\Phi_{Probe}$  um 1.7 eV gegenüber dem sauberem Ruthenium verringert

	$\text{NH}_3$ -Multilage	$\text{H}_2\text{O}$ -Multilage	$\text{H}_2\text{O}$ -Bilage
$1s^{-1}$	404.1 eV	537.7 eV	537.2 eV
Gasphase	405.52 eV	539.9 eV	539.9 eV
$\Delta E$	1.42 eV	2.2 eV	2.7 eV

**Tab. 4.1:** Zusammenstellung der gemessenen  $1s$ -Kontinuumswerte an der N- bzw. O-Kante der untersuchten Adsorbatsysteme. Die Gasphasendaten wurden der Literatur [85] für  $\text{NH}_3$  und [79] für  $\text{H}_2\text{O}$  entnommen.

wird, erniedrigt sich die Austrittsarbeit durch das  $\text{NH}_3$ -Kondensat um 2.7 eV, wodurch sich als Absolutwert von  $\Phi_{Probe}$  ein Wert von 2.8 eV gegenüber 5.5 eV der sauberen Ruthenium-Oberfläche [51] ergibt. Für das  $\text{NH}_3$ -Kondensat entspricht die Austrittsarbeit einer Wellenlänge von etwa 440 nm und kann deswegen bereits mit sichtbarem Licht überwunden werden. Dies konnte sehr einfach überprüft werden, indem man bei geschlossenem Beamlineventil die Dunkelzählrate des TOF-Detektors bei und aus- und eingeschalteter Kammerbeleuchtung (Halogenlampe) maß und einen drastischen, mit dem Bunch des Synchrotron unkorrelierten Signalanstieg bei eingeschalteter Beleuchtung verzeichnete. Bei allen  $\text{NH}_3$ -Messungen wurden daher die Fensterflansche abgedunkelt und die Kammerbeleuchtung ausgeschaltet.

Vergleicht man die SE-Verteilungen der beiden  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{NH}_3$ -Kondensate, so sind beim  $\text{NH}_3$  sowohl die  $\text{N}1s$ -Emission oberhalb des Vakuumniveaus als auch die neutralen Anregungen unterhalb  $E_{Vak}$  deutlich zu erkennen, während beim  $\text{H}_2\text{O}$  ausschließlich die Photoemission nachweisbar ist. Wie sich erst nach den beiden Meßzeiten herausstellte, liegt die Ursache hierfür vermutlich in nicht ausreichend dick präparierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Kondensatschichten, bedingt durch die angewendete Präparationstechnik. Bei dieser muß das  $\text{H}_2\text{O}$ -Gas vom Reservoir mit Dosierventil aus über dünne Metallschläuche und -kapillaren bis zu einem (Glas-) Microchannelplate geführt werden, bevor es durch dieses in die Präparationskammer gelangen kann. Wie jedoch festgestellt wurde, lagert sich dabei aber offensichtlich ein Großteil der Teilchen bereits im (ausgeheizten!) Gasdosiersystem an den Innenwänden der Metallschläuche an und steht für den eigentlichen Bedampfungsvorgang daher nicht mehr zu Verfügung.

Aus der noch vorhandenen Intensität der Ruthenium  $3p$ - und  $3d$ -Bandemission in den TOF-Rohspektren läßt sich daher eine reale  $\text{H}_2\text{O}$ -Kondensatdicke von etwa 5 Lagen abschätzen, wodurch im Vergleich mit  $\text{NH}_3$  der Auger-Yield wesentlich vermindert und an den neutralen Anregungen in der SE-Verteilung praktisch nicht beobachtbar ist. Mit Hilfe einer derzeit sich im Bau befindlichen Molekularstrahlquelle lassen sich in Zukunft derartige Präparationsprobleme umgehen.

# Kapitel 5

## PSD von $\text{NH}_3$ und $\text{H}_2\text{O}$ nach elektronischer Rumpfanregung

Nach der Ionisationskantenbestimmung wird in diesem Kapitel die neutrale Desorption von  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{NH}_3$ -Kondensaten durch elektronische Rumpfanregung untersucht, wobei hier die  $\text{H}^0$ -Desorption im Mittelpunkt des Interesses steht. Dazu werden an den beiden Systemen die O- bzw. N-1s-Rumpfelektronen in die jeweils niedrigstmöglichen Molekülorbitale (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) optisch angeregt und die Desorptionsprodukte nachgewiesen. Diese gebundenen Anregungen unterhalb des Vakuumniveaus und die damit initiierte H-Desorption sind dabei hinsichtlich der ultraschnellen Dissoziation (UFD), also dem Bindungsbruch bereits während der Rumpflochlebensdauer, von besonderem Interesse und schon seit vielen Jahren sowohl in der Gasphase als auch im Kondensat intensiv untersucht worden (siehe z.B. [89, 93–95] und darin enthaltene Zitate). Die Arbeiten konzentrierten sich dabei aber nahezu ausschließlich auf die ionischen Fragmente bzw. Moleküle und versuchten daraus über höchst unterschiedliche Meßergebnisse und Modelle Rückschlüsse auf die Ausbeute von neutralen  $\text{H}^0$ -Atomen zu ziehen.

So wird in der Gasphase aus einer im Vergleich zur Gesamtionenausbeute (TIY, total ion yield) verminderten  $\text{H}^+$ -Emission bei der  $[\text{O}1s]4a_1$ -Anregung auf verstärkte  $\text{H}^0$ -Produktion geschlossen [79]. An der Oberfläche hingegen zeigt die  $\text{H}^+$ -Ausbeute an dieser Resonanz eine starke Überhöhung, weswegen dort der angeregte Zustand als stark repulsiv angenommen und als Folge dessen eine mögliche  $\text{H}^0$ -Desorption mit ultraschnellen Anteilen vermutet wurde [94–96]. Auger-Elektronen-Photo-Ionen-Koinzidenz-Experimente (AEPICO) scheinen diese Modellvorstellung zu unterstützen [97]. Der Versuch der Beschreibung ein und desselben physikalischen Mechanismus' mit Hilfe zweier völlig konträrer experimenteller Befunde durch indirekte Schlüsse ist jedoch unbefriedigend und bedarf weiterer eingehender Untersuchungen.

Ein Ziel in der vorliegenden Arbeit war daher, bei den Systemen H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> mit Hilfe des weiterentwickelten, nun wesentlich empfindlicheren TOGMAS diese desorbierten Neutralen (falls überhaupt vorhanden) erstmals *direkt* nachzuweisen, um eine fundierte Aussage über Neutralendesorption und UFD-Prozesse an der Oberfläche machen und den Gasphasenmessungen gegenüberstellen zu können.

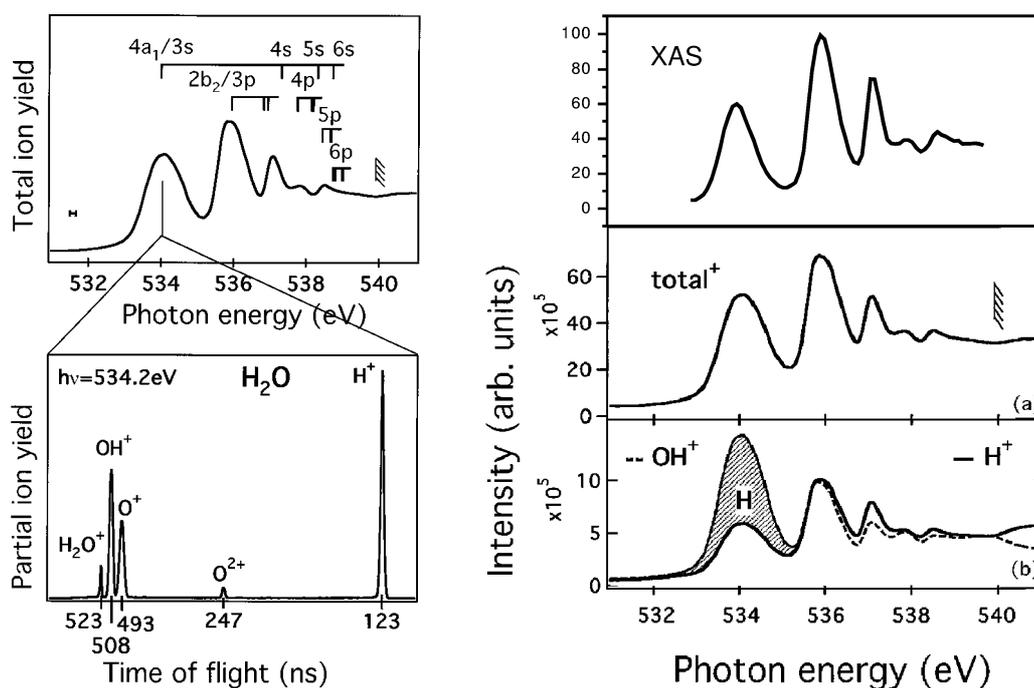
Wie bereits in Kapitel 4 angekündigt, wird im folgenden zuerst die Dissoziation freier NH<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Moleküle nach einer Rumpfanregung detailliert vorgestellt und anschließend mit den Prozessen im Kondensat verglichen. Die Messungen hierfür wurden an der Beamline BW-3 im HASYLAB am DESY (Hamburg) durchgeführt, welche keine Energiedrifts infolge Strahlageninstabilitäten o.ä. aufwies.

## 5.1 Photoabsorption und Dissoziation der freien Moleküle

### 5.1.1 H<sub>2</sub>O

In Abbildung 5.1 ist rechts die bereits in Abschnitt 4.1 gezeigte Photoabsorption (oben) [66] und der von M. Piancastelli bestimmte Total Ion Yield (TIY, Mitte) [79] von H<sub>2</sub>O in der Gasphase im Bereich der O1s-Kante gezeigt. Die nach elektronischer Anregung entstandenen Ionen wurden darüber hinaus mit Hilfe einer Flugstrecke massensepariert (Abbildungen links), wodurch der spektrale Verlauf der einzelnen Ionensignale zugänglich wird. Der TIY entspricht der Summation über alle bei einer bestimmten Photonenenergie nachweisbaren Ionenarten und weist einen zur Photoabsorption (XAS) nahezu identischen Verlauf auf. Dies bedeutet, daß die über dissoziative Zustände in der Anregung und/oder im Endzustand freigesetzten Ionen die Majoritätsspezies bei diesen Resonanzen darstellen, wie es auch für die Gasphase auf Grund der geringen Teilchendichte und damit des nicht möglichen Landungstransfers zu erwarten ist. (Die Produktion von doppelt geladenen Ionen ist zwar prinzipiell ebenso möglich [79], spielt jedoch zumindest in dem hier gezeigten schwelennahen Bereich eine nur untergeordnete Rolle.) Geringe Abweichungen des TIY vom XAS können hingegen ein Indiz für Dissoziation in neutrale Fragmente sein (s.u.).

Wie bereits in Abschnitt 4.1 kurz erwähnt, zeigen die 4a<sub>1</sub>- und 2b<sub>2</sub>-Resonanz beide keine klar erkennbare Vibrationsstruktur und besitzen relativ große Halbwertsbreiten (FWHM) von 0.9 eV (4a<sub>1</sub>) bzw. 0.75 eV (2b<sub>2</sub>). Zwar könnte dies durch Franck-Condon-Übergänge mit energetisch sehr nahe beieinanderliegenden Schwingungsaufspaltungen erklärt werden, wodurch nur die Einhüllende dieser Anregungen beobachtbar ist. Wahrscheinlicher ist aber vielmehr ein sehr repulsiver Charakter des angeregten Zustandes [66], da in der (Z+1)-Näherung ein rumpfangeregtes H<sub>2</sub>O-Molekül einem nicht

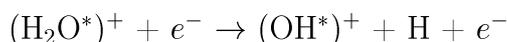


**Abb. 5.1:** Ionenyield [79] und XAS [66] von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Gasphase. Der Total Ion Yield entsteht durch die Addition aller ionischen Anteile in den time-of-flight-Spektren (links).  $\text{H}^0$ -Desorption (rechts, schraffiert) wird an der  $4a_1$ -Resonanz bei 534 eV vermutet, da das  $\text{H}^+$ -Signal relativ zum Total Yield und  $\text{OH}^+$ -Yield vermindert ist [79].

stabilen  $\text{FH}_2$  entspricht. Ein einfach geladenes  $\text{FH}_2^+$  und auch ein neutrales  $\text{FH}_2$  mit Rydbergcharakter können zwar durchaus stabil oder zumindest metastabil sein, jedoch wurde von Schirmer et al. abgeschätzt, daß bei  $\text{H}_2\text{O}$  eine  $4a_1$ -Anregung von der Energiebilanz her gesehen zu einer Fragmentation führen sollte [66]. Der ultraschnelle Bindungsbruch findet daher bei dieser Anregung mit großer Wahrscheinlichkeit statt. Zum Nachweis solcher Prozesse wurden von M. Piancastelli die Absolutwerte der  $\text{OH}^+$ - und der  $\text{H}^+$ -Signale ermittelt und verglichen (siehe Abb. 5.1 rechts unten). Nach Normierung der Ionenyields auf den Wert im Bereich der  $1s$ -Schwelle (540 eV) ergab sich für die  $\text{H}^+$ -Ausbeute (dicke, durchgezogene Linie) an der  $4a_1$ -Resonanz im Vergleich zu  $\text{OH}^+$  (Bild rechts unten, dünne gestrichelte Linie) ein wesentlich geringerer Anteil, an der  $2b_2$ -Resonanz war er jedoch nahezu identisch. Da der  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Yield bei dieser Resonanz zu vernachlässigen ist (siehe Abb. 5.1 links) muß somit die Differenz zwischen  $\text{OH}^+$  und  $\text{H}^+$  in Form von neutralem  $\text{H}^0$  aus der Reaktion hervorgehen. Ein direkter Nachweis des dissoziierten  $\text{H}^0$  ist jedoch u.a. aufgrund der geringen Zählraten in der Gasphase äußerst schwierig und wurde bisher nicht realisiert.

Erklärt wird der im Vergleich mit dem TIY stark verminderte  $\text{H}^+$ -Yield an der  $4a_1$ -Resonanz mit zwei möglichen, konkurrierenden Prozessen. Zum einen besteht dort

aufgrund der bereits genannten stark repulsiven Potentialverhältnisse die Möglichkeit der Ultraschnellen Dissoziation, welche in den zugehörigen Auger-Zerfallsspektren zwar beobachtbar sein müßte, den Autoren von [79] allerdings aus experimentellen Gründen nicht zugänglich war. Der zweite Prozeß ist ein Spectatorübergang in einen  $2h1e$ -Endzustand, der aber unterhalb der Ionisationsschwelle von H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> liegt [79]. Bei einer Anregung an der  $4a_1$ -Resonanz kann daher die nach dem Spectatorzerfall noch am O-Atom lokalisierte Anregung nicht durch die Emission eines weiteren Elektrons relaxieren. Mit relativ großer Wahrscheinlichkeit kann dieser metastabile Zustand dann gemäß



die H<sup>0</sup>-Desorption ermöglichen. Bei einer  $2b_2$ -Anregung hingegen liegt der Endzustand nach dem Spectatorzerfall über der H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>-Ionisationsschwelle, wodurch der oben genannte Kanal zwar ebenso zugänglich ist, der metastabile Zustand aber weiter zerfallen kann in einfach geladene Ionenpaare. Es tritt dadurch nahezu ausschließlich H<sup>+</sup>-Desorption auf, welche den selben spektralen Verlauf wie die Absorption zeigt [79].

### 5.1.2 NH<sub>3</sub>

Von Ammoniak in der Gasphase existieren Dissoziationsdaten gemäß obiger präziser Ioneyield-Analyse zwar leider nicht, jedoch läßt sich auf Grund der elektronischen Gemeinsamkeiten beider Moleküle, der berechneten Potentialverhältnisse und der XAS-Spektren ein ähnliches Resultat vermuten. Darüber hinaus zeigen die H<sup>+</sup>-Yields des Kondensat sowohl bei H<sub>2</sub>O als auch bei NH<sub>3</sub> die gleichen charakteristischen Merkmale (s.u.), was auf ein und denselben Desorptionsmechanismus schließen läßt [91,95].

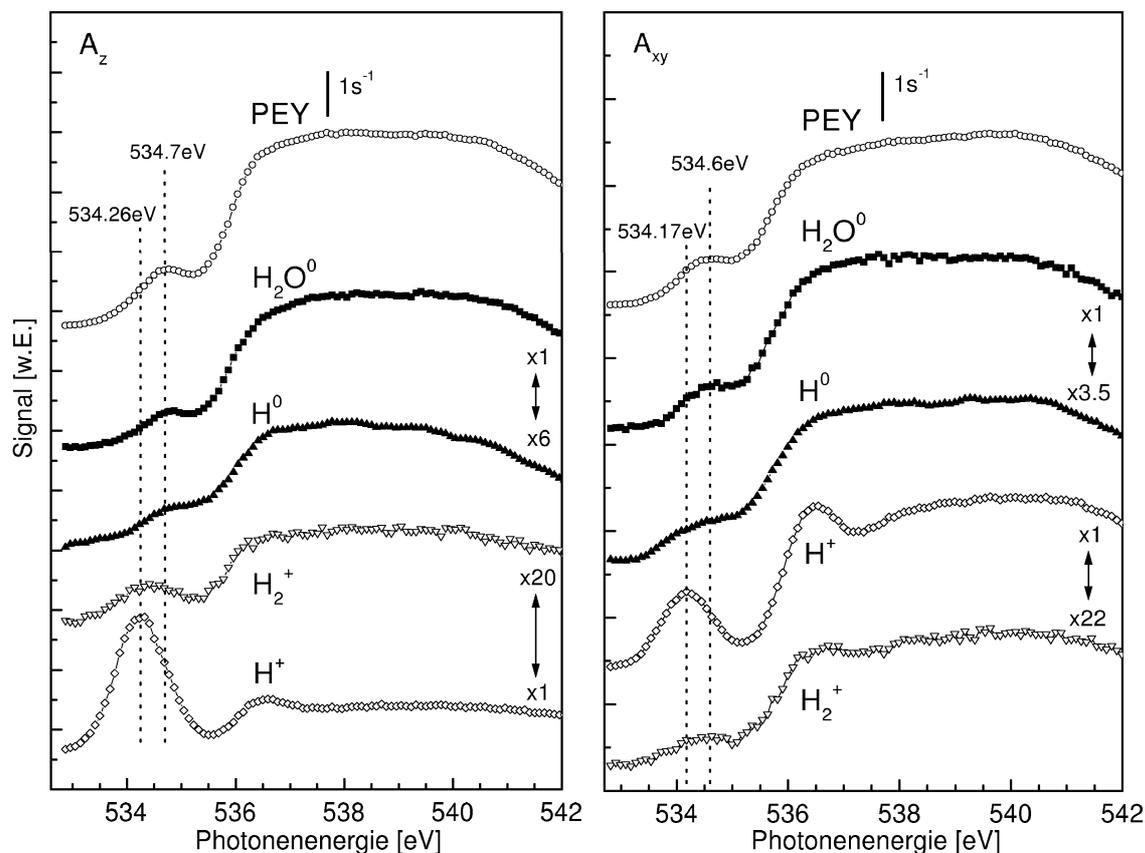
Sowohl bei adsorbiertem H<sub>2</sub>O als auch NH<sub>3</sub> erscheint somit jeweils die ( $1s \rightarrow 4a_1$ )-Anregung bezüglich der (neutralen) H<sup>0</sup>-Desorption besonders interessant, da sie einen sehr repulsiven Charakter besitzt und gerade bei diesem Molekültyp (X-H) mit einem leichten Bindungspartner den Bindungsbruch noch im primär angeregten Zustand zumindest wahrscheinlich macht.

## 5.2 Neutrale PSD von H<sub>2</sub>O- und NH<sub>3</sub>-Kondensaten

In Abb. 5.2 und 5.3 sind für kondensiertes H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> die Desorptionsspektren im NEXAFS-Bereich für jeweils beide Polarisierungen dargestellt. Für jede Geometrie sind dabei sowohl der Partial Electron Yield (PEY) als Maß für die Photoabsorption, die neutrale Molekül- bzw. Fragmentdesorption, und die ionischen Anteile übereinander gezeichnet. Aufgrund unterschiedlicher Meßmethoden und Nachweisempfindlichkeiten können die Signalgrößen der ionischen Anteile nicht mit den Neutralen in Relation gesetzt werden, die am jeweils rechten Rand eines Bildes angegebenen Skalierungsfaktoren beziehen sich daher immer nur jeweils auf die geladenen bzw. ungeladenen Spezies.

Die markante Desorption von H<sup>+</sup>-Ionen wurde bereits in früheren Arbeiten intensiv untersucht und stimmt mit den hier präsentierten Daten sehr gut überein (siehe z.B. [91, 95]). Demnach lassen sich bei der (1s → 4a<sub>1</sub>)-Anregung im Bereich 534 eV (H<sub>2</sub>O) bzw. 402 eV (NH<sub>3</sub>) ein Oberflächenanteil und ein relativ dazu blauverschobener Volumenanteil getrennt beobachten. Das Maximum im H<sup>+</sup>-Yield entspricht dabei der Desorption von der Kondensatoberfläche, weswegen dieser Anteil auch als „echter“ Photodesorptionspeak bezeichnet wird [95] und im volumendominierenden Absorptionssignal (PEY) entsprechend gering gewichtet ist. Gemäß den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Adsorptionsgeometrien stammt diese ionische Desorption aus dem Bruch der nahezu senkrecht aus der Oberfläche ragenden O-H-Bindungen (siehe auch Abb. 4.6) und zeigt bei beiden Kondensaten eine leichte Polarisationsabhängigkeit der energetischen Lage des Maximums in der Anregungsenergie. Hervorgerufen wird diese Energieshift durch unterschiedlich orientierte Moleküle an der Oberfläche (H-Donator/H-Akzeptor) und damit verbunden reduzierte Molekülsymmetrien, welche je nach Polarisierung verschieden mit dem  $\vec{E}$ -Vektor koppeln können und so unterschiedlich herausprojiziert werden. Während bei H<sub>2</sub>O der H<sup>+</sup>-Peak in A<sub>xy</sub> nur marginal zu kleinerer Energie verschoben ist, findet diese Shift bei NH<sub>3</sub> mit 100 meV deutlicher und in die entgegengesetzte Richtung statt und ist auch im PEY gut sichtbar. Eine detaillierte Diskussion dieser Shifts kann z.B. Ref. [91] entnommen werden.

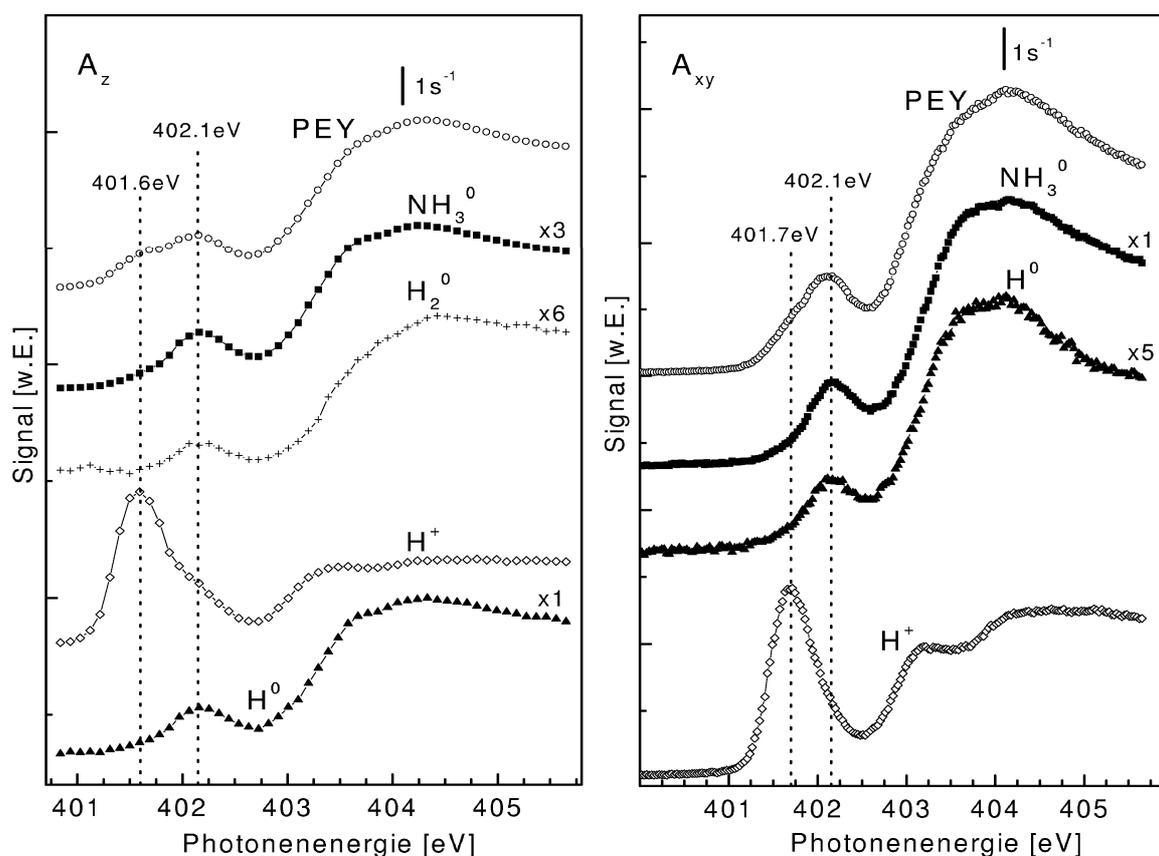
Ähnlich zum H<sup>+</sup>-Yield ist im H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Signal bei H<sub>2</sub>O ebenso eine selektive Signalüberhöhung bei 534.2 eV zu erkennen. Dies könnte zum einem durch einen pick-up-Mechanismus hervorgerufen werden, bei dem aus tieferen Kondensatschichten stammende H<sup>+</sup>-Ionen ein weiteres H-Atom einfangen und zusammen desorbieren, oder durch einen direkten Photoprozeß. In der Gasphase ist der H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Peak an der 2b<sub>2</sub>-Resonanz um 450 meV gegenüber der Absorption zu höherer Energie verschoben und zeigt zudem eine leichte Schulter, weswegen hier eine Vibrationsanregung mit (v<sub>0</sub> → v<sub>2</sub>)-Übergang vermutet wird [79]. Bei dieser symmetrischen *Scissoring*-



**Abb. 5.2:** Photoabsorption (PEY), neutrale und ionische Desorption von etwa 10 Schichten  $\text{H}_2\text{O}$  in  $A_z$ - und  $A_{xy}$ -Polarisation im Bereich der  $O1s$ -Kante. Die gepunkteten Linien markieren die Oberflächen- bzw. Volumen-Anteile der  $4a_1$ -Resonanz.

Schwingungsmoden könnten sich dann die beiden H-Atome stark annähern und eine Verbindung zum geladenen Wasserstoffmolekül eingehen. Die Autoren von [79] geben hierzu jedoch keine quantitative Abschätzung an. Obwohl die energetische Position des Peaks für einen Prozeß an der Kondensatoberfläche sprechen würde, ist hiergegen jedoch einzuwenden, daß in einem solchen Fall keine Desorptionsrichtung senkrecht zur Oberfläche zu erwarten wäre. Da bei den infrage kommenden (Oberflächen-) Molekülen eine OH-Bindung senkrecht aus dem Kondensat herausragt, geht das zweite H-Atom eine Brückenbindung mit einem Nachbarmolekül ein. Die Emission nach einer symmetrischen *Scissoring*-Schwingung kann dann nur in einem Winkel erfolgen, der etwa der Molekül-Symmetrieachse entspricht und wäre demnach mit dem Detektor nicht nachweisbar. Wahrscheinlicher ist daher eher ein pick-up-Prozeß.

Zusätzlich zur  $4a_1$ -Resonanz sind in den ionischen Signalen bei beiden Kondensaten die nächsthöheren Molekülanregungen ( $2b_2$  bzw.  $2e$ ) in Form der resonanten Überhöhungen bei 536.5 eV bzw. 403.5 eV zu erkennen, welche symmetriebedingt in



**Abb. 5.3:** Photoabsorption (PEY), neutrale und ionische Desorption von etwa 10 Lagen NH<sub>3</sub> in A<sub>z</sub>- und A<sub>xy</sub>-Polarisation im Bereich der N1s-Kante.

A<sub>xy</sub>-Polarisation stärker vorhanden sind und die repulsiven Anteile in den aus Molekül- und Rydbergcharakter stark gemischten Niveaus markieren.

Im Gegensatz zu den anfangs diskutierten Erwartungen aus Gasphasenergebnissen und den Ionenspektren zeigen die PSD-Signale der neutralen Moleküle und Fragmente jedoch keinerlei resonanzartige Überhöhungen im Bereich der 4a<sub>1</sub>-Anregungen, bei denen ursprünglich UFD-Prozesse und damit (neutrale) H<sup>0</sup>-Desorption vermutet wurden. Sowohl bei H<sub>2</sub>O als auch bei NH<sub>3</sub> folgen sowohl das H<sup>0</sup>- als auch das neutrale Molekülsignal dem Verlauf der Photoabsorption und zeigen keine oberflächenspezifischen Anteile. Die Signale lassen damit im wesentlichen die 4a<sub>1</sub>-Resonanz an der energetischen Position des bulk-Wertes und ein breites, durch XESD [95] hervorgehobenes, über die 1s-Schwelle reichendes Maximum, erkennen. In den Abb. 5.4 und 5.5 sind die Bereiche der 4a<sub>1</sub> für beide Systeme vergrößert dargestellt. Eine resonante Überhöhung im Bereich des Oberflächenzustandes ist dort in keiner Geometrie festzustellen. Bei H<sub>2</sub>O ist zwar ein relativ zum PEY größeres H<sup>0</sup>-Signal bei etwa 535 eV in A<sub>z</sub>-Polarisation zu sehen, jedoch entspricht dies einem Photonenenergiewert, der der

bulk-Anregung entspricht oder sogar tendenziell noch etwas höher liegt. Der spektrale Verlauf des H<sup>0</sup>-Yields bei NH<sub>3</sub> entspricht in  $A_{xy}$ -Polarisation exakt dem PEY, in  $A_z$  ist der Oberflächenzustand nur im PEY auszumachen und zeigt sowohl im neutralen Fragment- als auch Molekülsignal ebenfalls kein Pendant.

Anzumerken ist hier, daß die Elektronenausbeute (PEY) Oberflächen- und Volumenanteile beinhaltet, unterschiedlich gewichtet je nach kinetischer Energie und damit Ausdringtiefe. Für die Neutralen ist die Ausdringtiefe aber sicherlich nicht größer als für Elektronen im XAS. Falls nun gewisse Teile im H<sup>0</sup>-Spektrum unterrepräsentiert sein sollten, so könnte das bedeuten, daß zum einen XESD durch langsame Elektronen überwiegt, was den Volumenanteil vergrößert, oder zum anderen der überwiegende Anteil ionisch desorbiert. Letzteres kann jedoch aus einer weiter unten folgenden Mengenbetrachtung ausgeschlossen werden.

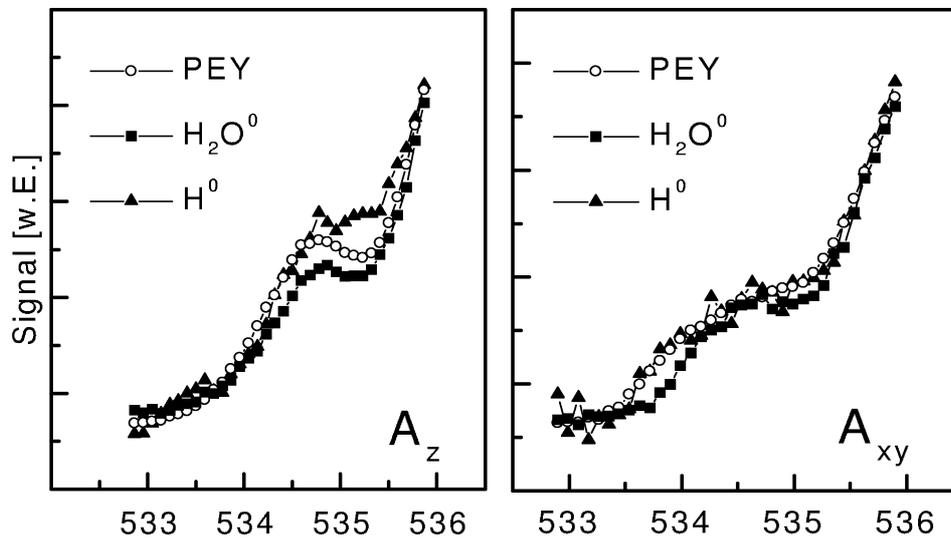


Abb. 5.4: Vergrößerter Bereich der  $4a_1$ -Anregung von etwa 10 Lagen H<sub>2</sub>O in beiden Polarisationen. Ein Oberflächenanteil im H<sup>0</sup>-Desorptionssignal ist nicht zu erkennen.

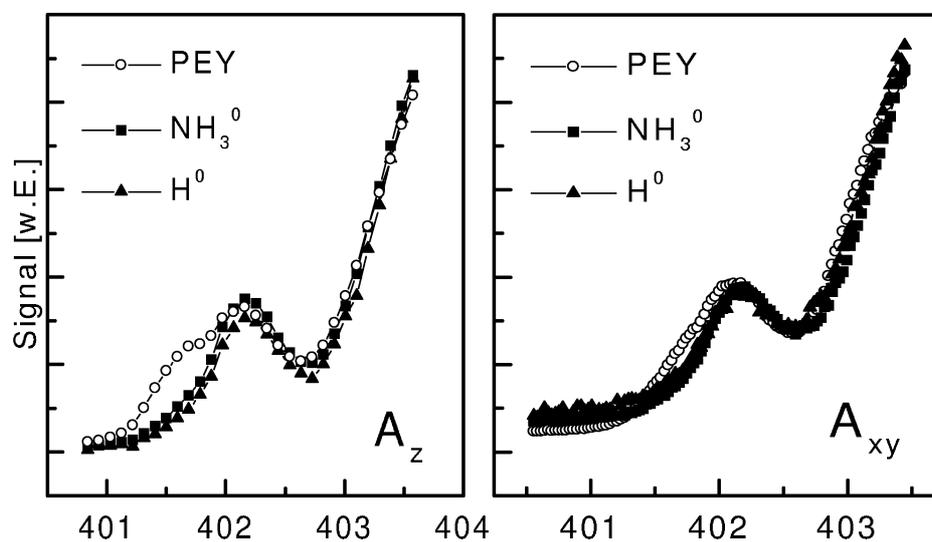
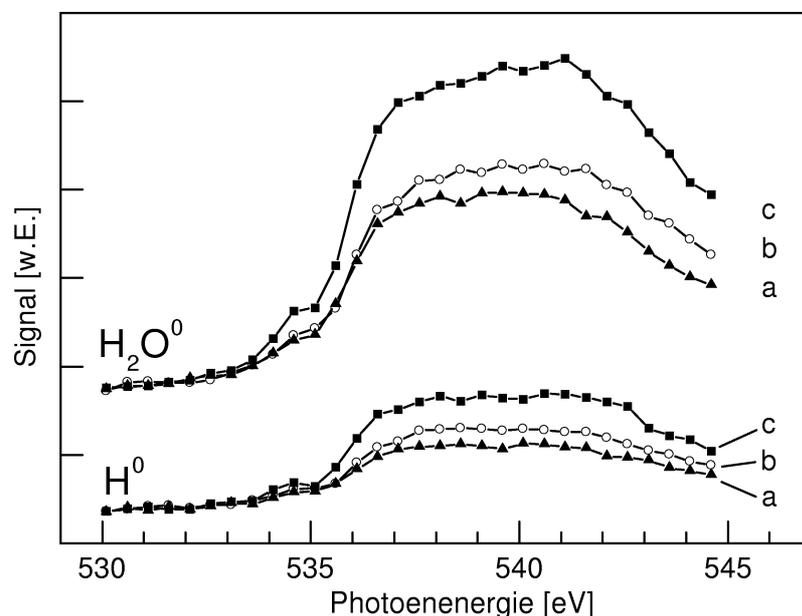
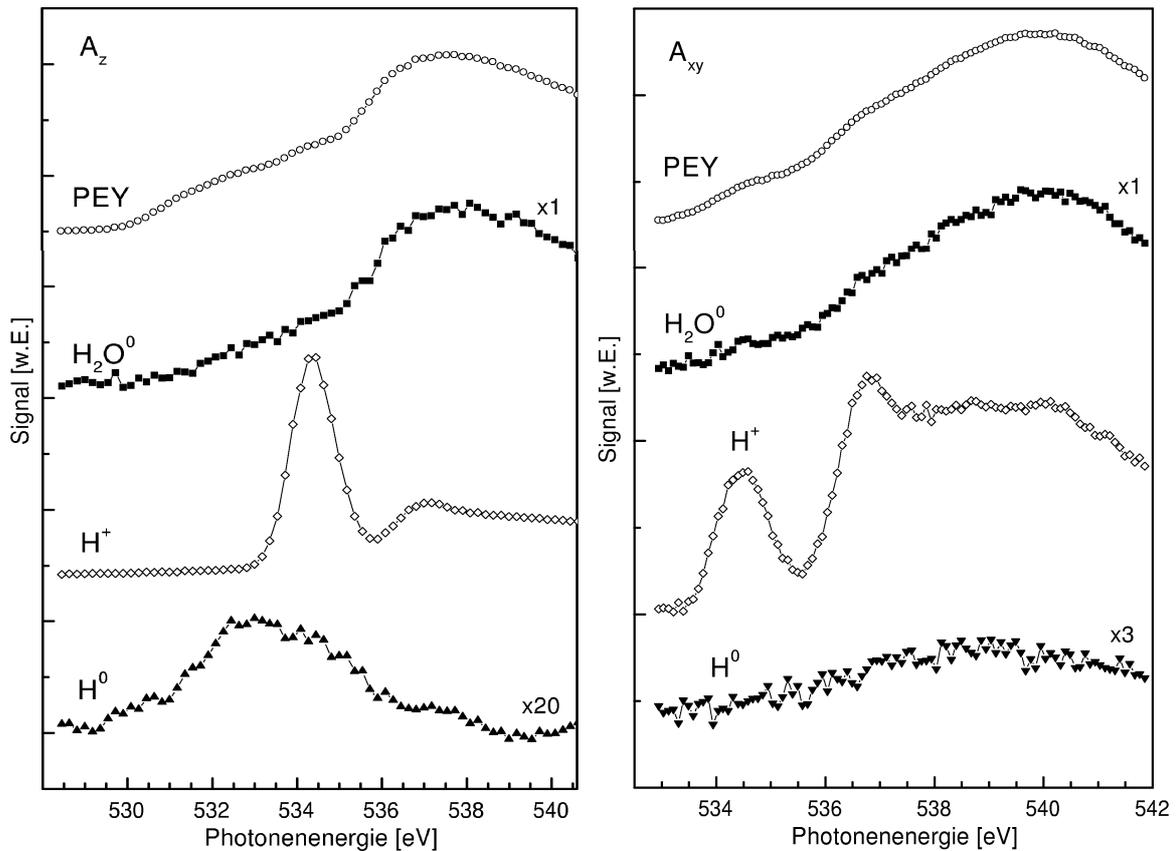


Abb. 5.5: Vergrößerter Bereich der  $4a_1$ -Anregung von etwa 10 Lagen NH<sub>3</sub> in beiden Polarisationen. Ein Oberflächenanteil ist nur im PEY, aber nicht in den neutralen Desorptionssignalen zu erkennen.

Wie Abb. 5.6 deutlich macht, ist auch der Einfluß der Schichtordnung auf die spektrale Form der Desorptionssignale nur marginal. In der Abbildung sind jeweils die neutralen Molekül- und Fragmentensignale für drei verschiedenartig präparierte Multilagen dargestellt. Die beiden mit *a* bezeichneten Spektren entsprechen dabei der Desorption von ungetemperten Schichten, bei *b* wurde auf die kalte Probe dosiert und anschließend bis 130 K geheizt, und bei *c* wurde die Probentemperatur während des Dosiervorganges konstant auf 130 K gehalten. Abgesehen von den absoluten Zählraten und den Signalanstiegen, welche bei der ungetemperten Schicht *a* jeweils am kleinsten und bei *c* am größten sind, weisen alle diese Spektren im Rahmen der Meßgenauigkeit keine nennenswerten relativen Unterschiede auf. Auch ist in den Spektren *b* und *c* im Vergleich mit der ungetemperten Schicht *a* keine erhöhte  $\text{H}^0$ -Desorption an der  $4a_1$ -Resonanz auszumachen, was eigentlich durch die erhöhte Adsorptionsordnung in den getemperten Schichten zu erwarten sein könnte, da dadurch mehr O–H-Bindungen senkrecht zur Oberfläche in Richtung Detektor orientiert sind. Der XESD-Anteil in beiden Signalen kann hier, wie bereits oben beschrieben, verstanden werden durch eine größere elektronische Ausdringtiefe in den getemperten Schichten. Wegen einer verminderten Streuwahrscheinlichkeit an Fehl- und Störstellen im getemperten Kondensat können hier mehr Elektronen zum XESD-Prozeß beitragen und das resultierende Desorptionssignal entsprechend vergrößern.



**Abb. 5.6:** Vergleich der  $\text{H}_2\text{O}^0$ - und  $\text{H}^0$ -Desorption von unterschiedlich präparierten Schichten. a) ungetemperte Schicht, b) dosiert auf kalte Probe, anschließend auf 130 K geheizt, c) dosiert bei 130 K Probentemperatur. Die absoluten Intensitäten sind erwartungsgemäß unterschiedlich, die relativen jedoch nicht (siehe Text).  $A_{xy}$ -Polarisation.



**Abb. 5.7:** Photoabsorption (PEY), neutrale und ionische Desorption einer Bilage H<sub>2</sub>O in A<sub>z</sub>- und A<sub>xy</sub>-Polarisation. Die H<sup>+</sup>-Desorption markiert die energetische Position der 4a<sub>1</sub> bzw. 2b<sub>2</sub>-Resonanz; eine bevorzugte H<sup>0</sup>-Desorption an der 4a<sub>1</sub>-Anregung ist nicht erkennbar.

Abbildung 5.7 zeigt analog zu den Kondensaten die Photoabsorption und Ionen- bzw. Neutralendesorption einer H<sub>2</sub>O-Bilage. Die energetische Position des H<sup>+</sup>-Peaks ist hierbei gegenüber dem Kondensat nahezu unverändert (siehe auch Abb. 5.10) und markiert wieder die 4a<sub>1</sub>-Anregung bei Molekülen an der Bilagen-„Oberfläche“, d.h. der oberen der beiden Teillagen. Erwartungsgemäß ist in der Absorption der breite XESD-Anteil im Bereich um die Schwelle infolge des nunmehr geringen Volumenbeitrags relativ zum Oberflächenanteil stark vermindert.

Zusätzlich dazu weist der PEY bei Photonenergien von etwa 532 eV eine schwache Struktur auf, welche unterhalb der 4a<sub>1</sub>-Oberflächenresonanz liegt und bereits Coulman mit Hilfe von Auger-Messungen als Anregungen in vom Metall abgeleitete Zustände interpretierte [95]. Aus den Photoemissionsspektren des vorangegangenen Kapitels, zusammen mit der Austrittsarbeit von Ruthenium [51] und der Austrittsarbeitsänderung bei Adsorption einer H<sub>2</sub>O-Bilage [98] kann zwar die Bindungsenergie bezüglich Fermi-

energie auf 532.3 eV festgelegt werden, jedoch ist dieser so bestimmte Wert etwas zu groß. Das Fermi-niveau läge demnach zwar einerseits klar unterhalb der  $4a_1$ -Resonanz, andererseits jedoch in einem Energiebereich, in dem Photoabsorption stattfindet, obwohl dort keine freie Zustandsdichte existiert.

Wie bereits in Abschnitt 4.3 erwähnt, ist dieser Widerspruch vermutlich auf eine Strahlagenveränderung im Speicherring (BESSY I) zurückzuführen, wodurch sich die tatsächlich eingestrahlte Photonenenergie leicht verändert. Aus der hier gezeigten Photoabsorption und im Hinblick auf die PEY-Spektren der Systeme CO/Ru(001) bzw. N<sub>2</sub>/Ru(001) (siehe Abbildungen 7.13 und 7.14) liegt das Fermi-niveau viel wahrscheinlicher bei etwa 531 eV. In der Absorption kann somit ein elektronischer Übergang in auf das Molekül projizierte metallische (freie) Zustandsdichte knapp oberhalb des Fermi-niveaus stattfinden, was sich im PEY in Form einer sogenannten *Fermistufe* äußert [2, 99, 100].

Die H<sup>0</sup>-Ausbeute, welche bei der Bilage ebenfalls wesentlich schwächer ausfällt, zeigt auch bei starker Vergrößerung keinerlei Anzeichen für eine resonante Überhöhung an der repulsiven  $4a_1$ -Anregung, sondern stellt vielmehr eine in Richtung Fermi-niveau geschiftete breite Verteilung dar. Sowohl die energetische Position als auch die geringe H<sup>0</sup>-Ausbeute verglichen mit dem H<sub>2</sub>O<sup>0</sup>-Signal deuten demnach darauf hin, daß die Desorption von neutralen Atomen bei diesem System eine nur sehr untergeordnete Rolle spielt. Gleiches gilt offensichtlich auch für die H<sup>+</sup>-Desorption, da diese ebenfalls kein Pendant im PEY erkennen läßt.

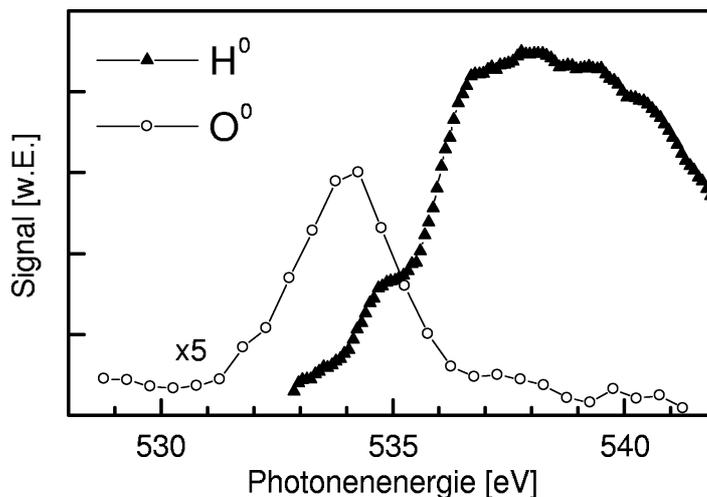
### 5.2.1 Diskussion

Die erzielten Ergebnisse sowohl für die H<sub>2</sub>O- und NH<sub>3</sub>-Kondensate als auch für die H<sub>2</sub>O-Bilage sind überraschend und stehen im klaren Gegensatz zu den eingangs erläuterten Gasphasendaten. Wie anfangs gezeigt, wird bei freien Molekülen an der stark repulsiven 4a<sub>1</sub>-Anregung aus einem verminderten H<sup>+</sup>-Yield auf eine resonant überhöhte H<sup>0</sup>-Ausbeute geschlossen, und die Ursache dafür in dissoziativen Endzuständen und/oder UFD-Prozessen gesucht [79]. Bei den adsorbierten Systemen hingegen ist nur die H<sup>+</sup>-Desorption an dieser Resonanz relativ gesehen stark überhöht, der spektrale Verlauf der H<sup>0</sup>-Desorption folgt jedoch lediglich der Photoabsorption und zeigt kein resonanzartiges, möglicherweise durch UFD-Prozesse hervorgerufenen Desorptionsmaximum.

Die Ursache für diese nicht vorhandene H<sup>0</sup>-Überhöhung ist sicherlich nicht auf meßtechnische Gründe zurückzuführen. Vergleicht man hierzu den Ionisationswirkungsquerschnitt durch Elektronenbeschuß von Wasserstoff mit denen von Sauerstoff und Stickstoff bei den verwendeten Ionenquellen-Parametern (Gitterspannung: 120 V, Feldachse: 80 V), so ist dieser nur unwesentlich kleiner (H:  $0.6 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ , O:  $1.4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ , N:  $1.4 \times 10^{-16} \text{cm}^2$  [101]). Da aber bereits mit der älteren, weniger sensitiven Ausbaustufe des TOGMAS desorbierte O<sup>0</sup>-Atome von CO-Chemisorbat mit kinetischen Energien bis zu 6 eV nachgewiesen wurden [55, 102], läßt sich hieraus, und aus den zugehörigen Steigungen der Potentialkurven von H<sub>2</sub>O [66] schließen, daß die Nachweisempfindlichkeit des Detektors ausreichend groß sein müßte. So liegen nach einer Abschätzung die zu erwartenden maximalen kinetischen Energien bei einem Kernabstandspotential von typischerweise 5 eV/Å und einer Lochlebensdauer von 5.5 fs im Bereich von etwa 5–6 eV.

Die Voraussetzung für den Nachweis von neutralen, ultraschnell desorbierten H-Atomen ist jedoch, daß diese UFD-Prozesse einen *Majoritätskanal* darstellen und zudem, analog zum H<sup>+</sup>-Signal, eine bevorzugte Emissionrichtung senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Mit der Kenntnis über die absoluten Desorptionsraten sowohl des neutralen als auch des ionischen Fragments könnte hierzu eine fundierte Aussage über die Art des jeweiligen Kanals gemacht werden. Da aber die Bestimmung der *absoluten* Desorptionsraten aus experimentellen Gründen nur schwer möglich ist, wird im folgenden ein Desorptionsratenvergleich mit dem gut bekannten System CO/Ru(001) durchgeführt. Wie in Kapitel 7 gezeigt wird, sind bei diesem Chemisorbat nach einer  $\pi$ -resonanten Anregung die Neutralen eine klare Majoritätsspezies: bei einer Anregung an der O-Kante dominiert die CO<sup>0</sup>-Desorption, die O<sup>0</sup>-Ausbeute ist relativ dazu etwa Faktor 1.5 kleiner. Die ionische Desorption hingegen spielt bei dieser 1-Elektron-Anregung eine nur stark untergeordnete Rolle (siehe auch Abb. 7.1) und stellt erst bei den stark repulsiven Mehrlochzuständen eine Majoritätsspezies dar.

Vergleicht man nun die Ausbeute des H<sup>0</sup>-Fragments von kondensiertem H<sub>2</sub>O im



**Abb. 5.8:** Signalhöhenvergleich der O<sup>0</sup>- bzw. H<sup>0</sup>-Desorption von chemisorbiertem CO/Ru(001) bzw. kondensiertem H<sub>2</sub>O (siehe Text).

Bereich der  $4a_1$ -Anregung mit der O<sup>0</sup>-Desorptionsausbeute von CO/Ru(001) an der  $\pi$ -Resonanz (siehe Abb. 5.8), so sind diese in etwa gleich groß. Zwar ist der maximale Signalpegel von H<sup>0</sup> etwa Faktor 3 größer als von O<sup>0</sup>, integriert man jedoch über die gesamte Breite der jeweiligen Resonanz<sup>1</sup> (nicht gezeigt), so ist die Gesamtausbeute von O<sup>0</sup> um etwa Faktor 1.6 größer. Die Oszillatorstärke  $f$  als Maß für die Anregungswahrscheinlichkeit der jeweiligen Resonanz ist aber bei H<sub>2</sub>O ebenfalls etwas kleiner. So wurden für CO an der  $\pi$ -Resonanz ein Wert von  $f(\text{CO}|\pi) = 0.0507$  ermittelt [103], für H<sub>2</sub>O an der  $4a_1$ -Anregung Werte von  $f(\text{H}_2\text{O}|4a_1) = 0.00944$  [66] bzw.  $f(\text{H}_2\text{O}|4a_1) = 0.03985$  [69]. Die Oszillatorstärke  $f(\text{H}_2\text{O}|4a_1)$  läßt sich damit eingrenzen auf Werte von minimal etwa 0.2 bis maximal 0.8 des Wertes von  $f(\text{CO}|\pi)$ <sup>2</sup>.

Dieses Ergebnis zeigt somit klar, daß die H<sup>0</sup>-Desorption sowohl an der  $4a_1$ -Resonanz als auch im gesamten gezeigten NEXAFS-Bereich von einem *Majoritätskanal* stammt, welcher zum größten Teil durch dissoziative Endzustände nach dem Rumpflochzerfall und *nicht* durch UFD-Mechanismen hervorgerufen wird<sup>3</sup>. UFD-Prozesse können zwar zusätzlich durchaus stattfinden, jedoch spielt dieser *Minoritätskanal* für die gesamte H<sup>0</sup>-Ausbeute an der  $4a_1$ -Resonanz keine nennenswerte Rolle und wird daher vom

<sup>1</sup>In der H<sup>0</sup>-Verteilung wurde hierzu die  $4a_1$ -Resonanz näherungsweise entfaltet.

<sup>2</sup>Alle hier angegebenen Werte verstehen sich stets als Integral über die entsprechende Resonanz, weswegen sie hier dimensionslos erscheinen.

<sup>3</sup>Grundsätzlich könnte sich die Desorption zwar auch auf einen großen XESD-Anteil zurückführen lassen, wodurch das „echte“ PSD-Signal dann überdeckt würde. Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen geordneten und ungeordneten Schichten (Abb. 5.6) spielen solche Prozesse jedoch vermutlich eine nur untergeordnete Rolle.

dominierenden Signal des Majoritätskanals überdeckt. Die spektrale Verteilung der H<sup>0</sup>-Desorption entspricht damit praktisch der Photoabsorption (PEY) und zeigt bei der 4a<sub>1</sub>-Anregung keine resonante Überhöhung.

Analog zu dieser Neutralenabschätzung wird im folgenden die Entkommwahrscheinlichkeit für ionische Fragmente der beiden Systeme abgeschätzt. Verglichen wird dabei die H<sup>+</sup>-Ausbeute von H<sub>2</sub>O an der 4a<sub>1</sub>-Resonanz mit der O<sup>+</sup>-Ausbeute von CO im Bereich der [3h]3e-Anregung an der O-Kante, da bei dieser Mehrelektronenanregung die Entkommwahrscheinlichkeit der Sauerstoff-Ionen relativ gut bekannt ist ( $P_E \sim 0.5$  [104]) und somit als Referenzpunkt verwendet werden kann. Bei dieser Gegenüberstellung der beiden Ionenausbeuten gehen jedoch neben den unterschiedlichen Oszillatorstärken noch weitere Faktoren, wie die Teilchenflächendichte im Adsorbat, Winkelleffekte und die Nachweiswahrscheinlichkeit mit ein, welche bei der Abschätzung unbedingt berücksichtigt werden müssen:

- Oszillatorstärke

Für die [3h]3e-Anregung bei CO existiert in der Literatur leider kein Wert  $f(\text{CO}|3h3e)$ , weswegen dieser hier abgeschätzt werden muß. Eine Analyse der CO-Gasphasendaten von Shigemasa [105] ergibt für die 2-Elektronen-Anregung einen Wert von  $f(\text{CO}|2h2e) = 0.008$ , bei dem in Abb. 7.3 für das Chemisorbat gezeigten Absorptionsspektrum hingegen wurde ein etwas kleinerer Wert von 0.0045 ermittelt. Dieser Unterschied ist meßtechnisch begründet: Shigemasa verwendet eine experimentelle Anordnung, bei der nur Fragment-Ionen und keine geladenen Moleküle nachgewiesen werden [106]. Da gerade an der  $\pi$ -Resonanz der Anteil an Fragmenten aber am geringsten sein dürfte, erscheint sie relativ zur [2h]2e-Anregung als zu klein. In der unten folgenden Abschätzung werden jedoch beide Werte verwendet, um den in Frage kommenden Bereich zumindest eingrenzen zu können. Die Oszillatorstärke an der 3-Elektronen-Anregung wird hier auf etwa ein Zehntel der 2-Elektronen-Anregung geschätzt, woraus sich somit für  $f(\text{CO}|3h3e)$  Werte im Bereich von 0.00045–0.0008 ergeben.

- Teilchenflächendichte

Die für die Desorption von H<sup>+</sup>- bzw. O<sup>+</sup>-Ionen relevante Teilchendichte pro Fläche ist im H<sub>2</sub>O-Kondensat der von  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-CO/Ru}(001)$  sehr ähnlich. Beim CO beträgt die Bedeckung 1/3 und der Abstand zwischen den einzelnen CO-Molekülen 4.69 Å (Ru-Gitterkonstante: 2.71 Å). Im H<sub>2</sub>O-Kondensat beträgt der Abstand zwischen den jeweils nächsten O-Atomen 2.75 Å [78] und in der hexagonalen Eisstruktur besitzt nur jedes dritte Molekül eine senkrecht aus der Oberfläche herausragende OH-Bindung (s. z.B. [107]). Für den Abstand zwischen diesen Bindungen ergibt sich damit ein Wert von 4.76 Å.

- gemessene Ausbeute und Winkelabhängigkeit

Eine winkelabhängige Bestimmung der Desorptionsausbeute ist mit dem TOGMAS aus technischen Gründen nicht möglich, weswegen diese Vergleichsmessungen mit dem relativ zur Probe leicht rotierbaren CLAM und einer dafür modifizierten Ansteuerelektronik durchgeführt wurden. Diese Nachweismethode erlaubt zwar keine Massenseparation in der kinetischen Energieverteilung, jedoch geht aus den Abbildungen 5.2 bzw. 7.1 deutlich hervor, daß an der  $4a_1$ - bzw.  $[3h]3e$ -Resonanz die H<sup>+</sup>- bzw. O<sup>+</sup>-Ionen klar dominieren, und somit der resultierende Fehler sehr gering ist.

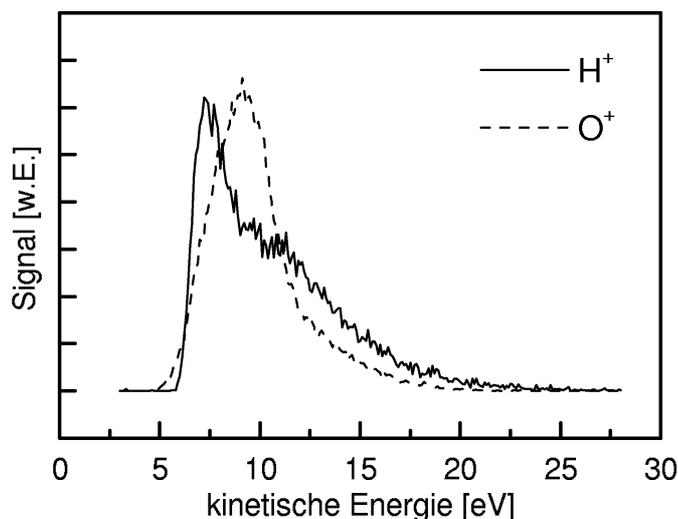
In Abb. 5.9 sind die kinetischen Energieverteilungen der beiden Ionenspezies für die Normalemission dargestellt. Zwischen Probe und CLAM war eine Absaugspannung von 6 V angelegt, weswegen die Spektren einen entsprechenden energetischen Offset zeigen. Auf detailliertere Angaben zum Meßaufbau sowie zu den spektralen Verteilungen wird hier verzichtet und auf [108] verwiesen. Wie der Vergleich der beiden Spektren zeigt, sind die gemessenen ionischen Ausbeuten an den beiden Resonanzen sowohl bezüglich der Peakhöhe als auch des Integralwerts praktisch gleich groß<sup>1</sup>. Die Winkelbreite der beiden Desorptionspeaks variiert jedoch deutlich. So wurde für das O<sup>+</sup>-Signal ein Halbwertswinkel von 24° um die Oberflächennormalen bestimmt [104], für den H<sup>+</sup>-Peak hingegen etwa 50° [95]. Die winkelintegrierte Gesamtausbeute an H<sup>+</sup>-Ionen von H<sub>2</sub>O an der  $4a_1$ -Resonanz ist damit ca. 4 mal so groß wie die der O<sup>+</sup>-Ionen von CO/Ru(001) an der  $[3h]3e$ -Anregung.

- Nachweiswahrscheinlichkeit

Über die Nachweiswahrscheinlichkeit kann hier keine genaue quantitative Angabe gemacht werden. Der Nachweis von leichten Ionen dürfte aber in dem Channeltron-Sandwich des CLAM [56] effektiver sein, da die leichten geladenen Teilchen im elektrischen Beschleunigungsfeld eine höhere Endgeschwindigkeit vor dem Aufprall im Channeltron erreichen. H<sup>+</sup> wird daher besser nachgewiesen als O<sup>+</sup>, weswegen das H<sup>+</sup>-Signal auf einen kleineren Wert, die reale Ausbeute, skaliert werden muß.

---

<sup>1</sup>Zu diesem Vergleich wurden ein O<sup>+</sup>-Spektrum und ein unmittelbar in Anschluß daran aufgenommenes H<sup>+</sup>-Spektrum einer H<sub>2</sub>O-Bilage verwendet, was für beide Messungen einen nahezu identischen Photonenfluß garantiert und auch andere experimentelle Fehlerquellen, wie z.B. die Probenposition, auf ein Minimum reduziert. Für den obigen Zählratenvergleich des H<sub>2</sub>O-Kondensats mit CO muß der H<sup>+</sup>-Yield daher mit Faktor 3 skaliert werden, weswegen das Signal-Rauschverhältnis hier unterschiedlich erscheint.



**Abb. 5.9:** Vergleich der O<sup>+</sup>- mit der H<sup>+</sup>-Desorptionsausbeute nach einer Anregung an der  $\pi$ - bzw.  $4a_1$ -Resonanz (siehe Text). Die Detektionsrichtung ist hier parallel zur Oberflächennormalen.

Aus diesen Angaben ergibt sich nun, daß die H<sup>+</sup>-Ausbeute an der  $4a_1$ -Anregung trotz einer um Faktor 5–89 größeren Anregungswahrscheinlichkeit nur etwa Faktor 4 größer als der O<sup>+</sup>-Yield an der  $\pi$ -Resonanz ist. Für die Entkommwahrscheinlichkeit  $P_E$  bei H<sub>2</sub>O erhält man so um Faktor 3–12 kleinere Werte als bei CO (siehe Tab. 5.1). Berücksichtigt man zudem noch die unterschiedliche Nachweiswahrscheinlichkeit, so ist  $P_E$  von H<sub>2</sub>O sogar noch kleiner. Dieser relative Vergleich zeigt damit klar, daß die H<sup>+</sup>-Desorption an der  $4a_1$ -Resonanz *nicht* von einem Majoritätskanal stammen kann, sondern vielmehr durch einen Minoritätskanal hervorgerufen wird<sup>1</sup>. Die ionische H-Desorption dieser beiden Kondensate ist daher auch eher mit der O<sup>+</sup>-Desorption von CO/Ru(001) bzw. mit der N<sup>+</sup>-Desorption von N<sub>2</sub>/Ru(001) (siehe Kapitel 7) nach einer  $\pi$ -resonanten Anregung vergleichbar, welche dort zwar stets klar und reproduzierbar auftritt, jedoch von der Gesamtmenge her eine stark untergeordnete Rolle spielt<sup>2</sup>.

Unterstützt wird diese These durch die Ergebnisse von schichtdickenabhängigen Messungen, welche in Abb. 5.10 für H<sub>2</sub>O gezeigt sind. Unabhängig von der Dicke der Schichten sind sowohl bei der Teil- und (vollen) Bilage, als auch im Kondensat die energetischen Positionen sowie die Peakbreiten praktisch gleich, was bedeuten könnte, daß diese Spezies von der Adsorption nahezu unbeeinflusst bleibt. Möglicherweise handelt es sich dabei um geringe Anteile von sehr schwach gebundenen, aber dennoch

<sup>1</sup>Beim „Grenzfall“ von einem nur um Faktor 3 kleineren Wert würde man hier allerdings korrekterweise nicht von einem Minoritäts- sondern von einem *untergeordneten* Kanal sprechen müssen.

<sup>2</sup>Streng genommen muß es sich bei einer Desorptionsspezies, die durch einen Minoritätskanal hervorgerufen wird, nicht zwingend ebenfalls um eine Minoritätsspezies handeln. Der Vergleich mit CO und N<sub>2</sub> deutet jedoch bei H<sub>2</sub>O auf eine solche hin.

	$f_{relativ}$	$f_{absolut}$
$f(CO \pi)$	1	0.0507
$f(CO 2h2e)$	0.09 – 0.16	0.0046 – 0.0081
$f(CO 3h3e)$	0.009 – 0.016	0.00046 – 0.00081
$f(H_2O 4a_1)$	0.2 – 0.8	0.009 – 0.0398

Entkommwahrscheinlichkeit $P_E$	
O <sup>+</sup> /CO ([3h]3e-Anregung)	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O (4a <sub>1</sub> -Anregung)
$P_E \sim 0.5$	$0.04 < P_E < 0.18$

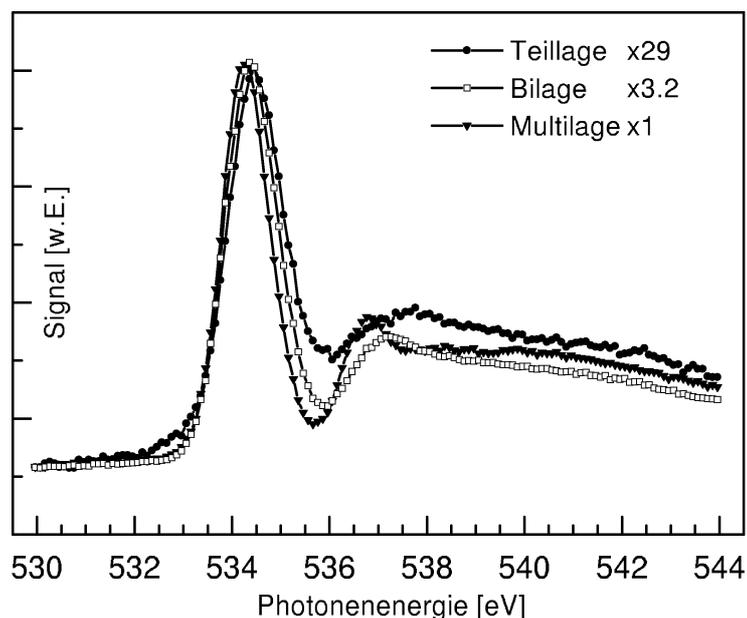
**Tab. 5.1:** Zusammenstellung der Oszillatorstärken  $f$  für die verschiedenen Anregungen (oben) und die abgeschätzten O<sup>+</sup> bzw. H<sup>+</sup>-Entkommwahrscheinlichkeiten  $P_E$  (unten). Der Wert von  $f(CO|3h3e)$  wurde auf ein Zehntel des Wertes  $f(CO|2h2e)$  geschätzt.

definiert orientierten Molekülen, was auch die sehr kleine Zählrate erklären würde. Die zur Gasphase ähnliche Peakbreite impliziert dabei eine vergleichbare Repulsivität des angeregten Zustandes, was ebenso für diese schwach gebundene Spezies mit dem vorwiegenden Charakter eines freien Moleküls sprechen könnte. Allerdings bestünde hier dann ein Widerspruch bezüglich der Molekülorientierung, da beim freien Molekül für eine maximale Anregungswahrscheinlichkeit der elektrische Feldvektor des anregenden Lichts parallel zur Molekülsymmetrieachse orientiert sein müßte.

Es könnte zwar auch sein, daß hier zwei Mechanismen mit gegensätzlicher Wirkung ein Rolle spielen, wobei nur der „Nettobetrag“ der beiden beobachtbar wäre und die beiden Anteile sich zufälligerweise gerade ausgleichen. In diesem Falle bliebe jedoch unklar, was dies für Mechanismen sein könnten, zumal es doch recht unwahrscheinlich wäre, wenn sie diese Effekte bei allen drei Schichten exakt ausgleichen würden.

Die H<sup>+</sup>-Desorption bei H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> ist aber zumindest sicherlich nicht durch Fehlstellen, Gitterfehler, o.ä. bedingt, da sie zum einen in der spektralen Verteilung und energetischen Position stets reproduzierbar ist und zum anderen bei polarisations- und schichtdickenabhängigen Messungen eindeutig als klar definierte Oberflächenspezies identifiziert wurde [91,109]. Des Weiteren ist beim NH<sub>3</sub>-Kondensat an der energetischen Position des H<sup>+</sup>-Peaks ein geringes, zum Hauptanteil energetisch verschobenes Pendant im PEY gut zu erkennen (siehe Abb. 5.3), was für eine gut definierte Oberflächenzugehörigkeit spricht.

In AEPICO-Experimenten wurden zwar bei H<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> an der 4a<sub>1</sub>-Resonanz die nach der Anregung stattfindenden Lochzerfallsprozesse untersucht und dabei gefolgert,



**Abb. 5.10:** H<sup>+</sup>-Signale einer Teil-, vollen Bi- und Multilage H<sub>2</sub>O in A<sub>z</sub>-Polarisation. Die Spektren sind auf die 4a<sub>1</sub>-Resonanz bei 534 eV normiert, wodurch die 2b<sub>2</sub>-Anregungen unterschiedlich groß erscheinen. Verschiedene Mischungen aus Molekül- und Rydberganteilen ergeben unterschiedliche Überhöhungen und Positionen der 2b<sub>2</sub>-Anregung.

daß eine Unterscheidung zwischen Oberflächenmolekülen (Spectatorzerfall) und bulk-Molekülen (normaler Augerzerfall) möglich ist [88, 97, 110], nach Meinung des Autors der vorliegenden Arbeit liefern diese Ergebnisse jedoch keine fundierte weitergehende Information über den Desorptionsmechanismus, da alle diese Messungen ausschließlich an amorphen, auf eine gekühlte Goldfolie aufgedampften Schichten durchgeführt wurden. Die in den Veröffentlichungen [88, 97, 110] diskutierten Ursachen für die unterschiedlichen Lokalisierungen der angeregten Elektronen können somit sehr wohl auch auf die amorphe Adsorbatstruktur und damit verbunden auf exponierte Adsorptionsplätze mit folglich geringer Delokalisierungsmöglichkeit zurückzuführen sein. Weiterführende AEPICO-Experimente an getemperten Schichten wären somit äußerst wünschenswert und könnten einen tieferen Einblick in die Lochzerfallskanäle liefern, deren dissoziative Endzustände für die Desorption verantwortlich sind.

Die hier gezeigten Ergebnisse machen jedoch deutlich, daß die im Kondensat vorhandene Matrix einen ganz erheblichen Einfluß auf das adsorbierte System haben kann und ursprüngliche Eigenschaften der freien Moleküle dort teilweise nicht mehr oder nur noch in sehr untergeordneten Prozessen beobachtet werden können. Gerade im Hinblick auf die untersuchte ionische und neutrale Desorption, stellt sich daher zwangsläufig

die grundsätzliche Frage nach der Vergleichbarkeit zwischen Dissoziationsmechanismen in der Gasphase und Desorptionskanälen im Kondensat, da durch die im Kondensat energetisch verschobenen Rydbergkontinua und in der Matrix zusätzlich möglichen Abschirm-, Delokalisierungs- und Dissipationsprozessen sozusagen ein anderes, neues System mit zum Teil völlig anderen Eigenschaften entstehen kann.

# Kapitel 6

## Schwelennahe 1s–Photoemission von N<sub>2</sub> und CO

In diesem und dem folgenden Kapitel stehen chemisorbiertes CO und N<sub>2</sub> im Mittelpunkt des Interesses. Chemisorbate zeichnen sich im Gegensatz zu Physisorbaten durch eine wesentlich stärkere Kopplung mit dem Substrat aus, wodurch Ladungstransferprozesse vom Substrat hin zum adsorbierten Molekül und umgekehrt sehr effizient stattfinden können und so erzeugte Rumpflöcher nahezu immer vollständig abgeschirmt sind. Durch die starke Kopplung zwischen Substrat und Adsorbat geschieht bei der Chemisorption in der Regel eine erhebliche Umverteilung und/oder Veränderung der ursprünglich vorhandenen Molekülorbitale, welche neue bindende und antibindende, oder aber stark veränderte Niveaus zur Folge haben können (siehe Abschnitt 6.2). Die energetische Lage dieser neu gebildeten Orbitale relativ zum Fermi-niveau des Substrats beeinflusst wiederum den Ladungstransfer entscheidend. So ist z.B. ein bereits im Grundzustand unterhalb dem Fermi-niveau liegendes Molekülorbital besetzt und kann somit nicht mehr als Abschirmorbital für ein erzeugtes Rumpfloch wirken. Liegt ein Molekülorbital hingegen im Bereich der Fermi-energie, so ist es in der Regel nur teilweise gefüllt, und durch induzierte Störungen hervorgerufene Ladungstransferprozesse können somit sehr effizient stattfinden. Wird beispielsweise aus dem System ein Elektron infolge eines Ionisationsprozesses entfernt, so kann dieser Ladungsverlust durch einen entsprechenden Ladungstransferprozeß vom Metall zum Molekül ausgeglichen und das System somit wieder neutralisiert werden. Der Transfer von Ladung funktioniert dabei jedoch grundsätzlich in *beide* Richtungen. So kann zum Beispiel bei einer resonanten Anregung in die  $2\pi^*$ -Resonanz am System N<sub>2</sub>/Ru(001) das angeregte Elektron zum Substrat und anstelle dessen ein Substratelektron zum Orbital zurück tunneln. Derartige Prozesse lassen sich in den zugehörigen Auger-Zerfallsspektren eindeutig nachweisen und von sogenannten resonanten Prozessen, bei welchen das angeregte Elektron am Molekül lokalisiert bleibt und somit noch Information über die Anregungsenergie enthält, gut separieren (siehe z.B. [34]).

Mit einer geeigneten Auswahl von verschiedenen Substraten, auf welchen die Adsorptionsgeometrie der Moleküle zwar unverändert bleibt, die Stärke der Bindung jedoch variiert, kann der Einfluß der elektronischen Kopplung auf das adsorbierte System gezielt untersucht werden. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurden dafür am System N<sub>2</sub>/Ni(111) die Zerfallsspektren und die Photonenstimulierte Desorption nach elektronischer N1s-Rumpfanregung untersucht [50]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den dazu sehr ähnlichen Chemisorbaten N<sub>2</sub>/Ru(001), CO/Ru(001), CO/Cu(111) und CO/Ni(111), wobei in diesem Kapitel die 1s-Photoemission im Bereich der jeweiligen Schwellen und im nachfolgenden Abschnitt die neutrale Photonenstimulierte Desorption nach elektronischer Rumpfanregung im Mittelpunkt des Interesses stehen. Mit Hilfe der aus den Photoemissionsdaten gewonnenen Bindungsenergien bezüglich Fermi-niveau lassen sich anschließend in den Desorptions- bzw. Absorptionsspektren der Chemisorbate eventuell auftretende Fermistufen eindeutig als solche identifizieren.

Alle TOF-Photoemissionsdaten wurden am PM-5 bei BESSY I gemessen, weswegen die hier bestimmten 1s-Bindungsenergien, wie bereits in Abschnitt 3.7 beschrieben, an der O-Kante auf etwa 0.7 eV und an der C-Kante auf etwa 150 meV genau bestimmt sind. Die Desorptionsexperimente über einen weiten Anregungsenergiebereich wurden hierfür alle an der Beamline BW-3 in Hamburg durchgeführt, die an den jeweiligen  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanzen höher aufgelösten PSD-Messungen, sowie deren zugehörige Augerspektren sowohl in Hamburg, als auch am U41-PGM1 bei BESSY II in Berlin.

Die verschiedenen Substrate hierzu wurden mit den bereits in Kapitel 3 beschriebenen Metallverdampfern präpariert. Die bei dieser Arbeit verwendeten, isoelektronischen Chemisorbatsysteme CO und N<sub>2</sub> wurden ausschließlich in  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Schichten präpariert, weswegen der Einfachheit halber im folgenden auf diese genaue Bezeichnung verzichtet wird. Alle untersuchten Systeme haben in dieser Geometrie die Eigenschaft gemein, daß die Moleküle auf on-top-Plätzen sitzen und senkrecht zur Oberfläche orientiert sind [111–116]. Durch die Wahl der Adsorbatstruktur dieser zweiatomigen, senkrecht stehenden Moleküle ist zudem auch der Ort der Anregung gut definiert: So ist z.B. aus LEED-, XPS- und PED-Experimenten (PED: *photoelectron diffraction*, Photoelektronenbeugung) hinlänglich bekannt, daß CO mit dem C-Atom „innen“ chemisorbiert, d.h. das C-Atom ist dem Substrat näher als das („äußere“) O-Atom (Anordnung: Metall—C—O). Eine 1s-Rumpfanregung am C-Atom (Metall—\*C—O) ist somit näher am Metall lokalisiert als die äquivalente Anregung am O-Atom (Metall—C—\*O), was teilweise zu sehr unterschiedlichen Ionisations-, Desorptions- und Rumpflocherfallsspektren, je nach Anregungsort, führen kann [34, 55].

Eine dem CO ähnliche Unterscheidung zwischen dem äußeren und inneren Atom ist bei chemisorbiertem  $N_2$  aufgrund des Symmetriebruchs an der Oberflächen ebenfalls möglich und wird im nachfolgenden Abschnitt beschrieben, bevor das Bindungsmodell von chemisorbiertem CO und  $N_2$  auf diesen Substratoberflächen näher erläutert wird. Im Anschluß daran werden die Elektronenenergieverteilungen der genannten Systeme CO/Ru(001), CO/Ni(111), CO/Cu(111) und  $N_2$ /Ru(001) gezeigt, wobei das Hauptaugenmerk zunächst auf den Einsatz der direkten Photoemission relativ zur Vakuumkante gerichtet sein soll. Danach folgt eine genauere Untersuchung der Satelliten, welche vor allem bei den schwächer gebundenen Systemen CO/Cu(111) und  $N_2$ /Ru(001) die direkte Photoemissionslinie begleiten und zum Teil vergleichbare Intensitäten besitzen. Eine Diskussion der Resultate beider Teile erfolgt dann im letzten Abschnitt dieses Kapitels.

## 6.1 Unterscheidung zwischen innerem und äußerem Atom von chemisorbiertem $N_2$ auf Ru(001) im XAS

Im Gegensatz zum CO sind beim homonuklearen  $N_2$  in der Gasphase die beiden Atome spektroskopisch nicht zu unterscheiden. Ist ein  $N_2$ -Molekül jedoch, wie oben beschrieben, senkrecht auf einer Oberfläche chemisorbiert, so sind die beiden Atome aufgrund ihrer unterschiedlichen Umgebungen nicht mehr equivalent. Statt der ursprünglichen  $D_{\infty h}$ -Symmetrie gehört dieses adsorbierte  $N_2$  daher analog zum CO der  $C_{\infty v}$ -Symmetriepunktgruppe an, weswegen die Molekülorbitale im folgenden auch in dieser (CO-) Notation bezeichnet werden. Mit dem Symmetriebruch einher geht auch eine Verschiebung der Bindungsenergien, mit Hilfe derer zwischen den beiden Atomen unterschieden werden kann.

In Abbildung 6.1 a) ist ein XPS-Spektrum von senkrecht chemisorbiertem  $N_2$  auf einer Ni(100)-Oberfläche gezeigt [117]. Dieses Adsorbatsystem verhält sich zum Ru(001) sehr ähnlich, weswegen es hier zu dessen Beschreibung herangezogen werden kann. Der Ionisationsprozeß im XPS findet dabei wegen der großen Anregungsenergie im *sudden limit* statt, d.h. ein Rumpfelektron wird in diesem Bild instantan aus dem System entfernt und das zurückbleibende Loch (im Hauptpeak) durch Metallelektronen vollständig abgeschirmt. PED-Messungen ermöglichen eine Zuweisung des XPS-Peaks bei kleineren Bindungsenergien zu dem äußeren N-Atom, während der energetisch höher liegende Peak einer Anregung am inneren Atom entspricht [117]. Da bei beiden Atomen der Grundzustand durch die Adsorption in guter Näherung unbeeinflusst bleibt, sind die unterschiedlichen Bindungsenergien auf verschiedene Endzustände zurückzuführen. So

sind zwar beide Endzustände voll ladungsabgeschirmt und damit neutral, die Gesamtenergie der jeweiligen Konfiguration variiert jedoch etwas infolge der unterschiedlichen Rumpflochkoordinaten (siehe unten).

In der schwelennahen Absorption (XAS, Abb.6.1 Mitte) hingegen erfolgt keine primäre Ionisation, sondern das Rumpfelektron wird lediglich in ein unbesetztes Molekülorbital angehoben. Im Gegensatz zum XPS handelt es sich hierbei in erster Näherung um eine *neutrale* Anregung, wodurch im Primärzustand noch kein Netto-Ladungstransfer vom Metall zum Molekül stattfinden kann, da das angeregte Elektron das Rumpfloch selbst abschirmt.

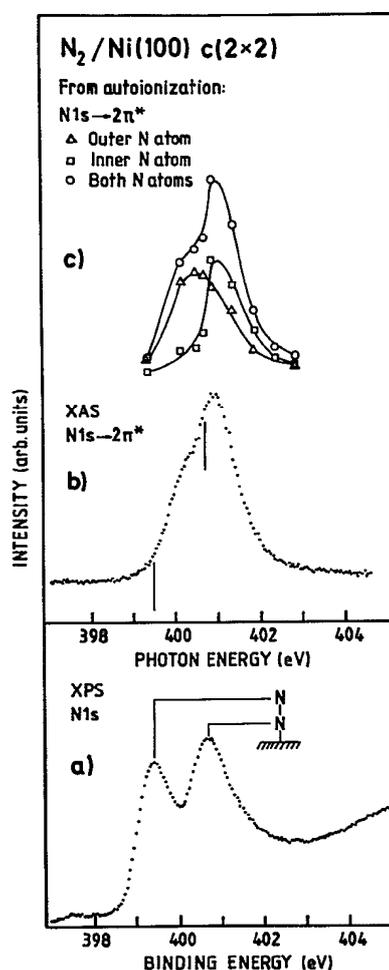
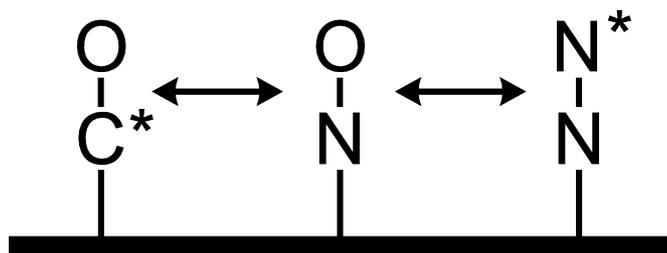


Abb. 6.1: Chemisorbiertes N<sub>2</sub> auf Ni(100): XPS (a), XAS (b) und Zerlegung der Absorption in die beiden Anteile mit Hilfe von Autoionisationsspektren (c) [117]

Sowohl im XPS als auch im XAS können die beiden auftretenden Anteile mit Hilfe der in Abb. 6.2 dargestellten (Z+1)-Näherung erklärt werden. Ein erzeugtes Rumpfloch führt demnach de facto zu einer Erhöhung der Kernladungszahl Z, wodurch das rumpfangeregte Atom näherungsweise dem Element mit der nächsthöheren Ordnungszahl im Periodensystem entspricht. Das am C-Atom rumpfangeregte CO ist somit einem NO-Molekül equivalent, eine Anregung am äußeren N-Atom von N<sub>2</sub> ebenfalls. Ein Rumpfloch am inneren N-Atom führt hingegen zu einem „auf dem Kopf stehenden“ NO (siehe unten).

Infolge der bei N<sub>2</sub> je nach Anregungsart unterschiedlichen (Z+1)-Konfiguration (Metall-N\*O bzw. Metall-\*O-N) unterscheiden sich die beiden N-Atome in ihrer chemischen Umgebung, weswegen der Überlapp mit den metallischen Wellenfunktionen und damit auch die Aufspaltung zwischen bindenden und antibindenden Orbitalen verschieden ist. Im XAS-Signal äußert sich dies sowohl durch unterschiedliche Bindungsenergien als auch Intensitäten und Linienbreiten, was eine asymmetrische Gesamtlinienform zur Folge hat (siehe Abb. 6.1 b). Auf die Separation der beiden Anteile im XAS (Abb. 6.1 c) wird in Abschnitt 7.2 noch detailliert eingegangen.



**Abb. 6.2:** Equivalent Core Approximation: Ein Rumpfloch am C-Atom von CO bzw. am äußeren N-Atom von  $N_2$  führt in beiden Fällen zu einer Erhöhung der Kernladungszahl und damit zu einem NO-ähnlichen Molekül.

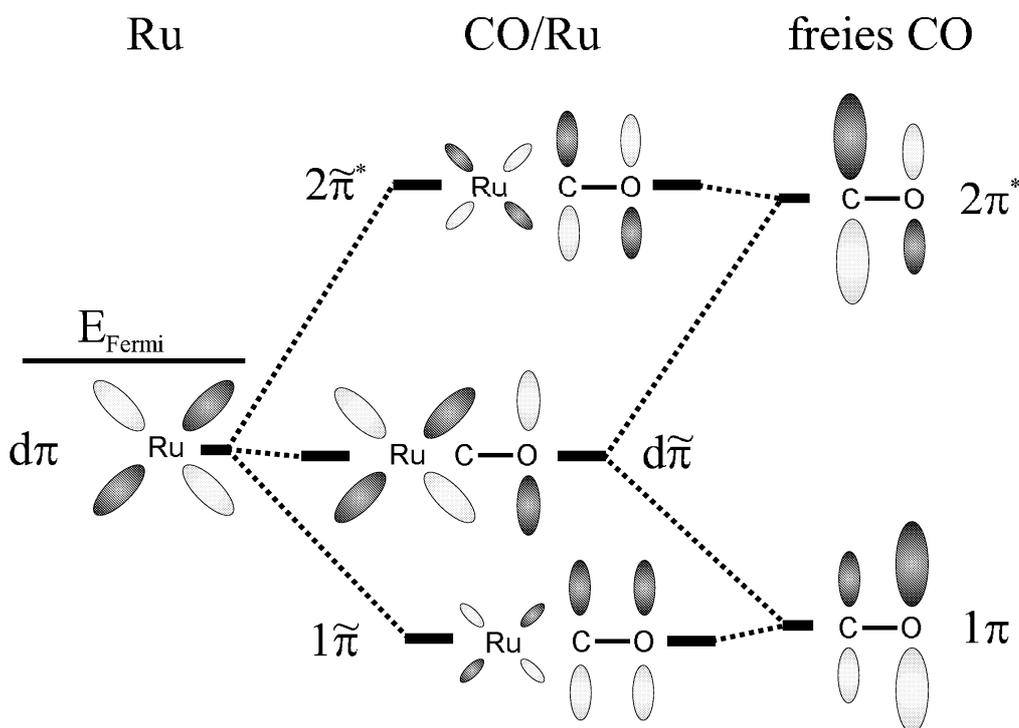
Eine Zuweisung der XAS-Peaks analog zum XPS, d.h. die Annahme, der im XAS bei geringerer Photonenenergie erscheinende Peak entspricht stets dem XPS-Peak mit ebenfalls geringerer Bindungsenergie, muß dabei nicht immer korrekt sein. Da je nach Adsorbatsystem die Bindungsart und -stärke, und damit verbunden die Loch-Abschirmmöglichkeiten sehr unterschiedlich sein können, wie es bereits in dem hier gezeigten XAS z.B. anhand der beiden Intensitäten zu erkennen ist, könnten damit energetische Verschiebungen der Peaks auch derart einhergehen, daß diese sich relativ zum XPS „überkreuzen“. Die hier für das System  $N_2/Ni(100)$  bzw.  $N_2/Ru(001)$  und auch für  $N_2/Ni(111)$  [50] verwendete Peakzuweisung erscheint jedoch sehr plausibel aus folgenden Gründen: Wie bereits erwähnt, erhöht ein erzeugtes Rumpfloch in der  $(Z+1)$ -Näherung (die Kernladungszahl um eins, wodurch aus dem  $N_2$ -Molekül ein NO wird. Bei einer Rumpflocherzeugung am äußeren N-Atom entsteht somit ein NO-Molekül (Metall—N—O) mit dem N-Atom näher zur Oberfläche, bei einer Anregung innen hingegen wird ein ON erzeugt (Metall—O—N). Da echtes, senkrecht stehendes NO jedoch stehts mit dem N-Atom innen an der Oberfläche orientiert ist, entspricht die Konfiguration Metall—O—N einer energetisch ungünstigeren Konstellation als die Konfiguration Metall—N—O. (Die Adsorptionsenergie für  $Ni(100)$ -N—O ist mit 1.49 eV etwa 10 mal größer als für  $Ni(100)$ -O—N mit 0.15 eV [118].) Auch wenn diese Betrachtungen sich streng genommen nur auf die Gesamtenergie des Systems beziehen, so ist es doch wahrscheinlich, die energetischen Shifts im XAS sehen zu können, d.h. die Anregung außen erscheint bei geringerer Photonenenergie als die Anregung innen.

Ein weiterer Grund sind die (XPS-) Ähnlichkeiten der im folgenden gezeigten  $1s$ -Schwellenspektren. Zwar ist in diesem Energiebereich oberhalb der Schwelle eine Anregung an beiden N-Atomen möglich, jedoch weist die Photoemission des mit „innen“ bezeichneten N-Atoms knapp oberhalb der  $1s$ -Schwelle ein ähnliches Verhalten wie die Photolinie der  $C1s$ -Emission auf, was die hier verwendete Zuweisung außen/innen unterstützt.

## 6.2 Bindungsmodell von chemisorbiertem CO und N<sub>2</sub> auf Übergangsmetallen

Die Beschreibung der Chemisorption von CO und N<sub>2</sub> auf Übergangsmetallen erfolgte über lange Zeit mittels des sogenannten Blyholder-Modells [119], nach welchem die Chemisorption über eine Wechselwirkung zwischen dem Metall und dem höchsten besetzten (HOMO, highest occupied molecular orbital) bzw. niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) zustande kommt. Demnach erfolgt die Bindung durch eine Ladungsdonation aus dem 5σ-Orbital zum Metall und durch eine Rückdonation vom Metall in das 2π\*-Molekülorbital. Das antibindende 2π\* ist dadurch auch im Grundzustand teilweise besetzt, was die intramolekulare Bindung etwas schwächt.

Neuere Ergebnisse aus Röntgenemissionsexperimenten und Rechnungen führten zu einer Modifikation des gesamten Chemisorptionsmodells (siehe z.B. [34, 120, 121]). Demnach ist die Bindungsstärke bestimmt durch das Wechselspiel der zwischen den σ-



**Abb. 6.3:** Schematische Darstellung der Chemisorptionsbindung im  $\pi$ -Orbitalraum des CO mit den metallischen d-Zuständen. (Zur klaren Unterscheidung zwischen Zuständen des freien Moleküls und Zuständen, welche aus der Wechselwirkung zwischen Metall und Molekül entstehen wird das Tilde-Symbol verwendet.)

Molekülorbitalen und metallischen  $sp$ -Zuständen wirkenden Repulsion mit einer Attraktion zwischen Metall- $d$ - und Molekül- $\pi$ -Zuständen [122]. Durch die Paulirepulsion ist das  $5\sigma$  ausschließlich am äußeren Atom lokalisiert und auch das  $4\sigma$  ist tendenziell zum äußeren Atom hin polarisiert. Die Kopplung zum Substrat ist damit praktisch ausschließlich auf die  $\pi$ -abgeleiteten Zustände zurückzuführen, wie in Abb. 6.3 schematisch veranschaulicht ist. In diesem vereinfachten 3-Zentren-Modell entstehen aus dem besetzten  $1\pi$  und dem unbesetzten  $2\pi^*$  des CO-Moleküls durch die Wechselwirkung mit den Metall- $d$ -Elektronen ein stark bindendes  $1\tilde{\pi}$ , metallische  $d\tilde{\pi}$ - und antibindende  $2\tilde{\pi}^*$ -Zustände. (Das Tilde-Symbol wird hier verwendet, um zwischen den Zuständen der beiden einzelnen Systeme (Metall, freies CO) und den Zuständen im Chemisorbat klar unterscheiden zu können.) Das  $1\tilde{\pi}$  hat hierbei einen dominierenden molekularen Charakter und ist sowohl bezüglich der inter- als auch der intramolekularen Kopplung stark bindend. Die Stärke der Chemisorption wird daher durch das  $1\tilde{\pi}$  maßgeblich bestimmt. Die  $d\tilde{\pi}$ -Zustände besitzen vorwiegend metallischen Charakter und sind auch vor allem am Metall lokalisiert, enthalten aber zudem noch lone-pair-Anteile der Sauerstoff- $2p$ -Niveaus. Wie in dem hier gezeigten System klar wird, kann bei auf Ruthenium chemisorbiertem CO die Lochabschirmung nach einem erzeugten Rumpfloch nicht über diese metallischen Zustände erfolgen, da sie bereits im Grundzustand besetzt sind. Da das  $2\tilde{\pi}^*$  jedoch eine energetisch breite Verteilung mit einem gewissen, bis unter das Fermi-niveau reichenden Anteil darstellt, werden bei einem erzeugten Rumpfloch zusätzliche, ursprünglich unbesetzte Anteile unter das Fermi-niveau verschoben, wodurch Lochabschirmung durch Ladungstransfer in dieses  $2\tilde{\pi}^*$ -Orbital erfolgen kann [123].

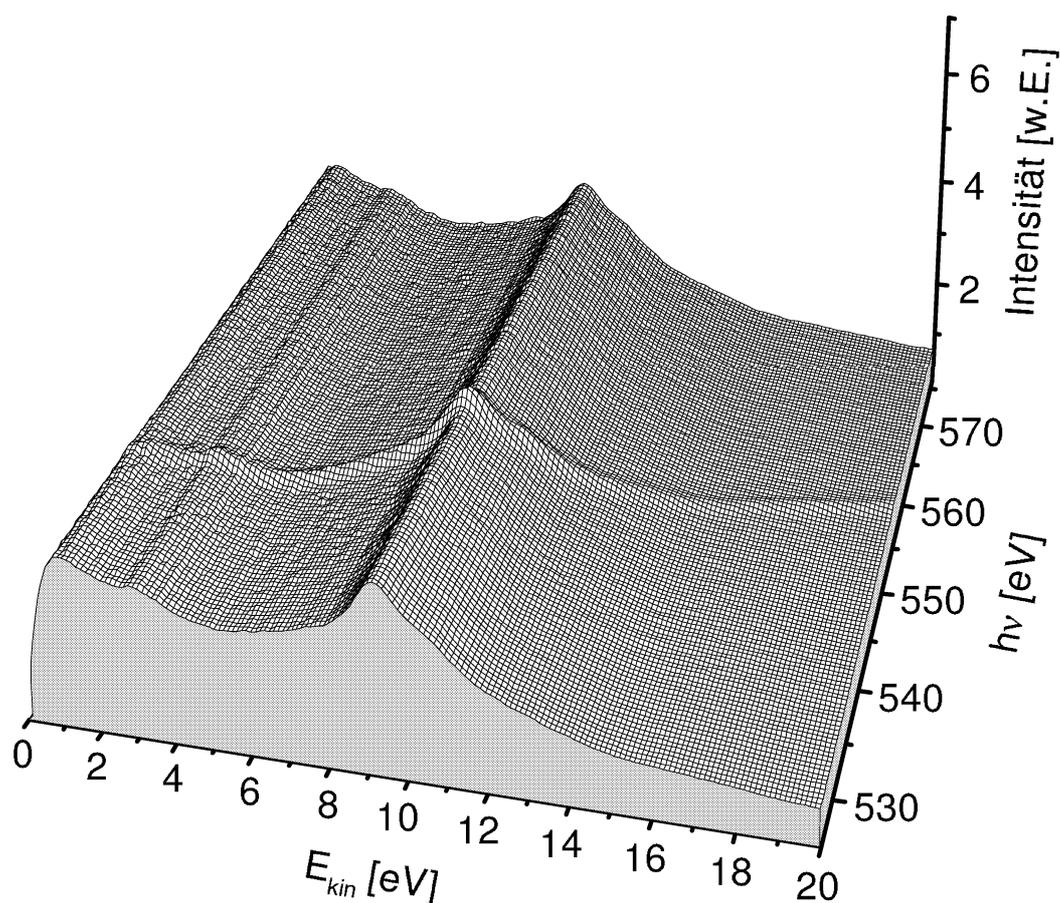
Bei schwächer gebundenen Systemen können auch Anteile von metallischen  $d\tilde{\pi}$ -Zuständen im Grundzustand oberhalb  $E_{Fermi}$  existieren, wodurch Ladungstransferprozesse über diese Niveaus effektiv stattfinden können (siehe Abschnitt 6.4).

Ungeachtet der Stärke der Chemisorbatbindung sind die isoelektronischen System CO auf Ru(001), Ni(111) und Cu(111) bzw. N<sub>2</sub> auf Ru(001) und Ni(111) alle bezüglich ihrer Geometrie sehr ähnlich. Sie sind, wie bereits beschrieben, bei den verwendeten  $\sqrt{3}$ -Strukturen senkrecht auf on-top-Plätzen adsorbiert. Der atomare Abstand zwischen dem Substrat und dem jeweils inneren Atom beträgt bei allen Systemen etwa 1.9 Å und der Abstand zwischen den einzelnen (Molekül-) Atomen (C—O, bzw. N—N) etwa 1.1 Å [111–115]. Die Bindungsenergien und damit die elektronischen Kopplungen hingegen variieren deutlich. So ist von diesen drei Substraten CO auf Ru(001) am stärksten chemisorbiert und es wurden hierfür Werte von 1.82 eV [124] bzw. 1.65 eV [125] ermittelt. Auf Ni(111) beträgt die Bindungsenergie 1.35 eV [126], auf Cu(111) lediglich 0.5 eV [127, 128]. N<sub>2</sub> ist auf Ru(001) mit 0.45 eV [129, 130] und im Vergleich dazu auf Ni(111) mit 0.3 eV am schwächsten gebunden [131]; auf Cu(111) chemisorbiert es nicht.

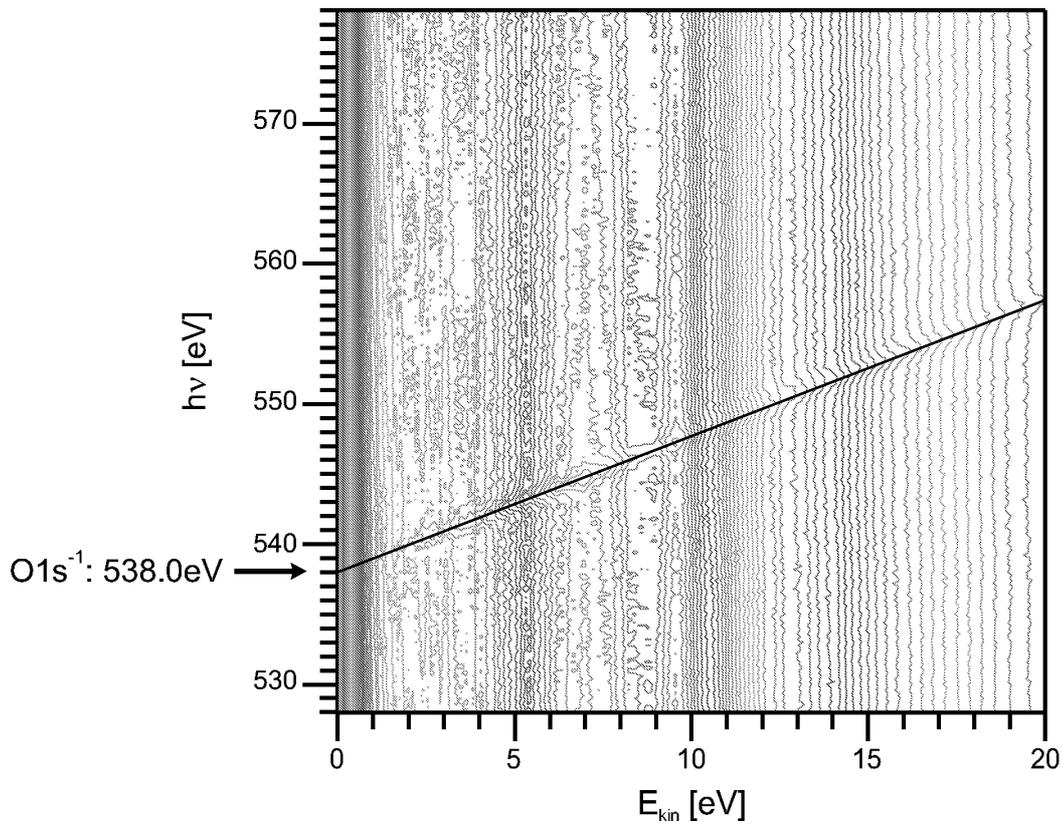
### 6.3 1s-Photoemission von CO/Ru(001), CO/Ni(111), CO/Cu(111) und N<sub>2</sub>/Ru(001) im Bereich der Schwellen

#### CO/Ru(001)

In Abb. 6.4 ist die Elektronenenergieverteilung für chemisorbiertes CO auf der Ru(001)-Oberfläche im Bereich der O-Kante für einen Photonenenergiebereich von etwa 530–580 eV dargestellt. Die kinetische Energie der Elektronen ist hier von 0–20 eV gezeigt. In der Sekundärelektronenverteilung ist bei etwa 9.7 eV unabhängig von der Anregungsenergie wiederum das Ruthenium-Endzustandsmaximum zu sehen, wobei hier nur der Volumenanteil zu erkennen und der Oberflächenanteil unterdrückt ist.



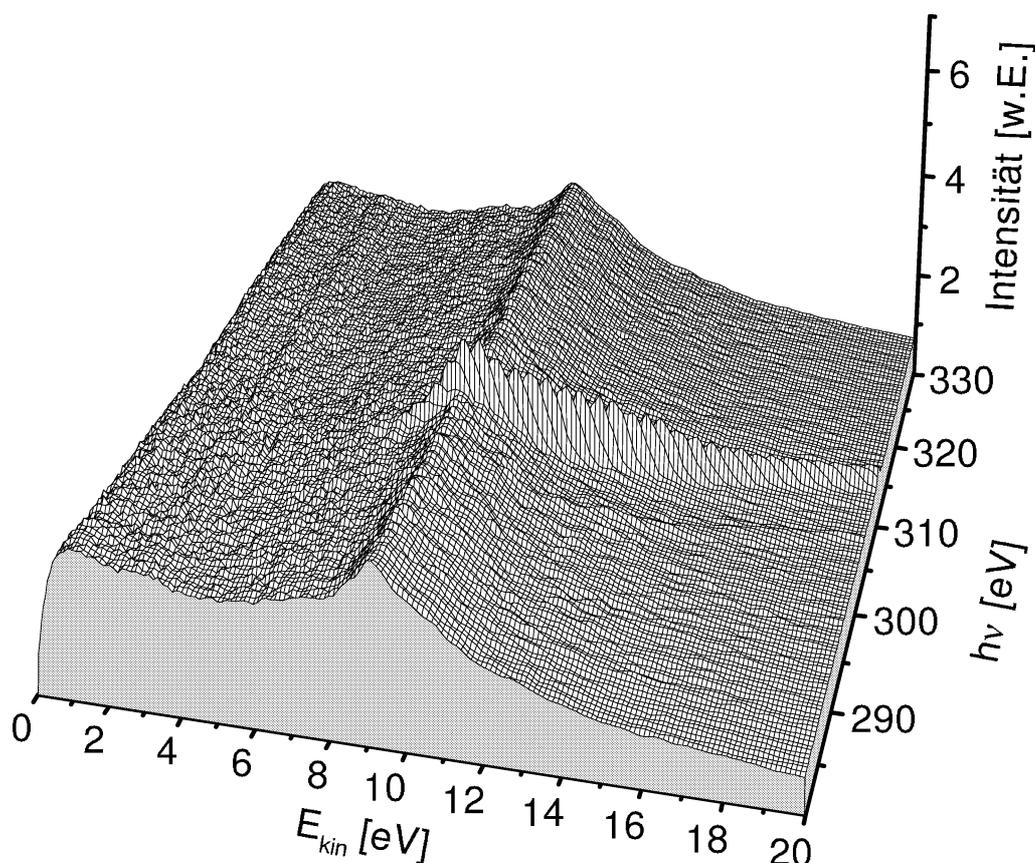
**Abb. 6.4:** Elektronenenergieverteilung von chemisorbiertem CO/Ru(001) nach einer Anregung im Bereich der O-Kante. A<sub>2</sub>-Polarisation.



**Abb. 6.5:** CO/Ru(001). Höhenliniendarstellung der Abbildung 6.4. Die mit einer Linie markierte Photoemission kann bis zur Vakuumkante bei 538.0 eV beobachtet werden.

Zusätzlich dazu ist bei etwa  $E_{kin} = 3$  eV eine weitere schwache Struktur in der SE-Verteilung zu erkennen, die aber sicherlich nicht auf eine CO-induzierte Zustandsdichte zurückzuführen ist, da diese dann an der C-Kante (siehe Abb. 6.6) ebenfalls zu sehen sein müsste. Vermutlich wird diese Struktur durch eine sehr geringe Menge von adsorbiertem H<sub>2</sub>O hervorgerufen.

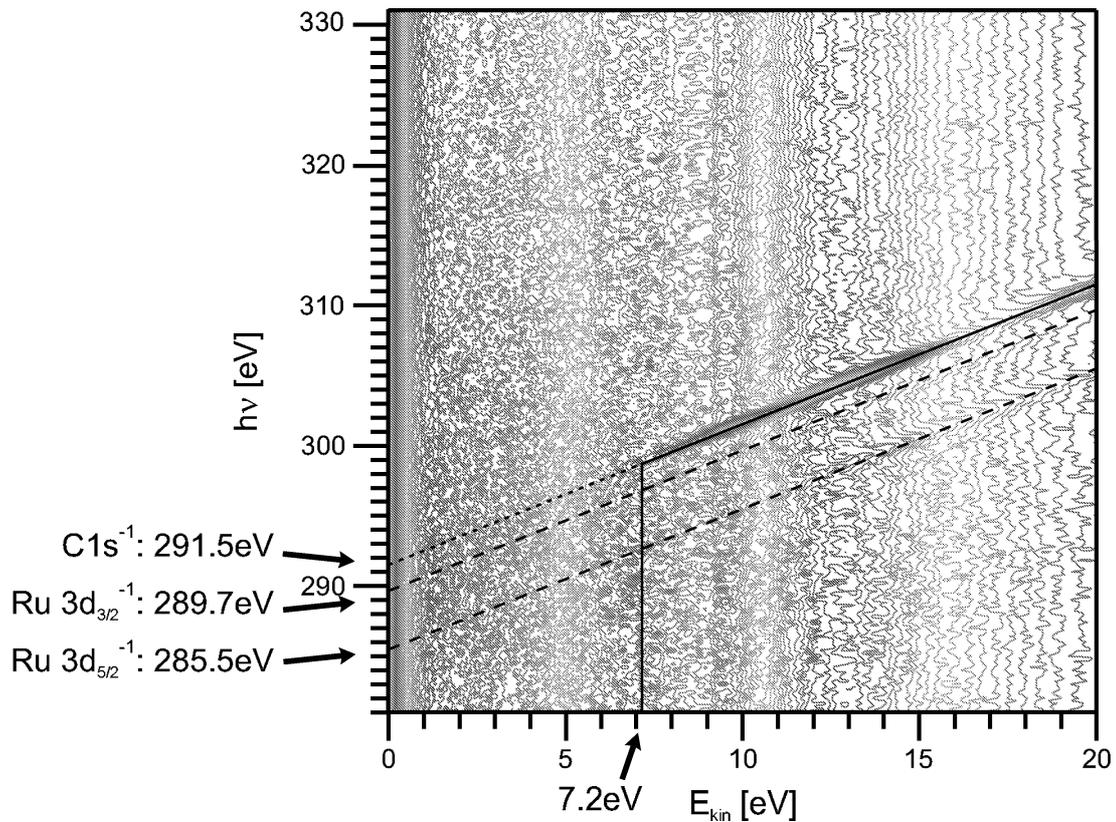
Die Photolinie verläuft an der Vakuumkante beginnend ohne resonante Überhöhungen im Bereich der hohen Ru-Endzustandsdichte schräg durch die Verteilung und legt die O1s-Bindungsenergie bezüglich Vakuumniveau für dieses System bei 538.0 eV fest (siehe Abb. 6.5). Mit dem Wert 5.5 eV für die Austrittsarbeit einer sauberen Ru(001)-Oberfläche [51] und der Austrittsarbeitsänderung bei der CO-Adsorption von  $\Delta\Phi = +0.4$  eV [132] erhält man für dieses Chemisorbatsystem eine Austrittsarbeit von  $\Phi_{CO/Ru} = 5.9$  eV. Das Fermi-niveau liegt damit bezüglich dem O1s-Niveau bei  $E_{Fermi} = 532.1$  eV. Des Weiteren ist in Abb. 6.4 bei einer kinetischen Energie von etwa 10 eV die Shape-Resonanz schwach zu erkennen.



**Abb. 6.6:** Elektronenenergieverteilung von CO/Ru(001) im Bereich der C-Kante. Die C1s-Photoemission verläuft nicht bis zum Vakuumniveau, sondern beginnt bei 7.2 eV darüber. Auch die Ru-3d<sub>5/2</sub>-Emission ist schwach zu erkennen. A<sub>z</sub>-Polarisation.

Ein völlig anderes Verhalten der Photoemission erhält man, wenn die Anregung am Molekül „innen“, d.h. am C-Atom, und damit näher an der Oberfläche erfolgt. Das Resultat ist in Abb. 6.6 bzw. 6.7 gezeigt. Verglichen mit der O-Kante ist die Intensität zwar an der C-Kante deutlich größer, jedoch beginnt die Emission nicht direkt am Vakuumniveau, sondern erst ab einer kinetischen Energie von 7.2 eV darüber. Verlängert man diese Photolinie zurück bis zur gedachten Schwelle bei  $E_{kin} = 0$  (in Abb. 6.7 gepunktet eingezeichnet), so ergibt sich für die C1s-Bindungsenergie bezüglich des Vakuumniveaus (bzw. Fermi-niveaus) ein Wert von 291.5 eV (bzw. 285.6 eV), was in guter Übereinstimmung mit XPS-Ergebnissen ist [133].

Da diese 1s-Emission nicht direkt am Vakuumniveau beginnt, obwohl die Photonenenergie für eine Anregung ins Kontinuum ausreichend groß wäre, scheinen hier offensichtlich völlig andere Mechanismen eine Rolle zu spielen, welche in dem Energiebereich von 0–7.2 eV über der Schwelle mit der direkten Einelektronenanregung konkurrieren



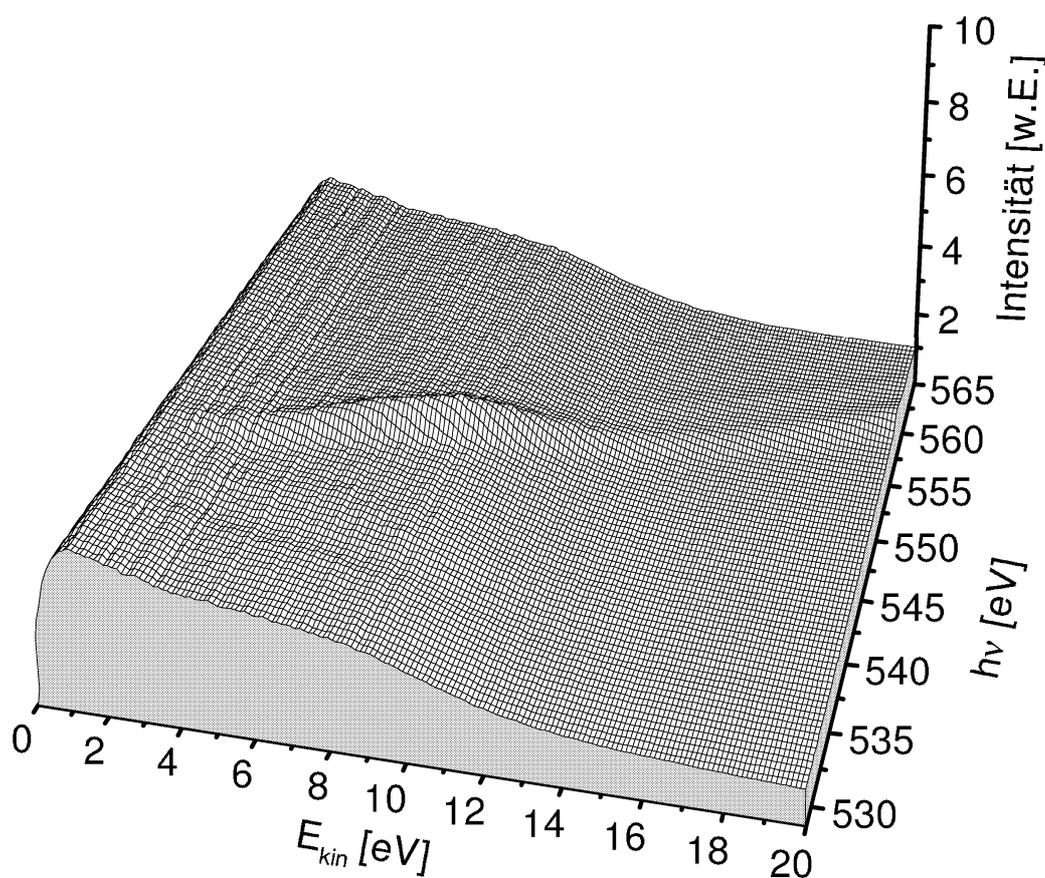
**Abb. 6.7:** CO/Ru(001): Höhenliniendarstellung der Abbildung 6.6. Die C1s-Emission beginnt bei  $E_{kin} = 7.2$  eV und bestimmt das (extrapolierte) Vakuumniveau bei 291.5 eV (gepunktete Linie). Zusätzlich sind die beiden Ru-3d-Niveaus mit gestrichelten Linien markiert.

und Intensität in andere Anregungs- bzw. Abregungskanäle abziehen. Möglichkeiten für solche Mechanismen werden in Abschnitt 6.5 noch eingehender diskutiert.

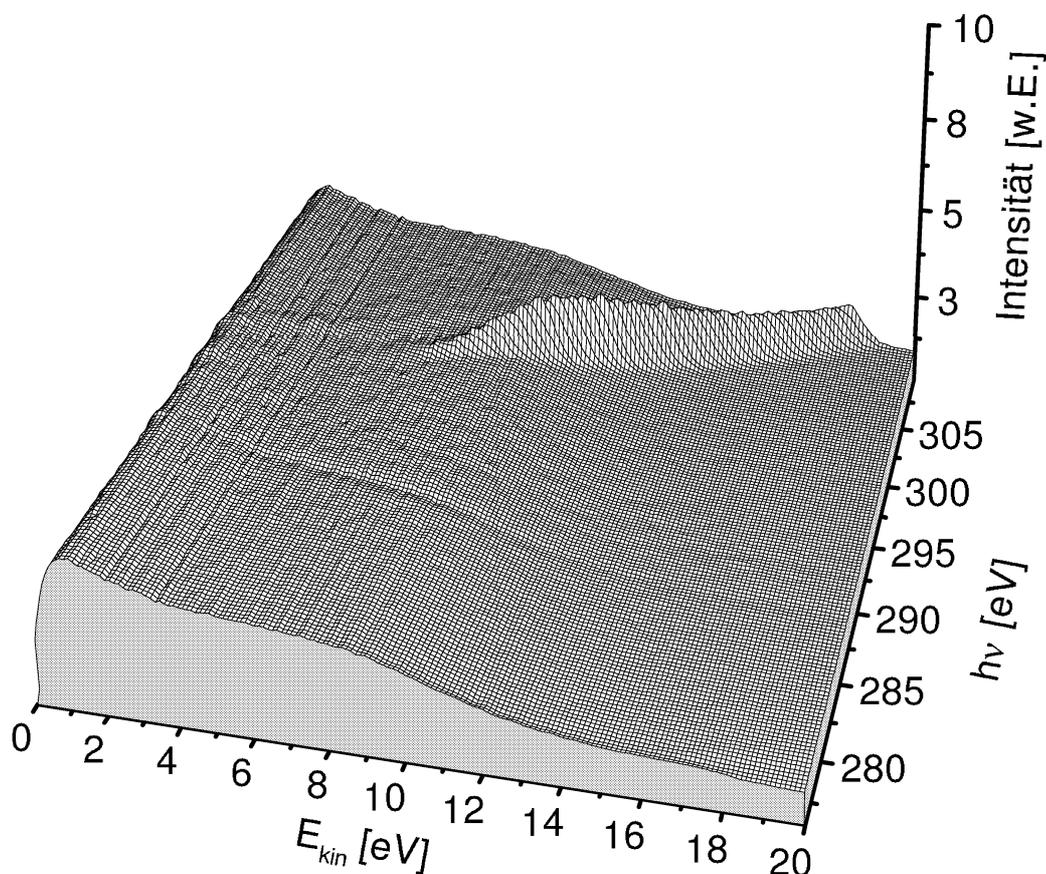
Neben der C1s-Emission ist in der pseudo-dreidimensionalen Darstellung in Abb. 6.6 etwa 6 eV unterhalb der C1s-Photolinie und im kinetischen Energiebereich von 10–20 eV eine weitere, sehr schwache Linie zu erkennen, welche der Emission aus dem Ru-3d<sub>5/2</sub>-Niveau zuzuordnen ist. Die Wirkungsquerschnitte in diesem Energiebereich sind für die d-artigen Anfangszustände jedoch sehr klein, weswegen die Photoemission hier nur mit sehr geringen Intensitäten einsetzt und man auch von *delayed onset* spricht [134]. In der Höhenliniendarstellung von Abb. 6.7 kann außerdem noch in der ansteigenden Flanke der C1s-Linie die Ru-3d<sub>3/2</sub>-Linie erkannt werden (gestrichelt eingezeichnet).

## CO/Ni(111)

Analog zum Chemisorbat CO/Ru(001) wurden die selben Messungen am System CO/Ni(111) durchgeführt, welche ein sehr ähnliches Resultat liefern und im folgenden gezeigt werden. In Abb. 6.8 ist wiederum eine Elektronenenergieverteilung von CO/Ni(111) im Bereich der O-Kante dargestellt. Die O1s-Photoemission ist hier ebenfalls nur sehr schwach ausgeprägt und weist keine signifikanten Intensitätsmodulationen auf, lediglich im Photonenenergiebereich von 547–553 eV ist das Signal tendenziell etwas größer. Da diese Modulation nicht ausschließlich auf die (energetisch etwas höher liegende) Shape-Resonanz zurückzuführen ist, verläuft die Photolinie möglicherweise dort durch eine etwas erhöhte Endzustandsdichte des Ni-Substrates, was auch die steilere SE-Signaländerung im kinetischen Energiebereich von 8–12 eV erklären würde. Allerdings ist hierbei unklar, was für Zustände das sein könnten, da Nickel in diesem Bereich eigentlich keine Niveaus aufweist. Es kann hier aber zumindest sichergestellt werden, daß kein Rutheniumanteil zu dieser SE-Verteilung beiträgt, da unmittel-



**Abb. 6.8:** Elektronenenergieverteilung von CO/Ni(111) im Bereich der O-Kante. Die Photoemission beginnt direkt an der Vakuumkante. A<sub>z</sub>-Polarisation.



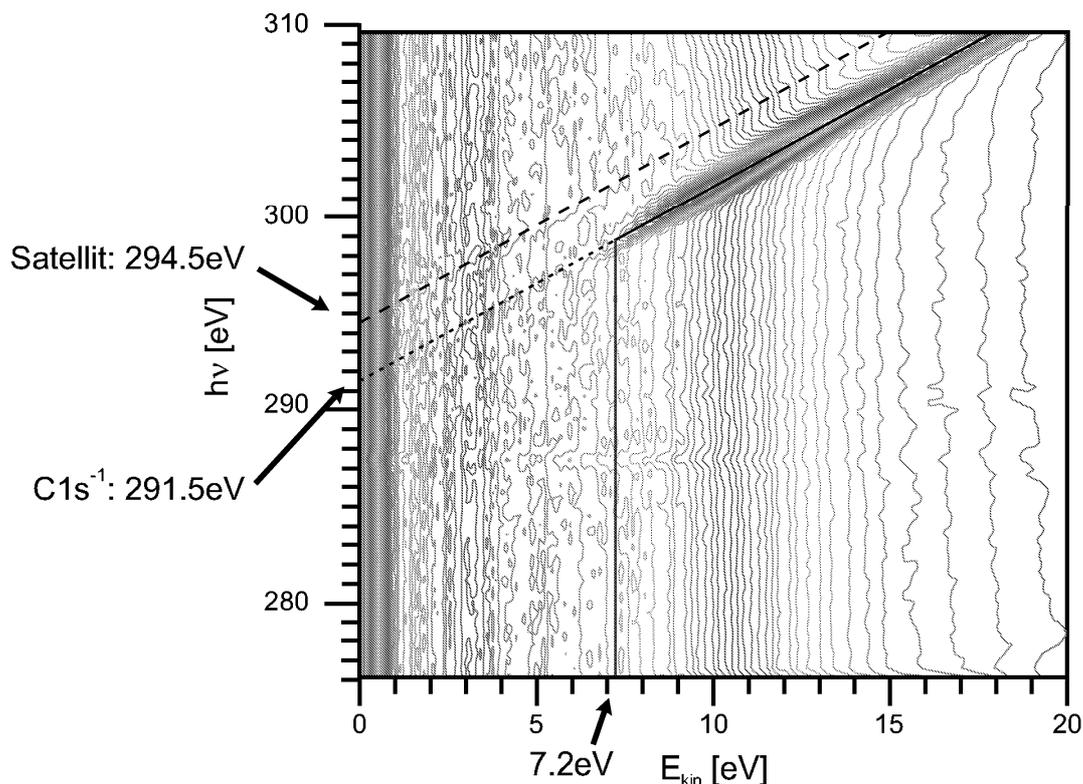
**Abb. 6.9:** Elektronenenergieverteilung von CO/Ni(111) im Bereich der C-Kante. Die Photoemission beginnt bei  $E_{kin} = 7.2$  eV.  $A_z$ -Polarisation. Die Struktur bei  $h\nu = 287$  eV ist auf eine elektronische Störung zurückzuführen.

bar nach der Ni(111)-Präparation die aufgedampfte Nickelschicht mit XPS untersucht wurde und dort keine Ruthenium-Peaks mehr zu erkennen waren. Die Vakuumkante dieser O1s-Linie liegt ebenfalls bei 538.0 eV und entspricht damit dem Wert des Systems CO/Ru(001)<sup>1</sup> (Höhenliniendarstellung nicht gezeigt).

Die Elektronenenergieverteilung bei Anregung an der C-Kante für das System CO/Ni(111) ist in Abb. 6.9 dargestellt. Ähnlich zum Chemisorbat auf Ruthenium beginnt die C1s-Photolinie nicht an der Vakuumkante, sondern erst bei einer kinetischen Überschussenergie von ebenfalls 7.2 eV (siehe Abb. 6.10). Die Bindungsenergie bezüglich des extrapolierten Vakuumniveaus liegt hier bei 291.5 eV.

In den Höhenliniendarstellungen beider Kanten ist außerdem noch extrem schwach ein Photoemissionssatellit knapp 3 eV über der Hauptlinie zu erkennen. Wie Abb. 6.8

<sup>1</sup>Hier sollte eigentlich ein Energieunterschied zu erwarten sein, welcher der Differenz der beiden Austrittsarbeiten (0.6 eV) entspricht. Die Tatsache, daß dies nicht so ist, ist vermutlich auf die bereits beschriebenen Strahlagenprobleme bei BESSY I zurückzuführen.



**Abb. 6.10:** CO/Ni(111): Höhenliniendarstellung von Abb. 6.9. Die Photoemission beginnt bei  $E_{kin} = 7.2$  eV. Eine schwache Satellitenintensität ist bei genauer Betrachtung erkennbar.

und 6.9 zeigen, ist dieser Satellit bei Anregung am C-Atom wesentlich stärker ausgeprägt als bei Anregung am O-Atom, was auch mit theoretischen Rechnungen gut übereinstimmt (siehe [123] und darin enthaltene Zitierungen). Für eine Ni(100)-Oberfläche wurde von A. Nilsson der Energieunterschied zwischen der Hauptlinie und diesem niederenergetischsten Satelliten gemäß der  $(Z+1)$ -Approximation abgeschätzt [135]. Demnach entspricht das am C-Atom rumpfangeregte CO in dieser Näherung einem NO mit einem Elektron im  $2\pi^*$ -Orbital. Durch die Wechselwirkung von NO mit dem Substrat spaltet dieses höchste besetzte Niveau in ein bindendes  $2\pi_b$ - und ein antibindendes  $2\pi_a$ -Orbital auf<sup>1</sup>. Mit der UPS-Bindungsenergie des  $2\pi_b$ -Orbitals von 2 eV und der mit inverser Photoemission gemessenen Lage des  $2\pi_a$  von 1.5 eV oberhalb des Fermi-niveaus kann somit als maximaler energetischer Abstand ein Wert von 3.5 eV dieses Satelliten bezüglich der Hauptlinie abgeschätzt werden. Die Zuweisung eines solchen

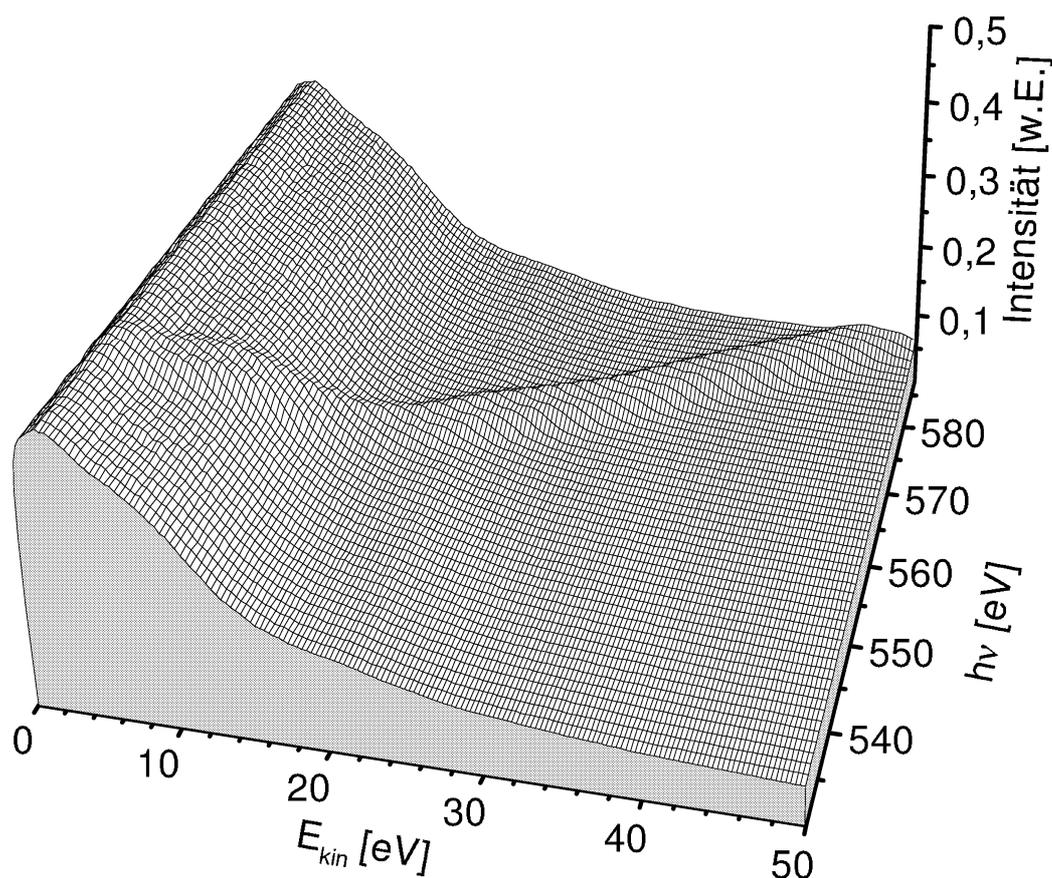
<sup>1</sup>Hier sind die Zustände gemäß der in der zitierten Arbeit [135] verwendeten Nomenklatur wiedergegeben. In der vorliegenden Arbeit entspricht demnach das  $2\pi_b$ -Orbital dem  $d\tilde{\pi}$ -, und das antibindende  $2\pi_a$ - dem  $2\tilde{\pi}^*$ -Orbital.

$\tilde{\pi}$ - $\tilde{\pi}^*$ -Shake-up-Übergangs (Metall- $\tilde{\pi}$  / Molekül- $2\tilde{\pi}^*$ ) für den hier beobachteten Satelliten von CO/Ni(111) analog zum 3 eV-Satelliten von CO/Ni(100) [135] erscheint daher sehr wahrscheinlich.

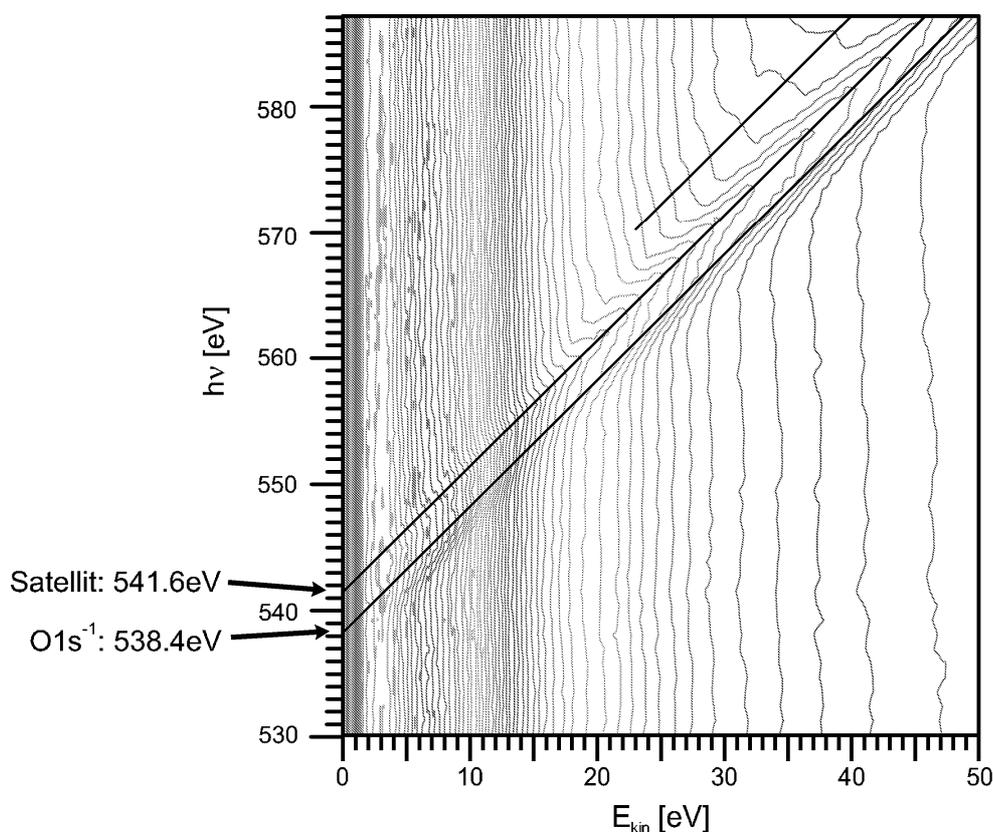
## CO/Cu(111)

Wie der Vergleich der beiden stark gekoppelten Chemisorbate CO/Ru(001) und CO/Ni(111) bereits deutlich macht, sind diese Systeme sowohl von den absoluten Energiewerten als auch vom qualitativen Verhalten her nahezu identisch: bei beiden setzt die C1s-Photolinie bei 7.2 eV ein und die C1s-Bindungsenergie bezüglich Vakuumniveau beträgt 291.5 eV. In der Emission ist durch die starke Kopplung zum Substrat die voll ladungsabgeschirmte Emissionslinie jeweils die intensivste Struktur; lediglich bei CO/Ni(111) kann eine schwache Satellitenemission beginnend am Vakuumniveau beobachtet werden.

In der Abb. 6.11 ist nun eine Elektronenenergieverteilung im Bereich der O-Kante von CO auf einer Cu(111)-Oberfläche dargestellt. CO ist auf diesem Substrat wesentlich schwächer gebunden (Bindungsenergie: 0.5 eV [127, 128]), was eine erhöhte Satellitenintensität zur Folge hat.

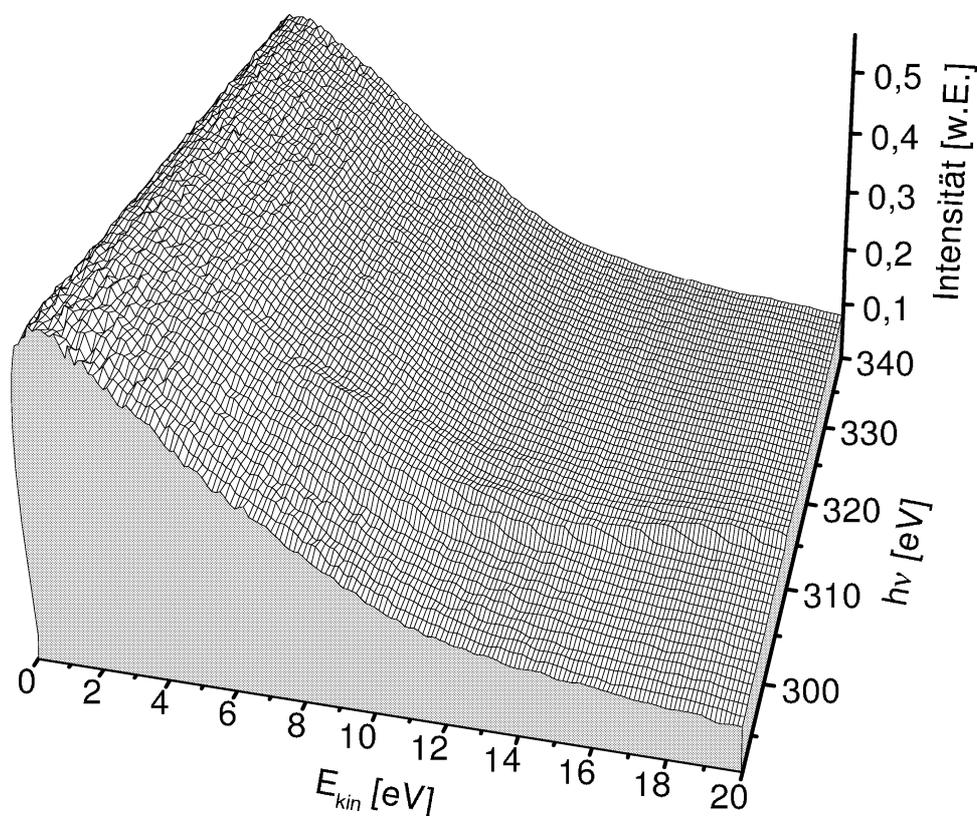


**Abb. 6.11:** Elektronenenergieverteilung von CO/Cu(111) im Bereich der O-Kante. Die Photoemission beginnt an der Vakuumkante bei  $h\nu = 538.4$  eV. A<sub>z</sub>-Polarisation.



**Abb. 6.12:** Höhenliniendarstellung von Abb. 6.11. Die O1s-Schwelle liegt hier bei 538.4 eV bezüglich Vakuumniveau.

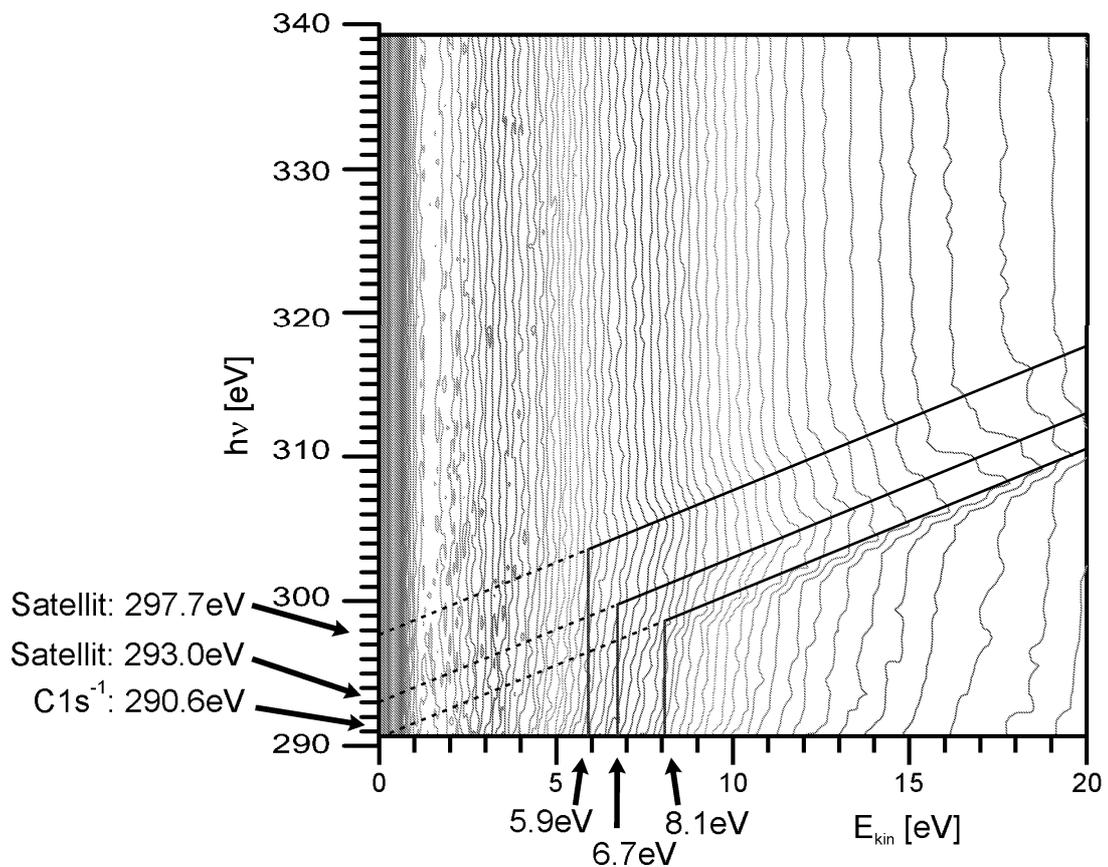
Die Wahrscheinlichkeit, nach der Erzeugung eines Rumpflochs einen voll abgeschirmten Endzustand zu erreichen, ist damit reduziert und das relative Intensitätsverhältnis zwischen der Hauptlinie und höherenergetischen Satellitenanregungen als Folge dessen vermindert; die Satellitenintensität nimmt somit zu [123]. In der Abb. 6.11 ist daher neben der Hauptlinie deutlich ein zweiter breiter Satellitenanteil zu sehen, welcher zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Ein weiterer, wenn auch schwacher Satellit ist in Abb. 6.12 bei kinetischen Energien von etwa 25 eV und mehr auszumachen. Auch wenn die Ursachen für diese Satellitenemissionen in der Literatur teilweise kontrovers diskutiert werden (siehe z.B. [123] und dort enthaltene Zitierungen), so geht aus einem Vergleich der TOF-Spektren deutlich hervor, daß beide Satelliten nur beim schwächer gekoppelten System CO/Cu(111) zu beobachten sind, bei CO/Ru(001) und CO/Ni(111) hingegen nicht. Auf die Satellitenintensität im Bereich der Schwelle wird weiter unten noch detaillierter eingegangen. Analog zu den O-Kanten von CO auf Ru(001) und Ni(111) beginnt die O1s-Emission der Hauptlinie hier ebenfalls direkt am Vakuumniveau. Die O1s-Bindungsenergie bezüglich Vakuumniveau (bzw. Fermi-niveau) beträgt gemäß Abb. 6.12 538.4 eV (bzw. 533.5 eV).



**Abb. 6.13:** Elektronenenergieverteilung von CO/Cu(111) im Bereich der C-Kante. Der Bereich der kinetischen Energie ist hier bis 100 eV dargestellt. Deutlich sind hier neben dem direkten Photopeak zwei weitere Satelliten in der Emission zu erkennen.

Der Bereich der C1s-Schwelle von CO auf Cu(111) ist in Abb. 6.13 ebenfalls in einer pseudo-3D-Verteilung dargestellt, im Vergleich mit den vorangegangenen Abbildungen sind hier die kinetischen Elektronenenergien jedoch in einem Bereich von 0–20 eV gezeigt.

Die schräg verlaufenden Emissionslinien zeichnen sich an dieser Kante zwar deutlich schwächer vom Sekundärelektronenanteil ab, jedoch sind im Bereich von 10–20 eV kinetischer Energien klar die direkte Emission und ein Satellit mit zum Teil sehr variierenden relativen Intensitäten zu erkennen. Ein weiterer Satellit ist in dieser Ansicht zwischen 6 und 13 eV zu sehen. Auf die Satellitenintensität und die relativen Intensitäten wird ebenfalls weiter unten eingegangen.



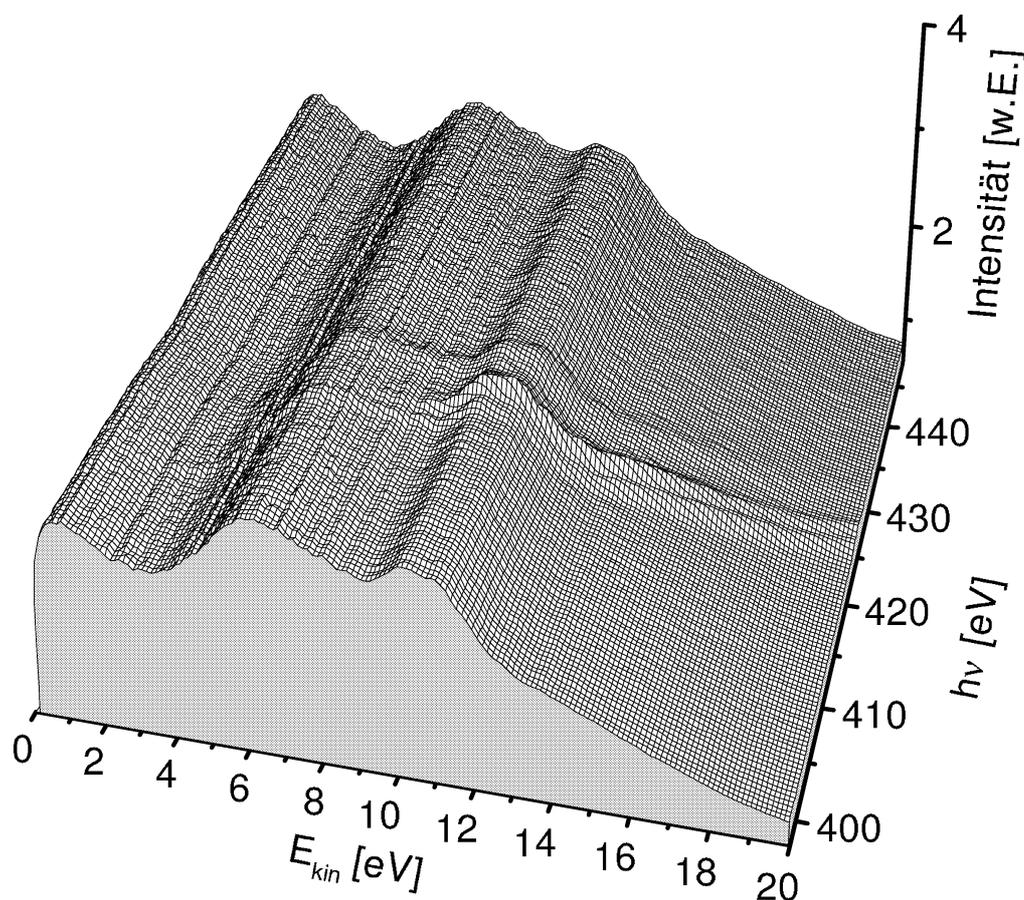
**Abb. 6.14:** Höhenliniendarstellung von Abb. 6.13 im kinetischen Energiebereich von 0–20 eV. Die Hauptlinie ist ab 8.1 eV zu erkennen, die beiden Satelliten ab 6.7 eV bzw. 5.9 eV.

Die Höhenliniendarstellung der Emission im Bereich dieser Kante ist in Abb. 6.14 gezeigt. Die Hauptlinie und die beiden Satelliten setzen demnach bei unterschiedlichen Überschußenergien ein, wobei die Hauptlinie erst ab 8.1 eV zu erkennen ist, der nächste, um 2.4 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene Satellit schon ab 6.7 eV und der nächsthöhere Satellit bereits ab 5.9 eV. Die C1s-Bindungsenergie bezüglich des extrapolierten Vakuumniveaus liegt bei diesem System bei 290.6 eV.

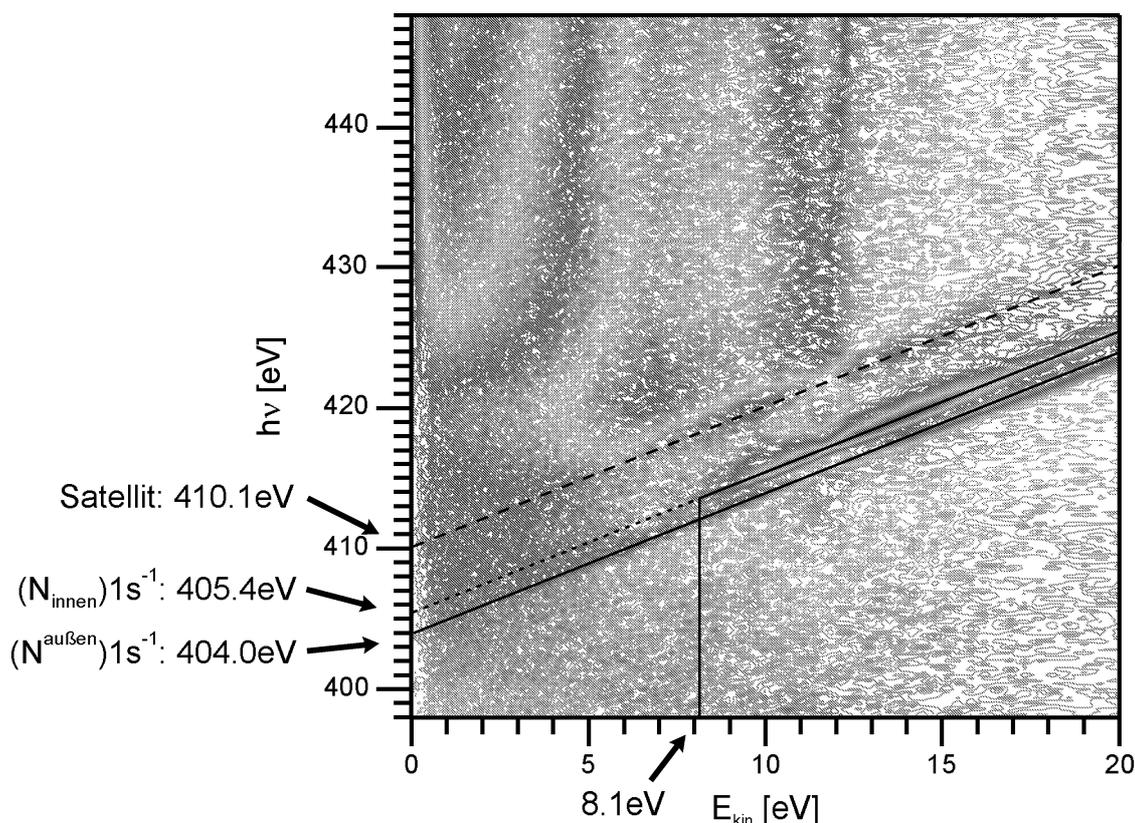
N<sub>2</sub>/Ru(001)

Analog zu CO ist in Abb. 6.15 die Elektronenenergieverteilung ( $E_{kin} = 0-20$  eV) von chemisorbiertem N<sub>2</sub>/Ru(001) im Bereich der beiden N1s-Kanten gezeigt. Wie bereits in Abschnitt 6.1 erklärt, kann auch hier eine Unterscheidung zwischen dem äußeren und inneren N-Atom gemacht werden, jedoch liegen hier die beiden N-Kanten (wie in Abb. 6.1 bereits gezeigt) nur 1.4 eV auseinander, wodurch beide Anregungen in dem dargestellten Spektrum enthalten sind. Im Vergleich zum CO hat dies den Vorteil, daß für beide Kanten der Photonenfluß und alle weiteren Meßparameter praktisch identisch sind, wodurch normierungsbedingte Fehler bei der Datenauswertung keinen Einfluß auf die relativen Intensitätsverhältnisse haben.

Die SE-Verteilung weist bei diesem System zusätzlich zum Ruthenium-bedingten Anteil bei  $E_{kin} = 10$  eV noch einen weiteren adsorbatbedingten, energetisch breiten



**Abb. 6.15:** Elektronenenergieverteilung von N<sub>2</sub>/Ru(001) bei Anregung im Bereich der beiden N1s-Kanten. Neben den einzelnen N1s<sup>-1</sup>-Photolinien ist etwa 5 eV darüber ein Satellit zu erkennen. A<sub>z</sub>-Polarisation.



**Abb. 6.16:** Höhenliniendarstellung der Abb. 6.15. Die N1s-Bindungsenergie bezüglich Vakuumniveau für das äußere N-Atom beträgt 404.0 eV, für das innere 405.4 eV.

Bereich hoher Zustandsdichte bei etwa 6 eV auf, welcher auch in kondensiertem Stickstoff vorhanden ist [51, 83]. Dies ist erstaunlich, zumal bei der geringen Bedeckung keine adsorbatbedingte Bandstruktur existieren sollte. Diese Zustände stammen aber zumindest sicher nicht von physisorbiertem N<sub>2</sub>, da man dann die N1s-Emission des Physisorbats ebenfalls beobachten müßte.

In der schräg durch den Datensatz verlaufenden Photoemission sind hier drei verschiedene Anteile deutlich zu erkennen. Betrachtet man das Bild beginnend bei kleinen Photonenenergien, so ist zunächst als erste Struktur eine Photolinie zu sehen, welche bis zum Vakuumniveau verläuft und dieses dort bei 404.0 eV schneidet (siehe Abb. 6.16). Als zweite Struktur ist eine etwas deutlicher sichtbare, um 1.4 eV zu größeren Bindungsenergien verschobene Linie gut zu erkennen, deren Emission jedoch erst bei 8.1 eV minimaler kinetischer Energie einsetzt. Zusätzlich dazu ist etwa 5 eV darüber eine breite Satellitenanregung vorhanden und bis zum Vakuumniveau nachweisbar.

Wie bereits in Abschnitt 6.1 diskutiert, entspricht hier die Photolinie mit der niedrigsten Bindungsenergie einer Anregung am äußeren N-Atom und ist analog zur O1s-

Emission von CO bis zur Abschneidekante sichtbar. Die Anregung am inneren Atom ist wie beim CO nicht bis ganz zur Vakuumkante beobachtbar und erscheint erst ab der genannten kinetischen Mindestenergie im Spektrum. Für den extrapolierten Schnittpunkt mit der Vakuumkante erhält man gemäß Abb. 6.16 einen Wert für das Ionisationspotential von 405.4 eV.

Abschließend sind in Tab. 6.1 noch einmal die bestimmten Ionisationskanten der untersuchten Chemisorbate in der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Geometrie aufgelistet und mit XPS-Daten verglichen. Zusätzlich dazu sind die der Literatur entnommenen Austrittsarbeiten und die damit ermittelten Fermienergien der Systeme angegeben, welche insbesondere bei den im nachfolgenden Kapitel gezeigten PSD-Spektren im Bereich der jeweiligen  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz von Bedeutung sind.

### CO/Ru(001)

	CO Gasphase	$E_B$ bzgl. $E_{Vak}$	$\Phi_{CO/Ru}$	$E_B$ bzgl. $E_{Fermi}$	XPS-Werte
O1s <sup>-1</sup>	542.4 eV	538.0 eV	5.9 eV	532.1 eV	532.0 eV [136]
C1s <sup>-1</sup>	296.1 eV	291.5 eV		285.6 eV	285.7 eV [133]

**Tab. 6.1:** Zusammenstellung der O1s- bzw. C1s-Bindungsenergien in der Gasphase ([137, 138]), bezüglich des Vakuumniveaus und bezüglich des Fermi-niveaus. Die Austrittsarbeit wurde hierfür mit den Werten von 5.5 eV für die saubere Ru-Oberfläche [51] und der Änderung von +0.4 eV nach der CO-Adsorption [130] berechnet.

### CO/Ni(111)

	$E_B$ bzgl. $E_{Vak}$	$\Phi_{CO/Ni}$	$E_B$ bzgl. $E_{Fermi}$	XPS-Werte
O1s	538.0 eV	5.3 eV	532.7 eV	532.1 eV [133]
C1s	291.5 eV		286.2 eV	285.8 eV [133]

**Tab. 6.2:** Zusammenstellung der Bindungsenergien für CO/Ni(111). Der Austrittsarbeitwert wurde [139] entnommen. Die XPS-Werte wurden auf einer Ni(100)-Oberfläche bestimmt [133].

## CO/Cu(111)

	$E_B$ bzgl. $E_{Vak}$	$\Phi_{CO/Cu}$	$E_B$ bzgl. $E_{Fermi}$	XPS-Werte
O1s	538.4 eV	4.9 eV	533.5 eV	533.0 eV [123]
C1s	290.6 eV		285.7 eV	286.3 eV [123]

**Tab. 6.3:** Zusammenstellung der Bindungsenergien für CO/Cu(111). Der Austritts-arbeitswert wurde [140] entnommen. Die XPS-Werte wurde auf einer Cu(100)-Oberfläche bestimmt [123].

N<sub>2</sub>/Ru(001)

	N <sub>2</sub> Gasphase	$E_B$ bzgl. $E_{Vak}$	$\Phi_{N_2/Ru}$	$E_B$ bzgl. $E_{Fermi}$	XPS-Werte
N <sup>außen</sup>	409.91 eV	404.0 eV	5.0 eV	399.0 eV	399.3 eV
N <sup>innen</sup>		405.4 eV		400.4 eV	400.6 eV

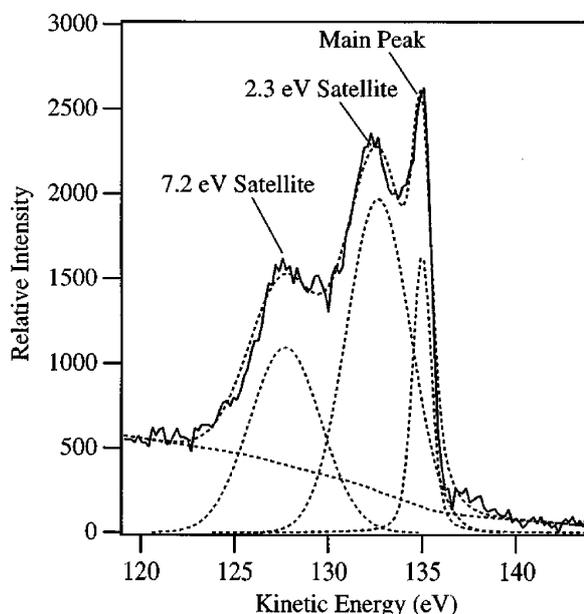
**Tab. 6.4:** Zusammenstellung der N1s-Bindungsenergien in der Gasphase [141], bezüglich des Vakumniveaus und bezüglich des Fermi-niveaus. Die Austritts-arbeitsänderung bei N<sub>2</sub>-Adsorption beträgt -0.5 eV [130]. Die XPS-Werte wurden gemessen (siehe Abschnitt 6.4).

## 6.4 Satellitenanregungen im Bereich der Schwelle

### CO/Cu(111)

Die Struktur und Intensität der XPS-Satelliten von CO und auch N<sub>2</sub> auf verschiedenen Substraten, d.h. bei unterschiedlich starker Kopplung zum Metall, wurde sowohl in experimentellen als auch theoretischen Arbeiten intensiv untersucht und teilweise kontrovers diskutiert. Für einen historischen Abriß dieser Ergebnisse und Diskussionen sei hier auf einen ausführlichen Artikel von Nils Mårtensson und dort enthaltene Zitierungen verwiesen [123].

Sozusagen „anschaulich quantenmechanisch“ betrachtet sind mit dem unmittelbaren „Einschalten“ des Rumpflochs die ursprünglich das System beschreibenden Wellenfunktionen keine Eigenfunktionen des momentanen Zustandes mehr. Für eine korrekte Beschreibung dieses angeregten Adsorbat-Rumpfloch-Zustandes müssen die Wellenfunktionen daher neu entwickelt werden, wodurch zum Teil erhebliche Intensität in Form von Mehrelektronenanregungen (Shake-ups) entstehen kann [123]. Die Substratkopplung und damit die Effizienz der Lochabschirmung hat dabei einen großen Einfluß auf die Satellitenintensität. Wie die Abb. 6.6 und 6.9 zeigen, spielen bei den stark gekoppelten Systemen CO/Ru(001) und CO/Ni(111) solche Mehrelektronenanregungen eine nur untergeordnete Rolle, bei den schwächer chemisorbierten Systemen N<sub>2</sub>/Ru(001)



**Abb. 6.17:** C1s-XPS-Spektrum von CO/Cu(111) [113]. Die gepunkteten Linien stellen die gefitteten Anteile dar. Neben der Hauptlinie sind zwei Satellitenanregungen vergleichbarer Intensität vorhanden.

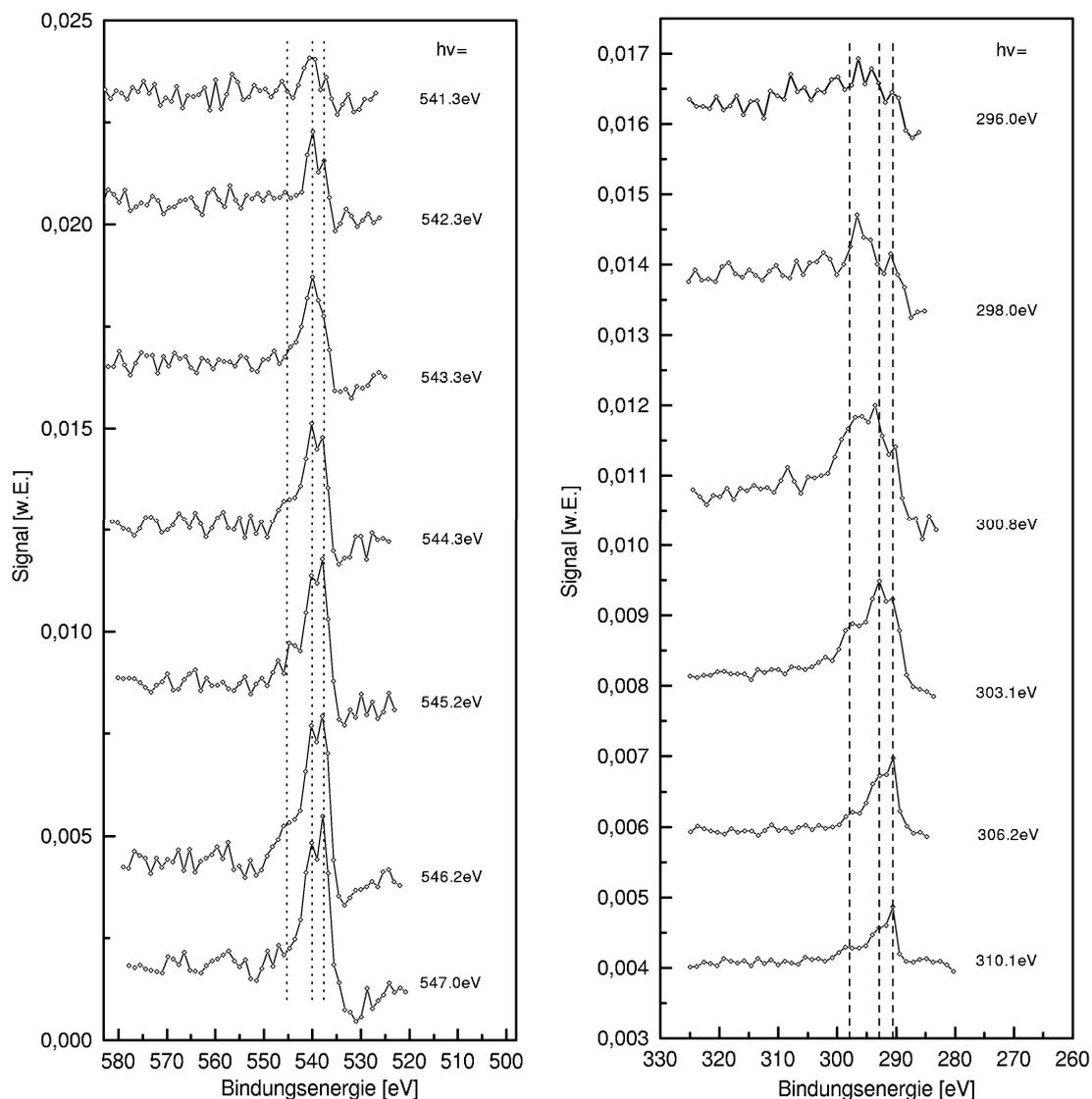
und CO/Cu(111) hingegen liegt die Satellitenintensität in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Hauptlinie. Bevor im folgenden auf diese Satelliten von CO/Cu(111) im Bereich der Schwelle, d.h. bei geringen kinetischen Überschussenergien, eingegangen wird, erfolgt zunächst eine Beschreibung der in einem XPS-Spektrum auftretenden Emissionslinien.

In Abb. 6.17 ist dazu ein C1s-XPS-Spektrum von CO/Cu(111) inklusive der gefitteten Zerlegung in Hauptlinie, Satelliten und Untergrund (gepunktete Linien) dargestellt [113]. Analog zu Abb. 6.13 sind hier zwei Satelliten vorhanden und um 2.3 eV bzw. 7.2 eV zu höheren Bindungsenergien relativ zur Hauptlinie verschoben. Der dominierende 2.3 eV-Satellit in Abb. 6.17 kann hierbei analog zu CO/Ni(111) verstanden werden als ein Shake-up-Prozess vom metallischen  $\tilde{\pi}$ -Zustand in das  $2\tilde{\pi}^*$ -Orbital [123, 142], welches im primär angeregten Zustand nahezu unbesetzt und die Übergangswahrscheinlichkeit damit entsprechend groß ist. Der 7.2 eV-Satellit hat seine Ursache vermutlich in einem ( $1\tilde{\pi} \rightarrow d\tilde{\pi}$ )-Shake-up-Prozess. Im Gegensatz zu CO/Ru(001) und CO/Ni(111) liegen diese metallischen  $\tilde{\pi}$ -Zustände im Grundzustand teilweise nicht unter dem Fermi-niveau und werden erst durch die erzeugte Potentialveränderung unter dieses gezogen. Der Shake-up-Prozess konkurriert daher mit der Besetzung des  $\tilde{\pi}$  durch Metallelektro-nen.

Abbildung 6.18 zeigt nun analog zum XPS diese Emissionslinien im Bereich knapp oberhalb der O- bzw. C1s-Schwellen. Von oben nach unten ist dort die Emission mit zunehmender Anregungsenergie, d.h. mit zunehmender kinetischer Energie der emittierten Elektronen dargestellt. Jedes einzelne Spektrum entspricht somit einem Schnitt durch die Elektronenenergieverteilung von Abb. 6.11 bzw. 6.13, wobei die Emission zur einfacheren Identifizierung der Peaks über die Bindungsenergie aufgetragen ist. Die Intensitäten der einzelnen Peaks relativ zum Untergrund sind in den Abb. 6.19 und 6.20 wiedergegeben.

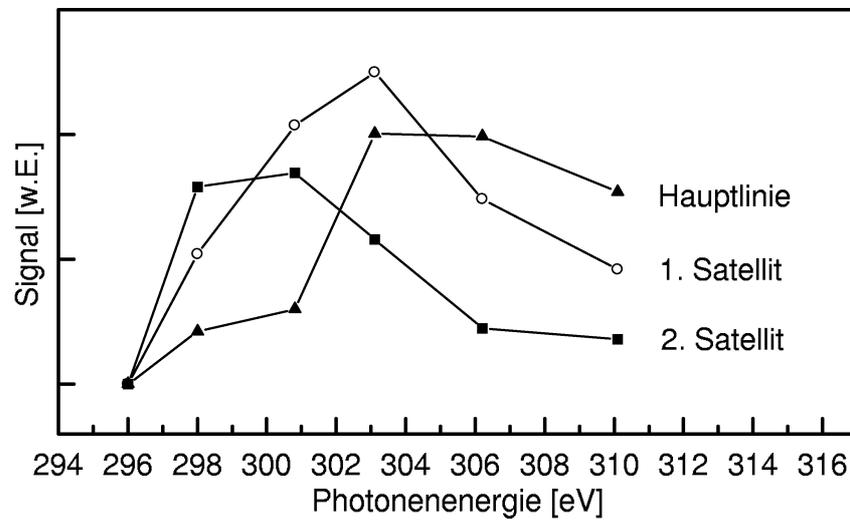
In der Abbildung 6.18 rechts ist ganz unten bei einer Anregung am C-Atom ( $h\nu = 310.1$  eV) wieder das zur Abb. 6.17 ähnliche Spektrum bei etwa 20 eV kinetischer Überschussenergie zu sehen. Reduziert man jedoch die Photonenenergie, verändern sich die relativen Peakverhältnisse erheblich. So ist bei etwa  $h\nu = 304$  eV oder noch geringeren Anregungsenergien die Intensität der Hauptlinie stets kleiner als die des 2 eV-Satelliten und unterhalb etwa 300 eV besitzt sogar der 7 eV-Satellit die größte Intensität von allen. Bei einer Anregungsenergie von etwa 296 eV und weniger sind in dieser Darstellung die Hauptlinie und beide Satelliten nicht mehr vom Untergrund zu trennen.

Die Satellitenintensität an der O-Kante (Abbildung links) verhält sich zur C-Kante zwar ähnlich, jedoch ist der 7 eV-Satellit nur äußerst schwach beobachtbar. Im Energiebereich zwischen 544–546 eV ist er zwar klar als Schulter erkennbar, bei höheren sowie niedrigeren Photonenenergien jedoch höchstens zu erahnen.

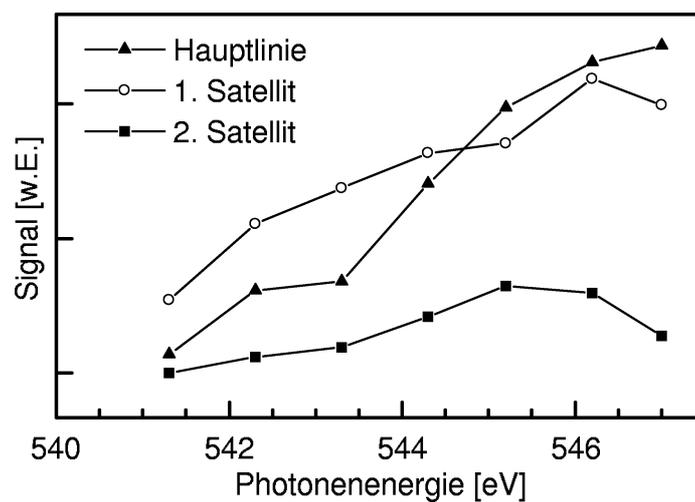


**Abb. 6.18:** Peakentwicklung der Emissionslinien an der O- und C-Kante bei geringen kinetischen Überschußenergien. Die Emission im Bereich der C-Schwelle beginnt nicht mit dem adiabatischen Maximum, sondern mit dem 7 eV-Satelliten. An der O-Kante dominiert an der Schwelle der 2.3 eV-Satellit.

Das Intensitätsverhältnis zwischen Hauptlinie und 2 eV-Satellit ist zwar zwischen 544 eV und 547 eV nahezu konstant, unterhalb etwa 543 eV jedoch dominiert klar der bis zur Schwelle beobachtbare 2 eV-Satellit.



**Abb. 6.19:** Intensitäten der einzelnen Emissionslinien an der C-Kante relativ zum Sekundärelektronen-Untergrund. Beide Satelliten sind bei kleinen kinetischen Überschußenergien größer als die Hauptlinie.

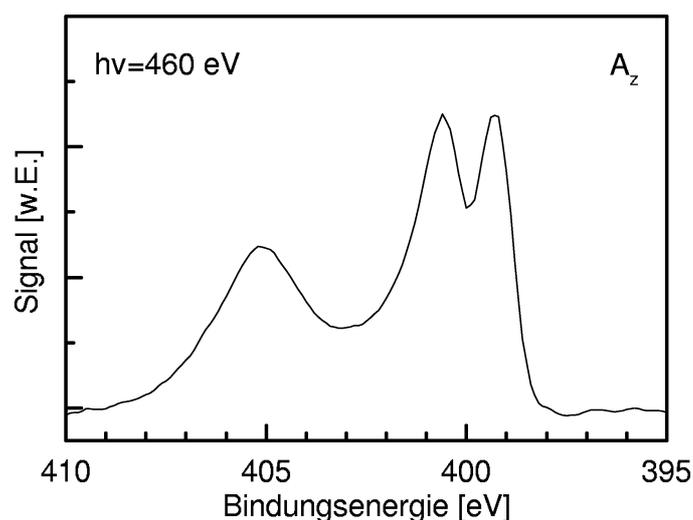


**Abb. 6.20:** Intensitäten der einzelnen Emissionslinien an der O-Kante relativ zum Sekundärelektronen-Untergrund. Der 2 eV-Satellit ist bei kleinen kinetischen Energien größer als die Hauptlinie.

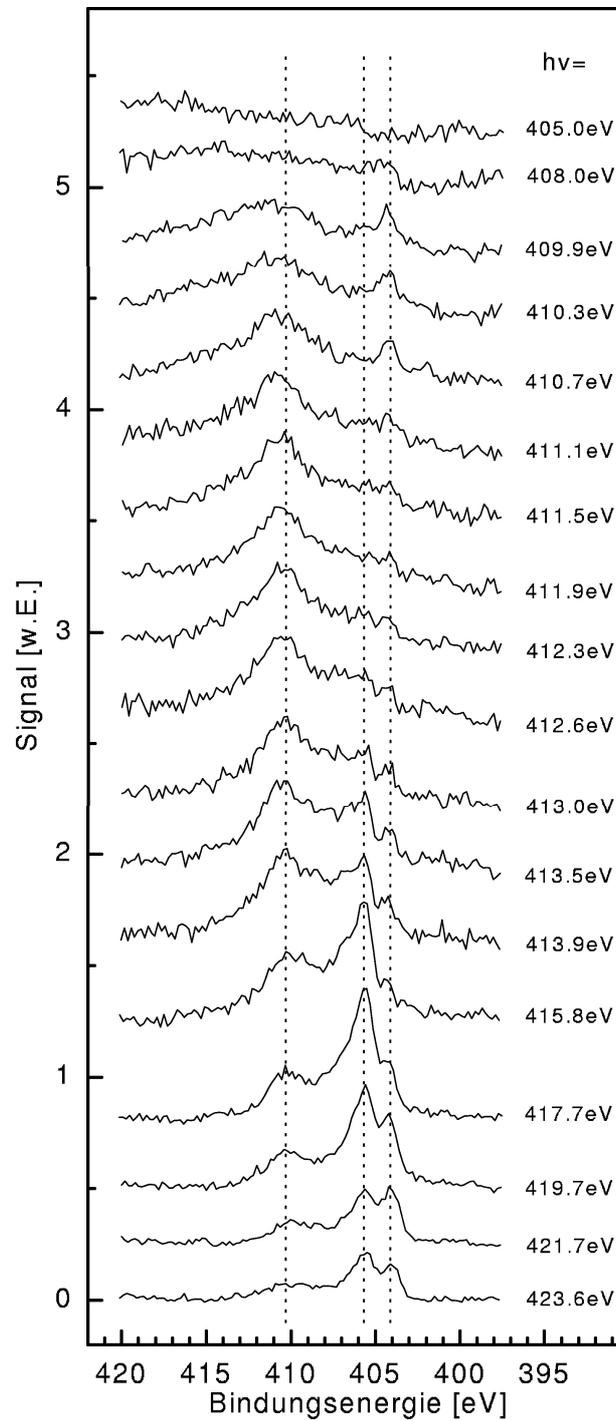
N<sub>2</sub>/Ru(001)

Analog zum vorangegangenen Abschnitt ist in Abb. 6.21 zunächst ein XPS-Spektrum von N<sub>2</sub> auf Ru(001) gezeigt. Ähnlich zu Abb. 6.1 sind hier bei Bindungsenergien von 399.3 eV bzw. 400.6 eV die beiden direkten Photoemissionslinien des äußeren bzw. inneren N-Atoms zu sehen und zusätzlich dazu bei etwa 5–6 eV größerer Bindungsenergie ein relativ breiter Satellit, dessen Ursache mit sehr unterschiedlichen Mechanismen zu erklären versucht wurde. Diskutiert wurden hierfür neben einer ( $d\tilde{\pi} \rightarrow 2\tilde{\pi}^*$ )-Anregung [142, 143], einem nicht ladungsabgeschirmten Zustand [144] und Rydberg-Anregungen aus dem  $d\tilde{\pi}$ -Orbital [135] auch lokale Anregungen im Metall [145]. Das erstgenannte Modell erscheint hierbei aufgrund der energetischen Peakposition eher unwahrscheinlich, es können aber durchaus geringe Anteile solcher Anregungen in der breiten Verteilung enthalten sein. Als realistischere Ursachen für diesen Satelliten erscheinen vielmehr Anregungen, bei denen die Lochabschirmung nahezu ausschließlich im Metall erfolgt. Neben einer reinen Polarisationsabschirmung sind zusätzlich auch Rydberganregungen denkbar, welche durch die Hybridisierung mit dem Substrat vorwiegend am Metall lokalisiert sind und daher einen ähnlichen Abschirmeffekt erzeugen können [123].

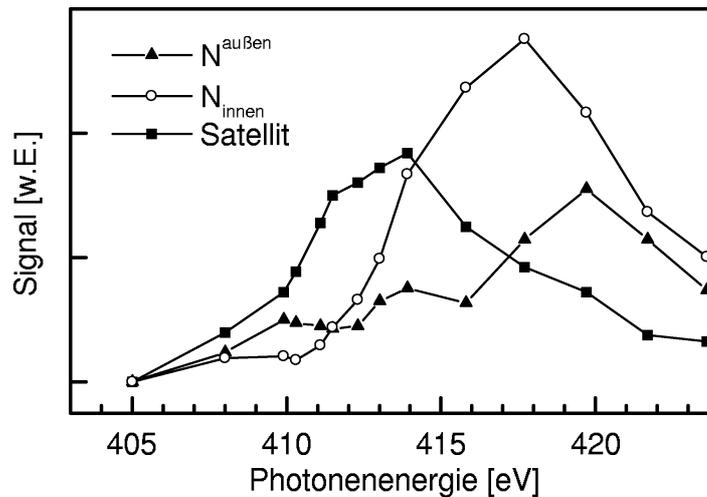
In Abbildung 6.22 ist für dasselbe System die Photoemission bei Anregungsenergien knapp oberhalb der Schwelle dargestellt. Das Spektrum ganz unten ( $h\nu = 423.6$  eV) mit einer kinetischen Energie der emittierten Elektronen von etwa 20 eV entspricht dabei wieder dem zuvor gezeigten XPS-Verlauf.



**Abb. 6.21:** N<sub>1s</sub>-XPS-Spektrum (sudden limit) von N<sub>2</sub>/Ru(001). Die beiden Peaks bei 399.3 eV bzw. 400.6 eV entsprechen der Photoemission vom äußeren bzw. inneren N-Atom, die Struktur bei 405 eV einer Satellitenanregung. Emissionswinkel ca. 45°.



**Abb. 6.22:** N<sub>2</sub>/Ru(001): Entwicklung der Peakintensitäten im Photonenenergiebereich von knapp oberhalb der Schwelle bis ca. 20 eV darüber.



**Abb. 6.23:** Intensitäten der einzelnen Emissionslinien von Abb.6.22 relativ zum Sekundärelektronen–Untergrund. Der Satellit ist bei kleinen kinetischen Energien größer als die beiden Hauptlinien.

Von unten nach oben, d.h. mit abnehmender Photonenergie nehmen die Signale stark ab, weswegen das Signal/Rauschverhältnis hier entsprechend zunimmt. Die Intensität der vom äußeren Atom stammenden Hauptlinie ( $E_B = 399.3$  eV) ist im Bereich von etwa  $h\nu = 411 - 412$  eV nur sehr schwach vorhanden, nimmt dann aber zu kleineren Photonenergien hin wieder etwas zu. Die Hauptlinie des inneren Atoms zeigt bei etwa  $h\nu = 415$  eV verglichen mit den beiden anderen Linien ein relatives Maximum und ist ab  $h\nu = 412$  eV oder kleineren Anregungsenergien in dieser Darstellung praktisch nicht mehr erkennbar. Der Satellit, der bei einer starken Vergrößerung von Abb. 6.15 (nicht gezeigt) bis zur Schwelle nachzuweisen ist, kann in dieser Darstellung jedoch nicht mehr klar identifiziert werden. Die Intensitäten der einzelnen Peaks sind in Abb. 6.23 relativ zum Untergrund dargestellt.

Die beiden Systeme CO/Cu(111) und N<sub>2</sub>/Ru(001) zeigen somit klar, daß im Bereich der Schwelle die Photoemission nicht unbedingt in den energetisch niedrigsten, ladungsabgeschirmten Endzustand führt, sondern höherenergetische Anregungen bevorzugt werden können. Auch führt die Modellvorstellung von einem *adiabatischen* elektronischen Übergang hier nicht zum Verständnis der beobachteten Phänomene. Gemäß dieser Vorstellung sollte gerade im Bereich der Schwelle bei einem Photoemissionsprozeß die Extraktion des Elektrons aus dem System genügend langsam stattfinden, so daß zu jedem Zeitpunkt ein Art Gleichgewichtszustand zwischen dem „momentanen“ elektronischen Anregungszustand und den dazugehörigen Kernkoordinaten existiert. Als Folge dessen müßte die Satellitenintensität eigentlich gegen Null gehen und nur noch die ladungsabgeschirmte Hauptlinie an der Position des Schwerpunkts der ursprünglichen XPS–Peakverteilung vorhanden sein [2]. Mögliche Ursachen für diesen experimentellen Befund werden im folgenden Abschnitt u.a. diskutiert.

## 6.5 Diskussion

Bei den Systemen CO/Ru(001), CO/Ni(111), CO/Cu(111) und N<sub>2</sub>/Ru(001) unterscheidet sich die Photoemission im Bereich der jeweiligen 1s-Schwellen deutlich je nach Anregungsort. Allen Systemen gemeinsam ist der Beginn der Emissionslinie direkt am Vakuumniveau, falls die elektronische Rumpfanregung am äußeren der beiden Atom stattfindet. Wird das Rumpfloch hingegen am inneren Atom erzeugt, so beginnt die Emission erst bei Anregungsenergien, welche Photoelektronen mit einer kinetischen Energie von mehr als etwa 7–8 eV freisetzen. Diese Emission scheint dabei jedoch weitgehend unabhängig von der Stärke der Adsorbat–Substrat–Bindung und offensichtlich auch unabhängig von der Bandstruktur bzw. Zustandsdichte am  $\Gamma$ -Punkt<sup>1</sup> des jeweiligen Metallsubstrats zu sein. So besitzt die Ru(001)-Oberfläche dort eine Bandlücke bis etwa 10 eV über  $E_{Vakuum}$  [53], wohingegen die Cu(111)-Oberfläche an diesem Symmetriepunkt eine Bandlücke von 0.9 eV unterhalb  $E_{Fermi}$  bis etwa 4 eV darüber aufweist [146, 147]. Die Bandprojektion auf die Ni(111)-Oberfläche ist zum Cu(111) sehr ähnlich [148], durch die bei Nickel etwas höher liegenden *d*-Bänder dürfte das Bandgap aber tendenziell zu etwas höheren Energien verschoben sein. Bei den beiden letzteren Substraten ist damit Zustandsdichte am  $\Gamma$ -Punkt oberhalb des Vakuumniveaus mit Sicherheit vorhanden und kann daher nicht für den beobachteten Effekt verantwortlich sein.

Nicht eindeutig geklärt ist die grundsätzliche Frage, ob in dem relevanten Energiebereich oberhalb der Ionisationskante des inneren Atoms eine Primäranregung überhaupt stattfindet. Da der Anregungsquerschnitt in diesem Bereich sehr klein und die Augerelektronenausbeute dementsprechend gering ist, sind in den TOF-Datensätzen und auch in den Absorptionsspektren (siehe z.B. Abb. 7.1) im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Anstieg der Zerfallselektronen-Zählrate bei einer Durchstimmung der Photonenenergie über die Schwelle zu verzeichnen. Ebenso wurde im Bereich knapp unter- und oberhalb der Schwelle versucht, die Zerfallselektronen zu spektroskopieren und möglicherweise neue, bzw. veränderte Zerfallskanäle nachzuweisen. Die Versuche führten jedoch aufgrund der extrem kleinen Zählrate trotz einer verwendeten Undulator-Beamline zu keinem klaren Ergebnis. Da jedoch aus der Sicht des Verfassers keine triftigen Gründe für eine in diesem Bereich verschwindende Anregungswahrscheinlichkeit vorliegen, wird im folgenden von einer endlichen Primäranregung ausgegangen.

Durch Beugungseffekte könnten zwar bei allen Systemen die relativen Intensitä-

---

<sup>1</sup>Nur bis zu kinetischen Energien von etwa 4 eV ist das zwischen Probe und Eintrittsgitter angelegte elektrische Abzugsfeld integrierend. Da für die schnelleren Photoelektronen die Detektionsrichtung stets parallel zur Oberflächennormalen orientiert ist, muß als relevante Bandstruktur die auf die Oberfläche projizierte Volumenbandstruktur am  $\Gamma$ -Punkt ( $\vec{k}_{||} = 0$ ) betrachtet werden.

ten der Photopeaks eine vom Emissionswinkel abhängige Modulation erfahren [149], jedoch werden zumindest im Bereich der Schwelle ( $E_{kin} \sim 0-4$  eV [150]) durch das angelegte elektrische Abzugsfeld zwischen Probe und Eintrittsgitter (s. Abb. 3.5) praktisch alle emittierten Elektronen in das Detektorinnere beschleunigt und somit winkelintegrierend mit einer  $2\pi$ -Raumwinkelakzeptanz nachgewiesen. Die Abwesenheit der vom inneren Atom stammenden Photolinie bei geringen Überschußenergien ist damit auch mit Sicherheit *nicht* auf etwaige Abschattungs- und/oder Beugungseffekte durch das äußere Atom zurückzuführen.

Ebenfalls auszuschließen sind Effekte, bei denen die deponierte Anregungsenergie strahlungslos durch die Erzeugung von Phononen an das Substrat abgegeben wird, da solche Prozesse auf einer wesentlich langsameren Zeitskala von Picosekunden ablaufen. Auch ein Art Interferenzeffekt, bei welchem die Wellenfunktion des zu emittierenden Elektrons an der Metalloberfläche reflektiert wird und dadurch mit sich selber derart interferieren kann, daß sich am Ort des C-Atoms ein Knoten ausbildet, kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden. In diesem Fall müßte dann auch die Satellitenemission in dem fraglichen Energiebereich nicht zu sehen sein. In Abbildung 6.9 beispielsweise ist der Satellit jedoch deutlich bis zur Vakuumkante beobachtbar.

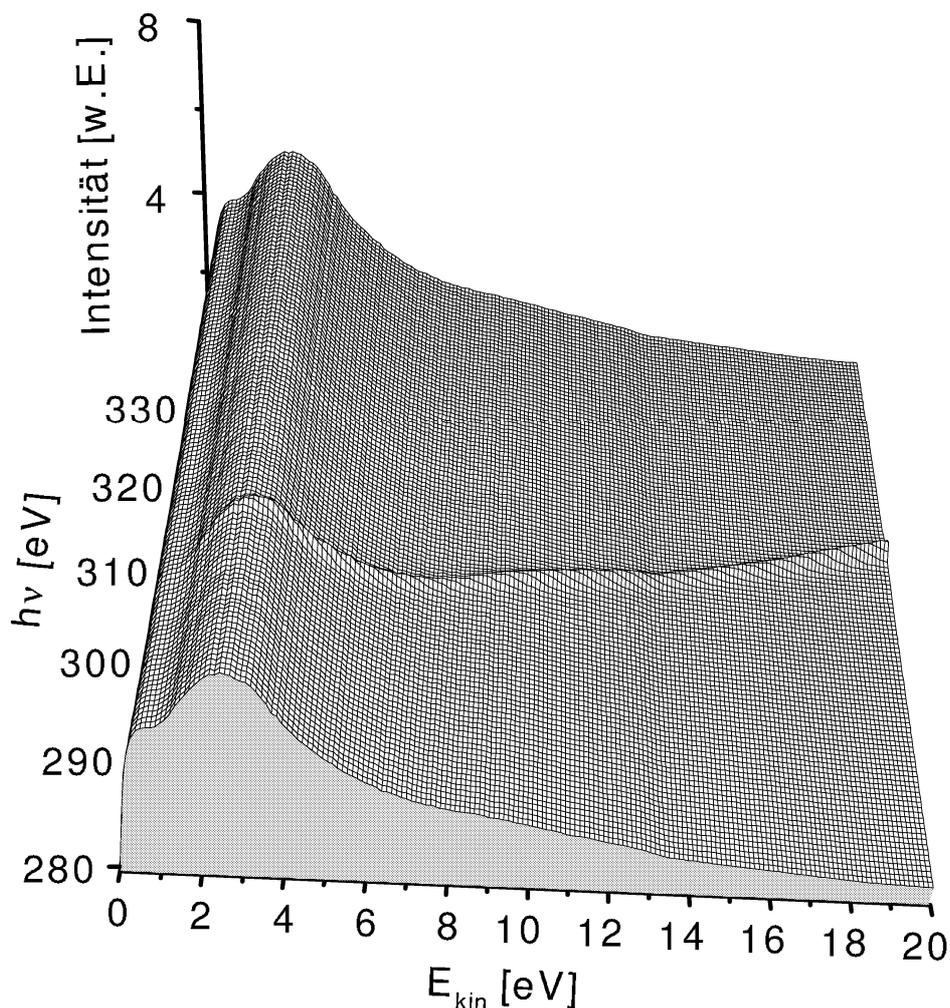
Daß das bei allen Systemen beobachtbare Phänomen jedoch mit der elektronischen Kopplung zum Substrat in Zusammenhang stehen muß, zeigt ein Vergleich mit einer Monolage von schwach gebundenem CO auf einer Ag(111)-Oberfläche. Das physisorbierte Molekül ist dort liegend orientiert<sup>1</sup>, und sowohl bei der Anregung an der O-Kante (nicht gezeigt) als auch an der C-Kante (s. Abb. 6.24) ist jeweils die  $1s$ -Emissionslinie bis zum Vakuumniveau beobachtbar. Derselbe experimentelle Befund liegt darüber hinaus auch für kondensiertes CO vor [150].

Die Ursache für den „verspäteten“ Einsatz der  $1s$ -Photoemission am jeweils inneren Atom der Chemisorbate läßt sich daher in einem Mechanismus vermuten, welcher zwar weitgehend unabhängig von der jeweiligen Kopplungsstärke und Bandstruktur ist, aber dennoch mit dieser Kopplung in Zusammenhang steht. Möglicherweise spielen deswegen hier solche Zustände eine Rolle, welche im freien bzw. schwach gebundenen System nicht existieren und erst durch die Chemisorption, d.h. durch die Wechselwirkung der Molekülorbitale mit den Metallzuständen entstehen. Im Frage kämen hierfür die vorwiegend vom Metall abgeleiteten  $d$ -Zustände.

Ein weiterer experimenteller Befund sind vom Anregungsort abhängige Unterschiede in hochaufgelösten Photoemissionsspektren. So wurde in den schwingungsaufgelösten  $1s$ -Hauptlinien der Systeme CO/Ni(100) und CO/Ru(001) gezeigt, daß bei einer Anregung am Sauerstoff-Atom die vibronische Feinstruktur nicht von der Photonen-

---

<sup>1</sup>Auf eine genauere Diskussion dieser Adsorbatstruktur wird hier verzichtet und auf die Literatur verwiesen [151]



**Abb. 6.24:** C1s-Emission von physisorbiertem CO/Ag(111). Die Photolinie ist in dieser Darstellung bis etwa 1 eV über der Vakuumkante (293.2 eV) klar zu erkennen.

energie abhängt. Erfolgt hingegen die Anregung am C-Atom im Bereich knapp oberhalb der Schwelle, so beobachtet man mit kleiner werdender Photonenenergie neben der bekannten drastischen Gesamtintensitätsabnahme zudem eine Abnahme der höheren Vibrationsniveaus bis zum nahezu völligen Verschwinden [133]. Bei etwa 5 eV oberhalb der shape-Resonanz besitzt die Intensität der höheren Vibrationsanregungen dabei einen Maximalwert, darüber sind die relativen Intensitätsverhältnisse praktisch konstant und können gut durch die Franck-Condon-Faktoren [152] wiedergegeben werden. Die Bindungsenergien der Hauptlinie und der beobachtbaren Vibrationsanregungen sind dabei unabhängig von der Photonenenergie, was bedeutet, daß der erreichte Endzustand bei allen Anregungen immer der voll abgeschirmte ist und als Ursache für diesen sogenannten *Franck-Condon-Breakdown* nicht in Betracht kommt.

Grundsätzlich betrachtet stehen diese experimentellen Resultate jedoch in einem gewissen Widerspruch mit anderen physikalischen Erfahrungen. Wie bereits in Abschnitt 6.4 erwähnt, findet eine XPS-Photoemission im *sudden limit* statt, d.h. das zu ionisierende Elektron wird verglichen mit der Zeitskala der sich verändernden Kernkoordinaten quasi instantan aus dem System entfernt. Im Potentialbild (s. Abb. 2.1) wird daher ein senkrechter Franck-Condon-Übergang erzeugt. Hat ein emittiertes Elektron z.B. eine kinetische Energie von  $E_{kin} = 25 \text{ eV}$ , so entfernt sich dieses mit etwa  $3 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  von dem ionisierten Atom bzw. Molekül, d.h. während einer typischen O1s-Lochlebensdauer von 5.5 fs legt es eine Distanz von etwa 16 nm zurück. Selbst mit einer kinetischen Energie von 2 eV durchläuft es in diesem Zeitintervall noch eine Strecke von etwa 4.6 nm, was immer noch mehr als dem 20-fachen Substrat-Adsorbat-Bindungsabstand entspricht. Wie die oben zitierten, schwingungsaufgelösten schwellennahen Photoemissions-Daten jedoch zeigen, muß die kinetische Energie der Photoelektronen mindestens etwa 25 eV betragen, um eine den Franck-Condon-Faktoren [152] entsprechende Vibrationsverteilung zu erhalten [133]. Die aber selbst bei geringen kinetischen Energien während der Lochlebensdauer zurückgelegten sehr großen Distanzen lassen jedoch mit diesen Abschätzungen einen nicht-senkrechten Franck-Condon-Übergang im direkten Anregungsprozeß als äußerst unplausibel erscheinen.

Wahrscheinlicher ist in diesem Zusammenhang vielmehr, daß im Bereich knapp oberhalb der Schwelle nicht eine Ein-, sondern eine Mehrelektronenanregung stattfindet, wodurch der direkten Photoemissionslinie Intensität entzogen wird und auch die Franck-Condon-Faktoren völlig anders sein können. Denkbar wären hierbei beispielsweise neutrale Mehrelektronenanregungen mit einem ( $1s \rightarrow 2\tilde{\pi}^*$ )-Übergang und zusätzlich dazu ein ( $d\tilde{\pi} \rightarrow 2\tilde{\pi}^*$ )-Shake-up. Da vor allem die metallischen  $\tilde{\pi}$ -Zustände energetisch relativ breit sind (siehe z.B. die XES-Daten in [34]), könnten durch eine Faltung der beiden Zustände hier diese elektronischen Übergänge über einen weiten Energiebereich stattfinden. In diesem Fall müßte sich allerdings das  $d\tilde{\pi}$  von etwa 2.5 eV unterhalb der Fermienergie [34] bis mehr als 7 eV über dem Vakuumniveau erstrecken, was etwas zweifelhaft erscheint. Falls dennoch dieser Zwischenzustand anschließend über einen Autoionisationsprozeß zerfällt, könnte das emittierte Elektron nicht von in einem direkten Prozeß freigesetzten Elektron energetisch unterschieden werden. Auch wenn die Winkelverteilung hierfür möglicherweise anders ist, so würde durch das elektrische Absaugfeld zwischen Probe und Eintrittsgitter diese Information in das Signal nicht mit eingehen und die Photolinie trotzdem beobachtbar sein. Damit eine Emission knapp oberhalb der Schwelle nicht beobachtbar ist, muß demnach die neutrale Anregung in das Metall dissipieren, wodurch in einem anschließenden Shake-off-Prozeß das emittierte Elektron keine Information mehr über die Anregungshistorie enthält und die zugehörigen Auger-Spektren (die in diesem Bereich ohnehin kaum meßbar sind) sich nicht von normalen Zerfallsspektren unterscheiden.

Unklar ist auch die Satellitenintensität im Bereich der Schwelle. Wie bereits am System CO/Cu(111) gezeigt, erscheinen in den Spektren zu höheren Bindungsenergien verschobene Mehrelektronen-Anregungen bei kleineren kinetischen Energien als die eigentliche, ladungsabgeschirmte Hauptlinie. Anhand der unterschiedlichen Intensitätsmodulation von Hauptlinie und Satellit wird vor allem bei N<sub>2</sub>/Ru(001) jedoch klar, daß dies nicht durch Zustandsdichteeffekte hervorgerufen werden kann, da diese dann beide Anteile in ähnlicher Weise beeinflussen müßten. Ein mögliche Erklärung hierfür könnte zwar prinzipiell in unterschiedlichen Symmetrien liegen, d.h. die Satellitenemission könnte nicht *p*-, sondern *s*- oder *d*-Symmetrie infolge eines konjugierten Shake-up-Prozesses besitzen, allerdings sind die Intensitäten solcher Nicht-Monopolübergänge in der Regel sehr gering [4].



# Kapitel 7

## PSD von Chemisorbaten nach elektronischer Rumpfanregung

In diesem Kapitel werden an den beiden isoelektronischen Molekülen CO und N<sub>2</sub> die Photoabsorption sowie die neutrale und ionische Desorption nach einer elektronischen Rumpfanregung studiert. Wie im Kapitel zuvor gilt das Interesse dabei ausschließlich dem senkrecht chemisorbierten System in einer ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Struktur, womit durch die stets klar definierte Adsorptionsgeometrie der Einfluß des Anregungsortes auf die Lochzerfallsprozesse und die damit verbundenen neutralen bzw. ionischen Desorptionskanäle zugänglich wird.

Im ersten Teil dieses Kapitels erfolgt zunächst eine Gegenüberstellung der Photonenstimulierten Desorption von relativ stark gebundenem CO/Ru(001) ( $E_B = 1.65 - 1.8$  eV, siehe Abschnitt 6.2) mit deutlich schwächer gebundenem CO/Cu(111) ( $E_B = 0.5$  eV) für Anregungsenergien von knapp unterhalb der O1s-Kante bis etwa 50 eV darüber. Die hierzu äquivalenten Messungen an der C1s-Kante waren an den genutzten Beamlines aus technischen Gründen jedoch leider nicht möglich. So fiel am BW3 der hierfür benötigte Photonenfluß viel zu gering aus, während am U41 die erforderlichen elektronischen Ansteuerungen zum simultanen Verfahren von Undulator und Monochromator noch nicht komplett installiert waren. Zumindest über die *ionischen* Desorptionsprodukte an der C-Kante existieren jedoch bereits teilweise Daten [153, 154], wengleich diese an Strahlungsquellen der ersten Generation aufgenommen wurden und daher ein deutlich geringeres Signal-Rausch-Verhältnis mit einer verminderten Energieauflösung aufweisen.

Der zweite Teil behandelt, analog zum CO, die ionische und neutrale Desorption von N<sub>2</sub>/Ru(001) im Energiebereich von unterhalb der N1s-Schwelle bis etwa 100 eV darüber. Im Anschluß daran wird bei höherer energetischer Auflösung die neutrale Desorption von N<sub>2</sub> und CO nach einer Anregung an der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz detaillierter untersucht, wobei hierzu auch erstmals Messungen mit einem guten Signal/Rausch-

Verhältnis an der C-Kante von CO möglich waren. (Messungen dieser Art waren am U41 problemlos durchführbar, da für diese kurzen Energie-Scans das Undulatorgap lediglich auf einen konstanten Wert eingestellt werden mußte.)

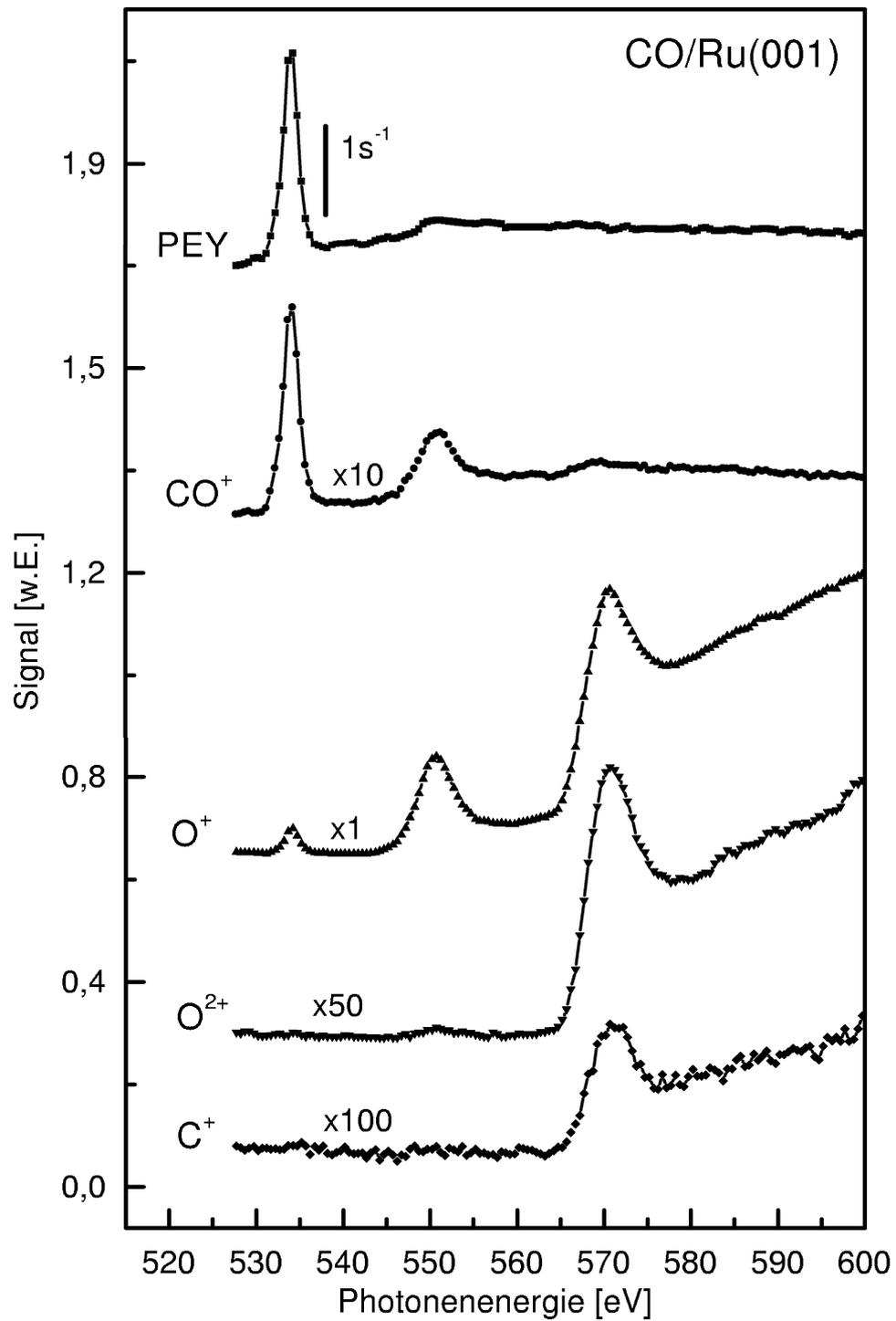
Neben diesen Desorptionsexperimenten wurden zudem die beim Rumpflochzerfall emittierten Auger-Elektronen spektroskopiert, um einen experimentellen Zugang zu der Stärke der elektronischen Kopplungen zwischen adsorbierten Molekülen und dem jeweiligen Substrat zu erhalten. Zusätzlich werden für die Diskussion weitere Ergebnisse über das System N<sub>2</sub>/Ni(111), die im Rahmen einer Diplomarbeit erzielt wurden [50], herangezogen, um eine konsistente physikalische Interpretation der experimentellen Befunde zu erzielen.

## 7.1 PSD von CO und N<sub>2</sub>: Scans über einen großen Energiebereich

### CO/Ru(001) und CO/Cu(111)

Die Abbildungen 7.1 und 7.2 zeigen für die Systeme CO/Ru(001) bzw. CO/Cu(111) jeweils von oben nach unten die Photoabsorption (PEY) sowie die Desorption des einfach geladenen Moleküls und dessen ionischer Fragmente O<sup>+</sup>, O<sup>2+</sup>, sowie C<sup>+</sup>. Im Gegensatz zu den Photoemissionsexperimenten des vorangegangenen Kapitels liegt hier für beide Systeme eine A<sub>xy</sub>-Polarisation vor, d.h. der  $\vec{E}$ -Vektor des anregenden Lichts ist parallel zur Oberfläche und damit senkrecht zur Molekülachse orientiert, was für eine Anregung in das 2 $\tilde{\pi}^*$ -Orbital die größtmögliche Übergangswahrscheinlichkeit ergibt. Dieser elektronische Übergang besitzt in der Gasphase eine (integrierte) Oszillatorstärke von  $f = 0.0507$  [103] und stellt auch bei den hier gezeigten Chemisorbaten bei Photonenenergien von 534.1 eV (Ru) bzw. 533.6 eV (Cu) das dominierende Absorptionssignal dar. Zusätzlich ist in beiden Systemen bei 550 eV eine schwache Struktur in der Photoabsorption zu erkennen, die einem 2-Loch-2-Elektron-Shake-up ([2h]2e-Anregung) mit vorwiegend [1 $\tilde{\sigma}$ 1 $\tilde{\pi}$ ]2 $\tilde{\pi}^2$ -Anteilen zuzuordnen ist [154], was sowohl durch polarisationsaufgelöste Messungen in der Gasphase [105] als auch durch Rechnungen [103] bestätigt wurde. Die in A<sub>z</sub>-Symmetrie an der selben Position auftretende 6 $\tilde{\sigma}$ -Shape-Resonanz ist in dieser Meßgeometrie nicht zu beobachten [55].

Bei der ionischen Desorption, welche bereits in früheren Arbeiten intensiv, wenn auch mit geringerer spektraler Auflösung untersucht wurde [153, 154], ist O<sup>+</sup> vor allem bei den höherenergetischen Mehrfachanregungen die klar dominierende Spezies. Im Gegensatz zur Absorption zeigt dieses Signal neben der  $\tilde{\pi}$ - und der [2h]2e-Resonanz eine weitere Anregung bei etwa 571 eV, die einer 3-Loch-3-Elektron-Anregung ([3h]3e) mit vermutlich vorwiegend [O1s1 $\tilde{\pi}^2$ ]2 $\tilde{\pi}^3$ -Anteilen zugewiesen werden kann [154]. Für eine



**Abb. 7.1:** Photoabsorption und ionische PSD von CO/Ru(001) nach einer Rumpfanregung im Bereich der O-Kante.  $A_{xy}$ -Polarisation.

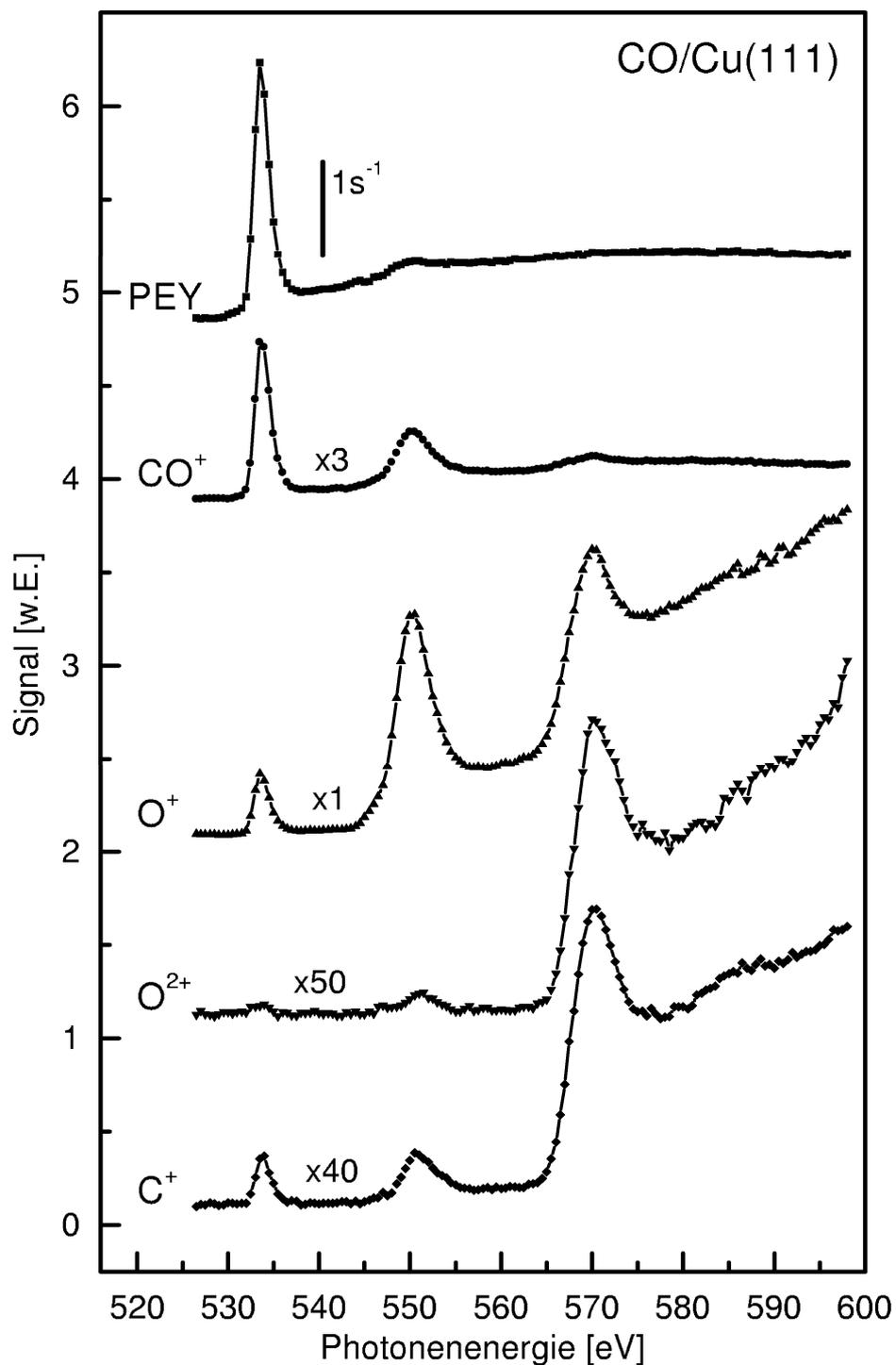


Abb. 7.2: Photoabsorption und ionische PSD von CO/Cu(111) nach einer Rumpfanregung im Bereich der O-Kante.  $A_{xy}$ -Polarisation.

explizierte Benennung der elektronischen Konfigurationen dieser Resonanz existieren zwar leider keine theoretischen Berechnungen, jedoch scheinen die experimentellen Befunde, insbesondere der energetische Abstand zur  $[2h]2e$ -Anregung (siehe Abbildungen und z.B. [154]) diese Zuweisung zu rechtfertigen. Ein weiteres Indiz hierfür läßt sich aus den kinetischen Energien der desorbierten  $O^+$ -Ionen ableiten. Diese weisen an den  $[nh]ne$ -Anregungen charakteristische Energieverteilungen auf, in denen mit steigendem „Grad“  $n$  der Anregung ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) jeweils eine unterschiedliche Struktur zu beobachten ist [108]. Im obigen Bild kann dies verstanden werden, da für jede Anregung  $n$  ein weiteres Loch im primär angeregten Zustand erzeugt und somit jeweils ein zusätzlicher Dissoziations- bzw. Desorptionskanal zugänglich wird. Von dieser  $[3h]3e$ -Anregung ist jedoch im PEY aufgrund des sehr kleinen Anregungsquerschnitts kein Pendant sichtbar.

Wie aus den Abbildungen 7.1 und 7.2 deutlich hervorgeht, sind diese primär stark antibindenden Mehrlochanregungen für die ionische Desorption klar favorisiert, da sie zum einen infolge der Loch-Loch-Wechselwirkung gut lokalisiert sind und zum anderen die Endzustände nach dem Rumpflochzerfall eine schnelle Reneutralisation verhindern, wodurch genügend positive Ladung am Molekül vorhanden bleibt [155]. An der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz hingegen spielt die Ionendesorption eine nur untergeordnete Rolle und entstammt dort somit einem Minoritätskanal. Gut zu sehen ist dies vor allem für die Desorption von  $O^{2+}$  und  $C^+$ . Erst bei Anregungsenergien im Bereich der  $[3h]3e$ -Anregung und größer ist der repulsive Charakter des Primär- bzw. Endzustands groß genug, um eine nennenswerte Desorption dieser Spezies zu ermöglichen. Der stufenartige Signalanstieg im  $O^+$ -Signal zwischen der  $[2h]2e$ - und der  $[3h]3e$ -Anregung, sowie oberhalb der  $[3h]3e$ -Resonanz wird als multiple-shake-off-Bereich bezeichnet, in dem die dissoziativen Endzustände ein Art (resonanzloses) Kontinuum bilden und zur Desorption von Ionen führen können.

Im Gegensatz zu den ionischen Fragmenten verläuft die  $CO^+$ -Desorption bei beiden Systemen tendenziell ähnlich zur Absorption. An der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz ist die Ausbeute des geladenen Moleküls am größten, an der  $[2h]2e$ -Anregung beträgt sie relativ dazu betrachtet etwa die Hälfte, und auch die  $[3h]3e$ -Resonanz ist noch zu erkennen. Verglichen mit der  $O^+$ -Ausbeute ist die Desorptionsrate des intakten ionischen Moleküls jedoch sehr gering: an der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz sind zwar beide Signale im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich groß, an der  $[2h]2e$ - bzw.  $[3h]3e$ -Anregung hingegen, bei denen die  $O^+$ -Ausbeute trotz wesentlich geringerer Anregungsquerschnitten drastisch steigt, spielt die  $CO^+$ -Desorption eine nur untergeordnete Rolle.

Vergleicht man die ionische Desorption der beiden Systeme (Abb. 7.1 und 7.2) im Hinblick auf die unterschiedliche Bindungsstärke zum Metallsubstrat, so sind bei  $CO/Cu(111)$  offensichtlich deutlich weniger stark repulsive Primäranregungs- und/oder

Endzustände notwendig, um eine geladene Desorption hervorzurufen [156]. Dies wird sehr gut am Beispiel C<sup>+</sup> deutlich: Während bei CO/Ru(001) für die Desorption von C<sup>+</sup> mindestens eine [3h]3e-Anregung stattfinden muß, genügt bei CO/Cu(111) bereits eine 1-Elektron-Anregung für eine signifikante Ausbeute, welche sogar mit der [2h]2e-Anregung vergleichbar ist. Selbst die O<sup>2+</sup>-Desorption an der 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz ist auf Kupfer — wenn auch nur schwach — erkennbar, wohingegen auf Ruthenium diese Spezies nur ab der [2h]2e-Anregung zu beobachten ist. Ebenso ist die O<sup>+</sup>-Desorption von CO/Cu(111) an der [2h]2e-Anregung bereits nahezu vergleichbar groß mit der Ausbeute an der [3h]3e-Anregung.

Die Ursache für diese deutlichen Unterschiede dürfte in verschiedenen effektiv ablaufenden Quenchprozessen infolge unterschiedlich starker Kopplung begründet sein, auf die in Abschnitt 7.2 noch detailliert eingegangen wird. Da bei Ruthenium aufgrund der starken Bindung Quenchprozesse sehr effizient stattfinden können, ist die Entkommwahrscheinlichkeit relativ zu Kupfer deutlich geringer (siehe auch Abschnitt 7.2). Dies bedeutet, daß beim System CO/Ru(001) im wesentlichen nur die mehrfach angeregten, stark repulsiven Lochzustände zu einer Desorption von geladenen Fragmenten führen können, da nur nach solchen Anregungen die zur Desorption nötige Kernbeschleunigung trotz dieser Quenchprozesse ausreichend groß ist. Bei CO/Cu(111) hingegen genügen bereits die Potentialsteigungen der Ein- und Zwei-Elektron-Anregung, um im Zusammenspiel mit der größeren Entkommwahrscheinlichkeit eine ionische Desorption zu ermöglichen.

Impliziert ist dabei in diesem Vergleich die Annahme, daß sowohl der primär angeregte Zustand als auch der Endzustand nach dem Rumpflocherfall bei beiden Systemen derselbe ist, was grundsätzlich wegen der unterschiedlichen Bandstrukturen bzw. Zustandsdichten und insbesondere der vom Metall abgeleiteten  $\tilde{\pi}$ -Zustände nicht zwingend der Fall sein müßte. Da aber die Lochzerfallsspektren von CO/Cu(111) und CO/Ru(001), abgesehen von den Peakbreiten infolge der verschiedenen Lochabschirmung, keine signifikanten Unterschiede aufweisen (siehe unten), kann diese Annahme als legitim betrachtet werden.

Analog zu den Ionen wird im folgenden die neutrale Desorption von Molekülen und Molekülfragmenten der beiden Systeme CO/Cu(111) und CO/Ru(001) untersucht. In den Abbildungen 7.3 und 7.4 sind von oben nach unten die Photoabsorption, die Desorption des neutralen intakten Moleküls und dessen neutraler Fragmente wieder im Bereich der Sauerstoff O-Kante gezeigt. Bei beiden Adsorbaten ist das CO<sup>0</sup>-Signal das dominierende und auch die relativen Intensitätsunterschiede bezüglich der 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich. Die relativen Intensitätsverhältnisse zwischen der  $\tilde{\pi}$ - und der [2h]2e-Anregung variieren jedoch leicht. So beträgt dieses Verhältnis bei CO/Ru(001) etwa 5,3, bei CO/Cu(111) hingegen 6,5.

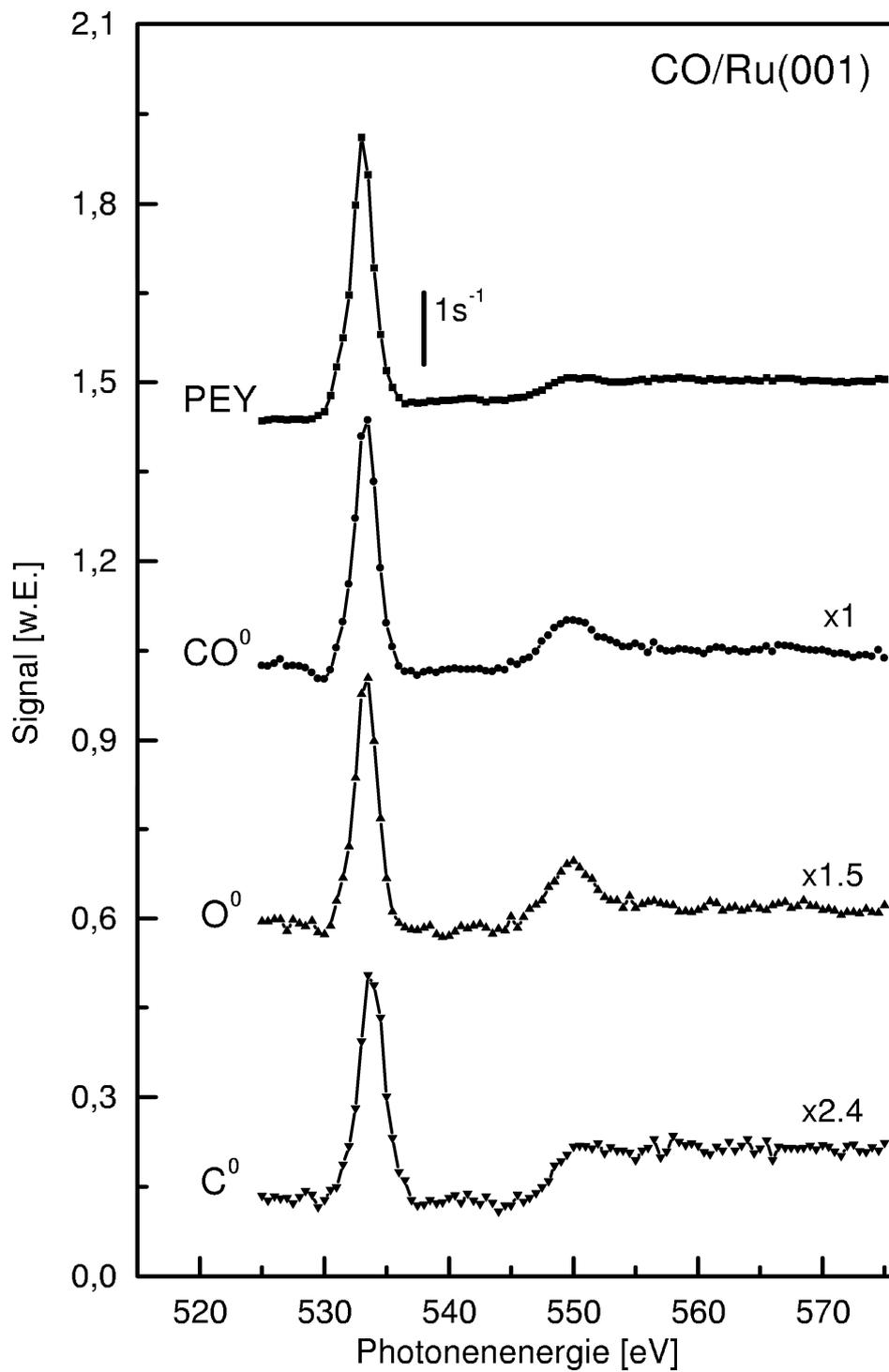


Abb. 7.3: Neutrale PSD von CO/Ru(001) nach einer Rumpfanregung im Bereich der O-Kante

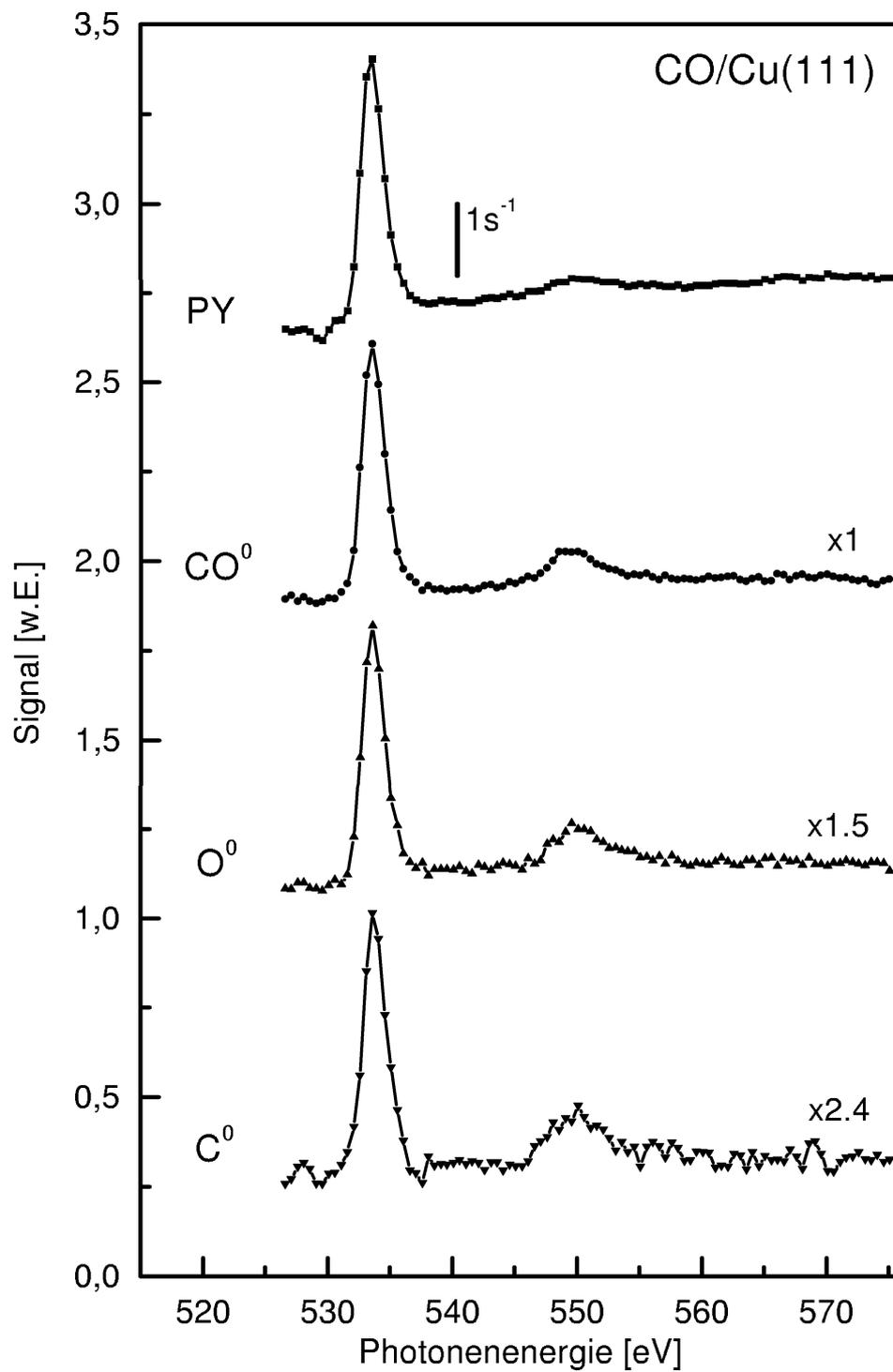


Abb. 7.4: Neutrale PSD von CO/Cu(111) nach einer Rumpfanregung im Bereich der O-Kante

Bei der Normierung der Signale wurde neben dem Photonenfluß auch die Ionisationswahrscheinlichkeit von Neutralen in der Ionenquelle des Massenspektrometers berücksichtigt [101]. Da jedoch für das C-Atom in der Literatur kein Wert für die Ionisationswahrscheinlichkeit durch Beschuß mit langsamen Elektronen existiert, wurde hierfür näherungsweise der selbe Wert wie für das O-Atom angenommen. Nicht berücksichtigt sind in dieser Korrektur unterschiedliche Nachweiswahrscheinlichkeiten in der Ionenquelle aufgrund von verschiedenen kinetischen Energien der desorbierten Teilchen [102].

Wie die Abbildungen klar zeigen, erfolgt vor allem im Bereich der 1-Elektron-Anregung ( $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz) mit der Detektion von Neutralen der Nachweis einer Majoritätsspezies, da hier durch mögliche Ladungstransferprozesse eine effektive Neutralisation von ursprünglich nach dem Rumpflocherfall geladenen Molekülen oder Fragmenten vonstatten gehen kann. Dies gilt zumindest teilweise auch noch für die 2-Elektron-Anregung, jedoch stellt hier die ionische Desorption bereits einen nicht zu vernachlässigenden, konkurrierenden Dissoziationskanal dar (siehe oben). Die an den Resonanzen desorbierenden neutralen Teilchen stammen dabei aber mit Sicherheit nicht von XESD-Prozessen, sondern haben ihre Ursache in „echten“ PSD-Mechanismen, da es sich zum einen bei den untersuchten Schichten stets um eine Submonolage handelt, und da zum anderen die kinetischen Energieverteilungen der Teilchen je nach Art der Anregung unterschiedliche Strukturen zeigen [108] und somit auf verschiedene Reaktionskanäle hindeuten.

Verglichen mit der jeweiligen Photoabsorption sind die gezeigten neutralen Desorptionsspektren beider Chemisorbate sehr ähnlich. An der  $[2h]2e$ -Anregung sind die PSD-Signale relativ dazu etwas verstärkt und die in den Ionenspektren markant sichtbare  $[3h]3e$ -Anregung ist hier analog zur Absorption aufgrund der kleinen Anregungsquerschnitte ebenfalls nicht zu erkennen. Darüber hinaus ist die  $[2h]2e$ -Anregung bei CO/Ru(001) im CO<sup>0</sup>- und O<sup>0</sup>-Signal stärker als bei CO/Cu(111). Die C<sup>0</sup>-Ausbeute von CO/Ru(001) hingegen bildet hier eine Ausnahme und weist keine nennenswerte resonanzartige Überhöhung, sondern nur einen stufenartigen Anstieg auf. Hervorgerufen könnte dies zum einen dadurch werden, daß die  $[2h]2e$ -Anregung stärker am O-Atom lokalisiert ist [105] und deswegen die Emission von O<sup>0</sup> an Stelle von C<sup>0</sup> favorisiert. Wie auch aus der Abb. 7.3 hervorgeht, weist die O<sup>0</sup>-Desorption an dieser Anregung im Vergleich zum CO<sup>0</sup> ein etwas markanteres Maximum aus. Bei CO/Cu(111) ist hingegen ein solcher Effekt nicht zu sehen. Möglicherweise ist hier diese Lokalisierung schwächer ausgeprägt, da alle drei Desorptionssignale von der spektralen Verteilung her sehr ähnlich sind. Eine andere Möglichkeit könnte sein, daß das Shake-off-Kontinuum im C<sup>0</sup>-Signal bei CO/Ru(001) stärker ausgeprägt als bei CO/Cu(111) ist und deswegen die  $[2h]2e$ -Resonanz vom Kontinuum „überdeckt“ wird. Als Indiz dafür spräche die C<sup>0</sup>-Ausbeute

bei Anregungsenergien von 550 eV und mehr (siehe Abb. 7.3), da dieses Signal gegenüber der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz bei Ru(001) größer ausfällt als bei Cu(111). (Nicht gezeigt: auch bei einem Vergleich der absoluten Ausbeuten ist das C<sup>0</sup>-Signal von CO/Ru(001) etwas größer als von CO/Cu(111).) Allerdings sollte dann auch ein ähnlicher Effekt im O<sup>0</sup>- und CO<sup>0</sup>-Signal zu erwarten sein, was zwar nicht eindeutig, zumindest aber tendenziell aus dem direkten Vergleich der jeweiligen Spektren beider Systeme hervorgeht.

Dieser stufenartige Anstieg im C<sup>0</sup>-Signal an der  $[2h]2e$ -Anregung von CO/Ru(001) bedarf jedoch eines grundsätzlichen Kommentars. Bei der Betrachtung dieser Spektren ist stets zu bedenken, daß zwar sowohl das komplette Molekül als auch der (Fragment-) Sauerstoff sozusagen als „echtes“, direktes Desorptionsprodukt nach einer elektronischen Rumpfanregung mit repulsiven Endzuständen neutral wie ionisch freigesetzt werden können, derselbe Sachverhalt aber für (Fragment-) Kohlenstoff nicht gilt. Ein geladenes oder neutrales C-Atom kann nur emittiert werden, wenn sowohl die Bindung zum Sauerstoff als auch zur Oberfläche bricht, weswegen hierfür vermutlich vorwiegend „indirekte“ Prozesse in Frage kommen. Als ein möglicher Reaktionsablauf wäre beispielsweise vorstellbar, daß durch die Anregung das gesamte Molekül zwar stark vibrationsangeregt ist, die intramolekulare Bindung jedoch erhalten bleibt, aber die Bindung zur Oberfläche bricht. Das zu diesem Zeitpunkt noch stark schwingungsangeregte Molekül [157] könnte anschließend, während es sich von der Oberfläche entfernt, beliebig rotieren und der Moment des durch den Rumpflocherfall hervorgerufenen intramolekularen Bindungsbruchs bestimmt dann die willkürliche Emissionsrichtung. Ein solcher Mechanismus hätte somit eine Art isotrope Winkelverteilung des Desorptionssignals zur Folge, was aber mit der verwendeten Apparatur aus technischen Gründen nicht überprüft werden konnte. Allerdings sollten dann die O<sup>0</sup>- und C<sup>0</sup>-Zählraten aufgrund der sehr verschiedenen effektiven Raumwinkel stark unterschiedlich sein. Die Tatsache, daß dies aber nicht so ist, könnte auf einen ähnlichen Mechanismus bei der O<sup>0</sup>-Desorption hindeuten, der dem „direkten“ Signal additiv überlagert ist. Zur genauen Klärung der tatsächlich auflaufenden Prozesse wären schwingungsaufgelöste Desorptionmessungen mit Hilfe kombinierter Laser-Synchrotron-Experimente notwendig.

Ebenfalls vorstellbar wäre ein anderer Mechanismus, bei dem nach der Anregung am O-Atom der repulsive Endzustand zu einer Beschleunigung des C-Atoms weg vom O-Atom in Richtung Oberfläche führt, wodurch die intramolekulare CO-Bindung bricht. Anschließend würde dann das C-Atom an der Oberfläche entweder zurückbleiben oder eventuell auch reflektiert werden und ebenfalls desorbieren. Bei einer kinetischen Betrachtung des Stoßprozesses müßten die Ausbeuten auf Ruthenium und Kupfer dann mit dem relativen Unterschied der atomaren Massen  $m_{Ru}/m_{Cu}$  skalieren, da diese (Metall-) Kerne den entsprechenden Rückstoß aufnehmen. Allerdings wäre bei einem solchen Prozeß eine Desorptionsrichtung parallel zur Oberflächennormalen, was Bedin-

gung für den experimentellen Nachweis ist, vermutlich nicht sehr wahrscheinlich.

Am Institut durchgeführte Rechnungen von ausschließlich *rumpfangeregtem* CO auf einem Ruthenium-Cluster scheinen diese Art von Mechanismus prinzipiell zu bestätigen. Das gesamte Molekül wird demnach durch den Primärzustand stark gestört und es kommt, wie bereits beschrieben, zu einer Beschleunigung der Kerne, bei der sich das O-Atom von der Oberfläche entfernt und das C-Atom dieser nähert. Die Anfangsbeschleunigung des rumpfangereigten Zustands kann somit nach dieser Rechnung einen nicht unwesentlichen Einfluß auf die zeitlich nachfolgenden Lochzerfallsprozesse ausüben.

Eine weitere, triviale Erklärung für den C<sup>0</sup>-Nachweis könnte prinzipiell auch in Fragmentationprozessen im Bereich der Ionenquelle des Massenspektrometers begründet sein, die trotz der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Normierungsprozedur nicht komplett eliminiert werden konnten. Da aber bei den Kalibrationsmessungen der C<sup>0</sup>-Anteil von durch Elektronenstoß dissoziierten Molekülen lediglich etwa 10 % (relativ zum CO<sup>0</sup>-Signal) betrug, ist ein solcher Effekt mit großer Wahrscheinlichkeit zu vernachlässigen, bzw. stellt dieser zumindest nicht den Hauptanteil im C<sup>0</sup>-Desorptionssignal dar.

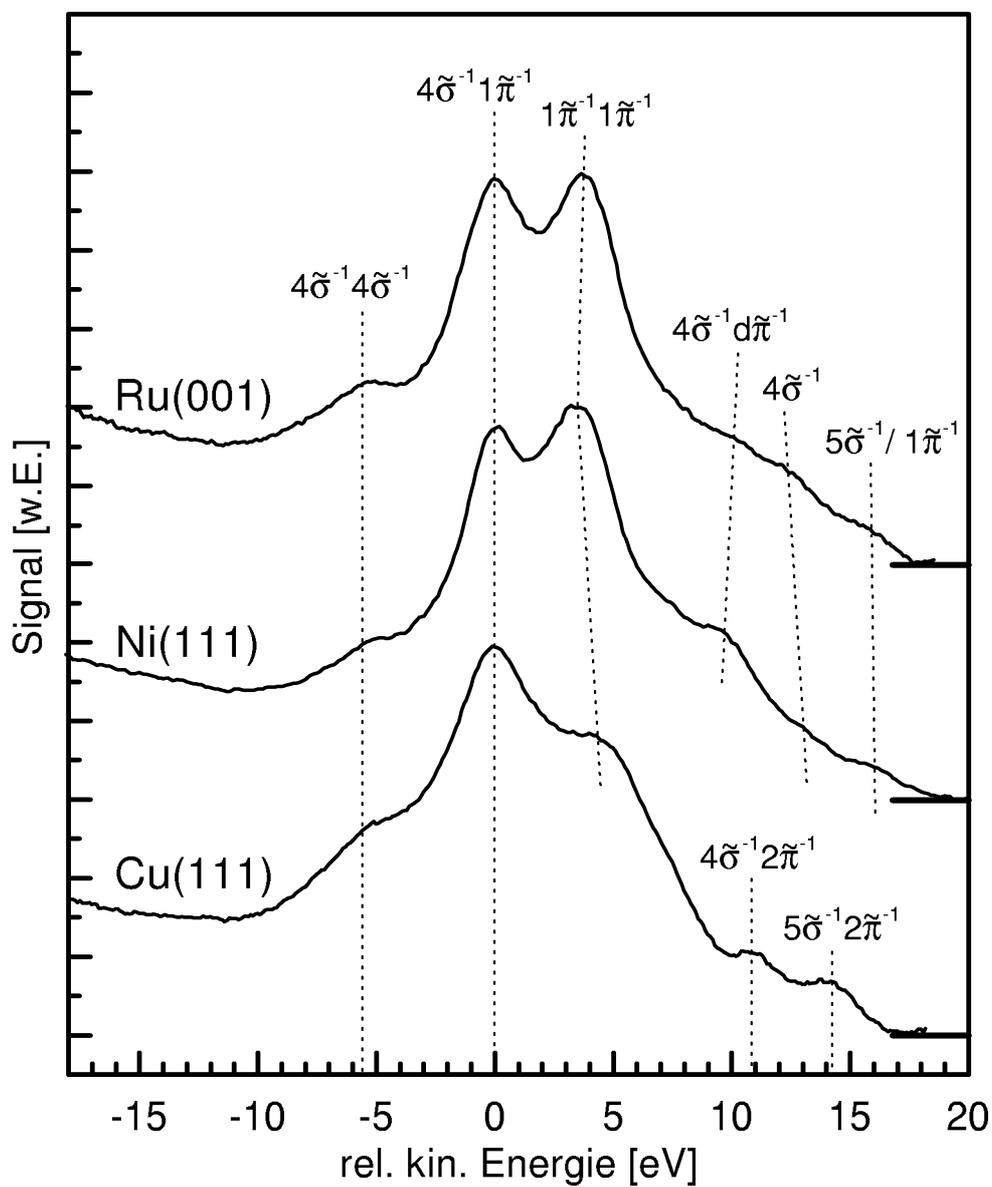
Wie der Vergleich der beiden chemisorbierten Systeme (abgesehen vom C<sup>0</sup>-Signal) jedoch grundsätzlich zeigt, sind die Unterschiede in den neutralen Desorptionsspektren im Gegensatz zu den ionischen sehr gering, was im Hinblick auf die stark unterschiedlichen Adsorptions-Bindungsenergien überraschend ist. Die Gesamtausbeuten von neutralen Molekülen an der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz auf Ru(001) sind zwar um etwa Faktor 1.6 kleiner<sup>1</sup>, und die CO<sup>0</sup>- und O<sup>0</sup>-Signale an der  $[2h]2e$ -Anregung auf Cu(111) im Vergleich zu Ru(001) etwas schwächer, jedoch sind diese Unterschiede angesichts der deutlich verschiedenen Adsorptionsbindungsenergien (CO/Ru(001): 1.65–1.82 eV, CO/Cu(111): 0.5 eV, siehe Abschnitt 6.2) und der damit zu erwartenden unterschiedlichen elektronischen Kopplungen nur marginal.

Um daher einen tieferen Einblick in diese Kopplungen zu erhalten, wurden an den Systemen zusätzlich die nach dem Rumpflochzerfall emittierten Auger-Elektronen spektroskopiert. Diese Messungen liefern eine fundierte Information zum einen über die mögliche Relaxation des Primärzustandes in den abgeschirmten Rumpflochzustand, zum anderen über die Endzustände nach dem Rumpflochzerfall.

In Abb. 7.5 sind hierzu von den Systemen CO/Ru(001) und CO/Cu(111), sowie zusätzlich von CO/Ni(111) (Bindungsenergie: 1.35 eV, siehe Abschnitt 6.2) diese Autoionisationsspektren übereinander dargestellt. Die eingestrahlte Photonenenergie entspricht bei jedem Spektrum stets dem Maximum der jeweiligen  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz, wodurch eine maximale Elektronenausbeute mit einem größtmöglichen Signal/Rausch-Verhältnis gewährleistet wird.

---

<sup>1</sup>Die im folgenden angegebenen Werte beziehen sich stets auf die Signalhöhe.



**Abb. 7.5:** O<sub>1s</sub>-Autoionisationsspektren von CO auf Ru(001), Ni(111) und Cu(111) nach einer O[1s]2 $\tilde{\pi}$ -Anregung. Die dargestellten Spektren zeigen nur den resonant überhöhten Anteil und die kinetischen Energien sind relativ zum [4 $\tilde{\sigma}^{-1}$ 1 $\tilde{\pi}^{-1}$ ]-Endzustand angegeben.

Um den Vergleich zu erleichtern, sind die kinetischen Energien der Elektronen relativ zum markantesten  $[4\tilde{\sigma}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}]$ -Endzustandspeak aufgetragen<sup>1</sup>. Diese Spektren zeigen ausschließlich den resonant überhöhten Anteil und wurden bei einem Emissionswinkel von etwa 45° aufgenommen, was den Nachweis von Endzuständen sämtlicher Symmetrien durch nur jeweils eine Messung ermöglicht (siehe auch Abb. 2.5.)

Alle drei dargestellten Spektren weisen im wesentlichen die selben Anteile auf. Die beiden  $[4\tilde{\sigma}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}]$ - und  $[1\tilde{\pi}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}]$ -Endzustände sind jeweils die nahezu gleich großen, dominierenden Strukturen, lediglich bei Cu(111) ist der  $[1\tilde{\pi}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}]$ -Endzustand von etwas geringerer Intensität. Sie entsprechen dabei stets dem Zerfall eines voll abgeschirmten Lochzustands, da sie beim Durchstimmen der Anregungsenergie über die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz keine Dispersion aufweisen (nicht gezeigt). Durch Ladungstransferprozesse kann demnach Ladung vom Molekül zum Substrat und vom Substrat zum Molekül tunneln, wodurch unabhängig von der Anregungsenergie stets der selbe voll abgeschirmte Lochzustand erreicht wird. Gleiches gilt auch für den  $[4\tilde{\sigma}^{-1}4\tilde{\sigma}^{-1}]$ -Doppelloch-Endzustand, der bei allen drei System an der selben energetischen Position relativ zum  $[4\tilde{\sigma}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}]$ -Endzustand erscheint.

Zusätzlich zu den abgeschirmten Doppellochzuständen sind auf Ru(001) und Ni(111) bei relativen kinetischen Energien von +10 eV und größer die beiden  $[4\tilde{\sigma}^{-1}]$  und  $[5\tilde{\sigma}^{-1}/1\tilde{\pi}^{-1}]$ -Valenzloch-Zustände zu beobachten, die durch schnelle Participant-Übergänge hervorgerufen werden und — zumindest auf Ru(001) (siehe [34]) — daher eine Dispersion mit der Photonenenergie aufweisen. Das resonant angeregte Rumpfelektron relaxiert somit nicht in Richtung Metall und wird stattdessen durch Ladung vom Metall ersetzt, sondern bleibt für die Zeit der Rumpflochlebensdauer im  $\tilde{\pi}$ -Orbital lokalisiert und nimmt am Lochzerfallsprozeß teil. Durch diesen Vorgang impliziert das angeregte Elektron stets Information über den Anregungsprozeß bzw. die -energie und verursacht somit die oben genannte Dispersion. Weitere Ergebnisse intensiver Untersuchungen von diesen sogenannten *Detuning-Effekten*, die beim Durchstimmen der Photonenenergie auftreten, können z.B. der Literatur [34] entnommen werden.

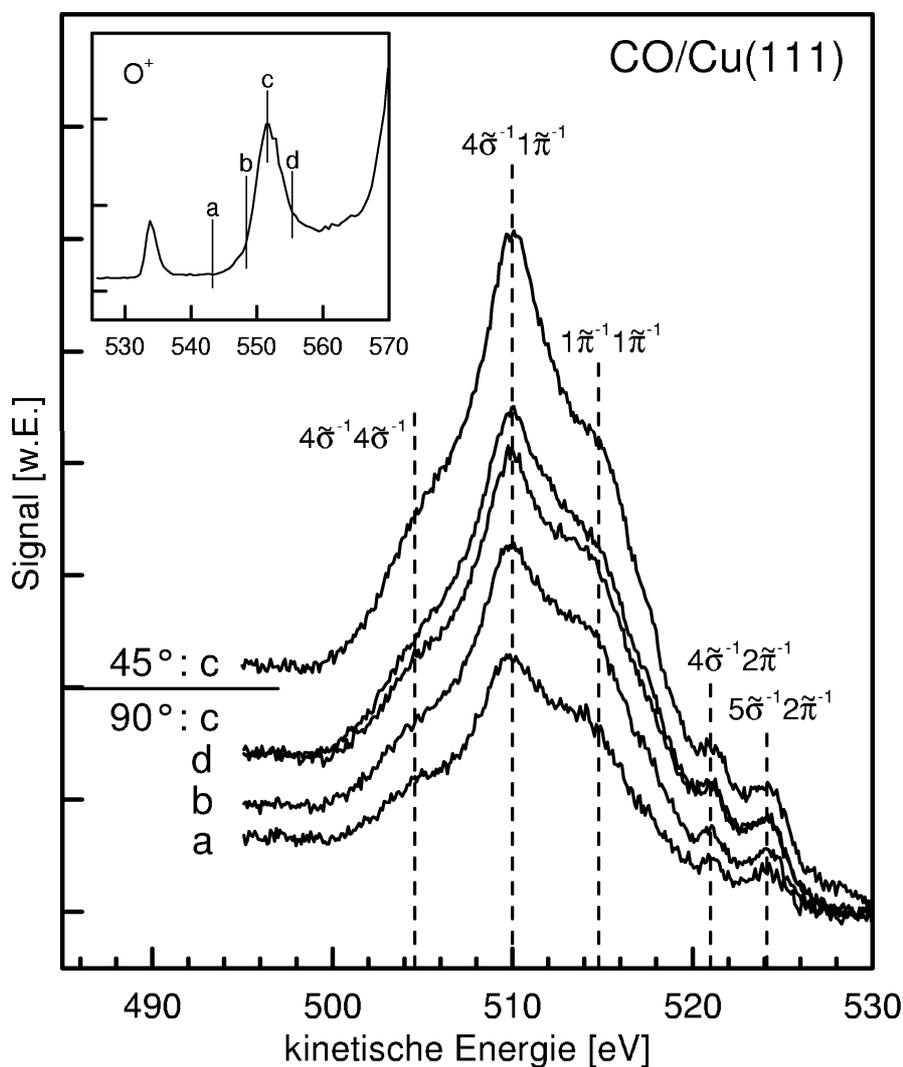
Wie ein Vergleich mit den Zerfallsspektren nach einer  $[2h]2e$ -Anregung zeigt, sind auf Cu(111) die beiden Endzustände bei 11 eV und 14 eV relativer kinetischer Energie *keine* Participants, sondern abgeschirmte  $[4\tilde{\sigma}^{-1}2\tilde{\pi}^{-1}]$ - bzw.  $[5\tilde{\sigma}^{-1}2\tilde{\pi}^{-1}]$ -Doppellochzustände, welche unabhängig von der Photonenenergie stets mit der gleichen kinetischen Energie erscheinen (siehe unten).

Aus den hier gezeigten Spektren geht klar hervor, daß bei allen drei Chemisorbaten ein Ladungstransfer zur Abschirmung eines erzeugten Rumpflochs trotz der sehr unterschiedlichen Adsorptionsbindungsenergien möglich ist. Dies macht somit deut-

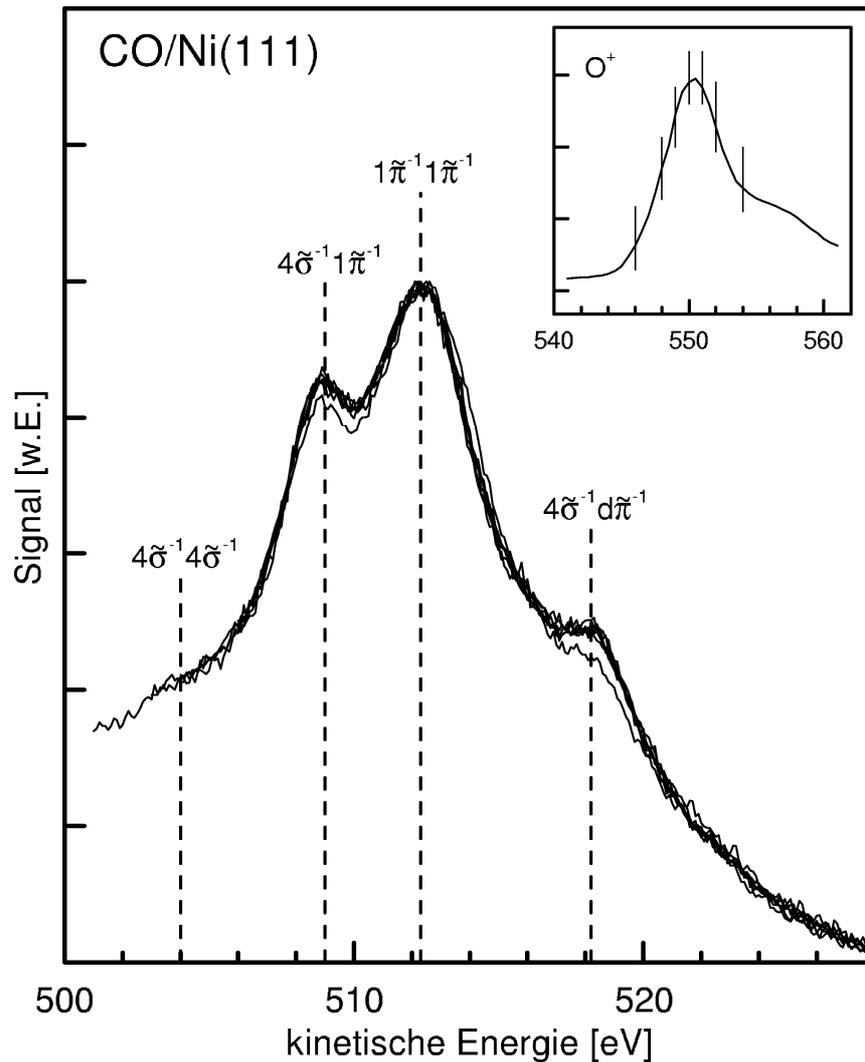
---

<sup>1</sup>Die Absolutwerte der kinetischen Energien der Zerfallelektronen von CO/Ru(001) können z.B. [34] entnommen werden.

lich, daß aus der alleinigen Information über die Adsorptions-Bindungsenergie nicht zwingend auf die Stärke der elektronischen Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat geschlossen werden kann. Der relaxierte, voll ladungsabgeschirmte Primärzustand ist bei diesen Systemen offensichtlich sehr ähnlich und führt daher auch zu Autoionisationsspektren, die sich nur wenig unterscheiden. Lediglich beim System Kupfer ist die etwas geringere elektronische Kopplung zum einen durch die etwas größere Linienbreite der Endzustandspeaks, und zum anderen aber vor allem durch die relativ große Satellitenintensität in der Photoemission auszumachen (siehe Abschnitt 6.3).



**Abb. 7.6:** Lochzerfallsspektren von CO/Cu(111) im Bereich der  $[2h]2e$ -Anregung für verschiedene Photonenenergien (a–d). Mit Hilfe eines  $O^+$ -Spektrums (kleines Bild) wurden die Anregungsenergien ausgewählt. Das oberste Spektrum (c) wurde bei einem Emissionswinkel von  $45^\circ$  gemessen, alle anderen parallel zur Oberflächennormalen.  $A_{xy}$ -Polarisation.



**Abb. 7.7:** Lochzerfallsspektren von CO/Ni(111) im Bereich der  $[2h]2e$ -Anregung. Emissionswinkel  $45^\circ$ ,  $A_{xy}$ -Polarisation.

Neben der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz wurden auch die Zerfallskanäle der Systeme CO/Cu(111) und CO/Ni(111) im Bereich der  $[2h]2e$ -Anregung spektroskopiert (siehe Abb. 7.6 und 7.7). Diese Spektren besitzen zwar gemäß den relativen Intensitätsverhältnissen im PEY ein deutlich vermindertes Signal/Rausch-Verhältnis, sie weisen aber, abgesehen von vereinzelt geringen relativen Intensitätsunterschieden der Endzustandspeaks — keine weiteren Merkmale, wie z.B. zusätzliche Endzustände von neu hinzugekommenen Zerfallskanälen, oder atomare Linien von ultraschnellen Prozessen auf (siehe auch nächster Abschnitt). Die bei CO/Cu(111) bereits erwähnt abgeschirmten  $[4\tilde{\sigma}^{-1}5\tilde{\pi}^{-1}]$ - bzw.  $[5\tilde{\pi}^{-1}2\tilde{\pi}^{-1}]$ -Doppelloch-Endzustände sind hier eindeutig als solche zu identifizieren, da sie unabhängig von der Anregungsenergie (vgl.  $2\tilde{\pi}$ -Resonanz) stets die selbe kinetische Energie aufweisen.

Bei CO/Ni(111) ist bemerkenswert, daß die beiden Participants  $[4\tilde{\sigma}^{-1}]$  und  $[5\tilde{\sigma}^{-1}/1\tilde{\pi}^{-1}]$  an dieser Anregung nicht beobachtbar sind, was möglicherweise auf kürzere Ladungstransferzeiten an dieser Anregung im Vergleich zur  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz zurückzuführen ist. Analoge Untersuchungen am System CO/Ru(001) sind hingegen aus physikalischen Gründen leider nicht möglich: bei einer der  $[2h]2e$ -Anregung entsprechenden Photonenenergie liegt die kinetische Energie der Ruthenium- $4p$ -Photoelektronen gerade in dem Bereich der interessierenden Zerfallselektronen und überdeckt diese somit.

Verglichen mit den Neutralen sind die Unterschiede in den ionischen Ausbeuten trotz der sehr ähnlichen elektronischen Kopplung zwar größer, jedoch ist hierbei stets zu bedenken, daß die Desorption von Ionen und Neutralen nicht zwingend auf ein und dieselben elektronischen Zustände bzw. Desorptionsmechanismen zurückzuführen ist. So kann grundsätzlich betrachtet jede desorbierende Spezies durch jeweils einen oder mehrere anderen Mechanismus hervorgerufen werden, da das massiv gestörte System über eine Vielzahl von Kanälen bzw. Mechanismen nach der primären Rumpflochanregung relaxieren kann. Über den experimentellen Nachweis *einer* bestimmten Desorptionsspezies erfolgt dann aber lediglich eine Art „Herausprojektion“ gewisser dissoziativer Kanäle aus dieser Vielzahl. Gerade bei stark gebundenen Chemisorbaten, wo Reneutralisationsprozesse durch Ladungstransferprozesse sehr effizient stattfinden können, sind desorbierte *geladene* Teilchen — zumindest an der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz — somit sicherlich entweder auf wenige stark repulsive Zustände zurückzuführen, oder sie entsprechen einem gewissen Anteil in der energetisch endlich breiten Anregungsverteilung, der im repulsiven Potential am stärksten beschleunigt wurde, wodurch ein Ladungstransfer zur Reneutralisation somit nicht mehr möglich war.

Zudem erscheint die Ionenausbeute in den Spektren als ein nahezu rauschfreies Signal, da im Experiment — im Gegensatz zu den Neutralen — kein Hintergrunddruck von geladenen Teilchen existiert. Der Nachweis ist daher sehr einfach, ihr intrinsischer „Informationsgehalt“ darf jedoch verglichen mit den Neutralen und im Hinblick auf die sehr unterschiedlichen Signal/Rausch-Verhältnisse nicht „überschätzt“ werden. So ist z.B. die O<sup>+</sup>-Desorption an der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz zwar mit einer zum PEY ähnlichen spektralen Verteilung stets reproduzierbar und rauschfrei nachzuweisen, trotzdem stellt die ionische Spezies an diese  $[1h]1e$ -Anregung ein Minoritätskanal dar; der Majoritätskanal führt in diesem Beispiel zur Desorption von Neutralen. Ähnliches gilt vermutlich auch für den Vergleich der beiden Chemisorbate bezüglich ihrer ionischen Ausbeuten im Bereich der Zwei-Elektronen-Anregung. Die Signale geladener Teilchen sind zwar offensichtlich sehr sensitiv auf geringste Unterschiede im dissoziativen Charakter der daraus resultierenden Zustände, die O<sup>+</sup>-Signalgröße von CO/Cu(111) relativ zur  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz deutet jedoch ebenfalls auf eine Spezies von nur untergeordneter Bedeutung hin.

Auf der anderen Seite sind Ionen aber bei den untersuchten Systemen offensichtlich die einzig sinnvollen Sonden für Mehrelektronenanregungen bei Photonenenergien weit oberhalb der 1s-Schwelle, da diese Zustände aufgrund ihrer sehr kleinen Wirkungsquerschnitte mit Hilfe von Photoabsorptionsmessungen (PEY) bzw. spektroskopischen Methoden nicht oder zumindest nur äußerst schwer zugänglich sind. Ihre Bedeutung ist daher diesbezüglich nicht zu unterschätzen, zumal hier über die bereits genannte Bestimmung der kinetischen Energien der Ionen oder z.B. mit Hilfe von Elektronen-Ionen-Koinzidenzexperimenten weitergehende Einblicke in die ablaufenden Prozesse interessant sein könnten.

Die geringen Unterschiede in den Rumpflochzerfallsspektren und damit in der elektronischen Kopplung spiegeln sich bei den gezeigten Systemen dagegen vor allem in spektral sehr ähnlichen Desorptionsausbeuten von Neutralen wider<sup>1</sup>. Diese offensichtlich nur geringen Kopplungsunterschiede haben demnach einen zumindest signifikanten Einfluß auf die Lochabschirmung und die Effektivität von Dissipations- und Quenchprozessen, was sich neben den etwas breiteren Auger-Endzustandspicks und einer erhöhten Intensität von Photoemissionssatelliten auf Cu(111) (siehe Abschnitt 6.3) zudem in der Desorption in Form von leicht unterschiedlichen absoluten Ausbeuten äußert. So ist die CO<sup>0</sup>-Ausbeute auf Cu(111) um Faktor 1.6, und die O<sup>0</sup>-Ausbeute um Faktor 2 größer als auf Ru(001). Des Weiteren ist das relative Verhältnis zwischen der 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz und der Zwei-Elektronen-Anregung auf Cu(111) stets größer als auf Ru(001), was durch die stärkere Kopplung bei CO/Ru(001) und damit durch effektiver ablaufende Quenchprozesse verursacht wird.

Dabei ist jedoch an dieser Stelle bereits anzumerken, daß der Zusammenhang zwischen der ähnlichen Kopplung und dem ebenso ähnlichen Desorptionsmuster nicht allgemein gültig ist, sondern im wesentlichen nur zum Tragen kommt, wenn die Entkommwahrscheinlichkeiten von neutralen Teilchen für beide Systeme nicht zu klein und zudem von vergleichbarer Größe sind. Diese Bedingungen scheinen bei den hier gezeigten Systemen beide erfüllt zu sein. Für eine ausführliche Diskussion dieses Aspektes wird auf Abschnitt 7.2 verwiesen.

Wie zudem noch in Abschnitt 7.2 gezeigt wird, sind die einzelnen dissoziativen Charaktere der nach dem Rumpflochzerfall resultierenden Mehrloch-Endzustände nicht direkt für einen intra- oder intermolekularen Bindungsbruch verantwortlich. Sie können jedoch die einzelnen Fragmentations-Muster über die Repulsivität des jeweiligen Endzustandes und durch eine damit während dieser Lebensdauer verursachten Kernbeschleunigung in einer gewissen „Richtung“ durchaus beeinflussen.

---

<sup>1</sup>Auf die mit größerer Energieauflösung untersuchte 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz wird in Abschnitt 7.2 eingegangen.

Ähnlich geringe Unterschiede sind bei einem Vergleich der beiden etwas schwächer chemisorbierten Systeme N<sub>2</sub>/Ru(001) und N<sub>2</sub>/Ni(111) [50] zu verzeichnen, auf den im folgenden detailliert eingegangen wird. Wie auch bei CO/Ru(001) und CO/Cu(111) wird somit anhand dieser beiden Systeme nochmals deutlich, daß aus der Bindungsstärke eines Adsorbats nicht unbedingt auf die Stärke der elektronischen Kopplung geschlossen werden kann. Die mit Hilfe von thermodesorptionsspektroskopischen Untersuchungen ermittelten Werte der Bindungsenergie geben somit nur den für diese Messung relevanten „Nettobetrag“ von attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen Molekül und Substrat wieder.



In der Gasphase weist ein N1s-Photoabsorptionsspektrum von N<sub>2</sub> bei genügend guter Auflösung neben einer Vibrationsverteilung der 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz noch weitere, energetisch scharfe Rydberg-Anregungen im Bereich 6–9 eV darüber auf [158]. Oberhalb der Schwelle ( $IP_{Gas} = 409.91$  eV) sind zudem noch Zweifach-Anregungen und die Shape-Resonanz deutlich erkennbar. Bei dem hier gezeigten chemisorbierten System hingegen sind die Vibrationsanregungen an der 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz und die Rydberg-Anregungen infolge der Kopplung zum Metall stark gedämpft bzw. nicht vorhanden. Neben der  $[1h]1e$ -Anregung sind somit in der Absorption nur zwei schwache Strukturen bei etwa 410 eV und 415 eV vorhanden; die Shape-Resonanz erscheint aufgrund der verwendeten  $A_{xy}$ -Geometrie in diesem Spektrum nicht.

Beim freien Molekül weisen die etwa 14 eV über der  $\pi_g$ -Resonanz auftretenden Zweifach-Anregungen zwei unterschiedliche Vibrationsabstände auf, weswegen daraus auf zwei verschiedene Zustände geschlossen wird [158]. Chen benennt den etwas niederenergetischeren mit einem  $[N1s3\sigma_g]1\pi_g3s\sigma$ -Zustand, den höherliegenden mit  $[N1s1\pi_u]1\pi_g3p\pi$  [158]. Rechnungen von Arneberg bestätigen diese energetischen Positionen, jedoch entspricht dort die Zuweisung in beiden Fällen hauptsächlich einem  $[N1s1\pi_u]1\pi_g2\pi_u$ -abgeleiteten Zustand [159].

Im Chemisorbat sind diese Mehrlochanregungen bei 415 eV sowohl im Absorptions- (PEY) als auch im N<sup>0</sup>-Desorptionssignal ebenfalls vorhanden und scheinen zudem bezüglich der energetischen (Gasphasen-) Position nur wenig beeinflusst zu sein. Sie sind jedoch nicht mehr in die einzelnen, nahe beieinanderliegenden elektronischen Zustände zu separieren und nur als breite Verteilung beobachtbar. Wie man des weiteren in Abb. 7.8 erkennen kann, ist das Maximum der N<sup>0</sup>-Desorption nicht exakt mit dem Maximum der Photoabsorption korreliert, sondern um etwa 0.8 eV zu höheren Photonenenergien verschoben. Bezüglich der Desorptionsausbeute von neutralen N-Atomen führt offensichtlich die energetisch etwas höherliegende  $[N1s1\pi_u]1\pi_g3p\pi$ -Anregung zu dissoziativeren Endzuständen, weswegen diese im Signal stärker herausprojiziert werden und daher relativ zur Absorption verschoben erscheinen. Möglicherweise ist aber der energetische Versatz zwischen N<sup>0</sup> und PEY auch auf eine Anregung am inneren N-Atom zurückzuführen, welches eine größere 1s-Bindungsenergie aufweist (siehe Abschnitt 7.2). Festzuhalten ist hierbei, daß für die Desorption nicht die Repulsivität der Primäranregung verantwortlich ist, da diese in der Gasphase die bereits oben erwähnte Vibrationsstruktur aufweist und damit einer gebundenen Anregung entspricht. Erst die Endzustände nach dem Rumpflocherfall können folglich einen Bindungsbruch hervorrufen.

Im N<sub>2</sub><sup>0</sup>-Signal sind diese Anregungen nicht signifikant vorhanden und auch eine analoge Blauverschiebung ist nicht klar zu erkennen. Tendenziell erscheint jedoch die N<sub>2</sub><sup>0</sup>-Ausbeute bei 416 eV etwas größer als bei 415 eV, was ebenfalls auf eine stärkere

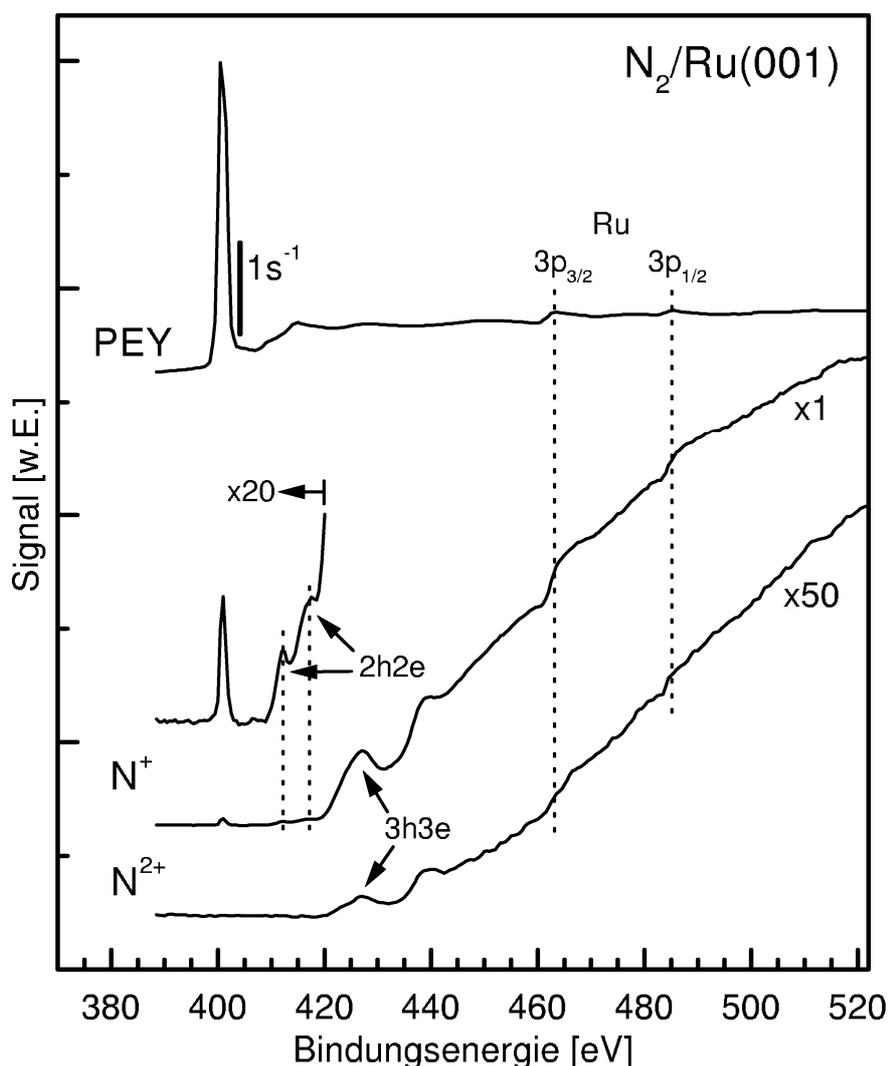
Repulsivität der höherliegenden  $[N1s1\pi_u]1\pi_g3p\pi$ -Zustände bezüglich der molekularen Desorption hindeuten könnte.

Eine weitere schwache Struktur im Absorptions- und Desorptionssignal ist bei etwa 410 eV auszumachen. In der Gasphase befinden sich dort Ryberg-Anregungen mit  $\pi$ -Symmetrie, die in der Literatur zum Teil leicht unterschiedlich bezeichnet werden (siehe hierfür [158, 160] und darin enthaltene Zitate). Zusätzlich dazu sind in diesem Bereich um die Schwelle  $[2h]2e$ -Anregungen vorhanden. Diese Zustände sind zwar von Arneberg bereits vor mehr als 15 Jahren mit Hilfe theoretischer Rechnungen vorhergesagt worden [159], blieben jedoch aufgrund ihrer energetischen Lage im Bereich dieser Rydberg-Zustände trotz intensiver, verschiedenartiger Forschungsarbeiten (XAS, EELS, Fragment-Ionen-Spektroskopie, siehe z.B. [106, 158, 160, 161]) lange Zeit unentdeckt. Erst mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie nach resonanter Anregung gelang Neeb et al. der experimentelle Nachweis dieser elektronischen Übergänge [162]. Demnach bestehen diese  $[2h]2e$ -Anregungen hauptsächlich aus den Konfigurationen  $[N1s1\pi_u]1\pi_g^2$  und  $[N1s3\sigma_g]1\pi_g^2$  [159, 162, 163] und besitzen somit beide zwei Elektronen im antibindenden  $1\pi_g$ , wodurch insgesamt ein sehr dissoziativer Zustand gebildet wird. Im Anregungszustand  $[N1s1\pi_u]1\pi_g^2$  fehlt zudem noch ein bindendes Elektron aus dem  $1\pi_u$ -Orbital, was den dissoziativen Charakter noch weiter verstärkt.

Neeb et al. interpretierten daher in den Lochzerfallsspektren der Gasphase neben „normalen“, *molekularen* Übergängen noch zusätzlich auftretende Augerlinien als *atomare* Übergänge [163]. Diese ultraschnellen Dissoziationsprozesse existieren demnach nur in einem Anregungsenergiebereich von etwa 7–13 eV über der  $\pi_g$ -Resonanz und besitzen einen Anteil an der Gesamtintensität der Zerfallselektronen von etwa 4 % [163]. Neueste Messungen von Naves de Brito et al. konnten die Interpretation dieser auftretenden Linien allerdings nicht bestätigen, da sie Schwingungsprogressionen detektieren, was auf eine gebundene Anregung schließen läßt [164].

Wie aber Abb. 7.8 zeigt, ist im  $N^0$ -Signal beim chemisorbierten System diese  $[2h]2e$ -Anregung bei 410 eV ebenfalls gut beobachtbar und weist keine energetische Shift relativ zur Photoabsorption auf, was mehr auf einen stark dissoziativen Charakter aller in diesem Bereich liegenden Zustände hindeutet.

Infolge der Loch-Loch-Wechselwirkung, die zur bereits erwähnten Lokalisierung von Mehrlochzuständen am Ort der Anregung führt, kann zudem genügend kinetische Energie in der Bewegung der Atome akkumuliert werden, um einen Bindungsbruch zu ermöglichen [23, 165]. Trotz sehr kleiner Anregungswahrscheinlichkeiten (siehe unten) sind diese  $[2h]2e$ -Anregungen bei 410 eV sowie 415 eV in den neutralen Desorptionsspektren dennoch gut nachweisbar. Analog zum CO sind über die ionische Desorption neben den gezeigten  $[1h]1e^-$  und  $[2h]2e^-$ -Anregungen weitere elektronische Übergänge zugänglich.



**Abb. 7.9:** N<sub>2</sub>/Ru(001): Photoabsorption und Desorption von geladenen Molekülfragmenten. A<sub>xy</sub>-Polarisation.

Abbildung 7.9 zeigt hierzu neben der Photoabsorption das N<sup>+</sup>- und N<sup>2+</sup>-Signal über einen größeren Photonenenergiebereich bis etwa 120 eV oberhalb der Schwelle. In der Photoabsorption (PEY) sind neben der dominierenden  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz und den genannten  $[2h]2e$ -Anregungen zwei weitere Strukturen bei etwa 460 eV und 480 eV zu sehen, die von einer Anregung der  $3p_{3/2}$ - bzw.  $3p_{1/2}$ -Niveaus im Ruthenium-Substrat stammen und auf röntgenoptische Effekte zurückzuführen sind.

Die N<sup>+</sup>-Ausbeute ist — ähnlich zum CO — an der  $\tilde{\pi}$ -Anregung bei 401 eV ebenfalls nur minimal und stellt dort eine Minoritätsspezies dar. Erhöht man jedoch die Photonenenergie um 100 eV oder mehr, so nimmt das N<sup>+</sup>-Signal im Multiple-Shakeoff-Kontinuum um etwa vier Größenordnungen drastisch zu. Im Gegensatz zu CO konnte bei N<sub>2</sub> keine Desorption des geladenen Moleküls (N<sub>2</sub><sup>+</sup>) nachgewiesen werden.

Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß die äquivalenten Zustände, welche beim CO die CO<sup>+</sup>-Desorption verursachen, bei N<sub>2</sub> bereits zu einer Fragmentation des Moleküls führen.

In einer Vergrößerung des N<sup>+</sup>-Signals (siehe Abb.) sind bei 410 eV und 415 eV die beiden zu den oben genannten [2h]2e-Anregungen zugehörigen Peaks ebenfalls klar erkennbar; der höherenergetische hat dabei sogar eine mit der 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz vergleichbare Intensität. Ein Pendant im N<sup>2+</sup>-Signal dieser [2h]2e-Anregungen und auch nach  $\tilde{\pi}$ -resonanter Anregung fehlt jedoch völlig, ebenso ist an dieser energetischen Position keine Desorption des geladenen Moleküls nachzuweisen. Etwa 25 eV und 40 eV über der [1h]1e-Anregung sind des Weiteren sowohl im N<sup>+</sup>- als auch im N<sup>2+</sup>-Signal zwei Resonanzen zu verzeichnen, die einer [3h]3e-Anregung bzw. energetisch noch höher gelegenen Mehrelektronenresonanzen zugeschrieben werden können [55, 154] und offensichtlich stark dissoziativ sind. Die N<sup>2+</sup>-Desorption setzt somit erst ab diesen Anregungen signifikant ein, trotz der dort sehr kleinen Anregungsquerschnitte. So beträgt die Oszillatorstärke an der 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz 0.13 und an der [2h]2e-Anregung weniger als 1 % dieses Wertes [158, 159]. Mit einer für die [3h]3e-Anregung geschätzten Abnahme der Anregungswahrscheinlichkeit von einem weiteren Faktor 10 wird somit — analog zum CO — der dissoziative Charakter bzw. die relativ große Entkommwahrscheinlichkeit dieser Mehrloch-Zustände deutlich, die zu noch höheren Photonenenergien hin im Multiple-Shake-off-Regime weiter stark ansteigt.

Zusammenfassend läßt sich sowohl für die Systeme CO/Ru(001) und CO/Cu(111), als auch für N<sub>2</sub>/Ru(001) feststellen, daß bei diesen Chemisorbaten ein im weitesten Sinne selektiver Bindungsbruch durch die Art der Anregung hervorgerufen werden kann. Das intakte neutrale Molekül, sowie geringere Anteile neutraler Molekülfragmente, desorbieren nahezu ausschließlich nach einer [1h]1e-Anregung; die intramolekulare Bindung bleibt dabei weitgehend bestehen. Bei energetisch höherliegenden Mehrloch-Anregungen dominiert klar die Fragmentation, d.h. es erfolgt sowohl ein *intramolekularer* als auch teilweise ein *intermolekularer* Bindungsbruch. Im neutralen Fragmentsignal von N<sub>2</sub>/Ru(001) beispielsweise sind daher die [2h]2e-Anregungen stärker vorhanden als im Molekülsignal; ein ähnlicher Trend ist in der O<sup>0</sup>-Ausbeute von CO zu verzeichnen. (Im Gegensatz zu CO ist bei N<sub>2</sub>/Ru(001) jedoch eine klare Zuweisung zwischen dem Ort der Anregung und der „Abstammung“ (außen/innen) des N<sup>0</sup>-Signals nicht eindeutig möglich<sup>1</sup>; lediglich für Anregungsenergien im Bereich der 2 $\tilde{\pi}^*$ -Resonanz ist zumindest der Anregungs*ort* gezielt wählbar (siehe unten)). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß bei CO und N<sub>2</sub> sowohl im PEY als auch im

<sup>1</sup>Die Verwendung von isotopenmarkierten Stickstoff-Molekülen (<sup>14</sup>N<sup>15</sup>N) ist zwar prinzipiell denkbar, jedoch wäre zusätzlich noch ein spezieller Präparationsprozeß für eine eindeutige und reproduzierbare Molekülorientierung (z.B. <sup>14</sup>N immer außen) notwendig.

neutralen Fragmentensignal des jeweils äußeren Atoms im Energiebereich zwischen der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz und der nächsthöheren Anregung Intensität vorhanden ist, die größer als diejenige vor der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz ist. Bei N<sub>2</sub>/Ru(001) und CO/Cu(111) ist dies klar erkennbar, bei CO/Ru(001) hingegen weniger. Da in diesem Energiefenster zumindest keine molekularen Zustände vom Adsorbat vorhanden sind, muß dieses Absorptions- bzw. Desorptionssignal daher von Anregungen unter Beteiligung des Metallsubstrats stammen.

Mit zunehmender Anzahl der erzeugter Löcher im primär angeregten Zustand steigt zugleich auch die ionische Fragmentation bzw. Desorption gegenüber der neutralen drastisch. So können nach einer  $[1h]1e$ -Anregung durch die Kopplung zwischen Molekül und Substrat die nach dem Lochzerfall existierenden Endzustände noch sehr effizient reneutralisiert werden und somit die neutrale Desorption favorisieren. Ionische Desorptionsprodukte sind daher an dieser Anregung eine Minoritätsspezies.

Bei N<sub>2</sub>/Ru(001) sind an der nächsthöher gelegenen Zweiloch-Anregung Reneutralisationsprozesse teilweise ebenfalls noch gut möglich, was sich durch die erhöhte N<sup>0</sup>-Ausbeute und relativ geringe N<sup>+</sup>-Desorption bemerkbar macht. Die ionische Desorption bei CO hingegen ist an dieser Anregung bereits wesentlich stärker und läßt auf repulsivere Potentialkurven schließen. Bei den energetisch noch höher gelegenen Mehrloch-Anregungen hingegen ist das geladene Fragment die Majoritätsspezies. Die Loch-Loch-Wechselwirkung verhindert dabei eine effektive Energiedissipation, wodurch die Primäranregung am ursprünglichen Ort lokalisiert bleibt und den Bindungsbruch produziert. Je größer die Zahl der erzeugten Löcher, desto größer ist auch die Entkommwahrscheinlichkeit, d.h. Reneutralisationsprozesse werden unterdrückt.

Da bei den hier gezeigten Systemen die Mehrfachanregungen in den meisten Fällen eine Besetzung des antibindenden, im Grundzustand (nahezu) unbesetzten  $2\tilde{\pi}^*$ -Orbital bzw. eine Ionisation des stark bindenden  $1\tilde{\pi}$  beinhalten, führt dies bereits im primär angeregten Zustand zu einer deutlichen Schwächung der intramolekularen Bindung und damit zu einer Beschleunigung der Kerne in Richtung des neu definierten, vergrößerten Gleichgewichts-Bindungsabstandes. Die hierbei am stärksten beschleunigten Kerne können dabei in geringen Mengen noch während der Rumpflochlebensdauer einen Bindungsbruch produzieren, wie die oben genannten ultraschnellen Lochzerfallsspektren von freiem N<sub>2</sub> belegen, und wie auch im Chemisorbat in den N<sup>0</sup>- und N<sup>+</sup>-Desorptionsspektren nachgewiesen werden konnte. Beim chemisorbierten N<sub>2</sub> waren jedoch keine atomaren Linien in den Zerfallsspektren im Bereich dieser Zweiloch-Anregungen beobachtbar (nicht gezeigt), was entweder auf die sehr geringe Intensität dieser Linien zurückzuführen ist, oder auf ihre kinetische Energie. Lägen diese Linien im Bereich der dominierenden 2-Loch-Endzustandspeaks, so wären sie nicht zugänglich.

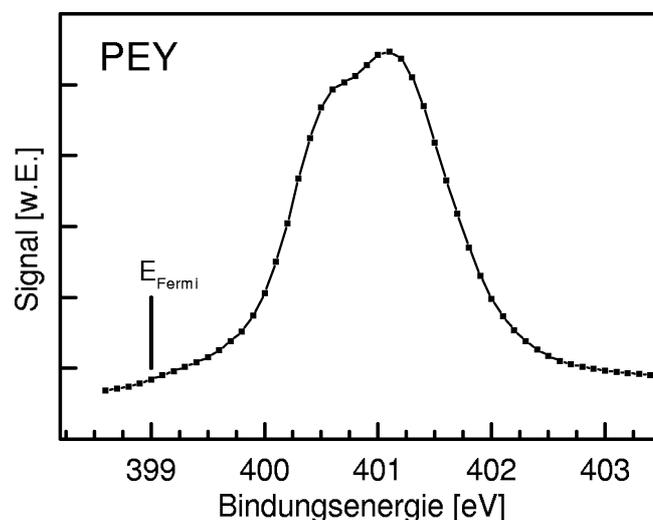
Wie die gezeigten Abbildungen zusätzlich deutlich machen, sind in der Photoabsorption (PEY) die höheren  $[nh]ne$ -Zustände ( $n \geq 3$ ) wegen der äußerst kleinen Anregungsquerschnitte nicht sichtbar, was insbesondere auch den Nachweis von Lochzerfallselektronen sehr schwierig gestaltet. Die ionische Desorption hingegen findet durch die große Entkommwahrscheinlichkeit sehr effizient statt, weswegen die Detektion von Ionen daher auch nahezu den einzigen sinnvollen experimentellen Zugang zu diesen höheren elektronischen Anregungen darstellt. Über die kinetischen Energieverteilungen der ionischen Fragmente kann dann wiederum auf unterschiedliche Desorptionskanäle und daraus zumindest teilweise auf die Endzustände nach dem Rumpflocherfall geschlossen werden (siehe z.B. [108]).

## 7.2 PSD nach $\pi$ -resonanter Anregung

Nach den langen Energiescans des vorangegangenen Abschnitts wird im folgenden die Desorption von  $N_2/Ru(001)$ ,  $CO/Ru(001)$  und  $CO/Cu(111)$  nach einer Anregung im Bereich der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz detaillierter untersucht. Die für eine präzise Analyse der Absorptions- und Desorptionslinienformen erforderliche Auflösung des Synchrotronlichts wurde hierbei auf etwa 150 meV eingestellt, was ein Optimum zwischen erforderlicher Auflösung und Photonenfluß darstellt. Neben den Desorptionsprodukten wurden zusätzlich die Lochzerfallselektronen nach  $\tilde{\pi}$ -resonanter Anregung spektroskopiert, um einen Zugang zu den dissoziativen Endzuständen, welche dem Bindungsbruch vorausgehen, zu bekommen.

### Vergleich: $N_2/Ru(001)$ und $CO/Ru(001)$

Wie bereits im vorhergehenden Teil angesprochen und in Abschnitt 6.1 gezeigt, sind beim chemisorbierten System  $N_2/Ru(001)$  das innere bzw. äußere Atom aufgrund des Symmetriebruchs an der Oberfläche unterscheidbar. Während bei einer Anregung mit XPS-Energien jedoch beide Atome nahezu vergleichbar die anregende Strahlung absorbieren können, ist dies an der  $\tilde{\pi}$ -Resonanz aus energetischen Gründen nicht möglich. Sofern das anregende Licht schmalbandig genug ist, kann daher an der  $[1h]1e$ -Anregung der Ort der primären Anregung willkürlich gewählt werden (siehe auch Kapitel 6.3). Abbildung 7.10 zeigt von  $N_2/Ru(001)$  die Photoabsorption (PEY) im Bereich der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz. Analog zu dem in Abb. 6.1 gezeigten Spektrum sind hier ebenfalls deutlich zwei Anteile bei etwa 400.5 eV und 401.2 eV zu erkennen. Der niederenergetische entspricht dabei der Anregung am äußeren Atom, der um 0.7 eV zu höheren Bindungsenergien verschobene einer Anregung innen. An der niederenergetischen Flanke ist bei 399 eV ein leichter Signalanstieg zu sehen, der einer sogenannten Fermistufe entspricht [2]. Die resonante Anregung in die hohe Dichte von unbesetzten Metallzu-

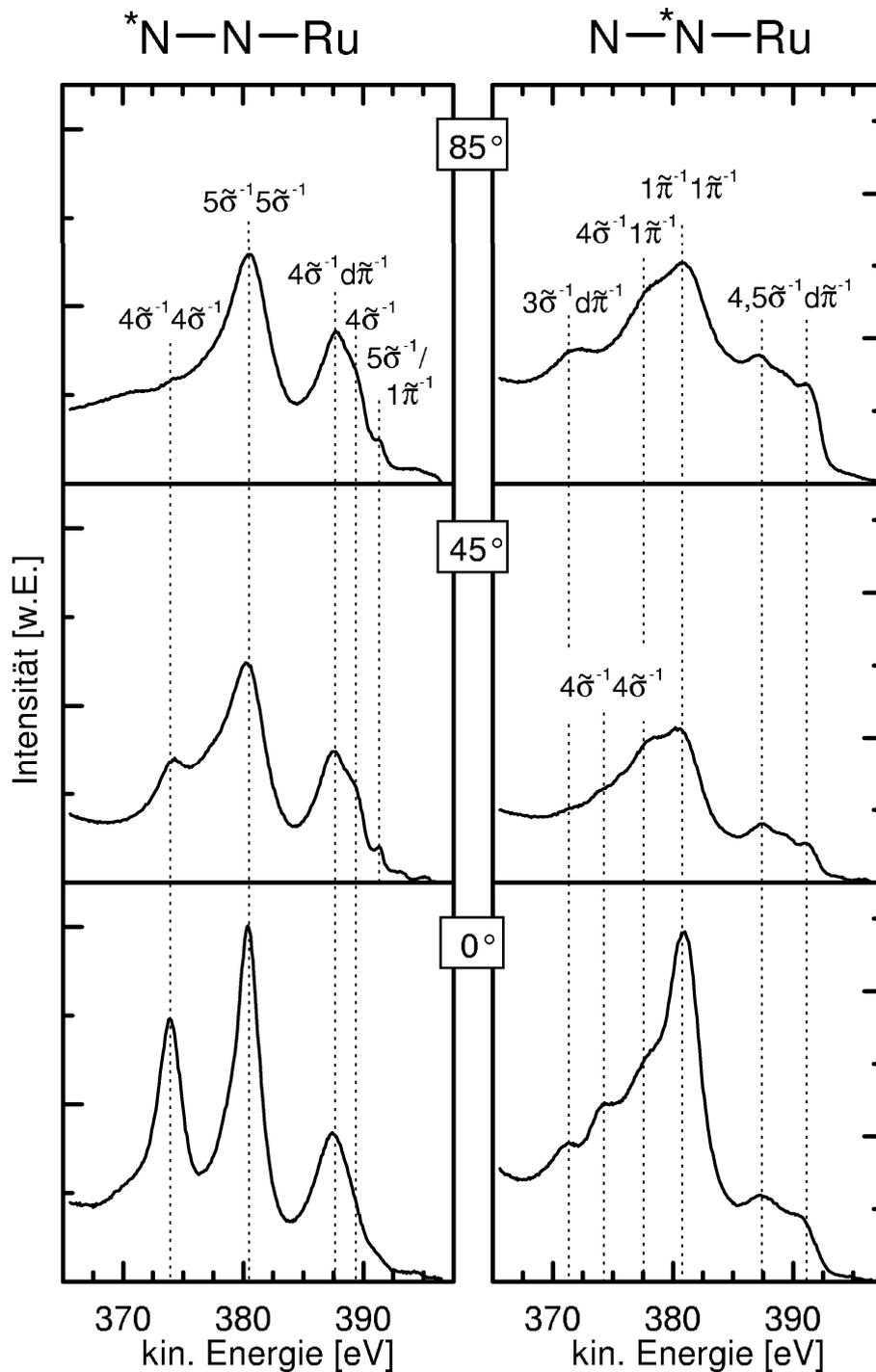


**Abb. 7.10:** Photoabsorption von N<sub>2</sub>/Ru(001) im Bereich der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz (siehe Text). A<sub>xy</sub>-Polarisation.

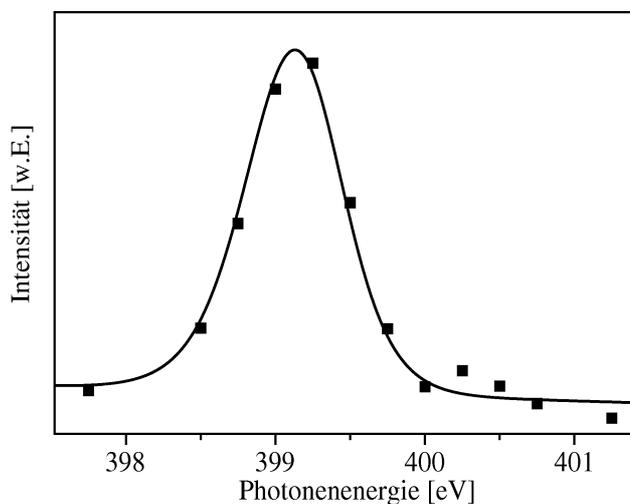
ständen, die mit dem Molekül koppeln können und damit auf dieses projiziert werden [2, 99, 100], macht sich hier im Bereich der Fermikante durch einen stufenhaften Anstieg bemerkbar (siehe auch Abschnitt 5.2).

Eine eindeutige Separation des Absorptionssignals in die beiden enthaltenen Einzelanteile ist hier jedoch mit Hilfe gängiger Fit-Prozeduren nicht möglich, da diese mangels klarer Stützpunkte eine nahezu beliebig große Anzahl von guten Näherungslösungen liefern und somit kein physikalisch sinnvolles Ergebnis wiedergeben. Für eine aussagekräftige Zerlegung, die insbesondere für die Interpretation der nachfolgend gezeigten Desorptionsausbeuten eine wesentliche Rolle spielt, muß somit die Peakposition und -form der Absorption von mindestens einem Atom bekannt sein. Eine solche Information läßt sich beispielsweise aus den zugehörigen Lochzerfallsspektren extrahieren, sofern dort Strukturen vorhanden sind, die klar nur einem Atom zugewiesen werden können. In Abbildung 7.11 sind hierzu für zwei unterschiedliche Anregungsenergien (Anregungsort außen/innen) und jeweils drei Detektionsrichtungen die spektroskopierten Zerfallelektronen dargestellt, aus deren Winkelabhängigkeit auf die Symmetrien der Zwei-Loch-Endzustände geschlossen werden kann (siehe Abschnitt 2.3). Die angegebenen Winkel verstehen sich dabei relativ zur Oberflächennormalen: 85° bedeutet streifender Ausfall, 45° schräger Ausfall, und 0° die Detektion in Normalemission.

Der Endzustandspeak nach einer Anregung am äußeren Atom (linke Bildhälfte) mit einer kinetischen Energie von 374 eV, minimaler Intensität bei streifendem und maximaler Intensität bei senkrechtem Ausfall entspricht demnach einem  $4\tilde{\sigma}$ -Doppelloch-



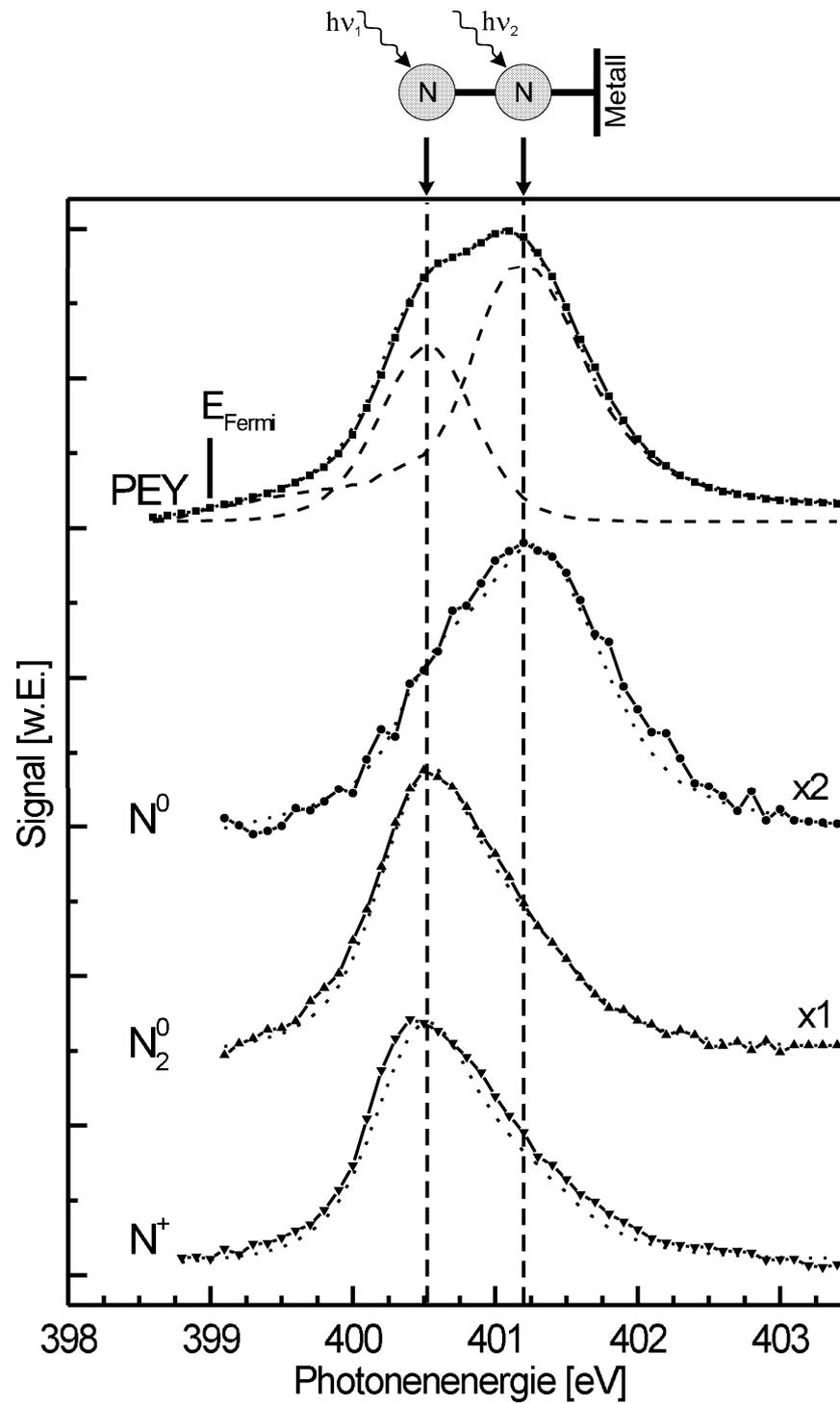
**Abb. 7.11:** Emissionswinkelabhängige Autoionisationsspektren von  $N_2/Ru(001)$  bei Anregung am äußeren (links) bzw. inneren Atom (rechts). Die Winkelangaben beziehen sich auf die Oberflächennormale (oben: streifender Ausfall, Mitte:  $45^\circ$ -Ausfall, unten: Normalemission.) Eine ausführliche Diskussion von unter  $40^\circ$  Ausfallswinkel gemessenen Spektren befindet sich z.B. in [34].



**Abb. 7.12:** Energieabhängigkeit des  $4\tilde{\sigma}^{-1}4\tilde{\sigma}^{-1}$ -Endzustandspeaks [34]. Die hier angegebene Photonenenergie des Peaks ist etwas zu niedrig und wurde in der vorliegenden Arbeit auf 400.5 eV korrigiert.

Endzustand [34], der auch fast ausschließlich nach einer Anregung am äußeren Atom zu beobachten ist. Bei einer Intensitätsmessung dieses Endzustandspeaks in Abhängigkeit von der Photonenenergie (siehe Abb. 7.12) erhält man so in guter Näherung die Peakposition und spektrale Verteilung der Photoabsorption des äußeren Atoms [34]. (Die Zerfallsspektren der linken Spalte von Abb. 7.11 sind daher bei einer Photonenenergie, die der maximalen Peakintensität entspricht, aufgenommen worden.)

Aus den so erhaltenen Daten läßt sich wiederum sehr einfach der Anteil des inneren N-Atoms an der Photoabsorption bestimmen. In Abbildung 7.13 oben sind als Resultat neben der (Gesamt-) Photoabsorption (PEY, dicke durchgezogene Linie) die beiden um 0.7 eV gegeneinander verschobenen Einzelanteile gestrichelt eingezeichnet. Unter dem PEY sind in dieser Abbildung die stark unterschiedlichen Desorptionssignale des neutralen Moleküls, sowie des neutralen und geladenen Fragments dargestellt. Wie daraus deutlich hervorgeht, erfolgt die Desorption von N<sup>0</sup> vorwiegend nach einer Anregung am inneren Atom, das intakte neutrale Molekül und das Ion hingegen desorbieren vorwiegend nach einer Anregung außen. Für eine quantitative Analyse dieser PSD-Signale können nun die spektralen Verteilungen der Desortions-Ausbeuten durch eine additive Überlagerung der Einzelanteile gefittet werden (jeweils gepunktete Linien). Demnach entsteht das N<sup>0</sup>-Signal mit einem Anteil von 65 % durch eine Anregung am inneren Atom, während die N<sub>2</sub><sup>0</sup>- und N<sup>+</sup>-Ausbeute zu 77 % bzw. 78 % hauptsächlich mit der Anregung außen korreliert.



**Abb. 7.13:** Photoabsorption, neutrale und ionische Desorption von  $N_2$ /Ru(001) nach einer Anregung an der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz. Die beiden Einzelteile im PEY sind gestrichelt eingezeichnet und wurden zum fitten der neutralen Desorptionssignale mit Vorfaktoren additiv überlagert (gepunktete Linien).

Würde man zur Interpretation dieser experimentellen Befunde sich nur auf das hier gezeigte System N<sub>2</sub>/Ru(001) beschränken und ausschließlich die dissoziativen Endzustände nach dem Rumpflochzerfall als Ursache für einen Bindungsbruch heranziehen, so käme man zwar zu einem in sich konsistenten, jedoch nicht korrekten Resultat, welches im folgenden kurz skizziert wird.

Nach dem in Abschnitt 6.2 beschriebenen Allyl-Modell wird sowohl die intra- als auch die intermolekulare Bindung im wesentlichen durch das  $1\tilde{\pi}$ -System verursacht (siehe Abb. 6.3), während die Orbitale mit  $\sigma$ -Symmetrie keinen nennenswerten Beitrag liefern. Tendenziell schwächen diese sogar die Bindung etwas, da das  $4\tilde{\sigma}$ - und  $5\tilde{\sigma}$ -Orbital aufgrund der Paulirepulsion mit Metallzuständen zum äußeren Atom hin polarisiert sind. Man könnte nun argumentieren, daß nach einer Anregung innen im wesentlichen stark dissoziative  $4\tilde{\sigma}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}$ - und  $1\tilde{\pi}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}$ -Endzustände entstehen (siehe Abb. 7.11), die somit sowohl einen Bruch der Molekül- als auch der Adsorbatbindung verursachen. (Die nach der Rumpfanregung bei beiden Atomen gleichermaßen auftretenden Endzustände, wie z.B. der  $4\tilde{\sigma}^{-1}d\tilde{\pi}^{-1}$  sind in dieser Argumentation zu vernachlässigen, da hier nur die *Unterschiede* in den Zerfallsspektren als Ursache für die Unterschiede in den PSD-Spektren herangezogen werden. Gleiches trifft auch für im  $1\tilde{\pi}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}$ -Peak sicherlich noch enthaltene  $4\tilde{\sigma}^{-1}4\tilde{\sigma}^{-1}$ -Anteile bzw. im  $5\tilde{\sigma}^{-1}5\tilde{\sigma}^{-1}$ -Zustand enthaltene  $1\tilde{\pi}^{-1}1\tilde{\pi}^{-1}$ -Anteile zu.) Die demnach zu erwartende Desorption von Molekülfragmenten stimmt mit dem experimentellen Befund gut überein.

Analog hierzu erhält man nach einer Rumpfanregung außen vorwiegend  $4\tilde{\sigma}$ - und  $5\tilde{\sigma}$ -Doppellöcher, die jedoch keinen nennenswerten Einfluß auf die intramolekulare Bindung ausüben und somit die molekulare Desorption favorisieren; dies ist ebenfalls mit dem Experiment konsistent. (Da die ionische Desorption an der  $[1h]1e$ -Anregung gemäß Abb. 7.9 ohnehin eine Minoritätsspezies darstellt, wird auf eine Interpretation des N<sup>+</sup>-Signals an dieser Stelle verzichtet.)

Bei dem Versuch, diese Interpretation bzw. die darin enthaltenen Desorptionsmechanismen auf die sehr ähnlichen Systeme N<sub>2</sub>/Ni(111) und CO/Ru(001) zu übertragen stößt man jedoch, wie bereits erwähnt, auf einige Inkonsistenzen. So weisen zwar die neutralen PSD-Ausbeuten von N<sub>2</sub>/Ni(111) ähnliche, vom Anregungsort abhängige Unterschiede in den atomaren bzw. molekularen Desorptionsspektren auf, jedoch sind diese Unterschiede im Vergleich zu N<sub>2</sub>/Ni(111) wesentlich geringer, obwohl die Lochzerfallsspektren mit N<sub>2</sub>/Ru(001) bis auf kleine Unterschiede nahezu identisch sind [50].

Des weiteren zeigt der Vergleich der Zerfallsspektren von N<sub>2</sub>/Ru(001) mit CO/Ru(001), daß die Endzustände nach dem Rumpflochzerfall sich „überkreuzt ähnlich“ sind (siehe Abb. 7.5 und die unter 45° Ausfallswinkel gemessenen Spektren in Abb. 7.11, bzw. [34]). Dies bedeutet: erzeugt man bei CO eine Rumpfanregung am C-Atom und produziert in der (Z+1)-Approximation somit ein \*NO-ähnliches Molekül

mit dem N-Atom näher zur Oberfläche, so erhält man in guter Näherung die selben Zerfallsspektren, wie wenn man am äußeren N-Atom von  $N_2$  die Anregung plaziert und somit ebenfalls ein  $NO^*$ -ähnliches Molekül präpariert. Analoges gilt für den umgekehrten Fall: eine Anregung am O-Atom von CO erzeugt ein  $CF^*$ -ähnliches Molekül, und die zugehörigen Zerfallsspektren sind mit denen von  $N_2$  nach einer Anregung innen ( $^*ON$ ) vergleichbar<sup>1</sup>.

Zieht man aus diesem Sachverhalt eine Schlußfolgerung auf die jeweils zugehörigen Desorptionsausbeuten, so würde man für CO/Ru(001) ein zwar zum  $N_2$ /Ru(001) ähnliches, jedoch „überkreuztes“ Verhalten erwarten, d.h. die Desorption des intakten, neutralen Moleküls sollte nach einer Anregung am C-Atom zu erwarten sein, atomare Desorption hingegen nach der Primäranregung am O-Atom.

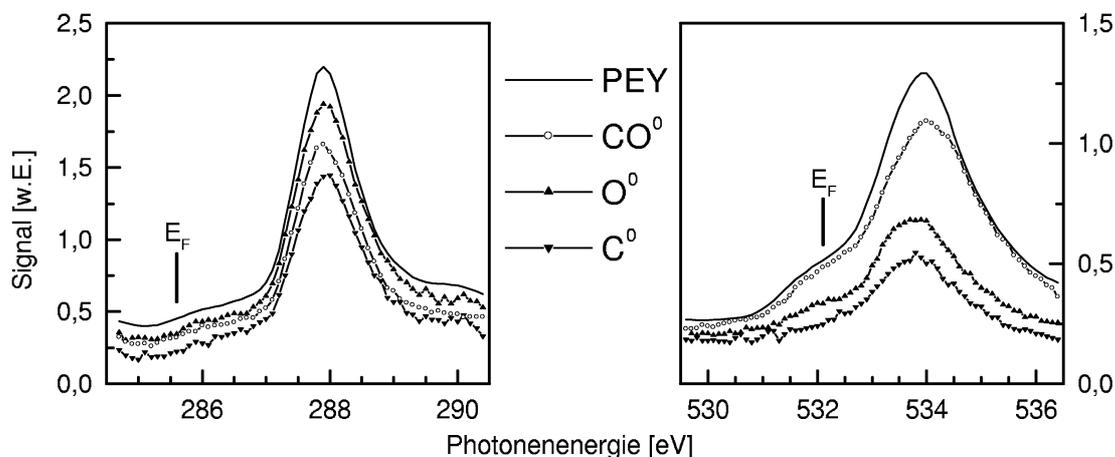
Offensichtlich ist dies jedoch nicht der Fall: In Abbildung 7.14 sind für das Chemisorbat die Desorptionsspektren von Neutralen im Bereich der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz an beiden Kanten dargestellt. Die relativen Intensitätsunterschiede zwischen beiden Kanten sind in der Abbildung anhand der beiden Ordinaten direkt ablesbar. Mit der bereits oben erwähnten Normierungsprozedur ist sowohl der unterschiedliche Photonenfluß als auch die Fragmentierung und die unterschiedliche Ionisationswahrscheinlichkeit in der Ionenquelle korrigiert. Eine sorgfältige Photonenenergie-Kalibration erfolgte dabei mit der Hilfe der ersten und zweiten Monochromatorordnung, wobei hierfür nur das Undulatorgap, nicht aber die optischen Komponenten des Monochromators verfahren wurden. Der Einfluß der Gap-Weite auf die Strahlage ist dabei offensichtlich vernachlässigbar, wie die sehr gute Übereinstimmung des für die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz an der O-Kante ermittelten Energiewerts mit früheren Messungen [55] zeigt.

An der C-Kante liegt die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz demnach bei 287.9 eV und besitzt eine Linienbreite von etwa 900 meV, an der O-Kante befindet sie sich bei 534.1 eV, mit einer wesentlich größeren Halbwertsbreite von etwa 2.0 eV. Gegenüber der Gasphase sind diese Peakbreiten stark vergrößert, was zum einen durch eine erheblich verkürzte Lebensdauer des angeregten Zustandes infolge der starken Kopplung mit dem Metallsubstrat und den damit möglichen Ladungstransferprozessen verstanden werden kann. Zum anderen beinhaltet vor allem die resonante Anregung an der  $O1s$ -Kante eine Vielzahl von dicht aneinanderliegenden, nicht auflösbaren Vibrationsanregungen [137]. An der C-Kante sind in der Gasphase bei  $\pi_g$ -resonanter Anregung dagegen nur wenige Vibrationsübergänge mit geringer Intensität zu sehen [137], weswegen hier beim Chemisorbat im wesentlichen nur der  $(0 \rightarrow 0)$ -Übergang beobachtet werden kann.

In beide Abbildungen ist die aus den Photoemissionsexperimenten von Kapitel 6 bestimmte Fermi-Energie eingetragen und an *beiden* Kanten ist auch eine Fermistufe

---

<sup>1</sup>Warum in diesem Bild jedoch die Zerfallsspektren von  $CF^*$  und  $^*ON$  ähnlich sind, ist nicht ohne weiteres verständlich.



**Abb. 7.14:** Neutrale PSD von CO/Ru(001) nach  $\tilde{\pi}$ -resonanter Anregung an der C- und O-Kante. An beiden Kanten ist eine Fermistufe deutlich erkennbar.

klar erkennbar. Keller hat in seinen Messungen eine Fermistufe lediglich an der O-Kante nachgewiesen, und das Fehlen an der C-Kante damit begründet, daß die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz dort näher zur Fermienergie verschoben ist, wodurch der nur leichte Signalanstieg vom dominierenden (Haupt-) Absorptionssignal überdeckt wird [34]. Das aus den TOF-Datensätzen bestimmte Fermienergie an der O-Kante ist zwar tendenziell etwas zu groß angegeben (bzw. die Position der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz zu klein), jedoch wird anhand der Spektren deutlich, daß die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz bei beiden Kanten einen Abstand zum Fermienergie von ungefähr 2 eV besitzt. Offensichtlich hat Keller an der C-Kante die Energiescans bei etwas zu großen Photonenenergien begonnen, weswegen die an dieser Kante deutlich schwächere Fermistufe nicht als solche erkannt werden konnte. Neben den Neutralen weist darüber hinaus auch die durch einen Minoritätskanal auftretende ionische O<sup>+</sup>- und CO<sup>+</sup>-Desorption an der O-Kante deutlich die Fermistufe und eine zur Photoabsorption ähnliche spektrale Verteilung auf (nicht gezeigt).

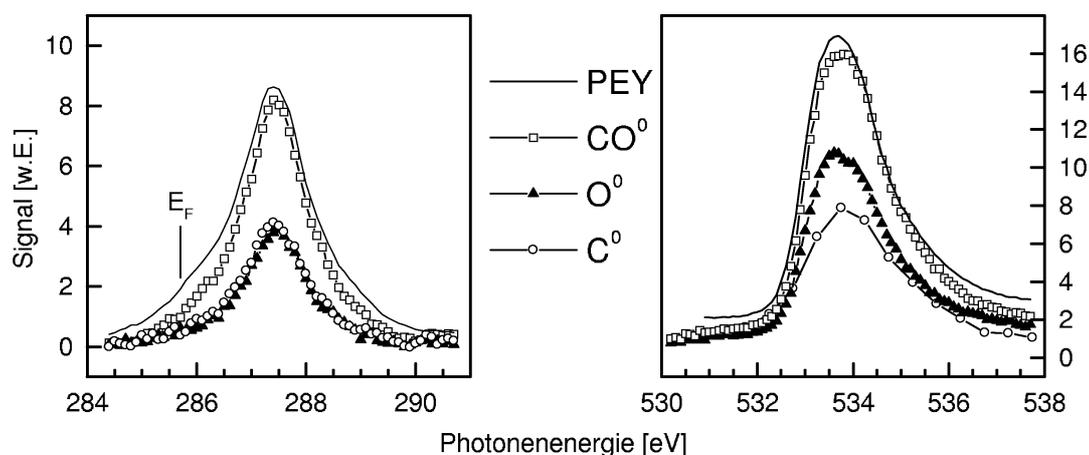
Wie aus Abb. 7.14 deutlich hervorgeht, sind die PSD-Ausbeuten von C<sup>0</sup> und CO<sup>0</sup> nach resonanter Anregung an der C-Kante im Rahmen der Meßgenauigkeit von vergleichbarer Intensität, lediglich das O<sup>0</sup>-Signal erscheint tendenziell etwas größer. Eine vorwiegend molekulare Desorption ist somit an dieser Resonanz eindeutig nicht nachzuweisen. Nach resonanter Anregung an der O-Kante dominiert hingegen die Desorption des intakten Moleküls, die Ausbeute von O<sup>0</sup> bzw. C<sup>0</sup> fällt um etwa Faktor 0.5 bzw. 0.4 geringer aus.

## CO/Cu(111)

Analog dazu wird im folgenden die neutrale Desorption von CO/Cu(111) ebenfalls nach  $\tilde{\pi}$ -resonanter Anregung untersucht. In Abb. 7.15 sind hierzu die Desorptionssignale des intakten Moleküls sowie der neutralen Fragmente an beiden Kanten gezeigt. Die relativen Intensitätsverhältnisse sind wieder an den Ordinaten direkt ablesbar, die Energiekalibration erfolgte mit der bereits im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode.

An der C-Kante ist die aus den TOF-Messungen (siehe Abschnitt 6.3) bestimmte C1s-Bindungsenergie bezüglich Fermineau eingetragen. Dieser experimentell bestimmte Wert stimmt offensichtlich sehr gut mit den hier gezeigten Photoabsorptionsmessungen überein: sowohl im PEY als auch in den einzelnen Desorptionssignalen ist die Fermistufe jeweils gut zu erkennen. Das Absorptions- bzw. Desorptionsmaximum hat demnach zum Fermineau einen energetischen Abstand von 1.7 eV, welcher im Vergleich mit CO/Ru(001) (Abstand: 2.84 eV) um etwa 1 eV deutlich geringer ausfällt.

An der O-Kante hingegen ist eine exakte Bestimmung des Fermineaus wegen Schwierigkeiten mit der Energiekalibration der TOF-Spektren leider nicht möglich. Die aus den Photoemissionsdaten ermittelte Bindungsenergie bezüglich Fermineau läge demnach bei 533.5 eV (siehe Tabelle 6.3), was in den Absorptionsmessungen nahezu dem Maximum entsprechen würde. Dies ist aber sicherlich kein physikalisch sinnvolles Ergebnis, da in diesem Falle bei Photonenenergien kleiner als 533.5 eV die elektronischen Übergänge in bereits *besetzte* Zustandsdichte stattfinden würden. Unter Berücksichtigung der für die TOF-Messungen bestimmten Meßunsicherheiten ist es vielmehr wahrscheinlicher, daß die Fermienergie bei etwa 533 eV und damit in der stark anstei-



**Abb. 7.15:** Neutrale PSD von CO/Cu(111) nach  $\tilde{\pi}$ -resonanter Anregung an der C- und O-Kante.

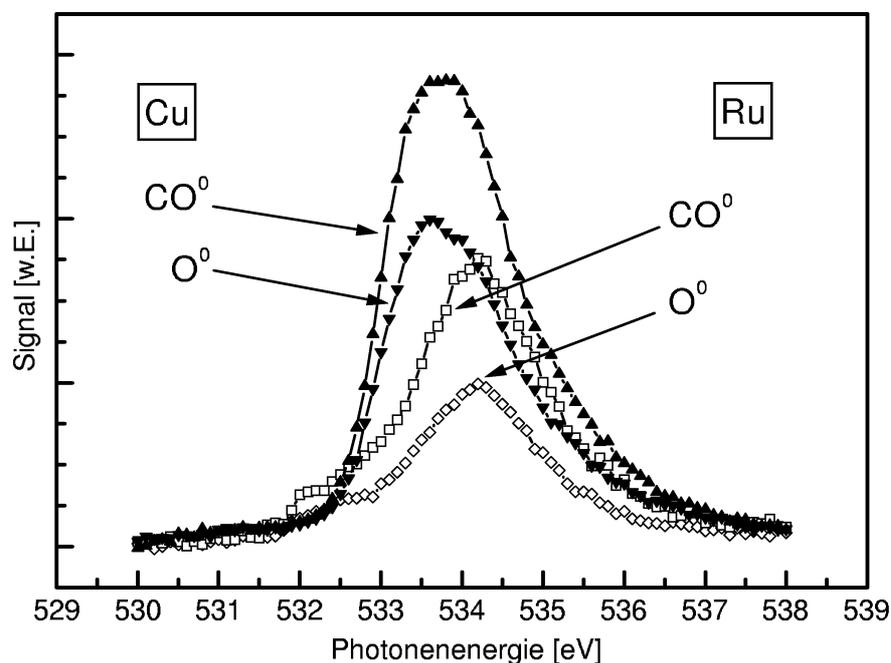
genden Flanke des Absorptionssignals liegt, wodurch eine Fermistufe nicht erkennbar ist. Im Vergleich mit CO/Ru(001) (Abstand: 3.54 eV) liegt die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz an der O-Kante von CO/Cu(111) somit ebenfalls deutlich näher am Fermineveu.

Die Halbwertsbreite (FWHM) des PEY an der C-Kante von CO/Cu(111) beträgt etwa 1.4 eV, gegenüber 0.9 eV von CO/Ru(001). An der O-Kante hingegen ist die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz mit 1.9 eV nur geringfügig schmaler als auf Ru(001) (2.0 eV). Der Einfluß der unterschiedlichen elektronischen Kopplungen macht sich hier damit durchaus bemerkbar. Wie anhand der in Abb. 7.5 dargestellten Autoionisationsspektren bereits gezeigt wurde, sind die Endzustände nach dem Rumpflochzerfall zwar auch beim schwächer gebundenen CO/Cu(111) stets voll abgeschirmt und weisen keine Dispersion mit der über die Resonanz durchgestimmten Photonenenergie auf, jedoch geht aus der Peakbreite ebenfalls hervor, daß bei CO/Cu(111) jeder einzelne Zwei-Loch-Endzustand eine breitere Verteilung als bei CO/Ru(001) aufweist. Die Lochabschirmung bei Kupfer ist daher relativ zu Ruthenium weniger effizient, was auch mit den hier gezeigten Absorptionssignalen konsistent ist.

Die bei beiden Systemen vergleichbar große Linienbreite an der O-Kante hingegen ist vermutlich auf die bei CO/Ru(001) markant auftretende Fermistufe zurückzuführen (siehe Abb. 7.14), was zum einen durch die energetische Position der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz relativ zum Fermineveu und zum anderen durch die stärkere Substratkopplung verstanden werden kann. Verglichen mit dem Resonanzmaximum beträgt die relative Intensität dieser Stufe bis zu einem Drittel oder sogar etwas mehr, wodurch sie auf die spektrale Verteilung der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz (im Gegensatz zur C-Kante) einen wesentlichen Einfluß hat und bei der FWHM-Bestimmung daher zu einem deutlich größeren Wert führt.

Wie aus den Abbildungen 7.3, 7.4 und 7.14 bereits hervorgegangen ist, sind an der O-Kante sowohl für das System CO/Cu(111) als auch für CO/Ru(001) die Ausbeuten an neutralen Fragmenten *relativ zum Molekülsignal* gleich groß: bei beiden Chemisorbaten ist das CO<sup>0</sup>-Signal um etwa Faktor 1.5 bzw. 2.4 größer als die O<sup>0</sup>- bzw. C<sup>0</sup>-Ausbeute. Die Fragmentierung an der C-Kante hingegen ist deutlich unterschiedlich: während bei CO/Ru(001) die PSD-Signale für CO<sup>0</sup>, O<sup>0</sup> und C<sup>0</sup> eine vergleichbar große Intensität besitzen (Abb. 7.14), dominiert bei CO/Cu(111) klar die CO<sup>0</sup>-Ausbeute. Die Anteile von O<sup>0</sup> und C<sup>0</sup> sind hier zwar gleich groß, aber um Faktor 2 gegenüber dem CO<sup>0</sup>-Signal vermindert.

Um eine verlässliche Aussage über die bereits oben diskutierte Entkommwahrscheinlichkeit machen zu können, ist hierbei zusätzlich eine direkte Gegenüberstellung der Ausbeuten beider Systeme interessant. Ein solcher Vergleich ist mit den Datensätzen von Abb. 7.3 und 7.4 jedoch nicht ohne weiteres möglich, da diese Messungen während zweier unterschiedlicher Strahlzeiten am BW3 durchgeführt worden sind und somit



**Abb. 7.16:** Vergleich der neutralen Desorption von CO/Cu(111) mit CO/Ru(001) im Bereich der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz an der O-Kante.

verschiedene experimentelle Parameter das Resultat verfälschen könnten. Um dies zu vermeiden, wurde am U41 die Desorption von  $\text{CO}^0$  und  $\text{O}^0$  an der  $\tilde{\pi}_O$ -Resonanz von beiden System unmittelbar nacheinander gemessen, wodurch der Einfluß von experimentellen Größen wie z.B. der Ringstrom, Photonenfluß, TOGMAS-Temperatur, Probenposition, etc. auf ein geringstmögliches Mindestmaß reduziert wird. Das Resultat ist in Abb. 7.16 dargestellt.

Die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz von CO/Cu(111) ist gegenüber CO/Ru(001) um etwa 0.4 eV rotverschoben und fällt sowohl im  $\text{CO}^0$ -Signal als auch im  $\text{O}^0$ -Signal deutlich größer aus. Die  $\text{CO}^0$ -Ausbeute von CO/Cu(111) ist um Faktor 1.6 größer als die von CO/Ru(001) und auch die  $\text{O}^0$ -Desorption fällt bei Kupfer doppelt so groß aus. Wie oben bereits bei der ionischen Desorption diskutiert wurde, ist beim stärker gebundenen Chemisorbat CO/Ru(001) die Entkommwahrscheinlichkeit infolge von effizienter stattfindenden Quenchprozessen geringer, was mit den hier gezeigten Desorptionsausbeuten von Neutralen bestätigt werden kann.

Analoge Vergleichsmessungen wurden ebenso an der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz der C-Kante durchgeführt, welche bei CO/Cu(111) um 0.5 eV ebenfalls zu kleinerer Bindungsenergie verschoben ist (nicht gezeigt). Die  $\text{CO}^0$ -Desorption von CO/Cu(111) stellt hier wieder das größte neutrale PSD-Signal dar und entspricht etwa dem 1.6-fachen Wert des  $\text{CO}^0$ -

Signals von CO/Ru(001). Die Ausbeute von neutralen Molekülen bei CO/Ru(001) ist damit in guter Näherung mit der Ausbeute von neutralen Fragmenten bei CO/Cu(111) vergleichbar.

Die erzielten experimentellen Befunde von desorbierenden Neutralen unterstützen den bereits in Abschnitt 7.1 diskutierten Einfluß der Quenchprozesse, welche in Konkurrenz zu Desorptionsprozessen stehen. Wie anhand der ionischen Ausbeuten gezeigt werden konnte, genügen bei CO/Cu(111) im Vergleich mit CO/Ru(001) bereits weniger repulsive Zustände, um eine signifikante Desorption von geladenen Teilchen hervorzurufen. Deutlich ist dies z.B. daran zu erkennen, daß bei CO/Cu(111) die O<sup>+</sup>-Desorption an der [2h]2e-Anregung nahezu dieselbe Intensität wie an der [3h]3e-Anregung besitzt, während bei CO/Ru(001) an der [2h]2e-Anregung die O<sup>+</sup>-Ausbeute deutlich verringert ist. Offensichtlich finden auf Kupfer infolge der etwas geringeren elektronischen Kopplung Energiedissipations- und Ladungstransferprozesse weniger effektiv statt, was sich auch in den größeren Desorptionsausbeuten von Neutralen widerspiegelt. Durch die bei CO/Cu(111) geringere Kopplung kann sowohl der primär angeregte Zustand, als auch der Zustand nach dem Rumpflochzerfall länger am ursprünglichen Anregungsort lokalisiert bleiben, somit zu einer massiveren Kernbeschleunigung und schließlich (nach der dennoch möglichen Reneutralisation) zu einer Desorption führen.

## 7.3 Diskussion

Die Ergebnisse der beiden hier gezeigten Systeme  $\text{N}_2/\text{Ru}(001)$ ,  $\text{CO}/\text{Ru}(001)$  und  $\text{CO}/\text{Cu}(111)$ , sowie des in [50] diskutierten Chemisorbats  $\text{N}_2/\text{Ni}(111)$  machen deutlich, daß die oben skizzierte, ursprüngliche Modellvorstellung, die verschiedenen Desorptionsausbeuten würden ausschließlich durch unterschiedliche Endzustände nach dem Rumpflochzerfall hervorgerufen, nicht korrekt ist. Zwar können die verschieden stark dissoziativen Lochzustände sich zusätzlich auf eine Selektivität in den Desorptionsprodukten auswirken, jedoch muß die (Haupt-) Ursache in einem anderen Effekt begründet sein.

Impliziert ist im obigen Modell dabei stets die Annahme, der primär angeregte Zustand übe keinen Einfluß auf die einzelnen Desorptionsprozesse aus. Diese Annahme ist sicherlich gerechtfertigt, da in der Gasphase sowohl die  $\pi_g$ -Resonanz von  $\text{N}_2$  als auch beide Kanten von  $\text{CO}$  in der Photoabsorption eine Schwingungsstruktur aufweisen und es sich somit stets um eine gebundene Primäranregung handelt [137, 158]. Zu den kinetischen Energien der Kernbewegungen können somit zwar die Vibrationsenergien der jeweiligen Schwingungsniveaus hinzukommen, jedoch sind diese Energiewerte zum einen im Vergleich mit den kinetischen Desorptionsenergien [108] sehr gering und zum anderen werden diese Schwingungszustände im Chemisorbat (zumindest im XPS) ohnehin stark unterdrückt (siehe z.B. [133]).

Als mögliche Ursachen für den selektiven Bindungsbruch kommen zwei andere Mechanismen in Betracht. Zum einen können die nach dem Rumpflochzerfall entstandenen Endzustände weiter zerfallen in andere valenzangeregte Zustände. Die Repulsivität dieser Art „Tertiärzustände“ könnten daher für die unterschiedlichen Desorptionsausbeuten verantwortlich sein. Allerdings ist hierbei fraglich, ob diese Zustände im Valenzbereich tatsächlich noch die gesamte Information über den primären Anregungsprozeß enthalten und damit die Selektivität verursachen können, zumal die Linienbreiten von Valenzanregungen auf eine kurze Lebensdauer schließen lassen und somit die effektive „Beschleunigungszeit“ für die Kerne vermutlich im Bereich der Rumpflochlebensdauer liegt. Um eine gesicherte Aussage über mögliche derartige Prozesse machen zu können, müßten die Tertiärzustände mit Hilfe kombinierter Synchrotron/Laser-Experimente spektroskopiert werden, was derzeit aus experimentellen Gründen leider noch nicht möglich ist.

Wahrscheinlicher ist vielmehr ein Effekt, der auch dem *enhanced isotope effect* ähnlich ist und bei Systemen mit einer sehr geringen Entkommwahrscheinlichkeit auftritt. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert wurde, besteht nach dem MGR-Modell die Desorptionswahrscheinlichkeit aus dem Produkt von Anregungswahrscheinlichkeit und Entkommwahrscheinlichkeit  $P_e$  (siehe auch Gleichung 2.15). Im MGR-Modell ist die Entkommwahrscheinlichkeit  $P_e$  für ein Teilchen mit der Masse  $m$  im Potential  $V(r)$  gegeben durch

$$P_e = \exp \left( -\sqrt{\frac{m}{2}} \cdot \int_{r_0}^{r_c} \frac{R(r)}{\sqrt{V^*(r_0) - V^*(r)}} dr \right) , \quad (7.1)$$

wobei  $r$  die Distanz zur Oberfläche,  $r_0$  den Teilchenabstand zum Zeitpunkt der Anregung,  $r_c$  den kritischen Abstand (siehe Abb. 2.2) und das Potential  $R(r)$  die durch das Substrat stattfindenden (entfernungsabhängigen) Quenchprozesse beschreibt [11, 12, 166].

Für zwei unterschiedliche Teilchen mit den Massen  $m_1$  und  $m_2$ , auf die beide das gleiche Potential wirkt, erhält man durch die Division der jeweiligen Entkommwahrscheinlichkeiten  $P_{e_1}$  bzw.  $P_{e_2}$  für das relative Verhältnis:

$$\frac{\ln(P_{e_1})}{\ln(P_{e_2})} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} \quad \text{bzw.} \quad P_{e_1} = P_{e_2} \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} . \quad (7.2)$$

Aus dieser Gleichung geht deutlich hervor, daß für eine nahe dem Wert eins liegende Entkommwahrscheinlichkeit  $P_e$  Massenunterschiede keine bedeutende Rolle spielen, d.h. der Isotopeneffekt ist hier vernachlässigbar. Falls  $P_e$  hingegen sehr klein ist, kann sich der Einfluß des Exponenten deutlich bemerkbar machen.

Ein hierzu analoges Verhalten erhält man, wenn beide Teilchen zwar dieselbe Masse besitzen, aber sie sich jeweils in einem leicht unterschiedlichen Potential befinden. Um dies zu zeigen, wird das Potential  $V^*(r)$  von einem Teilchen um den Skalierungsfaktor  $\alpha$  (mit  $\alpha > 1$ ) modifiziert:

$$P_{e_\alpha} = \exp \left( -\sqrt{\frac{m}{2 \cdot \alpha}} \cdot \int_{r_0}^{r_c} \frac{R(r)}{\sqrt{V^*(r_0) - V^*(r)}} dr \right) , \quad (7.3)$$

woraus sich wiederum für den relativen Unterschied ergibt:

$$\frac{\ln(P_{e_\alpha})}{\ln(P_e)} = \sqrt{\frac{1}{\alpha}} \quad \text{bzw.} \quad P_{e_\alpha} = P_e \sqrt{\frac{1}{\alpha}} . \quad (7.4)$$

Analog zu Gleichung 7.2 können sich demnach geringe Unterschiede in den Potentialen bei geringen Entkommwahrscheinlichkeiten sehr stark auswirken. In einem einfachen Bild bedeutet dies, daß bei großen Entkommwahrscheinlichkeiten eine sehr unspezifische Desorption stattfinden kann, d.h. weniger stark dissoziative Zustände führen ebenso zu einer Desorption wie stark dissoziative. Da ein Bindungsbruch in diesem Fall ohnehin mit sehr großer Wahrscheinlichkeit stattfindet, spielen die von den Teilchen infolge verschiedener Potentiale oder unterschiedlicher Massen akkumulierten kinetischen Energien eine nur untergeordnete Rolle. Diese Energien können somit eine breite Verteilung aufweisen, und die kleine Desorptionsausbeute aus einer geringen

Anzahl von stark repulsiven Zuständen wird von einer großen Ausbeute aus weniger repulsiven Zuständen überdeckt. Ein Verstärkungseffekt ist in diesem Fall nicht oder nur in sehr geringem Maße beobachtbar, wie es zum Beispiel beim System  $N_2/Ni(111)$  der Fall ist [50].

Ist hingegen die Entkommwahrscheinlichkeit aufgrund von Quench-Prozessen sehr gering, können nur noch wenige Zustände mit den am stärksten dissoziativen Charaktere eine Desorption verursachen, wodurch selbst geringe Unterschiede in den Potentialen bzw. Massenverhältnissen experimentell zugänglich werden. Zudem können auch selektive Prozesse Unterschiede in den Desorptionsspektren noch deutlich verstärken. Am Beispiel von  $N_2/Ru(001)$  führt dieser dem *enhanced isotope effect* ähnliche Mechanismus daher zu sehr stark unterschiedlichen Desorptionsspektren. Verglichen mit dem obigen, „unspezifischen“ Fall ist der Absolutwert der Desorptionsausbeute dabei jedoch zwangsläufig deutlich geringer, was auch experimentell in einem Vergleich der  $N_0$ -Desorptionsrate von  $N_2/Ni(111)$  mit der von  $N_2/Ru(001)$  nachgewiesen werden konnte [50]. Aufgrund des selben Mechanismus ist zudem die  $[2h]2e$ -Resonanz bei  $N_2/Ru(001)$  wesentlich stärker vorhanden als bei  $N_2/Ni(111)$ .

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den gezeigten Systemen entgegen früherer Vermutungen [167] ein selektiver Bindungsbruch nicht ausschließlich auf unterschiedlich dissoziative Endzustände nach dem Rumpflochzerfall zurückzuführen ist und diese Endzustände für die Art der Desorptionsprodukte auch nicht unbedingt maßgeblich sind. Die Desorption bzw. die Desorptionsspezies ist vielmehr bedingt durch das Zusammenspiel von der Anregungsart, der erreichten Endzustände nach dem Rumpflochzerfall und der Effizienz von Quenchprozessen.

Eine die (Haupt-) Desorptionsspezies betreffende Selektion läßt sich vorwiegend durch die Wahl der Anregung und teilweise auch durch die Kopplungsstärke zum Substrat beeinflussen. So desorbieren bei den gezeigten Chemisorbaten nach einer Ein-Elektron-Anregung vor allem neutrale Atome bzw. Moleküle, während bei energetisch höheren elektronischen Mehrloch-Anregungen nahezu ausschließlich eine ionische Desorption erfolgt. Reneutralisationsprozesse dieser Mehrloch-Zustände sind dort aufgrund der Loch-Loch-Wechselwirkung selbst bei einer starken Substratkopplung unterdrückt. Die Repulsivität der 2-Loch-Endzustände nach dem Rumpflochzerfall kann hierbei, je nach Charakter der Orbitale, in dem die Löcher existieren, auf die Atome eine gewisse Anfangsbeschleunigung (einen „Anfangskick“) ausüben, und daher die Art der desorbierenden Spezies beeinflussen.

Des weiteren entscheidet die Kopplungsstärke über die Effizienz von Delokalisierungs- bzw. Quenchprozessen (in Gleichung 7.1 im Potential  $R(r)$  zusammengefaßt) und damit über Entkommwahrscheinlichkeit von Neutralen. Bei einer

großen Entkommwahrscheinlichkeit  $P_e$  reichen bereits nur wenig dissoziative Zustände aus, um eine Desorption zu ermöglichen, was zu einer Art „unspezifischen“ Desorption aus den unterschiedlichsten repulsiven Zuständen führen kann. Die Desorptionsausbeute ist damit relativ groß, geringe Unterschiede in den Desorptionsmechanismen, z.B. aufgrund verschiedener Potentialkurven o.ä., gehen hierbei jedoch im (Gesamt-) Signal unter.

Bei effektiv ablaufenden Quenchprozessen führt hingegen nur das Zusammenspiel der Anregungart mit den Zuständen nach dem Rumpflochzerfall (Endzustände *und* tertiäre Zustände) bei genügender Repulsivität zu einem Bindungsbruch. In diesem Fall ist die Desorptionsausbeute daher wesentlich geringer und bereits kleine Unterschiede in den Potentialkurven können sich drastisch auf die Desorptionsspezies auswirken.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

### Zielsetzung und Experiment

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Photoemissions- und Desorptionsprozesse im Bereich der  $1s$ -Schwellen von kondensiertem  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , sowie von chemisorbiertem  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$  zu untersuchen. Mit abstimmbarer Synchrotronstrahlung kann der Ort der elektronischen Rumpfanregung (z.B. am O-Atom von  $\text{H}_2\text{O}$ , oder am C-Atom von  $\text{CO}$ ) innerhalb des adsorbierten Moleküls frei gewählt werden. Die zentralen Fragestellungen waren dabei zum einen, wie die Photoemission mit dem Anregungsort variiert, und zum anderen, welche Bindungen (*intermolekular*, *intramolekular*, oder beide) als Folge der primären Rumpfanregung brechen, bzw. welche Spezies (Ionen oder Neutrale) dadurch von der Oberfläche desorbieren. Die gewonnenen experimentellen Daten erlauben wiederum Einblicke in die nach der Primäranregung ablaufenden Relaxationsprozesse und sind somit wesentlich für das grundlegende Verständnis der bei Dissoziationsprozessen an Grenzflächen ablaufenden Mechanismen.

Bei Molekülen mit einem leichten Bindungspartner, wie  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , kann eine Primäranregung in einen stark repulsiven Zustand bevorzugt zu einem sogenannten ultraschnellen Bindungsbruch (UFD, ultrafast dissoziation/desorption) führen, das heißt der Bindungsbruch erfolgt noch während der Rumpflochlebensdauer. Als Produkte sind nach einem solchen Prozeß der noch angeregte Molekülrumpf und neutraler Wasserstoff zu erwarten ( $\text{H}_2\text{O}^* \xrightarrow{\text{UFD}} \text{*OH} + \text{H}^0$ ). Da bei  $\text{H}_2\text{O}$  in der Gasphase solche UFD-Prozesse nach Anregung in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) — wenn auch mit indirekten Methoden — nachgewiesen wurden, war eine wichtige Fragestellung der vorliegenden Arbeit, ob diese UFD-Prozesse auch bei den Kondensaten von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  eine wesentliche Rolle in den Desorptionsmechanismen spielen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Untersuchung von kovalent an die Oberfläche gebundenem  $\text{CO}$  und  $\text{N}_2$  bezüglich der schwelennahen Photoemission und

Photonenstimulierten Desorption. CO chemisorbiert auf Ru(001), Ni(111) und Cu(111) senkrecht, mit dem C-Atom näher zur Oberfläche. Bei dem heteronuklearen Molekül kann der Ort der Primäranregung frei gewählt und dadurch dessen Einfluß auf die Photoemission und Desorption gezielt studiert werden. Selbst beim N<sub>2</sub>-Molekül, dessen beide N-Atome in der Gasphase ursprünglich nicht zu unterscheiden sind, kann im chemisorbierten Zustand zumindest die resonante 1-Loch-Anregung an beiden Atomen selektiv erfolgen.

Obwohl die beiden Systeme CO/Ru(001) und N<sub>2</sub>/Ru(001) in früheren Arbeiten intensiv mit LEED, HREELS, AES, XPS etc. untersucht wurden, existierten bisher nach Kenntnis des Autors keine Daten über die schwelennahe Photoemission. Darüber hinaus wurde bisher aufgrund experimenteller Schwierigkeiten auch nur die *ionische* Desorption nach elektronischer Rumpfanregung untersucht. Da aber gerade im Bereich der 1-Loch-Anregung die ungeladenen Teilchen infolge sehr effizient ablaufender Neutralisationsprozesse die Majoritätsspezies darstellen, ist nur über die Detektion von *neutralen* Teilchen ein fundierter Einblick in die Desorptionsmechanismen überhaupt möglich. Eine Variation des Substrats und damit der Kopplungsstärke erlaubt das Studium des Substrateinflusses auf die Desorption und darüber hinaus eine Unterscheidung zwischen molekularen und substratinduzierten Eigenschaften.

Für die schwelennahe Photoemission, d.h. für die Spektroskopie von Elektronen mit sehr geringer kinetischer Energie, eignet sich der Einsatz von dispersiven Energieanalytoren nur sehr bedingt, da in diesem Energiebereich selbst kleinste Störungen drastisch die Elektronentrajektorien und damit das Meßergebnis beeinflussen können. Ein äußerst vielseitiges und sensitives Instrument, welches bei der Detektion von langsamen Elektronen ein hohes Auflösungsvermögen bei zugleich großer Nachweiswahrscheinlichkeit besitzt, stellt hingegen ein am Institut entwickelter Elektronen-Flugzeitdetektor (TOF-Detektor, *time-of-flight*) dar, weswegen dieser im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Mit diesem Detektor kann innerhalb sehr kurzer Zeit (typischerweise 2–5 Sekunden) ein vollständiger Datensatz der Elektronenenergieverteilung eines Systems bei einer bestimmten Photonenenergie aufgenommen werden, was die erforderliche Strahlendosis auf ein Minimum reduziert und Strahlungsschäden bzw. Aufladungseffekte vermeidet.

Mit Licht durchstimmbarer Energie von Synchrotronstrahlungsquellen lassen sich dicht beieinanderliegende, zweidimensionale Datensätze innerhalb kurzer Zeit aufnehmen und, nach der Umrechnung von Flugzeit in kinetische Energie, in einer pseudo-dreidimensionalen Energieverteilung graphisch darstellen. Aus den so erhaltenen (Gesamt-) Datensätzen können anschließend durch Schnitte, Integrationen, partielle Integrationen, etc. eine Vielzahl von Informationen extrahieren werden, wie beispielsweise die Separation von Photo- und Sekundärelektronenemission, die Bestim-

mung von Ionisationspotentialen und Linienformen, etc. Die TOF-Technik besitzt zudem den wesentlichen Vorteil, daß nicht nur Anregungen in das Ionisationskontinuum beobachtbar sind, sondern simultan auch Resonanzen unterhalb der Schwelle. Es wird dadurch sowohl der Charakter der Primäranregung, als auch deren energetische Lage relativ zum Vakuumniveau sehr genau bestimmbar.

Der Nachweis von desorbierten neutralen Teilchen ist nicht trivial und daher mit einem erheblichen experimentellen Aufwand verbunden. Die Gründe hierfür sind zum einen, daß die neutralen Desorptionssignale aufgrund der sehr kleinen Anregungsquerschnitte und der geringen Desorptionswahrscheinlichkeiten an Oberflächen sehr klein sind, und zum anderen, daß bei Neutralen das „echte“ Desorptionssignal stets von einem großen Anteil des Hintergrunddrucks additiv überlagert ist. Die beiden Signalanteile müssen daher separiert werden. Realisiert wurde dies durch den Einsatz von Lock-in-Technik und eines speziellen, am Institut entwickelten heliumgekühlten Massenspektrometers, dessen Sensitivität durch die Entwicklung von speziellen Titanverdampfern noch erheblich verbessert werden konnte. Das den Detektor umgebende titanbedampfte Kühlschild wirkt demnach wie eine Kryopumpe und reduziert den Druck im Bereich der Ionenquelle auf eine Größenordnung von etwa  $10^{-15}$  mbar für reaktive Gase.

Mit diesem hochsensitiven Instrument war es im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals möglich, die neutrale Wasserstoff-Desorption von  $\text{H}_2\text{O}$ -Kondensaten direkt zu detektieren und somit fundierte Rückschlüsse auf mögliche Ursachen für den Bindungsbruch zu ziehen. Anhand des chemisorbierten Systems  $\text{N}_2/\text{Ru}(001)$  wurde zudem ein selektiver Bindungsbruch beobachtet, bei dem je nach Ort der Primäranregung gezielt die intra- bzw. intermolekulare Bindung aufgebrochen werden kann.

## **$\text{H}_2\text{O}$ - und $\text{NH}_3$ -Kondensate**

Die für das  $\text{NH}_3$ -Kondensat aus den Schwellenspektren ermittelte  $\text{NH}_3$ -Bindungsenergie bezüglich Vakuumniveau beträgt 404.1 eV ( $\text{NH}_3$ ) und ist damit um 1.4 eV niedriger als in der Gasphase, was durch Abschirmmechanismen im Kondensat gut erklärt werden kann. Die Austrittsarbeit des Ruthenium-Substrats reduziert sich bei  $\text{NH}_3$ -Adsorption von ursprünglich 5.5 eV (saubere Ru-Probe) auf 2.8 eV erheblich, wodurch bereits mit sichtbarem Licht angeregte Elektronen die Austrittsarbeit des Kondensats überwinden können.

Aus präparationstechnischen Gründen war bei den TOF-Messungen die Dicke der  $\text{H}_2\text{O}$ -Kondensate im Vergleich mit den PSD-Experimenten etwas geringer, was zu leicht unterschiedlichen Absorptionsresultaten führte. Die  $\text{O}1s$ -Bindungsenergie bezüglich Vakuumniveau des etwa 5 Lagen dicken  $\text{H}_2\text{O}$ -Kondensats beträgt hierbei 538.7 eV, und liegt damit 1.2 eV unter dem Gasphasenwert. Bei der vollen  $\text{H}_2\text{O}$ -Belage ist die

Bindungsenergie um weitere 0.5 eV niedriger, und durch eine stärkere Polarisationsabschirmung des erzeugten Rumpfloches zu verstehen.

Mit Hilfe der PSD-Experimente konnte zwar die neutrale  $H^0$ -Desorption erfolgreich nachgewiesen werden, allerdings waren keine Indizien für ultraschnelle Desorptionsprozesse zu finden. Der spektrale Verlauf der  $H^0$ -Ausbeute zeigt bei beiden Kondensaten keine, der  $H^+$ -Desorption ähnliche resonante Überhöhung an der primär repulsiven  $4a_1$ -Anregung, sondern gleicht vielmehr der Photoabsorption. Dieses Ergebnis ist überraschend, da, wie oben erwähnt, UFD-Prozesse an freien Molekülen zweifelsfrei nachgewiesen wurden. Mit Hilfe einer Abschätzung der desorbierten Menge an Neutralen konnte jedoch in der Arbeit klar gezeigt werden, daß solche UFD-Prozesse bei Anregung in das LUMO keine wesentliche Rolle spielen. Der Hauptanteil der  $H^0$ -Ausbeute wird offensichtlich durch „normale“ dissoziative Zustände nach dem Rumpflochzerfall hervorgerufen, weswegen die  $H^0$ -Desorption auch eine zur Photoabsorption ähnliche spektrale Verteilung aufweist. Es können zwar durchaus geringe Anteile von UFD-Prozessen ebenfalls zur (Gesamt-)  $H^0$ -Desorption beitragen, jedoch wird dieses sehr kleine Signal durch die aus dem Hauptkanal stammende Desorption überdeckt und ist somit experimentell nicht zugänglich.

Der experimentelle Befund relativiert klar die in früheren Arbeiten geäußerten Vermutungen über mögliche UFD-Prozesse und macht zudem deutlich, daß von den Eigenschaften freier Moleküle nicht unbedingt auf ein ähnliches Verhalten im adsorbierten Zustand geschlossen werden darf. Der Einfluß der Matrix im Kondensat und die dadurch mögliche Vielzahl von Reaktions- und Relaxationsmechanismen auf eine induzierte elektronische Störung kann zu einem Adsorbatsystem mit völlig anderen, mitunter auch neuen Eigenschaften führen.

### **Chemisorbate: CO/Ru(001), CO/Cu(111), CO/Ni(111), und N<sub>2</sub>/Ru(001)**

Die beiden isoelektronischen Moleküle CO und N<sub>2</sub> wurden in chemisorbierten Schichten auf verschiedenen Oberflächen untersucht, um den Einfluß der unterschiedlich starken elektronischen Kopplung und Bandstrukturen im Bereich des Fermi-niveaus auf die Photoemission und Desorption zu studieren. Stickstoff wurde dabei in dieser Arbeit auf einer Ru(001)-Oberfläche präpariert und das Ergebnis mit den PSD-Daten des bereits im Rahmen einer Diplomarbeit untersuchten Systems N<sub>2</sub>/Ni(111) verglichen.

Die an den Systemen durchgeführten Photoemissionsexperimente lieferten überraschende, bisher noch nicht vollständig verstandene Resultate, welche eine Abhängigkeit der Emission vom Anregungsort aufweisen. So setzt bei einer Anregung am jeweils äußeren Atom der senkrecht auf den Oberflächen chemisorbierten Moleküle die Photoemission direkt am Vakuumniveau ein. Dies entspricht einem „normalen“ Emissionsprozeß: sobald die eingestrahelte Lichtenergie der Bindungsenergie des 1s-Elektron

(inklusive der Austrittsarbeit) oder mehr entspricht, kann eine Anregung in das „äußere“ Kontinuum erfolgen. Bei einer Anregung am inneren Atom hingegen gilt dieser Sachverhalt nicht. Offensichtlich unabhängig von der Bandstruktur bzw. Zustandsdichte des Substrats und damit auch weitgehend unabhängig von der Kopplungsstärke beginnt die Photoemission nicht direkt am Vakuumniveau (mit  $E_{kin}=0$ ), sondern erst bei um etwa 7 eV größeren Anregungsenergien, und dann aber mit der entsprechenden kinetischen Überschussenergie. Zudem sind bei CO/Ni(111) und CO/Cu(111), sowie bei N<sub>2</sub>/Ru(001) in dem Bereich  $E_{kin} = 0 - 7$  eV die Photoemissionssatelliten bereits bei kleineren kinetischen Energien beobachtbar als die Hauptlinie.

Wie in der Arbeit ausführlich diskutiert wird, ist der experimentelle Befund nicht auf Beugungseffekte zurückzuführen, sondern er deutet vielmehr auf einen Mechanismus hin, bei dem die infolge der Chemisorbatbindung entstehenden metallischen Zustände, zusammen mit Mehr-Elektronenanregungen eine wesentliche Rolle spielen. Offensichtlich konkurriert bei den untersuchten Systemen im Bereich knapp oberhalb der Ionisationskante der Reaktionskanal der 1-Elektron-Anregung mit dem der 2-, oder Mehr-Elektronen-Anregung, wodurch Intensität vom 1-Elektron-Kanal in diese transferiert werden kann. Da diese Satelliten-Anregungen aber energetisch sehr breit sind, können sie mit einem erheblichen Anteil zu der Gesamt-Übergangswahrscheinlichkeit beitragen und bleiben dennoch experimentell nur schwer zugänglich.

Analog zur Photoemission wurde die photonenstimulierte Desorption der genannten Chemisorbate nach 1s-Rumpfanregung an jeweils beiden Kanten untersucht. Die erzielten Resultate machen deutlich, daß die Desorptionsspezies im wesentlichen durch die Art der Primäranregung bestimmt ist. So führen  $[1h]1e$ -Anregungen, wie die  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanzen von CO und N<sub>2</sub> sie darstellen, vor allem zur Desorption von neutralen Molekülen und Molekülfragmenten. Bei Mehrloch-Anregungen (z.B.  $[2h]2e$  und  $[3h]3e$ ) hingegen dominiert mit zunehmender Lochanzahl die ionische Spezies, da diese Primärzustände zum einen stark repulsiv sind und zum anderen Neutralisationsprozesse dort nicht effizient ablaufen können. Eine neutrale Desorption ist zwar an der  $[2h]2e$ -Anregung sowohl bei N<sub>2</sub> als auch bei CO noch zu verzeichnen, die noch höheren Mehrlochzustände erschließen sich dem Experimentator jedoch infolge der sehr kleinen Wirkungsquerschnitte ausschließlich über die Ionen-Desorption. Wie außerdem gezeigt werden konnte, haben die spektralen Eigenschaften der neutralen wie der ionischen Desorptionsausbeuten ihre Ursache im molekularen Charakter der jeweiligen Anregung, während eine Variation des Substrats und damit der Kopplungsstärke lediglich die relative Gewichtung der einzelnen Desorptionspeaks beeinflusst.

Im Falle einer  $[1h]1e$ -Anregung ( $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz) können bei genügend guter energetischer Auflösung die beiden N-Atome von N<sub>2</sub>/Ru(001) gezielt einzeln angeregt und somit die Desorption, analog zum CO, in Abhängigkeit von Anregungsort untersucht

werden. Bei diesen Experimenten wurde interessanterweise ein selektiver Bindungsbruch beobachtet, das heißt, die Ausbeuten der neutralen Desorptionsprodukte variieren sehr stark mit dem Ort der Primäranregung: bei einer Anregung am äußeren N-Atom bricht hauptsächlich die Bindung zwischen Molekül und Substrat, während nach einer Anregung innen sowohl die intra- als auch die intermolekulare Bindung zerstört werden. Der experimentelle Befund macht deutlich, daß aus dem Ort der Primäranregung nicht zwingend auf den Ort des Bindungsbruchs geschlossen werden kann.

Zudem konnte im Rahmen der Arbeit klar gezeigt werden, daß zur Interpretation der Meßergebnisse neben den Desorptionsdaten und Lochzerfallsspektren von  $N_2/Ru(001)$  auch unbedingt diejenigen der isoelektronischen, sich ähnlich verhaltenden Systeme  $N_2/Ni(111)$  und  $CO/Ru(001)$  heranzuziehen sind, um ein für alle Systeme konsistentes physikalisches Modell entwickeln zu können. Bei dem hier erstellten Modell ist die Selektivität der Desorption durch das Zusammenspiel von 3 Faktoren bestimmt: der Repulsivität des Primärzustands, dem Charakter des Endzustands nach dem Rumpflocherfall, und der Effizienz von Delokalisations- bzw. Quenchprozessen.

Der experimentelle Befund des selektiven Bindungsbruchs an der  $2\tilde{\pi}^*$ -Resonanz von  $N_2/Ru(001)$  kann durch effizient ablaufende Quenchprozessen verstanden werden. Bei starker Kopplung delokalisiert die Anregung sehr leicht und die Entkommwahrscheinlichkeit ist dementsprechend klein. Eine Desorption kann nur aus wenigen, stark repulsiven Zuständen erfolgen, weswegen selbst geringe Unterschiede (je nach Anregungsort) in den Potentialformen einen deutlichen Einfluß auf die Desorptionsausbeuten haben können. Beim schwächer gekoppelten System  $N_2/Ni(111)$  hingegen ist die Desorption „unspezifischer“, d.h. die Desorption kann zusätzlich auch aus weniger repulsiven Zuständen stattfinden. Dies hat jedoch zur Folge, daß die oben genannten feinen Unterschiede aufgrund von verschiedenen Potentialen hier durch das größere Gesamtsignal überdeckt werden und somit experimentell nicht mehr zugänglich sind. Die  $N^0$ - und  $N_2^0$ -Desorptionsausbeuten von  $N_2/Ni(111)$  weisen daher im Vergleich zu  $N_2/Ru(001)$  eine der Photoabsorption ähnlichere spektrale Verteilung auf.

Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei Desorptionsexperimenten an Oberflächen nach einer 1- und 2-Elektronenanregung der Nachweis von desorbierten *Neutralen* essentiell ist, um die nach einer elektronischen Rumpfanregung ablaufenden Mechanismen zu verstehen. Zusammen mit elektronenspektroskopischen Methoden erhält man somit Informationen über ein „von allen Seiten beleuchtetes“ System und damit einen tieferen Einblick in die einen Bindungsbruch verursachenden Prozesse.

# Literaturverzeichnis

- [1] M.C. Lux-Steiner und G. Willeke, Strom von der Sonne, *Phys. Bl.*, **57**:47, 2001.
- [2] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [3] M. Born und R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. d. Phys.*, **84**:457, 1927.
- [4] *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Hrsg.: C.R. Brundle und A.D. Baker, Band 1, Academic Press, London, 1977.
- [5] U. Gelius, Recent progress in ESCA studies of gases, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **5**:985, 1974.
- [6] R. L. Martin und D. A. Shirley, Theory of core-level photoemission correlation state spectra, *J. Chem. Phys.*, **64**:3685, 1976.
- [7] R. L. Martin, B. E. Mills und D. A. Shirley, Fluorine 1s correlation states in the photoionization of hydrogen fluoride: experiment and theory, *J. Chem. Phys.*, **64**:3690, 1976.
- [8] R. L. Martin und D. A. Shirley, Many-electron Theory of Photoemission, In C. R. Brundle und A. D. Baker, Hrsg., *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Band 2, Seite 75. Academic Press, London, 1977.
- [9] E. Umbach, Satellite structures in photoemission spectra from different types of adsorbates, *Surf. Sci.*, **117**:482, 1982.
- [10] O. Gunnarsson und K. Schönhammer, CO on Cu(100)-explanation of the three-peak structure in the X-ray-photoemission-spectroscopy core spectrum, *Phys. Rev. Lett.*, **41**:1608, 1978.
- [11] D. Menzel und R. Gomer, Desorption from Metall Surfaces by Low-Energy Electrons, *J. Chem. Phys.*, **41**:3311, 1964.
- [12] A. Redhead, *Can. J. Phys.*, **42**:886, 1964.

- [13] P. R. Antoniewicz, Model for electron- and photon-stimulated desorption, *Phys. Rev. B*, **21**:3811, 1980.
- [14] F. Coletti, J. M. Debever und G. Zimmerer, Electron stimulated desorption of solid argon via exciton creation, *Journal de Physique Lettres*, **45**:L467, 1984.
- [15] R. E. Johnson und M. Inokuti, Electronic relaxation in rare-gas solids: ejection of atoms by fast charged particles, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **206**:289, 1983.
- [16] M. L. Knotek und P. J. Feibelman, Ion desorption by core-hole Auger decay, *Phys. Rev. Lett.*, **40**:964, 1978.
- [17] P. J. Feibelman und M. L. Knotek, Reinterpretation of electron-stimulated desorption data from chemisorption systems, *Phys. Rev. B*, **18**:6531, 1978.
- [18] C. Keller, M. Stichler, G. Comelli, F. Esch, S. Lizzit, W. Wurth und D. Menzel, Ultrafast charge transfer times of chemisorbed species from Auger resonant Raman studies, *Phys. Rev. Lett.*, **80**:1774, 1998.
- [19] W. Wurth und D. Menzel, Ultrafast electron dynamics at surfaces probed by resonant Auger spectroscopy, *Chem. Phys.*, **251**:141, 2000.
- [20] R. Scheuerer, Dissertation, Technische Universität München, 1996.
- [21] T. E. Madey, Chemisorption of H<sub>2</sub> on W(100): absolute sticking probability, coverage, and electron stimulated desorption, *Surf. Sci.*, **36**:281, 1973.
- [22] M. Cini, Density of states of two interacting holes in a solid, *Sol. Stat. Commun.*, **20**:605, 1976.
- [23] G. A. Sawatzky, Quasiatomic Auger spectra in narrow-band metals, *Phys. Rev. Lett.*, **39**:504, 1977.
- [24] P. Feulner und D. Menzel, Electronically stimulated desorption of neutrals and ions from adsorbed and condensed layers, In H.-L. Dai und W. Ho, Hrsg., *Laser Spectroscopy and Photochemistry on Metal Surfaces, Part II*, Seite 627. World Scientific, Singapore, 1994.
- [25] *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET I*, Hrsg.: N.H. Tolk, M.M. Traum, J.C. Tully, T.E. Madey, Springer, Berlin, 1983.
- [26] *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET II*, Hrsg.: W. Brenig, D. Menzel, Springer, Berlin, 1985.

- [27] *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET III*, Hrsg.: R.H. Stulen, M.L. Knotek, Springer, Berlin, 1988.
- [28] *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET IV*, Hrsg.: G. Betz, P. Varga, Springer, Berlin, 1990.
- [29] *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET V*, Hrsg.: A.R. Burns, D.R. Jennison, E.B. Stechel, Springer, Berlin, 1993.
- [30] *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET VI*, Hrsg.: M. Szymonski und Z. Postawa, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [31] *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET VII*, Hrsg.: E.M. Williams and R.E. Palmer, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [32] *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET VIII*, Hrsg.: T.E. Madey, F.M. Zimmermann, R.A. Bartynski, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [33] N. V. Dobrodey, L. S. Cederbaum und F. Tarantelli, Core hole screening in chemisorption systems: role of metal-adsorbate  $\pi$  to  $\pi^*$  charge transfer, *Phys. Rev. B*, **54**:10405, 1996.
- [34] C. Keller, Dissertation, Technische Universität München, 1998 (Utz, München).
- [35] E. Umbach, Angular dependence and final state effects in the auger spectra of adsorbed molecules, *Comm. Atom. Mol. Phys.*, **18**:23, 1986.
- [36] B. Kassühlke, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1994.
- [37] *Aufdampf- und Zerstäubungsmaterialien, Verdampferquellen*, Balzers AG Katalog, Balzers/Liechtenstein, 1984/86.
- [38] M. Scheuer, Dissertation, Technische Universität München, 1998.
- [39] C. Günther, J. Vrijmoeth, R. Q. Hwang und R. J. Behm, Strain relaxation in hexagonally close-packed metal-metal interfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **74**:754, 1995.
- [40] G. O. Pötschke und R. J. Behm, Interface structure and misfit dislocations in thin Cu films on Ru(0001), *Phys. Rev. B*, **44**:1442, 1991.
- [41] G. Pötschke, J. Schröder, C. Günther, R. Q. Hwang und R. J. Behm, A STM investigation of the nucleation and growth of thin Cu and Au films on Ru(0001), *Surf. Sci.*, **251**:592, 1991.

- [42] C. Park, E. Bauer und H. Poppa, A re-examination of the Cu/Ru(0001) system, *Surf. Sci.*, **187**:86, 1987.
- [43] H. Zajonz, D. Gibbs, A.P. Baddorf, V. Jahns und D.M. Zehner, Structure and growth of strained Cu films on Ru(0001), *Surf. Sci. Lett.*, **447**:L141, 2000.
- [44] H. Zajonz, A.P. Baddorf, Doon Gibbs und D.M. Zehner, Structure of pseudomorphic and reconstructed thin Cu films on Ru(0001), *Phys. Rev. B*, **62**:10436, 2000.
- [45] S. D. Ruebush, R. E. Couch, S. Thevuthasan und C. S. Fadley, X-ray photoelectron diffraction study of thin Cu films grown on clean Ru(0001) and O-precovered Ru(0001), *Surf. Sci.*, **421**:205, 1999.
- [46] C. Günther, Dissertation, Technische Universität München, 1994.
- [47] W. Kirstein, B. Krüger und F. Thieme, CO adsorption studies on pure and Ni-covered Cu(111) surfaces, *Surf. Sci.*, **176**:505, 1986.
- [48] H. Schlichting, Dissertation, Technische Universität München, 1990.
- [49] P. J. Berlowitz, J. E. Houston, J. M. White und D. W. Goodman, Properties of monolayer and multilayer Ni films on the Ru(0001) surface, *Surf. Sci.*, **205**:1, 1988.
- [50] M. Ecker, Diplomarbeit, Technische Universität München, 2001.
- [51] B. Kassühlke, Dissertation, Technische Universität München, 1998 (Utz, München).
- [52] G. Klink, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1986.
- [53] M. Lindroos, P. Hofmann und D. Menzel, Angle-resolved photoemission determination of the band structure of Ru(001), *Phys. Rev. B*, **33**:6798, 1986.
- [54] M. Lindroos, H. Pfnür und D. Menzel, Theoretical and experimental study of the unoccupied electronic band structure of Ru(001) by electron reflection, *Phys. Rev. B*, **33**:6684, 1986.
- [55] S. P. Frigo, P. Feulner, B. Kassühlke, C. Keller und D. Menzel, Observation of neutral atomic fragments for specific 1s core excitations of an adsorbed molecule, *Phys. Rev. Lett.*, **80**:2813, 1998.
- [56] C. Keller, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1994.

- [57] H. Petersen, C. Jung, C. Hellwig, W. B. Peatman und W. Gudat, Review of plane grating focusing for soft X-ray monochromators, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**:1, 1995.
- [58] T. Möller, HASYLAB Jahresbericht, S. I-121, 1995.
- [59] M. R. Weiss, R. Follath, F. Senf und W. Gudat, Comparative monochromator studies for a soft X-ray microfocus beamline for BESSY-II, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101**:1003, 1999.
- [60] Von C. Jung (BESSY) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [61] C. Jung (BESSY), private Mitteilung.
- [62] E. Umbach, Dissertation, Technische Universität München, 1980.
- [63] D. Eisenberg und W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York, 1969.
- [64] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon, Boston, 3rd edition, 1983.
- [65] P. A. Thiel und T. E. Madey, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects, *Surf. Sci. Rep.*, **7**:211, 1987.
- [66] J. Schirmer, A. B. Trofimov, K. J. Randall, J. Feldhaus, A. M. Bradshaw, Y. Ma, C. T. Chen und F. Sette, K-shell excitation of the water, ammonia, and methane molecules using high-resolution photoabsorption spectroscopy, *Phys. Rev. A*, **47**:1136, 1993.
- [67] Frank L. Pilar, *Elementary quantum chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1990.
- [68] W.L. Jorgensen und L. Salem, *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York, 1973.
- [69] G. H. F. Diercksen, W. P. Kraemer, T. N. Rescigno, C. F. Bender, B. V. McKoy, S. R. Langhoff und P. W. Langhoff, Theoretical studies of photoexcitation and ionization in H<sub>2</sub>O, *J. Chem. Phys.*, **76**:1043, 1982.
- [70] H. Ågren und S. Svensson, SCF and limited CI calculations for assignment of the Auger spectrum and of the satellites in the soft X-ray spectrum of H<sub>2</sub>O, *Chem. Phys. Lett.*, **35**:336, 1975.

- [71] O. Björneholm, F. Federmann, S. Kakar und T. Möller, Between vapor and ice: free water clusters studied by core level spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **111**:546, 1999.
- [72] J. A. Platts und K. F. Laidig, *J. Phys. Chem.*, **99**:6487, 1995.
- [73] J. J. Novoa und C. J. Sosa, *J. Phys. Chem.*, **99**:15837, 1995.
- [74] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, A. Maulitz, M. Y. Antipin und P. R. Malinsson, Single-crystal structure and electron density distribution of ammonia at 160 K on the basis of X-ray diffraction data, *J. Phys. Chem. A*, **101**:5794, 1997.
- [75] J.D. Bernal und R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**:515, 1933.
- [76] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**:2680, 1935.
- [77] D. L. Doering und T. E. Madey, The adsorption of water on clean and oxygen-dosed Ru(001), *Surf. Sci.*, **123**:305, 1982.
- [78] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, D. R. Hamann, B. Barbiellini und C. A. Tulk, Covalency of the hydrogen bond in ice: a direct X-ray measurement, *Phys. Rev. Lett.*, **82**:600, 1999.
- [79] M. N. Piancastelli, A. Hempelmann, F. Heiser, O. Gessner, A. Rüdél und U. Becker, Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy, *Phys. Rev. A*, **59**:300, 1999.
- [80] D. E. Ramaker, Comparison of photon-stimulated dissociation of gas-phase, solid and chemisorbed water, *Chem. Phys.*, **80**:183, 1983.
- [81] B. Feuerbacher, B. Fitton und R. F. Willis, *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, Wiley, Chichester, 1978.
- [82] B. Kassühlke, private Mitteilung.
- [83] R. Romberg, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1997.
- [84] G. Zimmerer, In: *Excited State Spectroscopy*. North Holland, Amsterdam, 1987.
- [85] B. E. Mills, R. L. Martin und D. A. Shirley, Further studies of the core binding energy-proton affinity correlation in molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**:2380, 1976.
- [86] G. R. Wight und C. E. Brion, K-shell excitation of CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> by 2.5 keV electron impact, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **4**:25, 1974.

- [87] A. J. Yench, H. Kubota, T. Fukuyama, T. Kondow und K. Kuchitsu, Penning ionization electron spectroscopy and photoelectron spectroscopy of molecular solids. II. Ammonia and water, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **23**:431, 1981.
- [88] M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka und T. Urisu, Study of ion desorption induced by a resonant core-level excitation of condensed NH<sub>3</sub> using Auger-electron photoion coincidence (AEPICO) spectroscopy combined with synchrotron radiation, *Surf. Sci.*, **390**:102, 1997.
- [89] D. Menzel, G. Rocker, D. Coulman, P. Feulner und W. Wurth, Selective photodissociation via specific core-to-bound excitations: a comparison of condensed layers of water, ammonia and methane, *Phys. Scr.*, **41**:588, 1990.
- [90] F. Sette, J. Stöhr und A. P. Hitchcock, Determination of intramolecular bond lengths in gas phase molecules from K shell shape resonances, *J. Chem. Phys.*, **81**:4906, 1984.
- [91] R. Scheuerer, P. Feulner, P. Wiethoff, W. Wurth und D. Menzel, High resolution studies of the fragmentation of condensed ammonia and methane by core excitations using electron and ion emission techniques, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **75**:161, 1995.
- [92] R. Romberg, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, P. Feulner und D. Menzel, Photon stimulated desorption of neutral hydrogen atoms from condensed water and ammonia by resonant O1s and N1s excitation: search for the signature of ultrafast bond breaking, *Surf. Sci.*, **451**:116, 2000.
- [93] R. A. Rosenberg, P. R. LaRoe, V. Rehn, J. Stöhr, R. Jaeger und C. C. Parks, K-shell excitation of D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O ice. Photoion and photoelectron yields, *Phys. Rev. B*, **28**:3026, 1983.
- [94] D. Coulman, A. Puschmann, W. Wurth, H. P. Steinrück und D. Menzel, Highly efficient dissociation of condensed and adsorbed water via core-to-bound excitation, *Chem. Phys. Lett.*, **148**:371, 1988.
- [95] D. Coulman, A. Puschmann, U. Höfer, H. P. Steinrück, W. Wurth, P. Feulner und D. Menzel, Excitation, deexcitation, and fragmentation in the core region of condensed and adsorbed water, *J. Chem. Phys.*, **93**:58, 1990.
- [96] D. Menzel, Core-Induced Photodissociation of Surface Molecules Investigated by Ionic Desorption and Correlated Electronic Spectra, In A.R. Burns und E.B.

- Stechel, Hrsg., *Desorption induced by Electronic Transitions, Diet-5*, Seite 101. Springer, Berlin, 1993.
- [97] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Urisu, E. Ikenaga, T. Sekitani und K. I. Tanaka, Study of ion desorption induced by a resonant core-level excitation of condensed H<sub>2</sub>O using Auger electron photo-ion coincidence (AEPICO) spectroscopy combined with synchrotron radiation, *Surf. Sci.*, **390**:97, 1997.
- [98] P. A. Thiel, F. M. Hoffmann und W. H. Weinberg, Monolayer and multilayer adsorption of water on Ru(001), *J. Chem. Phys.*, **75**:5556, 1981.
- [99] D. M. Newns, Self-consistent model of hydrogen chemisorption, *Phys. Rev.*, **178**:1123, 1969.
- [100] P.W. Anderson, Localized Magnetic States in Metals, *Phys. Rev.*, **124**:41, 1961.
- [101] L.J. Kieffer, Low-Energy Electron-Collision Cross-Section Data, *Atomic Data*, **1**:19, 1969.
- [102] R. Weimar, R. Romberg, S. P. Frigo, B. Kassühlke und P. Feulner, Time-of-flight techniques for the investigation of kinetic energy distributions of ions and neutrals desorbed by core excitations, *Surf. Sci.*, **451**:124, 2000.
- [103] H. Ågren und R. Arneberg, Origin of fine structure in the vicinity of the K-edges in the CO electron energy loss spectra, *Phys. Scr.*, **30**:55, 1984.
- [104] R. Weimar, private Mitteilung.
- [105] E. Shigemasa, T. Hayaishi, T. Sasaki und A. Yagishita, Symmetry-resolved C and O K-shell photoabsorption spectra of free CO molecules, *Phys. Rev. A*, **47**:1824, 1993.
- [106] E. Shigemasa, K. Ueda, Y. Sato, T. Sasaki und A. Yagishita, Symmetry-resolved K-shell photoabsorption spectra of free N<sub>2</sub> molecules, *Phys. Rev. A*, **45**:2915, 1992.
- [107] G. Held und D. Menzel, The structure of the p( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° bilayer of D<sub>2</sub>O on Ru(001), *Surf. Sci.*, **316**:92, 1994.
- [108] R. Weimar, Dissertation, Technische Universität München, 2001.
- [109] M. Nagasono, K. Mase, S. Tanaka und T. Urisu, Ultrafast H<sup>+</sup> desorption from an isolated NH<sub>3</sub> monolayer adsorbed on a Xe film induced by a resonant core electron transition studied by Auger electron-photoion coincidence spectroscopy, *Jap. J. Appl. Phys., Suppl.*, Seite 325, 1998.

- [110] K. Mase, S. Tanaka, S. Nagaoka und T. Urisu, Ion desorption induced by core-electron transitions studied with electron-ion coincidence spectroscopy, *Surf. Sci.*, **451**:143, 2000.
- [111] B. Narloch, G. Held und D. Menzel, A LEED-IV determination of the Ru(001)-p(2×2)(O+CO) structure: A coadsorbate-induced molecular tilt, *Surf. Sci.*, **340**:159, 1995.
- [112] H. Bludau, M. Gierer, H. Over und G. Ertl, A low-energy electron diffraction analysis of the ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° structure of molecular nitrogen adsorbed on Ru(0001), *Chem. Phys. Lett.*, **219**:452, 1994.
- [113] E. J. Moler, S. A. Kellar, W. R. A. Huff, Z. Hussain, Y. Chen und D. A. Shirley, Spatial structure determination of ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° and (1.5×1.5)R18° CO on Cu(111) using angle-resolved photoemission extended fine structure, *Phys. Rev. B*, **54**:10862, 1996.
- [114] A. Nilsson, M. Weinelt, T. Wiell, P. Bennich, O. Karis, N. Wassdahl, J. Stöhr und M. G. Samant, An atom-specific look at the surface chemical bond, *Phys. Rev. Lett.*, **78**:2847, 1997.
- [115] J. Yoshinobu, R. Zenobi, Xu Jiazhan, Xu Zhi und Jr. Yates, J. T., N<sub>2</sub> chemisorption on Ni(111). An infrared investigation under steady-state conditions, *J. Chem. Phys.*, **95**:9393, 1991.
- [116] K. Christmann, O. Schober und G. Ertl, Adsorption of CO on a Ni(111) surface, *J. Chem. Phys.*, **60**:4719, 1974.
- [117] A. Sandell, O. Björneholm, A. Nilsson, E. O. F. Zdansky, H. Tillborg, J. N. Andersen und N. Mårtensson, Autoionization as a tool for interpretation of X-ray absorption spectra: N<sub>2</sub>/Ni(100), *Phys. Rev. Lett.*, **70**:2000, 1993.
- [118] Jr. Egelhoff, W. F., N<sub>2</sub> on Ni(100): angular dependence of the N1s XPS peaks, *Surf. Sci.*, **141**:L324, 1984.
- [119] G. Blyholder, Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide, *J. Phys. Chem.*, **68**:2772, 1964.
- [120] P. Bennich, T. Wiell, O. Karis, M. Weinelt, N. Wassdahl, A. Nilsson, M. Nyberg, L. G. M. Pettersson, J. Stöhr und M. Samant, Nature of the surface chemical bond in N<sub>2</sub> on Ni(100) studied by x-ray-emission spectroscopy and ab initio calculations, *Phys. Rev. B*, **57**:9274, 1998.

- [121] A. Föhlisch, M. Nyberg, P. Bennich, L. Triguero, J. Hasselstom, O. Karis, L. G. M. Pettersson und A. Nilsson, The bonding of CO to metal surfaces, *J. Chem. Phys.*, **112**:1946, 2000.
- [122] K. Hermann, P. S. Bagus, C. R. Brundle und D. Menzel, Adsorption of molecular nitrogen on nickel. I. Cluster-model theoretical studies, *Phys. Rev. B*, **24**:7025, 1981.
- [123] Helena Tillborg, Anders Nilsson und Nils Mårtensson, Shake-up and shake-off structures in core level photoemission spectra from adsorbates, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **62**:73, 1993.
- [124] H. Pfnür, P. Feulner und D. Menzel, The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(001). II. Desorption kinetics and equilibrium, *J. Chem. Phys.*, **79**:4613, 1983.
- [125] F. M. Hoffmann, M. D. Weisel und C. H. F. Peden, In-situ FT-IRAS study of the CO oxidation reaction over Ru(001) II. Coadsorption of carbon monoxide and oxygen, *Surf. Sci.*, **253**:59, 1991.
- [126] J. T. Stuckless, N. Al Sarraf, C. Wartnaby und D. A. King, Calorimetric heats of adsorption for CO on nickel single crystal surfaces, *J. Chem. Phys.*, **99**:2202, 1993.
- [127] J. Kessler und F. Thieme, Chemisorption of CO on differently prepared Cu(111) surfaces, *Surf. Sci.*, **67**:405, 1977.
- [128] P. Hollins und J. Pritchard, Interactions of CO molecules adsorbed on Cu(111), *Surf. Sci.*, **89**:486, 1979.
- [129] P. Feulner und D. Menzel, Unusual coverage dependence of a sticking coefficient: N<sub>2</sub>/Ru(001), *Phys. Rev. B*, **25**:4295, 1982.
- [130] P. Feulner, Dissertation, Technische Universität München, 1980.
- [131] D. A. King, Nitrogen adsorption on Nickel and Palladium films, *Surf. Sci.*, **9**:375, 1968.
- [132] H. Pfnür, P. Feulner, H. A. Engelhardt und D. Menzel, An example of 'fast' desorption: anomalously high pre-exponentials for CO desorption from Ru (001), *Chem. Phys. Lett.*, **59**:481, 1978.

- [133] A. Föhlisch, J. Hasselström, O. Karis, P. Väterlein, N. Mårtensson, A. Nilsson, C. Heske, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth und D. Menzel, Franck-Condon breakdown in core-level photoelectron spectroscopy of chemisorbed CO, *Chem. Phys. Lett.*, **315**:194, 1999.
- [134] J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1979.
- [135] A. Nilsson und N. Mårtensson, Multielectron excitations in high-energy photoelectron spectra of CO adsorbed on Ni(100), *Phys. Rev. B*, **40**:10249, 1989.
- [136] W. Wurth, Dissertation, Technische Universität München, 1987.
- [137] M. Domke, C. Xue, A. Puschmann, T. Mandel, E. Hudson, D. A. Shirley und G. Kaindl, Carbon and oxygen K-edge photoionization of the CO molecule, *Chem. Phys. Lett.*, **173**:122, 1990.
- [138] A. P. Hitchcock und C. E. Brion, K-shell excitation spectra of CO, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **18**:1, 1980.
- [139] B. G. Baker, B. B. Johnson und G. L. C. Maire, Photoelectric work function measurements on nickel crystals and films, *Surf. Sci.*, **24**:572, 1971.
- [140] D. Velic, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, Electronic states of the C<sub>6</sub>/H<sub>6</sub>/Cu(111) system: Energetics, femtosecond dynamics, and adsorption morphology, *J. Chem. Phys.*, **109**:9155, 1998.
- [141] L. J. Medhurst, P. A. Heimann, M. R. F. Siggel, D. A. Shirley, C. T. Chen, Y. Ma, S. Modesti und F. Sette, Vibrationally resolved threshold photoemission of N<sub>2</sub> and CO at the N and C K-edges, *Chem. Phys. Lett.*, **193**:493, 1992.
- [142] R. P. Messmer, S. H. Lamson und D. R. Salahub, Interpretation of satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of CO adsorbed on Cu(100), *Phys. Rev. B*, **25**:3576, 1982.
- [143] H. J. Freund und E. W. Plummer, Explanation of the satellite structure observed in the photoemission spectra of coordinated CO, *Phys. Rev. B*, **23**:4859, 1981.
- [144] C. R. Brundle, P. S. Bagus, D. Menzel und K. Hermann, Adsorption of molecular nitrogen on nickel. II. Comparison of photoemission for N<sub>2</sub>/Ni(100) to CO/Ni(100) and to theory, *Phys. Rev. B*, **24**:7041, 1981.

- [145] VYu Aristov, M. Bertolo, P. Althainz und K. Jacobi, The Ag/n-InSb(110) interface at 10 K: first observation of an anomalous Fermi-level pinning, *Surf. Sci.*, **281**:74, 1993.
- [146] S. D. Kevan, Evidence for a new broadening mechanism in angle-resolved photoemission from Cu(111), *Phys. Rev. Lett.*, **50**:526, 1983.
- [147] E. Knoesel, T. Hertel, M. Wolf und G. Ertl, Femtosecond dynamics of electronic excitations of adsorbates studied by two-photon photoemission pulse correlation: CO/Cu(111), *Chem. Phys. Lett.*, **240**:409, 1995.
- [148] siehe z.B.: Electronic Structure Database, <http://manybody.nrl.navy.mil/>.
- [149] A. Nilsson, H. Tillborg und N. Mårtensson, Electronic structure of adsorbates from core-level shake-up spectra: N<sub>2</sub> on Ni(100), *Phys. Rev. Lett.*, **67**:1015, 1991.
- [150] B. Kassühlke, private Mitteilung.
- [151] D. Schmeisser, F. Greuter, E. W. Plummer und H. J. Freund, Photoemission from ordered physisorbed adsorbate phases: N<sub>2</sub> on graphite and CO on Ag(111), *Phys. Rev. Lett.*, **54**:2095, 1985.
- [152] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Band 1, Prentice Hall, New York, 1966.
- [153] R. Treichler, W. Riedl, W. Wurth, P. Feulner und D. Menzel, Polarization-dependent resonances in electronically induced ion desorption via adsorbate-core excitations on metal surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **54**:462, 1985.
- [154] R. Treichler, W. Wurth, W. Riedl, P. Feulner und D. Menzel, Core excitation-induced photodesorption of molecular and fragment ions from CO adsorbates on metal surfaces, *Chem. Phys.*, **153**:259, 1991.
- [155] D. Menzel, In *Surfaces and Interfaces: Characterization by Electron Optical Techniques*. eds. A. Howie and U. Valdre. Plenum, New York, 1988.
- [156] P. Feulner, R. Romberg, S. P. Frigo, R. Weimar, M. Gsell, A. Ogurtsov und D. Menzel, Recent progress in the investigation of core hole-induced photon stimulated desorption from adsorbates: excitation site-dependent bond breaking, and charge rearrangement, *Surf. Sci.*, **451**:41, 2000.
- [157] S. Wurm, P. Feulner und D. Menzel, Extremely high vibrational excitation of CO molecules desorbed from transition metal surfaces by electron impact, *Phys. Rev. Lett.*, **74**:2591, 1995.

- [158] C. T. Chen, Y. Ma und F. Sette, K-shell photoabsorption of the N<sub>2</sub> molecule, *Phys. Rev. A*, **40**:6737, 1989.
- [159] R. Arneberg, H. Ågren, J. Müller und R. Manne, Multielectron transitions in the K-shell electron energy loss spectrum of N<sub>2</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, **91**:362, 1982.
- [160] K. Lee, D. Y. Kim, C. I. Ma und D. M. Hanson, Identification of the core hole excited states of N<sub>2</sub>: a failure of the equivalent core approximation, *J. Chem. Phys.*, **100**:8550, 1994.
- [161] G. R. Wight, C. E. Brion und M. J. van der Wiel, K-shell energy loss spectra of 2.5 keV electrons in N<sub>2</sub> and CO, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1**:457, 1973.
- [162] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, K. Maier, A. M. Bradshaw und N. Kosugi, Partial electron yield spectrum of N<sub>2</sub>: doubly excited states at the K-shell threshold, *Chem. Phys. Lett.*, **320**:217, 2000.
- [163] M. Neeb, A. Kivimäki, B. Kempgens, H. M. Köppe, J. Feldhaus und A. M. Bradshaw, Core hole double-excitation and atomic-like Auger decay in N<sub>2</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, **76**:2250, 1996.
- [164] A. Naves de Brito, I. Hjelte, K. Wiesner, R. Feifel, M. Bäessler, S. L. Sorensen, O. Björneholm, M. N. Piancastelli, L. Karlsson und S Svensson, Evidence against atomic-like resonant auger decay in N<sub>2</sub> doubly -excited core states by high-resolution experiments, In K. C. Prince, G. Comelli und M. Kiskinova, Hrsg., *International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics*, Triest, 2001.
- [165] M. Cini, Dynamical theory of Auger induced desorption, *Phys. Rev. B*, **32**:1945, 1985.
- [166] D. Menzel und R. Gomer, Desorption from Surfaces by Slow-Electron Impact, *J. Chem. Phys.*, **40**:1164, 1964.
- [167] R. Romberg, N. Heckmair, S. P. Frigo, A. Ogurtsov, D. Menzel und P. Feulner, Atom-selective bond breaking in a chemisorbed homonuclear molecule induced by core excitation: N<sub>2</sub>/Ru(001), *Phys. Rev. Lett.*, **84**:374, 2000.
- [168] Quelle: Physikalisch-Technische Bundesanstalt.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Franck–Condon–Übergang . . . . .	12
2.2	Schematische Darstellung des MGR–Modells . . . . .	17
2.3	Schematische Darstellung des erweiterten MGR–Modells . . . . .	19
2.4	Strahlungslose Rumpflochdynamik eines chemisorbierten Systems . . . . .	22
2.5	Winkelabhängigkeit von 2–Loch–Endzuständen . . . . .	25
3.1	Der Schiffchenverdampfer für nichtlegierende Metalle . . . . .	29
3.2	Dampfdruckkurven von Wolfram, Kupfer, Nickel und Silber . . . . .	30
3.3	Prinzip des Nickelverdampfers . . . . .	31
3.4	CO–TPD–Vergleich von CO/Cu(111)/Ru(001) mit CO/Cu(111) . . . . .	34
3.5	Schematische TOF–Meßanordnung . . . . .	35
3.6	Potentialverhältnisse für die TOF–Experimente . . . . .	36
3.7	Extrahierbare Information aus einem TOF–Datensatz . . . . .	37
3.8	Elektronenenergieverteilung der sauberen Ru(001)–Oberfläche im Valenzbereich . . . . .	39
3.9	Experimenteller Aufbau für PSD–Messungen . . . . .	42
3.10	Die Meßgeometrie . . . . .	44
3.11	Die Undulator–Beamline U41–PGM1 . . . . .	45
3.12	Auflösungsvermögen des U41–PGM1 . . . . .	46
3.13	Photonenfluß am U41–PGM1 . . . . .	48
4.1	Molekülarbitalschema von H <sub>2</sub> O . . . . .	51
4.2	Räumliche Orientierung der beiden LUMOs von H <sub>2</sub> O und NH <sub>3</sub> . . . . .	52
4.3	XAS von H <sub>2</sub> O in der Gasphase . . . . .	53
4.4	XAS von NH <sub>3</sub> in der Gasphase . . . . .	54
4.5	Struktur des NH <sub>3</sub> –Einkristalls . . . . .	56
4.6	Struktur von H <sub>2</sub> O–Eis . . . . .	57
4.7	TOF–Spektrum einer Multilage H <sub>2</sub> O in A <sub>z</sub> –Polarisation . . . . .	59
4.8	Höhenliniendarstellung der Abb. 4.7 . . . . .	60
4.9	TOF–Spektrum einer Multilage H <sub>2</sub> O in A <sub>xy</sub> –Polarisation . . . . .	61
4.10	Höhenliniendarstellung der Abb. 4.9 . . . . .	61

4.11	TOF-Spektrum einer Bilage H <sub>2</sub> O auf Ru(001) in A <sub>z</sub> -Polarisation . . .	62
4.12	Sekundärelektronenausbeute der sauberen Ru(001)-Oberfläche . . . . .	63
4.13	TOF-Spektrum einer Bilage H <sub>2</sub> O auf Ru(001) in A <sub>xy</sub> -Polarisation . . .	64
4.14	TOF-Spektrum einer Multilage NH <sub>3</sub> in A <sub>z</sub> -Polarisation . . . . .	66
4.15	Höhenliniendarstellung der Abb. 4.14 . . . . .	67
4.16	Schnitt durch die TOF-Verteilung von NH <sub>3</sub> an der Vakuumkante . . .	68
4.17	Schnitt durch die TOF-Verteilung von NH <sub>3</sub> an der Vakuumkante (Feinscan) . . . . .	69
5.1	XAS und Ionenausbeute von freiem H <sub>2</sub> O . . . . .	73
5.2	PEY, neutrale und ionische PSD einer H <sub>2</sub> O-Multilage . . . . .	76
5.3	PEY, neutrale und ionische PSD einer NH <sub>3</sub> -Multilage . . . . .	77
5.4	4a <sub>1</sub> -Resonanz der H <sub>2</sub> O-Multilage . . . . .	79
5.5	4a <sub>1</sub> -Resonanz der NH <sub>3</sub> -Multilage . . . . .	79
5.6	Vergleich der Desorptionsausbeuten nach unterschiedlicher Präparation	80
5.7	PEY, neutrale und ionische PSD einer H <sub>2</sub> O-Bilage . . . . .	81
5.8	Vergleich der Neutralenausbeuten von H <sub>2</sub> O und CO . . . . .	84
5.9	Vergleich der Ionenausbeuten von H <sub>2</sub> O und CO . . . . .	87
5.10	H <sup>+</sup> -Ausbeute einer Teil-, vollen Bi- und Multilage H <sub>2</sub> O . . . . .	89
6.1	XPS und XAS von N <sub>2</sub> /Ni(100) . . . . .	94
6.2	Equivalent Core Approximation . . . . .	95
6.3	Schematische Darstellung der Chemisorptionsbindung von CO . . . . .	96
6.4	TOF-Spektrum von CO/Ru(001) nach Anregung an der O-Kante . . .	98
6.5	Höhenliniendarstellung der Abb. 6.4 . . . . .	99
6.6	TOF-Spektrum von CO/Ru(001) nach Anregung an der C-Kante . . .	100
6.7	Höhenliniendarstellung der Abb. 6.6 . . . . .	101
6.8	TOF-Spektrum von CO/Ni(111) nach Anregung an der O-Kante . . .	102
6.9	TOF-Spektrum von CO/Ni(111) nach Anregung an der C-Kante . . .	103
6.10	Höhenliniendarstellung der Abb. 6.9 . . . . .	104
6.11	TOF-Spektrum von CO/Cu(111) nach Anregung an der O-Kante . . .	106
6.12	Höhenliniendarstellung der Abb. 6.11 . . . . .	107
6.13	TOF-Spektrum von CO/Cu(111) nach Anregung an der C-Kante . . .	108
6.14	Höhenliniendarstellung der Abb. 6.13 . . . . .	109
6.15	TOF-Spektrum von N <sub>2</sub> /Ru(001) . . . . .	110
6.16	Höhenliniendarstellung der Abb. 6.15 . . . . .	111
6.17	C1s-XPS-Spektrum von CO/Cu(111) an der C-Kante . . . . .	114
6.18	Entwicklung der Emissionslinien von CO/Ru(001) an der O- und C- Kante bei geringen kinetischen Überschussenergien . . . . .	116

6.19	Intensitäten der Emissionslinien an der C-Kante . . . . .	117
6.20	Intensitäten der Emissionslinien an der O-Kante . . . . .	117
6.21	N1s-XPS-Spektrum von N <sub>2</sub> /Ru(001) . . . . .	118
6.22	Peakentwicklung der N1s-Linien von N <sub>2</sub> /Ru(001) bei geringen kineti- schen Überschußenergien . . . . .	119
6.23	Intensitäten der einzelnen Emissionslinien an der N-Kante . . . . .	120
6.24	C1s-Emission von CO/Ag(111) . . . . .	123
7.1	Photoabsorption und ionische PSD von CO/Ru(001) an der O-Kante .	129
7.2	Photoabsorption und ionische PSD von CO/Cu(111) an der O-Kante .	130
7.3	Neutrale PSD von CO/Ru(001) an der O-Kante . . . . .	133
7.4	Neutrale PSD von CO/Cu(111) an der O-Kante . . . . .	134
7.5	O1s-Autoionisationsspektren von CO auf Ru(001), Ni(111) und Cu(111) nach einer O[1s]2π-Anregung . . . . .	138
7.6	Lochzerfallsspektren von CO/Cu(111) im Bereich der [2h]2e-Anregung	140
7.7	Lochzerfallsspektren von CO/Ni(111) im Bereich der [2h]2e-Anregung .	141
7.8	PEY und neutrale PSD von N <sub>2</sub> /Ru(001) . . . . .	145
7.9	PEY und ionische PSD von N <sub>2</sub> /Ru(001) . . . . .	148
7.10	PEY von N <sub>2</sub> /Ru(001) an der 2π*-Resonanz . . . . .	152
7.11	Emissionswinkelabhängige Autoionisationsspektren an der 2π*- Resonanz von N <sub>2</sub> /Ru(001) . . . . .	153
7.12	Energieabhängigkeit des 4σ <sup>-1</sup> 4σ <sup>-1</sup> -Endzustandspeaks . . . . .	154
7.13	PEY und PSD von N <sub>2</sub> /Ru(001) an der 2π*-Resonanz . . . . .	155
7.14	Neutrale PSD von CO/Ru(001) an der 2π*-Resonanz . . . . .	158
7.15	Neutrale PSD von CO/Cu(111) an der 2π*-Resonanz . . . . .	159
7.16	Vergleich von CO/Ru(001) mit CO/Cu(111) . . . . .	161
8.1	Die letzten 12 Elektronen verlassen BESSY I . . . . .	195



# Tabellenverzeichnis

2.1	Winkelabhängigkeiten der 2-Loch-Endzustände von senkrecht chemisorbierten, zweiatomigen Molekülen . . . . .	24
4.1	Zusammenstellung der bestimmten 1s-Bindungsenergien von H <sub>2</sub> O und NH <sub>3</sub> . . . . .	70
5.1	Oszillatorstärken von H <sub>2</sub> O und CO . . . . .	88
6.1	Bindungsenergien von CO/Ru(001) . . . . .	112
6.2	Bindungsenergien von CO/Ni(111) . . . . .	112
6.3	Bindungsenergien von CO/Cu(111) . . . . .	113
6.4	Bindungsenergien von N <sub>2</sub> /Ru(001) . . . . .	113



# RÜCKBLICKENDE GEDANKEN

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Dietrich Menzel danke ich für die freundliche Aufnahme an seinem Institut, für die dadurch mir zur Verfügung gestellten Rahmenbedingungen und für die Möglichkeit, an nationalen und internationalen Tagungen teilzunehmen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Peter Feulner. Durch sein überaus großes technisches Geschick und seine innovativen Ideen zu jeder Tages- und Nachtzeit hatte er maßgeblichen Anteil am Erfolg der Meßzeiten und an der Entstehung der Arbeit. Er hatte für Fragen und Probleme immer ein offenes Ohr und war bei Diskussionen – nicht nur über physikalische Themen – stets ein hilfreicher und zugleich konstruktiver Ansprechpartner.

Strahlzeiten am Synchrotron sind in der durchgeführten Intensität nur in Teamarbeit machbar. In der Hoffnung, niemanden vergessen zu haben, bedanke ich mich bei Sean Frigo, Ruth Weimar, Matthias Ecker, Marianne Gsell, Martin Kirchhoff, Alexander Föhlisch, Alexander Ogurtsov, Georgi Tyuliev, Reinhold Schneider, Karl Eberle und Norbert Heckmair (†) für die harmonische und tatkräftige Zusammenarbeit.

Ein Dankeschön gilt auch den Herren Dr. Harmut Schlichting, Max Glanz und Peter Averkamp für ihre Hilfsbereitschaft in Hard-, Soft- und Netzwerkfragen, insbesondere für ihre Geduld bei diversen „last-minute-panic“-Aktionen *vor* und für ihre „Telefon-Seelsorge“ *während* der Meßzeiten.

Herr Karl Kölbl und Herr Hans Eggstein haben mich bei der Entwicklung von Konstruktionen stets überaus kompetent beraten und selbst „unmögliche“ Werkstücke in Perfektion angefertigt.

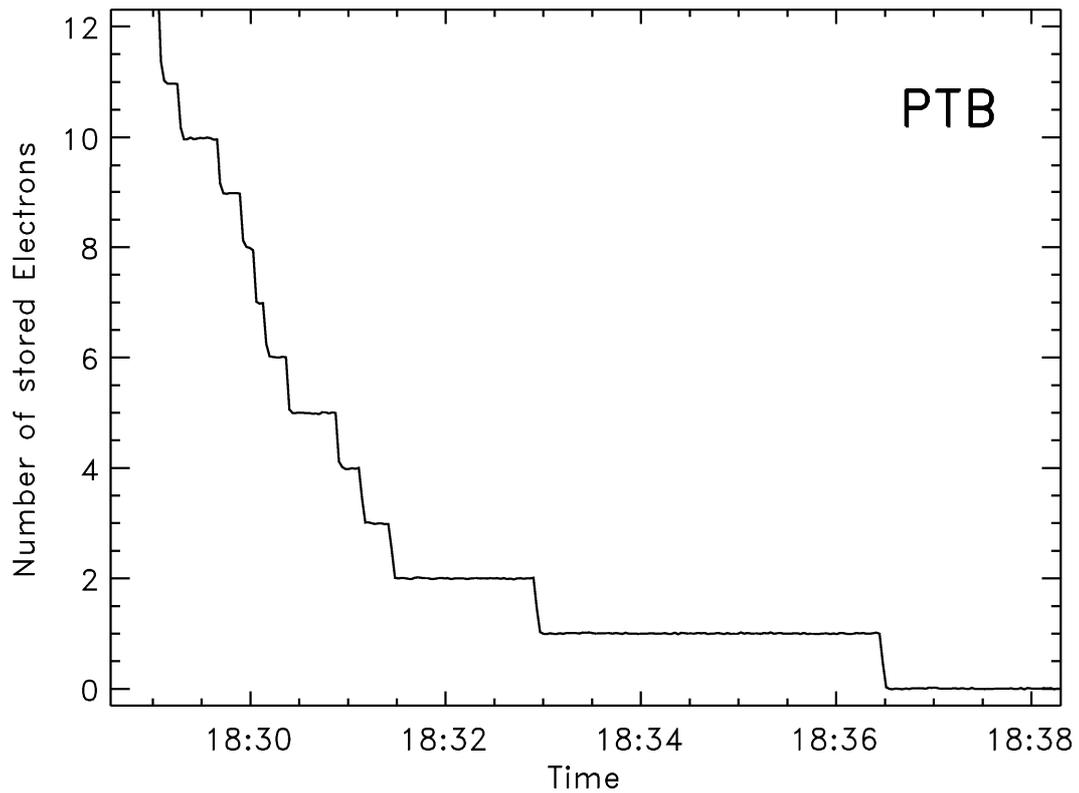
Nicht unerwähnt bleiben dürfen hier auch die „Mitglieder“ der Kaffeerrunde. Die zum Teil sehr heiteren Kaffeepausen trugen maßgeblich zur angenehmen Arbeitsatmosphäre bei.

Ich danke insbesondere auch meinen Eltern dafür, daß Sie mich jahrelang unterstützt und mir so den Weg zur Promotion ermöglicht haben. Sie waren stets von Neuem bemüht, mein für sie abstraktes Arbeitsgebiet zu verstehen.

Zu guter Letzt ein ganz herzliches Dankeschön an meine liebe Frau Daniela für ihre moralische Unterstützung während der gesamten Arbeit. Sie hat mir in den hektischen Arbeitsphasen vor Meßzeiten stets den Rücken freigehalten und mich dadurch wesentlich entlastet.



# THE END



**Abb. 8.1:** Das Ende von BESSY I am 26. Nov. 1999: Die letzten 12 Elektronen verlassen den Speicherring [168]. Das letzte Elektron ergreift die seltene Gelegenheit der Einsamkeit und dreht genußvoll in der Stille noch ein paar Runden.