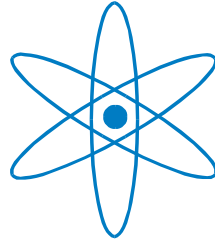


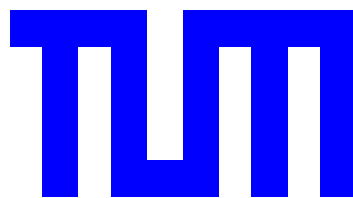
PHYSIK-DEPARTMENT



Schwingungsspektroskopie an
Adsorbatschichten auf der
Ru(001)-Oberfläche

Thomas Moritz

Dissertation



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

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

Schwingungsspektroskopie an Adsorbatschichten auf der Ru(001)-Oberfläche

Thomas Moritz

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. A. Groß
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. W. Widdra,
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Univ.-Prof. Dr. U. Stimming

Die Dissertation wurde am 23.06.2003 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 17.12.2003 angenommen.

für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	7
2.1	HREELS	7
2.1.1	Dipolstreuung	8
2.1.2	Stossstreuung	11
2.1.3	Negative Ionenresonanz	13
2.2	Thermische Desorption	14
2.3	Austrittsarbeit	15
3	Experimenteller Aufbau	17
3.1	Allgemeiner Versuchsaufbau	17
3.2	Dosiersysteme und Dosiervorgang	21
3.3	HREEL-Spektrometer	22
3.4	Probenpräparation	26
3.4.1	Probeneinbau	26
3.4.2	Probenreinigung	27
4	Niederenergetische Schwingungsmoden	29
4.1	Motivation und Stand der Wissenschaft	29
4.2	Ammoniak auf Ru(001)	31
4.2.1	TPD	31
4.2.2	Austrittsarbeit	33
4.2.3	HREELS	35
4.2.3.1	Multilage	36
4.2.3.2	Bilage	40
4.2.3.3	α_1 -Phase	46
4.2.3.4	$\alpha_1+\alpha_2$ -Phase	53
4.2.4	Stark-Verschiebung der δ_S -Mode	60
4.2.5	Zusammenfassung Ru(001)-NH ₃	66

4.3	Sauerstoff-Ammoniak-Koadsorbatschichten	67
4.3.1	TPD	67
4.3.2	Austrittsarbeit	75
4.3.3	HREELS	77
4.3.3.1	Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur	77
4.3.3.2	Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur	84
4.3.4	Vergleiche zwischen den drei untersuchten Ammoniak-Schichten auf Ru(001)	91
5	Substratmoden	97
5.1	O(1x1)-Ru(001)	97
5.1.1	Motivation	97
5.1.2	Ergebnisse	99
5.2	Substratphononen der reinen Ru(001)-Oberfläche	113
6	Dispersion von Adsorbatmoden	119
6.1	Grundlagen	119
6.1.1	Dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung	119
6.1.2	Besonderheiten der (2x1)-Strukturen	123
6.2	(O+NO)-(2x1)-Ru(001)	123
6.2.1	Motivation	123
6.2.2	Präparation und Übersichtsspektrum	125
6.2.3	Dispersion der internen NO-Mode	128
6.2.4	Zusammenfassung	134
6.3	O/Ru(001)	135
6.3.1	Motivation und Stand der Wissenschaft	135
6.3.2	Präparation	138
6.3.3	O(1x1)-Ru(001)	138
6.3.4	O(2x2)-Ru(001)	149
6.3.5	O(2x1)-Ru(001)	152
6.3.6	Intensitäten	154
6.3.7	Zusammenfassung O-Ru-Adsorbatmoden	160
6.3.8	¹⁸ O/Ru(001)	163
7	Obertöne	169
7.1	Grundlagen	169
7.1.1	Anharmonischer Oszillator	169
7.1.2	Obertonspektrum auf Oberflächen	171
7.2	Oberton der internen NO-Mode	175

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	iii
7.3 Oberton in eindimensionalem Modellsystem	178
8 Zusammenfassung	183
A Vakuumtechnische Komponenten	187
B Maximale Auflösung	191

Abbildungsverzeichnis

1.1	Bereiche der Schwingungsspektroskopie	4
2.1	Bilddipol auf Metalloberflächen	8
2.2	Schematische HREELS-Messanordnung	10
3.1	Ansicht der Apparatur von der HREELS-Seite	18
3.2	Ansicht der Apparatur von der CLAM-Seite	19
3.3	Photo des DELTA 0.5	22
3.4	Technische Zeichnung des DELTA 0.5	23
3.5	Skizze der HREELS-Messanordnung	24
3.6	Impulsübertrag für verschiedene Drehwinkel der Probe	25
3.7	Probenhalterung	27
4.1	TPD-Spektren von Ru(001)-NH ₃	32
4.2	Desorptionsenergie für Ru(001)-NH ₃	34
4.3	Änderung der Austrittsarbeit bei ND ₃ -Desorption von Ru(001)	35
4.4	Kristallstruktur von festem Ammoniak	37
4.5	HREEL-Spektren der Multilage von Ammoniak auf Ru(001)	38
4.6	HREEL-Spektren der Bilage von Ammoniak auf Ru(001)	41
4.7	Niederenergetische Moden der Ammoniak-Bilage	42
4.8	HREEL-Spektren der Bilage von NH ₃ auf Ru(001) bei verschiedenen Tempertemperaturen	43
4.9	HREEL-Spektren der α_1 -Phase von Ammoniak auf Ru(001)	48
4.10	Theoretisches Frequenzverhältnis von NH ₃ zu ND ₃	51
4.11	HREEL-Spektren der $\alpha_1+\alpha_2$ -Phase von Ammoniak auf Ru(001)	54
4.12	HREEL-Spektren von ND ₃ auf Ru(001) bei verschiedenen Temper- temperaturen	56
4.13	Strukturvorschlag für die Adsorption von $\alpha_1+\alpha_2$ -Phase	59
4.14	HREEL-Spektren der δ_S -Mode von Ammoniak auf Ru(001)	61
4.15	Frequenzverschiebung der δ_S -Mode von Ammoniak auf Ru(001)	62
4.16	Modellstruktur zur Berechnung der Stark-Verschiebung bei Ammoniak	64

4.17	TPD-Spektren von Ammoniak koadsorbiert mit Sauerstoff auf Ru(001)	68
4.18	TPD-Spektren von Ammoniak auf Ru(001)-O(2x2)	70
4.19	Vergleich von Masse 17 und 18 für die TPD-Spektren von Ru(001)-O(2x2)-NH ₃	72
4.20	TPD-Spektren von Ammoniak auf Ru(001)-O(2x1)	73
4.21	TPD-Spektren von Ammoniak auf Ru(001)-3O(2x2)	74
4.22	Austrittsarbeitsänderung bei koadsorbiertem Ammoniak und Sauerstoff auf Ru(001)	76
4.23	HREEL-Spektren der Ru(001)-O(2x1)-NH ₃ -Koadsorbat-schicht	78
4.24	HREEL-Spektren von Ru(001)-O(2x1)-NH ₃ bei verschiedenen Temperaturen	83
4.25	Strukturvorschlag für die Ru(001)-O(2x1)-NH ₃ Koadsorbat-schicht	85
4.26	HREEL-Spektren der Ru(001)-O(2x2)-NH ₃ -Koadsorbat-schicht	86
4.27	Zurückgefaltete Substratphononen von Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak	90
4.28	Strukturvorschlag für die Ru(001)-O(2x2)-NH ₃ -Koadsorbat-schicht	92
5.1	HREEL-Spektren der O(1x1)-Ru(001)-Schicht bei 121 eV	100
5.2	Vergleich der Dispersion der Substratmoden der O(1x1)-Ru(001) mit der reinen Ru(001)-Schicht	101
5.3	Dispersionskurven der Substratmoden der O(1x1)-Ru(001)-Schicht	105
5.4	Planare Auslenkung der Atome am \bar{K} -Punkt	107
5.5	Charakter der Rayleigh und S_{SO} -Mode der O(1x1)-Ru(001)-Schicht	109
5.6	Schematisches Bild der S_{SO} -Mode bei \bar{K}	110
5.7	Schematisches Bild der S_{SO} -Mode bei \bar{M}	111
5.8	HREEL-Spektren für Ru(001) bei verschiedenen Impulsüberträgern k_{\parallel}	114
5.9	Spektren im Bereich des Rayleighphonons von Ru(001)	116
5.10	Oberflächenphononenspektrum von Ru(001)	117
6.1	Dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung	120
6.2	Bestimmung der Bildladungsebene	121
6.3	Oberflächenbrillouinzone für 2x1-Strukturen	124
6.4	Spektren der (NO+ ¹⁶ O)- und (NO+ ¹⁸ O)-(2x1)-Ru(001)	126
6.5	Spektren von (NO+O)-(2x1)-Ru(001) für unterschiedliches k_{\parallel}	129
6.6	Dispersion der internen NO-Mode in der (NO+O)-(2x1)-Ru(001)-Schicht	130
6.7	Berechnete Dispersion der internen Mode für die gesamte ASBZ	132
6.8	Auslenkungsmuster für interne NO-Mode an ausgezeichneten Punkten der ASBZ	133
6.9	HREEL Spektren der geordneten O-Schichten auf Ru(001)	136

6.10	Geometrie und Brillouinzone der geordneten O-Ru(001)-Strukturen .	137
6.11	Spektren der O(1x1)-Ru(001)-Schicht bei 100 eV	140
6.12	Dispersion der Adsorbatmoden der O(1x1)-Ru(001)-Schicht	141
6.13	Nachbaratome in einer 1x1-Adsorbatschicht	144
6.14	Phasenbeziehung bei Schwingung am \bar{K} und \bar{M} -Punkt	145
6.15	Vergleich von theoretischer und experimenteller Dispersion der Adsorbatmoden der O(1x1)-Ru(001)-Schicht	148
6.16	Schwingungscharakter der O(1x1)-Ru(001)-Adsorbatmoden	149
6.17	Vergleich der Dispersionsbreite zwischen O(1x1)- und O(2x2)-Ru(001)	150
6.18	Dispersion der Adsorbatmoden von O(2x2)-Ru(001)	151
6.19	Dispersion der Adsorbatmoden der O(2x1)-Ru(001)	153
6.20	Auswirkung der Polarisierbarkeit auf Dispersion und Verlustintensität	156
6.21	Verlustintensität für O-Ru(001) in Abhängigkeit von der Bedeckung .	159
6.22	Adsorptionsenergien und Schwingungsfrequenzen der geordneten O-Schichten	162
6.23	Morsepotential und statisches Feld	163
6.24	HREEL-Spektren der geordneten ^{18}O -Schichten auf Ru(001)	164
6.25	HREEL-Spektren für (1x1)-($^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$)-Ru(001)	167
7.1	Anharmonischer Oszillator	170
7.2	Schematisches Bild eines Obertonspektrums	172
7.3	Theoretisches IR-Absorptionsspektrum für eine Kombinationsbande .	174
7.4	Obertonspektrum der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Schicht	175
7.5	Experimentelles und theoretisches Obertonspektrum im Vergleich . .	177
7.6	Modellsystem mit quadratischer Dispersion	179
7.7	Obertonspektrum für ein eindimensionales Modellsystem	180
A.1	Vakuumtechnische Skizze der UHV-Apparatur	188
B.1	Auflösung des HREELS im „geraden Durchschuss“	192
B.2	Auflösung bei 4 und 64 eV Primärenergie	193
B.3	HREEL-Spektrum von Ru(001)-CO	194

Tabellenverzeichnis

4.1	Theoretische Schwingungsfrequenzen der dipolaktiven Moden von Ammoniak auf Ru(001)	31
4.2	Schwingungsfrequenzen der Multilage von Ammoniak auf Ru(001)	39
4.3	Schwingungsfrequenzen der Bilage von Ammoniak auf Ru(001)	47
4.4	Schwingungsfrequenzen der α_1 -Phase von Ammoniak auf Ru(001)	50
4.5	Schwingungsfrequenzen der $\alpha_1+\alpha_2$ -Phase von Ammoniak auf Ru(001)	58
4.6	Ergebnisse der DFT-Rechnungen zum Stark-Effekt bei Ammoniak	65
4.7	Zusätzliche Mode in den Ru(001)-Sauerstoff-Ammoniak-Koadsorbatschichten	89
4.8	Schwingungsfrequenzen der Ru(001)-Sauerstoff-Ammoniak-Koadsorbatschichten	93
4.9	Schwingungsfrequenzen der δ_S -Mode von Ammoniak auf Ru(001)	94
4.10	Schwingungsfrequenzen der δ_S -Mode von Ammoniak auf Ru(001)-O(2x2)	95
4.11	Schwingungsfrequenzen der δ_S -Mode von Ammoniak auf Ru(001)-O(2x1)	95
4.12	Ammoniak-Bedeckung auf Ru(001)	96
5.1	Lagenabstände für Ru(001) aus LEED-Messungen	113
6.1	dDDWW am \bar{X} -Punkt der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Struktur	133
6.2	Adsorptionsenergien und Schwingungsfrequenzen der geordneten O-Schichten.	135
6.3	Gewicht des Beitrags der Nachbarn zur dDDWW	146
6.4	Verhältnis von inelastischer zu elastischer Intensität für O/Ru	157
6.5	Adsorptionsenergien, $\omega_{\bar{\Gamma}}$ und ω_S der geordneten O-Schichten	161
6.6	Vergleich der Schwingungsfrequenzen für die Isotope ^{16}O und ^{18}O	165

Kapitel 1

Einleitung

Während der letzten Dekaden haben Physiker und Chemiker sowohl die Natur der äußersten Atomlagen von Festkörpern als auch die Bindung von Atomen und Molekülen an die Oberfläche erforscht. Um ein mikroskopisches Verständnis von Katalyse und Korrosion zu erlangen, wird zuerst die Untersuchung der Struktur, Geometrie und Bewegung von Adsorbaten auf einer Oberfläche benötigt. Es gilt zu beachten, dass die üblichen Untersuchungsmethoden von Festkörpern (Photonen, Neutronen) viele Atomlagen in das Material eindringen, so dass die Information über die nächste Umgebung der Oberfläche als kleines zusätzliches Merkmal auf einem riesigen Signal des Volumenmaterials erscheint. Andererseits besitzen Elektronen und Atome eine beschränkte Eindringtiefe, weil sie stark mit den Atomen des Materials wechselwirken. Insbesondere Elektronen mit einer Energie im Bereich von ein paar Elektronenvolt untersuchen nur wenige atomare Lagen. Wenn sie sich dem Kristall nähern oder von ihm entfernen, wechselwirken sie mit den Schwingungsmoden der Kristalloberfläche oder möglicherweise mit anderen elementaren Anregungen, die dort lokalisiert sind, wobei die Elektronen die entsprechende Energie verlieren. Die sich daraus ergebende Untersuchungsmethode nennt sich (hochauflösende) Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie, kurz EELS oder HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy). Insgesamt birgt das Energiespektrum von Elektronen, die von der Oberfläche zurückreflektiert werden, viele Informationen über ihre Dynamik. Wie man aus der Schwingungsspektroskopie von Molekülen und Festkörpern weiß, bieten die dynamischen Eigenschaften einer Einheit zusammen mit Auswahlregeln Einsicht in grundlegende strukturelle Merkmale. Ebenso liefern die Schwingungsmoden von Molekülen, die auf einer Oberfläche adsorbiert sind, direkte Informationen über die Natur der chemischen Bindung zwischen Molekül und Substrat.

Eine der wichtigsten Anwendungen der Oberflächenschwingungsspektroskopie liegt in der Untersuchung von Adsorbaten auf Kristalloberflächen. Adsorbiert ein Molekül auf einer Oberfläche, so stellt sich die elementare Frage, ob das Molekül als

Ganzes oder in Bruchstücken an die Oberfläche bindet. Nimmt man der Einfachheit halber ein zweiatomiges Molekül, so kann dies durch das Vorhandensein der internen Streckschwingung geklärt werden. Für diese wird zwar eine Verschiebung, aber keine drastische Veränderung der Frequenz bei Adsorption als intaktes Molekül erwartet, während sie bei dissoziativer Adsorption fehlt.

Die Anzahl der beobachteten Schwingungsfrequenzen gibt Auskunft über den Adsorptionsplatz. Sitzt ein Adsorbat auf einem Platz mit dreizähliger Symmetrie (z.B. auf Ru(001)), so sind beide Schwingungsmoden parallel zur Oberfläche energetisch entartet. Im HREEL-Spektrum ergeben sich daher nur 2 Frequenzen, nämlich eine für die beiden Moden parallel und eine für die Mode senkrecht zur Oberfläche. Besitzt der Adsorptionsplatz hingegen niedrigere Symmetrie, so wird die Entartung der Schwingungsmoden parallel zur Oberfläche aufgehoben und es können 3 Frequenzen im Spektrum beobachtet werden. Liegt Adsorption in einem Platz mit dreizähliger Symmetrie vor, so kann es sich beim Beispiel der Ru(001)-Oberfläche um einen dreifach koordinierten Muldenplatz (entweder hcp oder fcc) oder einen on-top Platz direkt über einem Substratatom handeln. Beim on-top Platz und Auslenkung des Adsorbats senkrecht zur Oberfläche erfolgt die Schwingung direkt entlang der Bindungsrichtung und es ergibt sich eine relativ hohe Frequenz. Sitzt das Adsorbat hingegen tief in einem Muldenplatz, so bilden für die Mode senkrecht zur Oberfläche die Schwingungs- und Bindungsrichtungen einen Winkel zueinander. Mit zunehmendem Winkel verkleinert sich die rücktreibende Kraft senkrecht zur Oberfläche und man erhält eine vergleichsweise niedrige Frequenz.

Nachdem mit diesen kurzen Ausführungen die Bedeutung und Möglichkeiten der Schwingungsspektroskopie an Oberflächen gezeigt wurden, soll nun ein Vergleich zwischen den verschiedenen, gängigen Methoden gezogen werden. Bei der HREELS wird - wie bereits erwähnt - ein monoenergetischer Elektronenstrahl auf die Oberfläche gelenkt und anschließend das Energiespektrum und die Winkelverteilung der zurückgestreuten Elektronen gemessen. Das größte experimentelle Problem hierbei ist die Bereitstellung eines gut monochromatisierten und gerichteten Elektronenstrahls, um eine möglichst hohe Auflösung zu erreichen. Dabei muss eine genügende Stromstärke erreicht werden, um ein klar messbares Signal zu gewährleisten. In den vergangenen Jahren wurde ein deutlicher Fortschritt in der Entwicklung von HREEL-Spektrometern gemacht [1]. Diese Instrumente stellen genügend Strom zur Verfügung, um Schwingungen von Bruchteilen einer Monolage nachzuweisen, mit einer Auflösung von unter 1 meV (8 cm^{-1}), die nahezu der optischen Spektroskopie von Oberflächen vergleichbar ist.

Bei der Infrarot-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) wird p-polarisiertes Licht auf eine Probe eingestrahlt und das reflektierte Licht detektiert. Im infraroten Bereich

ist die Reflektivität von Metallen nahe 1. Durch Absorption von Photonen können Schwingungen an der Oberfläche angeregt werden. Experimentell hat man das Problem, dass beim reflektierten Signal kleine Abweichungen von 1 nachgewiesen werden müssen. Mit dieser Methode ist eine Auflösung im Bereich von cm^{-1} erreichbar, sie kann allerdings nur bis zu minimalen Energien von ca. 400 cm^{-1} (50 meV) eingesetzt werden. Da Photonen nur einen verschwindenden Impuls übertragen, kann man für kollektive Anregungen keine Abhängigkeit der Energie vom Phononenimpuls messen, d.h. genauer gesagt, man ist auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächen-Brillouin-Zone beschränkt bzw. bei wechselwirkenden Oszillatoren kann man nur die gleichphasige Schwingung anregen.

Bei der Helium-Atom-Spektroskopie (HAS) wird ein monoenergetischer Atomstrahl auf die Oberfläche gelenkt und die Energie und Winkelverteilung der zurückgestreuten Atome gemessen. Obwohl dieses Konzept sehr ähnlich zur HREELS ist, muss ein deutlich höherer experimenteller Aufwand getrieben werden, da die Energiebestimmung der zurückgestreuten Atome über Flugzeitspektroskopie vorgenommen wird. Ein weiteres Problem ist die Bereitstellung eines monoenergetischen, gerichteten Atomstrahls mit ausreichender Intensität und Energie. Dies bedeutet, dass mit HAS Auflösungen von wenigen cm^{-1} erreicht werden können, die maximale Energie jedoch bei ca. 160 cm^{-1} (20 meV) liegt [2].

Trotz der Fortschritte im Bau von HREEL-Spektrometern sind IRAS und HAS bezüglich Auflösung etwas überlegen, obwohl man sich bei HREELS mittlerweile sehr wohl in der gleichen Größenordnung wie bei den beiden anderen Spektroskopiemethoden befindet. Der Vorteil gegenüber HAS und IRAS liegt darin, dass Moden mit nahezu beliebiger Energie E und Impulsvektor parallel zur Oberfläche \vec{Q} angeregt werden können. Einzig für $\vec{Q} \approx 0$ werden Verluste mit niedriger Energie ($< \text{ca. } 40 \text{ cm}^{-1}$ bzw. 5 meV) durch die hohe Intensität des elastischen Peaks überdeckt.

Entsprechend den Vorzügen von HREELS werden in den einzelnen Kapiteln verschiedene Systeme behandelt. Der Bereich 1 in Abbildung 1.1 markiert den Energiebereich für $\vec{Q} = 0$ der weder für HAS noch für IRAS zugänglich ist. In diesem Bereich liegen viele Metallschwingungen von adsorbierten Molekülen, d.h. die frustrierten Translationen des gesamten Moleküls senkrecht zur Oberfläche. Die Energie dieser Schwingung ist - wie bereits dargelegt - meist charakteristisch für den Adsorptionsplatz. In Kapitel 4 wird dies für Ammoniak auf Ru(001) gezeigt.

Ein weiteres interessantes Gebiet ist die Dynamik des Substrats und deren Veränderung bei Adsorption. In Kapitel 5 wird dies für die O(1x1)-Ru(001)-Schicht untersucht. Der relevante Energie- und Impulsbereich ist durch den Bereich 2 in Abbildung 1.1 gekennzeichnet. Auf Ru(001) ergeben sich Substratphononen bis zu Energien von fast 300 cm^{-1} . Man beachte, dass der für HAS zugängliche Energie-

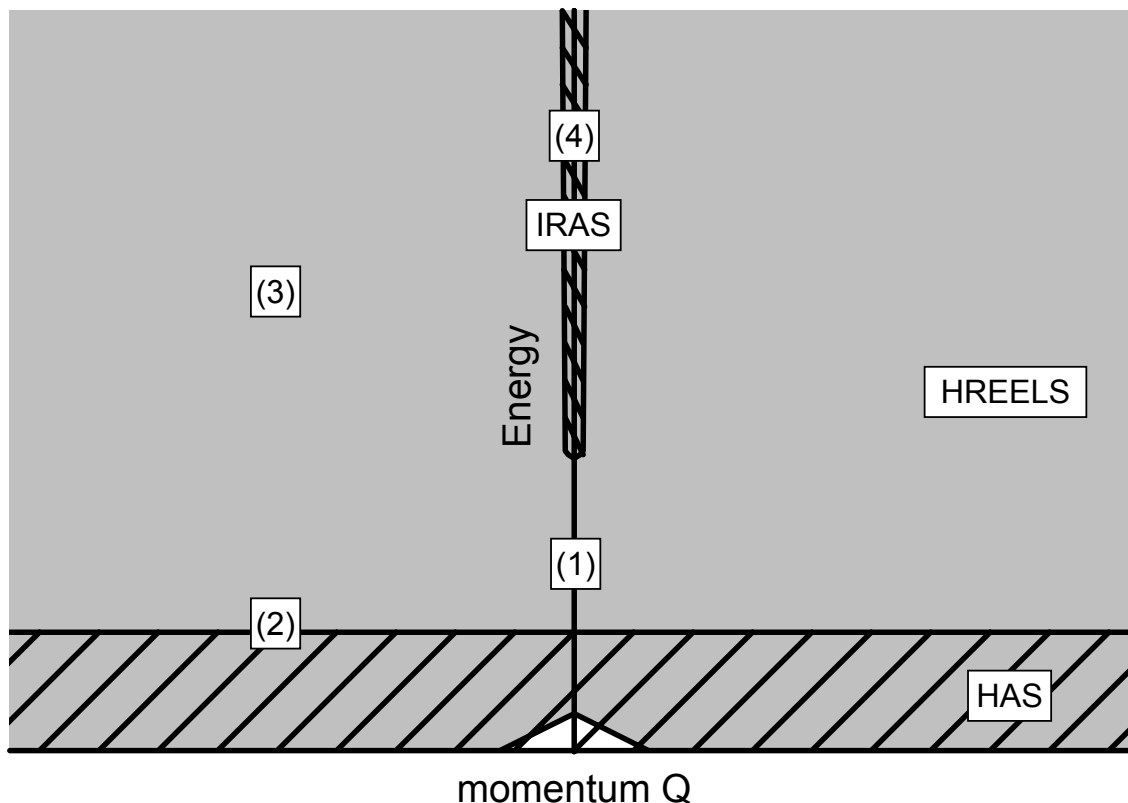


Abbildung 1.1: Bereiche der Schwingungsspektroskopie: Die Moden an einer Oberfläche werden durch ihre Energie E und den Impuls \vec{Q} parallel zur Oberfläche gekennzeichnet. IRAS ist auf $\vec{Q} = 0$ und Energien oberhalb von etwa 400 cm^{-1} (50 meV) beschränkt. Bei HAS sind beliebige \vec{Q} möglich, allerdings können nur Moden bis ca. 160 cm^{-1} (20 meV) angeregt werden. Mit HREELS sind alle Kombinationen (E ; \vec{Q}) zugänglich. Mit (1), (2), (3) und (4) sind unterschiedliche Bereiche markiert, in denen HREELS Vorteile gegenüber den anderen beiden Methoden besitzt (s. Text) und die in verschiedenen Kapiteln dieser Arbeit untersucht werden.

bereich nicht ausreicht, um die komplette Dispersion aller Substratphononen aufzunehmen.

Die Dispersion der Adsorbatmoden gibt Aufschluss über die Wechselwirkungen der Adsorbate miteinander. Diese sind der chemischen Bindung des Adsorbats an das Substrat überlagert. Die am häufigsten untersuchten Adsorbatsysteme auf Metallen sind für atomare Adsorption H, N und O sowie für molekulare Adsorption CO, NO und NH_3 . In diesen Fällen liegen i.A. bei atomarer Adsorption die Adsorbatmoden bzw. bei molekularer Adsorption die internen Streck- und Biegeschwingungen oberhalb der Substratphononen und werden durch Bereich 3 in Abbildung 1.1 gekennzeichnet. In Kapitel 6 werden entsprechende Untersuchungen für verschiedene, geordnete Schichten von NO und O auf Ru(001) beschrieben.

Der Bereich 4 in Abbildung 1.1 soll die Untersuchung von Kombinationsbanden -

speziell Obertönen - darstellen. Diese liegen i.A. in einem Frequenzbereich der sowohl IRAS als auch HREELS zugänglich ist. Dennoch wird in Kapitel 7 gezeigt, dass für die Interpretation eines Obertonspektrums die Kenntnis des Dispersionsverlaufs des Grundtons (Bereich 3) von entscheidender Bedeutung ist.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 HREELS

Bei der hochauflösenden Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS) werden monoenergetische Elektronen inelastisch an einer Oberfläche gestreut. Die Elektronen können dabei Adsorbat- oder Substratschwingungen anregen und den gestreuten Elektronen fehlt dann die charakteristische Energie der angeregten Schwingungsquanten. Bei den Streumechanismen unterscheidet man Dipolstreuung, Stossstreuung und Streuung an einer negativen Ionenresonanz.

Trifft ein Elektron mit der Energie E_i auf die Oberfläche und regt ein Schwingungsquant $\hbar\omega$ an¹, so ergibt sich nach der Streuung eine Energie

$$E_s = E_i - \hbar\omega \quad (2.1)$$

Auf Grund der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche bleibt nur die Impulskomponente parallel zur Oberfläche erhalten² mit

$$\vec{k}_{s,\parallel} = \vec{k}_{i,\parallel} + \vec{Q} + n\vec{G} \quad (2.2)$$

wobei k_i und k_s der Impuls des ankommenden bzw. gestreuten Elektrons ist, Q der Impuls der angeregten Schwingung parallel zur Oberfläche, G ein reziproker Gittervektor des 2-dimensionalen Netzes und n eine ganze Zahl. Im folgenden wird $n = 0$ angenommen, d.h. der Unterschied im Parallelimpuls des Elektrons vor und nach der Streuung entspricht dem der angeregten Schwingung

$$\Delta\vec{k}_{\parallel} = \vec{k}_{s,\parallel} - \vec{k}_{i,\parallel} = \vec{Q} \quad (2.3)$$

¹Für Temperaturen $T > 0$ K kann ein Elektron unter Vernichtung eines Schwingungsquants bei Streuung an der Oberfläche auch Energie aufnehmen. Dieser Fall wird der Einfachheit halber hier nicht weiter angegeben.

²Die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche wird als Rückstoss auf den gesamten Kristall übertragen, d.h. makroskopisch gesehen bleibt der gesamte Impuls erhalten.

2.1.1 Dipolstreuung

Bei der Dipolstreuung wechselwirkt das langreichweitige elektrostatische Potential des Elektrons mit einem zeitlich variablen Dipolmoment an der Oberfläche. Bei Streuung an Metalloberflächen findet die Wechselwirkung nur mit der senkrechten Komponente des oszillierenden Dipols statt. Wie Abbildung 2.1 zeigt, wird ein Dipol senkrecht zur Oberfläche durch die Bildladungen verstärkt. Im Fernfeld sieht das Elektron eine Verdopplung des Dipolmoments. Bei einem oszillierenden Dipol parallel zur Oberfläche ist der Bilddipol dem realen Dipol entgegengerichtet, so dass sich beide auslöschen.

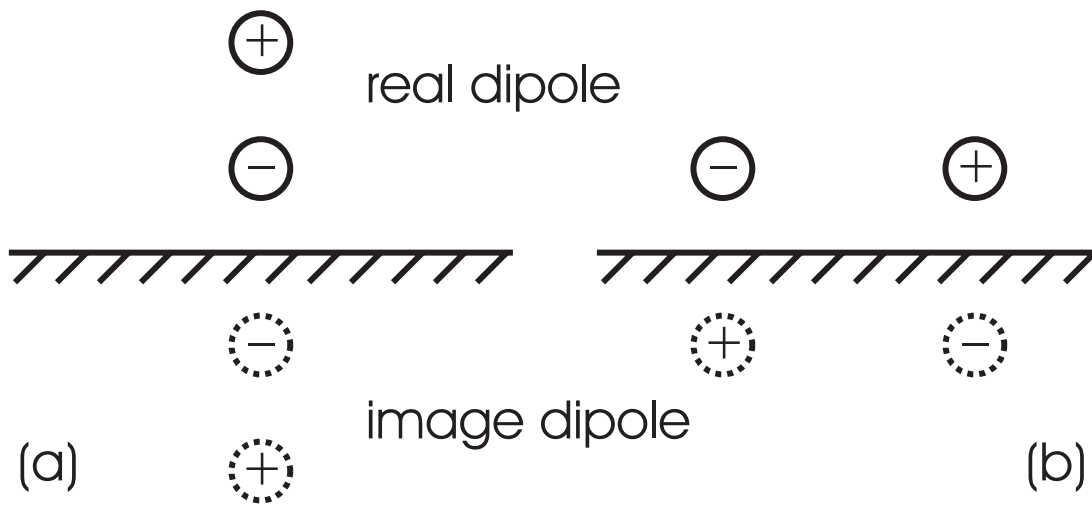


Abbildung 2.1: Auf einer Metalloberfläche wird ein Dipol senkrecht zur Oberfläche durch seinen Bilddipol verstärkt (a). Bei Orientierung parallel zur Oberfläche heben sich Dipol und Bilddipol auf (b).

Die Dipolstreuung kann semiklassisch (z.B. [3]) oder quantenmechanisch (z.B. [4]) beschrieben werden. Beide Ansätze führen zu den gleichen Ergebnissen. Im folgenden werden kurz einige Schritte zur Herleitung der wichtigsten Merkmale der Dipolstreuung entsprechend den Ausführungen von D. M. Newns [3] skizziert:

Das Wechselwirkungspotential zwischen einem Elektron und einem Dipol auf der Oberfläche wird beschrieben durch

$$V(t) = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial z_e} \frac{1}{r_e(t)} \right) \left(\frac{\partial p_{\perp}}{\partial q_i} \right) q_i \quad (2.4)$$

wobei r_e den Abstand des Elektrons vom Dipol angibt, p_{\perp} das statische Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche und q_i die Normalkoordinaten des oszillierenden Dipols.

Für eine Normalmode der Frequenz ω_0 ergibt sich das dynamische Dipolmoment

$$\mu = \sum_i q \frac{\partial p_\perp}{\partial q} \quad (2.5)$$

wobei die Summe über i bedeutet, dass sich eine Mode aus der Bewegung mehrerer Atome zusammensetzen kann (z.B. optische Mode in einer linearen Kette aus 2 Atomen). Die Bewegung der Valenzelektronen in einem Metall ist deutlich schneller als die Bewegung der Kerne. Das dynamische Dipolmoment parallel zur Oberfläche wird deshalb durch den erzeugten dynamischen Bilddipol ebenso ausgelöscht wie für einen statischen Dipol (s. Abb. 2.1) (Born-Oppenheimer oder adiabatische Näherung). Entsprechend trägt nur die Komponente μ_\perp zum Wechselwirkungspotential bei.

Für den Übergang vom Grundzustand $|0\rangle$ in den ersten angeregten Zustand $|1\rangle$ dieser Normalmode ergibt sich das Matrixelement

$$\gamma = \langle 0 | \mu_\perp | 1 \rangle \quad (2.6)$$

Damit sich ein nicht verschwindender Wirkungsquerschnitt ergibt, muss sich das Matrixelement γ totalsymmetrisch bezüglich aller Symmetrioperationen des Systems verhalten. Der Grundzustand $|0\rangle$ ist totalsymmetrisch. μ_\perp zeigt die gleichen Symmetrieeigenschaften wie eine Translation in z-Richtung, d.h. es verhält sich ebenfalls totalsymmetrisch. Entsprechend muss auch der erste angeregte Zustand $|1\rangle$ totalsymmetrisch sein, da ansonsten $\gamma = 0$ gilt. D.h. mit Dipolstreuung können nur totalsymmetrische Moden angeregt werden [5].

Mit der Fourier-Transformation für die Coulomb-Wechselwirkung ergibt sich

$$\frac{1}{r_e(t)} = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d^2Q}{Q} e^{-i\vec{Q}\vec{X}} e^{-Qz} \quad (2.7)$$

wobei \vec{Q} und \vec{X} den Impuls- bzw. Ortsvektor parallel zur Oberfläche darstellen. Daraus erkennt man, dass das Wechselwirkungspotential mit e^{-Qz} senkrecht zur Oberfläche abfällt. Insbesondere für kleine \vec{Q} erstreckt sich das Potential weit ins Vakuum oberhalb der Metalloberfläche, d.h. das herannahende Elektron sieht vor allem diese Anteile des Wechselwirkungspotentials. Beim Durchlaufen des Potentials wird eine mögliche Streuung des Elektrons im Mittel bei einer Entfernung $\propto Q^{-1}$ stattfinden.

Nach Newns [3] ergibt sich daraus der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$dS = \gamma^2 \frac{4Q^2 v_z^2}{\left[(\omega_0 - \vec{Q}\vec{v}_\parallel)^2 + Q^2 v_z^2 \right]^2} d^2Q \quad (2.8)$$

wobei \vec{v} die Geschwindigkeit des Elektrons angibt.

Nimmt man der Einfachheit halber ein normal einfallendes Elektron an ($\vec{v}_{\parallel} = 0$), so erkennt man leicht, dass der Wirkungsquerschnitt einen Peak um $Q = \omega_0/v$ besitzt. Für $E_i = 4$ eV ($v \approx 1,2 \cdot 10^6$ m/s; $k_i \approx 1,0 \text{ \AA}^{-1}$) und $\hbar\omega_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$ (124 meV) ergibt sich $Q = 0,016 \text{ \AA}^{-1}$. Der übertragene Parallelimpuls beträgt also ungefähr 1,6 % von k_i bzw. 1 % eines reziproken Gittervektors von Ru(001). Der Winkel zum spekulär reflektierten Elektronenstrahl beträgt $\approx 0,9^\circ$.

Gleichung 2.8 kann auch in Abhängigkeit der Streuwinkel ausgedrückt werden

$$dS = 4\gamma^2 \frac{[(\vartheta_e \sin \theta_i - \vartheta \cos \theta_i \cos \psi)^2 + \vartheta^2 \sin^2 \psi] \vartheta d\vartheta d\psi}{\cos \theta_i k_i^2 (\vartheta^2 + \vartheta_e^2)^2} \quad (2.9)$$

mit dem charakteristischen Streuwinkel $\vartheta_e = \hbar\omega_0/2E_i$ und ψ dem Winkel zwischen k_f und der Streuebene. Die restlichen Bezeichnungen können aus Abbildung 2.2 entnommen werden.

Durch den Ausdruck im Nenner von Gleichung 2.9 ergibt sich, dass bei der Dipolstreuung die Elektronen in einen sehr begrenzten Winkelbereich nahe der spekulären Richtung gestreut werden („dipole lobe“). Der Bereich beschränkt sich ungefähr auf $\vartheta \leq \vartheta_e$, ist jedoch nicht symmetrisch bezüglich ϑ . Die maximale Streuintensität ergibt sich dabei in dem Teilbereich vom spekulären Strahl in Richtung der Oberflächennormale, während sich in Richtung der Oberfläche ein Knoten bei $\vartheta = \vartheta_e \tan \theta_i$ ergibt. Für charakteristische Werte von $E_i = 4$ eV und $\omega_0 \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$ (≈ 500 meV) ergibt sich $\vartheta_e \leq 6^\circ$.

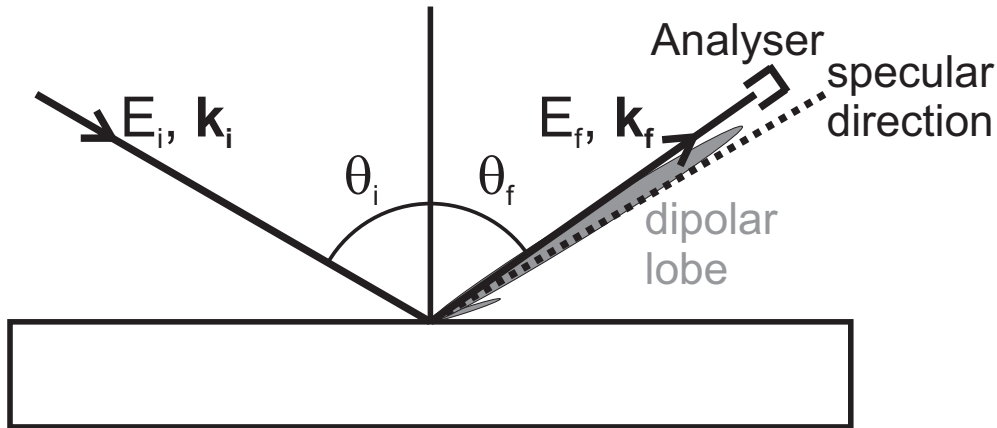


Abbildung 2.2: Schematische HREELS-Messanordnung: Elektronen mit Energie E_i und Impuls \vec{k}_i fallen unter einem Winkel θ_i auf die Probe ein. Der Analysator wird im Winkel θ_f angeordnet. Die spekuläre Richtung ist durch $\theta_i = \theta_f$ definiert. Der grau ausgefüllte Bereich ergibt die Polardarstellung für den differentiellen Wirkungsquerschnitt der Dipolstreuung.

Die Intensitäten von Dipolverlusten zwischen verschiedenen Spektren kann man nicht direkt miteinander vergleichen. Um die Reflektivität der Probe und die ak-

tuelle Durchlässigkeit (Performance) des Spektrometers heraus zu rechnen, muss man eine Normierung auf den elastischen Peak vornehmen, d.h. das Verhältnis $I_{inel.}/I_{elast.}$ bilden. Daraus lassen sich jedoch keine Bedeckungen bestimmen, obwohl der Wirkungsquerschnitt proportional zum Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche ist.³ Nach Ibach und Mills ist nämlich die Intensität des elastischen Peaks von der Ordnung der Adsorbatschicht abhängig (vgl. Kapitel 3.6.3 in Referenz [4]). Bei zunehmender Unordnung verbreitert sich die Winkelverteilung der elastisch gestreuten Elektronen. Das Spektrometer besitzt allerdings nur einen begrenzten Akzeptanzwinkel, so dass nicht die gesamte elastische Intensität aufgefangen werden kann. Entsprechend scheint die Intensität eines Verlustpeaks relativ zum elastischen Peak bei zunehmender Unordnung anzusteigen.⁴ Da Unordnung und Anzahl der Adsorbataatome nicht in eindeutiger Weise zusammenhängen, kann die Bedeckung nicht aus der Intensität bestimmt werden.

Die wichtigsten Ergebnisse für die Dipolstreuung lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Streuung erfolgt in einen sehr begrenzten Winkelbereich nahe der spekularen Richtung, d.h. es wird nur ein kleiner Impuls übertragen.
- Auf Metallen werden nur Moden mit einem dynamischen Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche angeregt.
- Es werden nur totalsymmetrische Moden angeregt.

2.1.2 Stossstreuung

Bei der Stossstreuung wechselwirken die Elektronen direkt mit dem Atompotential der Oberflächenatome. Dadurch erhält man eine völlig andere Streucharakteristik als bei der Dipolstreuung. Durch den direkten Stoss mit einem Atom ergibt sich ein großer Impulsübertrag auf das Elektron und die Streuintensität zeigt eine ausge dehnte Winkelverteilung. Der geringe Akzeptanzwinkels des Analysators führt dazu,

³Die Auswirkungen von Bilddipol und Depolarisationseffekten (vgl. z.B. dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Kapitel 6) auf das Dipolmoment müssen dabei berücksichtigt werden.

⁴In der Praxis wird die Optik des Spektrometers auf den elastisch reflektierten Strahl und somit in spekulare Richtung optimiert. Erfolgt durch zunehmende Unordnung eine Verbreiterung der Peaks, so hat dies auf Grund des begrenzten Akzeptanzwinkels des Spektrometers direkt eine Intensitätsabnahme des elastischen Peaks zur Folge. Da die Richtung der maximalen Intensität von Verlustpeaks jedoch etwas von der spekularen Richtung abweicht (vgl. Abb. 2.2) - d.h. man misst in der Flanke des Peaks - führt eine Verbreiterung eines inelastischen Peaks nicht unmittelbar zu einer gemessenen Intensitätsabnahme.

dass einerseits vom Spektrometer nur ein geringer Teil dieser Streuintensität aufgefangen wird, jedoch andererseits Elektronen mit einem definierten Impulsübertrag parallel zur Oberfläche ausgewählt werden können.

Bei Messungen in spiegelnder Richtung sind die Intensitäten der Stossstreuung oft zu gering, um sich vom Rauschen des elastischen (oder inelastisch dipolgestreuten) Untergrunds abzuheben. Ibach und Mills [4] führen eine Abschätzung für ein Spektrometer durch, das einen Akzeptanzwinkel von 1° (halber Öffnungswinkel) besitzt: Durch die Stossstreuung werden 10^{-7} aller Elektronen in das Spektrometer gestreut, während bei einer starken, dipolerlaubten Mode 10^{-5} aller Elektronen in den dipolaren Winkelbereich gestreut werden (bei einer geringen Elektronenenergie von ca. 5 eV). Nahe am spekularen Strahl ist also der Wirkungsquerschnitt für die Stossstreuung um ungefähr 2 Größenordnungen niedriger als für die Dipolstreuung. Deshalb werden die Verluste, die auf Stossstreuung zurückzuführen sind, am besten in nicht-spiegelnder Richtung („off-specular“) detektiert. Bei Messung sowohl in spiegelnder als auch in nicht-spiegelnder Richtung ist also eine Unterscheidung in dipolerlaubte (totalsymmetrische) und dipolverbotene Moden möglich: Während die dipolerlaubten Moden in spiegelnder Richtung eine um mehrere Größenordnungen höhere Intensität zeigen, ergibt sich für die dipolverbotenen Moden in beiden Anordnungen nur eine vergleichsweise geringe Variation der Intensität (ungefähr innerhalb einer Größenordnung).

Eine theoretische Beschreibung der Stossstreuung ist schwierig. Da es sich um eine kurzreichweitige Wechselwirkung handelt, muss von einem mikroskopischen Ansatz ausgegangen werden. Für ein bestimmtes Vibrationsquant, das durch den Impulsübertrag \vec{Q} parallel zur Oberfläche und den Index α gekennzeichnet wird, geben Ibach und Mills [4] als Wirkungsquerschnitt pro Raumwinkelelement $d\Omega$ an

$$\frac{dS_\alpha(\vec{k}_i, \vec{k}_f)}{d\Omega} = \frac{mE_i \cos^2 \theta_f}{2\pi^2 \hbar^2 \cos \theta_i} |M(\vec{k}_i, \vec{k}_f; \vec{Q}\alpha)|^2 \quad (2.10)$$

Dabei beschreibt das Matrixelement die Erzeugung eines zusätzlichen Schwingungsquants der betrachteten Mode

$$M(\vec{k}_i, \vec{k}_f; \vec{Q}\alpha) = \langle n_{\vec{Q}\alpha} + 1 | f(\vec{k}_i, \vec{k}_f; \{\vec{R}\}) | n_{\vec{Q}\alpha} \rangle \propto \frac{\partial f}{\partial q_{\vec{Q}\alpha}} \quad (2.11)$$

Hierin ist $f(\vec{k}_i, \vec{k}_f; \vec{R})$ die Streuamplitude, die die Streuung eines Elektrons an der Oberfläche beschreibt. Sie hängt sowohl vom Impuls des Elektrons vor und nach dem Stoss, als auch von den Atompositionen $\{\vec{R}\}$ ab. $q_{\vec{Q}\alpha}$ ist die Normalkoordinate der betrachteten Mode. Die Ableitung der Streuamplitude kann geschrieben werden als

$$\frac{\partial f}{\partial q_{\vec{Q}\alpha}} = \langle \vec{k}_f | \frac{\partial V(\{\vec{R}\})}{\partial q_{\vec{Q}\alpha}} | \vec{k}_i \rangle \quad (2.12)$$

mit dem Potential $V(\{\vec{R}\})$, das von den Atompositionen abhängt.

Der Wirkungsquerschnitt $dS/d\Omega$ variiert sehr stark mit der Energie des einlaufenden Elektrons. Dies entspricht dem Verhalten wie man es von LEED-Experimenten für elastisch gestreute Elektronen kennt. Jedoch zeigt die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Elektronenenergie für inelastisch und elastisch gestreute Elektronen einen völlig unterschiedlichen Verlauf. Die Intensität der Verlustpeaks bei Stossstreuung ist also unabhängig von der Intensität des elastischen Peaks, während sich bei Dipolstreuung die Intensitäten von Verlustpeak und elastisch gestreutem Peak proportional zueinander verhalten.

Die Zeitumkehr-Invarianz bedingt einige Auswahlregeln für die Stossstreuung. Diese lassen sich aus Gleichung 2.12 ableiten unter der Voraussetzung, dass $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_s|$ (d.h. $E_f = E_i$) ist, was für $E_i \gg \hbar\omega$ gut erfüllt ist.⁵ Wählt man die Einfallsebene als xz-Ebene so gilt:

- Ist die yz-Ebene eine Spiegelebene, so verschwindet die Intensität entlang der spekularen Richtung für Schwingungsmoden die antisymmetrisch bezüglich Spiegelung an der yz-Ebene sind.
- Ist die z-Achse eine C_2 -Achse, so verschwindet die Intensität entlang der spekularen Richtung für Schwingungsmoden die antisymmetrisch bezüglich Rotation um die z-Achse sind.
- Ist die xz-Ebene eine Spiegelebene, so verschwindet die Intensität in der kompletten Streuebene (xz-Ebene) für Schwingungsmoden die antisymmetrisch bezüglich Spiegelung an der xz-Ebene sind. (Diese Auswahlregel setzt weder Zeitumkehr-Invarianz noch $E_f \cong E_i$ voraus.)

2.1.3 Negative Ionenresonanz

Bei der negativen Ionenresonanz wird das auftreffende Elektron kurzzeitig in einem unbesetzten Orbital eines Oberflächenatoms eingefangen. Nach einer Lebensdauer von 10^{-15} bis 10^{-10} s wird das Elektron wieder emittiert.⁶ In einem einfachen Bild hat das Elektron dabei mehrere Umrundungen des Atoms gemacht und vergessen aus welcher Richtung es gekommen ist. Die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen

⁵Um einen genügend großen Impulsübertrag zu erzeugen, werden zur Anregung von Stossstreuung meist Elektronenenergien von 100 eV und mehr gewählt (vgl. Abb. 3.6). Typische Verlustenergien liegen dagegen bei ca. 100 meV (800 cm^{-1}), also 1/1000 von E_i .

⁶Durch die Bindung des Adsorbats an die Oberfläche ergeben sich zusätzliche Zerfallskanäle für den Resonanzzustand gegenüber der Gasphase. Dies führt zu einer kürzeren Lebensdauer bzw. Verbreiterung der Resonanz.

ist deshalb charakteristisch für die Wellenfunktion der Resonanz. Der Wirkungsquerschnitt hängt sehr stark vom Einfallswinkel und der Primärenergie der Elektronen ab. Bei diesem Streumechanismus ist zudem die Anregung von Obertönen sehr viel wahrscheinlicher als für Dipol- oder Stossstreuung.

Die negative Ionenresonanz spielt in dieser Arbeit keine Rolle. Deshalb sei für eine detailliertere Beschreibung auf einen Übersichtsartikel von Palmer und Rous verwiesen [6].

2.2 Thermische Desorption

Adsorbateilchen können durch elektronische oder vibratorische Anregung zur Desorption gebracht werden. Heizt man eine Probe auf, so desorbieren Adsorbateilchen via Anregung durch Substratphononen von der Oberfläche. Führt man die Temperaturerhöhung in kontrollierter Weise durch und zeichnet die Anzahl der desorbierenden Teilchen auf (z.B. mit einem Massenspektrometer), so spricht man von thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS, thermal desorption spectroscopy) oder temperaturprogrammierter Desorption (TPD, temperature programmed desorption). Die Rate r der desorbierenden Teilchen wird dabei durch die phänomenologische Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben (z.B. [7, 8])

$$r = -\frac{dn}{dt} = n^m \nu_0 e^{\frac{-E_0}{k_B T}} \quad (2.13)$$

ν_0 kann man anschaulich als Frequenz deuten, mit der ein Teilchen versucht von der Oberfläche zu desorbieren und heißt Vorfaktor oder Präexponential. Der Exponentialterm gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Teilchen die Aktivierungsenergie E_0 überwindet. Liegt kein Maximum zwischen gebundenem und desorbierten Zustand des Teilchens, so entspricht die Aktivierungsenergie E_0 gleich der Bindungsenergie. k_B ist die Boltzmann-Konstante. Die Desorptionsrate hängt weiterhin von der Anzahl n der vorhandenen Teilchen (Bedeckung) ab. Der Exponent m gibt die Ordnung der Desorption an. Man unterscheidet dabei folgende Fälle:

- $m = 0$: r ist unabhängig von n , d.h. die Desorption erfolgt aus einem unerschöpflichen Reservoir. Dies beobachtet man z.B. bei der Desorption von Multilagen.
- $m = 1$: r ist direkt proportional zu n , d.h. bei einer bestimmten Temperatur hängt die Desorptionsrate linear von der Bedeckung ab. Dies wird z.B. bei der Desorption aus einer verdünnten Adsorbatschicht beobachtet, wenn die Teilchen nicht miteinander wechselwirken.

- $m = 2$: r hängt quadratisch von n ab. Dies gilt für die rekombinative Desorption, z.B. $O_{ad} + O_{ad} \rightarrow O_{2,gas}$. Exaktes $m = 2$ Verhalten wird nur für nicht miteinander wechselwirkende Teilchen beobachtet.

Hängen weder E_0 noch ν_0 von der Bedeckung ab, so ergeben sich bei linearem Temperaturanstieg typische Verläufe für die Spektren je nach Desorptionsordnung. Für $m = 0$ verschiebt das Desorptionsmaximum mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen und die Desorptionsrate fällt unmittelbar nach dem Maximum stark ab. Bei $m = 1$ bleibt die Temperatur für das Desorptionsmaximum bei Änderung der Bedeckung konstant. Dabei ist der Kurvenverlauf um das Maximum nicht symmetrisch. Bei $m = 2$ verschiebt das Desorptionsmaximum mit steigender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen und die Spektren sind symmetrisch um das Maximum.

Mathematisch erhält man für die Peaktemperatur T_P (für $m > 0$) bei konstantem E_0 und ν_0 aus der Differentiation von Gleichung 2.13 nach T folgendes

$$\frac{E_0}{k_B T_P^2} e^{\frac{E_0}{k_B T_P}} = \frac{\nu_0 m}{\beta} n^{m-1} \quad (2.14)$$

D.h. die Peaktemperatur hängt von der Heizrate β ab und ist proportional zur Bindungsenergie.

Eine einfache Möglichkeit, um die Bindungsenergie zu bestimmen, ergibt sich aus der Arrhenius-Auftragung und wird von Habenschaden und Küppers beschrieben [9]. Man bildet den Logarithmus von Gleichung 2.13 und differenziert nach $1/T$

$$\frac{d \ln r}{d(1/T)} = -\frac{E_0}{k_B} + \frac{d \ln \nu_0}{d(1/T)} + m \frac{\ln n}{d(1/T)} \quad (2.15)$$

Dieses Ergebnis gilt auch für variables E_0 und ν_0 , d.h. auch für den Fall, dass beide Größen von der Bedeckung n abhängen. Trägt man also den Logarithmus der Desorptionsrate gegen $1/T$ auf (Arrhenius-Plot), so ergibt sich eine Gerade mit Steigung $-E_0/k_B$ solange die Abhängigkeit von $\ln \nu_0$ und $\ln n$ von der Temperatur vernachlässigt werden kann. Diese Voraussetzung ist bei Desorptionsbeginn hinreichend gut erfüllt, d.h. ungefähr für den Bereich des Spektrums in dem die ersten 5 % der Startbedeckung desorbieren.

Eine ausführliche Beschreibung weiterer Methoden zur Untersuchung der Desorption findet sich z.B. bei H. Schlichting [10].

2.3 Austrittsarbeit

Unter der Austrittsarbeit versteht man die Energie, die aufgebracht werden muss, um ein Elektron aus dem Inneren eines Kristalls herauszulösen und als freies Elektron

ins Vakuum zu bringen. Sie ergibt sich also aus dem Unterschied von Vakuumniveau und Fermienergie. Bei Metallen wird dies im Wesentlichen durch das Dipolfeld an der Oberfläche bestimmt. Durch die fest vorgegebene Position endet die Anordnung der positiven Atomrümpfe abrupt an der Oberfläche, während sich die Valenzelektronenwolke wegen der Delokalisierung der Elektronen wenige Ångström ins Vakuum erstreckt. Die entstehende Dipolschicht muss von dem Elektron auf dem Weg vom Kristallinneren ins Vakuum durchlaufen werden.

Bei Adsorption wird Ladung vom Substrat aufs Adsorbat übertragen oder umgekehrt. Dadurch entstehen zusätzliche Dipole, deren Felder auf die emittierten Elektronen wirken und somit die Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ verändern. Besonders große Effekte treten bei Adsorption von Molekülen mit statischem Dipolmoment in der Gasphase oder Atomen mit hoher bzw. niedriger Elektronenaffinität (Halogene, Alkalimetalle) auf. Jedoch kann auch bei Adsorption von Molekülen ohne statisches Dipolmoment in der Gasphase ein solches durch Molekülverzerrung oder Polarisierung der Oberfläche induziert werden.

In einem einfachen Modell kann der Dipol-Beitrag einer Adsorbatschicht als Plattenkondensator beschrieben werden, den die emittierten Elektronen durchlaufen müssen. Für die Änderung der Austrittsarbeit ergibt sich dann

$$e\Delta\Phi = -eEd \quad (2.16)$$

wobei d der Plattenabstand bzw. der Abstand der Ladungen in den adsorbierten Dipolen ist und E das elektrische Feld

$$E = \frac{q}{\epsilon_0} n \quad (2.17)$$

das sich aus der Ladung q pro Dipol und der Teilchendichte n ergibt. Insgesamt erhält man daraus

$$\Delta\Phi = -\frac{n}{\epsilon_0} p \quad (2.18)$$

wobei $p = qd$ das Dipolmoment pro Teilchen ist.

Dieser einfache Zusammenhang von $\Delta\Phi$ und molekularem (atomarem) Dipolmoment p gilt nur für voneinander unabhängige Adsorbate. Im Allgemeinen wird das elektrische Feld am Ort eines speziellen Dipols durch das Feld der umgebenden Dipole beeinflusst. Die dabei auftretende Depolarisation kann dann durch ein effektives elektrisches Feld beschrieben werden. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit ist jedoch der phänomenologische Ansatz, der zu Gleichung 2.18 führt, ausreichend. Weitere Ausführungen finden sich beispielsweise bei Hölzl und Schulte [11]. Der hier verwendete Schwingkondensator wurde bereits von Jakob [12] bzw. Rauscher [13] beschrieben und ist ein Nachbau der Apparatur von Engelhardt et al. [14].

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Allgemeiner Versuchsaufbau

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Ultrahochvakuum-Apparatur (UHV-Apparatur) aufgebaut. Sie besteht aus zwei übereinander angeordneten Kammern, die durch ein Plattenventil vakuumtechnisch voneinander getrennt werden können. In der unteren Kammer befindet sich das hochauflösende Elektronen-Energie-Verlust-Spektrometer (HREEL-Spektrometer), das als hauptsächliche Untersuchungsmethode an dieser Apparatur eingesetzt wird. Durch die Unterbringung in einer separaten Kammer wird das Spektrometer vor Verunreinigungen geschützt, die während der Probenpräparation auftreten können. Durch Adsorption an den Wänden des HREEL-Spektrometers verändert sich nämlich die Austrittsarbeit - und damit die Potentiale der verschiedenen elektronenoptischen Komponenten. Ein weiterer Vorteil der Aufteilung in 2 Kammern besteht darin, dass bei einem Probenwechsel nur die Präparationskammer belüftet werden muss, während die HREELS-Kammer unter UHV-Bedingungen bleiben kann und somit das Spektrometer auch in diesem Fall vor Verunreinigungen geschützt wird.

Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen Photos der gesamten Apparatur von gegenüberliegenden Seiten. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die wesentlichen Komponenten gegeben.

Unten in Abbildung 3.1 erkennt man den HREELS-Flansch, an dem das HREEL-Spektrometer befestigt ist. Ungefähr im Zentrum des Flansches befindet sich die mechanische Durchführung, um den Analysator zu drehen. Die elektrischen Durchführungen sind außen am Flansch angeordnet.

Der Manipulatoraufbau besteht aus Manipulatorflansch, Drehflansch, Manipulatortisch und Faltenbalg. Am Manipulatorflansch sind sowohl das Probenrohr als auch sämtliche elektrischen Durchführungen für Probenpotential, Probenheizung und Thermoelement befestigt. Mit Hilfe des „kleinen“, zentrischen Drehflansches

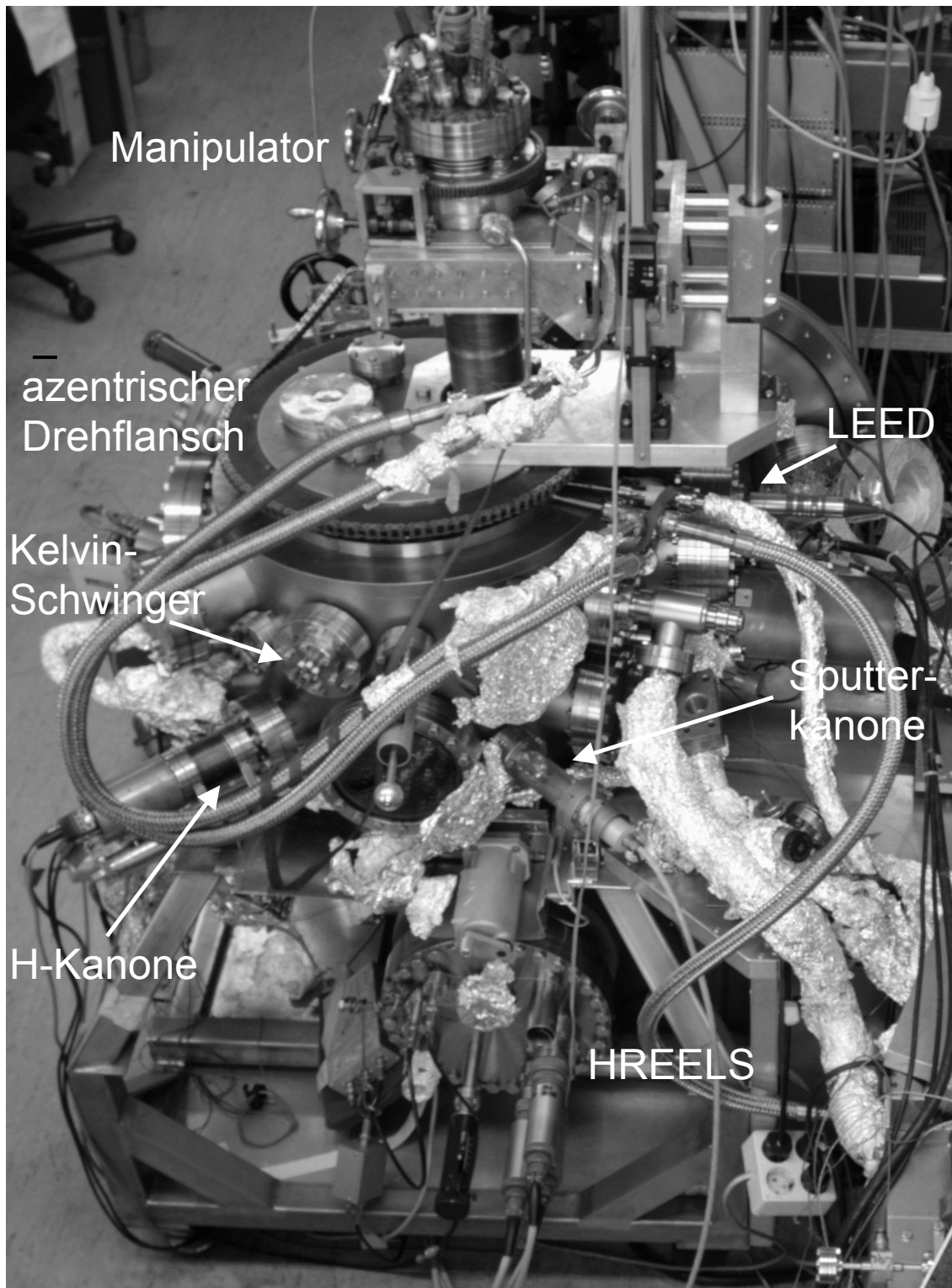


Abbildung 3.1: Ansicht der Apparatur von der HREELS-Seite.

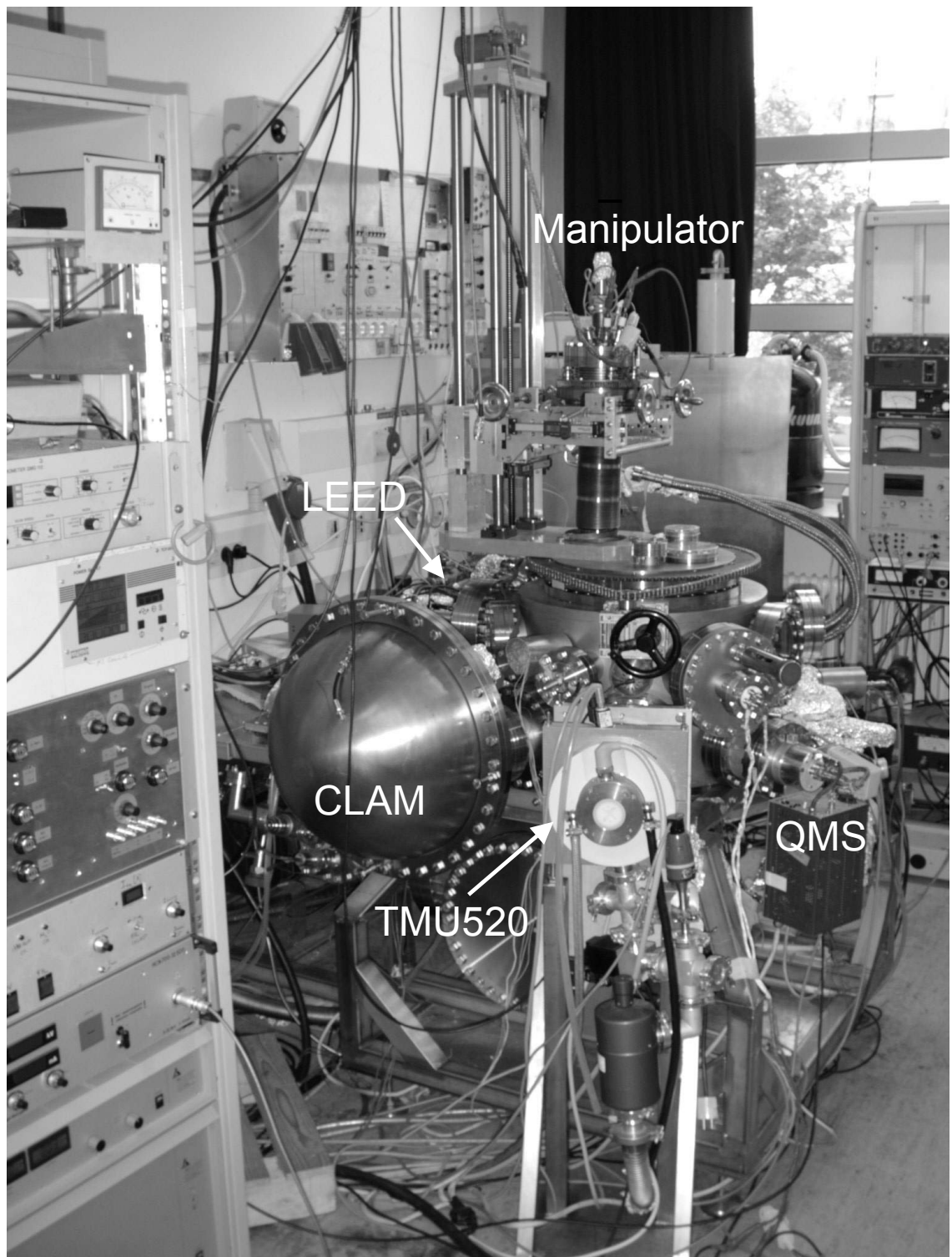


Abbildung 3.2: Ansicht der Apparatur von der CLAM-Seite.

kann die Probe um die eigene Achse gedreht werden. Eine Winkelskala mit Nonius erlaubt die Bestimmung des Drehwinkels auf $0,1^\circ$. Durch Verschieben des Manipulatortisches kann die Probe in x-, y- und z-Richtung bewegt werden. Die maximal mögliche Verschiebung in z-Richtung (nach oben und unten, d.h. senkrecht zum Kammerdeckel) wird durch den maximalen Hub des Faltenbalgs auf 550 mm begrenzt. Zum Positionieren vor den verschiedenen Untersuchungsmethoden, die auf unterschiedlichen Ebenen angeordnet sind, ist jedoch bereits eine Verschiebung von 500 mm ausreichend.¹ Die maximal mögliche Verschiebung in x- und y-Richtung liegt bei ca. $\pm 11,5$ mm.² Über 3 Einbaumessschieber (Digital Scale Unit, Mitutoyo) konnte die Probenposition auf 0,03 mm (x- und y-Richtung) bzw. 0,06 mm (z-Richtung) Genauigkeit bestimmt werden.

Der komplette Manipulatoraufbau ist azentrisch auf einem „großen“ Drehflansch montiert. Die Probe bewegt sich dadurch auf einem Kreis von 200 mm Durchmesser, so dass die einzelnen Untersuchungsmethoden auf einem größeren Umfang angeordnet werden können.

In die Präparationskammer ist ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) (Balzers, QMG 112) eingebaut. Es dient zur Aufnahme von TPD-Spektren und zur Analyse des Restgases. Das QMS ist mit einer Feulnerkappe [15] versehen. Diese besteht aus einer Glaskappe mit einer Öffnung von ca. 6 mm Durchmesser, d.h. kleiner als der Probendurchmesser von ca. 8 mm. Der Abstand zwischen Probe und Feulnerkappe wird kapazitiv gemessen. Dazu wurde die Feulnerkappe um die Öffnung herum mit Gold bedampft. Dies wird als die eine Elektrode der kapazitiven Abstandsmessung verwendet, die zweite besteht in der Probe selbst.

Zur Beugung langsamer Elektronen (LEED, Low Energy Electron Diffraction) steht eine LEED-Optik (Varian, Model 981-0127) zur Verfügung. Messungen der Austrittsarbeit können mit Hilfe einer Kelvin-Sonde (Kelvin-Schwinger) (Eigenbau, [14]) vorgenommen werden. Eine ausführlichere Beschreibung von QMS, LEED-Optik und Kelvin-Schwinger findet sich in den Arbeiten von P. Jakob [12] und H. Rauscher [13].

Zusätzlich enthält die Apparatur eine Röntgenröhre (VG Microtech, XR3 E2) und einen hemisphärischen Elektronenanalysator (VG Microtech, CLAM 4) für XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgenphotoemissionsspektroskopie).

Zur Probenreinigung steht eine Sputterkanone (Omicron, Sputter Ion Source ISE 10) in der Präparationskammer zur Verfügung.

¹Die tiefste Position wird durch das HREELS gegeben und die oberste durch den Kelvinschwinger.

²Dieser Wert ergibt sich aus der Differenz zwischen 40 mm Aussendurchmesser des Probenstützrohres und 63 mm Innendurchmesser des CF63-Flansches des Kammerdeckels.

3.2 Dosiersysteme und Dosiervorgang

Um Gase definiert in die Kammer einlassen zu können, stehen drei Dosiervorrichtungen zur Verfügung (s. auch Anhang A):

1. Dosiernadel, d.h. ein dünnes Edelstahlrohr (Länge ca. 150 mm, Innendurchmesser 2 mm) - vorzugsweise zum Dosieren via Hintergrunddruck.
2. Mikrodusche, d.h. eine Mikrokapillarmatrix (channelplate) mit Poren von 1 mm Länge und 10 μm Durchmesser. Durch das direkte, gerichtete Dosieren auf die Probe kommt man mit einem geringen Gaseinlass aus und die Adsorption auf den restlichen Bauteilen wird so niedrig wie möglich gehalten. So ist z.B. für die Adsorption ähnlicher Mengen von Ammoniak ungefähr eine 100 mal niedrigere Dosis notwendig als bei Adsorption via Hintergrunddruck. Eine ausführlichere Beschreibung der Mikrodusche gibt P. Jakob [12].
3. H-Kanone (Aufbau siehe [16]): Sie wird insbesondere zum Dosieren von H auf Silizium verwendet (s. [17]).

Der Gaseinlass via den verschiedenen Dosiervorrichtungen geschieht durch Betätigen der vorgeschalteten Ventile. Dabei sitzt vor der Mikrokapillare ein manuelles Feinregulierventil (Varian, 951-5106) und vor der Mikrodusche und der H-Kanone jeweils ein pneumatisch steuerbares Ventil (NUPRO, SS-4BK-TH3-1C). Dadurch ist es möglich den Gasfluss über eine reproduzierbare Zeitdauer einzustellen. Zwischen Dosiergasen und Dosiersystem befinden sich Feinregulierventile (Varian, 951-5106). Die Druckmessung im Gasdosiersystem erfolgt durch ein Ionisationsmanometer und ein Baratron (MKS, 315BD-00001).

Beim Dosiervorgang selbst wurde zunächst mit Hilfe des Baratrons ein bestimmter Druck des Dosiergases in der Leitung des Dosiersystems eingestellt. Anschließend wurde beim Dosieren via Mikrodusche das pneumatische Ventil zwischen Dosierleitung und Präparationskammer für eine bestimmte Zeit geöffnet. Durch Einstellen des Druckes in der Dosierleitung und Wahl der Dosierzeit (bei gegebenem Volumen der Dosierleitung) wurden der Probe reproduzierbare Gasmengen angeboten, solange die gleiche Probenposition eingehalten wurde.

Beim Dosieren via Dosiernadel wurde ein vorgegebener Druck in der Kammer für eine bestimmte Zeit manuell eingeregelt. Hierbei war die Probenposition von geringerer Bedeutung (Dosieren via Hintergrunddruck).

3.3 HREEL-Spektrometer

Das Herzstück der kompletten Anlage ist das HREEL-Spektrometer Delta 0.5 der Firma VSI wie es in den Abbildungen 3.3 und 3.4 dargestellt ist. Dieses beruht auf einer Entwicklung von H. Ibach. Das Vorgängermodell wird ausführlich in Referenz [1] beschrieben. Das Delta 0.5 besteht aus 2 Monochromatoren und (im Unterschied zum Vorgängermodell aus nur) einem Analysator. Zudem besitzen die zylindrischen Monochromatoren im Unterschied zum Vorgängermodell auch in vertikaler Richtung gekrümmte Seitenwände.

Zum Schutz vor magnetischen Störfeldern wurde der Bereich der UHV-Kammer direkt um das HREELS mit dem μ -Metall ConeticTM ausgekleidet. Außerdem wurde die Apparatur an der Stelle des Labors mit den geringsten magnetischen Störfeldern aufgestellt.

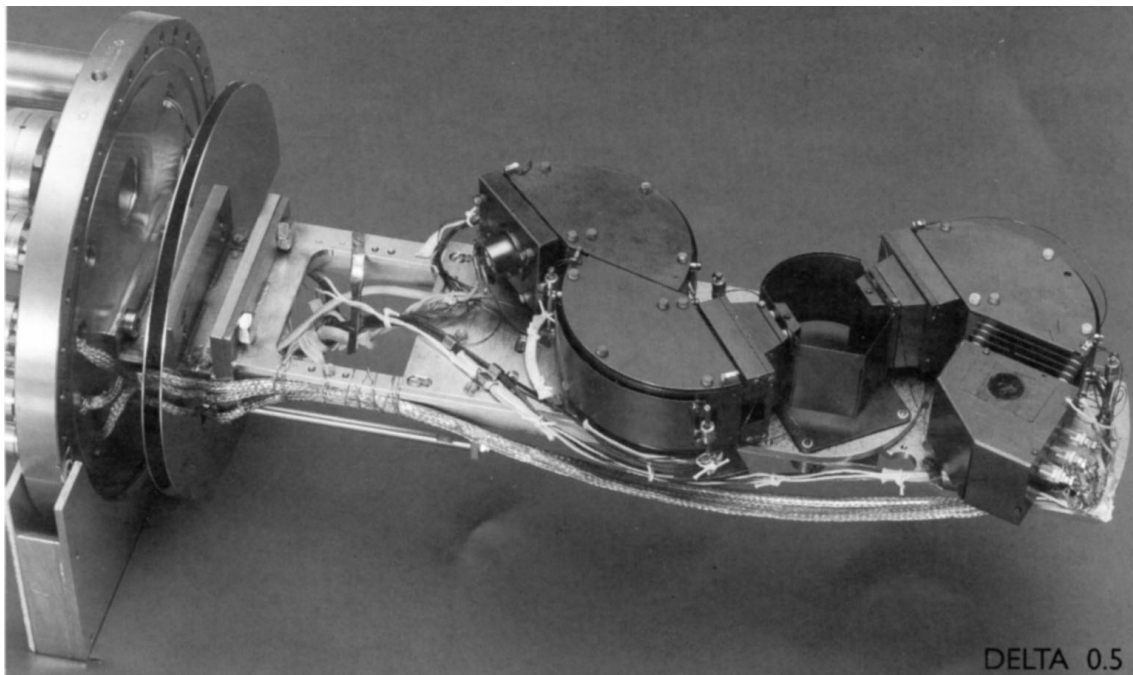


Abbildung 3.3: Photo des DELTA 0.5 Spektrometers: Links erkennt man den Befestigungsflansch. Auf der Montierplatte befinden sich von links nach rechts: Elektronenquelle, Vormonochromator, Hauptmonochromator, Streukammer mit Linsensystem, Analysator und Channeltron.

Bei Oberflächenuntersuchungen wird der Elektronenstrahl an einer Probenoberfläche gestreut. Dazu kann der Analysator in einem Bereich von ca. -10° bis $+65^\circ$ um den „geraden Durchschuss“, d.h. die Richtung des einfallenden Strahls, gedreht werden. Die entsprechende Messanordnung ist in Abbildung 3.5 skizziert. Falls $\theta_i = \theta_f$ gilt, spricht man von spekulärer (spiegelnder) Anordnung, andernfalls von nicht-

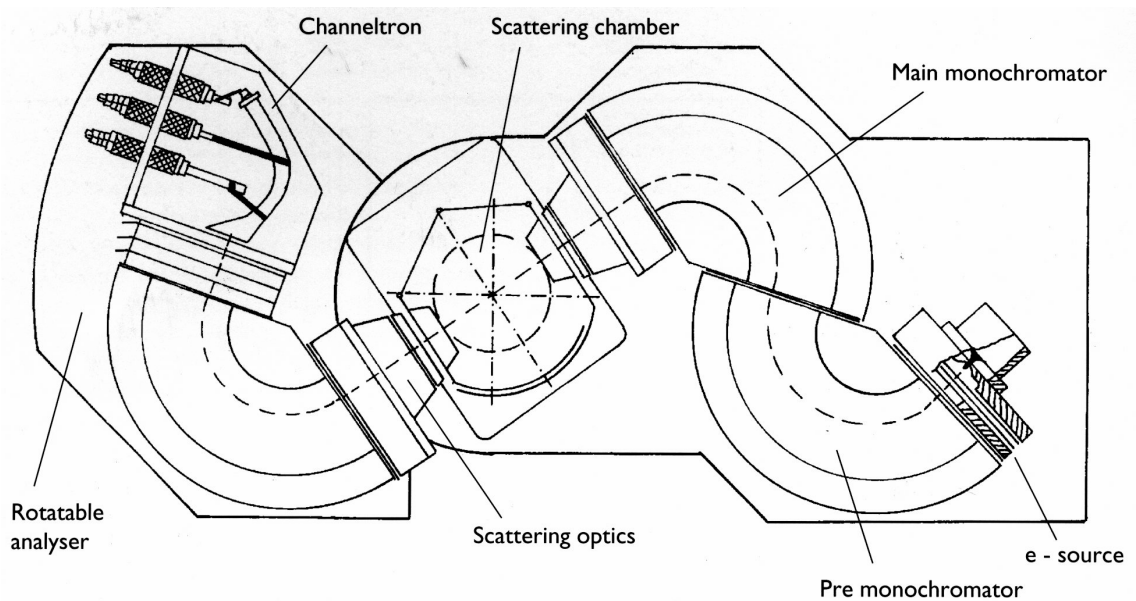


Abbildung 3.4: Technische Zeichnung des DELTA 0.5: Gesamtlänge 480 mm, Probenposition bei 330 mm, Gesamtdrehwinkel des Analysators 78° , Ausmaße der Streukammer: 45 x 70 mm.

spekularer Anordnung.

Die beste erreichte Auflösung mit diesem Spektrometer an einer Adsorbatschicht liegt bei 0,78 meV ($6,3 \text{ cm}^{-1}$) (vgl. Anhang B). Da für die vorgenommenen Untersuchungen jedoch auch eine geringere Auflösung ausreichte, wurden die spekularen Spektren i.a. mit einer Auflösung von 1 bis 1,5 meV (≈ 8 bis 12 cm^{-1}) aufgenommen, um ein höheres Signal zu erhalten (vgl. Abbildung B.1).

In der nicht-spekularen Anordnung wird ein Impuls parallel zur Oberfläche k_{\parallel} übertragen. Mit Hilfe der Näherung $\hbar\omega \ll E_i$ (bzw. $E_f \approx E_i$) ergibt sich die Formel

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m_e E_i}}{\hbar} (\sin \theta_i - \sin \theta_f) \quad (3.1)$$

mit m_e Masse des Elektrons, E_i Primärenergie des Elektrons und θ_i bzw. θ_f Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkel des Elektrons auf die Probenoberfläche gemessen bezüglich der Oberflächennormalen. Von der spekularen Anordnung ausgehend erreicht man einen maximalen Impulsübertrag bei Drehen der Probe, da sich dann sowohl Einfallswinkel als auch Ausfallswinkel gleichzeitig ändern. Theoretisch ist der Impulsübertrag dabei bei einem Winkel von 90° zwischen Monochromator und Analysator am größten. Entsprechend den technischen Gegebenheiten wurde hier ein Winkel von 120° zwischen Monochromator und Analysator gewählt - dies entspricht ungefähr dem kleinst möglichen Winkel.

Abbildung 3.6 zeigt die Impulsüberträge in Abhängigkeit des Drehwinkels der Probe für verschiedene Primärenergien der Elektronen. Die maximal erreichbare Pri-

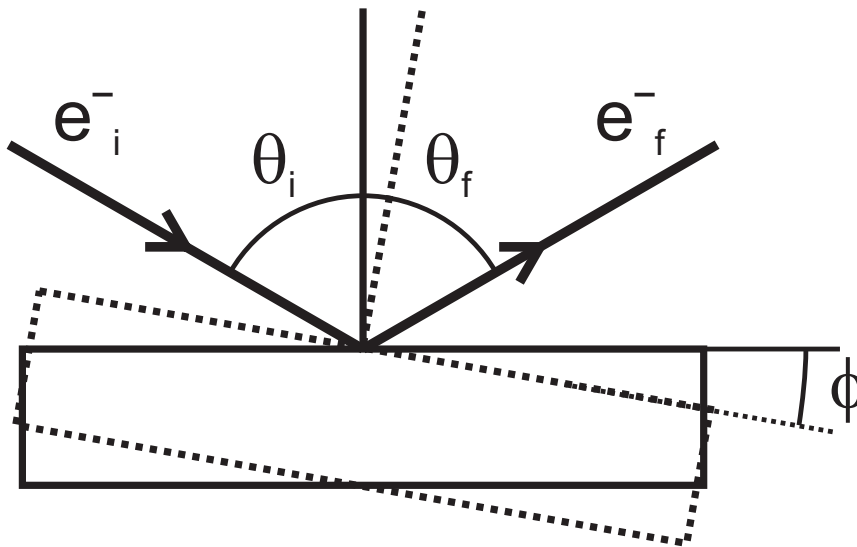


Abbildung 3.5: Der Elektronenstrahl fällt unter einem Winkel θ_i auf die Probe. Der Analysator wird im Winkel θ_f angeordnet. Falls $\theta_i = \theta_f$ gilt, spricht man von spekularer Anordnung ansonsten von nicht spekularer Anordnung. Bei den durchgeführten Experimenten wurde i.A. ein Winkel zwischen Monochromator und Analysator von $\theta_i + \theta_f = 120^\circ$ beibehalten und zur Messung der Phononendispersion die Probe um einen Winkel ϕ gedreht.

märenergie des Delta 0.5-Spektrometers liegt bei 255 eV. Zudem ist unten rechts die Oberflächen-Brillouin Zone (SBZ, Surface Brillouin Zone) der Ru(001)-Oberfläche eingezeichnet. Die Punkte \bar{M} (1. SBZ), \bar{K} und \bar{M} (2. SBZ) liegen 1,34, 1,55 bzw. 2,32 \AA^{-1} entfernt vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt des inversen Gitters. Diese Werte sind durch waagrechte gestrichelte Linien in Abbildung 3.6 gekennzeichnet. Theoretisch würde bei einem Winkel von 120° zwischen Monochromator und Analysator der maximale Impulsübertrag bei einem Drehwinkel $\phi = 30^\circ$ der Probe erreicht. Dann würden jedoch die einfallenden Elektronen exakt parallel zur Probenoberfläche fliegen; d.h. um zusätzliche Wechselwirkungen zwischen einfallendem Elektronenstrahl und der Oberfläche zu vermeiden, sollte ein maximaler Drehwinkel kleiner als 30° gewählt werden. Entsprechend wurde in Abbildung 3.6 ein „willkürlicher“ Wert von $22,5^\circ$ als maximaler Drehwinkel durch die senkrechte, gestrichelte Linie markiert.

Somit lassen sich einige Anforderungen an das Spektrometer aus Abbildung 3.6 ablesen. Um die 1. SBZ der Ru(001)-Oberfläche zu vermessen, müssen die Elektronen mindestens eine Primärenergie von 64 eV besitzen. Will man hingegen die Phononendispersion entlang der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung bis hin zum \bar{M} -Punkt der nächsten SBZ bestimmen, müssen die Elektronen mindestens eine Primärenergie von 144 eV besitzen.

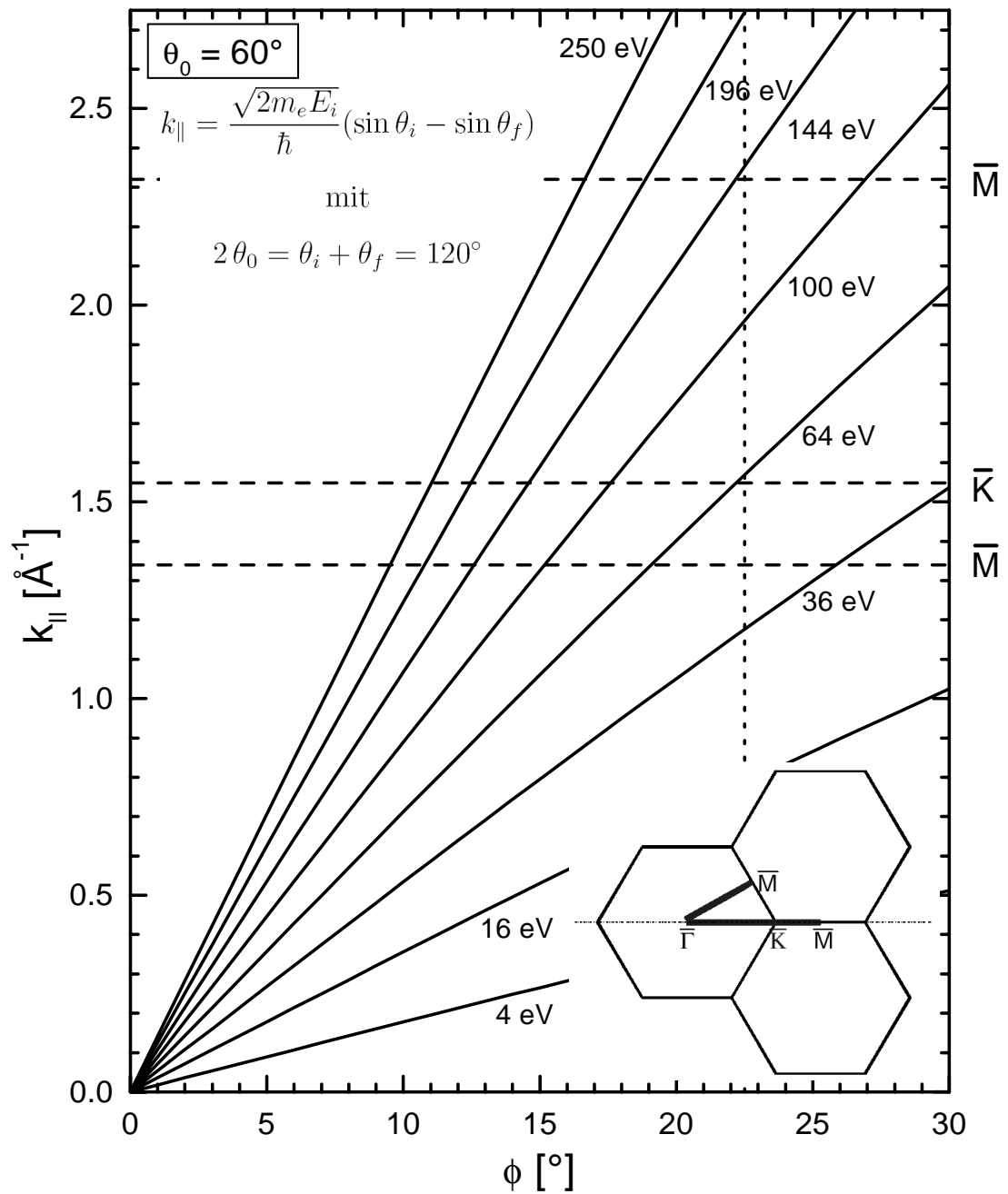


Abbildung 3.6: Impulsübertrag der Elektronen auf die Oberfläche für verschiedene Drehwinkel der Probe bei den angegebenen Primärenergien der Elektronen. Der Gesamtwinkel zwischen Monochromator und Analysator beträgt 120° .

3.4 Probenpräparation

3.4.1 Probeneinbau

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden alle an der (001)-Oberfläche eines Ru-Einkristalls (hcp-Struktur) mit 8 mm Durchmesser und ca. 2 mm Dicke vorgenommen. Beim Einbau der Probe gilt es mehrere Rahmenbedingungen zu beachten:

1. Die Probe muss elektrisch isoliert sein gegenüber dem Manipulator, um beliebige Potentiale anlegen zu können.
2. Die thermische Kopplung sollte einerseits eine möglichst gute Kühlung der Probe erlauben, um Experimente bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, und andererseits sollte sie ein Heizen der Probe auf 1570 K ermöglichen, um O₂ desorbieren zu können.

Aus diesen Gründen verbindet man die Probe durch Punktschweißen auf der Rückseite mit einem Ir-Draht (0,45×0,45 mm), der dann in einen U-förmigen Silberkörper geklemmt wird. Dieser wird seinerseits mittels einer Klemmvorrichtung an einer nach unten herausragenden Nase des Manipulators befestigt (vgl. Abb. 3.7). Zwischen Nase und dem U-förmigen Silberkörper liegen 2 Saphirplättchen (Fläche 20×20 mm, Dicke 1 mm), um zum einen eine thermische Kopplung und zum anderen eine elektrische Isolierung zum Manipulator zu erreichen. Die Abmessung des Ir-Drahts ist dabei so gewählt, dass einerseits noch eine annehmbare Kühlrate der Probe gegeben ist und andererseits die Probe auf 1570 K geheizt werden kann. Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Chromel-Alumel-Thermoelement (Ni₉₀Cr₁₀, Ni₉₅AlMn, Durchmesser je 0,125 mm), das mittels Punktschweißen auf der Probenrückseite befestigt wurde.

Zum Heizen der Probe wurden zwei verschiedene Methoden verwendet, nämlich Elektronenstoss- und Direktstromheizung. Für die Elektronenstossheizung wurden zwei W-Filamente an einer Konstruktion aus Mo- und Ta-Drähten so befestigt, dass sie einen Abstand von wenigen mm von der Probenrückseite hatten. Die Heizwirkung erfolgte dann zum einen durch Wärmestrahlung der beheizten Filamente auf die Probe und bei Anlegen einer Beschleunigungsspannung von ca. 1000 Volt an die Probe zudem durch Elektronenstoss. Durch den fehlenden Kontakt zwischen Probe und Heizelementen der Elektronenstossheizung werden elektromagnetische Einstrahlungen und ein zusätzlicher Wärmeeintrag auf die Probe vermieden. Allerdings kann bei TPD-Experimenten keine Hochspannung an die Probe angelegt werden, so dass die Probe nur durch Wärmestrahlung geheizt wird. Dadurch sind TPD-Spektren nur bis zu einer Temperatur von ca. 600 K möglich und eine gleichmäßige Heizrate ist schwieriger einzustellen als bei einer Direktstromheizung.

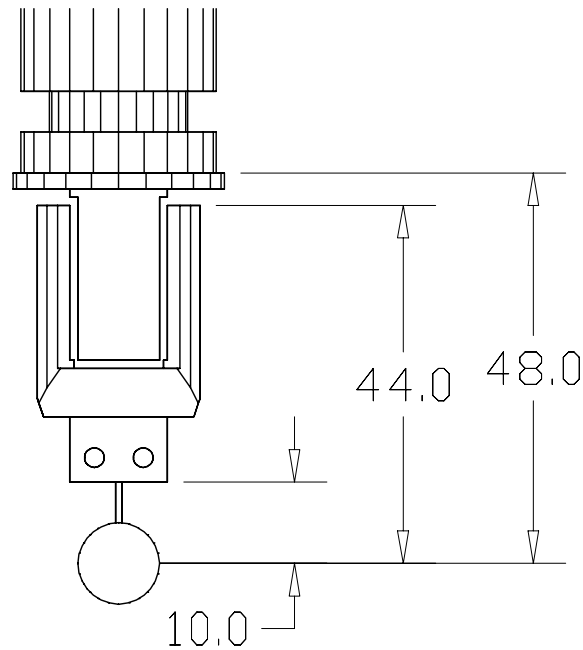


Abbildung 3.7: Frontansicht der Probe und ihrer Halterung: Von unten nach oben erkennt man Probe, Ir-Stab, U-förmigen Silberkörper und die nach unten herausragende Nase des Manipulators. Zwischen Nase und U-förmigen Silberkörper werden zur elektrischen Isolierung noch zwei Saphirplättchen eingeklemmt.

Im Falle der Direktstromheizung wurden zwei $W_{75}Re_{25}$ -Drähte ($\varnothing 0,5$ mm, Länge ca. 15 mm) seitlich links und rechts an die Probe punktgeschweißt. Die Zuleitung und Halterung war ansonsten ähnlich wie bei der Elektronenstossheizung.

3.4.2 Probenreinigung

Nach dem Probeneinbau wurde die Kammer abgepumpt und ausgeheizt. Der somit erreichte Basisdruck lag bei wenigen 10^{-10} mbar oder darunter.

Die Reinigung der Probe folgte der am Institut verwendeten Standardprozedur: Anfänglich vorhandene, starke Verunreinigungen werden zunächst durch Argonsputtern (Ionenenergie $U_{en} \approx 2,5$ kV, Ionenstrom auf die Probe $I_{Pr} \approx 1,4$ μ A) von der Oberfläche entfernt. Weitere, verbleibende Verunreinigungen - im Wesentlichen Kohlenstoff - können durch zyklisches Heizen bei gleichzeitigem Sauerstoffangebot wogoxidiert werden. Beginnend mit einem Sauerstoffdruck von $p_{O_2} \approx 2 \cdot 10^{-8}$ mbar (Probe vor der Mikrodusche) und zyklischem Heizen der Probe von ca. 500 auf 800 K, wurden zunächst die Kohlenstoffverunreinigungen auf bzw. nahe der Oberfläche wogoxidiert. Durch Ausdehnen der Temperaturzyklen auf 500 bis 1500 K (bei einem verringerten Druck von $p_{O_2} \approx 6 \cdot 10^{-9}$ mbar) konnten anschließend auch die tiefer im Kristallvolumen liegenden C-Verunreinigungen an die Oberfläche diffundieren und

dort wegoxidiert werden. Durch abschließendes Heizen der Probe auf 1570 K unter UHV-Bedingungen (d.h. ohne O_2 -Fluss) desorbiert der Sauerstoff wieder vollständig.

Die Sauberkeit der Oberfläche wurde mittels LEED, TPD, XPS oder HREELS überprüft. Kriterien waren dabei die Ausbildung der (1x1)-Struktur von Ru(001) im LEED-Bild, keine Desorption in den TPD-Spektren (insbesondere kein CO), sowie das Fehlen von Peaks (außer Ru) in den XP- bzw. HREEL-Spektren. Gegebenenfalls erfolgte eine komplette Wiederholung der Prozedur (Sputtern und O_2 -Zyklen) bis die Sauberkeit der Probenoberfläche gegeben war.

Kapitel 4

Niederenergetische Schwingungsmoden

4.1 Motivation und Stand der Wissenschaft

Die Ammoniak-Synthese gehört zu den Schlüsselprozessen in der chemischen Produktion. Vom Produktionsumfang her ist Ammoniak eines der fünf wichtigsten Produkte. Wegen dieser industriellen Bedeutung führt eine geringe Verbesserung der Effizienz des Synthese-Prozesses bereits zu einem großen ökonomischen Vorteil. Beim Synthese-Prozess werden Oberflächen von Übergangsmetallen als Katalysatoren eingesetzt - z.B. Eisen, d.h. der so genannte Haber-Bosch-Prozess. Wegen dieser enormen Wichtigkeit ist die Chemisorption von Ammoniak auf der Oberfläche von Übergangsmetallen eines der prototypischen Systeme der Oberflächenchemie für heterogene Katalyse [18, 19].

In den letzten Jahrzehnten wurde vorgeschlagen, dass auf Ru basierende Katalysatoren als nächste Generation in der Ammoniak-Synthese eingesetzt werden [20, 21]. Die Synthese auf Ru folgt dabei den gleichen Schritten wie auf Eisen: Nach der dissoziativen Adsorption von Stickstoff und Wasserstoff folgt eine schrittweise Addition zu NH , NH_2 und schließlich NH_3 (vgl. z.B. [22] und Referenzen darin).

Bisher wurden bereits einige Untersuchungen zum System NH_3 auf der dicht gepackten Ru(001)-Oberfläche durchgeführt [23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32]. Mit Hilfe von TDS-Experimenten unterschieden Benndorf und Madey [23] vier verschiedene Spezies von NH_3 , nämlich α_1 , α_2 , β und γ . α_1 und α_2 desorbieren ungefähr zwischen 150 und 350 K und bilden die Monolage. In diesem Bereich beobachteten Benndorf und Madey eine (2x2)-LEED-Struktur und aus Vergleichen mit Untersuchungen von NH_3 auf Pt(111) vermuteten sie ebenfalls eine Sättigungsbedeckung von 0,25 Monolagen für die $\alpha_1 + \alpha_2$ -Spezies von Ammoniak auf Ru(001). Diese Annahme - Sättigungsbedeckung der Monolage = 0,25 NH_3 -Moleküle pro Ru-Oberflächenatom

- wurde in vielen Untersuchungen übernommen. Die ESDIAD-Experimente (electron stimulated desorption ion angular distribution) von Benndorf und Madey ergaben, dass das NH_3 -Molekül über das N-Atom an die Oberfläche gebunden und die α_1 -Spezies senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, während die α_2 -Spezies gegen die Oberflächennormale verkippt ist. Die β -Spezies desorbiert in einem scharfen Peak bei 130 K und wird als Bilage (2. Lage) interpretiert. Der TDS-Peak der γ -Spezies (Multilage) tritt bei 115 K auf.

Parmeter et al. [24] untersuchten das System Ammoniak auf Ru(001) bereits eingehend mittels HREELS. Im Bereich der Monolage ergab sich für δ_S (symmetrische Biegeschwingung oder Regenschirmmode, umbrella mode) eine Frequenzverschiebung von 1160 auf 1070 cm^{-1} mit steigender Bedeckung. Parmeter et al. begründeten dies mit der zunehmenden Ladungsanhäufung auf der Oberfläche bei steigender Ammoniakbedeckung. Für die weiteren internen Moden ermittelten sie folgende Werte: ν_{as} (asymmetrische N-H Streckschwingung) 3370 cm^{-1} , ν_S (symmetrische N-H Streckschwingung) 3260 cm^{-1} und δ_{as} (asymmetrische Biegeschwingung) 1580 cm^{-1} . Bei den externen Moden ergaben sich Werte von 625 cm^{-1} für ρ (Rotationsmode, rocking mode) und 340 cm^{-1} für T_z (Ru- NH_3 Streckschwingung). Parmeter et al. nahmen auf Grund ihrer Ergebnisse an, dass Ammoniak auf Ru(001) auf on-top-Plätzen adsorbiert. Hingegen vermuteten Zhou et al. [25] an Hand ihrer HREELS-Untersuchungen, dass die α_1 -Spezies in dreifach koordinierten Plätzen adsorbiert und die α_2 -Spezies auf on-top-Plätzen.

Um die Frage des Adsorptionsplatzes zu klären, führten Neyman et al. [27] theoretische Berechnungen durch basierend auf der LCGTO-DF (linear combination of Gaussian-type orbitals-density functional) Cluster Methode. Dabei betrachteten sie 2 Typen von Ru_{13} -Clustern mit jeweils einem adsorbierten NH_3 -Molekül. Das Modell für on-top-Adsorption bestand aus 7 Ru-Atomen in der ersten Lage und 6 Ru-Atomen in der zweiten Lage mit dem NH_3 -Molekül über dem zentralen Ru-Atom der ersten Lage. Demgegenüber bestand das Modell für die Adsorption im dreifach koordinierten Platz aus 6 Ru-Atomen in der ersten und 7 Ru-Atomen in der zweiten Lage, wobei sich das NH_3 -Molekül sozusagen im hcp-Platz befand, d.h. über dem zentralen Ru-Atom der zweiten Lage. Die Bindungsenergie wurde in beiden Fällen mit Hilfe verschiedener Energie-Funktionale berechnet und zeigte jeweils eine Bevorzugung des on-top Platzes gegenüber dem dreifach koordinierten Platz. In Tabelle 4.1 werden die Ergebnisse von Neyman et al. für die berechneten Schwingungsfrequenzen wiedergegeben. Gegenüber Referenz [27] wurden sie um die Werte für deuteriertes Ammoniak ergänzt [33]. Während sich nach der Cluster-DF-Rechnung für δ_S und ν_S kaum Unterschiede zwischen den untersuchten Adsorptionsplätzen ergeben, weichen die Werte für die T_z -Mode um einen Faktor 2,45 voneinander ab (Werte

sind in Tabelle 4.1 unterstrichen). D.h. für eine eindeutige Aussage über den realen Adsorptionsplatz muss die Frequenz der T_z -Mode gemessen werden. Auf Grund der in früheren Untersuchungen erreichbaren experimentellen Auflösung war es jedoch weder Parmeter et al. [24] noch Zhou et al. [25] möglich, Energieverluste unterhalb von ungefähr 300 cm^{-1} zu messen. Durch die deutlich verbesserte Auflösung des hier verwendeten Spektrometers sollte hingegen eine endgültige Klärung des Adsorptionsplatzes - insbesondere bei niedrigen Bedeckungen (α_1 -Spezies) - möglich sein.

on-top	$T_z \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\delta_S \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu_S \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
NH ₃	<u>373</u>	1050	3287
ND ₃	341	805	2343
$\omega(\text{NH}_3)/\omega(\text{ND}_3)$	1,094	1,304	1,403
<hr/>			
hcp	$T_z \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\delta_S \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu_S \text{ [cm}^{-1}\text{]}$
NH ₃	<u>152</u>	1001	3298
ND ₃	141	755	2352
$\omega(\text{NH}_3)/\omega(\text{ND}_3)$	1,078	1,326	1,402

Tabelle 4.1: Mittels der LCGTO-DF Cluster Methode berechnete Schwingungsfrequenzen der dipolaktiven Moden von Ammoniak auf Ru(001) nach Neyman et al. [27] bzw. Staufer und Birkenheuer [33]

4.2 Ammoniak auf Ru(001)

4.2.1 TPD

Für die TPD-Experimente von Ammoniak auf Ru(001) wurden der Probe unterschiedliche Mengen von NH₃ via Mikrodusche angeboten. Die Heizrate bei den anschließenden Desorptionsmessungen lag bei $\beta = 1/2, 1$ oder 2 K/s im Unterschied zu $\beta = 6 \text{ K/s}$ bei Benndorf und Madey [23]; zudem ist das hier verwendete QMS mit einer Feulner-Kappe ausgestattet (s. Kapitel 3.1). Die gemessenen TPD-Spektren für $\beta = 2 \text{ K/s}$ sind in Abbildung 4.1 zusammengefasst und zeigen eine verbesserte Auflösung gegenüber Referenz [23].

In der Ausschnittsvergrößerung von Abbildung 4.1 erkennt man die Desorption der Monolage im Bereich von 150 bis 350 K. Bei niedrigen Bedeckungen erhält man nur Desorption aus der α_1 -Phase mit einem Peak bei ca. 330 K. Dieser Peak verschiebt mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen. Bei weiter stei-

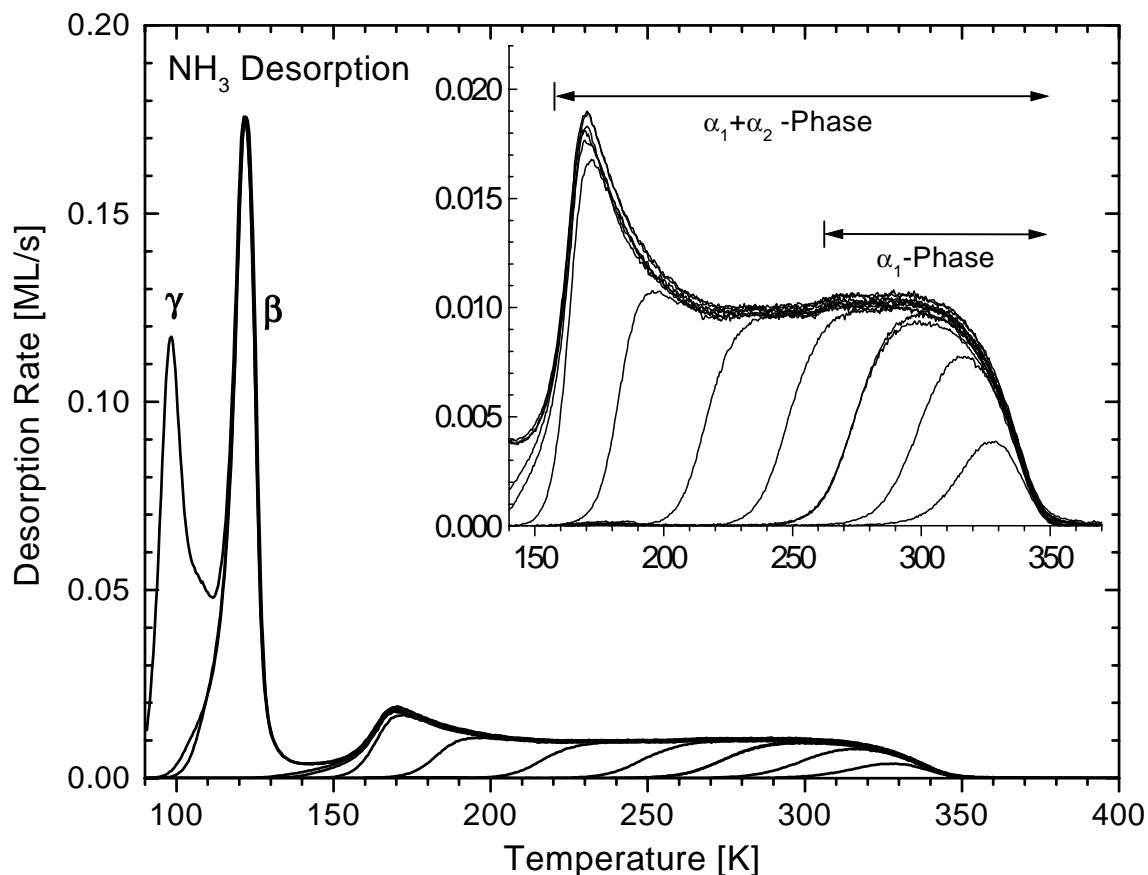


Abbildung 4.1: TPD-Spektren für verschiedene NH₃-Anfangsbedeckungen. Die Heizrate betrug $\beta = 2$ K/s. Der Bereich der Desorption aus der Monolage ist herausvergrößert.

gender Bedeckung bildet sich ein Bereich mit konstanter Desorptionsrate zwischen ca. 200 und 300 K. Bei vollständiger Monolagenbedeckung ergibt sich zunächst ein Desorptionspeak bei ca. 170 K, dann folgt der Bereich mit ungefähr konstanter Desorptionsrate zwischen 200 und 300 K, bis die Desorption bei ca. 350 K abgeschlossen ist. Der Übergang zwischen α_1 und α_2 -Phase verläuft fließend. Der breite Desorptionsbereich der Monolage lässt sich entsprechend Benndorf und Madey [23] durch die abstoßende Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den adsorbierten NH₃-Molekülen erklären.

Die Desorption aus der Bilage (β -Phase) und Multilage (γ -Phase) erfolgt in deutlich schärferen Peaks als aus der Monolage. Die Peakmaxima befinden sich bei 122 K (β) und ca. 100 K (γ) und liegen damit etwas niedriger als bei Benndorf und Madey [23], was möglicherweise auf die geringere Heizrate zurückzuführen ist.¹

¹Die gleichen TPD-Experimente an einer weiteren Anlage am Institut („WUPSSY“) lieferten die gleichen Ergebnisse. Somit wird eine fehlerhafte Temperaturkalibrierung an der HREELS-Anlage ausgeschlossen.

Durch die Auswertung der Flächen unterhalb der TPD-Spektren erhält man Aussagen über die Mengenverhältnisse der einzelnen Spezies zueinander. Entsprechend Abbildung 4.1 beträgt die Bedeckung der β -Phase ca. 88 % der Monolage ($\alpha_1 + \alpha_2$ -Phase). Innerhalb der Monolage gilt, dass bei ca. 235 K ungefähr die Hälfte der vollen Monolage desorbiert ist. In diesem Temperaturbereich liegt auch der Übergang von α_1 zu α_2 -Phase. Da dieser Übergang jedoch fließend ist, kann kein genaues Bedeckungsverhältnis von α_1 - zu α_2 -Phase angegeben werden.

Trägt man die erhaltenen TPD-Spektren als Arrhenius-Plot auf, d.h. $\ln(\text{Desorptionsrate})$ gegen $1/T$, so kann man aus der Anfangssteigung der Geraden die Desorptionsenergie ablesen. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Für die Auswertung wurde ein konstanter Vorfaktor von $10^{14,8} \text{ s}^{-1}$ angenommen. Es ist deutlich zu erkennen, wie die Bindungsenergie mit steigender Bedeckung abnimmt. Für niedrige Bedeckungen ergibt sich ein Wert von ca. 1 eV für die Bindungsenergie. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von Benndorf und Madey [23], die 21,4 kcal/mol (0,93 eV) für $\theta(\text{NH}_3) \rightarrow 0$ angeben. Auch der Verlauf der Desorptionsenergie mit der Bedeckung stimmt überein. Bei der vollen Monolage beträgt die Bindungsenergie nur noch die Hälfte verglichen mit dem Wert bei niedrigen Bedeckungen. Diese Beobachtung kann durch eine starke repulsive Wechselwirkung benachbarter NH_3 -Moleküle erklärt werden.

4.2.2 Austrittsarbeit

Abbildung 4.3 zeigt die Änderung der Austrittsarbeit bei ND_3 -Desorption von der Ru(001)-Oberfläche. Die Anfangsbedeckung bei dem abgebildeten Experiment entspricht ungefähr der vollen Bilage. Insgesamt ist die Austrittsarbeit der Ammoniak-Bilage um 2,65 eV gegenüber der reinen Ru(001)-Oberfläche erniedrigt. Sie ändert sich um 2,40 eV im Bereich der Monolage und um 1,5 eV zwischen 235 K und der kompletten Desorption bei ca. 350 K. Zusätzlich ist in Abbildung 4.3 die Bedeckung (Integral des TPD-Signals) eingezeichnet. Es ist deutlich zu sehen, dass sich für niedrige Bedeckungen ein linearer, nahezu identischer Verlauf beider Kurven ergibt (bei entsprechender Skalierung). Erst unterhalb von ca. 235 K weichen beide Kurven voneinander ab.

Im Inset von Abb. 4.3 ist der Verlauf von $\Delta\Phi$ gegen die Bedeckung aufgetragen, wie er sich aus den gezeigten Kurven bei Desorption ergibt. Aus dem linearen Verlauf bei niedrigen Bedeckungen wird deutlich, dass jedes ND_3 -Molekül den gleichen Beitrag zur Änderung der Austrittsarbeit leistet. Erst bei Bedeckungen oberhalb von ca. 0,5 Monolagen knickt die Kurve vom linearen Verlauf ab, d.h. man erhält einen geringeren Beitrag pro adsorbiertem Ammoniakmolekül. Die entsprechende Verkleinerung des Dipolmoments in z-Richtung kann verschiedene Ursachen haben:

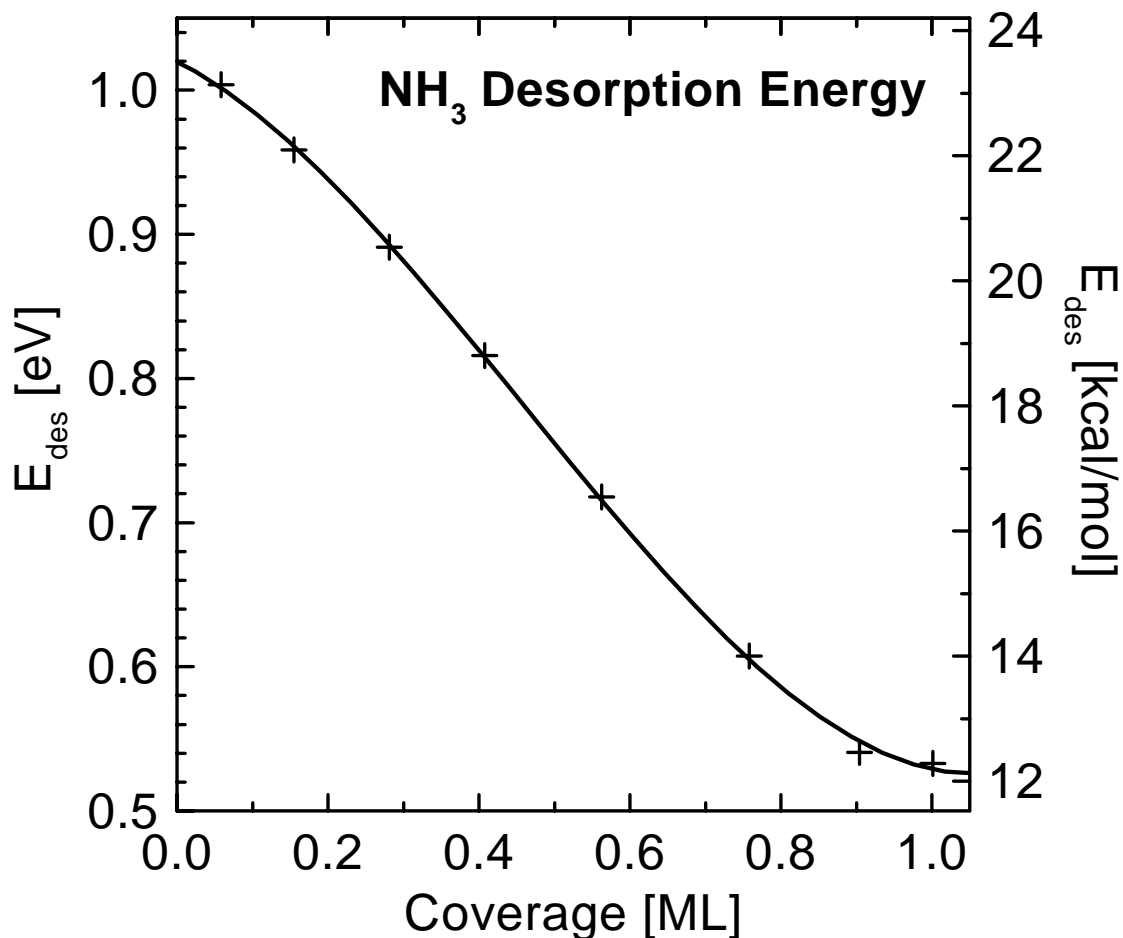


Abbildung 4.2: Desorptionsenergie für Ru(001)-NH₃: Die Desorptionsenergie nimmt innerhalb der Monolage auf ungefähr die Hälfte ab.

- Die α_1 -Phase besitzt ein höheres Dipolmoment als α_2 . Der Kurvenverlauf in Abb. 4.3 erklärt sich dann dadurch, dass bei niedriger Temperatur nur Desorption aus der α_2 -Phase und bei hoher Temperatur aus der α_1 -Phase stattfindet. Bei mittleren Temperaturen desorbiert Ammoniak aus beiden Phasen mit zunehmendem α_1 -Anteil bei steigender Temperatur.
- Depolarisationseffekt: Das statische Feld der Nachbarmoleküle wirkt der Richtung des Dipolmoments eines Ammoniakmoleküls entgegen und verringert es. Bei zunehmender Bedeckung verstärkt sich dieser Effekt.
- Verkippung der ND₃-Dipole weg von der Oberflächennormalen.

Die ESDIAD-Untersuchungen von Benndorf und Madey [23] ergaben eine Verkippung der Ammoniakmoleküle für $\theta \rightarrow 1$, was als Verkappen der α_2 -Spezies interpretiert wurde. In Kapitel 4.2.4 wird zudem gezeigt, dass sich mit zunehmender Bedeckung der Öffnungswinkel der NH₃-Moleküle auf Grund des Depolarisationsfeldes

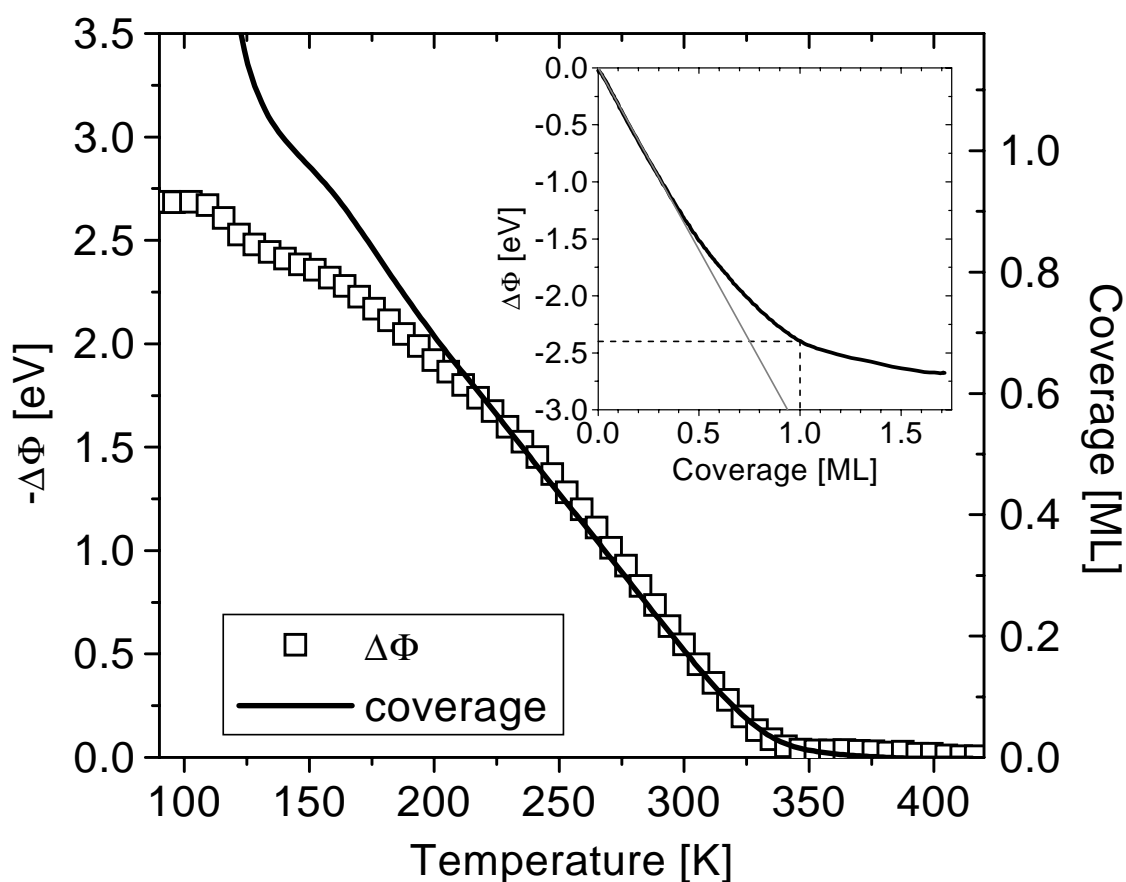


Abbildung 4.3: Änderung der Austrittsarbeit bei ND_3 -Desorption von Ru(001) (offene Quadrate). Die durchgezogene Linie gibt die Bedeckung an. Oberhalb von ca. 235 K verlaufen beide Kurven identisch. Der sich daraus ergebende Verlauf von $\Delta\Phi$ gegenüber der Bedeckung ist im Inset dargestellt.

vergrößert. Selbst bei Ammoniakmolekülen, die senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, führt dies zu einer Abnahme des Dipolmoments in z -Richtung, da sich der Abstand des N-Atoms zur Ebene der H-Atome verkleinert.

4.2.3 HREELS

Bei der Untersuchung des Systems Ammoniak auf Ru(001) mittels HREELS wurde NH_3 bzw. ND_3 zunächst bei 90 K adsorbiert. Anschließend wurde die Probe auf unterschiedliche Temperaturen getempert, um bedeckungsabhängige Spektren aufnehmen zu können. Diese Vorgehensweise führte zu einer besseren Reproduzierbarkeit als die Kontrolle der angebotenen Gasmenge beim Dosiervorgang und überdies wird so eine bessere Ordnung in der Adsorbatschicht erreicht. Zudem wurde festgestellt, dass bei 90 K bereits Adsorption in der Bilage stattfindet, bevor die Monolage vollständig adsorbiert ist (vgl. auch [23, 24]).

4.2.3.1 Multilage

Zu festem Ammoniak wurden bereits verschiedene Arbeiten durchgeführt. Die Kristallstruktur ist einfach kubisch mit 4 Molekülen pro Einheitszelle (siehe Abbildung 4.4). Die Raumgruppe ist T^4 ($P2_13$) [34, 35, 36]. Das Stickstoffatom und der Massenschwerpunkt des Ammoniakmoleküls befinden sich auf Plätzen mit C_3 -Symmetrie. Das Ammoniakmolekül selbst besitzt C_{3v} -Symmetrie. Die Gitterkonstante der Einheitszelle beträgt 5,084 Å für NH_3 und 5,073 Å für ND_3 bei 77 K. Der Abstand zwischen den ND_3 -Molekülen (N-N-Abstand) beträgt 3,35 bzw. 3,88 Å, je nachdem ob sie direkt durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind oder nicht.

Righini et al. [38] führten gitterdynamische Rechnungen zu festem Ammoniak unter Berücksichtigung von Atom-Atom- und Multipol-Multipol-Potentialen durch. Aus dieser Arbeit wurde die Bezeichnung der externen Moden übernommen. Die berechneten Frequenzen sind in Tabelle 4.2 eingetragen - der Übersichtlichkeit halber jedoch nur die Werte für die hier gemessenen Moden. Zudem wird bei geringer Aufspaltung von longitudinal optischer (LO) und transversal optischer (TO) Mode einer Gitterschwingung ($\leq 6 \text{ cm}^{-1}$) der Mittelwert angegeben. Righini et al. ermittelten einen starken Einfluss der Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die Aufspaltung von LO- und TO-Moden und gaben an, dass die Rotationen um die z-Achse wesentlich durch das Dipol-Oktupol-Potential beeinflusst werden.

In Abbildung 4.5 werden die HREEL-Spektren der Multilage von Ammoniak auf Ru(001) gezeigt. Adsorption und Messung erfolgten bei 90 K. Tabelle 4.2 zeigt die Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den einzelnen Moden. Die experimentelle Auflösung ist gegenüber den Untersuchungen von Parmeter et al. [24] deutlich verbessert. Dadurch kann die Aufspaltung der δ_S -Schwingung in eine LO- und TO-Mode² beobachtet werden und insbesondere im Bereich der externen Moden können zusätzliche Verluste gemessen werden.

Die Zuordnung der Peaks zu den entsprechenden Moden für beide untersuchten Isotope wird im Allgemeinen durch die Intensität der Moden unterstützt. Allerdings zeigen die $R_{xy,1}$ -Moden im NH_3 -Fall eine deutlich höhere Intensität gegenüber dem restlichen Spektrum als beim ND_3 -Isotop. Möglicherweise handelt es sich bei dem Peak bei 411 cm^{-1} im NH_3 -Fall um die Überlagerung von R_{xy} mit gekoppelter Translation und z-Rotation, da die Summe aus T_{xyz} (137 cm^{-1}) und R_z (275 cm^{-1}) ungefähr bei der gleichen Position liegt. Dies könnte ein deutlich höheres dynamisches Dipolmoment als im ND_3 -Fall zur Folge haben.

Zudem werden in Tabelle 4.2 die gemessenen Frequenzen den Werten für festes

²Notiz: Die Aufspaltung von δ_S in TO und LO entspricht zufällig ungefähr der Inversionsaufspaltung von NH_3 in der Gasphase.

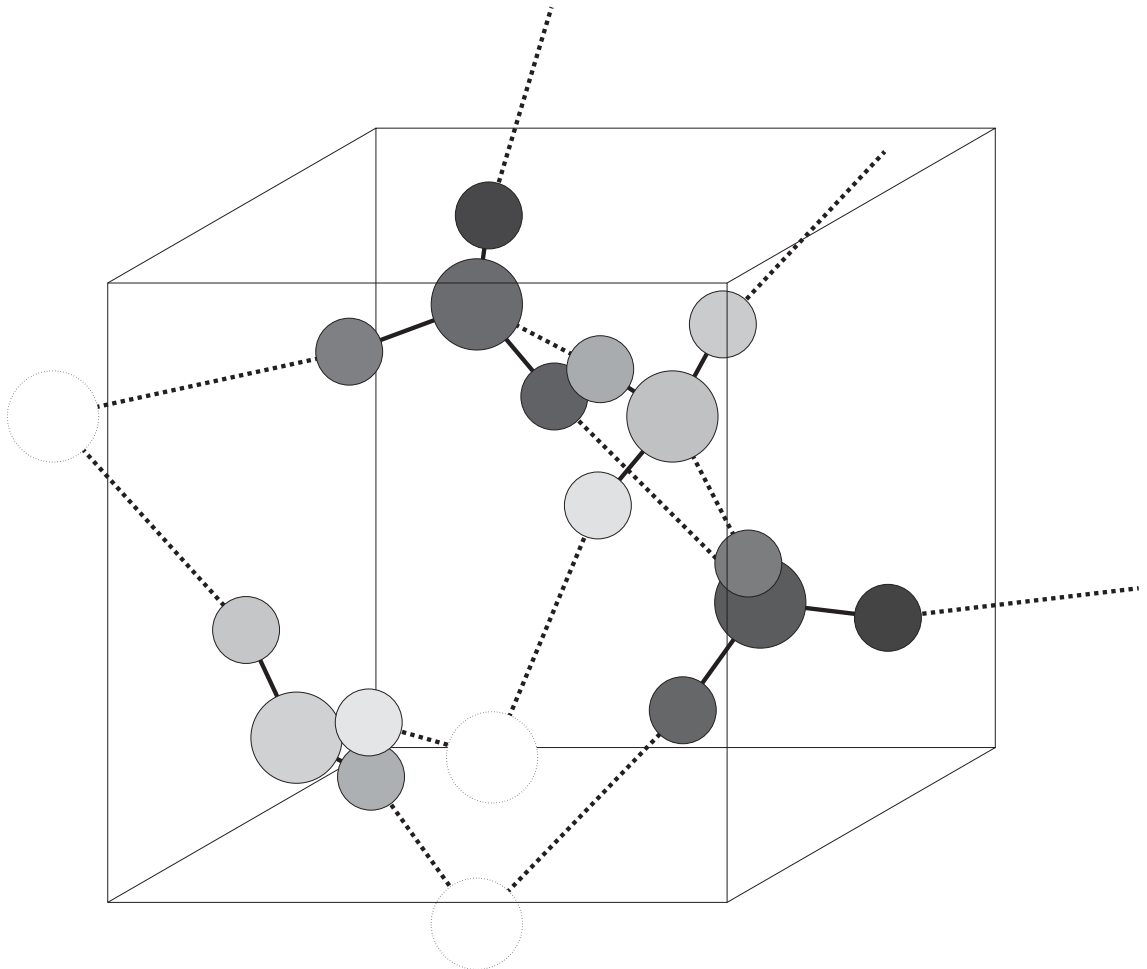


Abbildung 4.4: Kristallstruktur von festem ND_3 nach Wyckoff [37]. Die großen Kreise symbolisieren die N-Atome und die kleinen die D-Atome. Die grau eingefärbten Kreise befinden sich innerhalb der einfach kubischen Elementarzelle, wobei die Graustufen den Abstand zur Zeichenebene widerspiegeln (helle Atome im Vordergrund). Die weißen N-Atome befinden sich außerhalb der Elementarzelle. Die durchgezogenen Linien symbolisieren die Bindungen innerhalb eines ND_3 -Moleküls und die gestrichelten Linien die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen verschiedenen ND_3 -Molekülen.

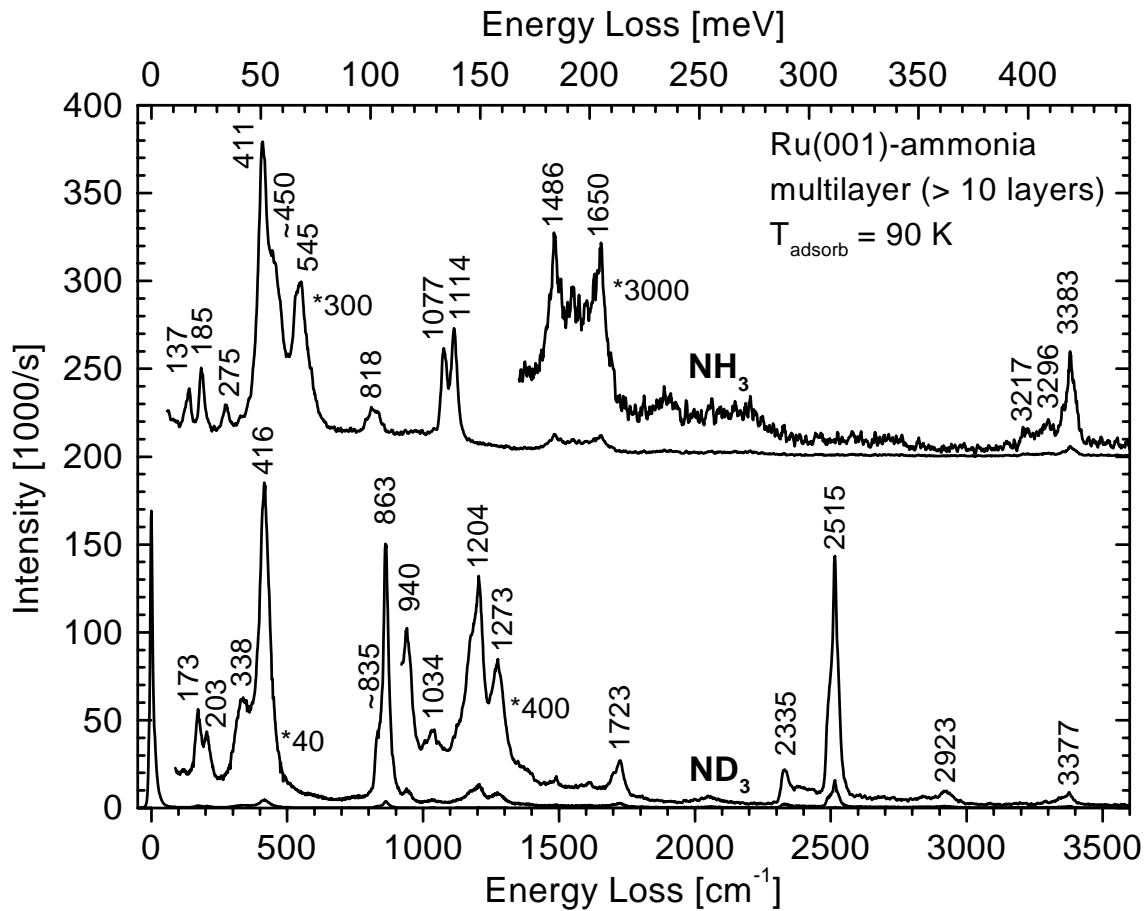


Abbildung 4.5: HREEL-Spektren der Multilage von NH_3 - bzw. ND_3 -Ru(001) nach Adsorption von 5 bzw. 2 L bei 90 K.

Ammoniak gegenübergestellt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Messungen von Binbrek und Anderson [39] bzw. den Rechnungen von Righini et al. [38]. Einzig im Bereich der xy -Rotationsmoden ergeben sich Abweichungen.

Righini et al. schlüsselten die Beiträge zu den externen Moden nach folgenden Wechselwirkungen auf: (I) Atom-Atom, (II) Dipol-Dipol, (III) Dipol-Quadrupol + Quadrupol-Quadrupol und (IV) Dipol-Oktupol. Dabei zeigte sich, dass die R_{xy} -Moden sehr stark von der Dipol-Quadrupol + Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung abhängen, während diese Wechselwirkung andererseits kaum Einfluss auf die anderen hier beobachteten Moden besitzt. Die Rechnungen wurden für kristallines Ammoniak durchgeführt - die Experimente für einige Multilagen Ammoniak auf der Ru(001)-Oberfläche, wobei es zu bedenken gilt, dass die verwendete HREELS sehr oberflächensensitiv ist. An der Oberfläche der Ammoniak-Multilagen (bzw. des kristallinen Ammoniaks) ist jedoch die C_3 -Symmetrie der Gitterplätze für das N-Atom bzw. den Massenschwerpunkt gestört und die C_{3V} -Symmetrie des Ammoniakmoleküls im Hinblick auf die fehlenden Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Tatsache sollte sich vor allem auf das Quadrupolmoment der oberflächennahen Moleküle aus-

[cm ⁻¹]	diese Arbeit			Ref. [24]		Ref. [39]		Ref. [38]	
	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$	NH ₃	ND ₃	NH ₃	ND ₃	NH ₃	ND ₃
T_{xyz}	137					140	129	131	123
T_{xyz}	185	173	1,069	200	200	183	173	181	168
R_z	275	203	1,355			260	192	274	196
$R_{xy,1}^{TO}$	411	338	1,216			358	267	360	262
$R_{xy,1}^{LO}$	450	338	1,331	460	350	426	315	423	306
$R_{xy,2}$	545	416	1,310	540	420	533	406	527	386
δ_S^{TO}	1077	835	1,290			1058	816		
δ_S^{LO}	1114	863	1,291	1100	865	1079	833,5		
δ_{as}	1650	1204	1,370	1640	1220	1650	1200		
ν_S	3217	2335	1,378	3230	2380	3210	2336		
ν_{as}	3383	2515	1,345	3380	2520	3378	2510		

Tabelle 4.2: Schwingungsfrequenzen für festes Ammoniak: In dieser Arbeit und von Parmeter et al. [24] wurden die Schwingungsfrequenzen der Multilage von Ammoniak auf Ru(001) mit HREELS gemessen, Binbrek und Anderson [39] haben polykristallines Ammoniak mittels Raman- und Infrarotspektroskopie untersucht und Righini et al. [38] führten Rechnungen zur Gitterdynamik von kristallinem Ammoniak durch.

wirken³, so dass sich bei der oberflächensensitiven HREELS höhere Werte für die R_{xy} -Moden als bei Righini et al. bzw. Binbrek und Anderson ergeben.

In Tabelle 4.2 sind nur die Fundamentalmoden der Ammoniak-Multilagen aufgeführt. In Abbildung 4.5 ergeben sich jedoch weitere Verluste, die im Wesentlichen jeweils auf die Kombination zweier Schwingungen oder die Streuung eines Elektrons an zwei voneinander unabhängigen Schwingungen (double loss) zurückzuführen sind.⁴ Der Verlust bei 818 cm⁻¹ bei NH₃ wird als Oberton von $R_{xy,1}^{TO}$ (2·411

³Das Dipolmoment für Ammoniak hängt im Wesentlichen vom Abstand des N-Atoms von der Ebene der Wasserstoffatome ab. Dieser Abstand sollte allerdings nicht von der Oberfläche beeinflusst werden.

⁴Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie (z.B. IRAS) ergeben sich bei HREELS prinzipiell zwei unterschiedliche Fälle: Streuung eines Elektrons an einer Kombinationsmode zweier Schwingungen (Spezialfall: Oberton), d.h. einmalige Streuung, oder Streuung eines Elektrons nacheinander an zwei Schwingungen, d.h. voneinander unabhängige, zweimalige Streuung. Beim zweifachen Verlust erhält man einen Peak genau bei der Summe der Frequenzen $\omega_{\bar{\Gamma}}$ am $\bar{\Gamma}$ -Punkt beider Moden, während eine Kombinationsmode bei der Summe der Singletonfrequenzen ω_S liegt bzw. je nach Anharmonizität des Schwingungspotentials energetisch leicht dagegen verschoben ist. Bei vernachlässigbarer dynamischer Kopplung der Oszillatoren - so wie hier (vgl. Diskussion in Kapitel 4.2.4 und 4.3.4) - ergibt sich nur ein geringer energetischer Unterschied zwischen Kombinationsmode und zweifachem Verlust (im Bereich der Messgenauigkeit). Deshalb wird hier nicht weiter zwischen diesen beiden Streumechanismen unterschieden. Die Effekte bei starker dynami-

cm^{-1}) interpretiert. Ein entsprechender Verlust im ND_3 -Spektrum wurde nicht gefunden, jedoch zeigt hier die Fundamentalmode eine deutlich geringere Intensität. Der Verlust bei 1486 cm^{-1} wird auf die Kombination von $R_{xy,1}^{TO} + \delta_S^{TO}$ ($411 + 1077 \text{ cm}^{-1}$) zurückgeführt. Die hohe Intensität zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} entspricht weiteren Kombinationen von $R_{xy,1} + \delta_S$ (z.B. $450 + 1114 = 1564 \text{ cm}^{-1}$). Im deuterierten Fall erstreckt sich der Bereich der Kombinationsmoden von R_{xy} und δ_S von ca. 1170 bis 1300 cm^{-1} . Insbesondere sind eine Schulter auf der niederenergetischen Seite der δ_{as} -Mode ($R_{xy,1}^{TO} + \delta_S^{TO}$, $338 + 835 \text{ cm}^{-1}$) und ein ausgeprägter Peak bei 1273 cm^{-1} ($R_{xy,2} + \delta_S^{LO}$, $416 + 863 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Für das NH_3 -Spektrum fällt auf, dass die Intensität des „Untergrunds“ oberhalb von ca. 2250 cm^{-1} deutlich geringer ist als unterhalb. Diese „Abschneide“-Frequenz stimmt ungefähr mit der Kombination aus $R_{xy,2} + \delta_{as}$ bzw. dem Oberton von δ_S^{LO} überein. Die entsprechende „Abschneide“-Frequenz im ND_3 -Fall befindet sich bei ca. 1750 cm^{-1} . Der Peak bei 1723 cm^{-1} entspricht dabei dem Oberton von δ_S^{LO} ($2 \cdot 863 \text{ cm}^{-1}$). Bei höheren Energien steigt der Untergrund erst wieder im Bereich der Streckschwingungen an. Der Verlust bei 3296 cm^{-1} im NH_3 -Fall wird dabei als Oberton von δ_{as} ($2 \cdot 1650 \text{ cm}^{-1}$) interpretiert. Im ND_3 -Fall ergibt sich kein erkennbarer Peak, jedoch misst man auch hier bei der doppelten Frequenz der δ_{as} -Mode ($2 \cdot 1204 \text{ cm}^{-1}$) eine erhöhte Intensität. Oberhalb der Streckschwingungen erhält man für ND_3 noch Kombinationsmoden bei 2923 cm^{-1} ($R_{xy,2} + \nu_{as}$, $416 + 2515 \text{ cm}^{-1}$) und 3377 cm^{-1} ($\delta_S^{LO} + \nu_{as}$, $863 + 2515 \text{ cm}^{-1}$). Für NH_3 liegen diese Verluste außerhalb des aufgenommenen Bereichs.

Weitere Verluste ergeben sich im ND_3 -Fall bei 940 und 1034 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um die δ_S -Mode der teildeuterierten Spezies ND_2H bzw. NDH_2 , denn durch Isotopenaustausch in der Dosierleitung und an den Kammerwänden konnte kein reines ND_3 dosiert werden.

4.2.3.2 Bilage

Zur Untersuchung der Bilage von Ammoniak auf $\text{Ru}(001)$ wurden Spektren unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen, die in den folgenden Abbildungen zusammengefasst sind:

- Abbildung 4.6 zeigt die Übersichtsspektren der Bilage von Ammoniak auf $\text{Ru}(001)$.
- In Abbildung 4.7 wird auf die niederenergetischen Moden genauer eingegangen und die Zuordnung der externen und der δ_S -Moden zwischen ND_3 und NH_3 gezeigt.

scher Kopplung der Oszillatoren werden in Kapitel 7 diskutiert.

- Abbildung 4.8 zeigt Spektren der Bilage für verschiedene Tempertemperaturen, d.h. verschiedene Bedeckungen.

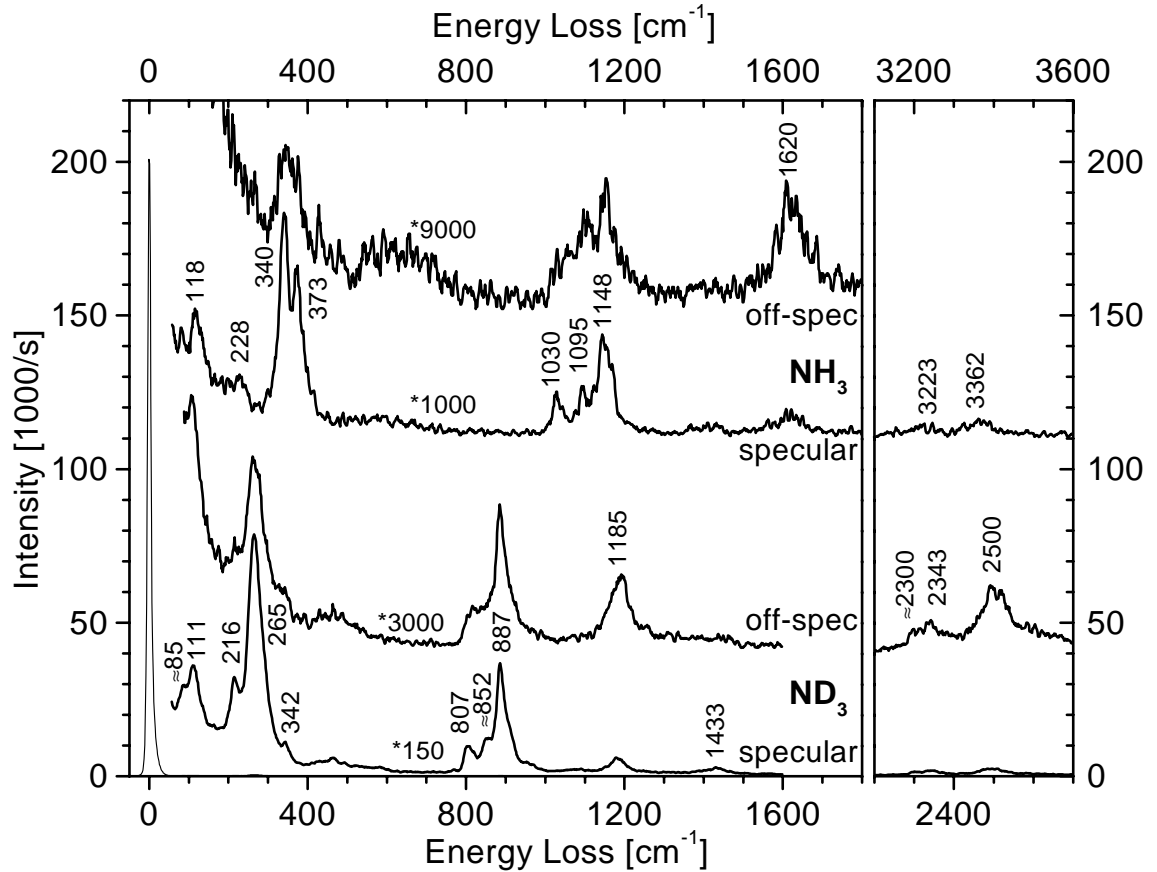


Abbildung 4.6: HREEL-Spektren der Bilage von Ru(001)-NH₃ bzw. -ND₃ nach Adsorption bei 90 K und Tempern auf 115 K.⁶

Im Bereich der δ_S -Mode ergeben sich mehrere Verluste in den Abbildungen 4.6 und 4.7. Auf der niederenergetischen Seite der Mode bei 1148 cm⁻¹ ergeben sich zwei weitere Verluste. In Abbildung 4.8 (vgl. auch Abb. 4.12 für ND₃) kann die Veränderung mit abnehmender Bedeckung verfolgt werden. Die Intensität der Mode bei 1148 (887) cm⁻¹ nimmt mit der Bedeckung ab. Andererseits steigen die Intensitäten der anderen beiden Peaks relativ dazu an. Das oberste Spektrum in Abbildung 4.8 entspricht bereits weitgehend der vollen Monolage ($\alpha_1 + \alpha_2$ -Spezies) (vgl. Abb. 4.11),

⁶Im ND₃-Fall waren die elektronenoptischen Komponenten des Spektrometers besser optimiert und es wurde bei einer etwas geringeren Auflösung (FWHM, Full Width at Half Maximum) von 9,5 cm⁻¹ (1,2 meV) gemessen als bei NH₃ mit 8,0 cm⁻¹ (1,0 meV). Dadurch besitzt der elastische Peak im spekularen ND₃-Spektrum eine 3,7-fach höhere Zählrate als im NH₃-Spektrum. Die Messzeit pro Punkt betrug bei NH₃ (ND₃) im spekularen Spektrum 1 (3) s, im nicht-spekularen Spektrum 2,5 (5,5) s. Somit erklärt sich die unterschiedliche Intensität bzw. das unterschiedliche Signal-/Rauschverhältnis für die beiden Isotope.

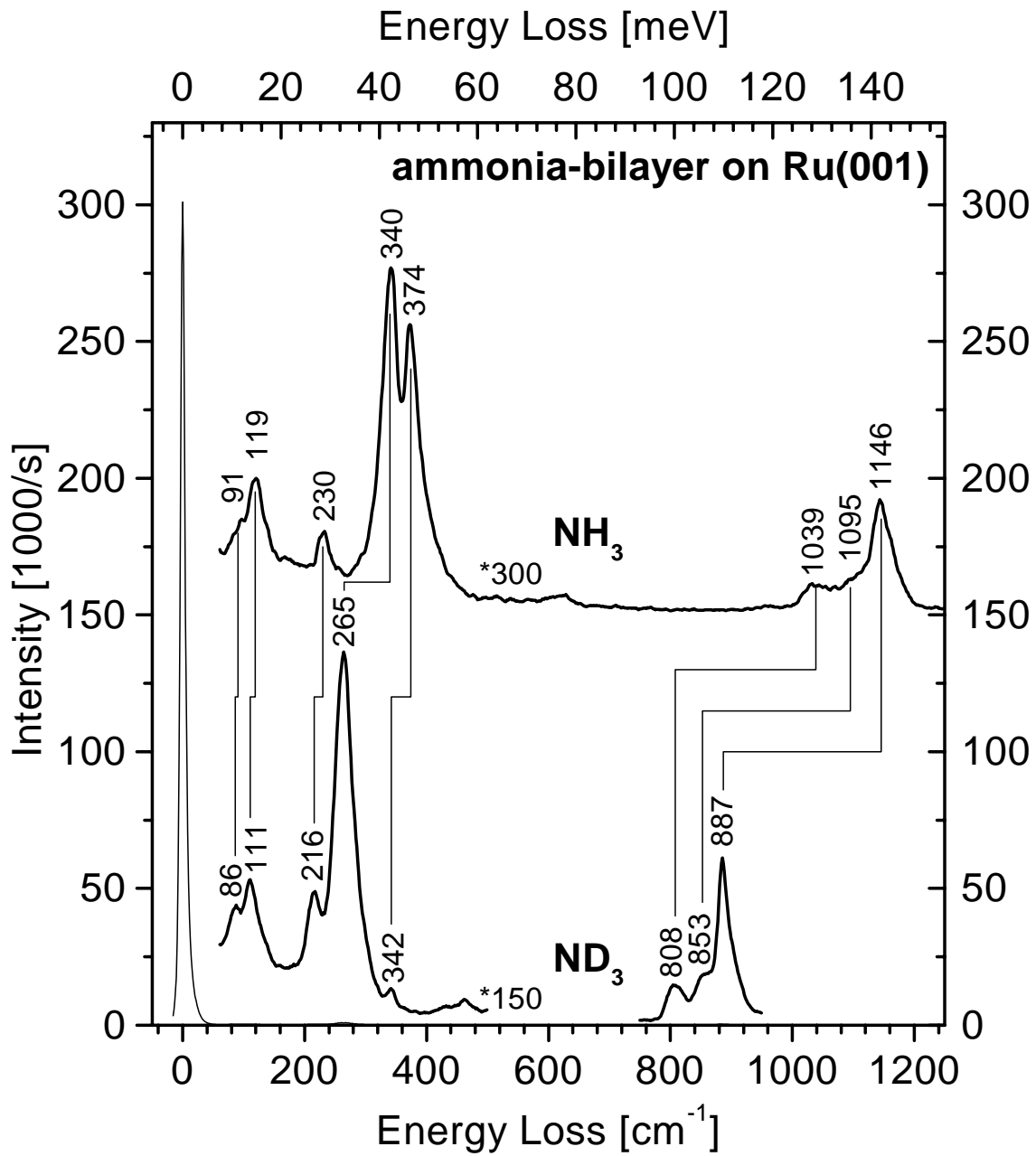


Abbildung 4.7: Detaillierter Vergleich der niederenergetische Moden der Bilage von ND_3 mit NH_3 auf Ru(001). Die Zuordnung der externen Moden und der δ_S -Moden ist dargestellt.

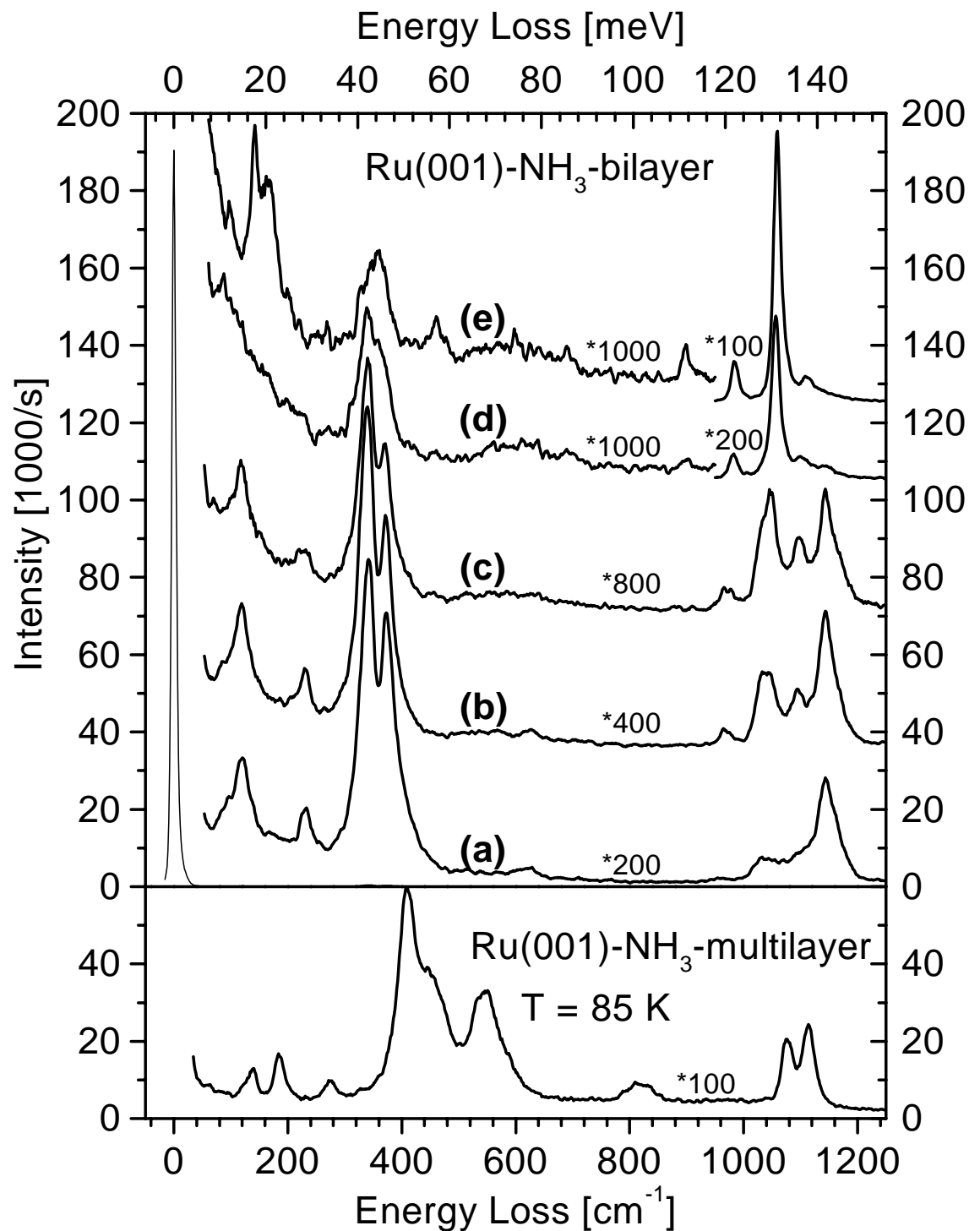


Abbildung 4.8: HREEL-Spektren von NH₃ auf Ru(001): Spektrum (a) zeigt die NH₃-Bilage nach Adsorption bei 110 K. Diese Schicht wurde sukzessive für die angegebene Dauer auf folgende Temperaturen getempert: (b) 113 K (30 s), (c) 112 K (60 s), (d) 115 K (60 s), (e) 120 K (60 s). Die Messung erfolgte jeweils bei 90 K. Im unteren Diagramm ist das Spektrum der Multilage als Vergleich dargestellt.

d.h. die Bilage ist desorbiert. Aus dem Verlauf der Peakpositionen und Intensitäten ist eine Zuordnung zu den einzelnen Ammoniak-Phasen auf Ru(001), d.h. α_1 , α_2 und β , möglich. Der Peak bei 1148 cm^{-1} entspricht demnach der δ_S -Mode der Bilage und diese Frequenz verschiebt kaum mit sinkender Bedeckung. Für die δ_S -Mode der α_2 -Spezies ergibt sich ein Wert von ca. $1095\text{ (}852\text{) cm}^{-1}$ bei der vollen Bilage. Mit abnehmender Bedeckung verschiebt dieser Peak leicht zu höheren Energien und es ergibt sich ein Wert von $1114\text{ (}\approx 862\text{) cm}^{-1}$ in der vollen Monolage (vgl. Abschnitt 4.2.3.4). Die größte bedeckungsabhängige Verschiebung zeigt hingegen die δ_S -Mode der α_1 -Spezies. Diese verschiebt von ca. $1030\text{ (}807\text{) cm}^{-1}$ in der vollen Bilage auf $1060\text{ (}827\text{) cm}^{-1}$ in der vollen Monolage.

In Abbildung 4.8 ist ein weiterer Verlust in diesem Bereich erkennbar, der von ca. 961 cm^{-1} auf 985 cm^{-1} verschiebt. Dies entspricht der teilweise deuterierten Spezies NH_2D . In Spektrum (e) erkennt man zusätzlich die δ_S -Mode der NHD_2 -Spezies bei 898 cm^{-1} .

Die Abbildungen 4.6, 4.7 und 4.8 (vgl. auch teilweise Abb. 4.12) zeigen weiterhin 5 Verluste unterhalb von 400 cm^{-1} . Dabei zeigen die Peaks bei 340 bzw. 265 cm^{-1} nicht nur die höchste Intensität für NH_3 bzw. ND_3 , sondern die Intensität relativ zu den restlichen Verlusten des Spektrums stimmt in beiden Fällen sehr gut überein. Entsprechend werden sie als korrespondierendes Paar betrachtet. Auf Grund des hohen Frequenzverhältnisses von 1,283 kann es sich hierbei nur um eine Rotationsmode handeln. Die hohe Intensität in den spekularen Spektren setzt eine starke Änderung des Dipolmoments senkrecht zur Oberfläche voraus. Dies kann nur durch die Rotation eines verkippten Moleküls um eine Achse in der Oberfläche erfolgen und entsprechend wird diese Mode als R_{xy} bezeichnet.

Wie in Abbildung 4.7 zu erkennen ist, zeigen auch die Verluste unterhalb der R_{xy} -Mode vergleichbare Intensitäten relativ zu den anderen Peaks des NH_3 bzw. ND_3 -Spektrums. Dabei entsprechen sich zum einen die Moden bei 119 und 111 cm^{-1} . Ihr Verhältnis von 1,072 lässt darauf schließen, dass es sich hierbei um eine frustrierte Translation handelt. Sie zeigen jeweils eine Schulter auf der niederenergetischen Seite.⁷ Die zugehörigen Verluste liegen bei $91\text{ (NH}_3\text{) und }86\text{ (ND}_3\text{) cm}^{-1}$. Dies entspricht einem Verhältnis von 1,058 und somit muss diese Mode ebenso als eine frustrierte Translation betrachtet werden.

Aus dem Vergleich der NH_3 - und ND_3 -Spektren werden zudem die Verluste bei 230 und 216 cm^{-1} einander zugeordnet (Verhältnis: 1,065). Einerseits könnte es sich hierbei um eine weitere frustrierte Translation handeln, andererseits entspricht die gemessene Frequenz ungefähr dem doppelten Wert der Mode bei $119\text{ (}111\text{) cm}^{-1}$.

⁷Wegen der geringen Intensität und dem niedrigen Signal-/Rauschverhältnis ist diese Schulter im NH_3 -Spektrum von Abb. 4.6 nicht zu erkennen.

Allerdings spricht die relativ hohe Intensität des Verlustes bei 230 (216) cm^{-1} gegen eine Interpretation als Oberton.

Direkt oberhalb der R_{xy} -Mode ergibt sich im NH_3 -Fall ein weiterer Verlust bei 373 cm^{-1} . Der korrespondierende Verlust im ND_3 -Fall befindet sich bei ca. 342 cm^{-1} . Diese Werte entsprechen (zufällig) den theoretisch vorhergesagten Werten für die on-top Spezies von Ammoniak auf Ru(001) (vgl. Tabelle 4.1). Während diese Mode im ND_3 -Fall allerdings nur geringe Intensität zeigt, erreicht sie im NH_3 -Fall fast die Intensität der R_{xy} -Mode. Ein Grund hierfür könnte in einer starken Kopplung dieser beiden Moden liegen, denn dann gilt folgendes: Der Oszillator mit der höheren Eigenfrequenz schirmt das externe elektrische Feld bei niedrigeren Frequenzen ab und vermindert dadurch die Absorption durch die Oszillatoren mit der geringeren Frequenz. Andererseits schwingen bei der höheren Frequenz die Oszillatoren mit geringerer Eigenfrequenz gegenphasig und verstärken das äußere elektrische Feld, so dass sich die Absorption durch die Oszillatoren mit höherer Frequenz erhöht (vgl. [40]). Die hohe Intensität dieses Verlustes im NH_3 -Fall wird also durch die Kopplung an die benachbarte R_{xy} -Mode verursacht. Die deutlich geringere Intensität im ND_3 -Fall erklärt sich dann auf Grund der geringeren (oder fehlenden) Kopplung zur R_{xy} -Mode, da beide Moden einen größeren energetischen Abstand voneinander besitzen.

Zusammenfassend ergibt sich für die 5 Verluste der Ammoniakbilage auf Ru(001) unterhalb von 400 cm^{-1} folgendes: Die Mode mit der größten Intensität bei 374 (265) cm^{-1} wird als frustrierte Rotation R_{xy} um eine Achse in der Oberfläche interpretiert. Daneben ergeben sich 4 weitere Moden bei 91 (86), 119 (111), 230 (216) und 374 (342) cm^{-1} , die frustrierten Translationen verschiedener Spezies zugeordnet werden (s.u.). Bei sinkender Bedeckung nimmt die Intensität aller 4 Moden ungefähr in gleichem Maß ab und die Frequenz bleibt unverändert. Im Spektrum (d) von Abbildung 4.8 sind die niederenergetischen Moden bereits verschwunden (oder heben sich zumindest nicht mehr vom Untergrund ab). Die Intensität des elastischen Peaks fällt hier nur sehr langsam ab (bei vergleichbarer Halbwertsbreite wie in Spektren (a), (b) und (c)). Hingegen zeigen sich in Spektrum (e) bereits die T_z -Moden für die α_1 - und α_2 -Spezies der vollen Monolage (vgl. Kapitel 4.2.3.4).

Als Vergleich ist im unteren Teil von Abbildung 4.8 ein Spektrum der NH_3 -Multilage zu sehen. Die frustrierten Translationen liegen hier bei 137 und 185 cm^{-1} (vgl. Abschnitt 4.2.3.1). Da die Ammoniakbilage stärker gebunden ist als die Multilage, sollten sich die frustrierten Translationen der Bilage bei höheren Energien ergeben. Dementsprechend werden die Verluste bei 230 (216) und 374 (342) cm^{-1} als frustrierte Translationen der Bilage parallel und senkrecht zur Oberfläche interpretiert. Bei den Verlusten bei 91 (86) und 119 (111) cm^{-1} könnte es sich um die T_z -Moden der darunter liegenden α_1 - und α_2 -Spezies handeln. Der Abstand dieser

beiden Moden entspricht ungefähr dem in der Monolage. Andererseits konnte nicht beobachtet werden, dass diese Moden mit sinkender Bedeckung (ähnlich wie die δ_S -Moden) kontinuierlich zu ihren Monolagenwerten hin verschieben. Allerdings lässt das geringe Signal-/Rauschverhältnis beim Übergang von der Bi- zur Monolage eine endgültige Aussage darüber nicht zu.

Im ND₃-Fall erkennt man in Abbildung 4.6 zusätzlich einen Verlust bei ca. 1430 cm⁻¹. Dabei handelt es sich entweder um eine CO-Verunreinigung oder um die Kombinationsmode aus δ_{as} und R_{xy} . Das NH₃-Spektrum kann dies nicht klären: Einerseits ergibt sich im Bereich von 1430 cm⁻¹ kein ausgeprägter Verlust, d.h. kein Hinweis auf eine CO-Verunreinigung. Andererseits wurde der Frequenzbereich, der der Kombinationsmode aus δ_{as} und R_{xy} entspricht (≈ 1950 cm⁻¹), im NH₃-Fall nicht gemessen.

Die gemessenen Frequenzen für die Ammoniakbilage auf Ru(001) sind nochmals in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Für die internen N-H-Streckschwingungen erhält man Frequenzen, die sehr gut mit den Werten der Monolage (vgl. Tabellen 4.4 und 4.5) bzw. den Ergebnissen von Parmeter et al. [24] (vgl. Tabelle 4.3) übereinstimmen. Ebenso stimmen die Werte für die δ_{as} und die δ_S -Mode der Bilage sehr gut mit den Messungen von Parmeter et al. überein. Allerdings ergeben sich für diese beiden Moden in der Bilage höhere Schwingungsenergien als in der Monolage. Im Gegensatz zu Parmeter et al. ergibt sich in dieser Arbeit kein ausgeprägter Verlust zwischen 500 und 600 cm⁻¹. Außerdem wird hier auf Grund des Frequenzverhältnisses von NH₃ zu ND₃ der Verlust bei 340 (265) cm⁻¹ als frustrierte Rotation und nicht als frustrierte Translation interpretiert.

4.2.3.3 α_1 -Phase

Abbildung 4.9 zeigt die HREEL-Spektren der α_1 -Phase von Ammoniak auf Ru(001). Dazu wurde NH₃ bzw. ND₃ bei 90 K adsorbiert und anschließend auf 250 K getempert. Der dominante Peak in den Spektren von NH₃ (ND₃) ist die δ_S -Mode bei 1130 (873) cm⁻¹. Die asymmetrische Biegeschwingung befindet sich bei 1580 (1159) cm⁻¹. Die Streckschwingungen der Wasserstoffatome gegen den Stickstoff liegen bei 3255 (2363) cm⁻¹ (ν_S) und 3375 (2517) cm⁻¹ (ν_{as}). Die T_z -Mode des kompletten Moleküls gegen die Ru-Oberfläche befindet sich bei 138 (135) cm⁻¹.

Bei den nicht spekularen Messungen wurde der Analysator um ca. 9° aus der spekularen Richtung gedreht. Durch das unterschiedliche Intensitätsverhalten der Peaks kann man zwischen dipolaktiven und nicht dipolaktiven Moden unterscheiden. Während die Intensität der Verluste bei 1130 und 138 cm⁻¹ entsprechend dem elastischen Peak abnimmt, steigt die Intensität der restlichen Peaks relativ dazu an. (In Abbildung 4.9 wurde zur besseren Darstellung bei den spekularen Messungen

[cm ⁻¹]	diese Arbeit			Parmeter et al. [24]		
	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$
T_{z,α_1}	91	86	1,058	-	-	-
T_{z,α_2}	119	111	1,072	-	-	-
T_{\parallel}	230	216	1,065	-	-	-
R_{xy}	340	265	1,283	545	-	-
$T_{z,\beta}$	373	342	1,091	360	280	1,286
δ_{S,α_1}	1030	807	1,276	-	-	-
δ_{S,α_2}	1095	852	1,285	-	-	-
$\delta_{S,\beta}$	1148	887	1,294	1145	885	1,294
δ_{as}	1620	1185	1,367	1625	1190	1,366
ν_S	3223	2343	1,376	3225	2340	1,378
ν_{as}	3362	2500	1,345	3350	2505	1,337

Tabelle 4.3: Schwingungsfrequenzen der Bilage von Ammoniak auf Ru(001). Bei der T_z - und δ_S -Mode konnten neben den Frequenzen der β -Phase zusätzlich die Frequenzen der darunter liegenden α_1 - bzw. α_2 -Phase bestimmt werden.

der Bereich um die δ_S -Mode jeweils um einen Faktor 5 gegenüber dem restlichen Spektrum gestaucht.)

Dies ermöglicht eine Unterscheidung von symmetrischen (dipolaktiven) und asymmetrischen (nicht dipolaktiven) Moden. Die symmetrische H-Streckschwingung ν_S zeigt jedoch kaum eine Intensitätsveränderung relativ zur asymmetrischen Schwingung. Obwohl diese Schwingung „dipolerlaubt“ ist, wird sie im Wesentlichen via Stoßstreuung angeregt. Ein Grund dafür ist möglicherweise ein großer \angle H-N-H-Öffnungswinkel des Ammoniakmoleküls, so dass die Auslenkung der H-Atome bei dieser Mode nahezu parallel zur Oberfläche erfolgt (s.u.), so dass sich das Dipolmoment in z-Richtung kaum verändert. Andererseits wurde bereits bei mehreren HREELS-Untersuchungen festgestellt, dass symmetrische Streckschwingungen des Wasserstoffs hauptsächlich durch Stoßstreuung angeregt werden (z.B. C₂H₂ auf Ni(111) [4]).

Zusätzlich sind noch weitere Peaks in Abbildung 4.9 zu erkennen. Bei dem Verlust bei 950 cm⁻¹ im spekularen Spektrum des ND₃ handelt es sich um die δ_S -Mode der Spezies ND₂H. Andererseits ergibt sich im nicht-spekularen Spektrum des NH₃ die δ_S -Mode von NH₂D bei 1051 cm⁻¹. Obwohl die Ausgangsgase NH₃ bzw. ND₃ mit hoher Reinheit verwendet wurden, kam es durch Isotopenaustausch in der Dosierleitung bzw. an den Kammerwänden zur teilweisen Umwandlung und zur Bildung der teildeutierten Spezies NH₂D und ND₂H.⁸ Diese Tatsache war jedoch von großem

⁸Das spekulare Spektrum von NH₃ in Abbildung 4.9 wurde vor den ND₃-Experimenten aufgenommen. Deshalb fehlt hier ein Peak der teildeutierten Spezies.

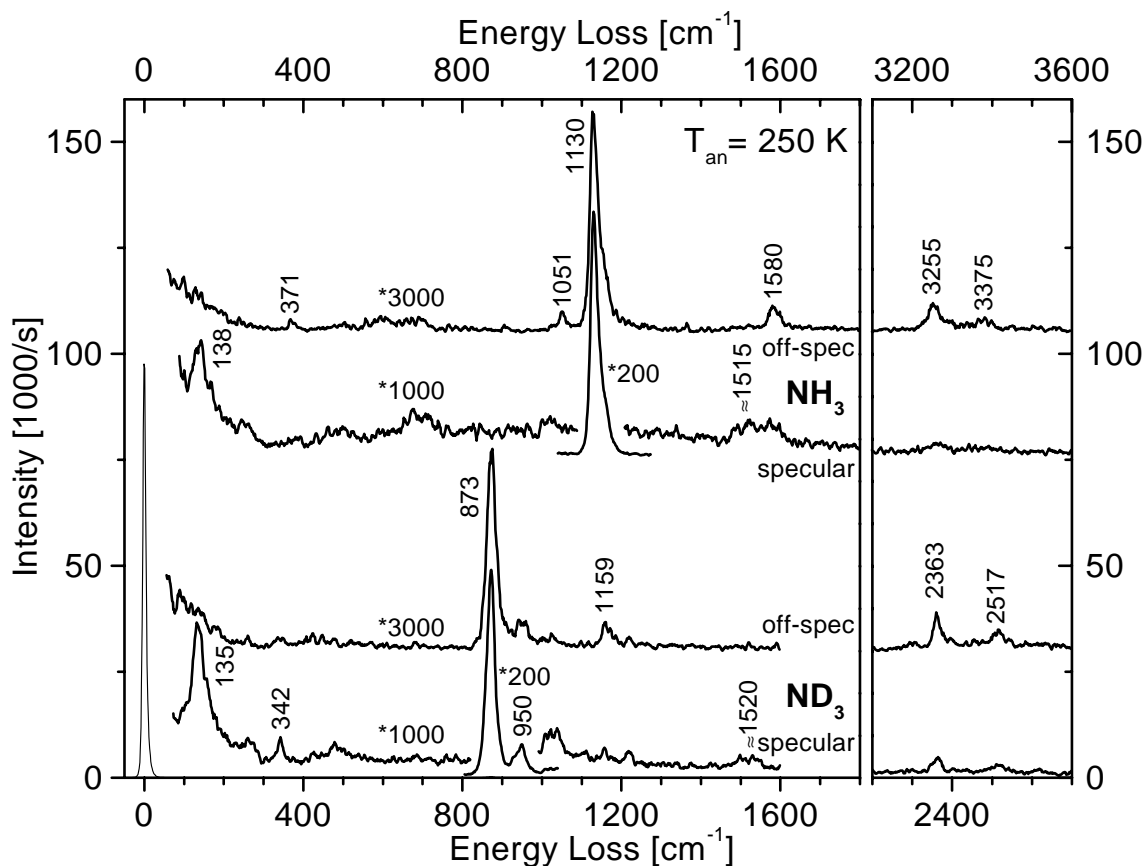


Abbildung 4.9: HREEL-Spektren der α_1 -Phase von Ru(001)-NH₃ bzw. ND₃ nach Adsorption bei 90 K und Tempern auf 250 K. Im spekularen Fall wurde der Bereich der δ_S -Mode gegenüber dem restlichen Spektrum jeweils um einen Faktor 5 gestaucht. Bei den Streckschwingungen gilt für NH₃ die obere und für ND₃ die untere Skala (um 900 cm⁻¹ gegeneinander versetzt).

Nutzen bei der Bestimmung der Ursache für die Verschiebung der δ_S -Mode mit der Bedeckung (siehe Abschnitt 4.2.4).

Die Ursache der Peaks bei 371 und 342 cm⁻¹ ist noch unklar. Einerseits passen diese Werte sehr gut zu den berechneten Frequenzen für die T_2 -Mode von on-top gebundenem NH₃ (vgl. Tabelle 4.1). Andererseits ist unklar, warum dieser Verlust bei NH₃ im Wesentlichen bei der nicht-spekularen und bei ND₃ bei der spekularen Messung auftritt. Dies würde bedeuten, dass es sich im NH₃-Fall um eine nicht-dipolaktive und im ND₃-Fall um eine dipolaktive Schwingung handelt. Dies spricht allerdings dagegen, dass es sich hierbei um dieselbe Mode handelt. Bei den Temperexperimenten an einer ND₃-Schicht in Abbildung 4.12 tritt der entsprechende Verlust erst bei Temperaturn oberhalb von 200 K, d.h. geringer Bedeckung, auf. Allerdings war die ND₃-Schicht bei der Aufnahme dieser Spektren auf Grund der Dauer der Temperexperimente bereits längere Zeit dem Restgas ausgesetzt. Des-

halb wird diese Mode auf eine Verunreinigung aus dem Restgas zurückgeführt.⁹ P. A. Thiel et al. [41] erhielten bei ihren Untersuchungen von H₂O auf Ru(001) bereits bei kleinen Bedeckungen einen relativ intensiven Verlust bei 370 bis 400 cm⁻¹.

Sowohl bei NH₃ als auch bei ND₃ ergibt sich ein Verlust bei ca. 1515-1520 cm⁻¹. Dabei handelt es sich um die interne C-O-Mode, d.h. dies deutet auf eine geringe Verunreinigung durch Adsorption von CO aus dem vorhandenen Restgas hin. Zhou et al. [25] haben die Koadsorption von NH₃ und CO auf Ru(001) systematisch untersucht.¹⁰ Sie fanden bei 0,015 ML CO-Bedeckung in der α_1 -Phase von NH₃ einen Peak bei 1520 cm⁻¹, der mit steigender Bedeckung zu höheren Energien verschiebt (z.B. 1530 cm⁻¹ bei 0,025 ML, ..., 1600 cm⁻¹ bei 0,15 ML CO). Demzufolge kann man die CO-Bedeckung bei den Spektren in Abbildung 4.9 aus der Peakposition zu maximal 0,015 Monolagen abschätzen.

Neben diesen zusätzlichen erkennbaren Verlusten ergibt sich eine Erhöhung der Intensität im Bereich von ca. 400 bis 700 cm⁻¹ im NH₃-Fall (und von ca. 400 bis 600 cm⁻¹ im ND₃-Fall). Dies liegt möglicherweise an der teilweisen Dissoziation des Ammoniaks. Benndorf und Madey [23] schätzen die maximale Dissoziation auf kleiner 2% einer Monolage Ammoniak bei Vermeidung von Elektronenbeschuss.¹¹ Parmeter et al. geben als Obergrenze 1% einer Monolage für die Dissoziation an [24] und Sasaki et al. 3% der NH₃-Bedeckung [28].¹² Die Zerfallsprodukte weisen einige Schwingungen im Bereich zwischen 400 und 700 cm⁻¹ auf: Ru-H bei 686 cm⁻¹ [26], Ru-N zwischen 569 und 609 cm⁻¹ [42], Ru-NH bei 694 cm⁻¹ [26] (Berechnungen nach der LCGTO-DF Cluster Methode ergeben zudem für die δ (Ru-N-H)-Mode Werte zwischen ca. 480 und 780 cm⁻¹ [43]), Ru-NH₂ bei 495 cm⁻¹ [13].¹³ Andererseits liegt die Ru-CO-Schwingung bei ca. 440 cm⁻¹ [25]. D.h. die erhöhte Intensität bei den Spektren zwischen 400 und 700 cm⁻¹ kann auf die Dissoziationsprodukte von NH₃ und Adsorption von CO aus dem Restgas zurückgeführt werden. Da jedoch in diesem Bereich kein ausgeprägter Peak zu erkennen ist, handelt es sich nur um geringe Dissoziation bzw. Verunreinigung.

⁹Es wäre denkbar, dass zusätzliches NH₃ aus dem Restgas auf einem on-top-Platz adsorbiert und bei fehlendem Tempern dort verbleibt. Allerdings haben Spektren, die ohne Tempern nach Adsorption einer geringen Menge NH₃ bei 90 K aufgenommen wurden, dies nicht bestätigt.

¹⁰Ähnliche Untersuchungen führten Sasaki et al. [28] bzw. Sasaki und Iwasawa [29] durch.

¹¹Ammoniak dissoziiert bei Beschuss mit Elektronen mit Energien oberhalb von ca. 20 eV. Die bei den HREEL-Spektren verwendete Elektronenenergie von 4 eV führte zu keinem erkennbaren Zerschuss des Ammoniaks.

¹²Bei den hier durchgeführten TPD-Experimenten wurde H₂-Desorption im Bereich von ca. 370 bis 450 K (Peak bei \approx 400 K) gefunden. Die desorbierende H₂-Menge war unabhängig von der adsorbierten NH₃-Menge. Deshalb wird davon ausgegangen, dass Ammoniak nur an Störstellen dissoziiert.

¹³Zudem gibt H. Rauscher für die R_x -Mode von NH₂ einen Wert von 880 cm⁻¹ an.

In Tabelle 4.4 sind die ermittelten Frequenzen der α_1 -Phase noch einmal zusammengefasst. Für δ_{as} , ν_S und ν_{as} weichen die Werte nur wenig von den Schwingungsfrequenzen des Ammoniaks in der Gasphase ab. Die δ_S -Mode zeigt hingegen einen deutlich höheren Wert ($\approx +20\%$). Diese Blauverschiebung kann durch eine zusätzliche rückstellende Kraft, z.B. auf Grund des Bilddipols bei Adsorption auf der Ru(001)-Oberfläche, erklärt werden. Zudem vergrößert sich bei Adsorption auch das Verhältnis $\delta_S(\text{NH}_3)/\delta_S(\text{ND}_3)$.

[cm ⁻¹]	Ru(001)- α_1 -NH ₃			gas phase [4]		
	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$
T_z	138	135	1,022	-	-	-
δ_S	1130	873	1,294	950 ¹⁴	747	1,272
δ_{as}	1580	1159	1,363	1628	1191	1,367
ν_S	3255	2363	1,377	3337	2420	1,379
ν_{as}	3375	2517	1,341	3414	2556	1,336

Tabelle 4.4: Schwingungsfrequenzen der α_1 -Phase von Ammoniak auf Ru(001) im Vergleich mit den Werten der Gasphase (nach Referenz [4]).

Zum Frequenzverhältnis von NH₃ zu ND₃ kann man folgende qualitativen Überlegungen anstellen: Betrachtet man beispielsweise die symmetrische Streckschwingung in einem einfachen Federmodell, bei dem die Kraftkonstanten entlang der N-H-Verbindungsline wirken, so kann das Frequenzverhältnis $\nu_S(\text{NH}_3)/\nu_S(\text{ND}_3)$ in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel $\angle\text{H-N-H}$ berechnet werden. Näherungsweise kann man sich die Schwingung zusammen gesetzt denken aus einem Anteil parallel zur Ebene der H-Atome und einem Anteil senkrecht zur H-Ebene, d.h. entlang der Symmetrieachse des Ammoniakmoleküls. Für die Frequenz gilt dabei folgendes:

$$\nu_S^2 = \nu_{S,\parallel}^2 + \nu_{S,\perp}^2 \quad (4.1)$$

Für die Auslenkung parallel zur H-Ebene, d.h. das N-Atom bleibt hierbei in Ruhe, gilt dann (Eigenmode für ein planares Molekül)

$$\nu_{S,\parallel} = \cos \phi \cdot \sqrt{\frac{k}{m_H}} \quad (4.2)$$

und für die Auslenkung senkrecht zur H-Ebene, d.h. das N-Atom schwingt gegen die 3 H-Atome, gilt (Eigenmode für Molekül mit Öffnungswinkel 0)

$$\nu_{S,\perp} = \sin \phi \cdot \sqrt{\frac{3k}{\frac{m_N \cdot 3m_H}{m_N + 3m_H}}} \quad (4.3)$$

¹⁴Für NH₃ in der Gasphase ergibt sich für δ_S eine Inversionsaufspaltung von 36 cm⁻¹ mit 950 cm⁻¹ als Mittelwert.

wobei k die Kraftkonstante ist, m_H die Masse eines Wasserstoffatoms, m_N die Masse des Stickstoffatoms und ϕ der Winkel zwischen der H-Ebene und der N-H-Bindungsrichtung. ϕ berechnet sich aus $\angle\text{H-N-H}$ wie folgt:

$$\phi = \arccos\left(\frac{\sin\frac{\angle(\text{H-N-H})}{2}}{\frac{1}{2}\sqrt{3}}\right) \quad (4.4)$$

Insgesamt erhält man also:

$$\frac{\nu_S(\text{NH}_3)}{\nu_S(\text{ND}_3)} = \sqrt{\frac{\cos^2\phi + \sin^2\phi \cdot \frac{3 \cdot 17}{42}}{\cos^2\phi \cdot \frac{1}{2} + \sin^2\phi \cdot \frac{3 \cdot 20}{84}}} \quad (4.5)$$

Stellt man die entsprechenden Überlegungen für die symmetrische Biegemode an, d.h. man nimmt ein einfaches Federmodell, bei dem die Kraftkonstanten nur senkrecht zu den N-H-Verbindungslinien wirken, so sind beim Ergebnis für δ_S lediglich $\cos^2\phi$ und $\sin^2\phi$ gegenüber Formel 4.5 zu vertauschen. Das Ergebnis - Frequenzverhältnis $\omega_S(\text{NH}_3)/\omega_S(\text{ND}_3)$ für die symmetrische Streck- und Biegeschwingung in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel $\angle\text{H-N-H}$ - ist in Abbildung 4.10 grafisch dargestellt.

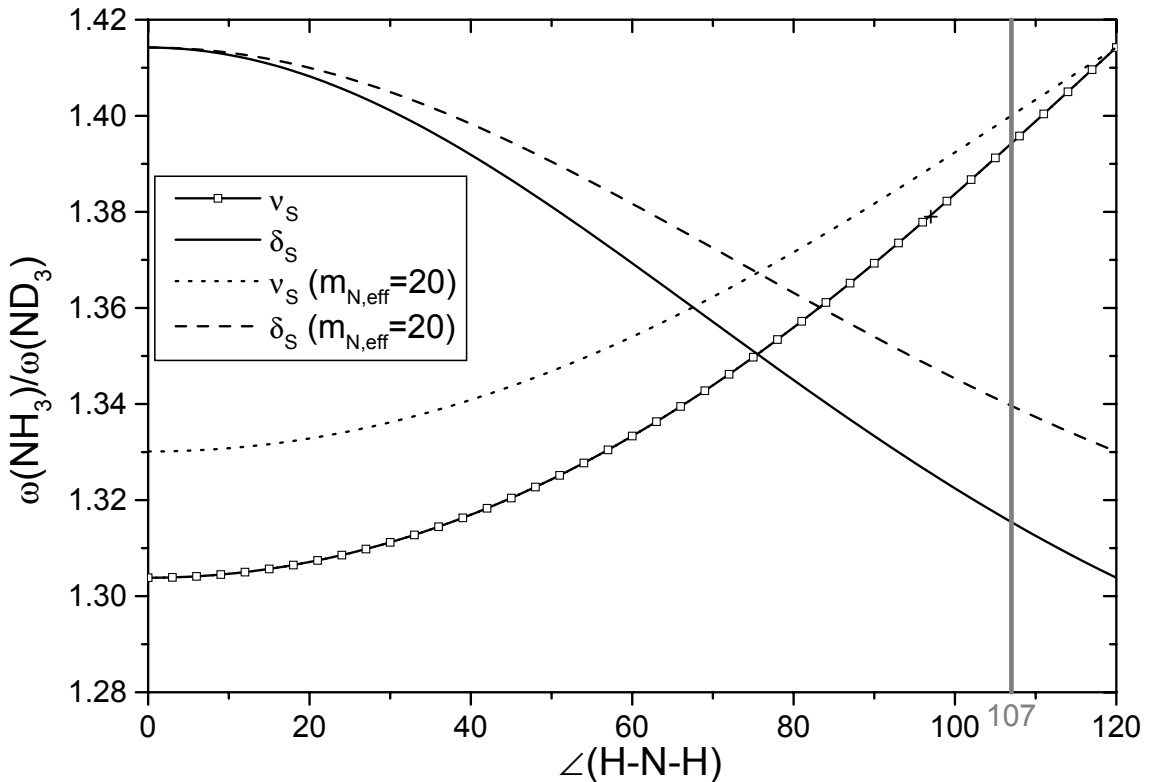


Abbildung 4.10: Frequenzverhältnis von NH_3 zu ND_3 für δ_S und ν_S in Abhängigkeit des Öffnungswinkels des freien Ammoniakmoleküls für ein einfaches Federmodell.

Auf Grund der Einfachheit dieses Modells werden die Verhältnisse des freien Ammoniakmoleküls nicht exakt wiedergegeben ($\delta_S(\text{NH}_3)/\delta_S(\text{ND}_3) = 1,272$ [4] bei

$\angle\text{H-N-H} = 107^\circ$ [27]). Folgende qualitative Überlegung bleibt jedoch gültig: Die Adsorption auf der Ru-Oberfläche kann durch eine größere effektive Masse des N-Atoms angenähert werden. In Abbildung 4.10 wurde dies für einen Wert $m_{N,eff} = 20$ durchgeführt. Unter der Annahme, dass der Öffnungswinkel des Ammoniaks bei Adsorption nahezu unverändert bleibt, erkennt man, dass sich im Bereich von $\angle\text{H-N-H} = 107^\circ$ das Verhältnis $\delta_S(\text{NH}_3)/\delta_S(\text{ND}_3)$ bei „Adsorption“ deutlich erhöht, während sich $\nu_S(\text{NH}_3)/\nu_S(\text{ND}_3)$ kaum verändert.

Vergleicht man jeweils die symmetrische mit der asymmetrischen Schwingung, so fällt auf, dass das Frequenzverhältnis für die symmetrische Streckschwingung höher ist als für die asymmetrische Streckschwingung, während bei der Biegeschwingung das Gegenteil gilt (vgl. Tabelle 4.4). Dies lässt sich folgendermaßen erklären: Bei der Biegeschwingung besitzt die Schwingung des N-Atoms ein höheres Gewicht im symmetrischen Fall (kleineres Verhältnis) als im asymmetrischen, bei der Streckschwingung hingegen ist es umgekehrt. Nimmt man im einfachsten Fall ein planares NH_3 -Molekül, so gilt: Sowohl bei den Streck- als auch bei den Biegeschwingungen bleibt der Schwerpunkt in Ruhe. Bei der symmetrischen Streckschwingung befindet sich das N-Atom jederzeit genau im Schwerpunkt und bleibt deshalb in Ruhe im Gegensatz zur asymmetrischen Streckschwingung. D.h. bei der symmetrischen Streckschwingung eines planaren NH_3 -Moleküls ist das Frequenzverhältnis gegeben durch $\sqrt{m_D/m_H}$ und damit größer als bei der asymmetrischen Streckschwingung, wo das Verhältnis der reduzierten Massen zu nehmen ist. Bei der symmetrischen Biegeschwingung eines planaren Ammoniakmoleküls schwingen alle 3 H-Atome gleichphasig aus der Ebene und, um den Schwerpunkt unverändert zu lassen, muss das N-Atom entsprechend in die entgegengesetzte Richtung ausgelenkt werden. Bei der asymmetrischen Biegeschwingung hingegen schwingt nur ein H-Atom aus der Ebene, so dass die Auslenkung des N-Atoms entsprechend geringer ausfällt. Das Verhältnis der reduzierten Massen ist also entsprechend bei der symmetrischen Biegeschwingung kleiner als bei der asymmetrischen.

Die wesentliche Motivation für die Untersuchungen der Ammoniak-Adsorption auf Ru(001) lag in der Klärung des Adsorptionsplatzes. Zu diesem Zweck werden die experimentellen Ergebnisse mit den Rechnungen von Neyman et al. [27] bzw. Stauer und Birkenheuer [33] verglichen. Für die T_z -Mode stimmt der gemessene Wert in Tabelle 4.4 sehr gut mit dem für den hcp-Platz berechneten Wert in Tabelle 4.1 überein. Daraus kann gefolgert werden, dass die α_1 -Phase von Ammoniak auf Ru(001) in einem dreifach koordinierten Platz adsorbiert.¹⁵ Es ergibt sich zudem eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten für ν_S . Allerdings

¹⁵Die Cluster-Berechnungen wurden nur für den hcp-Platz durchgeführt. Es ist jedoch anzunehmen, dass sich für den fcc-Platz ähnliche Frequenzen ergeben.

liegen die gemessenen Frequenzen für die δ_S -Mode ca. 13% höher als die berechneten.¹⁶ Bei dem berechneten \angle H-N-H-Öffnungswinkel von 109° [27] werden bei der ν_S -Mode die H-Atome hauptsächlich parallel zur Oberfläche ausgelenkt und bei der δ_S -Mode senkrecht dazu. Mögliche Erklärungen für die gute Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten bei ν_S und die Abweichungen bei δ_S sind deshalb, dass die Bildladung im Clustermodell nicht exakt genug wiedergegeben wird oder dass es zusätzliche Wechselwirkungen gibt - z.B. H-Brückenbindungen zwischen den H-Atomen des Ammoniaks und den darunter liegenden Ru-Substratatomten. Beides hätte einen wesentlichen Einfluss auf eine Auslenkung der H-Atome senkrecht zur Ru-Oberfläche, jedoch kaum auf eine Auslenkung parallel zur Oberfläche.

Die ermittelten Frequenzverhältnisse zwischen NH_3 und ND_3 liegen für T_z , δ_S und ν_S etwas niedriger als die theoretisch errechneten Werte. Dies bedeutet, dass bei δ_S und ν_S das Stickstoffatom bzw. bei T_z die Ru-Atome jeweils mit einer größeren Amplitude schwingen als im theoretischen Modell.

Neyman et al. [27] haben für ihr Clustermodell neben den Schwingungsfrequenzen auch die Bindungsenergie für den on-top- und hcp-Platz berechnet. Dafür wurden verschiedene Energie-Funktionale verwendet, die systematisch jeweils etwas unterschiedliche Bindungsenergien lieferten. Unabhängig vom verwendeten Energie-Funktional ergab sich in jedem Fall eine energetische Bevorzugung des on-top-Platzes um etwa 0,3 eV. Allerdings hängt die berechnete Bindungsenergie von der Größe des Clusters ab - mit einer scheinbaren Tendenz, dass sich bei zunehmender Clustergröße die Bindungsenergien für on-top- und hcp-Platz annähern. Zudem gilt es zu bedenken, dass bei diesen theoretischen Untersuchungen keine Relaxation der Abstände im Ru-Cluster zugelassen wurde und dass es z.B. keine lateralen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen gibt.

Insgesamt wird auf Grund des niedrigen Wertes für die T_z -Mode gefolgert, dass die α_1 -Phase von Ammoniak auf Ru(001) in einem dreifach koordinierten Platz adsorbiert. Das aus den TPD-Experimenten (vgl. Kapitel 4.2.1) erhaltene Ergebnis, dass es sich bei der α_1 um die am stärksten gebundene Phase von Ammoniak auf Ru(001) handelt, weicht von den theoretischen Ergebnissen von Neyman et al. [27] ab. Dabei gilt es allerdings zu beachten, dass berechnete Bindungsenergien signifikant von der Größe und Form eines Clustermodells abhängen.

4.2.3.4 $\alpha_1+\alpha_2$ -Phase

Abbildung 4.11 zeigt Schwingungsspektren für die $\alpha_1+\alpha_2$ -Phase. Dazu wurde wiederum Ammoniak bei ca. 90 K adsorbiert und die Probe anschließend auf 145 K

¹⁶Für $\theta(\text{NH}_3) \rightarrow 0$ liegt die gemessene Frequenz der δ_S -Mode sogar noch höher ($\approx 1160 \text{ cm}^{-1}$) (vgl. Abschnitt 4.2.4).

getempert, so dass die Bilage desorbiert.

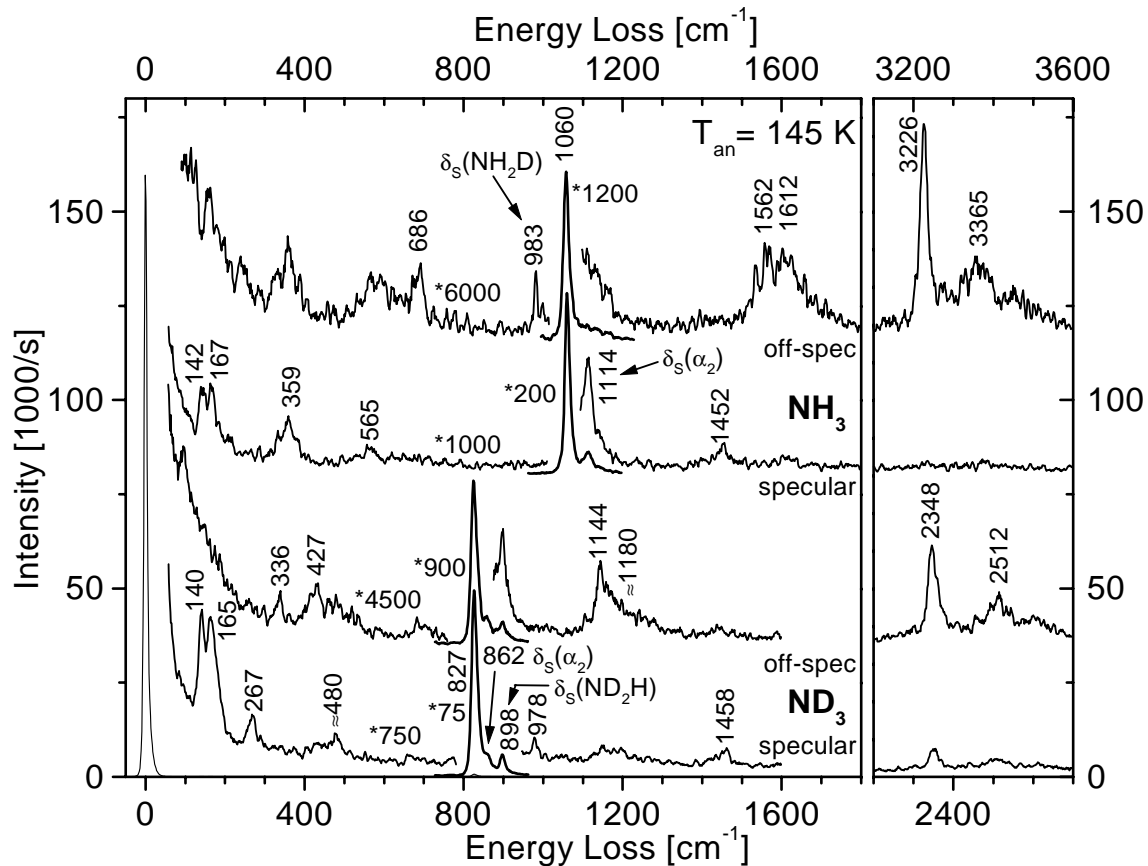


Abbildung 4.11: HREEL-Spektren der $\alpha_1 + \alpha_2$ -Phase von Ru(001)-NH₃ bzw. -ND₃ nach Adsorption bei 90 K und Tempern auf 145 K. Der Bereich der δ_S -Mode wurde gegenüber dem restlichen Spektrum jeweils um einen Faktor 5 gestaucht (Faktor 10 für ND₃-spekular). Bei den Streckschwingungen gilt für NH₃ die obere und für ND₃ die untere Skala (um 900 cm⁻¹ gegeneinander versetzt).

Der dominante Peak im NH₃(ND₃)-Spektrum befindet sich bei 1060 (827) cm⁻¹ und entspricht der δ_S -Mode der α_1 -Phase. Mit zunehmender Bedeckung verschiebt diese zu niedrigeren Frequenzen (s.u., Abschnitt 4.2.4). Auf der höherenergetischen Seite ergibt sich jedoch ein zusätzlicher Peak bei 1114 (862) cm⁻¹.¹⁷ Hierbei handelt es sich um die δ_S -Mode der α_2 -Phase.

Abbildung 4.12 verdeutlicht dies, indem sie eine Serie von Spektren zeigt, bei denen eine ND₃-Schicht auf verschiedene Temperaturen getempert wurde. Für die Bilage, d.h. bei 115 und 120 K, ergeben sich zunächst 3 Peaks im Bereich der δ_S -Mode (α_1 - und α_2 -Phase, sowie Bilage). Bei 145 K erkennt man dann entsprechend

¹⁷Für deuteriertes Ammoniak ist dieser Peak auf Grund der geringeren Aufspaltung nur als Schulter zu erkennen.

Abbildung 4.11 einen Peak bei 827 cm^{-1} mit einer Schulter bei 862 cm^{-1} .¹⁸ Die Intensität der Schulter nimmt mit zunehmender Temperatur ab und verschwindet, nachdem die α_2 -Phase desorbiert ist.

Neben der Verdopplung der δ_S -Mode erkennt man in Abbildung 4.11 ($\alpha_1+\alpha_2$ -Phase) auch eine Verdopplung der T_z -Mode gegenüber Abbildung 4.9 (nur α_1 -Phase). Zusätzlich zum Peak bei $142\text{ (140)}\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich ein Verlust bei $167\text{ (165)}\text{ cm}^{-1}$. An Hand der Temperexperimente in Abbildung 4.12 kann man den niederenergetischen Peak wiederum eindeutig der α_1 -Phase und den höherenergetischen der α_2 -Phase zuordnen.

Im Bereich der δ_{as} -Mode - bei ca. 1600 cm^{-1} - ergibt sich im nicht-spekularen Spektrum für NH_3 eine breite Intensitätsverteilung (s. Abbildung 4.11). Trotz der geringen Intensität deutet sich auch hier eine leichte Aufspaltung der δ_{as} -Mode an mit Verlusten bei ca. 1562 und 1612 cm^{-1} . Für die deuterierte Spezies ergibt sich ein Peak bei 1144 cm^{-1} mit einer deutlich ausgeprägten Schulter auf der höherenergetischen Seite. Unter der Annahme, dass es sich um einen zweiten Verlust handelt, wurde mit Hilfe einer Fitprozedur ein Wert von $\approx 1180\text{ cm}^{-1}$ für diesen ermittelt.

Im Bereich der internen Streckschwingungen ist keine Aufspaltung der Peaks zu erkennen. Die symmetrische Streckschwingung befindet sich bei 3226 (2348) und die asymmetrische bei ca. $3365\text{ (2512)}\text{ cm}^{-1}$.

Außerdem ergibt sich im NH_3 -Fall ein Verlust bei 359 cm^{-1} . Seine Intensität steigt relativ zur δ_S -Mode beim Übergang von der spekularen zur nicht-spekularen Anordnung leicht an. Im ND_3 -Fall gibt es 2 Peaks, die diesem Verlust entsprechen könnten: Eine dipolaktive Mode bei 267 cm^{-1} und eine nicht dipolaktive Mode bei 336 cm^{-1} . Geht man von den Werten 359 und 336 cm^{-1} als sich entsprechendem Paar aus, so stimmen die Frequenzen relativ gut mit den berechneten Werten für die T_z -Mode von on-top adsorbiertem Ammoniak überein (vgl. Tabelle 4.1). Andererseits erwartet man in diesem Fall eine dipolaktive Mode ähnlich dem Verlust bei 142 cm^{-1} . Dies ist allerdings im ND_3 -Fall für den Peak bei 336 cm^{-1} nicht gegeben. Nimmt man die Verluste bei 359 und 267 cm^{-1} als korrespondierendes Paar, so hat man einerseits 2 dipolaktive Moden; andererseits spricht das hohe Frequenzverhältnis von 1,345 gegen eine Interpretation als T_z -Mode. Denn für diese wird ein maximales Verhältnis von $\sqrt{m(\text{ND}_3)/m(\text{NH}_3)} = 1,085$ erwartet. Außerdem zeigt die Bilage einen Verlust bei einer sehr ähnlichen Energie, der als Rotationsmode interpretiert wird. Das Auftreten dieses Verlustes bei der $\alpha_1+\alpha_2$ -Phase kann demnach folgende Gründe haben: Entweder wurde die Bilage nicht vollständig desorbiert (oder durch Readsorption aus dem Restgas ergibt sich Ammoniak in der Bilage) und es handelt

¹⁸Zusätzlich ist hier noch die δ_S -Mode der teildeutierten Spezies ND_2H bei 900 cm^{-1} zu erkennen.

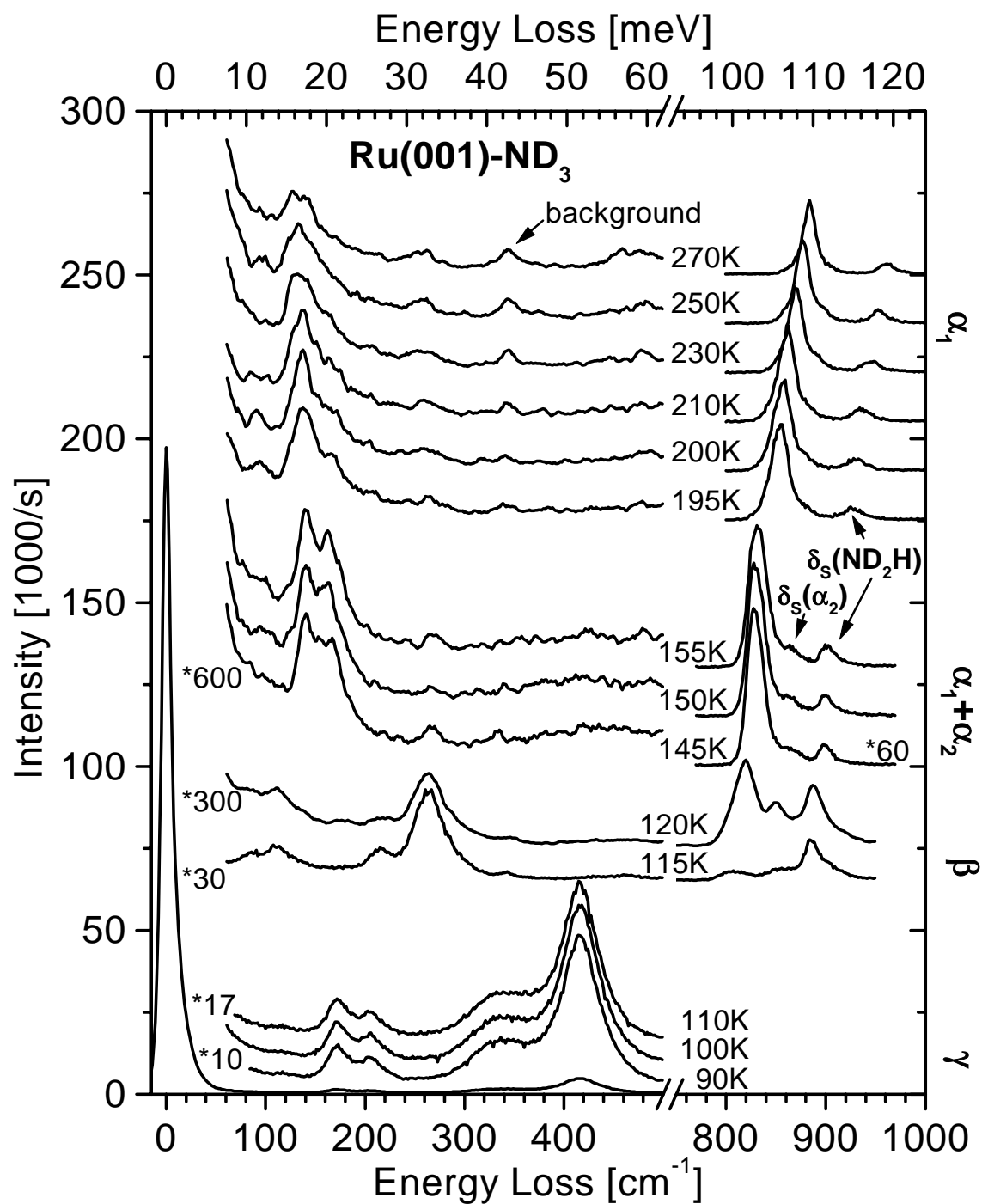


Abbildung 4.12: HREEL-Spektren von ND_3 auf $\text{Ru}(001)$: ND_3 wurde bei 90 K adsorbiert und auf die angegebenen Temperaturen getempert. Links ist der Skalierungsfaktor gegenüber dem jeweiligen elastischen Peak angegeben. Ab 145 K wurde der Bereich unterhalb von 500 cm^{-1} um einen Faktor 600 und der Bereich oberhalb von 750 cm^{-1} um 60 vergrößert.

sich somit um einen charakteristischen Peak der Bilage; oder die R_{xy} -Rotationsmode liegt bei Bi- und Monolage bei ähnlichen Energien.

Neben der δ_S -Mode der α_2 -Spezies ergeben sich zusätzliche Verluste im ND₃-Fall. Bei 898 cm⁻¹ erkennt man die δ_S -Mode von ND₂H und bei 978 cm⁻¹ von NH₂D. Umgekehrt ergibt sich im nicht-spekularen Spektrum von NH₃ die δ_S -Mode für NH₂D bei 983 cm⁻¹.

In den spekularen Spektren erkennt man Verluste bei 1452 bzw. 1458 cm⁻¹. Diese entsprechen wiederum der internen C-O-Mode einer geringen CO-Verunreinigung durch Adsorption aus dem Restgas [25].

Ebenso wie in Abbildung 4.9 ergibt sich in 4.11 eine erhöhte Intensität zwischen ca. 400 und 700 cm⁻¹ (400 bis 600 im ND₃-Fall). Dies wird wiederum auf Dissoziationsprodukte des Ammoniaks und eine geringe CO-Verunreinigung zurückgeführt. Dabei kann der Peak bei 686 cm⁻¹ der Ru-H-Schwingung zugeordnet werden [26]. Entsprechend handelt es sich bei dem Verlust bei ca. 480 cm⁻¹ im ND₃-Fall um die Ru-D-Schwingung. Der Peak bei 565 cm⁻¹ liegt im Bereich der Ru-N-Schwingung [42] und der bei 427 cm⁻¹ im Bereich Ru-CO-Streck- bzw. Biegeschwingung ([25] bzw. vgl. Anhang B).

Tabelle 4.5 stellt die Ergebnisse dieser Arbeit zur $\alpha_1+\alpha_2$ -Schicht nochmals zusammen und vergleicht die Werte mit den Ergebnissen von Parmeter et al. [24]. Dabei ergeben sich nur geringe Abweichungen für die internen Moden. Allerdings unterscheiden sich die Frequenzen und die Interpretation der externen Moden. Parmeter et al. messen für die Verluste bei 340 bzw. 625 cm⁻¹ ungefähr 1/5 der Intensität der δ_S -Mode bei ihren nicht-spekularen Spektren. In dieser Arbeit liegt die Intensität in diesem Bereich unterhalb von 1/25 gegenüber der δ_S -Mode, d.h. diese Verluste sind deutlich weniger ausgeprägt, obwohl bei den nicht-spekularen Untersuchungen der Analysator weiter aus der spiegelnden Richtung gedreht wurde (ca. 9° im Vergleich zu 5°).¹⁹ Die Verluste bzw. der Intensitätsanstieg zwischen 400 und 700 cm⁻¹ wird deshalb hier auf geringe Verunreinigungen bzw. Zerfallsprodukte des Ammoniaks zurückgeführt. Dem Verlust bei 359 cm⁻¹ im NH₃-Fall ist der Verlust bei 267 cm⁻¹ im ND₃-Fall zuzuordnen. Wegen der starken Verschiebung bei Isotopenaustausch wird eine Interpretation als T_z -Mode hier ausgeschlossen und stattdessen durch Vergleich mit den Ergebnissen der Bilage (vgl. Abschnitt 4.2.3.2) als R_{xy} -Mode interpretiert.

Auf Grund der Auflösung war es Parmeter et al. nicht möglich, Verluste unter-

¹⁹Die Intensität von dipolaktiven Verlusten fällt stark ab, wenn man sich von der spiegelnden Anordnung weg bewegt (vgl. Kap. 2.1). Je weiter man sich also im nicht-spekularen Bereich befindet, desto mehr sollte die Intensität der dipolaktiven Moden gegenüber den nicht dipolaktiven abgenommen haben. Im konkreten Fall sollte also die Intensität der restlichen Moden relativ zur dipolaktiven δ_S -Mode um so höher sein, je weiter man sich aus der spekularen Richtung entfernt.

	diese Arbeit			Parmeter et al. [24]		
[cm ⁻¹]	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$
T_{z1}	142	140	1,014	-	-	-
T_{z2}	167	165	1,012	340	350	0,97
R_{xy}	359	267	1,345	625	480	1,30
δ_{S1}	1060	827	1,282	1070	835	1,28
δ_{S2}	1114	≈862	1,292	-	-	-
δ_{as1}	≈1562	1144	1,365	1580	1165	1,36
δ_{as2}	≈1612	≈1180	1,366	-	-	-
ν_S	3226	2348	1,374	3260	2335	1,40
ν_{as}	3365	2512	1,340	3370	2515	1,34

Tabelle 4.5: Schwingungsfrequenzen der $\alpha_1+\alpha_2$ -Phase von Ammoniak auf Ru(001) im Vergleich mit den Werten aus Referenz [24].

halb von ca. 300 cm⁻¹ zu messen. In dieser Arbeit konnten jedoch zwei dipolaktive Verluste bei 142 (140) und 167 (165) cm⁻¹ gemessen werden, die als T_z -Moden interpretiert werden.

Die bisherige, vorherrschende Meinung war, dass die α_1 -Phase in einem dreifach koordinierten Platz adsorbiert, da die T_z -Mode unterhalb des messbaren Frequenzbereichs lag, und die α_2 -Phase on-top adsorbiert, da der Verlust bei 340 (350) cm⁻¹ [24] als entsprechende T_z -Mode interpretiert wurde. Jedoch nach den hier gezeigten Experimenten entspricht der Verlust bei 142 (140) cm⁻¹ der T_z -Mode der α_1 -Phase und der bei 167 (165) cm⁻¹ der T_z -Mode der α_2 -Phase. Daraus ergibt sich eine neue Interpretation der Adsorptionsplätze. Durch Vergleich mit den Werten aus Tabelle 4.1 kann nämlich eine Adsorption des Ammoniaks auf on-top-Plätzen ausgeschlossen werden. Vielmehr adsorbieren sowohl α_1 - als auch α_2 -Phase in dreifach koordinierten Plätzen. Zieht man zudem in Betracht, dass Benndorf und Madey eine 2x2-LEED-Struktur für die vollständige Monolage [23] beobachtet haben, so kann man weitere Folgerungen ziehen: Die α_1 -Phase adsorbiert in der einen Sorte von dreifach koordiniertem Platz (z.B. hcp) und die α_2 -Phase in der anderen (z.B. fcc) mit einer Sättigungsbedeckung von 0,5 Ammoniakmolekülen pro Ru-Atom. Wahrscheinlich wird die Sättigungsbedeckung von 0,5 Monolagen jedoch nur partiell erreicht und nicht über den kompletten Kristall, da es auf Grund der elektrischen Abstoßung zwischen den Dipolen für die Ammoniakmoleküle günstiger ist, in der Bilage zu adsorbieren, als die Monolage komplett aufzufüllen.²⁰ Einen Strukturvorschlag für die

²⁰Eine Bestimmung der Ammoniak-Bedeckung mittels XPS und Vergleich mit NO ergab ca. 0,33 +0,2/-0,1 Monolagen; d.h. sowohl 0,25 als auch 0,5 liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen. Die hohe Ungenauigkeit ergibt sich durch den Satelliten-Peak des N-Atoms und die Bestimmung des

Adsorption der $\alpha_1 + \alpha_2$ -Phase entsprechend den soeben beschriebenen Folgerungen zeigt Abbildung 4.13.

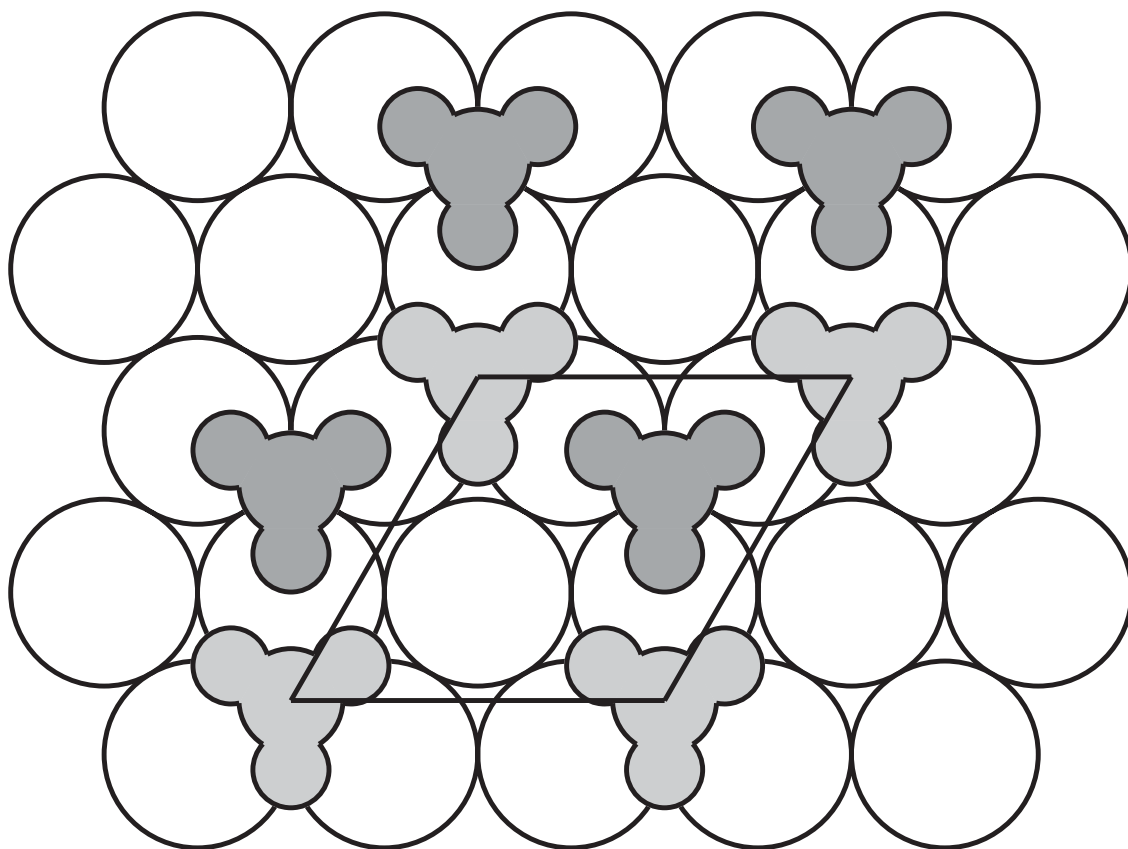


Abbildung 4.13: Strukturvorschlag für die Adsorption von $\alpha_1 + \alpha_2$ -Phase des Ammoniaks auf Ru(001): Die α_1 -Phase (hellgrau) adsorbiert in der einen Art von dreifach koordiniertem Platz und die α_2 -Phase (dunkelgrau) in der anderen mit einer Sättigungsbedeckung von 0,5 Monolagen.

Der laterale Abstand auf Ru(001) zwischen hcp und übernächstem fcc-Platz beträgt 3,125 Å (= kleinster Ammoniak-Ammoniak-Abstand). Der mittlere Abstand zum nächsten Nachbarn bei 0,5 Monolagen Bedeckung pro Ru-Atom beträgt 3,83 Å.²¹ Der Abstand zwischen hcp- und fcc-adsorbierten Ammoniak (vgl. Abbildung 4.13) ist also lediglich um 7 % geringer als zwischen wasserstoffbrückengebundenen Molekülen in festem Ammoniak (vgl. Kapitel 4.2.3.1). Andererseits ist der mittlere Abstand bei 0,5 Monolagen Bedeckung um ca. 7 % größer als der mittlere Abstand in festem Ammoniak.

Untergrunds.

²¹Die Wigner-Seitz-Zelle für ein hexagonales Netz mit einer Gitterkonstante von 3,83 Å besitzt die doppelte Fläche wie die Wigner-Seitz-Zelle um ein Ru(001)-Oberflächenatom (= hexagonales Netz mit 2,706 Å).

Benndorf und Madey [23] fanden für die volle Ammoniak-Monolage eine Verkipfung der Ammoniakmoleküle, was als Verkippen der α_2 -Spezies interpretiert wurde. Zudem kann das Auftreten der R_{xy} -Mode als dipolaktiver Verlust nur durch ein Verkippen der Ammoniakmoleküle in Verbindung mit einer Symmetriebrechung erklärt werden. In Abbildung 4.13 sind hingegen alle Moleküle senkrecht zur Oberfläche orientiert, da bei der gezeichneten Struktur mit 0,5 Monolagen Bedeckung keine ausgezeichnete Richtung für eine Verkipfung besteht. Allerdings wird angenommen, dass die reale Sättigungsbedeckung deutlich unterhalb von 0,5 ML liegt (vgl. Kapitel 4.3.4). Entsprechend sind mehrere Plätze der gezeichneten Struktur unbesetzt. In diesem Fall wäre ein Verkippen der vorhandenen Moleküle in Richtung der unbesetzten Plätze denkbar.

Mit den vorliegenden Ergebnissen kann keine Aussage über die Orientierung der H-Atome gemacht werden, d.h. die Orientierung der H-Atome in Abbildung 4.13 ist willkürlich gewählt. In der gezeichneten Struktur zeigen die H-Atome eines α_2 -Moleküls direkt in Richtung des N-Atoms der benachbarten α_1 -Ammoniakmoleküle. Dadurch ergibt sich jedoch eine unterschiedliche Orientierung relativ zu den Ru-Substratatomaten, da für die eine Spezies die H-Atome zwischen zwei Ru-Atomen liegen, während bei der anderen Spezies die H-Atome oberhalb der Ru-Atome liegen. Eine Existenz von H-Brückenbindungen zu den darunter liegenden Ru-Atomen oder zwischen benachbarten Ammoniakmolekülen kann nicht ausgeschlossen werden. Letzteres gilt jedoch als unwahrscheinlich, da das Ammoniakmolekül über das freie Elektronenpaar am N-Atom an das Substrat bindet, und dieses somit nicht mehr für H-Brückenbindungen zur Verfügung steht.

Eine Adsorption der α_2 -Spezies im gleichen Adsorptionsplatz wie die α_1 -Spezies wird aus mehreren Gründen ausgeschlossen: Dadurch ergäbe sich nämlich eine Reihenstruktur ähnlich der O(2x1)-Struktur (vgl. Kapitel 6.3). Der Abstand zwischen benachbarten Ammoniakmolekülen entspräche dann nur noch einem Ru-Ru-Gitterabstand (2,706 Å) und wäre somit 20 % kleiner als der Abstand zwischen wasserstoffbrückengebundenen Molekülen in festem Ammoniak. Außerdem sollte sich in diesem Fall keine Aufspaltung der T_z - und δ_S -Mode ergeben im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen.

4.2.4 Stark-Verschiebung der δ_S -Mode

Innerhalb der Monolage zeigt die δ_S -Mode eine starke Verschiebung mit der Bedeckung. Zum Teil kann man dies bereits beim Vergleich von α_1 mit $\alpha_1+\alpha_2$ -Phase (Abb. 4.9 und 4.11) erkennen. Ausführlich wird die bedeckungsabhängige Verschiebung nach Tempern auf verschiedene Temperaturen in den Spektren in Abbildung 4.14 gezeigt. Die δ_S -Mode verschiebt von ca. 1160 cm^{-1} bei geringer Bedeckung ($\hat{=}$

hohe Tempertemperatur) um 100 cm^{-1} auf 1060 cm^{-1} bei der gesättigten Monolage. In gleicher Weise verschiebt die δ_S -Mode der gleichzeitig adsorbierten Minoritätsspezies NH_2D .

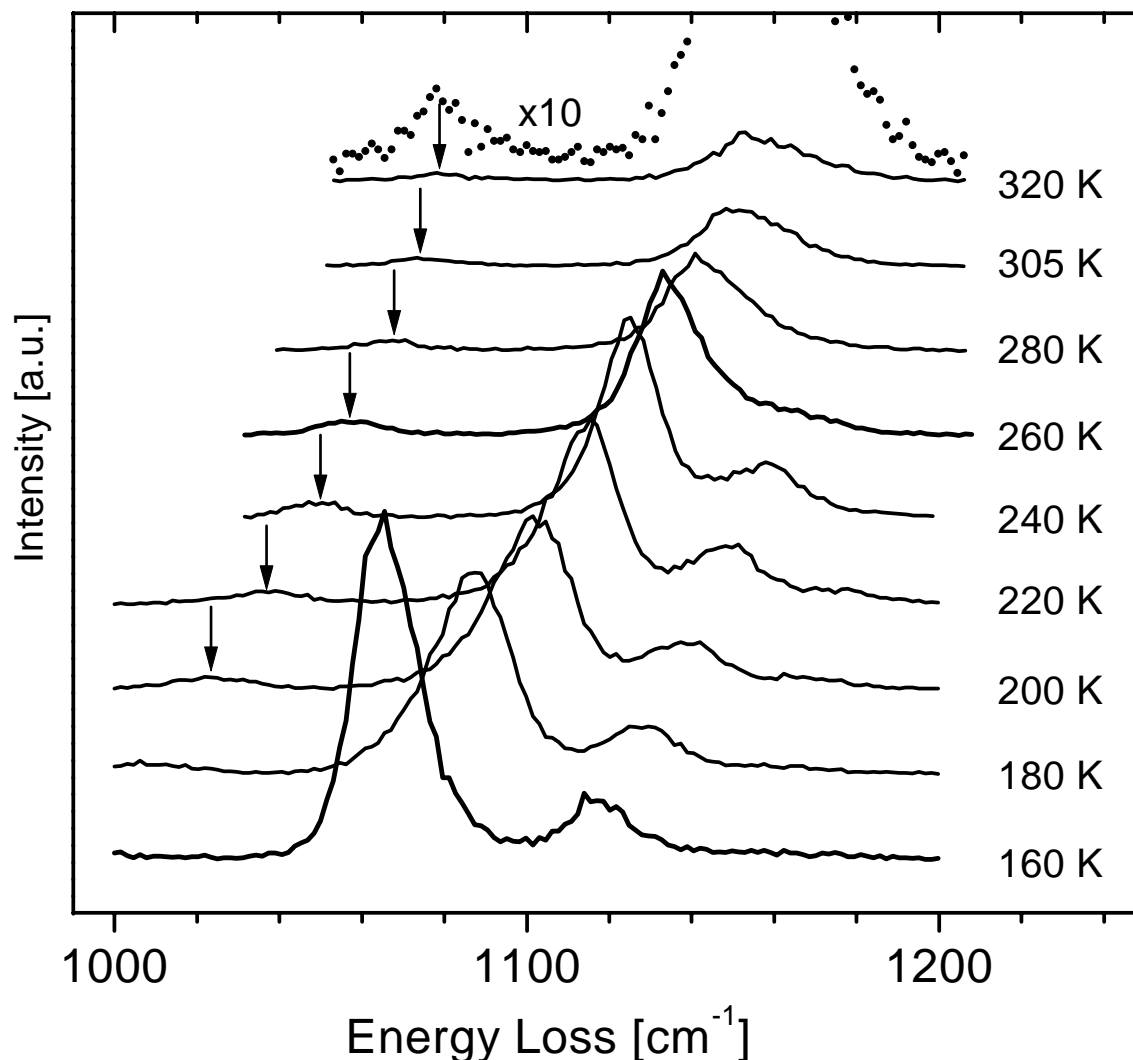


Abbildung 4.14: HREEL-Spektren der Regenschirmmode von Ammoniak auf Ru(001) für verschiedene Tempertemperaturen. Der dominante Peak entspricht der δ_S -Mode der α_1 -Phase von NH_3 . Für Temperaturen unterhalb von ca. 250 K erhält man zusätzlich die δ_S -Mode der α_2 -Spezies auf der höherenergetischen Seite. Auf der niederenergetischen Seite wird durch Pfeile die Position der Regenschirmmode der Minoritätsspezies NH_2D markiert.

Außerdem erkennt man in Abbildung 4.14 die Aufspaltung der δ_S -Mode unterhalb von ca. 250 K, d.h. für Bedeckungen oberhalb von ca. 0,5 der gesättigten Ammoniak-Monolage. Diese bedeckungsabhängige Verschiebung ist in Abbildung 4.15 gegen die Tempertemperatur aufgetragen. Eine derartige Verschiebung kann verschiedene Ursachen haben, die in zwei Hauptkategorien unterteilt werden können:

- dynamische Kopplung der einzelnen Oszillatoren, d.h. Dispersion oder
- statische laterale Wechselwirkung.

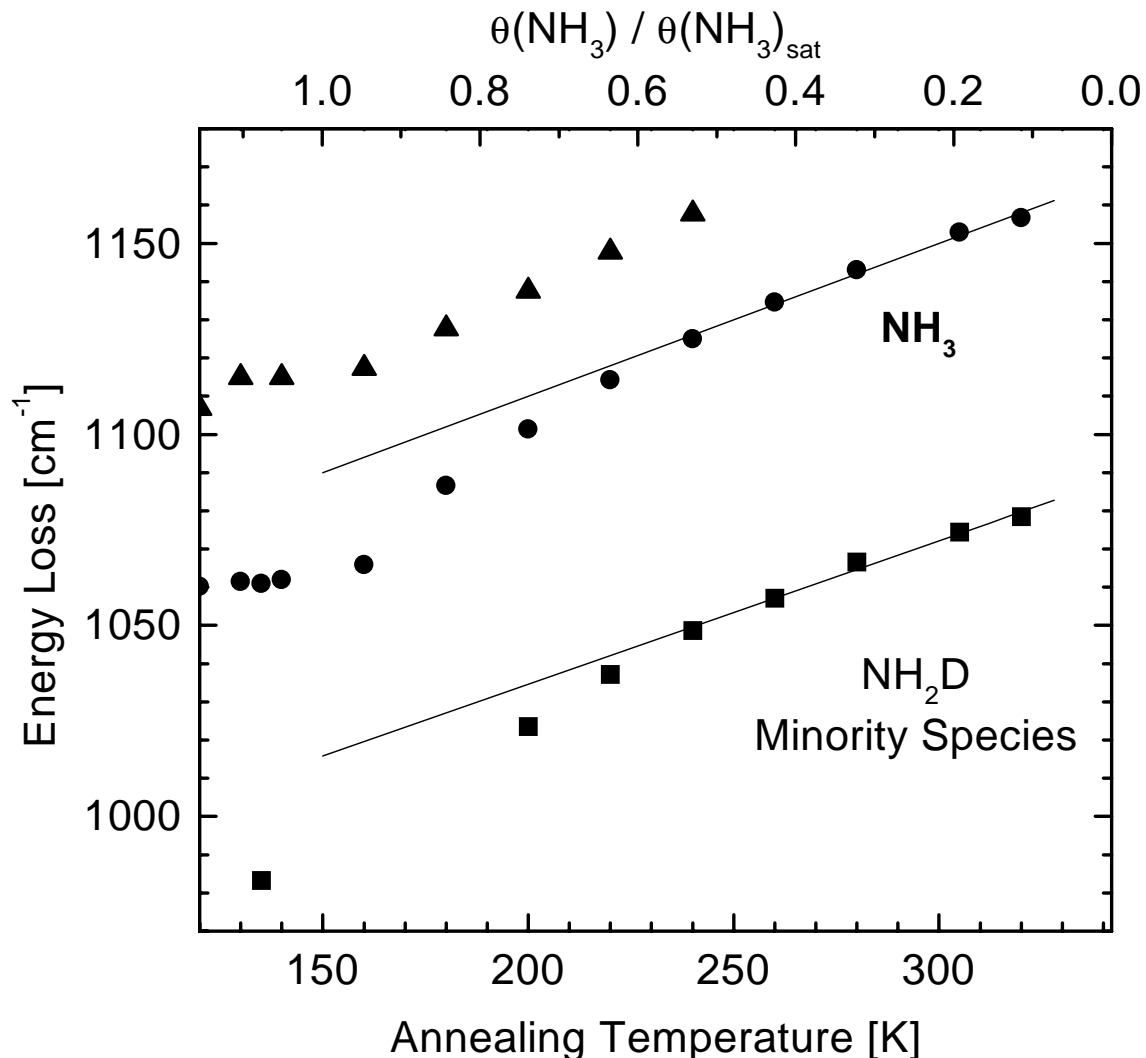


Abbildung 4.15: Frequenz der Regenschirmmode von Ammoniak auf Ru(001) gegenüber der Tempertemperatur. Die entsprechende Ammoniakbedeckung wird auf der oberen Achse angegeben. Die Kreise und Dreiecke zeigen die Werte für die δ_S -Mode der α_1 - bzw. α_2 -Phase. Die Quadrate geben die Werte für die teildeuterierte Minoritätsspezies NH₂D an.

Experimentell kann man zwischen diesen beiden Kategorien durch Analyse der Dispersion der Schwingungsmoden und Bestimmung der dynamischen Kopplungskonstante unterscheiden. Hier wurde jedoch ein anderer Weg gewählt, nämlich die Verwendung von partiell deuterierten Molekülen. Es wurde eine Adsorbatschicht präpariert, die neben der Majoritätsspezies NH₃ noch eine chemisch identische Minoritätsspezies mit unterschiedlichen Eigenfrequenzen (in unserem Fall NH₂D) enthält.

Dadurch kann man die Schwingungskopplung für die Minoritätsspezies „abschalten“ bzw. deutlich reduzieren. Wie jedoch in Abbildung 4.15 zu sehen ist, verschieben die Majoritäts- und Minoritätsspezies nahezu parallel mit der Bedeckung. Das Frequenzverhältnis $\delta_S(\text{NH}_3)/\delta_S(\text{NH}_2\text{D})$ ist für beide Isotope von kleinsten Bedeckungen an konstant ($\approx 1,08$). Deshalb kann man eine signifikante dynamische Kopplung ausschließen. Die Verschiebung besitzt also einen vorwiegend statischen Ursprung.

Die Diskussion bezog sich bisher nur auf die Regenschirmmode. Für alle anderen Moden kann jedoch keine signifikante Verschiebung mit der Bedeckung festgestellt werden. Dies gilt auch für die T_z -Mode, die um weniger als 5 cm^{-1} verschiebt. Allerdings reagiert gerade die externe T_z -Mode viel sensitiver auf Veränderungen der NH_3 -Bindung zur Oberfläche (Chemisorption) als die interne Regenschirmmode. Deshalb wird gefolgert, dass die statische Verschiebung der δ_S -Mode von NH_3 auf Ru(001) ein Ergebnis der elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der entsprechenden Reaktion der Adsorbatbindungen darauf ist. Das Dipolfeld fällt nur langsam mit $1/r^3$ ab, im Gegensatz zu kurzreichweitigen elektronischen Modifikationen auf Grund von Ladungstransfer. Deshalb erklärt eine elektrostatische Dipol-Dipol-Wechselwirkung auch, warum die Verschiebung der Regenschirmmode bereits bei niedrigen Bedeckungen sichtbar ist, obwohl hier der mittlere Abstand zwischen den Ammoniakmolekülen noch sehr groß ist. Andererseits würde man bei einer kurzreichweitigen koordinationsabhängigen Wechselwirkung eine stufenweise und keine kontinuierliche Verschiebung erwarten.

Eine Unterscheidung, ob die Frequenzverschiebung einer Schwingung durch adsorptionsinduzierte Veränderungen der elektronischen Oberflächenstruktur (chemische Wechselwirkung) oder durch elektrostatische Wechselwirkung mit den Dipolfeldern der Koadsorbatate verursacht wird, ist schwierig. Dies gilt besonders für atomare Adsorbate, denn jede Veränderung der Ladungsverteilung - z.B. durch Erzeugung von elektrostatischen Dipolen - führt zu einem veränderten elektrischen Feld an der Oberfläche und umgekehrt. Andererseits ermöglicht ein Molekül mit einem großen intrinsischen Dipolmoment, das bei der Adsorption nur geringfügig verändert wird, eine Aufspaltung in chemische und elektrostatische Wechselwirkung. In einem derartigen Fall wird das elektrostatische Feld an der Position eines Adsorbats hauptsächlich durch die Überlagerung der Dipolfelder der umgebenden Moleküle bestimmt (die Spiegelladungen sind entsprechend mit zu berücksichtigen). Natürlich ist dieses einfache Bild nur gültig, wenn das Dipolmoment auf Grund der adsorptionsinduzierten Ladungsumverteilung klein ist gegenüber dem intrinsischen molekularen Dipolmoment, wie es z.B. in der Gasphase gegeben ist. Für Ammoniak auf Ru(001) wurde dieses Bild benutzt, um die Größenordnung der Stark-Verschiebung abzuschätzen.

Um zu bestätigen, dass wirklich der Stark-Effekt in der Adsorbatschicht die deut-

liche Verschiebung erklären kann, welche für die Regenschirmmode gefunden wurde, erfolgt ein Vergleich mit theoretischen Berechnungen. P. König, M. Stauer und U. Birkenheuer haben DFT Modell-Rechnungen für ein einzelnes Ammoniakmolekül im elektrischen Feld von benachbarten Dipolen und für Ammoniak adsorbiert auf kleinen Ru-Clustern ($\text{NH}_3\text{-Ru}$ und $\text{NH}_3\text{-Ru}_4$) durchgeführt. Nähere Einzelheiten zu den verwendeten theoretischen Werkzeugen finden sich bei Widdra et al. [44]. Abbildung 4.16 zeigt die Struktur, die den theoretischen Berechnungen zu Grunde gelegt wurde. Durch die Verwendung von frei tragenden Ammoniakmolekülen kann der Stark-Effekt weitgehend von Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungseffekten getrennt werden. Zudem verhindert die Betrachtung von elektrischen Dipolen statt benachbarten Molekülen, dass sich mögliche laterale Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen dem reinen elektrostatischen Effekt überlagern.

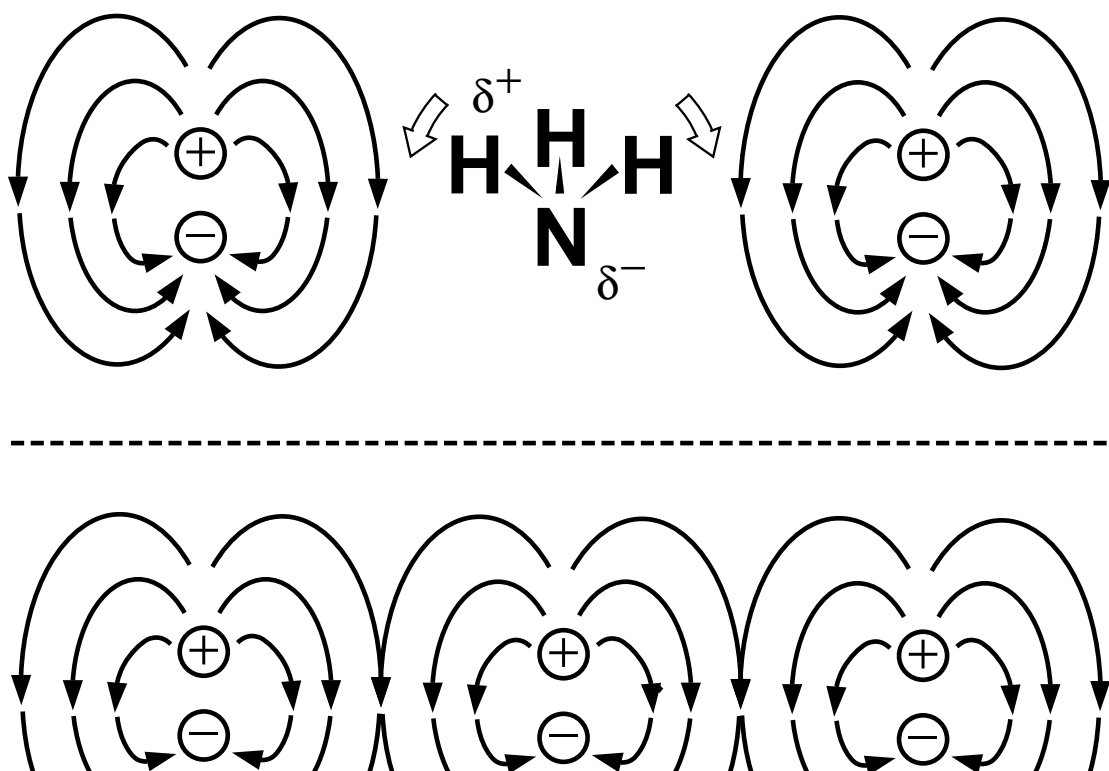


Abbildung 4.16: Skizze der Struktur, die von P. König, M. Stauer und U. Birkenheuer verwendet wurde, um die dipolinduzierten Veränderungen von Gasphasen-Ammoniak zu berechnen.

Ammoniak in der Gasphase hat ein großes Dipolmoment von 1,47 D [45]. Es wird bei Adsorption durch die Wechselwirkung des Stickstoff-„lone pair“-Orbitals mit der Metalloberfläche und durch die elektronische Abschirmung verändert. Letzteres kann durch die Bildladung bzw. durch die Ausbildung eines Bilddipols beschrieben werden. Um jedoch den Einfluss des elektrischen Feldes auf die intramolekularen

Eigenschaften von denen der Chemisorption zu unterscheiden, wurden die Berechnungen zunächst für Gasphasen-Ammoniak im elektrischen Feld von benachbarten Dipolen durchgeführt, die durch räumlich fixierte Ladungen erzeugt werden, so wie in Abbildung 4.16. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Ohne externe elektrische Felder liefert die Rechnung für die symmetrische Biegemode und die symmetrische Streckmode des Ammoniaks 1039 bzw. 3367 cm^{-1} bei einem optimierten H-N-H Winkel von $106,5^\circ$. Um die geometrische Struktur von Ammoniak bei Sättigungsbedeckung wiederzugeben, wurden drei benachbarte Dipole im Abstand von $2a/\sqrt{3}$ (mit der Gitterkonstante des Ru: $a=2,70 \text{ \AA}$) hinzugefügt. Diese Simulation einer hohen Bedeckung entspricht einem elektrischen Feld von $0,43 \text{ V/\AA}$ entlang der Symmetrieachse des Ammoniaks und lieferte 905 bzw. 3380 cm^{-1} für δ_S bzw. ν_S . Die Erniedrigung der symmetrischen Biegemode um 134 cm^{-1} geht einher mit einer Öffnung des H-N-H Winkels auf $108,4^\circ$, entsprechend der Orientierung des zusätzlichen elektrischen Feldes (vgl. Abb. 4.16). Die N-H Bindungslänge hingegen bleibt innerhalb von $0,002 \text{ \AA}$ unbeeinflusst vom Dipolfeld. Fügt man zudem die Bilddipole sowohl des Ammoniakmoleküls selbst als auch der drei benachbarten Dipole hinzu (mit einem $\text{N-N}_{\text{image}}$ Abstand von $4,4 \text{ \AA}$ entsprechend einem on-top N-Ru Abstand von $2,2 \text{ \AA}$ wie in früheren Cluster-Modell-Rechnungen bestimmt [27]), so führt dies zu einer Verringerung des H-N-H Öffnungswinkels um $0,7^\circ$ zusammen mit einer Blauverschiebung der symmetrischen Biegemode um 55 cm^{-1} . Beide Tendenzen stimmen mit der verminderten Feldstärke von $0,27 \text{ V/\AA}$ im Zentrum des Ammoniakmoleküls auf Grund der Bilddipole überein.

	No field	High coverage	High coverage + image fields
Exp.: δ_S [cm^{-1}]	1160	-	1060
δ_S [cm^{-1}]	1039	905	960
ν_S [cm^{-1}]	3367	3380	3374
\angle HNH [deg.]	106.5	108.4	107.7

Tabelle 4.6: Ergebnisse der DFT-Rechnungen von P. König, M. Stauer und U. Birkenheuer zum Stark-Effekt bei Ammoniak (vgl. [44]): Den experimentell bestimmten Frequenzen (no field $\hat{=}$ geringe Bedeckung; high coverage + image fields $\hat{=}$ volle Monolage) werden die berechneten gegenüber gestellt. Zudem werden strukturelle Parameter angegeben.

Ähnlich große Stark-Verschiebungen wurden für Ammoniak auf einem einzelnen Ru-Atom (von 1165 auf 1078 cm^{-1}) und on-top eines tetraedrischen Ru_4 -Clusters (von 1121 auf 1078 cm^{-1}) beim Übergang von niedrigen zu hohen Bedeckungen berechnet. Wiederum geht mit der Erniedrigung der Biegemode eine Öffnung des H-N-

H Winkels von $107,7^\circ$ auf $109,0^\circ$ im NH_3 -Ru-Modell bzw. von $107,9^\circ$ auf $109,5^\circ$ im NH_3 -Ru₄-Modell einher. Obwohl die Beschreibung der Oberfläche stark vereinfacht ist, sollten die Veränderungen durch ein zusätzliches elektrisches Feld zufriedenstellend beschrieben sein.

Diese einfachen Rechnungen für ein isoliertes Ammoniakmolekül und NH_3 , das an ein oder vier Ru-Atome gebunden ist, zeigen klar, dass die experimentell beobachtete Rotverschiebung der Regenschirmmode sowohl im Vorzeichen als auch in der Größenordnung durch eine Stark-Verschiebung auf Grund des Feldes der benachbarten adsorbierten Dipole erklärt werden kann. Dabei muss man die vorgenommenen Vereinfachungen in Betracht ziehen. Neben der kleinen Clustergröße wurden in den Rechnungen zudem nur die nächsten Nachbardipole mit einbezogen. Allerdings ist es möglich die langreichweitigen Dipolfelder der einzelnen Einheiten in einer periodischen Anordnung von Punktdipolen aufzusummieren, obwohl sie nur langsam mit $1/r^3$ abfallen. Dies würde zu einem 2,2-mal höheren Feld führen als das der nächsten Nachbardipole allein. Andererseits sind auch depolarisierende Effekte sowie ein Kippen der C₃-Achse des Ammoniaks weg von der Oberflächennormalen nicht berücksichtigt. Beides würde die effektiven Dipolmomente erniedrigen. Immerhin geben die Schwingungsspektren bei hohen Bedeckungen einen Hinweis auf eine Symmetriebrechung durch Verkappen des Ammoniaks. Dies kann als Antwort auf die starke elektrostatische Dipol-Dipol-Abstoßung verstanden werden.

Zusammenfassend bleibt fest zu halten: Die hochauflösende Schwingungsspektroskopie für NH_3 und ND_3 auf Ru(001) zeigt eine große Stark-Verschiebung für die symmetrische Biegemode innerhalb der Adsorbatschicht. Die symmetrische Biegemode zeigt eine Rotverschiebung von 100 cm^{-1} mit zunehmender Bedeckung. Auf Grund von Isotopenexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass die Rotverschiebung eine statische Verschiebung ist (und es keinen nennenswerten Beitrag durch dynamische Kopplung gibt). Rechnungen zu Gasphasen-Ammoniak und Ammoniak auf einem Ru₄-Cluster im Feld von benachbarten NH_3 -Dipolen zeigen, dass das Ammoniakmolekül den H-N-H-Winkel öffnet als Konsequenz des entstehenden elektrischen Feldes und dass die Rotverschiebung der symmetrischen Biegemode in der experimentell beobachteten Größenordnung durch dieses Feld hervorgerufen wird.

4.2.5 Zusammenfassung Ru(001)-NH₃

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen zur Adsorption von Ammoniak auf der reinen Ru(001)-Oberfläche können wie folgt zusammengefasst werden:

- Die α_1 -Phase adsorbiert in dreifach koordinierten Plätzen.

- Die α_2 -Spezies konnte auch in den Schwingungsspektren eindeutig als zusätzliche Spezies identifiziert werden; u.a. erhält man eine zusätzliche T_z - und δ_S -Mode. Die HREEL-Spektren zusammen mit den Rechnungen von Neyman et al. [27] ergeben, dass die α_2 -Spezies ebenfalls in einem dreifach koordinierten Platz adsorbiert und nicht on-top wie in früheren Untersuchungen vorgeschlagen (vgl. z.B. [25]).
- Die Rotverschiebung der δ_S -Mode bei zunehmender Bedeckung kann auf den statischen Stark-Effekt zurückgeführt werden. Durch das elektrische Feld vergrößert sich der H-N-H-Winkel des Ammoniakmoleküls.
- Das Vorhandensein zweier Monolagenspezies in unterschiedlichen Adsorptionsplätzen deutet darauf hin, dass die Sättigungsbedeckung der Monolage oberhalb von 0,25 liegt. Es konnte jedoch kein Modell gefunden werden, wodurch sowohl 2x2-LEED-Struktur als auch die TPD- und HREELS-Untersuchungen von Ammoniak erklärt werden können. Die Frage der Sättigungsbedeckung wird in Kapitel 4.3.4 in Zusammenhang mit den Sauerstoff-Ammoniak-Koadsorbatsstrukturen intensiver diskutiert.
- In der Bilage kann man die α_1 , α_2 und β Spezies an Hand ihrer δ_S -Mode unterscheiden.
- Die Ammoniakmultilage auf Ru(001) verhält sich weitgehend wie Ammoniak im Festkörper. Für die R_{xy} -Moden werden allerdings höhere Energien gemessen. Dieser Unterschied wird auf die Oberflächensensitivität von HREELS zurückgeführt in Kombination mit einem veränderten Quadrupolmoment der oberflächennahen Moleküle gegenüber den Volumen(bulk)-Molekülen.

4.3 Sauerstoff-Ammoniak-Koadsorbatschichten auf Ru(001)

4.3.1 TPD

Abbildung 4.17 zeigt die TPD-Spektren der Sauerstoff-Ammoniak-Koadsorbatschichten auf Ru(001) im Vergleich zur reinen Ammoniaksschicht. Zu Beginn wurde die Ru(001)-O(2x1)- bzw. Ru(001)-O(2x2)-Struktur präpariert. Anschließend wurde NH_3 bei 90 K adsorbiert und das entsprechende TPD-Spektrum aufgenommen. Vor allem der Vergleich der Desorption aus der Monolage ist dabei von Interesse.

Das TPD-Spektrum der Ru(001)-O(2x2)- NH_3 -Struktur ähnelt sehr dem TPD-Spektrum der reinen NH_3 -Monolage (vgl. auch Abbildung 4.18). Allerdings ist die

Desorption der Monolage gegenüber der reinen NH_3 -($\alpha_1 + \alpha_2$)-Struktur auf der Temperaturachse um ca. 100 K nach oben verschoben. Die Desorption aus der $\text{Ru}(001)\text{-O}(2 \times 2)\text{-NH}_3$ -Struktur (in Klammern die Werte der reinen $\text{Ru}(001)\text{-NH}_3$ -Schicht) beginnt bei ca. 250 (150) K. Die Anstiegsflanke der Desorption (\approx halbe Höhe) befindet sich bei etwa 270 (160) K, wobei die Flanke im Fall der $\text{Ru}(001)\text{-O}(2 \times 2)\text{-NH}_3$ -Koadsorbatsstruktur etwas flacher ist. Der α_2 -Desorptionspeak ist bei der verwendeten Heizrate von 0,5 K/s kaum zu erkennen. Bei $\beta = 1$ K/s liegt er bei ca. 285 (175) K (vgl. Abbildung 4.18). Die abfallende Flanke befindet sich etwa bei 410 (335) K und die Desorption ist bei ca. 430 (350) K abgeschlossen. Das bedeutet, die Desorption aus der NH_3 -Monolage erstreckt sich über einen Temperaturbereich von ungefähr 180 (200) K. Durch Integration der TPD-Signale ergibt sich, dass die Ammoniak-Bedeckung in der $\text{Ru-O}(2 \times 2)\text{-NH}_3$ -Struktur $87 \pm 10 \%$ der reinen NH_3 -Monolage beträgt.

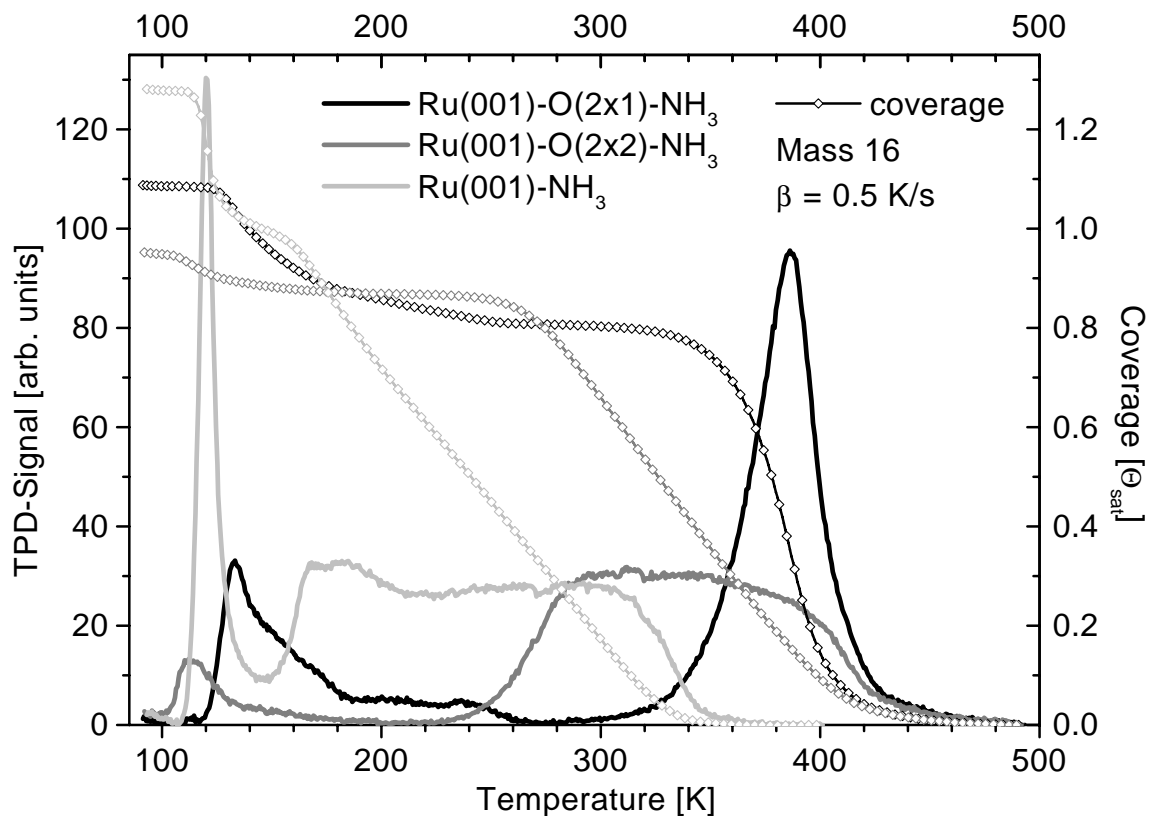


Abbildung 4.17: TPD-Spektren von Ammoniak auf $\text{Ru}(001)\text{-O}(2 \times 1)$, $\text{Ru}(001)\text{-O}(2 \times 2)$ und der reinen $\text{Ru}(001)$ -Oberfläche. Dargestellt ist das Signal von Masse 16 bei einer Heizrate von $\beta \approx 1/2$ K/s (durchgezogene Linien). Zusätzlich wird für diese 3 Schichten der Verlauf der Bedeckung (=Integral des TPD-Signals) gezeigt (Linien + Rauten). $\theta = 1$ entspricht der vollen Ammoniak-Monolage auf der reinen $\text{Ru}(001)$ -Oberfläche.

Aus dem Verlauf der Ammoniak-Desorption und dem Vergleich der Bedeckung, kann man folgern, dass auf der Ru(001)-O(2x2)-Oberfläche die Ammoniak-Monolage ebenfalls in zwei Spezies (α_1 und α_2) adsorbiert. Durch die Vorbelegung mit Sauerstoff werden lediglich 13 % der Adsorptionsplätze „blockiert“. Allerdings ist Ammoniak auf der Ru-O(2x2)-Oberfläche deutlich fester gebunden, da die Desorption um ca. 100 K zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Ein anderes Bild ergibt sich bei der Desorption von Ammoniak aus der Ru(001)-O(2x1)-NH₃-Struktur (vgl. auch Abbildung 4.20). Die Ammoniak-Monolage desorbiert hier in einem relativ schmalen Peak zwischen ca. 340 und 430 K. Das Peakmaximum liegt bei 390 K. Das Integral des Monolagenpeaks beträgt ungefähr 92 % der Ru(001)-O(2x2)-NH₃-Struktur bzw. ca. 80 ± 10 % der reinen Ammoniak-Monolage. Während der Beginn der Desorption aus der Ammoniak-Monolage bei der Ru(001)-O(2x1)-NH₃-Struktur gegenüber der Ru(001)-O(2x2)-NH₃-Struktur um ca. 90 K von 250 auf 340 K verschoben ist, besteht kaum ein Unterschied in der maximalen Desorptionstemperatur von etwa 430 K.

Für die Koadsorbatschichten wurden keine TPD-Experimente mit variabler Ammoniak-Anfangsbedeckung durchgeführt. Bei der reinen Ru(001)-NH₃-Schicht verschiebt die Peaktemperatur der Desorption mit sinkender Anfangsbedeckung hin zur maximalen Desorptionstemperatur. Nimmt man dieses Verhalten auch für die Koadsorbatsstrukturen an, so kann man die Bindungsenergie für $\theta \rightarrow 0$ abschätzen. Aus Gleichung 2.14 folgt

$$\frac{E_0}{k_B T_P} + \ln \frac{E_0}{k_B T_P} = \ln \frac{\nu_0 T_P}{\beta} + \ln m n^{m-1} \quad (4.6)$$

Mit den Werten der reinen Ru(001)-NH₃-Schicht ergibt sich für alle Argumente der ln-Terme ein Wert $\gg 1$, d.h. bei Variation der Argumente ändert sich der Beitrag der ln-Terme kaum. Die Bindungsenergie verhält sich also näherungsweise direkt proportional zu T_P . Dies bedeutet, dass für geringe Bedeckungen Ammoniak in den Koadsorbatsstrukturen mit Sauerstoff mehr als 20 % fester gebunden ist als auf der reinen Ru(001)-Oberfläche.

Im Falle von reinem Ru-NH₃ wird die Verbreiterung des Desorptionsbereichs auf die abstoßende Wechselwirkung zwischen den einzelnen NH₃-Dipolen zurückgeführt. Entsprechend wird gefolgert, dass auch in der Ru(001)-O(2x2)-NH₃-Koadsorbatsstruktur eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Ammoniakmolekülen vorliegt. Bei der Ru(001)-O(2x1)-NH₃-Struktur hingegen wird die Dipol-Wechselwirkung zwischen den Ammoniakmolekülen scheinbar durch den anwesenden Sauerstoff „neutralisiert“.

Abbildung 4.18 zeigt mehrere TPD-Spektren, die bei aufeinander folgenden Adsorptions-/Desorptions-Zyklen von NH₃ auf derselben Ru(001)-O(2x2)-Schicht auf-

genommen wurden. Zwischen diesen Zyklen wurde die Probe auf ca. 1000 K geheizt, um Reste bzw. Verunreinigungen zu desorbieren. Andererseits ist diese Temperatur zu niedrig um Sauerstoff aus der Ru(001)-O(2x2)-Struktur zu desorbieren. Allerdings ergibt sich eine Veränderung des Desorptionssignals bei Wiederholung des Adsorptions-/Desorptions-Zyklus: Die Anstiegsflanke des NH₃-Signals wird flacher und verschiebt zu etwas niedrigeren Temperaturen.

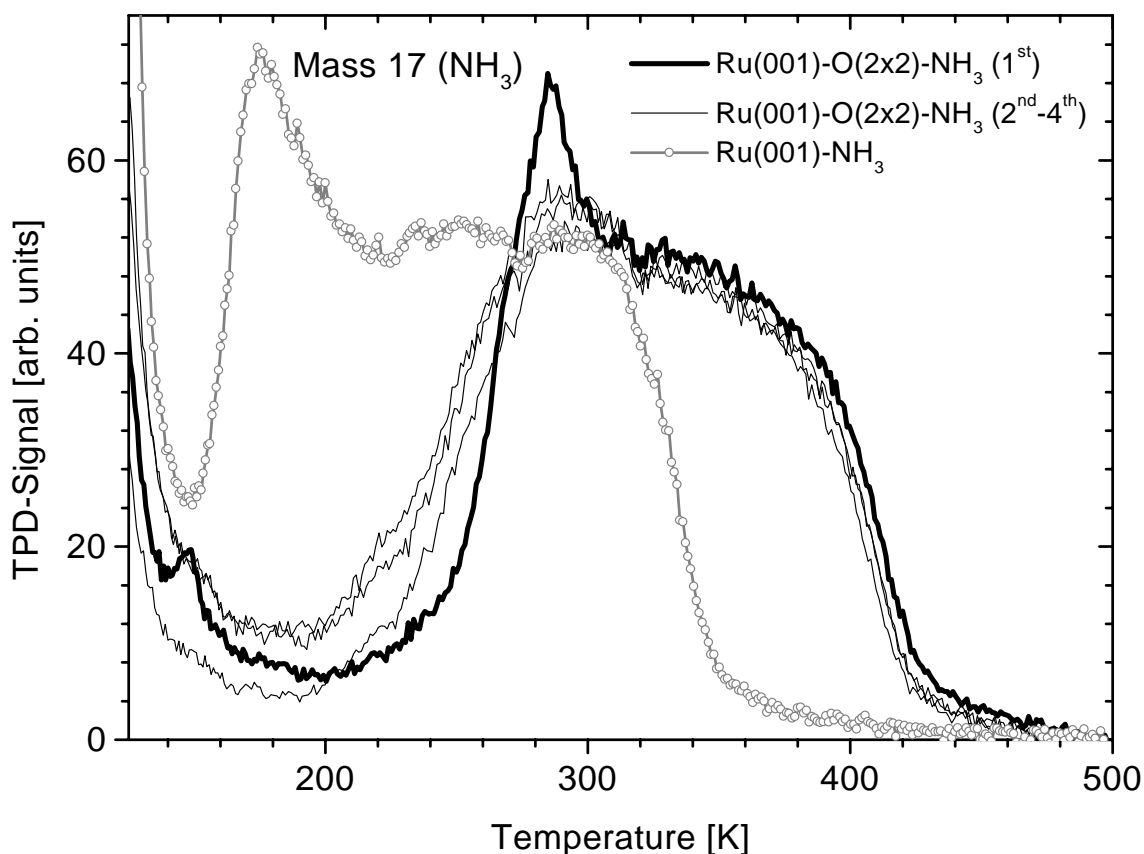


Abbildung 4.18: TPD-Spektren von Ru(001)-O(2x2)-NH₃: Auf die Ru(001)-O(2x2)-Schicht wurde wiederholt Ammoniak koadsorbiert und anschließend durch Heizen bis ca. 1000 K desorbiert. Bei allen 4 Zyklen wurde das Signal der Masse 17 aufgezeichnet. Die Heizrate beträgt $\beta \approx 1$ K/s. Als Vergleich wird zusätzlich ein TPD-Spektrum von Ru(001)-NH₃ gezeigt.

Eine Erklärung für dieses Phänomen liegt in der teilweisen Dissoziation von Ammoniak auf der Ru-Oberfläche. Der Prozentsatz der maximalen Dissoziation von NH₃ auf der reinen Oberfläche wird von verschiedenen Autoren mit 1 bis 3 % angegeben ([23, 24, 28], vgl. Kapitel 4.2.3.3). Mit dem dadurch auf der Oberfläche vorhandenen Wasserstoff kann der Sauerstoff reagieren und als H₂O desorbieren. Entsprechend ergibt sich im Spektrum des ersten Adsorptions-/Desorptions-Zyklus ein zusätzlicher Peak bei ca. 150 K, der dem desorbierenden Wasser (bzw. OH) zugeordnet wird

(s.u.).

In Abbildung 4.19 wird das Signal der Masse 17 (NH_3 , OH) mit Masse 18 (NH_2D , H_2O) verglichen (zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Signal der Masse 17 um einen Faktor 3 gestaucht). Spektrum (a) entspricht dem ersten Adsorptions-/Desorptions-Zyklus aus Abb. 4.18, (b) dem 4.; Spektrum (c) zeigt als Vergleich Ammoniak-Desorption von der reinen Ru(001)-Oberfläche. Für Masse 18 ergibt sich ein deutlicher Peak im Bereich von 150 K im Vergleich zu Masse 17 (vgl. Differenzspektrum im Fall (c)), der der Desorption von H_2O zugeordnet wird. Von Spektrum (a) zu (c) verschiebt dieser Peak um ca. 10 K zu höheren Temperaturen - von 147 über 154 auf 158 K. Dabei nimmt die Menge des adsorbierten Ammoniaks von (a) nach (c) zu und die Menge des adsorbierten Sauerstoffs ab. Die Intensität ist für Spektrum (a) am höchsten und für die Spektren (b) und (c) (s. Differenzspektrum) ungefähr gleich. Aus Fall (c) geht hervor, dass auch bei Desorption von der reinen Ru-Oberfläche geringe Mengen H_2O vorhanden waren - durch Adsorption aus dem Restgas der Kammer oder der Dosierleitung. Dadurch ist bei Masse 18 die Anstiegsflanke um ca. 10 K auf 153 K (\approx halbe Höhe) nach unten verschoben gegenüber Masse 17 und der „ α_2 “-Desorptionspeak um 5 K auf 171 K.

Die TPD-Spektren in Abbildung 4.20 zeigen aufeinanderfolgende Adsorptions-/Desorptions-Zyklen von NH_3 auf derselben Ru(001)-O(2x1)-Schicht. Zwischendurch wurde die Probe auf ca. 1000 K geheizt, um Reste bzw. Verunreinigungen zu desorbieren, jedoch sollte bei dieser Temperatur noch kein Sauerstoff aus der Ru(001)-O(2x1)-Struktur desorbieren. Bei Wiederholung der Adsorptions-/Desorptions-Zyklen verschiebt der Desorptionspeak von ca. 390 zu 365 K. Dabei werden sowohl die ansteigende als auch die abfallende Flanke immer flacher. Der Verlauf der Spektren ändert sich dabei kontinuierlich und ähnelt zunehmend der Ru(001)-O(2x2)- NH_3 -Koadsorbatstruktur (vgl. Abb. 4.17). Das Spektrum des ersten Adsorptions-/Desorptions-Zyklus zeigt das Signal der Masse 18, wobei sich ein deutlicher H_2O -Desorptionspeak bei 175 K ergibt.

Im Inset kann man die HREEL-Spektren der Schicht vor der ersten Adsorption bzw. nach der letzten Desorption sehen. Der Peak von Spektrum (a) bei 582 cm^{-1} entspricht dabei genau der T_z -Mode des Sauerstoffs in der Ru(001)-O(2x1)-Struktur. In Spektrum (b) ergeben sich hingegen 2 T_z -Moden für den Sauerstoff. Durch die wiederholte Adsorption und Desorption von Ammoniak hat die O-Bedeckung abgenommen. Nach der teilweisen Dissoziation des Ammoniaks reagiert der Sauerstoff mit dem vorhandenen Wasserstoff und desorbiert als H_2O .²² Der Peak bei 560 cm^{-1} entspricht der T_z -Mode von Sauerstoff in der verbleibenden O(2x1)-Struktur,

²²Die Reaktivität von Sauerstoff in der O(2x1)-Struktur ist deutlich höher als in der O(2x2)-Struktur [46].

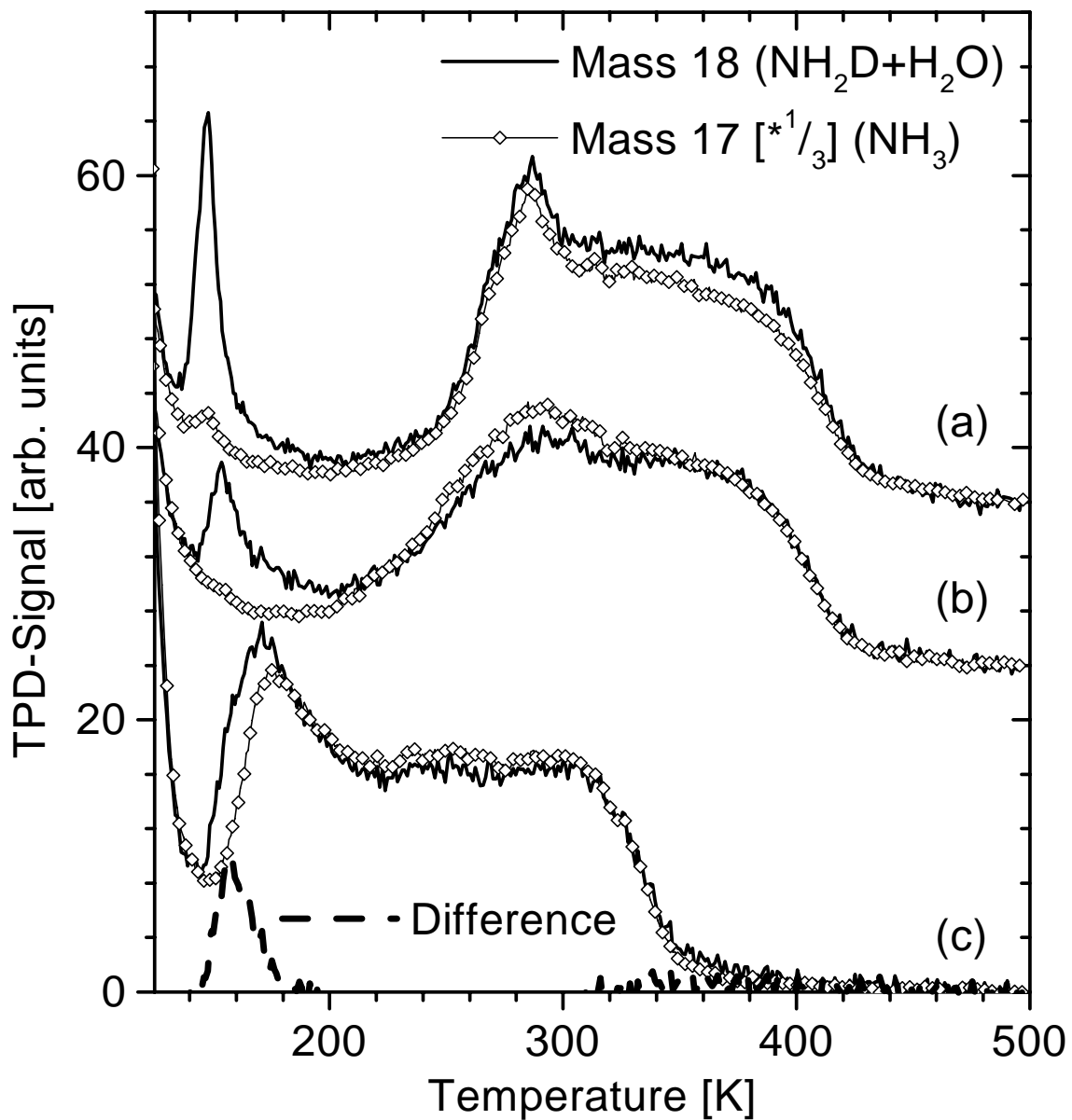


Abbildung 4.19: Vergleich des Signals von Masse 17 und 18 für die TPD-Spektren von Ru(001)-O(2x2)-NH₃ und Ru(001)-NH₃: Auf die Ru(001)-O(2x2)-Schicht wurde wiederholt Ammoniak koadsorbiert und anschließend durch Heizen bis ca. 1000 K desorbiert. (a) entspricht dem ersten Adsorptions-/Desorptions-Zyklus, (b) dem 4., (c) zeigt das Signal für die reine Ammoniakschicht. Die gestrichelte Linie zeigt die Differenz der beiden Kurven von (c). Die Heizrate beträgt $\beta \approx 1$ K/s. Das Signal von Masse 17 wurde gegenüber Abbildung 4.18 auf 1/3 gestaucht.

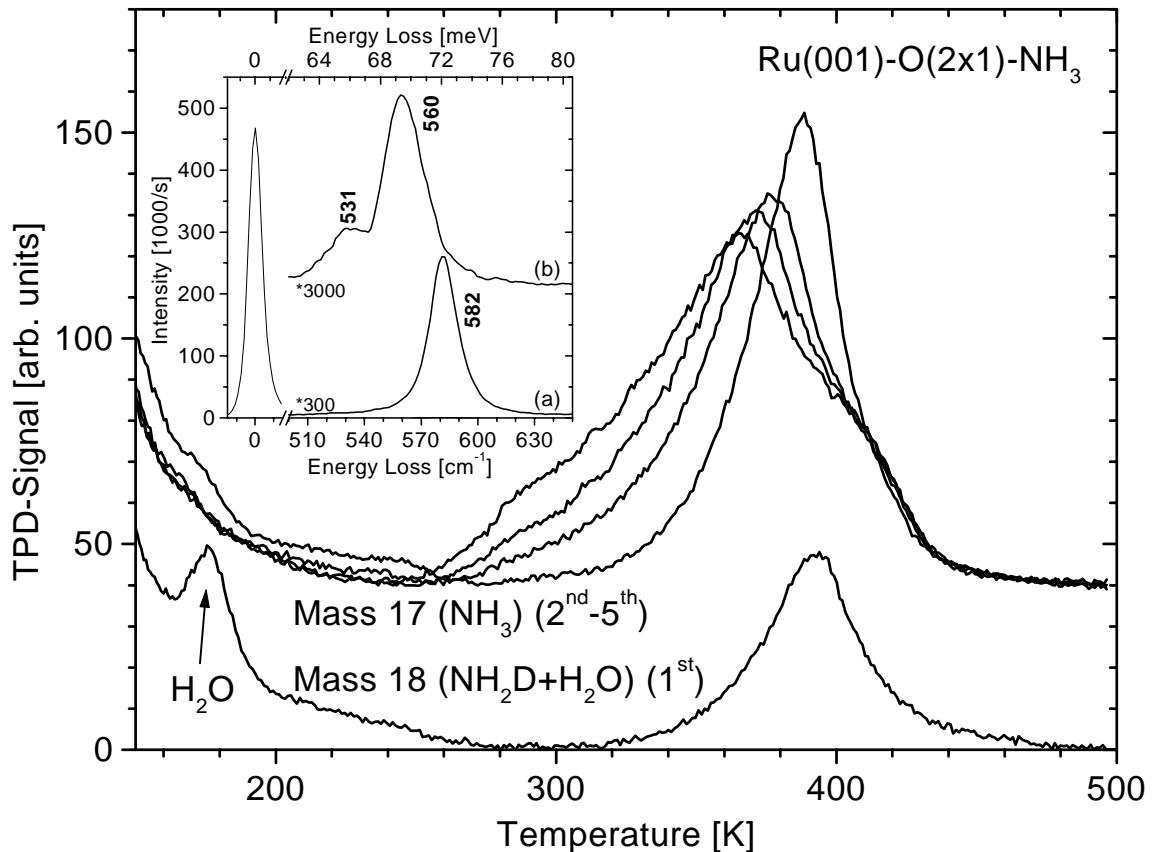


Abbildung 4.20: TPD-Spektren von Ru(001)-O(2x1)-NH₃: Auf die Ru(001)-O(2x1)-Schicht wurde wiederholt Ammoniak koadsorbiert und anschließend durch Heizen bis 1000 K desorbiert. Beim ersten Zyklus wurde das Signal der Masse 18 aufgezeichnet, anschließend Masse 17. (Die TPD-Spektren des 2.-5. Zyklus wurden zur besseren Darstellung nach oben verschoben.) Die Heizrate beträgt $\beta \approx 1$ K/s. Der Ausgangsschicht entspricht das HREEL-Spektrum (a) im Inset; nach den 5 Adsorptions-/Desorptions-Zyklen ergibt sich Spektrum (b).

während Sauerstoff in der O(2x2)-Struktur einen Verlust bei 531 cm^{-1} zeigt.

Nimmt man in einem einfachen Modell an, dass die T_z -Mode des Sauerstoffs linear von 582 cm^{-1} bei 0,5 Monolagen Bedeckung zu 526 cm^{-1} bei 0,25 Monolagen verschiebt, so würde der Verlust bei 560 cm^{-1} einer Sauerstoffbedeckung von 0,4 Monolagen entsprechen. Dies bedeutet, dass bei jedem Adsorptions-/Desorptions-Zyklus ca. 0,02 Monolagen Sauerstoff als H₂O desorbieren.

Neben der Ru(001)-O(2x2)- und Ru(001)-O(2x1)-Struktur wurde auch versucht Ammoniak auf die Ru(001)-3O(2x2)-Struktur mit 0,75 Monolagen Sauerstoffbedeckung zu adsorbieren. Abbildung 4.21 zeigt aufeinanderfolgende Adsorptions-/Desorptions-Zyklen von NH₃ auf dieser Schicht. Zwischendurch wurde die Probe auf maximal 900 K geheizt, um Reste bzw. Verunreinigungen zu desorbieren. Bei dieser Temperatur desorbiert jedoch noch kein Sauerstoff aus der Ru(001)-3O(2x2)-

Struktur. Das erste Desorptionsspektrum (Masse 17) zeigt noch keinen ausgeprägten Monolagen-Peak für NH_3 , d.h. es ist nicht möglich Ammoniak in den freien Plätzen der $3\text{O}(2\times 2)$ -Struktur zu adsorbieren. Für den 2. bis 6. Adsorptions-/Desorptions-Zyklus (Masse 16 - das Signal von Masse 16 und 17 ist ungefähr identisch) ergibt sich ein Desorptionspeak, der von 420 zu 405 K verschiebt. Das Spektrum ähnelt dabei zunehmend dem der $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 1)\text{-NH}_3$ -Koadsorbatstruktur.

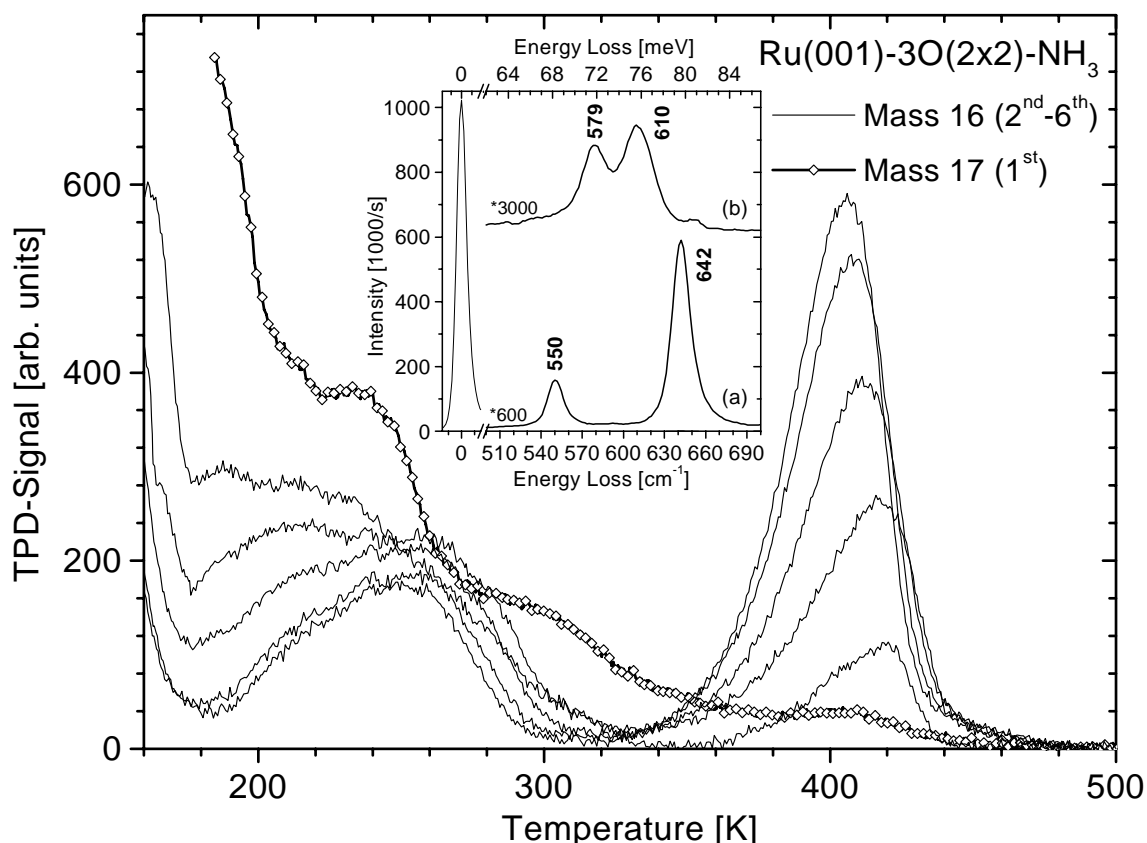


Abbildung 4.21: TPD-Spektren von $\text{Ru}(001)\text{-}3\text{O}(2\times 2)\text{-NH}_3$: Auf die $\text{Ru}(001)\text{-}3\text{O}(2\times 2)$ -Schicht wurde wiederholt Ammoniak koadsorbiert und anschließend durch Heizen bis maximal 900 K desorbiert. Beim ersten Zyklus wurde das Signal der Masse 17 aufgezeichnet, anschließend Masse 16. Die Heizrate beträgt $\beta \approx 1/2$ K/s. Der Ausgangsschicht entspricht das HREEL-Spektrum (a) im Inset; nach den 6 Adsorptions-/Desorptions-Zyklen ergibt sich Spektrum (b).

Im Inset ist wiederum das HREEL-Spektrum der Ru-O -Schicht vor der ersten Adsorption bzw. nach der letzten Desorption gezeigt. Spektrum (a) zeigt dabei die symmetrische T_{\parallel} -Mode und die T_z -Mode für die $\text{Ru}(001)\text{-}3\text{O}(2\times 2)$ -Struktur [47]. Nach dem 6. Adsorptions-/Desorptions-Zyklus ergeben sich im HREEL-Spektrum (b) zwei nahezu gleich hohe Peaks bei 579 und 610 cm^{-1} . Diese entsprechen den T_z -Moden von Sauerstoff in einer lokalen $\text{O}(2\times 1)$ - bzw. $3\text{O}(2\times 2)$ -Umgebung. Nimmt

man wiederum als einfaches Modell an, dass die T_z -Mode des Sauerstoffs linear mit der Bedeckung von 642 cm^{-1} bei 0,75 Monolagen auf 582 cm^{-1} bei 0,5 Monolagen verschiebt, so ergibt sich für die verbleibende Sauerstoffbedeckung von Spektrum (b) ein Wert von ca. 0,62 Monolagen. Andererseits erreicht das letzte Desorptionsspektrum in Abb. 4.21 ungefähr 60 % der Höhe des Ru(001)-O(2x1)-NH₃-Spektrums in Abb. 4.17. (Das TPD-Signal in Abb. 4.21 ist gegenüber Abb. 4.17 mit 10-facher Empfindlichkeit gemessen.) Da auf der Ru(001)-3O(2x2)-Struktur kein Ammoniak adsorbiert, bedeutet dies, dass beim letzten Desorptionsspektrum zu 60 % die O(2x1)-Struktur und zu 40 % die 3O(2x2)-Struktur vorliegt. Dies ergibt insgesamt ebenfalls eine Sauerstoffbedeckung von etwa 0,60 Monolagen in Übereinstimmung mit dem einfachen Modell der linearen Verschiebung von T_z . Daraus wird gefolgert, dass in der 3O(2x2)-Struktur ähnlich wie in der O(2x1)-Struktur bei jedem Adsorptions-/Desorptions-Zyklus ca. 0,02 bis 0,03 Monolagen Sauerstoff mit dem nach der teilweisen Ammoniakdissoziation vorhandenen Wasserstoff zu H₂O reagieren und beim Heizen der Probe desorbieren. Da Ammoniak in der vollständigen 3O(2x2)-Struktur nicht adsorbiert, wird angenommen dass Adsorption und Dissoziation an Störstellen erfolgt (vgl. Diskussion in Kapitel 4.2.3.3).

4.3.2 Austrittsarbeit

In Abbildung 4.22 ist die Änderung der Austrittsarbeit bei Desorption von Ammoniak von der Ru(001)-O(2x1), Ru(001)-O(2x2) und der reinen Ru(001)-Oberfläche dargestellt. Im Bereich der Monolage verändert sich dabei die Austrittsarbeit um 2,05 (O(2x1)), 2,35 (O(2x2)) und 2,40 eV (reine Oberfläche). Verglichen mit der reinen Oberfläche ergibt sich für die Ru(001)-O(2x2)-Struktur ungefähr das gleiche $\Delta\Phi$, obwohl 13 % weniger Moleküle in der Monolage vorhanden sind. Für die O(2x1)-Struktur beträgt die Änderung der Austrittsarbeit rund 87 % des Werts der O(2x2) bzw. 85 % der reinen Oberfläche. Dabei ist die Ammoniakbedeckung ca. 8 % niedriger als in der O(2x2)-Struktur und ca. 20 % niedriger als auf der reinen Ru-Oberfläche.

In Abb. 4.22 ist zusätzlich die Änderung der Bedeckung mit der Temperatur dargestellt. Dabei ergibt sich ein geringer Unterschied zu Abb. 4.17.²³ In Abb. 4.22 wurde das Signal der Masse 14 (N) integriert, denn insbesondere bei Versuchen mit ND₃ können durch Isotopenaustausch $D \rightarrow H$ die Signale anderer Massen (ND₃, ND₂, ND) verfälscht sein. Allerdings ist das Signal von Masse 14 relativ klein. Zudem ist die Heizrate für die Koadsorbatschichten in Abb. 4.22 mit 3 K/s deutlich höher als in Abb. 4.17 mit 0,5 K/s. Dadurch kann wegen der Totzeit der Messelektronik

²³Die Messungen in Abb. 4.22 wurden mit einer verbesserten Temperatursteuerung gegenüber Abb. 4.17 aufgenommen.

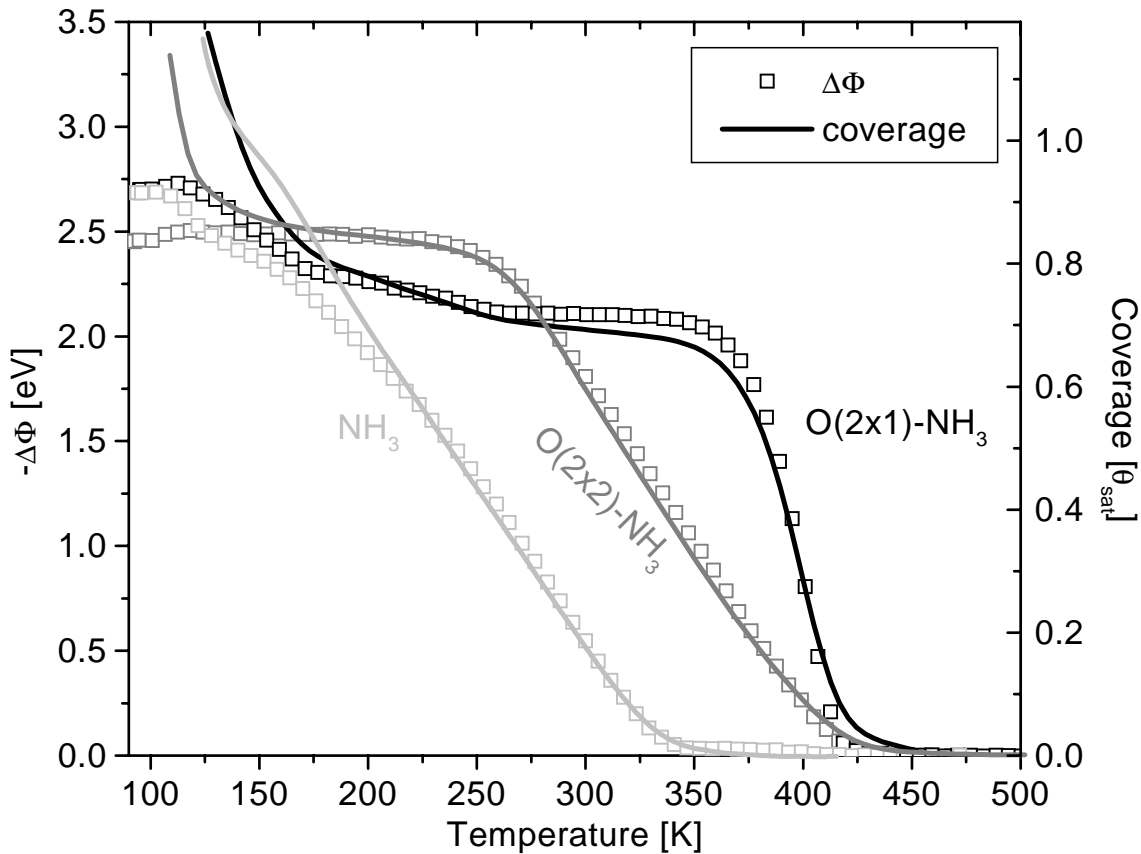


Abbildung 4.22: Änderung der Austrittsarbeit bei Desorption von ND_3 von $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 1)$ ($\beta = 3 \text{ K/s}$), $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 2)$ ($\beta = 3 \text{ K/s}$) und der reinen $\text{Ru}(001)$ -Oberfläche ($\beta = 1 \text{ K/s}$). Zusätzlich ist die Bedeckung aufgetragen (Integral des TPD-Signals der Masse 14 - korrigiert entsprechend Heizrate). $\theta = 1$ entspricht der vollen Ammoniak-Monolage auf der reinen $\text{Ru}(001)$ -Oberfläche.

insbesondere das Signal des relativ scharfen, hohen Desorptionspeaks der $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 1)\text{-ND}_3$ -Struktur etwas „abgeschnitten“ sein, so dass eine zu niedrige Bedeckung gemessen wird.

Vergleicht man den Verlauf von $\Delta\Phi$ mit dem der Bedeckung, so fällt auf, dass für die $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 2)\text{-ND}_3$ -Struktur beide Kurven einen nahezu identischen Verlauf zeigen. Erst unterhalb von ca. 170 K - also im Bereich der Bi- und Multilagen - weichen beide Kurven voneinander ab. Die $\Delta\Phi$ - bzw. Bedeckungskurve für Ammoniak in der $\text{O}(2\times 2)$ -Struktur verläuft nahezu parallel zum Bereich geringer Bedeckung auf der reinen Oberfläche. Dies bedeutet, dass innerhalb der $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 2)\text{-ND}_3$ -Monolage jedes Ammoniakmolekül den gleichen Beitrag zur Änderung der Austrittsarbeit liefert. D.h. jedes Molekül besitzt das gleiche Dipolmoment in z-Richtung, obwohl es ähnlich wie auf der reinen Oberfläche zwei unterschiedliche Spezies gibt (vgl. Kapitel 4.3.1 und 4.3.3).

Bei der $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 1)\text{-ND}_3$ -Struktur verlaufen die Kurven für $\Delta\Phi$ und Be-

deckung steiler als in den anderen beiden Schichten, da die Desorption innerhalb eines kleineren Temperaturintervalls stattfindet. Ähnlich wie die Ru(001)-O(2x2)-ND₃-Struktur zeigt jedoch auch die Ru(001)-O(2x1)-ND₃-Struktur einen weitgehend identischen Verlauf von $\Delta\Phi$ und Bedeckung im Bereich der Ammoniakmonolage, d.h. auch hier besitzt jedes Ammoniakmolekül das gleiche Dipolmoment in z-Richtung unabhängig von der Bedeckung in der Monolage. Insgesamt ergibt die $\Delta\Phi$ -Messung für Ammoniak in der O(2x1)-Struktur 87 ± 4 % des Wertes für die O(2x2)-Struktur, während die Bedeckung bei 92 ± 10 % liegt. Innerhalb der Messgenauigkeit kann man daraus schließen, dass ein Ammoniakmolekül in beiden Koadsorbatschichten dasselbe Dipolmoment in z-Richtung besitzt - so wie es sich auch für eine geringe Ammoniakbedeckung auf der reinen Oberfläche ergibt.

Wie in Kapitel 4.2.2 diskutiert, weichen auf der reinen Ru(001)-Oberfläche $\Delta\Phi$ - und Bedeckungskurve unterhalb von ca. 235 K - also noch innerhalb der Ammoniak-Monolage - voneinander ab. Dabei verringert sich das Dipolmoment in z-Richtung pro Ammoniakmolekül im Bereich der α_2 -Phase durch Verkippen der Moleküle [23], durch einen größeren H-N-H-Öffnungswinkel, d.h. geringeren Abstand der Ebene der Wasserstoffatome zum Stickstoffatom (vgl. Kapitel 4.2.4), (und eventuell durch weitere mögliche Depolarisationseffekte). Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass bei den Koadsorbatsstrukturen der Sauerstoff ein Verkippen bzw. eine Vergrößerung des H-N-H-Winkels des Ammoniaks²⁴ (und weitere Depolarisationseffekte) verhindert. Die statische Dipol-Wechselwirkung, die diese Effekte bei hoher Ammoniakbedeckung verursacht, wird durch den anwesenden Sauerstoff „neutralisiert“.

4.3.3 HREELS

4.3.3.1 Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur

Abbildung 4.23 zeigt die HREEL-Spektren der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur nach Tempern auf 300 K. Die Spektren werden dominiert von der δ_S -Mode des Ammoniaks bei 1176 (894) cm⁻¹ (die Zahlen in Klammern geben die Werte bei ND₃-Koadsorption an). Die benachbarten Verluste bei 1091 (1073) cm⁻¹ und 982 (969) cm⁻¹ entsprechen den δ_S -Moden der teildeutერიerten Ammoniakmoleküle NH₂D bzw. NHD₂.

Im Bereich der asymmetrischen Biegemode des Ammoniaks ergeben sich im NH₃-Fall zwei Verluste bei 1545 und 1589 cm⁻¹. Im ND₃-Fall erhält man einen deutlichen

²⁴Bei einer Vergrößerung des H-N-H-Winkels von 109° (Wert von Neyman et al. [27] für adsorbiertes Ammoniak in hcp-Platz) um 1,2° (vgl. Kapitel 4.2.4) auf 110,2° verringert sich das Dipolmoment in z-Richtung um den gleichen Wert wie beim Verkippen des Ammoniakmoleküls um ca. 7° aus der Oberflächennormale.

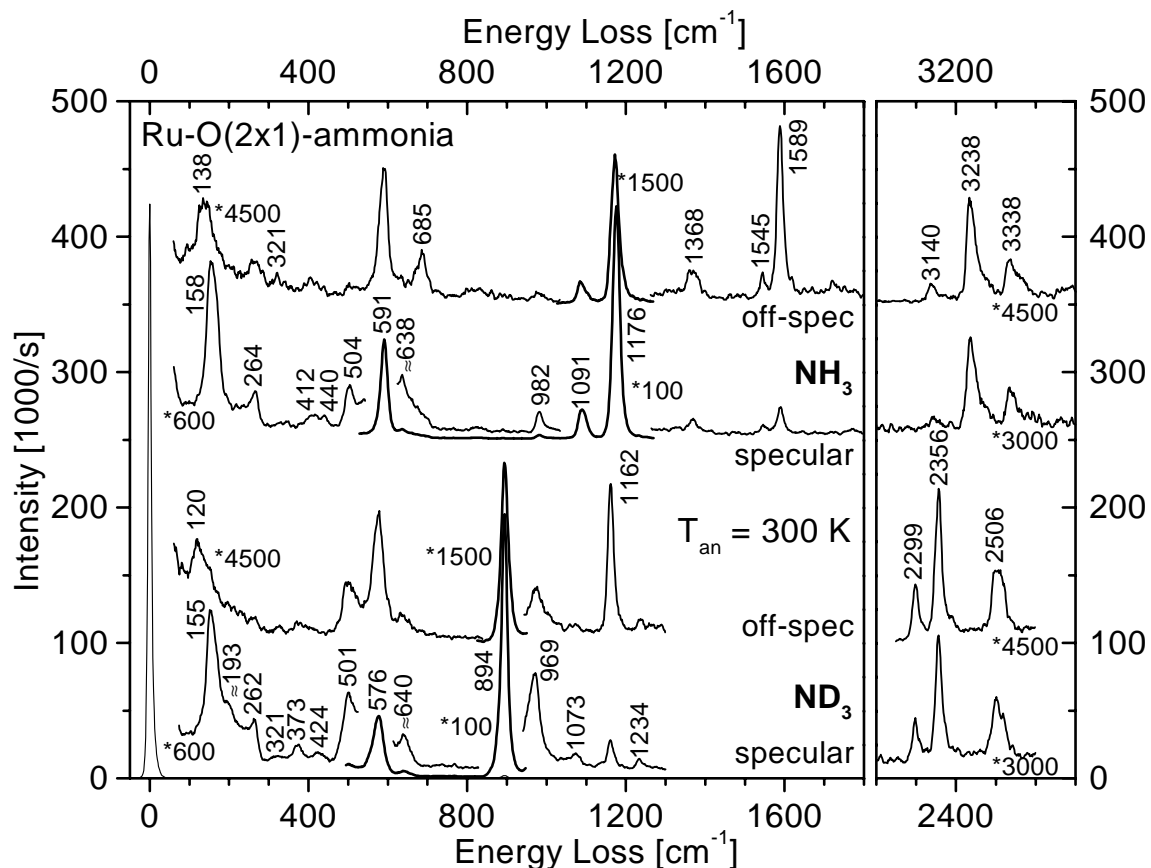


Abbildung 4.23: HREEL-Spektren der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatschicht: Nach Adsorption von NH_3 bzw. ND_3 bei 90 K auf die Ru(001)-O(2x1)-Schicht wurde die Koadsorbatschicht auf 300 K getempert. Zur besseren Darstellung wurden verschiedene Teile der Spektren mit verschiedenen Faktoren multipliziert (z.B. ist der Bereich der T_2 -Mode des O bzw. der δ_S -Mode des Ammoniaks im spekularen Fall um einen Faktor 6 relativ zum restlichen Spektrum gestaucht). Für die Streckschwingungen gilt für NH_3 die obere und für ND_3 die untere Skala (um 800 cm^{-1} gegeneinander versetzt).

Peak bei 1162 cm^{-1} , der im spekularen Spektrum eine kleine Schulter bei 1135 cm^{-1} zeigt. Durch die Vorgabe der $O(2x1)$ -Matrix wird die Symmetrie von C_{3V} auf der reinen Oberfläche auf C_S erniedrigt. Dadurch spaltet die auf der reinen Oberfläche entartete δ_{as} -Mode in der $Ru(001)$ - $O(2x1)$ -Ammoniak-Koadsorbatsstruktur auf in eine Mode, die symmetrisch zur Spiegelebene ist, und eine, die dazu asymmetrisch ist (vgl. dazu auch Herzberg [48]). Die gemessene Aufspaltung im NH_3 -Fall beträgt 44 cm^{-1} . Im Vergleich dazu ermittelten Ogasawara et al. [49] für NH_3 auf Eis eine Aufspaltung von 60 cm^{-1} .

Die Streckfrequenzen ergeben sich bei 3238 (2356) für ν_S und 3338 (2506) cm^{-1} für ν_{as} . Bei dem zusätzlichen Verlust bei 3140 (2299) cm^{-1} handelt es sich entweder um den Oberton der δ_{as} -Mode oder um die Streckschwingung von Wasserstoffatomen, die durch Brückenbindungen an den Sauerstoff gebunden sind (s. Diskussion zu $Ru(001)$ - $O(2x2)$ -Ammoniak in Kap. 4.3.3.2).

Im Bereich unterhalb von 300 cm^{-1} können sowohl Adsorbat- als auch Substratmoden auftreten. Bei der $2x1$ - und $2x2$ -Überstruktur werden zudem Substratmoden vom \bar{M} -Punkt der Substrat-Brillouin-Zone (SBZ) auf den $\bar{\Gamma}$ -Punkt zurückgefaltet. Mitchell et al. [50] haben für die $O(2x1)$ - und $O(2x2)$ - $Ru(001)$ -Struktur gezeigt, dass sich dadurch zusätzliche dipolaktive Moden in den spekularen Spektren ergeben. In erster Näherung sollten diese Moden unabhängig vom verwendeten Ammoniak-Isotop die gleiche Frequenz besitzen. Tritt hingegen eine messbare Frequenzverschiebung bei Isotopenaustausch auf, so ist davon auszugehen, dass es sich um Adsorbatmoden handelt. Man beachte, dass z.B. bei der $3O(2x2)$ - (s. Kapitel 6.3) und $(3O+NO)$ - $(2x2)$ - $Ru(001)$ -Struktur (vgl. [51]) keine Verluste gemessen wurden, die zurückgefalteten Substratphononen zuzuordnen sind, obwohl hier die gleiche Symmetrie wie bei der $O(2x2)$ -Struktur gegeben ist. Im vorliegenden Fall wird der Verlust bei 264 (262) cm^{-1} auf ein Substratphonon zurückgeführt. Der geringe Frequenzunterschied liegt im Rahmen der Messgenauigkeit, da es sich um einen sehr asymmetrischen Peak mit relativ geringer Intensität handelt. Ein identischer Verlust an der Oberkante des Phononenspektrums ergibt sich bei der $Ru(001)$ - $O(2x2)$ -Ammoniak-Koadsorbatsstruktur und dieses Phonon ist auch auf der reinen $Ru(001)$ -Oberfläche zu sehen.

Die T_z -Mode des Ammoniaks befindet sich bei 158 (155) cm^{-1} . Die Verschiebung von 158 auf 155 cm^{-1} bei Isotopenaustausch liegt genau in dem Bereich wie es für die T_z -Mode von Ammoniak zu erwarten ist (vgl. Kapitel 4.2.3.3 und 4.2.3.4). Im ND_3 -Fall ergibt sich eine leichte Schulter bei ca. 193 cm^{-1} . Dies entspricht der T_z -Mode einer 2. Spezies, die bei der $Ru(001)$ - $O(2x2)$ -Ammoniak-Koadsorbatsstruktur als Hauptspezies auftritt (s. Kap. 4.3.3.2). Das Vorkommen dieser Spezies in Abb. 4.23 ergibt sich aus der etwas geringeren Sauerstoff-Vorbedeckung von $0,46$ Mono-

lagen im ND_3 -Fall, d.h. die $\text{O}(2\times 1)$ -Struktur war unvollständig und es lagen kleine $\text{O}(2\times 2)$ -Bereiche vor (s.u.). Andererseits wurde NH_3 auf die vollständige $\text{O}(2\times 1)$ -Struktur dosiert und hier zeigt sich nur ein einzelner, symmetrischer Verlust bei 158 cm^{-1} .

In nicht spekulärer Geometrie erscheint ein Verlust bei 138 (120) cm^{-1} . Das Verhältnis dieser beiden Frequenzen ergibt $1,150$. Entsprechend wird dies als R_{xy} -Mode des Ammoniaks interpretiert.

Ein weiterer intensiver Verlust ist die T_z -Mode des Sauerstoffs bei 591 (576) cm^{-1} . Der Unterschied von 15 cm^{-1} ergibt sich durch eine etwas unterschiedliche Anfangsbedeckung des Sauerstoffs. In ersterem Fall wurde NH_3 auf die exakt präparierte $\text{O}(2\times 1)$ -Struktur ($T_z = 582\text{ cm}^{-1}$) adsorbiert und nach der NH_3 -Desorption lag die T_z -Mode bei 580 cm^{-1} . Im ND_3 -Fall wurden vorher zwei Adsorptions-/Desorptions-Zyklen durchgeführt, so dass die Sauerstoffbedeckung bereits etwas abgenommen hatte: Die T_z -Mode wurde vor dem $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 1)\text{-ND}_3$ -Koadsorptionspektrum bei 577 cm^{-1} und nach der ND_3 -Desorption bei 569 cm^{-1} gemessen. Dies entspricht einer etwas geringeren Sauerstoff-Vorbedeckung von $46 \pm 2\%$ im ND_3 -Fall. Daraus ergibt sich folgende Beobachtung: Bei exakt $0,5$ Monolagen O-Vorbedeckung verschiebt der O-Peak um ca. 10 cm^{-1} zu höheren Energien gegenüber der reinen $\text{O}(2\times 1)$ -Struktur (vgl. Kap. 6). Bei etwas kleinerer Vorbedeckung - wie im ND_3 -Fall - bleibt die O-Frequenz nahezu unverändert.

Um den T_z -Peak des Sauerstoffs ergeben sich weitere dipolaktive Verluste, die im Wesentlichen ihre Position bei Isotopenaustausch des Ammoniaks beibehalten. Diese liegen bei 504 (501) und ≈ 638 (≈ 640) cm^{-1} . Der Peak bei 504 (501) cm^{-1} wird der T_y -Mode des Sauerstoffs zugeordnet, d.h. der Biegemode senkrecht zu den $\text{O}(2\times 1)$ -Reihen. In der reinen $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 1)$ -Struktur liegt diese Mode um 83 cm^{-1} niedriger bei 421 cm^{-1} . Allerdings besitzen die Sauerstoffatome bei der T_y -Mode der reinen $\text{O}(2\times 1)$ -Reihenstruktur in Auslenkungsrichtung keine nächsten Nachbarn. In der $\text{Ru}(001)\text{-O}(2\times 1)$ -Ammoniak-Koadsorbatstruktur werden die freien Reihen jedoch durch Ammoniakmoleküle aufgefüllt (s. Abb. 4.25), so dass sich eine Blauverschiebung allein aus sterischen Gründen ergibt. Als Vergleich: Bei Koadsorption von NO in die $\text{O}(2\times 1)$ -Reihenstruktur verschiebt die T_y -Mode um 65 cm^{-1} auf 485 cm^{-1} (vgl. Kapitel 6.2).

Die Zuordnung des Verlustes bei 638 (640) cm^{-1} ist schwieriger. Bei einer Interpretation dieses Verlustes als T_z -Mode von NH - oder NH_2 -Resten wäre eine Frequenzverschiebung bei Isotopenaustausch von ca. 20 cm^{-1} zu erwarten. Da jedoch die Frequenz bei Übergang von $\text{NH}_3 \rightarrow \text{ND}_3$ im Wesentlichen unverändert bleibt, handelt es sich um eine Sauerstoffmode. Nachdem die T_z - und T_y -Mode der $\text{O}(2\times 1)$ -Reihenstruktur bereits zugeordnet sind, würde dies somit bedeuten, dass hier die

T_x -Mode vorliegt - also die Schwingung der Sauerstoffatome in Richtung der O(2x1)-Reihen. Dies entspräche einer Verschiebung um ca. 190 cm^{-1} gegenüber der Frequenz von 448 cm^{-1} (vgl. Kapitel 6.3.5) in der reinen O(2x1)-Struktur. Da durch die Koadsorption von Ammoniak als Elektronendonator die Elektronendichte an der Oberfläche erhöht wird, wird eine Blauverschiebung insbesondere der T_x -Mode des Sauerstoffs erwartet. Allerdings ist diese Mode asymmetrisch bezüglich der C_S -Spiegelebene und demnach nicht dipolaktiv. Sie wird jedoch vor allem im NH_3 -Fall nur bei spekulärer Geometrie gemessen, obwohl der dipolaktive Charakter dieses Verlustes auf Grund der geringen Intensität nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. Andererseits ist nicht auszuschließen, dass sich die Symmetrie in der Koadsorbatschicht gegenüber der reinen O(2x1)-Struktur verringert hat und somit weitere Moden totalsymmetrisch und damit dipolaktiv sind. Dies gilt z.B. dann, wenn Ammoniak in nicht regelmäßigen Abständen entlang der freien Reihen auf der Ru-O(2x1)-Struktur adsorbiert oder wenn die Orientierung der Ammoniakmoleküle dem Strukturvorschlag (b) in Abb. 4.25 entspricht.

Demgegenüber entspricht die Frequenz von $638\text{ (640)}\text{ cm}^{-1}$ der T_z -Mode von Sauerstoff der reinen Ru-3O(2x2)-Struktur mit 0,75 Monolagen Sauerstoffbedeckung. Dies würde bedeuten, dass sich teilweise 3O(2x2)-Inseln mit einer lokalen Sauerstoffbedeckung von 0,75 gebildet haben. Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass sich in der Koadsorbatschicht die gleichen Frequenzen ergeben wie in der reinen 3O(2x2)-Struktur, auch wenn in den 3O(2x2)-Inseln kein Ammoniak adsorbiert (vgl. Kapitel 4.3.1). Zudem wäre verwunderlich, dass dieser Peak im ND_3 -Fall mit einer etwas geringeren Sauerstoff-Vorbedeckung ($\approx 46\%$, s.o.) ähnlich hoch erscheint wie im NH_3 -Fall. Theoretisch wäre auch denkbar, dass dieser Verlust durch die T_z -Mode von Sauerstoff in der Umgebung eines Defekts hervorgerufen wird. Allerdings wurde kein vergleichbarer Verlust in den Spektren der O(2x1)-Schicht gefunden, die direkt vor der Ammoniakadsorption bzw. nach der Ammoniakdesorption aufgenommen wurden. Deshalb wird eine Interpretation dieses Verlustes als T_x -Mode des Sauerstoffs favorisiert.

Im NH_3 -Fall tritt ein Verlust in nicht-spekulärer Geometrie bei 685 cm^{-1} auf, der der T_z -Mode von H zugeordnet wird. Die Energie entspricht genau derjenigen, die von Shi et al. [26] bei der Untersuchung der Koadsorption von Wasserstoff und Stickstoff auf Ru(001) gefunden wurde. Im ND_3 -Fall erwartet man die entsprechende Mode für dissoziiertes Deuterium etwas oberhalb von 484 cm^{-1} ($= 1/\sqrt{2} \cdot 685\text{ cm}^{-1}$). In diesem Bereich liegt die T_y -Mode des Sauerstoffs, so dass diese beiden Moden zusammenfallen ($685/501=1,367$). Entsprechend nimmt im ND_3 -Fall die Intensität des Verlustes bei 501 cm^{-1} relativ zur T_z -Mode des Sauerstoffs (bei 576 cm^{-1}) beim Übergang von spekulärer zu nicht-spekulärer Anordnung zu. Im NH_3 -Fall ist hinge-

gen der Verlust bei 504 cm^{-1} in nicht-spekularer Anordnung kaum zu erkennen, da dieser Verlust einzig der dipolaktiven T_y -Mode des Sauerstoffs entspricht.

Sowohl in spekularer wie in nicht-spekularer Geometrie tritt ein Peak bei 1368 cm^{-1} auf, dessen Ursache unklar ist. Shi et al. [26] interpretierten bei ihrer Untersuchung der Koadsorption von H und N auf Ru(001) einen Verlust bei 1339 cm^{-1} als symmetrische Biegeschwingung von NH_2 . Staufer et al. [43] fanden bei der Koadsorption von N + O + H auf Ru(001) einen Verlust bei 1360 cm^{-1} , den sie irgendeinem Reaktionsprodukt N_xH_y zuordneten. Möglicherweise kann der im ND_3 -Fall gefundene Peak bei 1234 cm^{-1} als korrespondierender Verlust angesehen werden. Andererseits liegt auch die OH-Biegemode in diesem Bereich: Shi und Jacobi [52] fanden einen Wert von 1371 cm^{-1} bei der Untersuchung der Koadsorption von H_2O und Cs auf der Ru(001)-Oberfläche.

Weitere, kleine Verluste treten bei 412 und 440 (373 und 424) cm^{-1} auf. Eine Zuordnung konnte bisher nicht vorgenommen werden. Folgende Interpretationen erscheinen möglich: (1) externe Moden eines N_xH_y -Reaktionsprodukts, (2) geringe Mengen von Ammoniak in der Bilage oder (3) externe Moden von H_2O oder OH. Es fehlen jedoch weitere Moden, die auf Wasser hinweisen würden. Insbesondere zwischen 700 und 950 cm^{-1} werden keine Verluste gemessen²⁵ (vgl. [41, 53]).

Abbildung 4.24 zeigt die Schwingungsspektren der Ru(001)-O(2x1)- NH_3 -Koadsorbstruktur bei verschiedenen Tempertemperaturen. Auf der reinen Ru(001)-Oberfläche war bei 120 K die NH_3 -Desorption aus der Multilage und bei 145 K die Desorption aus der Bilage abgeschlossen (vgl. Kapitel 4.2.1). Das Spektrum bei $T_{\text{an}} = 300\text{ K}$ entspricht dem spekularen NH_3 -Spektrum in Abb. 4.23. Demgegenüber ergeben sich bei $T_{\text{an}} = 145\text{ K}$ weitere Verluste bei 100 , 224 , 1206 und 3290 cm^{-1} . Der Verlust bei 411 cm^{-1} zeigt eine deutlich höhere Intensität und die δ_S -Mode ist leicht rotverschoben zu 1163 cm^{-1} . Das Spektrum bei $T_{\text{an}} = 120\text{ K}$ entspricht im Wesentlichen dem bei $T_{\text{an}} = 145\text{ K}$, wobei sich allerdings unterhalb von ca. 450 cm^{-1} ein breiter, relativ unstrukturierter Bereich erhöhter Intensität ergibt. Dies wird auf eine größere Unordnung bei der niedrigeren Tempertemperatur zurückgeführt.

Im Gegensatz zur reinen Ru(001)-Oberfläche scheint bei der Ru(001)-O(2x1)- NH_3 -Koadsorbstruktur bei 145 K die Desorption aus der Bi- und evtl. Multilage noch nicht abgeschlossen zu sein. Die TPD-Spektren der Abbildungen 4.17 und 4.20 zeigen unterhalb der Monolage eine geringe Ammoniakdesorption über einen weiten

²⁵Der Vergleich mit Untersuchungen von H_2O auf Ru(001) ist schwierig, da Wasser bereits bei niedrigen Bedeckungen Cluster bildet, während hier angenommen wird, dass die von der O(2x1)-Schicht vorgegebene Reihenstruktur erhalten bleibt. Zudem liegen die H-O-H-Biegemode und die δ_{as} -Mode des NH_3 sowie die O-H- und N-H-Streckschwingungen im gleichen Frequenzbereich. Dadurch können Verluste, die von geringen H_2O -Mengen stammen neben den NH_3 -Moden nur schwer nachgewiesen werden bzw. es ergibt sich keine eindeutige Zuordnung.

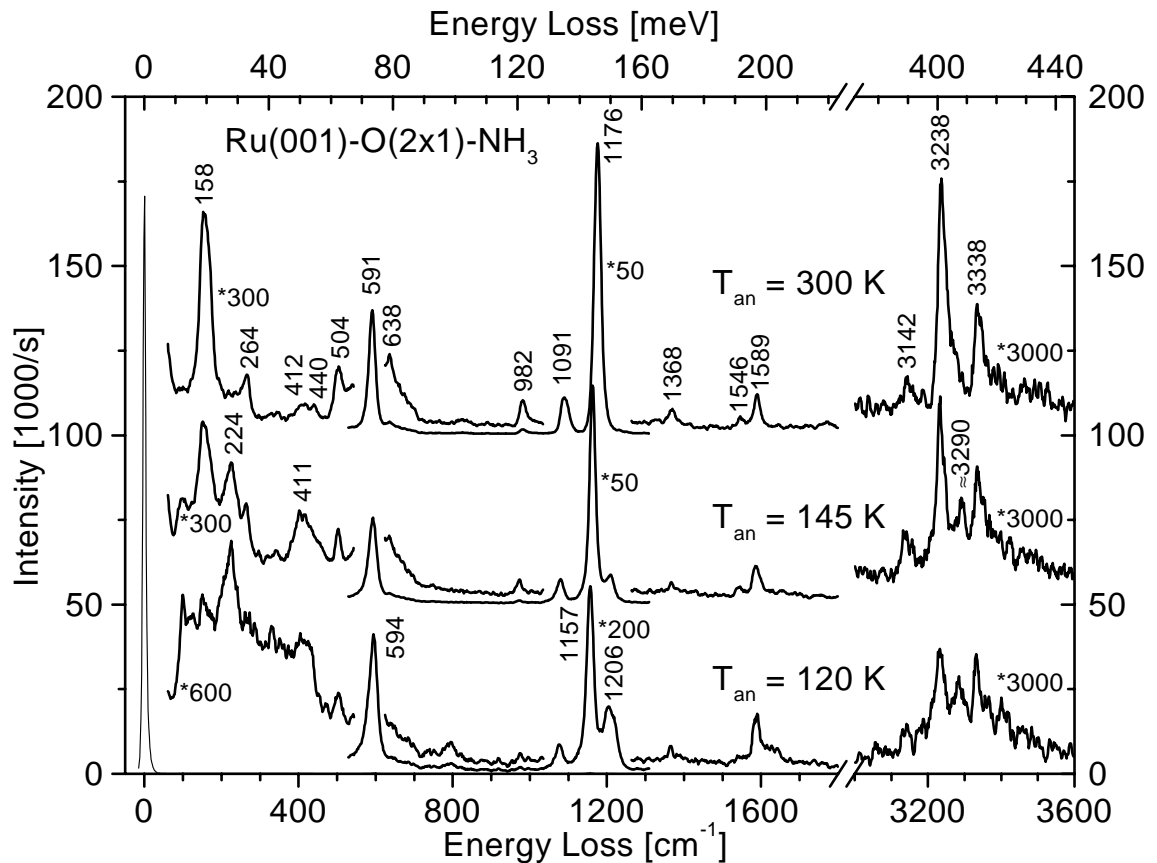


Abbildung 4.24: HREEL-Spektren der Ru(001)-O(2x1)-NH₃-Koadsorbatschicht: Nach Adsorption von NH₃ bei 90 K auf die Ru(001)-O(2x1)-Schicht wurde die Koadsorbatschicht auf die angegebenen Temperaturen getempert. Der Bereich der T_z -Mode des O bzw. der δ_S -Mode des Ammoniaks wurde um einen Faktor 6 (bzw. 3) relativ zum restlichen Spektrum gestaucht. Der Bereich der N-H-Streckschwingungen wurde mit einem Faktor 10 (bzw. 5) multipliziert.

Temperaturbereich bis ca. 260 K. Auch Wasser desorbiert aus dieser Schicht erst oberhalb von 145 K, nämlich bei 175 K (vgl. Abb. 4.20). Das HREEL-Spektrum bei T_{an} = 145 K zeigt allerdings keine Hinweise auf die Anwesenheit von Wasser, denn auch hier ergeben sich keine Verluste zwischen 700 und 950 cm⁻¹ (s.o.).

Für die Verluste bei 100, 224, 411, 1206 und 3290 cm⁻¹ gilt, dass ihre Intensität bei T_{an} = 120 K höher ist als bei T_{an} = 145 K (z.B. relativ zur δ_S -Mode). Diese bei T_{an} = 300 K nicht vorhandenen Verluste werden also entsprechend der noch nicht vollständig desorbierten Bilage (oder Multilage) von NH₃ zugeordnet. Dabei ergibt sich z.B. bei der NH₃-Multilage auf der reinen Ru-Oberfläche die R_{xy} -Mode bei 411 cm⁻¹ (vgl. Kapitel 4.2.3.1). Die Verluste bei 224 und 1206 cm⁻¹ werden als T_z und δ_S -Mode der zusätzlichen Spezies interpretiert. Während die Intensität dieser Verluste bei zunehmender Tempertemperatur abnimmt, steigt z.B. die Intensität der T_z -Mode der Monolage bei 158 cm⁻¹ an. Die δ_S -Mode der Monolagenspezies zeigt eine leichte

Blauverschiebung von 1157 bis 1176 cm^{-1} mit zunehmender Tempertemperatur, d.h. bei abnehmender NH_3 -Bedeckung. Eine ähnliche Verschiebung wird für die α_1 - und α_2 -Phase im Bereich der Bilage auf der reinen Ru(001)-Oberfläche beobachtet (vgl. Kapitel 4.2.3.2).

Als wichtigste Ergebnisse der Untersuchungen an der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbstruktur bleiben somit festzuhalten:

- Die Ammoniak-Monolage besteht aus einer einzigen Spezies.
- Diese Spezies ist in einem dreifach koordinierten Platz adsorbiert (T_z -Mode bei 158 cm^{-1}).
- Die T_z -Mode des Sauerstoffs zeigt eine geringe Blauverschiebung von 10 cm^{-1} gegenüber der Ru(001)-O(2x1)-Struktur.

Abbildung 4.25 zeigt Strukturvorschläge, die diesen Ergebnissen entsprechen. Die Ru(001)-O(2x1)-Reihen bleiben unverändert und Ammoniak adsorbiert auf den hcp-Plätzen der freien Reihen. Die Ammoniak-Bedeckung in der Monolage ist unklar und wird eingehender in Kapitel 4.3.4 diskutiert. Die HREEL-Spektren ergeben, dass nur identische Adsorptionsplätze besetzt werden. Die einfachsten sich daraus ergebenden Bedeckungen liegen bei 0,25 und 0,5 Monolagen. Da eine Bedeckung von 0,5 Monolagen eine sehr dichte Anordnung der Ammoniakmoleküle bedeutet, wird eine Bedeckung mit 0,25 Monolagen - wie in Modell (a) und (b) dargestellt - bevorzugt.

4.3.3.2 Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbstruktur

Abbildung 4.26 zeigt die HREEL-Spektren der Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbstruktur. Diese werden wiederum dominiert von der δ_S -Mode bei 1110 (858) cm^{-1} (Die Zahlen in Klammern geben die Werte bei ND_3 -Koadsorption an). Die benachbarten Verluste bei 1027 (1020) cm^{-1} und 933 (933) cm^{-1} entsprechen den δ_S -Moden der teildeutერიerten Ammoniakmoleküle NH_2D bzw. NHD_2 .

Bei 1577 (1158) cm^{-1} befindet sich die δ_{as} -Mode des Ammoniaks und bei 3236 (2350) und 3353 (2508) cm^{-1} die ν_S bzw. ν_{as} -Mode. Der Verlust bei 3280 cm^{-1} ist auf eine zusätzliche Ammoniakspezies zurückzuführen (Reste der Bi-/Multilage, vgl. Temperexperimente bei der Ru(001)-O(2x1)- NH_3 -Koadsorbstruktur, Kap. 4.3.3.1).

Ein weiterer Peak ergibt sich bei 3121 (2292) cm^{-1} . Ein entsprechender Verlust wird auch auf der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbstruktur gefunden. Dafür kann es folgende Ursachen geben: O-H-Streckschwingung von H_2O (1) oder OH (2), weitere Ammoniakspezies (3), Aufhebung der ν_{as} -Entartung (4), Oberton der

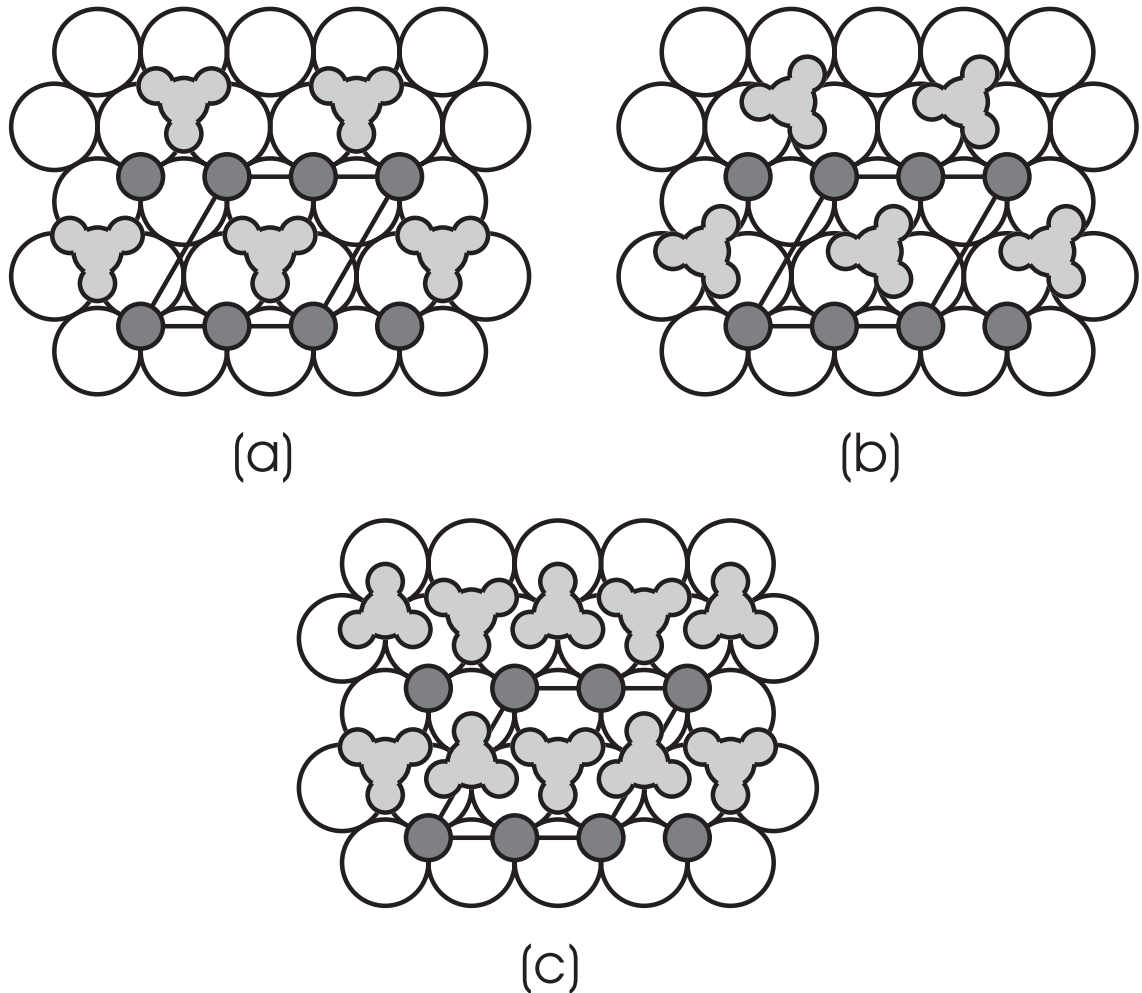


Abbildung 4.25: Strukturvorschläge für die Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatschicht: Die O(2x1)-Reihen bleiben bestehen. Zwischen diesen Reihen adsorbiert Ammoniak auf hcp-Plätzen. Die gezeichneten Strukturen ergeben jeweils eine 2x2-Überstruktur. Modell (a) und (b) entsprechen einer Ammoniak-Bedeckung von 0,25 Monolagen, Modell (c) 0,5 Monolagen. Modell (c) ist für senkrechte Adsorption der Ammoniakmoleküle gezeichnet, jedoch wäre ein abwechselndes Verkippen der Ammoniakmoleküle hin zu den O(2x1)-Reihen auf Grund der dichten Anordnung der Moleküle wahrscheinlich. Bei Modell (a) und (c) bleibt die C_S -Symmetrie der O(2x1)-Struktur erhalten, bei (b) liegt C_1 -Symmetrie vor.

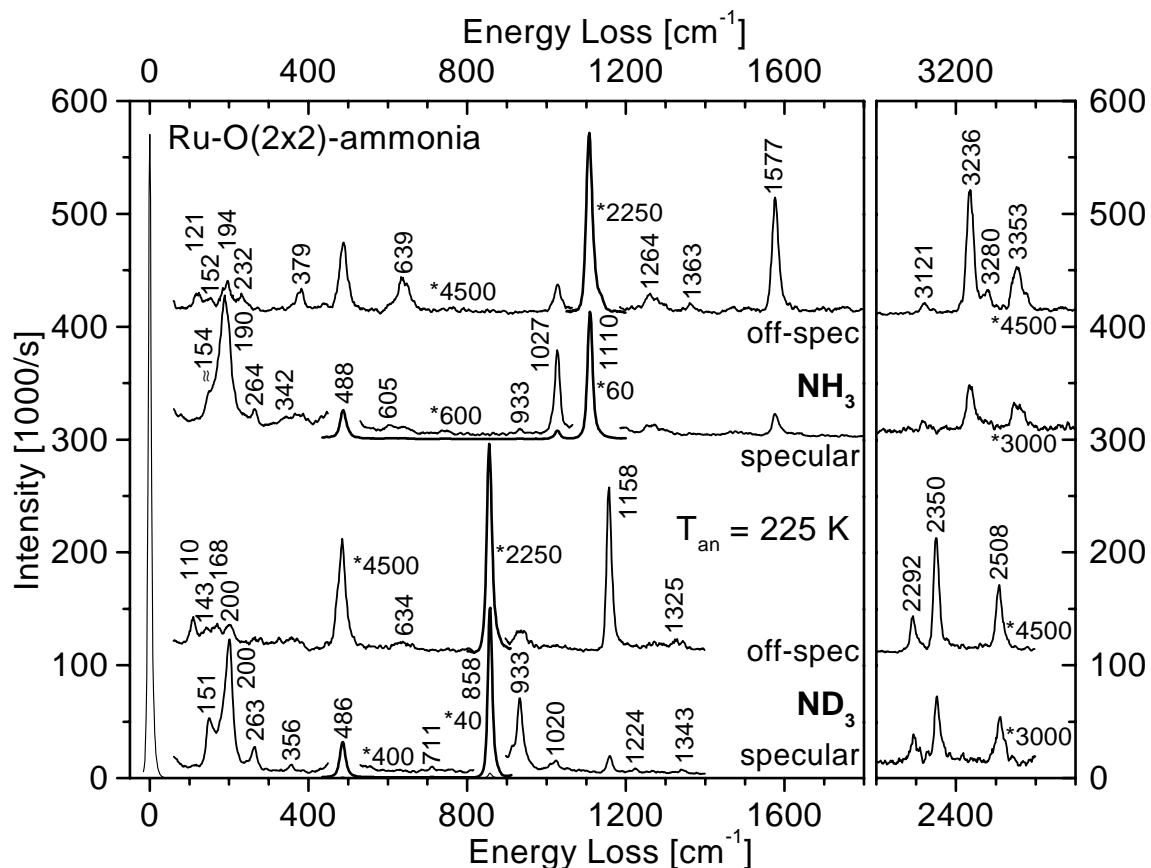


Abbildung 4.26: HREEL-Spektren der Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatschicht: Nach Adsorption von NH₃ bzw. ND₃ bei 90 K auf die Ru(001)-O(2x2)-Schicht wurde die Koadsorbatschicht auf 225 K getempert. Zur besseren Darstellung wurden verschiedene Teile der Spektren mit verschiedenen Faktoren multipliziert (z.B. ist der Bereich der T₂-Mode des O bzw. der δ_S-Mode des Ammoniaks im spekularen Fall um einen Faktor 10 relativ zum restlichen Spektrum gestaucht). Für die Streckschwingungen gilt für NH₃ die obere und für ND₃ die untere Skala (um 800 cm⁻¹ gegeneinander versetzt).

δ_{as} -Mode (5) und Aufspaltung der N-H-Streckschwingung auf Grund von O \cdots H-Brückenbindungen (6).

- Modell (1): Es wird ausgeschlossen, dass es sich um die O-H-Streckschwingung von H₂O handelt, da weder auf der Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak- noch auf der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur weitere Verluste von H₂O gefunden wurden.
- Modell (2): Shi und Jacobi fanden bei der Untersuchung von H₂O + Cs auf Ru(001) für die O-H-Streckfrequenz von OH einen deutlich höheren Wert von 3645 cm⁻¹. Die hier beobachtete Mode liegt um mehr als 500 cm⁻¹ (> 13 %) niedriger. Eine derartig starke Verschiebung der internen O-H-Streckfrequenz gilt als unwahrscheinlich und deshalb wird dieses Modell ausgeschlossen.
- Modell (3): Auf der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur wird keine 2. Ammoniakspezies gefunden. Auf der Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur ist dies zwar der Fall, jedoch erscheint die Frequenz als ν_S oder ν_{as} zu niedrig, denn alle bisher untersuchten Strukturen zeigen Frequenzen oberhalb von 3200 cm⁻¹ für die N-H-Streckschwingungen.
- Modell (4): Auf der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur ergibt sich eine Aufhebung der δ_{as} -Entartung. Deshalb wäre auch eine Aufhebung der ν_{as} -Entartung denkbar. Jedoch beträgt der energetische Unterschied der beiden δ_{as} -Moden weniger als 3 %, während die Verluste bei 3338 und 3140 um mehr als 6 % auseinanderliegen. In der Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur wird keine Aufhebung der Entartung aus Symmetriegründen erwartet und für die δ_{as} -Mode ergibt sich entsprechend nur ein Peak. Folglich sollte auch die ν_{as} -Mode entartet sein. Zudem gäbe es keine Erklärung, warum bei Aufhebung der ν_{as} -Entartung, die eine Mode unterhalb von ν_S und die andere oberhalb liegt.
- Modell (5): Die Mode tritt in beiden Koadsorbatsstrukturen auf. Das Frequenzverhältnis zwischen NH₃- und ND₃-Schicht entspricht jeweils genau dem der δ_{as} -Mode. Es ergeben sich gleiche Anharmonizitätskonstanten innerhalb der Fehlergrenzen (vgl. Tabelle 4.7). Allerdings spricht die hohe Intensität gegen eine Interpretation als Oberton. Entsprechend der Inversionsaufspaltung in der Gasphase wäre auch eine deutlich höhere Anharmonizität im NH₃- als im ND₃-Fall zu erwarten.
- Modell (6): Im vorliegenden Fall beträgt der Abstand zwischen den Adsorptionsplätzen von Sauerstoffatom und Ammoniakmolekül bei den vorgeschlagenen Strukturmodellen 2,706 Å (O(2x1), vgl. Abb. 4.25) bzw. 3,125 Å (O(2x2),

vgl. Abb. 4.28). Mit den berechneten Werten von Neyman et al. [27] für den Winkel H-N-H = 110° und den N-H-Abstand $d_{\text{N-H}} = 1,030 \text{ \AA}$ ergibt sich daraus ein $d_{\text{O...H}}$ -Abstand zwischen 1,732 und 2,151 Å in der O(2x1)-Struktur (je nach Orientierung der Ammoniakmoleküle) und von 2,151 Å in der O(2x2)-Struktur (für die Majoritätsspezies, s.u.). Bei diesen geringen Abständen sollten sich auf jeden Fall $d_{\text{O...H}}$ -Brückenbindungen ausbilden. Die Unterscheidung in normale und brückengebundene H-Atome entspricht der Vorstellung, dass sich ein H-Atom in einem Potential mit 2 Minima bewegt, die durch die Bindung an das N und die Brückenbindung an das O-Atom gegeben werden. Daraus erhält man eine Frequenzaufspaltung ähnlich der Inversionsaufspaltung für NH₃ in der Gasphase, d.h. die N-H-Streckschwingung spaltet durch die zusätzliche Kopplung an das O-Atom in eine blau- und eine rotverschobene Mode auf. So liegt die hier gemessene „normale“ N-H-Streckfrequenz z.B. höher als bei der $\alpha_1 + \alpha_2$, β und γ -Phase auf der reinen Ru(001)-Oberfläche.

In Tabelle 4.7 ist der energetische Abstand der zusätzlichen Mode von der symmetrischen N-H-Streckschwingung ν_S berechnet. Er ist jeweils im NH₃-Fall deutlich größer als im ND₃-Fall. Diese Beobachtung passt zu der Tatsache, dass H-Atome auf Grund der geringeren Masse stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden als D-Atome.

In der Literatur gibt es bereits mehrere Untersuchungen zu brückengebundene Wasserstoff. So fanden Jacobi et al. [54] für H₂O auf Pt(111) einen Unterschied zwischen der O-H-Streckschwingung von „normalem“ und brückengebundene Wasserstoff von 250 cm⁻¹ und Thiel und Madey [55] berichten für H₂O auf Ru(001) einen Unterschied von 165 cm⁻¹. Ogasawara et al. [49] untersuchten die Adsorption von Ammoniak auf Eis und entsprechend der Interpretation von Hashimoto et al. [56] sind ihre gemessenen Verluste bei 3321 und 3248 cm⁻¹ der ν_S -Mode von NH₃ bzw. der N-H-Wasserstoffbindung zuzuordnen, d.h. der energetische Abstand beträgt hier 73 cm⁻¹. Eine HREELS-Untersuchung unter Verwendung von undeuterierter und deuterierter Spezies führten Ibach und Lehwald [57] durch. Für Wasser auf Pt ergab sich dabei eine Verschiebung für brückengebundene gegenüber „normalem“ Wasserstoff von 290 (160) cm⁻¹ mit einem Frequenzverhältnis von $3380/2550 = 1,33$. In dieser Untersuchung scheint die Brückenbindungsmode im deuterierten Fall ebenfalls eine höhere Intensität zu besitzen als im undeuterten, wenngleich der Intensitätsunterschied nicht so ausgeprägt ist wie hier.

Insgesamt wird eine Interpretation der zusätzlichen Verluste als Aufspaltung der N-H-Streckschwingung auf Grund von $d_{\text{O...H}}$ -Brückenbindungen favorisiert, wenngleich Modell (5) nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

	Ru(001)-O(2x1)-			Ru(001)-O(2x2)-		
[cm ⁻¹]	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$
	3140	2299	1,367	3121	2292	1,362
ν_S	3238	2356	1,374	3236	2350	1,377
$\Delta\omega$	98	57	1,719	115	58	1,983
δ_{as}	1589	1162	1,367	1577	1158	1,362
$x_e \cdot 10^{-3}$ ²⁶	11,7 ± 0,9	10,5 ± 1,3		10,2 ± 0,9	10,2 ± 1,3	

Tabelle 4.7: In den Ru(001)-Sauerstoff-Ammoniak-Koadsorbatschichten ergibt sich eine zusätzliche Mode im Bereich der Streckfrequenzen. $\Delta\omega$ gibt die Verschiebung gegenüber der „normalen“ N-H-Streckfrequenz ν_S an (Modell (6)) und x_e die Anharmonizität bei Interpretation als Oberton der δ_{as} -Mode (Modell (5)).

Im niederenergetischen Bereich ergeben sich 2 eindeutig dipolaktive Verluste bei ca. 154 (151) und 190 (200) cm⁻¹. Diese werden den T_z -Moden zweier unterschiedlicher Ammoniakspezies zugeordnet (vgl. $\alpha_1 + \alpha_2$, Kapitel 4.2.3.4). Die höheren Energien für die T_z -Mode gegenüber der $\alpha_1 + \alpha_2$ -Struktur auf der reinen Oberfläche stehen in Einklang mit der stärkeren Bindung ans Substrat (vgl. TPD-Experimente, Kapitel 4.3.1). Die Frequenz von deutlich unter 300 cm⁻¹ deutet auf dreifach koordiniertes Ammoniak hin. Es fällt auf, dass sich für die Mode bei 190 (200) cm⁻¹ eine Isotopenverschiebung in der „falschen“ Richtung ergibt. Ein Vergleich der NH₃- und ND₃-Spektren zeigt jedoch für beide Moden dipolaktiven Charakter und die gleiche Intensität relativ zu den restlichen Peaks. Somit können diese beiden Moden eindeutig als korrespondierendes Paar betrachtet werden.

Die T_z -Moden der dreifach koordinierten Ammoniak-Spezies liegen im Bereich der Ru-Phononen. Für die reine Ru(001)-O(2x2)-Schicht ergeben sich dabei dipolaktive Moden bei 146 und 233 cm⁻¹. Nach Mitchell et al. [50] handelt es sich um Phononen, die an der 2x2-Struktur zurückgefaltet wurden. Dabei schwingen die Ru-Atome direkt um das O-Atom gleichphasig. Bei 146 cm⁻¹ schwingen diese Atome in z-Richtung (vgl. Abb. 4.27 (a)) und bei 233 cm⁻¹ parallel zur Oberfläche direkt auf das O-Atom zu und wieder weg (vgl. Abb. 4.27 (b)). Das Ru-Atom in der 2x2-Zelle mit dem freien on-top-Platz schwingt bei der vertikalen Mode genau gegenphasig zu den 3 Atomen um das O-Atom und bleibt bei der parallelen Mode in Ruhe. Für den freien fcc-Platz in der 2x2-Zelle gilt: Bei der vertikalen Mode schwingen die drei umgebenden Ru-Atome genau so wie diejenigen um die O-Atome (hcp-Platz) und bei der parallelen Mode genau gegenphasig, d.h. schwingen die 3 Ru-Atome um den Sauerstoff auf das O-Atom zu, so schwingen sie vom freien fcc-Platz weg

²⁶Die Fehlergrenzen für x_e entsprechen einer Bestimmung der Frequenzen auf ± 1 cm⁻¹.

und umgekehrt. Bei der nicht totalsymmetrischen parallelen Mode ändert sich der Umlaufsinn, d.h. schwingen die Ru-Atome im Uhrzeigersinn um das O-Atom, so schwingen sie gegen den Uhrzeigersinn um den fcc-Platz und umgekehrt (vgl. Abb. 4.27 (c)). Auf Grund der vergleichbaren Energien von zurückgeklappten Phononen und den T_z -Moden des dreifach koordinierten Ammoniaks ist eine Kopplung der Moden vorstellbar. Die Kopplung kann dazu führen, dass die eine T_z -Mode des Ammoniaks bei Übergang von $\text{NH}_3 \rightarrow \text{ND}_3$ von 190 auf 200 cm^{-1} blauverschoben wird.

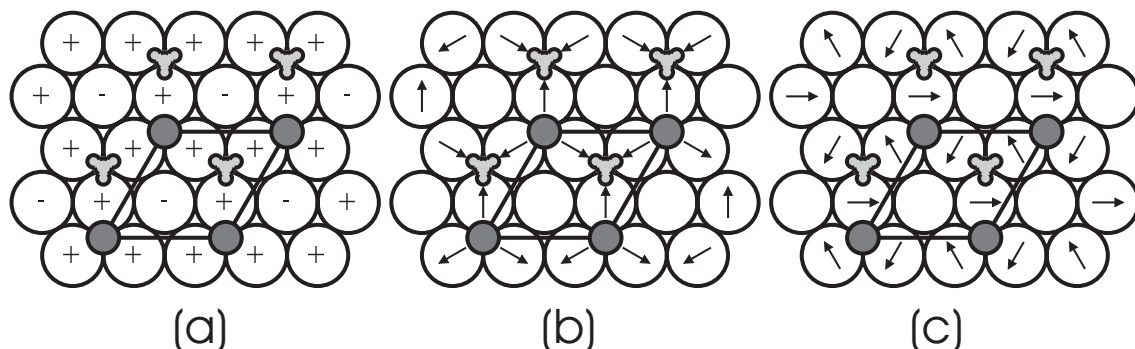


Abbildung 4.27: Vom \bar{M} -Punkt zurückgefaltete Substratphononen in der Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatschicht entsprechend Mitchell et al. [50]: Die Polarisation ist bei (a) scher vertikal (SV), (b) longitudinal (P) und (c) scher horizontal (SH). Für Ammoniak ist nur die Majoritätsspezies nach dem Strukturvorschlag (a) in Abb. 4.28 eingezeichnet.

In nicht-spekularer Geometrie ergeben sich weitere niederenergetische Verluste. Die Peaks bei 121 (110) und 232 (168) cm^{-1} werden auf Grund ihrer Isotopenverschiebung als R_{xy} bzw. R_z -Mode des Ammoniaks interpretiert. Der sehr schwache Verlust bei 152 (143) cm^{-1} konnte noch nicht zugeordnet werden. Bei 264 (263) cm^{-1} ist wiederum das Phonon an der Oberkante des Phononenspektrums von Ru(001) sichtbar.

Die T_z -Mode des Sauerstoffs befindet sich bei 488 (486) cm^{-1} . Sie ist damit um 38 cm^{-1} gegenüber der reinen O(2x2)-Struktur rotverschoben. Hingegen ergab sich eine Blauverschiebung der $T_z(\text{O})$ -Mode in der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur.

Im NH_3 -Fall befindet sich bei 639 cm^{-1} die T_z -Mode von H. Die entsprechende Mode für D wird in der Nähe der T_z -Mode von O erwartet und kann wahrscheinlich gegenüber dieser nicht aufgelöst werden.

Der Verlust bei 379 (356) cm^{-1} konnte bisher nicht zugeordnet werden. Möglicherweise entspricht er der T_z -Mode einer weiteren in Spuren vorhandenen Ammoniak-Spezies (vgl. auch Peak bei 3280 cm^{-1}) wie z.B. on-top gebundenes Ammoniak

oder Bi-/Multilage.

Die Moden bei 1363 (1224) cm^{-1} wurden bereits bei der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur diskutiert und stammen entweder von N_xH_y oder OH. Die Ursache des Verlustes bei 1264 cm^{-1} ist unklar. Möglicherweise handelt es sich um eine Kombinationsmode aus δ_S und T_z für Ammoniak.

Die Schwingungsmoden beider Koadsorbatsstrukturen von Sauerstoff und Ammoniak sind nochmals in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Die wichtigsten Ergebnisse für die Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur sind dabei folgende:

- Die Ammoniak-Monolage der Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatsstruktur besteht aus zwei verschiedenen Spezies.
- Ammoniak adsorbiert in dreifach koordinierten Plätzen (T_z -Moden bei ca. 154 und 190 cm^{-1}).
- Die T_z -Mode des Sauerstoffs zeigt bei Ammoniak-Koadsorption eine Rotverschiebung von 38 cm^{-1} gegenüber der Ru(001)-O(2x2)-Struktur.
- Im Bereich der N-H-Streckschwingungen ergibt sich ein weiterer Verlust. Dabei handelt es sich entweder um den Oberton der δ_{as} -Mode oder die N-H-Streckschwingung spaltet auf Grund der O \cdots H-Brückenbindung auf.

Strukturvorschläge für die Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatschicht zeigt Abbildung 4.28. Vergleicht man die Anzahl der desorbierenden Ammoniakmoleküle zwischen den beiden Koadsorbatschichten und nimmt man eine Bedeckung von 0,25 ML für die Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Schicht an, so ergibt sich für die Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Schicht eine Bedeckung etwas oberhalb von 0,25 ML (s. Diskussion in Kapitel 4.3.4). Da in diesem Fall das Verhältnis von Sauerstoff- zu Ammoniakbedeckung „krummzahlig“ ist, können keine einfachen Strukturmodelle gefunden werden. Strukturvorschlag (b) würde bedeuten, dass Sauerstoffatome bereits bei der Tempertemperatur von 225 K von einem hcp- auf einen fcc-Platz wechseln können. Das Fehlen einer zweiten T_z -Mode für Sauerstoff ist kein Widerspruch zu Modell (b), denn es wurde z.B. auch in der (2O+NO)-(2x2)-Ru(001)-Honigwabenstruktur nur eine Sauerstoffmode gefunden [58], obwohl die Sauerstoffatome je zur Hälfte in hcp- und fcc-Plätzen adsorbiert sind.

4.3.4 Vergleiche zwischen den drei untersuchten Ammoniak-Schichten auf Ru(001)

In allen drei untersuchten Ammoniak-Schichten zeigt die δ_S -Mode eine deutliche Rotverschiebung mit zunehmender Bedeckung. Die Tabellen 4.9, 4.10 und 4.11 geben

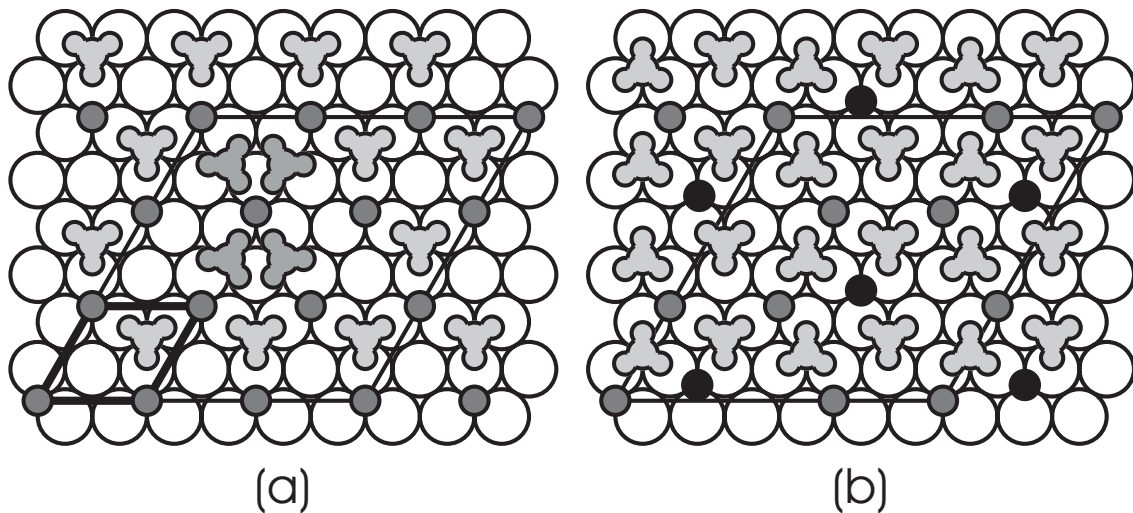


Abbildung 4.28: Strukturvorschläge für die Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatschicht. Modell (a): Sauerstoff bleibt unverändert auf hcp-Plätzen adsorbiert. Die Hauptspezies von Ammoniak adsorbiert auf fcc-Plätzen (hellgraue Moleküle) im Zentrum dreier Sauerstoff-Atome. Die 2x2-Struktur bleibt dabei bestehen (dicke Linie) und es ergibt sich eine maximale Ammoniak-Bedeckung von 0,25 Monolagen. Bei höherer Bedeckung kann Ammoniak auch teilweise in hcp-Plätzen adsorbieren. Ein O-Atom hat dann mehr als 3 Ammoniakmoleküle als nächste Nachbarn. Hier wird ein Fall von 4 nächsten Nachbarn gezeigt (dunkelgraue Moleküle). Die 2x2-Überstruktur wird dabei aufgehoben. Die gezeichnete 6x6-Überstruktur (dünne Linie) entspricht ungefähr dem Bedeckungsunterschied zur O(2x1)-Ammoniak-Schicht. Modell (b): Ammoniak adsorbiert in Reihen mit einem Abstand von 4,687 Å. Innerhalb der Reihen findet die Adsorption abwechselnd in hcp und fcc-Plätzen mit einem Abstand von 4,133 Å statt. Dadurch muss jedes 3. Sauerstoffatom von einem hcp- auf einen fcc-Platz (schwarze Atome) „ausweichen“. Insgesamt ergibt sich dabei eine 6x6-Überstruktur. Ammoniak selbst bildet eine 6x3-Überstruktur. Die maximale Ammoniakbedeckung liegt bei 0,33 Monolagen.

[cm ⁻¹]	Ru(001)-O(2x1)-			Ru(001)-O(2x2)-		
	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$	NH ₃	ND ₃	$\frac{\omega(\text{NH}_3)}{\omega(\text{ND}_3)}$
$R_{xy}(\text{NH}_3)$	138	120	1,150	121	110	1,100
$T_z(\text{NH}_3)$	158	155	1,019	154	151	1,020
$T_{z2}(\text{NH}_3)$				190	200	0,950
$R_z(\text{NH}_3)$				232	168	1,381
Phonon	264	262	1,008	264	263	1,004
(Bilage?)	412	373	1,105			
$T_{z,top}(\text{NH}_3)?$				379	356	1,065
T_y (O)	504	501	1,006			
T_z (O)	591	576	1,026	488	486	1,004
T_x (O)	638	640	0,997			
T_z (H)	685	≈ 500	1,370	639		
$\delta_S(\text{NH}_3)$	1176	894	1,315	1110	858	1,294
(N _x H _y)	1368	1234	1,109	1363	1224	1,114
$\delta_{as}(\text{NH}_3)$	1589	1162	1,367	1577	1158	1,362
$\delta_{as,2}(\text{NH}_3)$	1545	≈ 1135	1,361			
ν (N-H··O), $\delta_{as}^{(2)}(\text{NH}_3)$	3140	2299	1,367	3121	2292	1,362
$\nu_S(\text{NH}_3)$	3238	2356	1,374	3236	2350	1,377
$\nu_{as}(\text{NH}_3)$	3338	2506	1,332	3353	2508	1,337
$\delta_S(\text{NH}_2\text{D})$	1091	1073	-	1027	1020	-
$\delta_S(\text{ND}_2\text{H})$	982	969	-	933	933	-

Tabelle 4.8: Schwingungsfrequenzen der Ru(001)-Sauerstoff-Ammoniak-Koadsorbatschichten

die Frequenzen der δ_S -Mode jeweils für die volle Monolage und für $\Theta(\text{Ammoniak}) \rightarrow 0$ an.²⁷ Die Verschiebung ist auf der reinen Ru(001)-Oberfläche am größten und bei der Ru(001)-O(2x1)-Struktur am kleinsten. Wie in Kapitel 4.2.4 bereits diskutiert, kann eine derartige Verschiebung entweder auf eine dynamische Kopplung der einzelnen Oszillatoren oder eine statische, laterale Wechselwirkung zurückzuführen sein. Eine Unterscheidung der beiden Ursachen ist durch den Vergleich des Verhaltens zweier chemisch identischer Spezies mit unterschiedlichen Eigenfrequenzen möglich. Präpariert man z.B. eine Schicht mit NH₃ als Majoritäts- und NH₂D als Minoritätsspezies, so wirkt die statische, laterale Wechselwirkung auf alle Oszillatoren in gleicher Weise. Die dynamische Kopplung ist jedoch durch den deutlich größeren

²⁷Für $\Theta(\text{Ammoniak}) \rightarrow 0$ in der Ru(001)-O(2x1)-ND₃-Schicht liegen keine genauen Frequenzen vor (s. Diskussion zur O-Bedeckung in dieser Schicht). Die vorhandenen Zahlen bestätigen zumindest qualitativ die folgenden Aussagen.

Abstand bei der Minoritätsspezies sehr viel schwächer als bei der Majoritätsspezies.

Bei den Werten in Tabelle 4.9, 4.10 und 4.11 fällt auf, dass die teildeuterierte Minoritätsspezies NH_2D in allen drei Schichten eine stärkere Verschiebung zeigt als die Majoritätsspezies NH_3 . Für NH_2D als Minoritätsspezies ergeben sich dabei auch vergleichbare Werte im nominellen NH_3 bzw. ND_3 -Fall,²⁸ d.h. die Werte sind unabhängig von der vorliegenden Majoritätsspezies. Da die Bedeckung der Minoritätsspezies NH_2D im %-Bereich liegt, kann man in erster Näherung davon ausgehen, dass die Verschiebung dieser Spezies rein statischen Ursprungs ist. Aus den Frequenzverhältnissen bei Isotopenaustausch ($\delta(\text{NH}_3)/\delta(\text{NH}_2\text{D})$, $\delta(\text{NH}_2\text{D})/\delta(\text{NHD}_2)$, ...) wird für die bedeckungsabhängige, statische Rotverschiebung von NH_3 ungefähr der 1,1-fache Wert wie für NH_2D erwartet. Demnach würde sich bei rein statischer Verschiebung, d.h. fehlender dynamischer Kopplung, für die volle NH_3 -Monolage auf Ru(001) ein um ca. 10 cm^{-1} niedrigerer Wert ergeben. Die tatsächlich gemessene Verschiebung von 99 cm^{-1} setzt sich also zusammen aus einer statischen Rotverschiebung um ca. 110 cm^{-1} und einer dynamischen Blauverschiebung (dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung) um ca. 10 cm^{-1} . Für die Koadsorbatschichten ergibt sich ein entsprechendes Bild. Auch hier ist aus den Werten für NH_2D eine um ca. 10 cm^{-1} stärkere Rotverschiebung für NH_3 zu erwarten, der jedoch eine dynamische Blauverschiebung entgegenwirkt.

$\delta_{as} [\text{cm}^{-1}]$	NH_3	NH_2D	NHD_2	ND_3
Monolage NH_3	1060	983		
$\Theta(\text{NH}_3) \rightarrow 0$	1159	1083		
Differenz	99	100		
Monolage ND_3		978	898	827
$\Theta(\text{ND}_3) \rightarrow 0$	1162	1080	976	900
Differenz		102	78	73

Tabelle 4.9: Schwingungsfrequenzen der δ_S -Mode von Ammoniak auf Ru(001)

Bisher ist es nicht gelungen, die Ammoniakbedeckung direkt zu messen. Deshalb soll im folgenden diskutiert werden, inwieweit verschiedene Modelle mit den vorhandenen Ergebnisse für die drei untersuchten Schichten in Einklang gebracht werden können. Relativ zur Sättigungsbedeckung der Monolage auf der reinen Ru(001)-Oberfläche ergibt sich aus den durchgeführten TPD-Experimenten, dass die Ammoniakbedeckung in der $\text{O}(2 \times 2)$ -Struktur bei $87 \pm 10 \%$ und in der $\text{O}(2 \times 1)$ -Struktur bei $80 \pm 10 \%$ liegt. Benndorf und Madey beobachteten eine 2×2 -LEED-Struktur

²⁸Die Genauigkeit der Frequenzbestimmung nimmt i.A. mit fallender Intensität des Peaks ab. Ebenso kann die Restbedeckung unterschiedlich sein.

δ_{as} [cm^{-1}]	NH ₃	NH ₂ D	NHD ₂	ND ₃
Monolage NH ₃	1110	1027	933	
$\Theta(\text{NH}_3) \rightarrow 0$	1187	1112		
Differenz	77	85		
Monolage ND ₃		1020	933	858
$\Theta(\text{ND}_3) \rightarrow 0$		1102	999	913
Differenz		82	66	55

Tabelle 4.10: Schwingungsfrequenzen der δ_S -Mode von Ammoniak auf Ru(001)-O(2x2)

δ_{as} [cm^{-1}]	NH ₃	NH ₂ D	NHD ₂	ND ₃
Monolage NH ₃	1176	1091	982	
$\Theta(\text{NH}_3) \rightarrow 0$	1203	1125		
Differenz	27	34		

Tabelle 4.11: Schwingungsfrequenzen der δ_S -Mode von Ammoniak auf Ru(001)-O(2x1)

für die Ammoniak-Monolage auf der reinen Ru-Oberfläche [23]. In den Koadsorbatschichten wird durch den Sauerstoff zumindest ursprünglich eine 2x2- bzw. 2x1-Struktur vorgegeben. Aus der Anzahl der beobachteten T_z -Moden in den HREELS-Untersuchungen zusammen mit den TPD-Experimenten wurde gefolgert, dass bei der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatschicht nur eine Ammoniakspezies vorliegt, während bei der Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatschicht und auf der reinen Ru(001)-Oberfläche zwei Spezies innerhalb der Monolage vorliegen.

Bei den im folgenden zu diskutierenden Modellen wird davon ausgegangen, dass zumindest für eine der drei Schichten eine Bedeckung mit einfachem, ganzzahligem Verhältnis von Ru-Oberflächenatomen zu Ammoniakmolekülen vorgegeben ist. Demgemäß wurde für eine der drei Schichten eine Ammoniakbedeckung von 0,25 oder 0,5 ML angenommen (fett gedruckte Zahl in Tabelle 4.12) und anschließend wurden die Werte entsprechend den relativen Bedeckungen für die anderen beiden Schichten berechnet.

Bei Modell 1, d.h. 0,5 ML Ammoniak auf der reinen Ru(001)-Oberfläche, ergäben sich Werte von 0,44 bzw. 0,4 ML Ammoniak auf der O(2x2)- bzw. O(2x1)-Struktur, d.h. für die O(2x1)-NH₃-Struktur eine Gesamtbedeckung (O+NH₃) von 0,9 Monolagen. Dann wäre jedoch auch zu erwarten, dass Ammoniak in der 3O(2x2)-Struktur mit 0,75 Monolagen Sauerstoff adsorbiert entgegen den Beobachtungen in Kapitel 4.3.1. Das gleiche Argument gilt für die Annahme von 0,5 ML Ammoniak auf der O(2x2)- bzw. O(2x1)-Struktur. Bei Modell 2 und 3 werden 0,25 Monolagen Am-

moniak auf der reinen Oberfläche bzw. der O(2x2)-Struktur angenommen. Es wäre dann aber jeweils nur Adsorption auf einem Adsorptionsplatz und somit eine Spezies zu erwarten im Gegensatz zu den TPD- und HREEL-Spektren, die in beiden Fällen das Vorhandensein von 2 unterschiedlichen Ammoniak-Spezies zeigen. Modell 4 ergibt sich aus Strukturvorschlag (a) bzw. (b) für die Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatschicht (vgl. Abb. 4.25). Die höheren Bedeckungen auf der O(2x2) und der reinen Oberfläche sind dann nur durch das Vorhandensein einer weiteren Spezies zu erklären - wie beobachtet. Der errechnete Wert von 0,31 Monolagen auf der reinen Oberfläche stimmt relativ gut mit Ergebnissen von XPS-Untersuchungen überein. Dabei wurden durch Vergleich mit NO ca. $0,33 +0,2/-0,1$ Monolagen ermittelt. Allerdings schließt die hohe Ungenauigkeit (verursacht durch den Satelliten-Peak des N-Atoms und die Bestimmung des Untergrunds) der XPS-Untersuchungen eine Bedeckung von 0,25 oder 0,5 Monolagen auf der reinen Oberfläche nicht aus. Die beobachtete 2x2-LEED-Struktur der vollen Ammoniak-Monolage auf der reinen Oberfläche könnte durch folgende Vorstellung mit Modell 4 in Einklang gebracht werden: Die 2x2-Struktur wird durch die α_1 -Spezies vorgegeben und die α_2 -Spezies adsorbiert darauf in willkürlichen Abständen, so dass sich keine neuen Überstruktur-Reflexe ergeben.

$\theta(\text{NH}_3)$	Ru-($\alpha_1 + \alpha_2$)-NH ₃	Ru-O(2x2)-NH ₃	Ru-O(2x2)-NH ₃
TPD-Ergebnis [%]	100	87	80
Modell 1	0,5	0,44	0,4
Modell 2	0,25	0,22	0,2
Modell 3	0,29	0,25	0,23
Modell 4	0,31	0,27	0,25

Tabelle 4.12: Ammoniak-Bedeckung auf Ru(001)

Kapitel 5

Substratmoden

5.1 O(1x1)-Ru(001)

5.1.1 Motivation

Die dissoziative Chemisorption von Sauerstoff auf Nickel-, Platin- und Ruthenium-Oberflächen wurde oft als Modellsystem für reaktive Adsorbate auf Übergangsmetall-Oberflächen behandelt (s. [59] und Referenzen darin). Neben ihren strukturellen und elektronischen Eigenschaften waren die dynamischen Eigenschaften von Sauerstoff-Adsorbatschichten der Gegenstand mehrerer Untersuchungen wie z.B. Adsorption auf Ni(100) [60, 61], Pt(111) [62] und Ru(001) [63, 64, 47]. Innerhalb der verschiedenen Sauerstoff-Modellsysteme spielen die O(1x1)-Hochbedeckungsphasen eine wichtige Rolle wegen ihres starken Einflusses auf die Eigenschaften der ersten Substratlagen, ihrer katalytischen Wichtigkeit und wegen der unveränderten Periodizität der Adsorbat-Überstruktur im Vergleich zur Struktur der reinen Oberfläche [62, 65]. Obwohl sie unter UHV-Bedingungen unter Verwendung von molekularem Sauerstoff nur schwer zugänglich sind, wird oft behauptet, dass diese dichten Adsorbatschichten die Lücke in der Katalyse überbrücken von Untersuchungen unter UHV- zu realen Bedingungen, d.h. Umgebungsdruck [65].

Durch Untersuchungen mittels Dichte-Funktional-Theorie (DFT) und Beugung langsamer Elektronen (LEED, Low Energy Electron Diffraction) wurde für die O(1x1)-Ru(001)-Struktur eine starke, durch Sauerstoff induzierte auswärts-Relaxation von 3,7 % für die erste Ru-Lage gefunden [65]. Die O(1x1)-induzierte auswärts-Relaxation ist dabei die stärkste bekannte Relaxation der Ru(001)-Oberfläche [66]. Derartige statische Veränderungen der Struktur, die durch Ladungstransfer innerhalb der ersten Lagen hervorgerufen werden, modifizieren ebenso die dynamischen Eigenschaften der Oberfläche. So wird allgemein davon ausgegangen, dass eine auswärts-Relaxation der ersten Lage die Rayleigh-Mode weicher macht [59, 60, 61, 67].

Insbesondere wurde für die $O(1 \times 1)$ -Ru(001)-Oberfläche eine außergewöhnlich weiche Vibrationsmode gefunden und als weiches Phonon auf Grund der Relaxation der ersten Lage interpretiert [63]. Bei den hier durchgeführten HREELS-Untersuchungen konnte allerdings keine derartige Mode gefunden werden, so dass diese Interpretation in Frage gestellt wird (vgl. auch [64]). Auf Grund der genannten Eigenschaften, d.h. hohe Adsorbatbedeckung und eine damit verbundene starke statische auswärts-Relaxation der ersten Ru-Lage bei gleichzeitig identischer Periodizität im Vergleich zur reinen Oberfläche, ist die $O(1 \times 1)$ -Ru(001)-Struktur eindeutig ein Meilenstein im Verständnis von adsorbat-induzierten Veränderungen der dynamischen Eigenschaften einer Oberfläche.

Aus theoretischer Sicht sind die Berechnungen der dynamischen Eigenschaften einer adsorbatbedeckten Oberfläche sehr anspruchsvoll, weil eine genaue Beschreibung der adsorbat-induzierten Änderungen sowohl der strukturellen als auch der elektronischen Eigenschaften benötigt wird. Häufig basieren theoretische Beschreibungen von Oberflächenphononenspektren auf Modellen mit empirischen Kraftkonstanten, deren Parameter an experimentelle Dispersionskurven angepasst werden [67, 68, 2]. Die Beobachtung von ausgeprägten Phononen-Anomalien auf Grund von starker Elektron-Phonon-Kopplung in Volumen-Ru zeigt [69], dass ein großer Parametersatz zur exakten Beschreibung seines Phononenspektrums benötigt wird und dass eine Beschreibung mit mittleren Kraftkonstanten problematisch sein kann. Frühere Modelle der Dynamik von sauberer und adsorbat-bedeckter Ru(001)-Oberfläche haben jedoch nur eine kleine Zahl von Kraftkonstanten benutzt [2, 70] und geben deshalb nur ein unzureichendes Modell der Oberflächendynamik. Hingegen liefert DFT basierend auf „ab initio“ Methoden eine unabhängige und oft sehr genaue Beschreibung dynamischer Eigenschaften. Erste Anwendungen auf Oberflächen benutzten Techniken mit eingefrorenen Phononen und waren auf Punkte hoher Symmetrie der Oberflächen-Brillouin-Zone (SBZ) beschränkt [71] oder gaben nur grobe Abschätzungen der interatomaren Kopplung [72]. Eine vollständige Berechnung der Volumenschwingungen wurde durch die Entwicklung von effizienten, numerischen linearen Antwort-Schemata in Verbindung mit Techniken basierend auf ebenen Wellen und Pseudopotential ermöglicht [73, 74]. Jedoch war es unmöglich Oberflächen von Übergangsmetallen auf Grund ihrer lokalisierten d -Elektronen mit dieser Standard-Methode zu behandeln, solange nur eine ebene-Wellen-Basis verwendet wurde. Diese numerischen Beschränkungen konnten durch die Verwendung des linearen Antwort-Formalismus im Rahmen einer Pseudopotential-Methode mit gemischter Basis [75] überwunden werden, wobei zusätzlich zu ebenen Wellen noch lokale Funktionen eingeführt wurden, um die lokalisierten Teile der Valenzzustände besser zu beschreiben. Diese theoretische Technik, die die anomale Gitterdynamik von Volumen-Ru

erfolgreich erklären konnte [69], wurde mit der Beschreibung von $O(1\times 1)$ - $Ru(001)$ durch R. Heid und K.-P. Bohnen [76, 77] erstmals auf eine Einkristalloberfläche angewandt.

5.1.2 Ergebnisse

Die HREELS-Ergebnisse zur Dispersion der $O(1\times 1)$ - $Ru(001)$ -Oberflächenphononen werden hier den HAS-Experimenten von J. Braun et al. [2] und den theoretischen DFT-Untersuchungen von R. Heid und K.-P. Bohnen gegenübergestellt. Es wird gezeigt, dass die Anwesenheit der Adsorbatschicht zu einer starken Versteifung der Kopplung innerhalb der ersten Ru-Lage führt, wodurch sich ein neues Substratphonon oberhalb des Volumenspektrums ergibt. Hingegen zeigt die Rayleigh-Mode nur kleine Veränderungen, da der Versteifung innerhalb der ersten Lage eine Aufweichung zwischen erster und zweiter Lage gegenüber steht.

Die wohlgeordnete, sehr dichte $O(1\times 1)$ -Schicht wurde durch dissoziative NO_2 -Adsorption bei einer Oberflächentemperatur von 600 K präpariert [65]. Die Präparation dieser Schicht durch Dosieren einer hohen Menge an molekularem Sauerstoff ist ebenso möglich, führt jedoch zu einer weniger geordneten $O(1\times 1)$ -Schicht mit Fehlstellen wegen der Notwendigkeit von freien benachbarten Plätzen für die dissoziative Sauerstoff-Adsorption [64]. Abbildung 5.1 zeigt HREEL-Spektren der $O(1\times 1)$ - $Ru(001)$ -Schicht in nicht-spekularer Anordnung bei einer Elektronenenergie von 121 eV und einem konstanten Winkel von 120° zwischen Monochromator und Analysator (vgl. auch Abb. 6.11). Von unten nach oben wurde die Probe von 3° bis 18° gegenüber der spekularen Anordnung verdreht¹ mit einer entsprechenden Vergrößerung des Impulsübertrags $k_{||}$ entlang der $\overline{\Gamma KM}$ -Richtung im reziproken Raum (siehe Beschriftung auf der rechten Seite von Abb. 5.1). Die Moden oberhalb von 500 cm^{-1} werden noch eingehend in Kapitel 6.3.3 diskutiert; hier liegt das Augenmerk auf den Substratphononen.² Die auffallendsten Moden in Abb. 5.1 sind folgende: Bei einem Impulsübertrag von $0,3\text{ \AA}^{-1}$ wird das Spektrum durch einen Energie-Verlust-Peak bei 62 cm^{-1} dominiert zusammen mit einem entsprechenden Energie-Gewinn-Peak bei -62 cm^{-1} . Dieses Phonon verschiebt zu höheren Energien von 101 und 130 cm^{-1} bei $0,61$ und $0,91\text{ \AA}^{-1}$. Bei größerem Impulsübertrag ist dieses Phonon bei 121 eV Primärenergie schwer zu identifizieren. Im Bereich von $1,30$ bis $1,79\text{ \AA}^{-1}$ ist eine neue hochenergetische Mode bei ca. 280 cm^{-1} erkennbar. Für steigenden Impulsübertrag verschiebt diese Mode zunächst zu höheren Energien und oberhalb von $1,60\text{ \AA}^{-1}$ wieder zu niedrigeren. Zusätzlich ergibt sich ein starker

¹D.h. der Winkel zwischen Analysator und spekulare Richtung betrug zwischen 6° und 36° .

²Bei den Spektren mit 121 eV Primärenergie in Abb. 5.1 wird das S_{SO} -Phonon deutlich stärker angeregt als bei 100 eV in Abb. 6.11.

Phonon-Verlust bei 220 cm^{-1} für $0,91 \text{ \AA}^{-1}$.

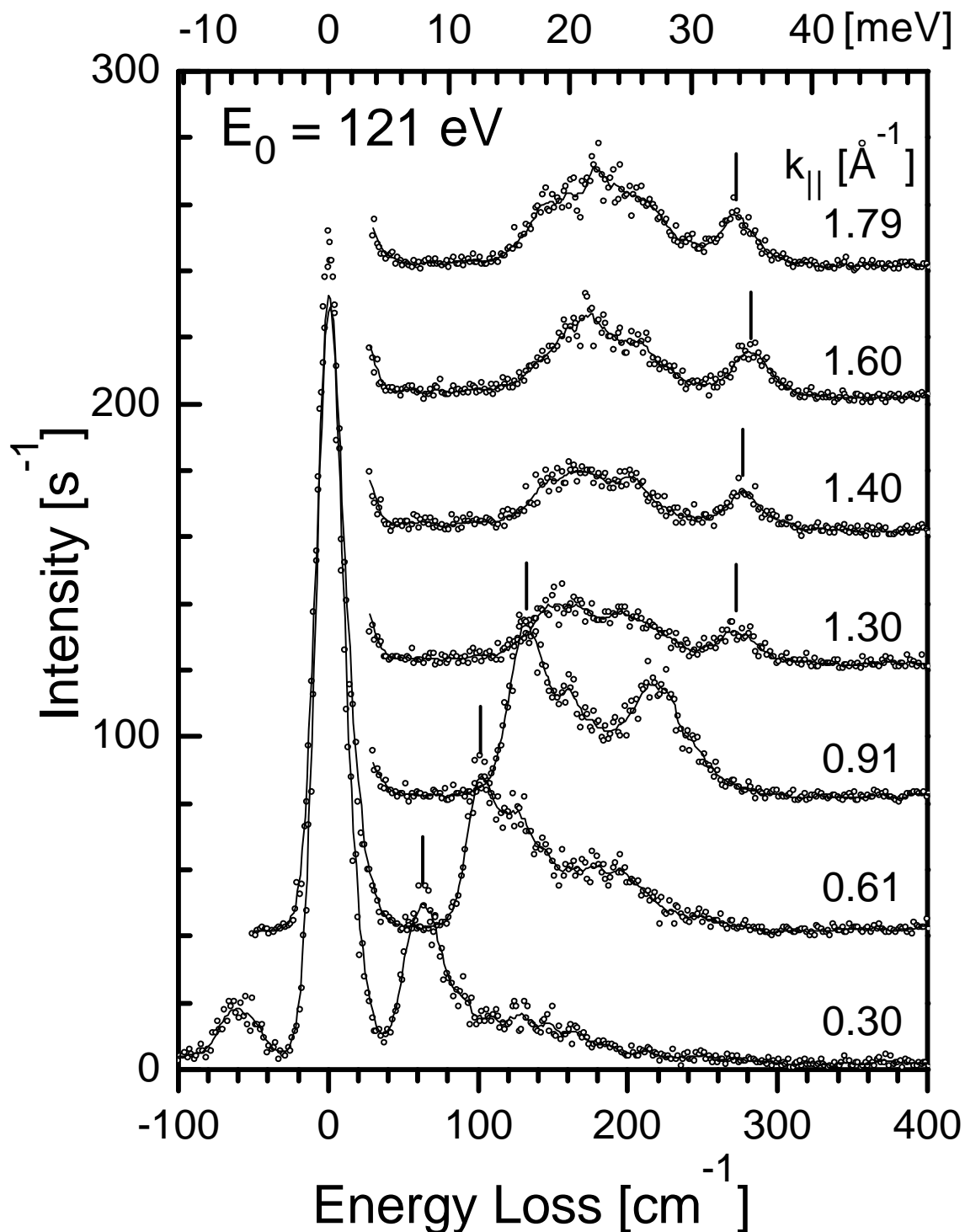


Abbildung 5.1: HREEL-Spektren der O(1x1)-Ru(001)-Schicht in nicht-spekularer Geometrie mit den angegebenen Impulsüberträgen entlang der $\overline{\Gamma\text{KM}}$ -Richtung ($[10\overline{1}0]$ -Richtung). Die Primärenergie der Elektronen beträgt 121 eV und der Winkel zwischen Monochromator und Analysator 120° .

Bisher existieren nur wenige Daten zu Oberflächenphononen auf $Ru(001)$. J. Braun et al. [2] untersuchten die reine $Ru(001)$ - und die $H(1\times 1)$ - $Ru(001)$ -Oberfläche mittels HAS. Gleichzeitig berechneten sie die Gitterdynamik an Hand eines einfachen Kraftkonstantenmodells. Sie betrachteten eine 80 Lagen dicke Schicht mit insgesamt 4 Kraftkonstanten - jeweils radiale und tangential Wechselwirkung zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn. Die verwendeten Kraftkonstanten wurden durch Anpassung an vorhandene Volumenphonondaten und das Rayleighphonon (RW, Rayleigh Wave) der $H(1\times 1)$ - $Ru(001)$ -Schicht ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen die Kanten der Volumenbänder und die durchgezogenen Linien die Oberflächenphononen. Die gefüllten Quadrate markieren die Ergebnisse der HAS-Messungen.

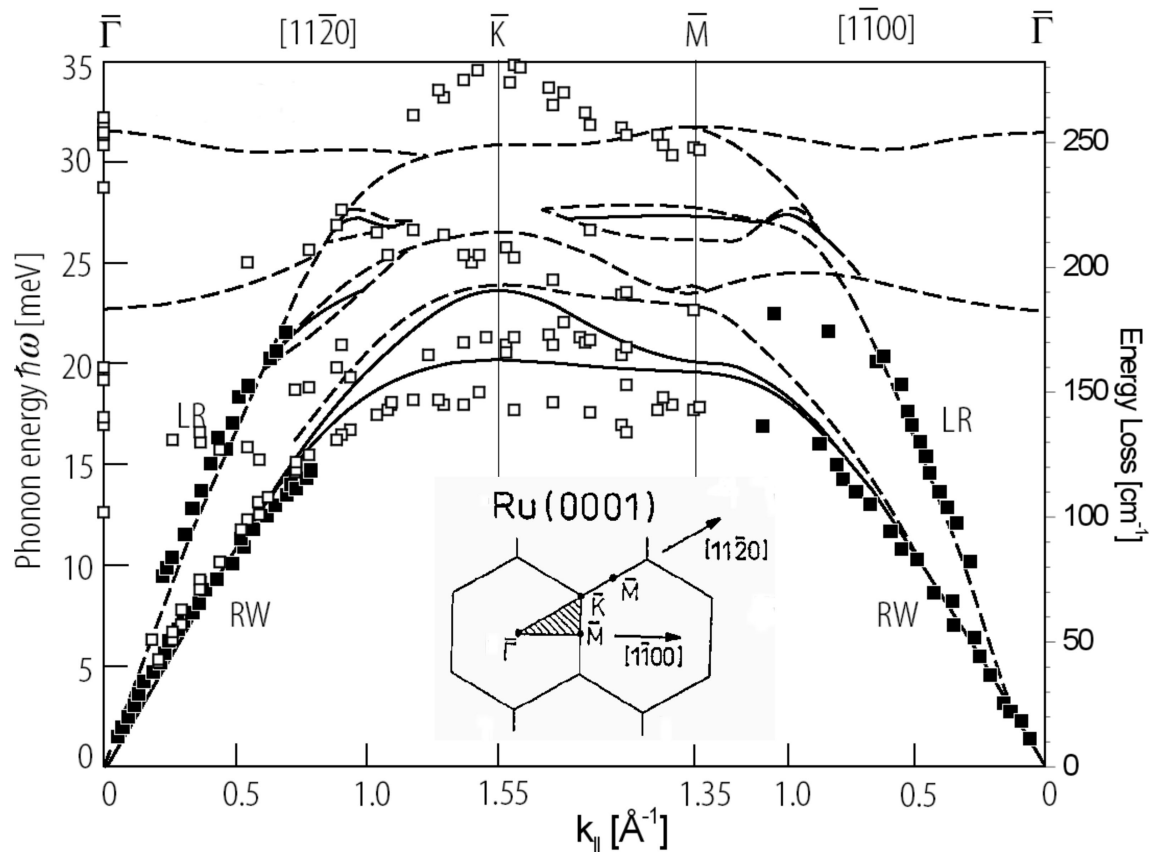


Abbildung 5.2: Vergleich der gemessenen Dispersion der Substratmoden der $O(1\times 1)$ - $Ru(001)$ -Schicht (offene Quadrate) mit Untersuchungen von J. Braun et al. [2] an der reinen $Ru(001)$ -Oberfläche: Die vollen Symbole zeigen die Ergebnisse von HAS-Messungen an der reinen Oberfläche; die Linien ergeben sich aus einer Berechnung der Gitterdynamik von $Ru(001)$ mit 4 Kraftkonstanten zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn (siehe Text). Die gestrichelten Linien stellen die Volumenbandkanten dar und die durchgezogenen Linien die Oberflächenphononen (RW = Rayleigh Wave, LR = Longitudinal Resonance).

Die experimentellen Phononenenergien der O(1x1)-Ru(001)-Oberfläche aus Spektren mit 13 verschiedenen Elektronen-Primärenergien zwischen 4 und 255 eV sind für verschiedene k_{\parallel} als offene Symbole in Abbildung 5.2 eingetragen. Das Rayleighphonon zeigt für kleine k_{\parallel} einen identischen Verlauf für beide Schichten. Erst für Werte $k_{\parallel} > 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ liegt das Rayleighphonon der O(1x1)-Ru(001)-Schicht unterhalb der berechneten Kurve für die reine Ru(001)-Oberfläche. Ab ca. $1,1 \text{ \AA}^{-1}$ verläuft das Rayleighphonon der O(1x1)-Ru(001)-Schicht relativ flach bei 145 cm^{-1} . Die stärkste Abweichung zur reinen Ru(001)-Oberfläche ergibt sich am \bar{K} -Punkt mit einer um ca. 18 cm^{-1} ($2,2 \text{ meV}$) niedrigeren Energie für die sauerstoffbedeckte Oberfläche. Man beachte, dass für Energien oberhalb von ca. 120 cm^{-1} (15 meV) keine Datenpunkte für das Rayleighphonon aus HAS-Experimenten existieren.

Beim Rayleighphonon gilt für die Auslenkung der Atome nach der Kontinuums-theorie (vgl. z.B. [7]):

$$u(z) = u_0 e^{-\kappa z} \quad (5.1)$$

mit

$$\kappa \propto k_{\parallel} \quad (5.2)$$

Dies bedeutet, dass die Eindringtiefe des Rayleighphonons mit zunehmendem k_{\parallel} abnimmt, d. h. dass es am \bar{K} -Punkt weitgehend an der Oberfläche lokalisiert ist. Demnach lässt sich aus dem Vergleich in Abb. 5.2 folgern, dass bei zunehmendem Einfluss der Oberfläche das Rayleighphonon in der O(1x1)-Ru(001)-Schicht gegenüber der Ru(001)-Schicht aufgeweicht wird. Betrachtet man die adsorbierten Sauerstoffatome einfach als zusätzliche Massen für die Ru-Atome der ersten Lage, so würde sich aus diesem sog. „mass-loading-effect“ (117 a.u. gegenüber 101 a.u.) eine ca. 8 % niedrigere Energie ergeben und damit ungefähr dem experimentellen Unterschied von ca. 11 % entsprechen. Es wird jedoch gezeigt werden, dass das Aufweichen des Rayleighphonons in der O(1x1)-Ru(001)-Schicht nicht auf diesen einfachen Effekt zurückgeführt werden kann.

Weitere interessante Merkmale in der Dispersion der Oberflächenphononen der O(1x1)-Ru(001)-Schicht liegen im Bereich um den \bar{K} -Punkt. Hier ergibt sich ca. 25 cm^{-1} ($3,1 \text{ meV}$) oberhalb des RW eine zweites gegenüber den Volumenbändern nach unten abgespaltenes Oberflächenphonon. Seine Energie direkt am \bar{K} -Punkt beträgt 170 cm^{-1} ($21,1 \text{ meV}$) und liegt damit 20 cm^{-1} ($2,5 \text{ meV}$) niedriger als von J. Braun et al. für die reine Oberfläche berechnet.

Bei ca. 205 cm^{-1} ($25,4 \text{ meV}$) zeigen die HREELS-Messungen der O(1x1)-Ru(001)-Schicht weitere Datenpunkte im Bereich des \bar{K} -Punktes. Nach den Berechnungen von J. Braun et al. befindet sich am \bar{K} -Punkt keine Lücke in der Projektion der Volumenbänder auf die Ru(001)-Oberfläche, so dass es sich bei den eingezeichneten Datenpunkten um eine Oberflächenresonanz der O(1x1)-Ru(001)-Schicht handeln

müsste. Im Gegensatz dazu ergab eine frühere, allgemeinere Untersuchung zu Oberflächenphononen auf hcp(001)-Oberflächen von R. E. Allen et al. [78] eine deutliche Lücke in der Projektion der Volumenbänder auf den \bar{K} -Punkt. Am oberen Rand dieser Lücke fanden sie ein Oberflächenphonon, das sie als S_3 bezeichneten.

Die HREEL-Spektren zur O(1x1)-Ru(001)-Schicht zeigen noch eine sehr hochenergetische Mode. Diese wird ab ca. $1,2 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar. Mit zunehmendem k_{\parallel} steigt die Energie zunächst an bis auf einen Maximalwert von ca. 280 cm^{-1} ($34,7 \text{ meV}$) bei \bar{K} und fällt dann wieder auf ca. 250 cm^{-1} ($31,0 \text{ meV}$) bei \bar{M} . Im Vergleich zu den Rechnungen von J. Braun et al. liegt diese Mode bis zu 35 cm^{-1} ($4,3 \text{ meV}$) oberhalb der Volumenbänder von Ru. Eine derartige, gegenüber den Volumenbändern nach oben abgespaltene Oberflächenmode wurde bisher noch auf keiner Oberfläche beobachtet und widerspricht allen einfachen Vorstellungen zu Oberflächenphononen. Im Allgemeinen gilt nämlich: Durch die niedrigere Koordinationszahl, d.h. die fehlenden Bindungen der Oberflächenatome, ergeben sich in einem einfachen Modell der Wechselwirkung über Kraftkonstanten immer weichere Moden an der Oberfläche als im Volumen, solange die Rekombination an der Oberfläche die Bindungskräfte nicht außerordentlich stark verändert. Betrachtet man auf der Oberfläche adsorbierte Atome in erster Näherung einfach als zusätzliche Massen, so wird dadurch die Energie der Oberflächenmoden ebenfalls erniedrigt („mass-loading-effect“). Im Gegensatz dazu müssen durch die Adsorption der O(1x1)-Schicht auf der Ru(001)-Oberfläche die Bindungsverhältnisse der obersten Lagen sehr stark verändert werden, um dieses hochenergetische Oberflächenphonon oberhalb der Volumenbänder zu erzeugen.

Anders als bei den HAS-Experimenten an der reinen Ru(001)-Oberfläche ergibt sich bei den HREELS-Messungen an der O(1x1)-Ru(001)-Schicht keine longitudinale Resonanz. Insgesamt bleibt fest zu stellen, dass die Daten zur O(1x1)-Ru(001)-Schicht sehr stark von der Ru(001)-Schicht abweichen. Nur für $k_{\parallel} < 1,0 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich ein sehr ähnlicher Verlauf für das Rayleighphonon in beiden Schichten. Bei größeren k_{\parallel} -Werten hingegen, d.h. bei zunehmendem Einfluss der Oberfläche auf das Verhalten des Rayleighphonons, wird dieses in der O(1x1)-Schicht deutlich gegenüber dem in Abb. 5.2 berechneten bzw. dem in Abb. 5.10 gemessenen Verlauf aufgeweicht. Trotz des Aufweichens des RW gegenüber der reinen Ru(001)-Schicht ergibt sich für die O(1x1)-Ru(001)-Schicht ein Oberflächenphonon, das nach oben von den Volumenphononen abgespalten ist.

Neben den Untersuchungen von J. Braun et al. zur reinen Ru(001)-Oberfläche [2] existieren mittlerweile first principles Rechnungen zur Gitterdynamik der Ru(001)- und O(1x1)-Ru(001)-Oberfläche durch R. Heid und K.-P. Bohnen [76, 77]. Durch einen Vergleich der HREELS-Messungen an der O(1x1)-Ru(001)-Schicht mit diesen Rechnungen können genaue Aussagen über den Charakter der einzelnen Moden

und die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche gewonnen werden. Die gestrichelten Linien und geschlossenen Kreise in Abb. 5.3 stellen die Dispersionskurven für die auf die Oberfläche projizierten Volumenphononen bzw. die Oberflächenphononen dar, die sich aus den „first principles“ lineare Antwort-Rechnungen ergeben. Die offenen Quadrate zeigen wiederum die HREELS-Daten. Die theoretischen Ergebnisse stammen von einer asymmetrischen 50 Lagen dicken Schicht. Die eine Seite dieser Schicht ist mit Adsorbat bedeckt und bei der gegenüberliegenden Seite wurde der Volumenkristall einfach abgeschnitten, d.h. auf dieser Seite wurde keine Relaxation berücksichtigt. Die ab initio Kraftkonstanten für den Ru-Volumenkristall haben R. Heid und K.-P. Bohnen von Referenz [69] übernommen und mit Kraftkonstanten für die Oberfläche kombiniert. Für weitere Details der theoretischen Rechnungen sei auf Referenz [79] verwiesen.

In den Rechnungen zeigen einige Moden (symbolisiert durch die gefüllten Kreise) eine starke Lokalisierung an der Oberfläche, d.h. sie zeigen hohe Amplitudengewichte innerhalb der ersten Ru-Lagen. Die experimentellen Daten für das nach oben abgespaltene Oberflächenphonon (S_{SO} , splitt-off surface phonon) stimmen sehr gut mit den Rechnungen überein. Es schält sich für k_{\parallel} größer $1,0 \text{ \AA}^{-1}$ aus dem Volumenband heraus und zeigt am \bar{K} -Punkt ein Maximum bei ungefähr 280 cm^{-1} (35 meV). Am \bar{K} -Punkt liegt es 19 cm^{-1} (2,4 meV) höher als jedes andere Volumenphonon. J. Braun et al. [2] hatten als Maximalwert für die Volumenbänder am \bar{K} -Punkt ca. 16 cm^{-1} (2,0 meV) weniger berechnet. Man beachte insgesamt, dass Rechnungen, die auf den Kraftkonstanten von Volumen-Ru und der geometrischen Struktur des abgeschnittenen Kristalls basieren, kein Oberflächenphonon oberhalb der Volumenbänder zeigen. Ähnliche frühere, theoretische Untersuchungen von hcp(001)- und fcc(111)-Oberflächenphononen ergaben ebenfalls keine derartige Mode [78, 80]. Dieses abgespaltene Phonon deutet deshalb - wie bereits angesprochen - auf signifikante Änderungen der dynamischen Eigenschaften der $O(1 \times 1)$ -Oberfläche gegenüber dem Ru-Volumen hin.

Die zweite, experimentell deutlich sichtbare Mode wird auch nach den Rechnungen von R. Heid und K.-P. Bohnen dem Rayleighphonon zugeordnet. Die experimentell beobachtete Dispersion dieses Phonons für $k_{\parallel} > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ stimmt innerhalb von 10 cm^{-1} sehr gut mit der berechneten Dispersionskurve überein. Der Vergleich mit den Volumenbändern zeigt, dass es sich deutlich unterhalb der Volumenbänder befindet, so wie es bereits für viele andere Oberflächen beobachtet wurde [59]. Man beachte dennoch, dass die Dispersion des RW energetisch nach oben verschoben ist (für $k_{\parallel} > 0,7 \text{ \AA}^{-1}$) verglichen mit den Ergebnissen für den abgeschnittenen Volumenkristall bei fehlendem Sauerstoff (unterste gestrichelte Linie in Abb. 5.3). Neben diesen beiden Moden, die über einen größeren Bereich der SBZ sichtbar sind, kann

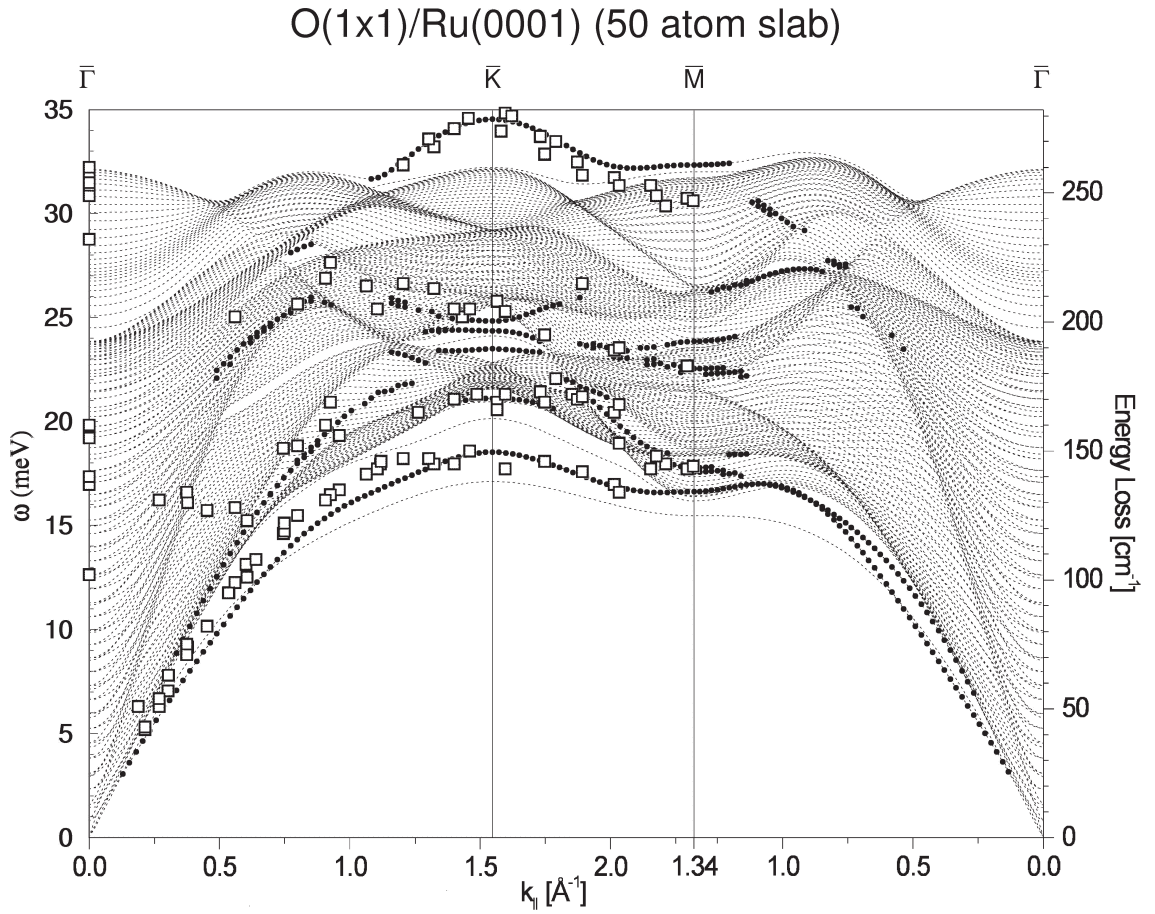


Abbildung 5.3: Vergleich von theoretischer und experimenteller Dispersion der Substratmoden der O(1x1)-Ru(001)-Schicht: Die gestrichelten Linien zeigen die auf die Oberfläche projizierte Dispersion der Volumenphononen. Die gefüllten Kreise zeigen die Oberflächenphononen der O(1x1)-Ru(001)-Schicht und die gestrichelten Linien außerhalb des Volumenbereichs geben die Oberflächenphononen des „truncated bulk“ wieder (nach R. Heid und K.-P. Bohnen [76]). Die Ergebnisse der HREEL-Spektren sind als offene Quadrate eingezeichnet.

man auch für die experimentell gemessenen Daten bei 170 und 205 cm^{-1} ($21,1$ und $25,4 \text{ meV}$) um den \bar{K} -Punkt entsprechende Moden in den berechneten Dispersionskurven der Oberflächenphononen finden.

Ein Verständnis für den Verlauf von Phononenzweigen hängt entscheidend davon ab, inwieweit das Auslenkungsmuster der Atome in den verschiedenen Lagen bestimmt werden kann. Für die Wechselwirkungen an der Oberfläche sind vor allem Moden interessant deren Hauptgewicht sich in den obersten Atomlagen befindet. Die möglichen Auslenkungsrichtungen innerhalb einer Lage sind vertikal, longitudinal und scher-horizontal. Im longitudinalen Fall erfolgt die Auslenkung parallel zur Ausbreitungsrichtung des Phonons und in den anderen beiden Fällen senkrecht dazu. Longitudinale und scher-horizontale Auslenkung sind planar, d.h. die Atome

me bewegen sich innerhalb der betrachteten Atomlage. Longitudinale und vertikale Auslenkung erfolgen in der Sagittalebene (Ebene die durch Oberflächennormale und Ausbreitungsrichtung aufgespannt wird). In der SBZ besitzt der \bar{M} -Punkt C_{2V} -Symmetrie. Vertikale und longitudinale Auslenkung sind totalsymmetrisch und können somit innerhalb einer Lage kombinieren. Die scher-horizontale Mode besitzt hingegen nur eine Spiegelebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Phonons.³

Der \bar{K} -Punkt besitzt C_3 -Symmetrie.⁴ Aus der Kombination von longitudinaler und scher-horizontaler Auslenkung ergeben sich kreisförmige Bewegungen der Atome um ihre Gleichgewichtsposition. In Abbildung 5.4 wird eine Welle gezeigt, die sich nach rechts ausbreitet, und bei der die Atome gegen den Uhrzeigersinn um die Gleichgewichtsposition umlaufen. Die nach oben gerichteten Dreiecke vollziehen dabei eine atmende Bewegung, d.h. die Atome bewegen sich abwechselnd weg vom Zentrum des Dreiecks oder darauf zu. Die nach unten gerichteten Dreiecke zeigen eine scherenartige Bewegung. Das komplette Auslenkungsmuster zeigt C_3 -Symmetrie bezüglich des Mittelpunkts der nach oben gerichteten Dreiecke. Für eine nach rechts laufende Welle mit Bewegung der Atome im Uhrzeigersinn sind die Verhältnisse in den beiden Dreiecken genau umgekehrt, d.h. scherernartige Bewegung des oberen Dreiecks, atmende Bewegung des unteren Dreiecks und C_3 -Symmetrie bezüglich des Mittelpunkts des unteren Dreiecks.⁵ Die vertikale Auslenkung besitzt nur C_1 -Charakter. Für Oberflächenphononen am \bar{K} -Punkt wird sich somit in den einzelnen Ebenen entweder eine senkrechte oder planare Auslenkung der Atome ergeben. Die Energie der Phononen am \bar{K} -Punkt wird dann durch die Intra- bzw. Interlagen-Kraftkonstanten, die Abfolge der verschiedenen Auslenkungen und das Gewicht der Auslenkungen in den einzelnen Lagen bestimmt.

Wie bereits erwähnt, hängt die Eindringtiefe des RW vom Wellenvektor ab, d.h. der Einfluss der Oberfläche auf die energetische Lage des RW ist am Zonenrand am größten. Speziell am \bar{K} -Punkt liegt die Energie des RW der O(1x1)-Ru(001)-Schicht einerseits höher als für den abgeschnittenen Volumenkristall berechnet (vgl. Abb. 5.3) und andererseits niedriger als für die reine Ru(001)-Oberfläche (vgl. Abb. 5.2 bzw. Abb. 5.10). In Zusammenhang mit der Diskussion der Auslenkungsmuster haben deshalb R. Heid und K.-P. Bohnen die genaue Lokalisierung des Rayleighphonons aus ihren Rechnungen extrahiert. Für kleine k_{\parallel} erstreckt sich das Rayleighphonon weit in das Volumen des Kristalls. Bei ca. $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ ($\approx 1/8 \text{ \AA}^{-1}$) beträgt das Gewicht des Rayleighphonons in den obersten 5 Ru-Lagen zwischen 10 und 20 %.

³Exakt bei \bar{M} ergibt sich eine stehende Welle. Eine Ausbreitungsrichtung ist somit nur in der Umgebung von \bar{M} definiert.

⁴Falls man nicht zwischen hcp- und fcc-Platz unterscheidet, ergibt sich C_{3V} -Symmetrie.

⁵Entsprechende Auslenkungsmuster wurden von Black et al. [81] auf der (111)-Oberfläche von fcc-Metallen gefunden.

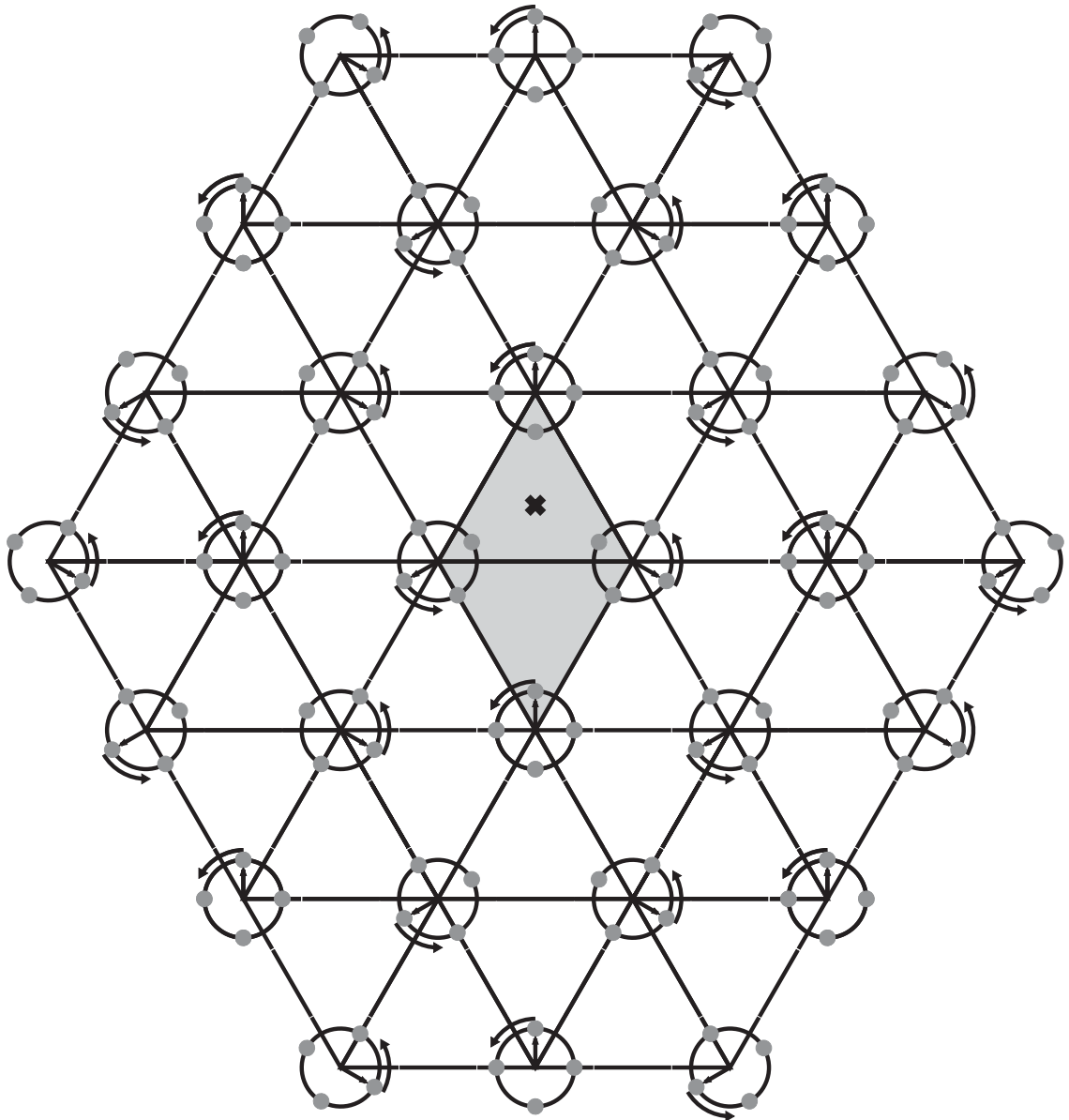


Abbildung 5.4: Planare Auslenkung am \bar{K} -Punkt für eine Welle, die nach rechts läuft, und bei der sich die Atome auf Kreisbahnen gegen den Uhrzeigersinn um ihre Gleichgewichtsposition bewegen. Die grauen Kreise markieren Zeitpunkte, die um einen Phasenwinkel von 90° auseinanderliegen. Durch den Pfeil ist die Position zum Zeitnullpunkt markiert. Die grau hinterlegte Raute gibt die Elementarzelle an. Die Auslenkung besitzt C_3 -Symmetrie um den Mittelpunkt des oberen Dreiecks.

Dies erklärt den identischen Verlauf des Rayleighphonons für die O(1x1)-Ru(001)-Schicht und die reine Ru(001)-Schicht bei kleinen Wellenvektoren (vgl. Abb. 5.2). Dagegen tragen am \bar{K} -Punkt fast nur die ersten beiden Ru-Lagen und die O-Lage bei. Die Gewichtsverteilung ist ungefähr: 10 % O-Lage, 50 % erste Ru-Lage und 40 % zweite Ru-Lage. Zwischen \bar{K} und \bar{M} ändert sich diese Verteilung nur geringfügig.

Für das RW und die S_{SO} -Mode wird die Symmetrie der Schwingungsamplitude für die einzelnen Lagen in Abb. 5.5 gezeigt. Das Rayleighphonon ist durch seinen hauptsächlich vertikalen Charakter in der ersten Ru-Lage über die ganze SBZ gekennzeichnet (linke Seite von Abb. 5.5). Sie entspricht der wohlbekanntenen S_1 -Mode, die bereits früher für fcc(111)- und hcp(001)-Oberflächen beschrieben wurde [78, 82, 81]. In der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes ist beim Rayleighphonon nicht nur die Schwingung in der ersten Ru-Lage, sondern auch in den anderen beteiligten Lagen überwiegend vertikal polarisiert. Entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$ wird eine Mischung des vertikalen mit dem longitudinalen und scher-horizontalen Charakter beobachtet, die für die erste Ru-Lage klein ist, jedoch erheblich für die Ru-Atome der zweiten Lage. Diese Mischung ist möglich, da es sich bei der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Richtung um eine Richtung niedriger Symmetrie (C_1) handelt. Bei Annäherung an den \bar{K} -Punkt verschwindet die vertikale Polarisation in der O-Lage ebenso wie in der zweiten Ru-Lage. Wie bereits erwähnt, besitzt der \bar{K} -Punkt C_3 -Symmetrie, d.h. die Bewegung der O- und Ru-Atome in jeder Lage erfolgt entweder rein vertikal oder rein planar. Bei der Rayleigh-Mode ergibt sich vertikale Auslenkung für die Ru-Atome der ersten Lage und planare Auslenkung für die O- und die Ru-Atome der zweiten Lage. Bei der planaren Auslenkung am \bar{K} -Punkt sind aus Symmetriegründen scher-horizontaler und longitudinaler Anteil gleich, d.h. es ergibt sich das oben beschriebene Auslenkungsmuster mit kreisförmiger Bewegung der Atome um ihre Gleichgewichtslage. Die Rayleigh-Mode ist hier sehr stark innerhalb der ersten und zweiten Ru-Lage lokalisiert. Für die O-Lage verschwindet zwischen \bar{K} und \bar{M} der longitudinale Anteil und der vertikale Anteil wächst wieder an. Bei \bar{M} sind scher-horizontaler und vertikaler Anteil ungefähr gleich. Bei der zweiten Ru-Lage nimmt zwischen \bar{K} und \bar{M} der longitudinale Anteil ab und der scher-horizontale Anteil zu. Am \bar{M} -Punkt ist die 2. Ru-Lage fast vollständig scher-horizontal polarisiert mit einem geringen vertikalen Anteil. Andererseits besitzt die Rayleigh-Mode entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung rein vertikal-longitudinalen Charakter, weil diese Richtung in einer Spiegelebene der Oberfläche liegt (d.h. sie hat C_s -Symmetrie).

Die Mode, die am \bar{K} -Punkt bei ungefähr 170 cm^{-1} sichtbar wird (gerade unterhalb der Volumenbänder), entspricht der S_5 -Mode von Referenz [78] und hat ein ähnliches Auslenkungsmuster wie das Rayleighphonon. Allerdings sind die Charaktere der Lagen gegenüber dem Rayleighphonon vertauscht, d.h. die erste Ru-Lage

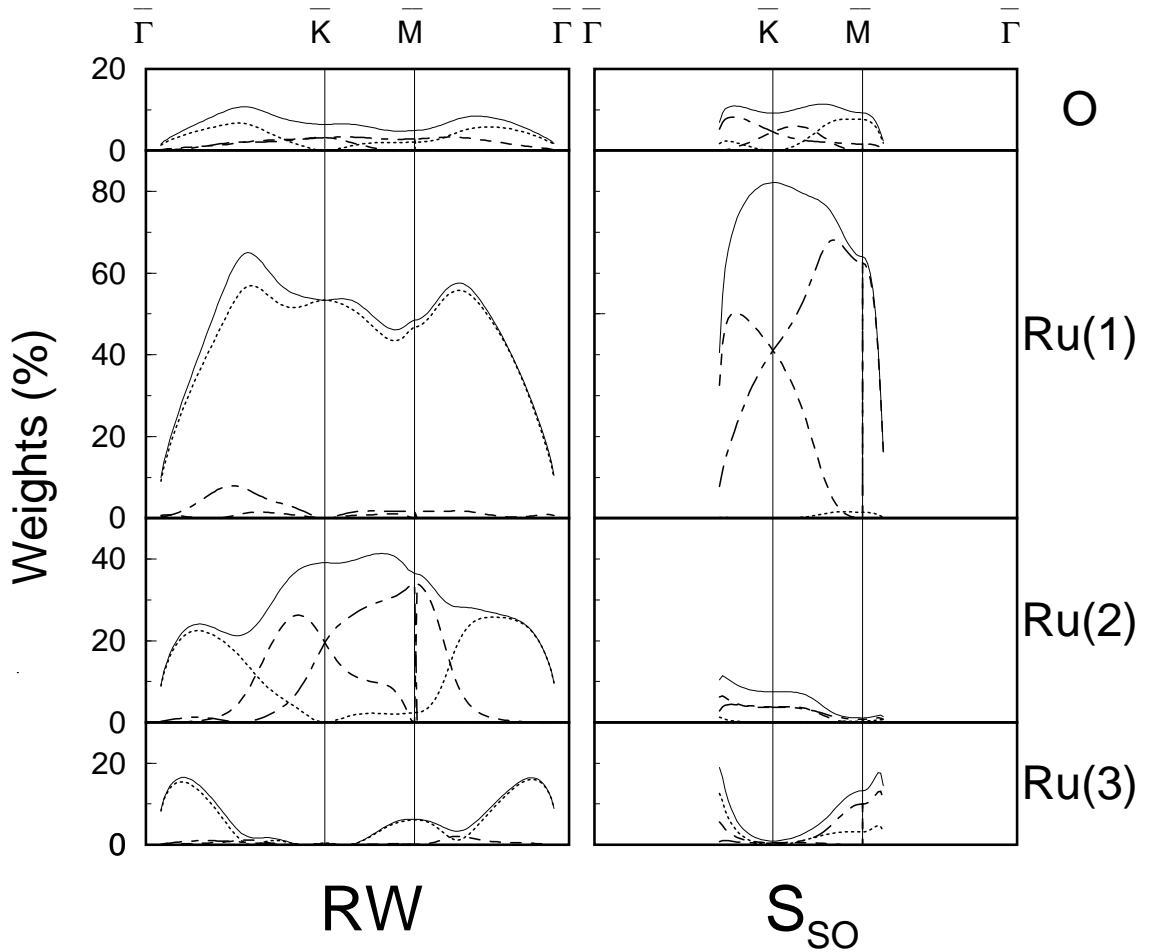


Abbildung 5.5: Relatives Gewicht der Schwingung innerhalb der einzelnen Lagen für die Rayleigh-Mode (links) und die nach oben abgespaltene S_{5O} -Mode (rechts) entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}$, $\bar{K}\bar{M}$ und $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Dargestellt sind die Summe (durchgezogene Linien) und die Gewichte von vertikaler, longitudinaler und scher-horizontaler Komponente (gepunktete, gestrichelte bzw. strich-gepunktete Linien) [77].

zeigt planare Auslenkung und die O- sowie die die zweite Ru-Lage bewegen sich vertikal. Ebenso wie das RW liegt die S_5 -Mode energetisch höher als die Rechnungen für den abgeschnittenen Volumenkristall (gestrichelte Linie in Abb. 5.3) ergeben.

Für die hochenergetische S_{5O} -Mode am \bar{K} -Punkt (rechte Seite von Abb. 5.5), ergeben sich rein planare Auslenkungen für die O- und Ru-Atome in allen Lagen. Sie ist im Wesentlichen in der ersten Ru-Lage lokalisiert mit nur geringen Beiträgen von der zweiten oder tieferen Lagen. In der ersten Ru-Lage überwiegt dabei bei k_{\parallel} -Werten kleiner als \bar{K} der longitudinale Anteil und zwischen \bar{K} und \bar{M} der scher-horizontaler. Das relative Gewicht der S_{5O} -Mode in der ersten Lage ist am \bar{K} -Punkt maximal und nimmt mit zunehmender Entfernung von \bar{K} ab. Dieses Verhalten spiegelt qualitativ den energetischen Verlauf dieser Mode wider, d.h. die Energie dieser

Mode wird weitgehend von den Verhältnissen in der ersten Ru-Lage bestimmt. Die O-Atome zeigen jedoch eine nennenswerte Amplitude trotz des großen Masseunterschieds von Ru zu O. Dies deutet auf eine Hybridisierung mit den Ru-O-Streck- und Biegemoden hin, obwohl diese Adsorbatmoden bei der zweifachen Energie liegen (500 bis 600 cm^{-1}). Nahe am \bar{M} -Punkt zeigt die S_{SO} -Mode vertikale Auslenkung der O-Atome und eine hauptsächlich scher-horizontale Auslenkung der Ru-Atome der ersten Lage. Dies macht die experimentelle Identifizierung dieser Mode nahe am \bar{M} -Punkt schwierig.

Um den Charakter der S_{SO} -Mode zu verdeutlichen, zeigt Abb. 5.6 die Bewegung der O- und Ru-Atome der ersten Lage für den \bar{K} -Punkt. Sowohl O- als auch Ru-Atome bewegen sich auf kreisförmigen Bahnen - so wie in Abb. 5.4 für eine einzelne Lage gezeichnet. Während sich die O-Atome gegen den Uhrzeigersinn bewegen, bewegen sich die Ru-Atome der ersten Lage im Uhrzeigersinn oder umgekehrt. Für tiefere Ru-Lagen wiederholt sich dieses Muster. Die Phasendifferenz zwischen den 3 Ru-Atomen der 1. Lage um ein O-Atom beträgt jeweils 120° , d.h. immer nach einem Drittel der Umlaufzeit zeigt die Auslenkung eines Ru-Atoms genau vom hcp-Platz weg. Die Bewegung des Sauerstoff ist zugleich derart, dass sie genau dieser maximalen Verzerrung des hcp-Platzes folgt. Wegen der rein planaren Bewegung dieser Mode deutet ihre hohe Energie auf eine signifikante Versteifung der Intralagen-Kraftkonstanten durch die Sauerstoffadsorption. Dies wird tatsächlich durch eine detaillierte theoretische Analyse der interatomaren Kraftkonstanten bestätigt. Sie zeigen eine starke Zunahme der Kopplung zum nächsten Nachbarn innerhalb der ersten Ru-Lage um einen Faktor 2,5 im Vergleich zum Volumen oder sogar einen Faktor 5 im Vergleich zur reinen Ru(001)-(1x1)-Oberfläche.

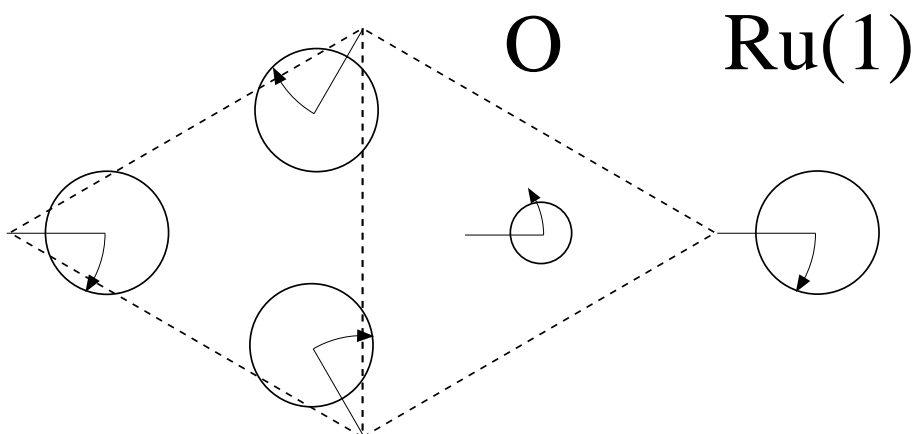


Abbildung 5.6: Schematisches Bild der Bewegung bei der nach oben abgespaltenen S_{SO} -Mode am \bar{K} -Punkt.

Die Auslenkung der S_{SO} -Mode am \bar{M} -Punkt, wie sie sich aus den Charakteren

in Abb. 5.5 ergibt, wird in Abb. 5.7 gezeigt. Bewegt man sich entlang der Richtung $\overline{\Gamma\text{KM}}$ hin zu $\overline{\text{M}}$, d.h. Wellenausbreitung⁶ von links nach rechts in Abb. 5.7, so vollziehen die Ru-Atome der ersten Lage eine scher-horizontale Auslenkung. Bei der Annäherung an $\overline{\text{M}}$ entlang der Richtung $\overline{\Gamma\text{M}}$, d.h. Wellenausbreitung von unten nach oben in Abb. 5.7, erhält man longitudinale Auslenkung der ersten Ru-Lage. Die O-Lage ist vertikal polarisiert (vgl. Abb. 5.5). Es ist davon auszugehen, dass sie der Bewegung der ersten Ru-Lage folgt, d.h. ein O-Atom bewegt sich nach oben, wenn die 3 nächsten Ru-Nachbarn darauf zu schwingen und nach unten, wenn die Ru-Atome davon weg schwingen. Diese einfache mechanische Kopplung nimmt entlang $\overline{\text{KM}}$ zu und ist bei $\overline{\text{M}}$ maximal. (Hinweis: Die T_z -Adsorbatmode zeigt eine starke Energiezunahme zwischen $\overline{\text{K}}$ und $\overline{\text{M}}$ (vgl. Kapitel 6.3.3), zu der möglicherweise die Wechselwirkung mit der S_{SO} -Mode beiträgt.)

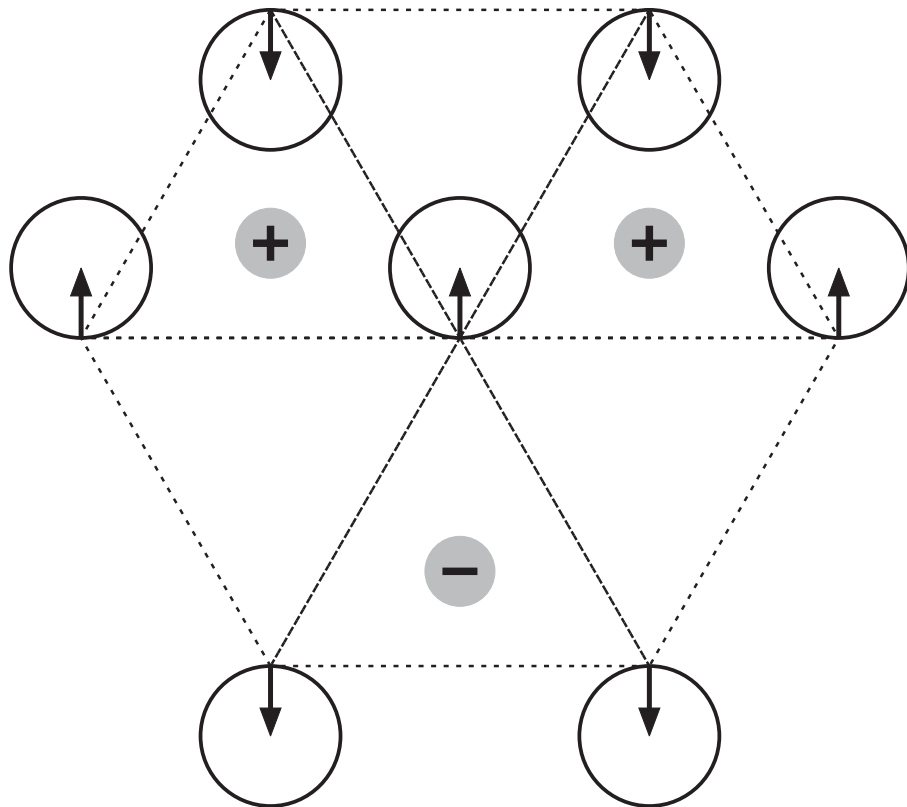


Abbildung 5.7: Schematisches Bild der Bewegung bei der nach oben abgespaltenen S_{SO} -Mode am $\overline{\text{M}}$ -Punkt. Die großen Kreise symbolisieren die Ru-Atome der ersten Lage, die kleinen grauen Kreise die O-Atome.

Die adsorbat-induzierten Veränderungen der dynamischen Eigenschaften der Oberfläche können zumindest teilweise mit der veränderten geometrischen und elektronischen Struktur in Zusammenhang gebracht werden: Für die $O(1\times 1)$ -Ru(001)-

⁶Direkt bei $\overline{\text{M}}$ ergibt sich eine stehende Welle und somit ist keine Ausbreitungsrichtung definiert.

Oberfläche ergibt sich eine starke auswärts gerichtete Relaxation von 3,83 % für den Abstand von erster zu zweiter Ru-Lage (d_{12}) im Vergleich zum Lagenabstand im Volumenkristall. Dies wird von einer Kontraktion von -0,47 % des Abstands von zweiter zu dritter Lage begleitet. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit einer vorangegangenen DFT-GGA-Rechnung und LEED-Untersuchungen überein, die Werte von 2,7 bzw. 3,7 % für d_{12} und -0,9 bzw. -0,5 % für d_{23} fanden [83, 66]. (Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Abstände zwischen 1. und 2. Ru-Lage für verschiedene Schichten.) Es wurde gezeigt, dass die große Ausdehnung des ersten Ru Interlagen-Abstands aus einer Abschwächung der Anziehung zwischen erster und zweiter Substratlage resultiert, die auf die Sauerstoff-induzierte Entfernung der Ladung aus den Ru-Ru d -Zuständen zurückzuführen ist [83]. In Übereinstimmung mit diesem Bild ergibt die theoretische Analyse, dass die auswärts-Relaxation tatsächlich die Interlagen-Kraftkonstanten zwischen erster und zweiter Ru-Lage schwächt, die für sich allein genommen zu einem weicheren RW führen würden. Eine derartige Aufweichung wurde bereits mehrfach gefunden, z.B. für Sauerstoff auf Ni(100), Cu(100) und Pd(100) [61, 68, 84, 85]. Jedoch ergibt sich bei der O(1x1)-Ru(001)-Schicht - gegen diese allgemein angenommene Regel - eine Versteifung des Rayleighphonons bei gleichzeitiger starker auswärts-Relaxation. Die Erklärung ist eng mit der Beobachtung der neuen S_{SO} -Mode verbunden. Die Intralagen-Versteifung, die am \bar{K} -Punkt zum Abschälen der S_{SO} -Mode von den Volumenbändern führt, wirkt der Aufweichung des RW entgegen. Sie führt sogar zu einer Überkompensation nahe des SBZ-Randes, wo die Intralagen-Kopplungen der obersten Lagen effektiver sind als im Grenzfall langer Wellenlängen wegen der geringeren Eindringtiefe des RW. Somit werden sowohl die unerwartete Versteifung des Rayleighphonons als auch das Abschälen der S_{SO} -Mode um den \bar{K} -Punkt durch die adsorbat-induzierte Intralagen-Versteifung verursacht. Teilweise könnte diese Versteifung elektrostatischen Ursprungs sein. Man weiß von theoretischen Untersuchungen von O-Adsorbaten auf Rh [86, 87], Pt [88, 89] und Ru-Oberflächen [90], dass auf Grund der starken Elektronegativität von Sauerstoff die O-Metall-Bindung leicht ionisch ist, d.h. es gibt einen kleinen Ladungstransfer von der Metall-Oberfläche zur O-Lage. Z.B. wurde für O(1x1)-Pt(111) ein Ladungstransfer von 0,3 Elektronen pro Oberflächenatom vorgeschlagen [89]. Folglich ist das Substrat etwas positiv geladen, was zu erhöhter Coulomb-Wechselwirkung führt. Tatsächlich findet man, dass für die nächste-Nachbar-Bindungen der ersten Ru-Lage die Änderungen in den diagonalen Komponenten der Matrix für die Kraftkonstanten (longitudinale und transversale Kraftkonstanten) verglichen mit dem Volumenkristall eine Form besitzen, die einer Coulomb-Wechselwirkung entspricht. Jedoch würde diese Erklärung effektive Ladungen von mehr als einem Elektron pro Ru-Platz erfordern, was übermäßig

hoch erscheint [77]. Zusätzlich ergeben sich beachtliche Änderungen in den nicht-diagonalen (tensorialen) Komponenten der Kraftkonstanten-Matrix. Dies bedeutet, dass die adsorbat-induzierten Veränderungen der Bindungseigenschaften ziemlich komplex sind und zudem Vielteilchen-Wechselwirkungen beteiligt sind.

Schicht	Volumen	Ru(001)	O(1x1)	3O(2x2)	O(2x1)	O(2x2)
$d_{12}[\text{Å}]$	2,14	2,09	2,22	2,16	2,14	2,09

Tabelle 5.1: Abstand von 1. zu 2. Ru-Lage für die reine Oberfläche und verschiedene Sauerstoff-Schichten auf Ru(001) [66].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das unterschiedliche Verhalten von Intra- und Interlagen-Kraftkonstanten bei der O(1x1)-Ru(001)-Oberfläche eindeutig zeigt, dass eine adsorbatbedeckte Oberfläche - selbst im einfachsten Fall von gleicher Symmetrie und genau einem Atom pro Lage in der Einheitszelle - nicht durch Kraftkonstanten beschrieben werden kann, die von den zugehörigen Volumenwerten abgeleitet wurden. Hier führt die dichte Adsorbatschicht zu einer starken Versteifung der Intralagen-Kraftkonstanten zusammen mit einer Aufweichung zwischen den Lagen. Es wurde gezeigt, dass ersteres zu einer neuen hochenergetischen, planaren Phonon-Mode oberhalb der Volumenbänder führt. Im Falle des Rayleighphonons wirkt die Intralagen-Versteifung einer Aufweichung des Phonons entgegen, die ansonsten aus der Relaxation der ersten Lage erwartet würde.

5.2 Substratphononen der reinen Ru(001)-Oberfläche

Als Vergleich zur O(1x1)-Ru(001)-Schicht wurden auch Messungen am reinen Substrat durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit war es dazu ausreichend einige Spektren zwischen $\bar{\Gamma}$ und \bar{K} bei einer Primärenergie von 196 eV und einer Proben-temperatur von 90 K zu messen. Zusätzliche Untersuchungen - insbesondere bei 16 und 300 K Proben-temperatur - sind in Referenz [91] beschrieben.

Abbildung 5.8 zeigt die Schwingungsspektren der reinen Ru(001)-Oberfläche mit von unten nach oben zunehmendem k_{\parallel} zwischen $\bar{\Gamma}$ und \bar{K} . Das Rayleighphonon stellt den deutlichsten Verlust dar. Es verschiebt von ca. 51 cm^{-1} bei $k_{\parallel} = 0,26 \text{ Å}^{-1}$ bis 166 cm^{-1} bei $k_{\parallel} = 1,55 \text{ Å}^{-1}$ (\bar{K} -Punkt). In allen Spektren ergibt sich zudem ein Verlust bei ca. 250 cm^{-1} , d.h. im Bereich der Oberkante der Volumenphononen. Dieser Verlust wandert dabei von 258 cm^{-1} am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zu 234 cm^{-1} am \bar{K} -Punkt. Weitere Verluste sind nur schwach erkennbar und ihre Position ergibt sich erst aus einer genaueren Analyse der Schwingungsspektren.

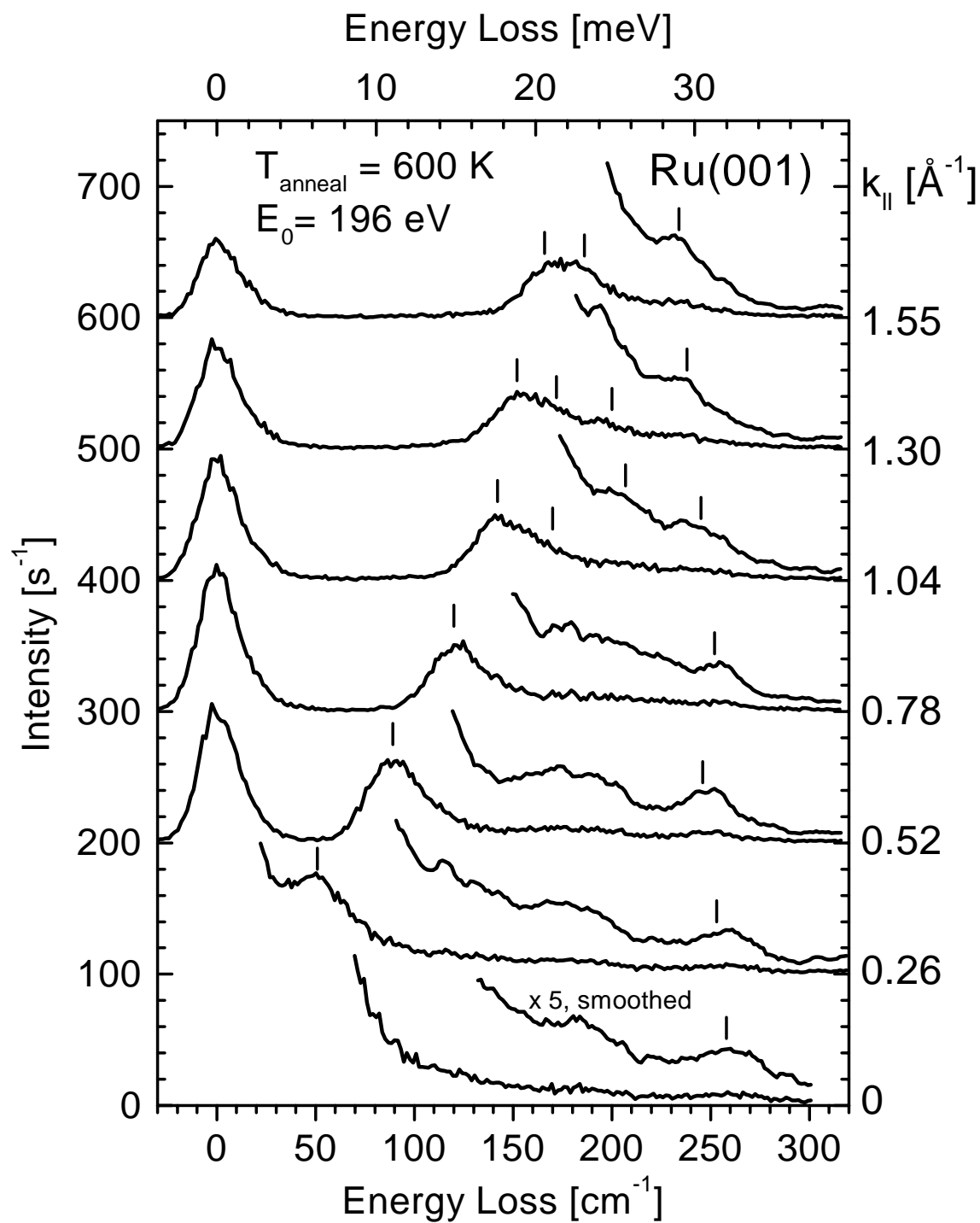


Abbildung 5.8: HREEL-Spektren für Ru(001) bei von unten nach oben steigenden Impulsüberträgen $k_{||}$ zwischen $\bar{\Gamma}$ und \bar{K} der SBZ.

Von mehreren theoretischen Untersuchungen [78, 2, 91] ist bekannt, dass insbesondere am \bar{K} -Punkt zusätzliche Oberflächenphononen zu erwarten sind. Teilweise ist ihr energetischer Abstand zum Rayleighphonon so gering, dass eine experimentelle Auflösung unmöglich erscheint. Im Allgemeinen hängt die Anregungswahrscheinlichkeit der Phononen stark von der Primärenergie der Elektronen ab. Findet man geeignete Primärenergien, so kann experimentell zwischen der Anregung der einzelnen Moden selektiert werden und dadurch kann die Dispersion für Moden angegeben werden, deren energetischer Abstand kleiner als die instrumentelle Auflösung ist. Hier wurde ein anderer Weg gewählt: Das Spektrum mit $k_{\parallel} = 0,78 \text{ \AA}^{-1}$ wurde als Referenz verwendet und die restlichen Spektren wurden so normiert und entlang der Energieverlustachse (x-Richtung) verschoben, dass die Anstiegsflanken der Rayleighphononen übereinander liegen. Aus Abb. 5.9 erkennt man, dass die Spektren bei $0,52$ und $0,78 \text{ \AA}^{-1}$ einen identischen Intensitätsverlauf für das Rayleighphonon zeigen. Für die Spektren mit höherem k_{\parallel} verbreitert sich der Verlust, jedoch ergeben sich für alle Spektren identische Anstiegsflanken. Dies läßt darauf schließen, dass das Rayleighphonon bei allen Spektren die gleiche Form besitzt und die Verbreiterung des Verlustes durch ein zusätzliches, energetisch benachbartes Phonon verursacht wird. Aus der vorgenommenen Verschiebung entlang der Energieverlustachse und dem bekannten Wert des Rayleighphonons für $k_{\parallel} = 0,78 \text{ \AA}^{-1}$ läßt sich somit auch die genaue Position bei größerem Impulsübertrag angeben.

In einem nächsten Schritt wurde an den Verlauf der Spektren bei $0,52$ und $0,78 \text{ \AA}^{-1}$ ein asymmetrisches Voigtprofil der Form

$$f(x) = \frac{H}{\left[1 + 4M \frac{(x-x_0)^2}{[W+A(x-x_0)]^2}\right] \exp\left[(1-M) 4 \ln 2 \frac{(x-x_0)^2}{[W+A(x-x_0)]^2}\right]} \quad (5.3)$$

angepasst.⁷ Die daraus erhaltenen Werte für die Breite W , sowie Mischungs- und Asymmetrie-Parameter (M bzw. A) wurden beim Fitten der restlichen Spektren übernommen. Lediglich die Höhe H und die Peakposition x_0 wurden variiert. Somit konnte der Anteil des Rayleighphonons aus den jeweiligen Verlusten herausgerechnet werden. Analog wurde die Position weiterer Verluste bei einzelnen Spektren bestimmt.

Die resultierenden Phononenfrequenzen sind in Abb. 5.10 als offene Quadrate eingezeichnet. Im Bereich langer Wellenlängen stimmen sie sehr gut mit HAS-Ergebnissen (Helium Atom Scattering) für die Rayleigh Mode überein [2] (offene Kreise). Im Gegensatz zu HAS kann jedoch die komplette Dispersionskurve für das RW entlang der $\bar{\Gamma K}$ -Linie gemessen werden.

⁷Die gleiche Fitkurve wurde von I. Kojima und M. Kurahashi auf Röntgen-Photoelektronenspektren (XPS) angewendet [92].

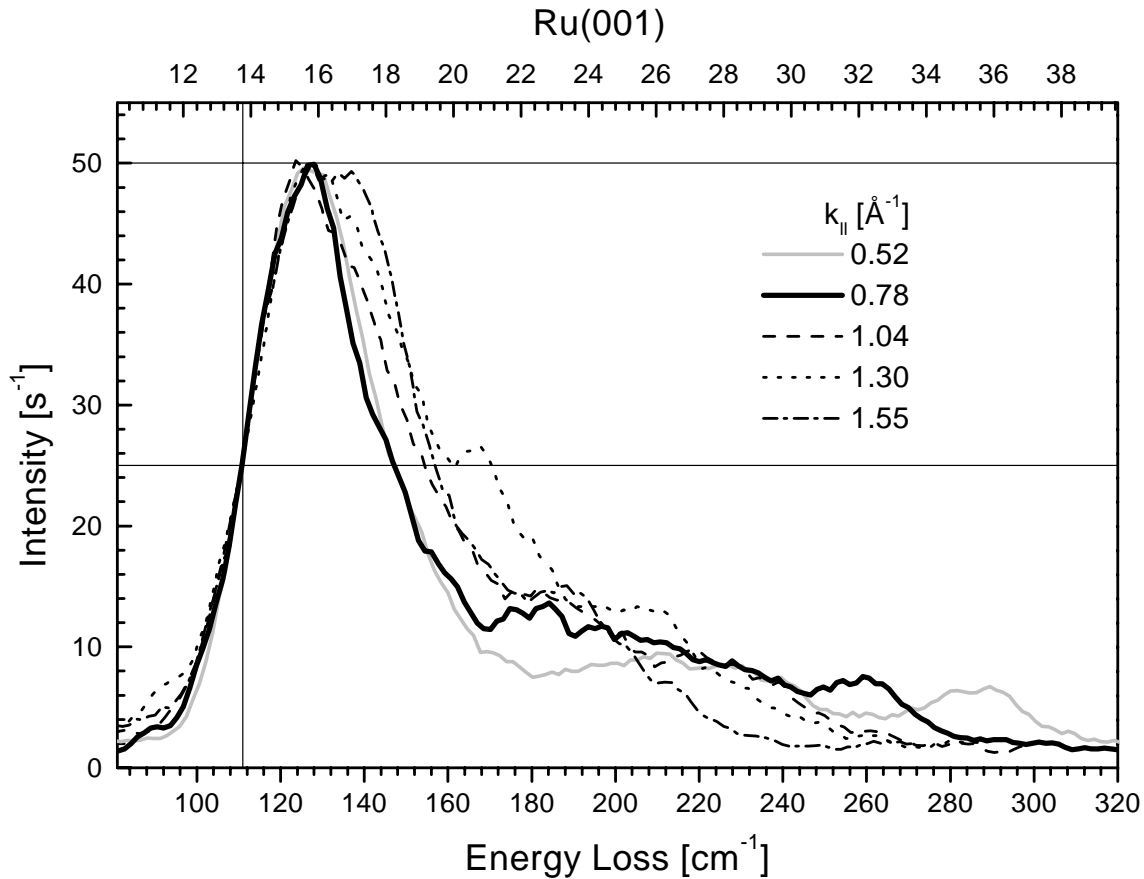


Abbildung 5.9: Vergrößerung des Bereichs des Rayleighphonons von Spektren der Ru(001)-Oberfläche mit verschiedenem k_{\parallel} . Die Spektren wurden normiert und so auf der Energieverlustachse verschoben, dass die Anstiegsflanken übereinander liegen.

R. Heid und K.-P. Bohnen führten theoretische Untersuchungen der Ru(001)-Oberfläche mit Hilfe von Pseudopotentialen basierend auf der lokalen Dichte-Näherung durch [91]. Abb. 5.10 zeigt ein berechnetes Oberflächenphononenspektrum für eine asymmetrische 50 Lagen dicke Schicht: Die eine Oberfläche entspricht dabei der „wahren“, relaxierten Oberfläche mit modifizierten Gitterwechselwirkungen, während die andere Seite dem abgeschnittenen Volumen entspricht, d.h. die interatomaren Wechselwirkungen sind identisch zu den Volumenwerten. Die anomale Gitterdynamik von Volumen-Ru spiegelt sich dabei in der außergewöhnlichen Form des auf die Oberfläche projizierten Volumenspektrums wider. Besonders auffällig ist der große Unterschied der niedrigsten Volumenfrequenz bei \bar{K} und \bar{M} .

Die schwarzen, gefüllten Kreise in Abb. 5.10 stellen die Vielzahl der berechneten Oberflächenmoden dar, was auf signifikante Änderungen der interatomaren Kopplungen nahe der Oberfläche hindeutet. Das sehr anomale Verhalten des RW zeigt sich durch Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen für die nicht relaxierte Oberfläche, d.h. den „abgeschnittenen Volumenkristall“ (gestrichelte Linie in Abb. 5.10).

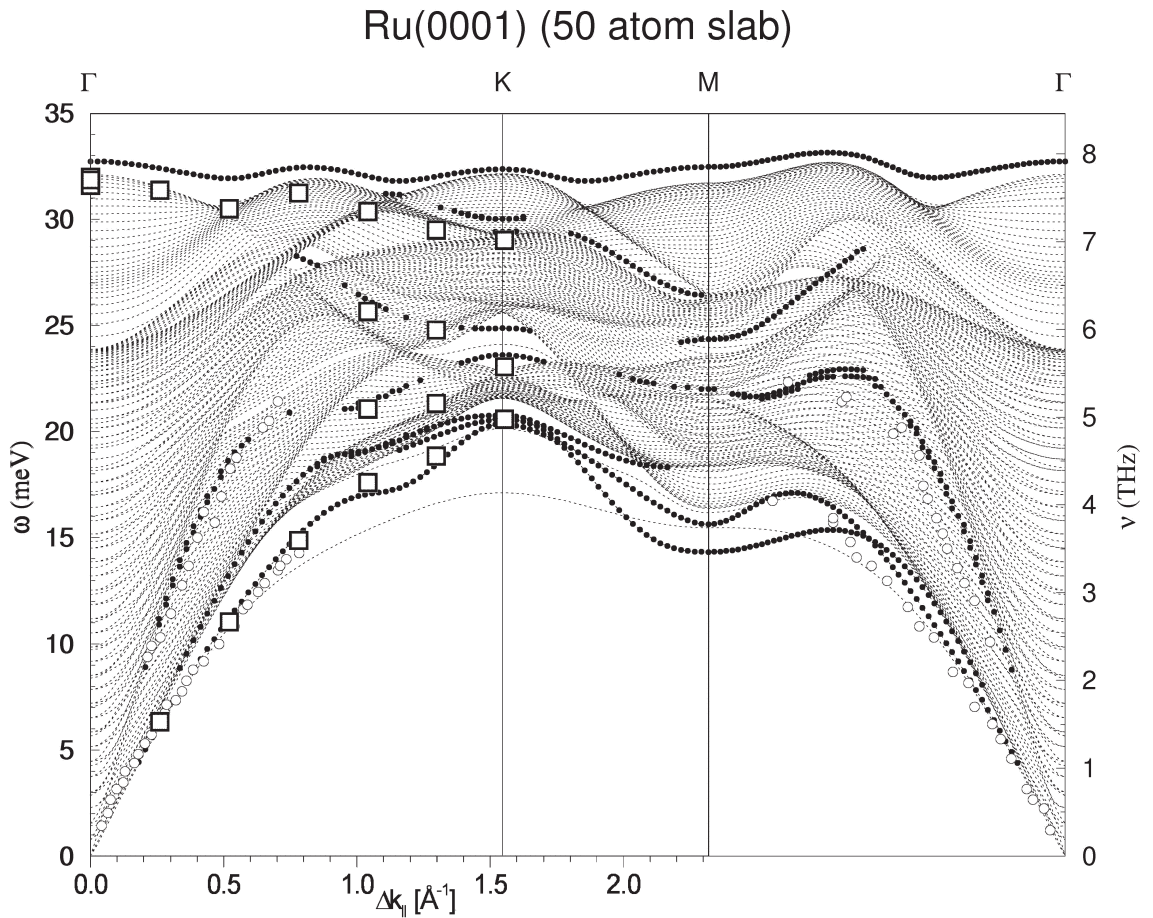


Abbildung 5.10: Oberflächenphononenspektrum von Ru(001) entlang der $\overline{\Gamma\text{K}\overline{\text{M}}}$ - und $\overline{\Gamma\text{M}}$ -Richtung. Die offenen Quadrate zeigen die experimentellen HREELS-Ergebnisse bei 90 K und die offenen Kreise die HAS-Ergebnisse aus Referenz [2]. Die theoretischen Dispersionskurven für eine 50 Lagen dicke Platte sind als gestrichelte Linien dargestellt und theoretische Oberflächen-Moden (Gewicht innerhalb der ersten zwei Lagen > 20 %) durch die gefüllten Kreise.

Am $\overline{\text{K}}$ -Punkt liegt die Energie des RW mit 166 cm^{-1} (20,6 meV) deutlich über dem Wert von 138 cm^{-1} (17,1 meV) für die nicht relaxierte Oberfläche. Die Bewegung der ersten Ru-Lage zeigt dabei fast ausschließlich planaren Charakter - abgesehen vom Bereich langer Wellenlängen -, während sich bei der nicht relaxierten Oberfläche fast rein vertikaler Charakter ergibt [91].

Insbesondere am $\overline{\text{K}}$ -Punkt können die theoretischen Ergebnisse von R. Heid und K.-P. Bohnen durch die gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert für das Rayleighphonon bestätigt werden. Ein weiteres interessantes Merkmal des Rayleighphonons zwischen $\overline{\Gamma}$ und $\overline{\text{K}}$ stellt die deutliche Abweichung vom sinusförmigen Verlauf bei $k_{\parallel} \approx 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ dar. Im Vergleich dazu lieferte die gitterdynamische Analyse von J. Braun et al. [2] insbesondere zwischen $1,0$ und $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ einen energetisch

um ca. 10 cm^{-1} höheren Verlauf des Rayleighphonons. Die experimentellen Daten ergeben in diesem Bereich eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Rechnungen von R. Heid und K.-P. Bohnen, wengleich die in der vorliegenden Arbeit gesammelten Daten nicht ausreichen, um die vorhergesagte Delle zu bestätigen.

Die hochenergetische Mode oberhalb des Volumenspektrums wird durch die experimentellen Daten nicht bestätigt. Für k_{\parallel} -Werte bis $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ geben die experimentell gefundenen Verluste im Bereich von 250 cm^{-1} die Oberkante des Volumenspektrums wieder. Bei k_{\parallel} -Werten oberhalb von $1,0 \text{ \AA}^{-1}$ stimmen die gemessenen Verluste mit weiteren Oberflächenmoden des theoretischen Spektrums überein.

Insgesamt bestätigen die experimentellen Daten das theoretische Spektrum der Oberflächenphononen auf Ru(001). Die Analyse von R. Heid und K.-P. Bohnen ergab, dass die außergewöhnlichen Strukturen des Phononenspektrums im Wesentlichen auf eine Halbierung der Intralagen-Kopplung der obersten Ru-Lage gegenüber dem Volumenwert zurückzuführen sind. Gleichzeitig wurde eine 16-prozentige Zunahme der Intralagen-Kopplung der zweiten Lage und eine 28-prozentige Zunahme der Kopplung zwischen erster und zweiter Lage gefunden.

Somit sind die Veränderungen genau entgegengesetzt wie bei der O(1x1)-Ru(001)-Oberfläche. Dort ergab sich gegenüber den Volumenwerten einerseits eine Versteifung der Intralagen-Kopplung der ersten Lage um ca. 140 % und andererseits eine Aufweichung innerhalb der zweiten Lage um 25 % sowie zwischen erster und zweiter Lage um 15 %. Insbesondere für die erste Ru-Lage bedeutet dies, dass in der O(1x1)-Ru(001)-Schicht die Intralagen-Kopplung ca. den 2,5-fachen Wert gegenüber dem Volumen und sogar den 5-fachen Wert gegenüber der reinen Ru(001)-Oberfläche besitzt. Dies verdeutlicht nochmals die drastischen Veränderungen, die sich für die dynamischen Eigenschaften bei Adsorption einer kompletten Monolage Sauerstoff ergeben.

Die Auswirkungen spiegeln sich z.B. auch im Charakter des Rayleighphonons am \bar{K} -Punkt wider. Bei der O(1x1)-Ru(001)-Schicht bewegen sich die Ru-Atome der 1. Lage rein vertikal (vgl. Abb. 5.5). Im Gegensatz dazu ergeben sich planare Auslenkungen der 1. Lage für die reine Oberfläche. Genau umgekehrt verhält sich die 2. Ru-Lage. Das Rayleigh Phonon als niederenergetische Mode wählt somit seinen Charakter entsprechend den geringsten Kopplungen. Dieses Verhalten ist für den \bar{K} -Punkt am ausgeprägtesten, denn es ist der Punkt der SBZ mit dem größten Abstand von $\bar{\Gamma}$ bei der (001)-Oberfläche eines hcp-Kristalls und das Rayleighphonon ist um so mehr an der Oberfläche lokalisiert je größer k_{\parallel} ist.

Kapitel 6

Dispersion von Adsorbatmoden

6.1 Grundlagen

6.1.1 Dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Mit der dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung (dDDWW) wird die gegenseitige Wechselwirkung der Adsorbatteilchen durch den zeitlich variablen Teil des von ihnen erzeugten elektrischen Feldes beschrieben. Eine Schwingung führt zur Veränderung des Dipolmoments eines Oszillators. Das damit verbundene Feld klingt mit r^{-3} ab, wobei r der Abstand vom Oszillator ist, und wirkt auf die restlichen Oszillatoren in einer Adsorbatschicht. Abb. 6.1 zeigt dies schematisch für drei benachbarte Oszillatoren. Falls alle gleichphasig schwingen, wirkt das dynamische Dipolfeld der Schwingung der Oszillatoren entgegen, d. h. die Schwingung wird härter (Blauverschiebung). Schwingen benachbarte Oszillatoren jedoch gegenphasig, so zeigt das dynamische Dipolfeld am Nachbarort in Schwingungsrichtung und die Schwingung wird weicher (Rotverschiebung).

Da das dynamische Dipolfeld nur mit r^{-3} abklingt, ergibt sich eine langreichweitige Kopplung der Oszillatoren. Mit der dynamischen Dipol-Dipol-Kopplung konnte bereits die Wechselwirkung einiger Adsorbatsysteme erklärt werden. Die zu Grunde liegende Formel lautet [93, 94, 95, 96, 51, 64]:

$$\frac{\omega^2(k_{\parallel})}{\omega_S^2} = 1 + \frac{\alpha_v \sum k_{\parallel}}{1 + \alpha_e \sum k_{\parallel}} \quad (6.1)$$

Dabei ist k_{\parallel} der Wellenvektor der Adsorbatmode, ω_S die Singleton-Frequenz, d.h. die Frequenz des ungestörten Oszillators und α_v bzw. α_e sind die vibronische (ionische) bzw. elektronische Polarisierbarkeit der Schicht. Die Dipolsumme $\sum k_{\parallel}$ berechnet sich wie folgt:

$$\sum k_{\parallel} = \sum_l e^{ik_{\parallel}r_l} U(r_l) \quad (6.2)$$

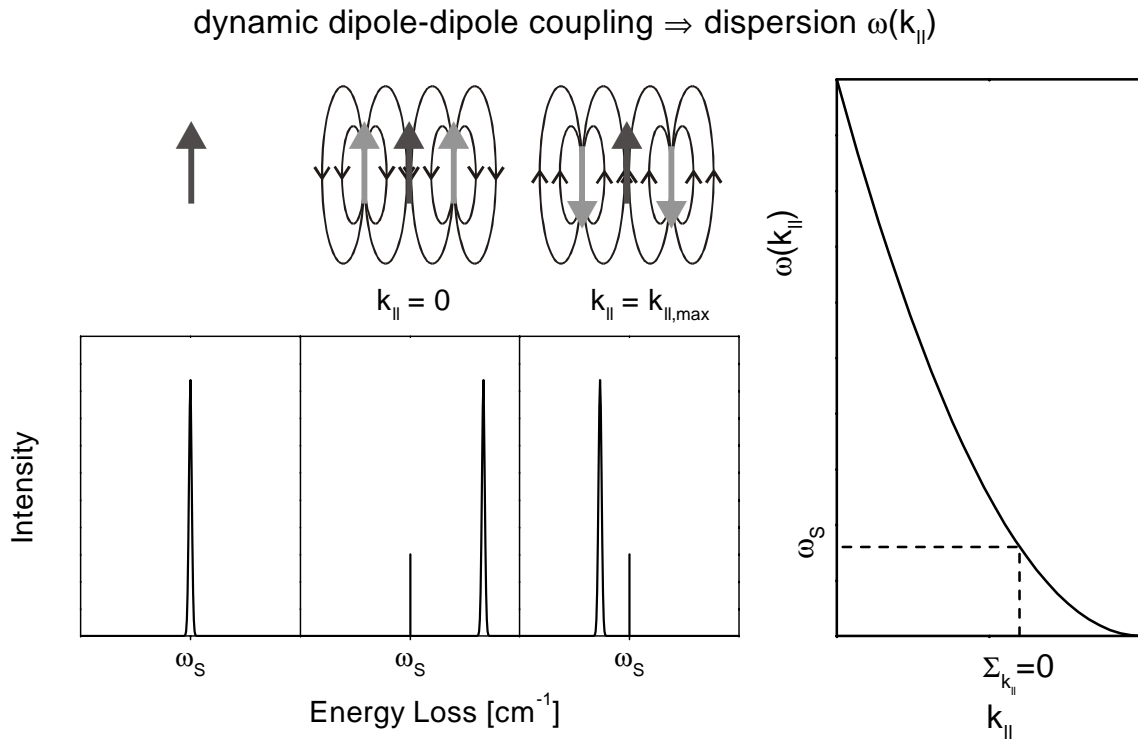


Abbildung 6.1: Links ist ein einzelner Oszillator dargestellt mit seiner Eigenfrequenz ω_s . Bei höherer Bedeckung auf einem Substrat wechselwirken die Oszillatoren über ihr Dipolfeld miteinander. Gleichphasiges Schwingen führt dabei zu einer zusätzlichen Rückstellkraft (Blauverschiebung), während gegenphasiges Schwingen zu einer Rotverschiebung führt. Es bildet sich eine Dispersion aus wie dies schematisch auf der rechten Seite abgebildet ist. Für den Wellenvektor bei dem sich das Feld aller anderen Oszillatoren genau aufhebt, erhält man die Singleton-Frequenz ω_s .

Der Summenparameter l erstreckt sich über alle Adsorbatatome im realen Gitter. $U(r_l)$ stellt das Dipol-Dipol-Wechselwirkungspotential dar. Es wird von manchen Autoren [93, 94, 95, 96] mit

$$U(r_l) = \sum_l \frac{1}{|r_l|^3} + \left(\frac{1}{|r_{l+D}|^3} - \frac{3D^2}{|r_{l+D}|^5} \right) \quad (6.3)$$

angegeben. D bedeutet den Abstand zwischen Dipol und Bildipol und es gilt $D = 2d$, wobei d den Abstand des Dipols zur Spiegelebene der Bildladung (image plane) angibt. Der erste Term in Gleichung 6.3 beschreibt also das Potential am Ursprung, das von allen anderen Dipolen erzeugt wird, und der zweite Term das Potential der Bildipole.

Das Problem bei dieser Beschreibung ist die Bestimmung von d . Eine Abschätzung von $d = \frac{1}{2}D$ wird von Persson und Liebsch [97] für CO auf Cu(001) ($\approx 0.85 \text{ \AA}$) (vgl. Abb. 6.2) und von Kato et al. [93] für CO auf Pd(110) ($\approx 0.4 \text{ \AA}$) gegeben. Die größte Ungenauigkeit kommt aus der Abschätzung der Position der Spiegelebene

für die Bildladungen (image plane). Diese liegt um einen Abstand z_0 außerhalb der Jellium-Kante. Nach Liebsch [98] sind typische Werte für z_0 im Bereich von einem Bohrschen Radius a_0 , d.h. $z_0 \approx 0,5 \text{ \AA}$.

CO-c(2x2)-Cu(001)

O(1x1)-Ru(001)

B.N.J. Persson, A. Liebsch, Surf.Sci. 110(1981)356

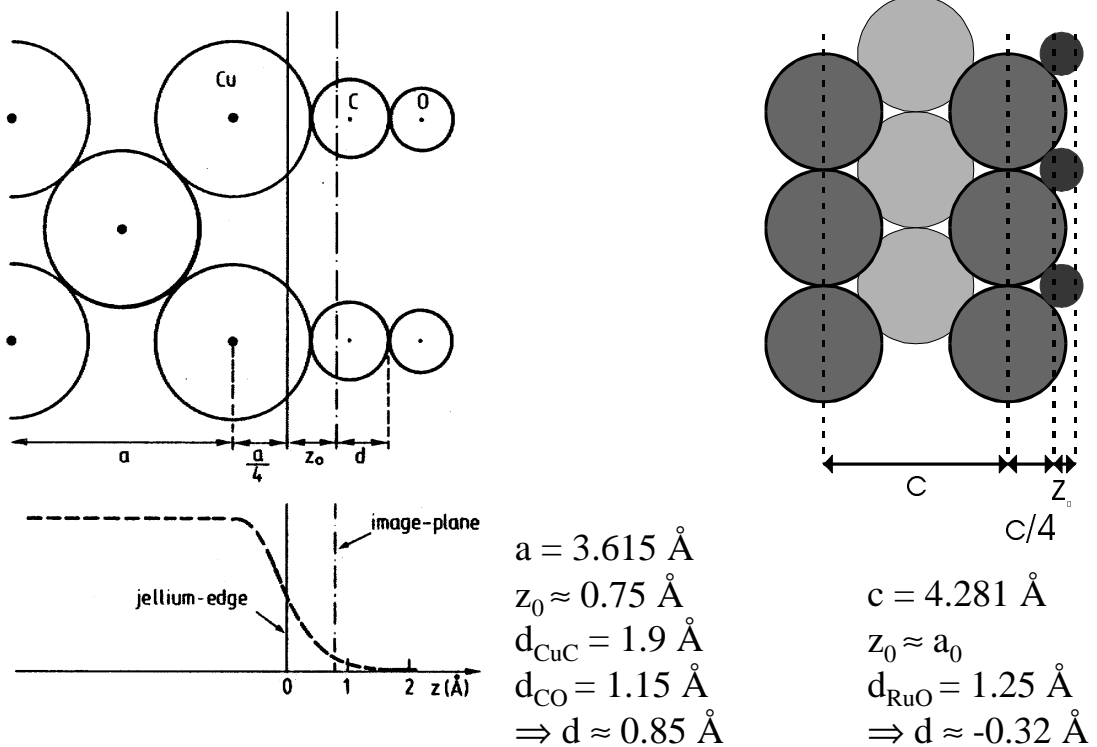


Abbildung 6.2: Auf der linken Seite sieht man die Berechnung des Abstandes d zwischen Dipol und Spiegelebene für die Bildladungen nach Persson und Liebsch [97] für CO-c(2x2)-Cu(001). Auf der rechten Seite wird diese Vorgehensweise auf das System O(1x1)-Ru(001) angewendet. Daraus ergibt sich das physikalisch unsinnige Ergebnis, dass die adsorbierten O-Atome innerhalb der Spiegelebene für die Bildladungen liegen.

Entsprechend lässt sich die Position der Spiegelebene von Ru(001) abschätzen. Sie liegt um einen Abstand $c/4+z_0 \approx 1,6 \text{ \AA}$ außerhalb der ersten Ru-Lage (vgl. Abb. 6.2). $c = 4,281 \text{ \AA}$ ist dabei die Volumengitterkonstante in (001)-Richtung des hcp Gitters von Ruthenium. Bei den untersuchten Sauerstoff-Strukturen auf Ru(001) gilt jedoch für den Abstand des Sauerstoffs zur ersten Ru-Lage: $d_{\perp}(\text{O} - \text{Ru}) \approx 1,2 \text{ \AA}$ [99, 100, 101, 65]. D.h. der adsorbierte Sauerstoff und damit der oszillierende Dipol würde innerhalb der Spiegelebene für die Bildladungen liegen.

Da dieses Ergebnis physikalisch unsinnig ist, wird im folgenden der Dipol und sein Bildipol als Einheit mit einer effektiven Ladung q betrachtet. Das Potential

vereinfacht sich dann zu (vgl. [51, 64])

$$U(r_l) = \sum_l \frac{1}{|r_l|^3} \quad (6.4)$$

wobei r_l nun als der laterale Abstand der Dipol-Bilddipol-Einheiten anzusehen ist. Der Bildladungseffekt ist dann in den Werten für α_v , α_e und ω_S enthalten. Eine vergleichbare Interpretation dieser Parameter, die sich allerdings nur auf den Dipol am Ursprung und sein Spiegelbild bezog, geben Persson und Liebsch [97].

Unter Berücksichtigung der Ausführungen zu Dipol und Bilddipol wird im folgenden die Herleitung von Gleichung 6.1 nach Ibach und Mills [4] skizziert. Für eine effektive Ladung q mit der reduzierten Masse μ und der Eigenfrequenz ω_S gilt folgende Bewegungsgleichung:

$$\mu\ddot{u} + \mu\omega_S^2 u = q(E_{ext} + E_{dip}) \quad (6.5)$$

wobei u die Auslenkung, E_{ext} das äußere Feld und E_{dip} das Dipolfeld bedeuten mit

$$E_{dip} = -\sum_{i \neq j} \frac{p_i}{|r_{ij}|^3} = -p \sum_{i \neq j} \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3} \quad (6.6)$$

und dem Dipolmoment

$$p = qu + \alpha_e(E_{ext} + E_{dip}) \quad (6.7)$$

Gleichung 6.7 in 6.6 eingesetzt ergibt:

$$E_{dip} = -qu \sum_{i \neq j} \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3} - \alpha_e(E_{ext} + E_{dip}) \sum_{i \neq j} \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3} \quad (6.8)$$

Durch Umformung und unter Verwendung von Σ statt $\sum_{i \neq j}$ erhält man

$$E_{dip} = -\frac{qu}{1 + \alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}} \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3} - \frac{\alpha_e E_{ext}}{1 + \alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}} \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3} \quad (6.9)$$

Aus 6.9 und 6.5 folgt:

$$\begin{aligned} \mu\ddot{u} + \mu\omega_S^2 u + \frac{q^2 u}{1 + \alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}} \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3} &= qE_{ext} \left(1 - \frac{\alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}}{1 + \alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}} \right) \\ &= qE_{ext} \left(\frac{1}{1 + \alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel} r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}} \right) \end{aligned} \quad (6.10)$$

Setzt man nun

$$u_i = u(\omega) e^{ik_{\parallel} r_{ij}} \quad (6.11)$$

so lässt sich 6.10 schreiben als

$$\mu\ddot{u}(\omega) + \left(\mu\omega_S^2 + \frac{q^2 \sum \frac{e^{ik_{\parallel}r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}}{1 + \alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel}r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}} \right) u(\omega) = \frac{qE_{ext}}{1 + \alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel}r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}} \quad (6.12)$$

und daraus kann man ablesen:

$$\omega^2(k_{\parallel}) = \omega_S^2 + \frac{\frac{q^2}{\mu} \sum \frac{e^{ik_{\parallel}r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}}{1 + \alpha_e \sum \frac{e^{ik_{\parallel}r_{ij}}}{|r_{ij}|^3}} \quad (6.13)$$

oder in einer etwas verkürzten Schreibweise

$$\omega^2(k_{\parallel}) = \omega_S^2 + \frac{\frac{q^2}{\mu} \sum k_{\parallel}}{1 + \alpha_e \sum k_{\parallel}} \quad (6.14)$$

wobei die Definitionen 6.2 und 6.4 zu verwenden sind.

Ein Vergleich von Gleichung 6.1 mit 6.13 bzw. 6.14 zeigt, dass sie übereinstimmen, falls man q^2 durch $\mu\omega_S^2\alpha_v$ ersetzt.

6.1.2 Besonderheiten der (2x1)-Strukturen

Bei den untersuchten (2x1)-Strukturen liegt eine rechteckige Adsorbat-SBZ vor. Dabei existieren 3 um jeweils 120° gegeneinander verdrehte Domänen. Eine Darstellung dieser Tatsache zeigt Abb. 6.3. Die Dispersionsmessungen wurden entlang der Linie $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$ der Substrat-SBZ durchgeführt. Dies entspricht jedoch unterschiedlichen Richtungen in den Brillouin-Zonen der verschiedenen Adsorbat-Domänen.

Aus Abb. 6.3 kann man folgendes entnehmen: Bei der Anordnung der Adsorbat-Reihen entlang der x-Richtung misst man von $\bar{\Gamma}$ senkrecht zur kurzen Seite der Brillouin-Zone, schneidet diese genau in der Mitte ($=\bar{X}$) und gelangt schließlich zum $\bar{\Gamma}'$ -Punkt, der dem \bar{M} -Punkt der Substrat-SBZ entspricht. Bei den beiden anderen Domänen (in Abb. 6.3 ist auf Grund der Übersichtlichkeit nur eine davon gezeigt) misst man in einem 120°-Winkel zur langen Seite der Brillouin-Zone, schneidet diese und der \bar{M} -Punkt der Substrat-SBZ entspricht einer Ecke der zweiten Brillouin Zone (\bar{E}). Es bleibt anzumerken, dass der \bar{K} -Punkt der Substrat-SBZ identischen Punkten in den drei Adsorbat-SBZ entspricht.

6.2 (O+NO)-(2x1)-Ru(001)

6.2.1 Motivation

Eine Schicht bei der sehr starke dDDWW erwartet wird, ist die (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Koadsorbatstruktur [58]. Es wurde gezeigt, dass 0,5 Monolagen NO auf eine O(2x1)-Ru(001)-Schicht (mit $\theta_O = 0,5$ ML) nachadsorbiert werden können ([102]

Bei der O(2x1)-Struktur existieren 3 Domänen
- jeweils um 120° gedreht

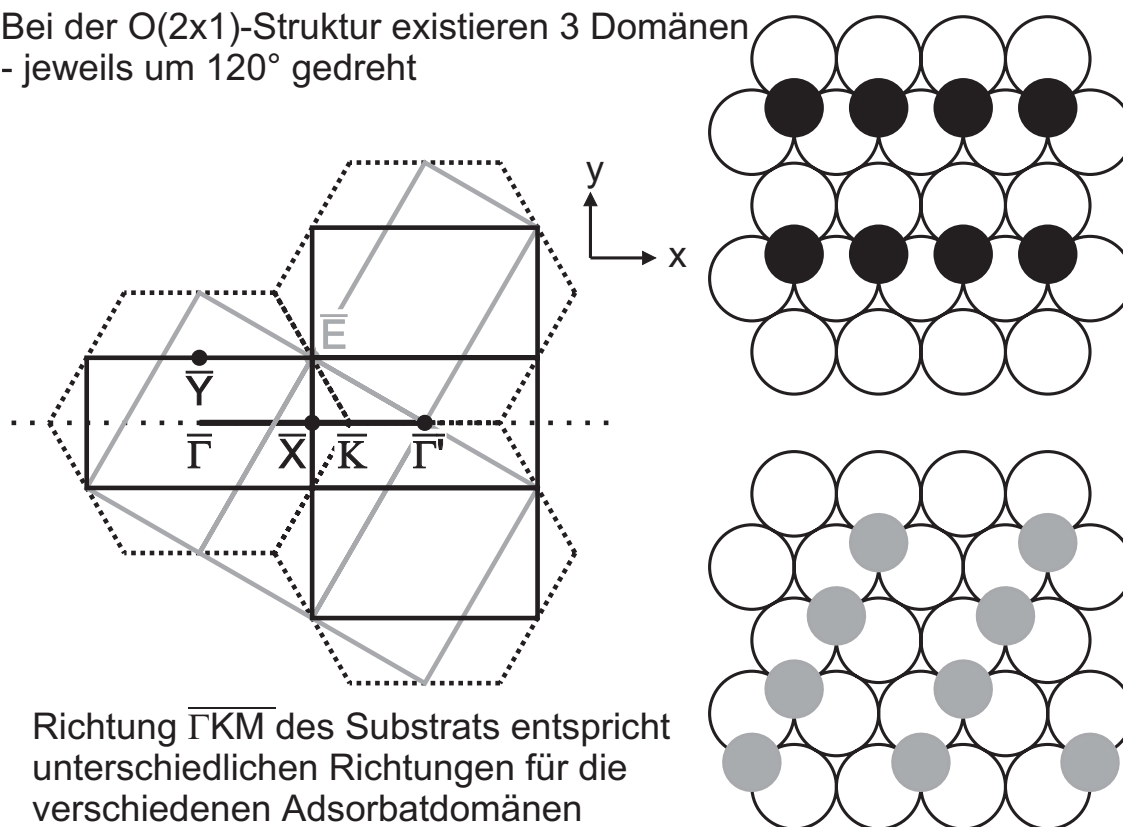


Abbildung 6.3: Substrat-SBZ (gestrichelt) und Adsorbat-SBZ für eine 2x1-Domäne in x-Richtung (schwarz durchgezogen) und eine um 120° gedrehte Domäne (grau durchgezogen).

und Referenzen darin). Insgesamt ergibt sich dadurch eine Bedeckung von 1 ML, wobei sowohl O als auch NO in hcp-Muldenplätzen sitzen und die Anordnung aus sich abwechselnden, dicht gepackten O- und NO-Reihen besteht (vgl. Inset in Abb. 6.4). Die detaillierte Geometrie wurde durch LEED-IV bestimmt [103], wobei insbesondere gefunden wurde, dass die NO-Moleküle senkrecht stehen. Die thermische Desorption wurde mit Hilfe einer Gittergas-Analyse beschrieben [104].

Entlang der Reihen entspricht der nächste Nachbarabstand zwischen NO-Molekülen genau der Ru-Gitterkonstanten (2,706 Å). Eine derartig enge Anordnung wurde bisher für kein anderes Molekül auf Ru(001) gefunden und auch für NO ist dies nur in dieser Koadsorbatstruktur möglich [103]. Diese Schicht zeichnet sich also besonders dadurch aus, dass nur eine NO-Spezies im hcp-Platz auftritt und diese einen sehr geringen nächste Nachbarabstand aufweist. Bei bisherigen Untersuchungen zur Dispersion der internen NO-Mode war jeweils nur einer dieser Aspekte erfüllt: So liegt zwar bei der (NO+3O)-(2x2)-Ru(001)-Schicht ebenfalls nur hcp-NO vor, jedoch entspricht der nächste Nachbarabstand der doppelten Ru-Gitterkonstante [51]. Beim c(4x2)-NO-Ni(111)-System hingegen beträgt der nächste Nachbarabstand nur 2,87

Å, d.h. besitzt einen ähnlich kleinen Wert wie im hier vorliegenden Fall, jedoch sitzen in dieser Schicht die NO-Moleküle je zur Hälfte in hcp- bzw. fcc-Muldenplätzen [94]. Von P. Jakob wurde auf Grund von IRAS-Untersuchungen eine ungewöhnlich große Dispersionsbreite von 100 cm^{-1} für die interne NO-Mode in der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Koadsorbatsstruktur vorhergesagt [58]. Eine direkte Messung fehlte jedoch bisher.

Eine weitere physikalisch interessante Fragestellung ergibt sich durch den äußerst unterschiedlichen Abstand der NO-Moleküle entlang und senkrecht zu den (2x1)-Reihen (2,706 bzw. 4,687 Å). Dadurch wird eine starke Anisotropie der elektronischen und Schwingungsbandstruktur erwartet, d.h. das System sollte im Wesentlichen eindimensionales Verhalten zeigen [102, 58].

Ebenso wie bei der zu Grunde liegenden O-(2x1)-Struktur existieren bei der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Koadsorbatsstruktur 3 um jeweils 120° gegeneinander gedrehte Domänen (vgl. Abb. 6.3). Da diese nicht einzeln präpariert werden können, erhält man in den Dispersionsmessungen immer das Signal aller 3 Domänen. Nur für die HREEL-Spektren am $\bar{\Gamma}$ - und \bar{K} -Punkt der Substrat-SBZ gilt, dass man identische Punkte des reziproken Gitters der 3 Domänen untersucht. Daraus ergibt sich ein sowohl physikalisch als auch technisch interessanter Aspekt: Denn bei einer vorhergesagten Dispersion von insgesamt ca. 100 cm^{-1} hängt es entscheidend vom Auflösungsvermögen des HREEL-Spektrometers ab, inwieweit das Signal der 3 Domänen getrennt werden kann. In diesem Fall könnte man durch Dispersionsmessungen in nur einer Richtung der Substrat-SBZ verschiedene Richtungen der Adsorbats-SBZ vermessen.

6.2.2 Präparation und Übersichtsspektrum

Zur Präparation der Koadsorbatschicht wurde NO bei 150 K Probertemperatur via Mikrodüse auf die O(2x1)-Struktur dosiert. Die angebotene NO-Menge entsprach dabei einer Hintergrunddosis von 0,75 L. Durch Kühlen der Gaszuleitung mit LN_2 wurde die Adsorption von Nitrosilen und anderen Verunreinigungen (N_2O , NO_2 etc.) verhindert [102]. Anschließend wurde die Probe mit einer Rate von 3 K/s auf 220 K getempert, um eine gute Ordnung der Schicht zu erhalten [104]. Für die O(2x1)-Ausgangsstruktur wurde sowohl das Isotop ^{16}O als auch ^{18}O verwendet. Bei NO stand hingegen nur das Isotop $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ zur Verfügung.

Abb. 6.4 zeigt ein Übersichtsspektrum der erhaltenen Koadsorbatschichten. Der Hauptverlustpeak liegt unabhängig vom verwendeten O-Isotop bei 1615 cm^{-1} . Hierbei handelt es sich um die interne NO-Mode von hcp-NO. Oberhalb findet man nur noch einen Peak bei 1838 cm^{-1} , der von on-top NO an Domänengrenzen stammt [102].

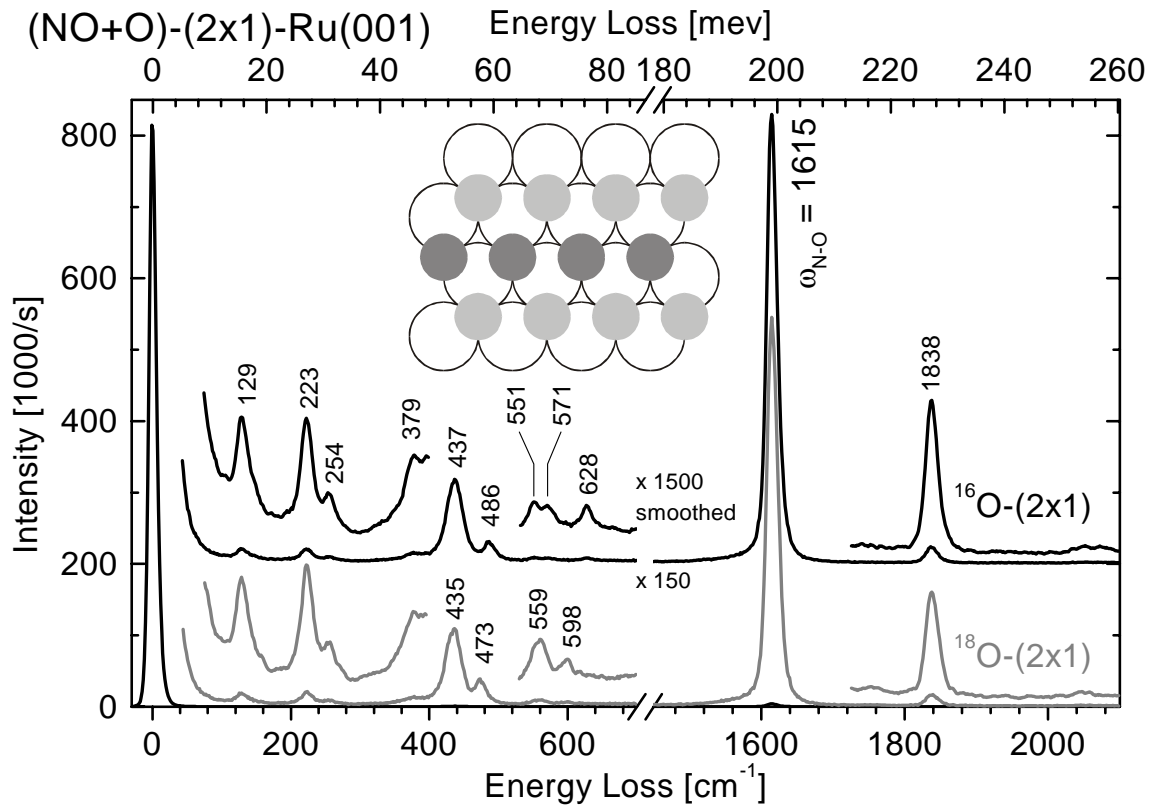


Abbildung 6.4: HREEL Spektren der $(\text{NO}+^{16}\text{O})$ - und $(\text{NO}+^{18}\text{O})$ - (2×1) -Ru(001)-Koadsorbatstruktur (schwarze bzw. graue Linie). Zur besseren Darstellung wurden verschiedene Bereiche der Spektren mit unterschiedlichen Faktoren gegenüber dem elastischen Peak vergrößert. Das Inset zeigt die reihenförmige Anordnung der O-Atome und NO-Moleküle in den hcp-Plätzen der Ru(001)-Oberfläche.

Im niederenergetischen Bereich des Spektrums ergeben sich drei Verluste bei 129, 223 und 254 cm^{-1} durch Substratphononen, die auf Grund der Überstruktur vom \bar{M} -Punkt zurückgefaltet werden. Vergleicht man die Werte mit der O(2x1)-Schicht, so fällt vor allem auf, dass die Energie des Rayleighphonons (RW, Rayleigh Wave) hier um ca. 10 cm^{-1} niedriger liegt. Man beachte, dass die Eindringtiefe des RW in den Kristall am Zonenrand am geringsten ist und nur die Atome der äußersten Lagen ausgelenkt werden. Die gemessene Aufweichung des RW steht somit im Einklang mit den gefundenen geometrischen Veränderungen. Während der Abstand zwischen erster und zweiter Ru-Lage bei der O(2x1)-Schicht $2,14\text{ \AA}$ beträgt, erhöht sich dieser Wert auf $2,22\text{ \AA}$ durch die NO-Koadsorption. D.h. eine zusätzliche auswärts-Relaxation geht einher mit einer Schwächung der Interlagen-Kraftkonstanten und führt somit zu einer Aufweichung des Rayleighphonons (vgl. Diskussion in Kapitel 5.1).

Im Bereich zwischen 300 und 700 cm^{-1} ergeben sich 6 (5) weitere Verluste für ^{16}O (^{18}O), wobei nur der Peak bei 379 cm^{-1} bei beiden O-Isotopen unverändert bleibt. Die T_z -Mode des Sauerstoffs zeigt die stärkste Verschiebung von 628 auf 598

cm^{-1} . Das Verhältnis der beiden Werte beträgt 1,050. Gegenüber der reinen O(2x1)-Struktur wird die T_z -Mode durch das koadsorbierte NO um mehr als 45 cm^{-1} blauverschoben - zusammen mit einer starken Abnahme der Intensität. Die qualitativ gleiche Beobachtung wurde bei der (NO+2O)-(2x2)-Wabenstruktur [58] und bei der (NO+3O)-(2x2)-Struktur [51] gemacht. Die T_y -Mode des Sauerstoffs (Auslenkung senkrecht zu den Reihen) befindet sich bei $486 (473) \text{ cm}^{-1}$. Sie liegt damit um 65 cm^{-1} oberhalb des Wertes in der reinen O(2x1)-Struktur. Die Blauverschiebung sowohl der T_z - als auch der T_y -Mode des Sauerstoffs zeigt, dass durch die Koadsorption des NO eine deutliche Versteifung der Ru-O-Kraftkonstanten hervorgerufen wird.

Die höchste Intensität in diesem Bereich zeigt die T_z -Mode des NO (externe Mode oder Metallschwingung) bei $437 (435) \text{ cm}^{-1}$. Dies ist der höchste gemessene Wert für dreifach koordiniertes NO auf Ru. In der (NO+3O)-(2x2)-Struktur ergaben sich für die T_z -Mode 424 cm^{-1} (nur hcp NO) [51] und in der reinen 3NO-(2x2)-Ru-Struktur ca. $390\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ (hcp und fcc) [105].

Die unerwartete Rotverschiebung der externen NO-Mode von 437 auf 435 cm^{-1} bei Austausch des O-Isotops in den O(2x1)-Reihen geht einher mit einem geringen Verhältnis für $T_y(^{16}\text{O})/T_y(^{18}\text{O})$ von nur 1,027. Dieser Wert liegt in der reinen O(2x1)-Struktur bei 1,050 (vgl. Tabelle 6.6), d.h. eigentlich wird die T_y -Mode für ^{18}O in der Koadsorbatstruktur um 10 cm^{-1} niedriger bei 463 cm^{-1} erwartet. Dies bedeutet, durch die Kopplung von externer NO-Mode und T_y -Mode des Sauerstoffs stoßen sich beide Moden bei energetischer Annäherung ab.¹ Statt dem nach Isotopenaustausch erwarteten Abstand von 26 cm^{-1} ergeben sich somit 38 cm^{-1} , da die externe NO-Mode um 2 cm^{-1} rotverschoben und die $T_y(^{18}\text{O})$ -Mode um 10 cm^{-1} blauverschoben wird. Ein weiteres Merkmal bei Kopplung über das Dipolfeld ist, dass Intensität von der Mode mit der geringeren Eigenfrequenz auf die Mode mit der höheren Eigenfrequenz übertragen wird [106]. Durch eine entsprechende Intensitätsübertragung von der externen NO-Mode auf die T_y -Mode erscheint diese also verstärkt. Dies erklärt die deutlich höhere Intensität der T_y - gegenüber der T_z -Mode des Sauerstoffs.² Man beachte in diesem Zusammenhang, dass die Intensität der parallelen Sauerstoffmode der 3O-(2x2)-Ru(001)-Schicht nach NO-Koadsorption sehr gering ist [51].

Die Verluste bei 551 und 571 cm^{-1} werden als T_z -Mode des on-top NO (Minoritätsspezies) und frustrierte Rotation des hcp-NO um die x-Achse (= Achse entlang der NO-Reihen) interpretiert, wobei die Reihenfolge der Zuordnung nicht ganz eindeutig ist. Die Werte für die externe Mode von on-top NO liegen bei 547 cm^{-1} in der 3NO-(2x2)-Ru-Struktur und 563 cm^{-1} in der (NO+2O)-(2x2)-Wabenstruktur

¹Beide Moden besitzen C_s -Symmetrie und sind damit totalsymmetrisch.

²In Abb. 6.4 ist der Bereich der T_z -Mode um einen Faktor 10 gegenüber der T_y -Mode vergrößert.

[58]. Bei Verwendung von ^{18}O konnten diese beiden Verluste nicht aufgelöst werden und es ergibt sich nur noch ein Peak bei 559 cm^{-1} .

6.2.3 Dispersion der internen NO-Mode

Abb. 6.5 zeigt HREEL-Spektren im Bereich der internen NO-Mode bei einer Primärenergie von 196 eV für verschiedene k_{\parallel} . Zunächst verschiebt der Peak von 1615 cm^{-1} zu kleineren Energien. Ab ca. $0,52\text{ \AA}^{-1}$ erkennt man einen zusätzlichen Verlust, der von den um $\pm 120^\circ$ gedrehten Domänen stammt. Mit zunehmendem k_{\parallel} laufen beide Verluste zunächst auseinander und bei $1,04\text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich ein minimaler Wert von ca. 1505 cm^{-1} . Anschließend nähern sich beide Verluste wieder an und bei $k_{\parallel} = 1,55\text{ \AA}^{-1}$ ($\bar{\text{K}}$ -Punkt der Substrat-SBZ) kann wiederum nur ein Peak bei ca. 1525 cm^{-1} gemessen werden. Für weiter steigende k_{\parallel} -Werte laufen beide Verluste wiederum auseinander. Die maximale Aufspaltung ergibt sich bei $k_{\parallel} = 2,31\text{ \AA}^{-1}$ ($\bar{\Gamma}'$ -Punkt der Adsorbat-SBZ) mit Werten von 1502 und 1614 cm^{-1} .

Abb. 6.6 zeigt die Energie der internen NO-Mode in Abhängigkeit von k_{\parallel} als Zusammenfassung von ca. 50 Spektren mit verschiedenen Primärenergien. Mit den quadratischen Symbolen ist der Verlauf der x-Domäne (Reihen in x-Richtung) und mit den rautenförmigen Symbolen für die um $\pm 120^\circ$ gedrehten Domänen dargestellt. Bei den mit offenen Symbolen in Abb. 6.6 eingetragenen Werten war die $\bar{\Gamma}\bar{\text{K}}\bar{\text{M}}$ -Richtung der Probe um 4° azimuthal gegen die Streuebene gedreht.

Der Verlauf der Dispersion kann sehr gut durch die dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung unter Verwendung der Parameter $\omega_S = 1548\text{ cm}^{-1}$, $q = 0,25 e$ und $\alpha_e = 1,5\text{ \AA}^3$ beschrieben werden. Die durchgezogenen Linien in Abb. 6.6 zeigen den berechneten Verlauf einerseits für den Fall, dass die $\bar{\Gamma}\bar{\text{X}}\bar{\Gamma}'$ -Richtung der Adsorbatschicht mit der $\bar{\Gamma}\bar{\text{K}}\bar{\text{M}}$ -Richtung des Substrats übereinstimmt (schwarz) und andererseits entlang der 120° rotierten Richtungen der alternativ möglichen Domänen (grau). Die gestrichelten Linien gelten für die um 4° gedrehte Probe. Für die x-Domäne verlaufen beide berechneten Kurve, d.h. Winkel 0° bzw. 4° zwischen $\bar{\Gamma}\bar{\text{X}}\bar{\Gamma}'$ der Adsorbatschicht und $\bar{\Gamma}\bar{\text{K}}\bar{\text{M}}$ des Substrats, nahezu gleich. Erst um $2,3\text{ \AA}^{-1}$ ergeben sich erkennbar niedrigere Werte bei Drehung der Probe um 4° . Dies bedeutet nämlich, dass man nicht direkt zu $\bar{\Gamma}'$ gelangt, sondern im Abstand von ca. $0,16\text{ \AA}^{-1}$ im reziproken Raum daran vorbei läuft. Nachdem um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt die Energie für kleine k_{\parallel} isotrop nach allen Richtungen abnimmt (s.u.), erhält man bei der um 4° gedrehten Probe bei $k_{\parallel} = 2,32\text{ \AA}^{-1}$ den gleichen Wert wie für $k_{\parallel} = 0,16\text{ \AA}^{-1}$.

Mit dem Formalismus der dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann man die Dispersion für die komplette Adsorbat-SBZ berechnen. Die sich ergebende Dispersion ist auf der rechten Seite von Abb. 6.7 als 3-dimensionales bzw. Höhenliniendiagramm dargestellt. Die Pfeile im Höhenliniendiagramm zeigen die Richtung

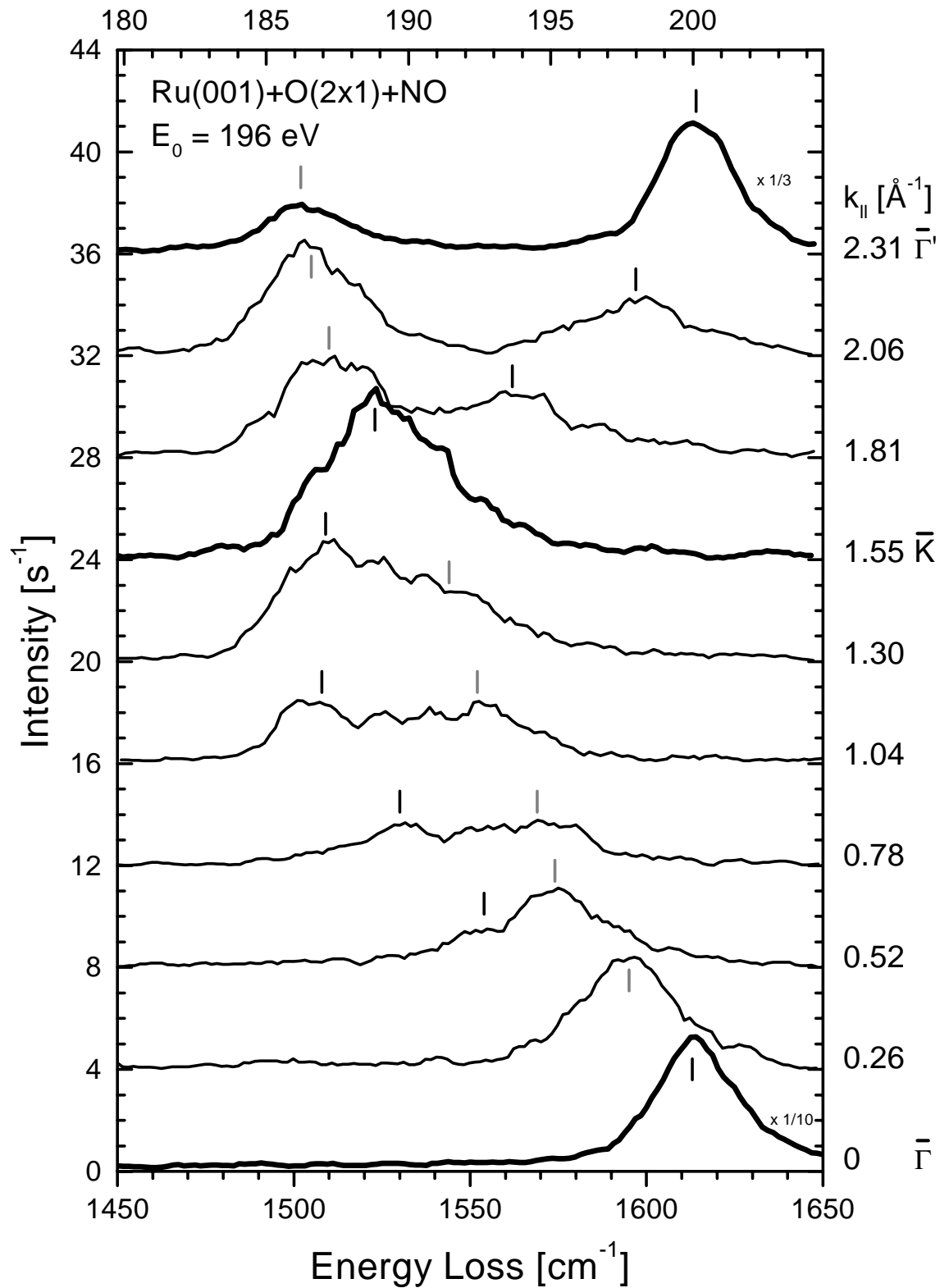


Abbildung 6.5: Spektren der (NO+O)-(2x1)-Ru(001)-Koadsorbatstruktur bei von unten nach oben zunehmenden k_{\parallel} -Werten von $\bar{\Gamma}$ bis $\bar{\Gamma}'$.

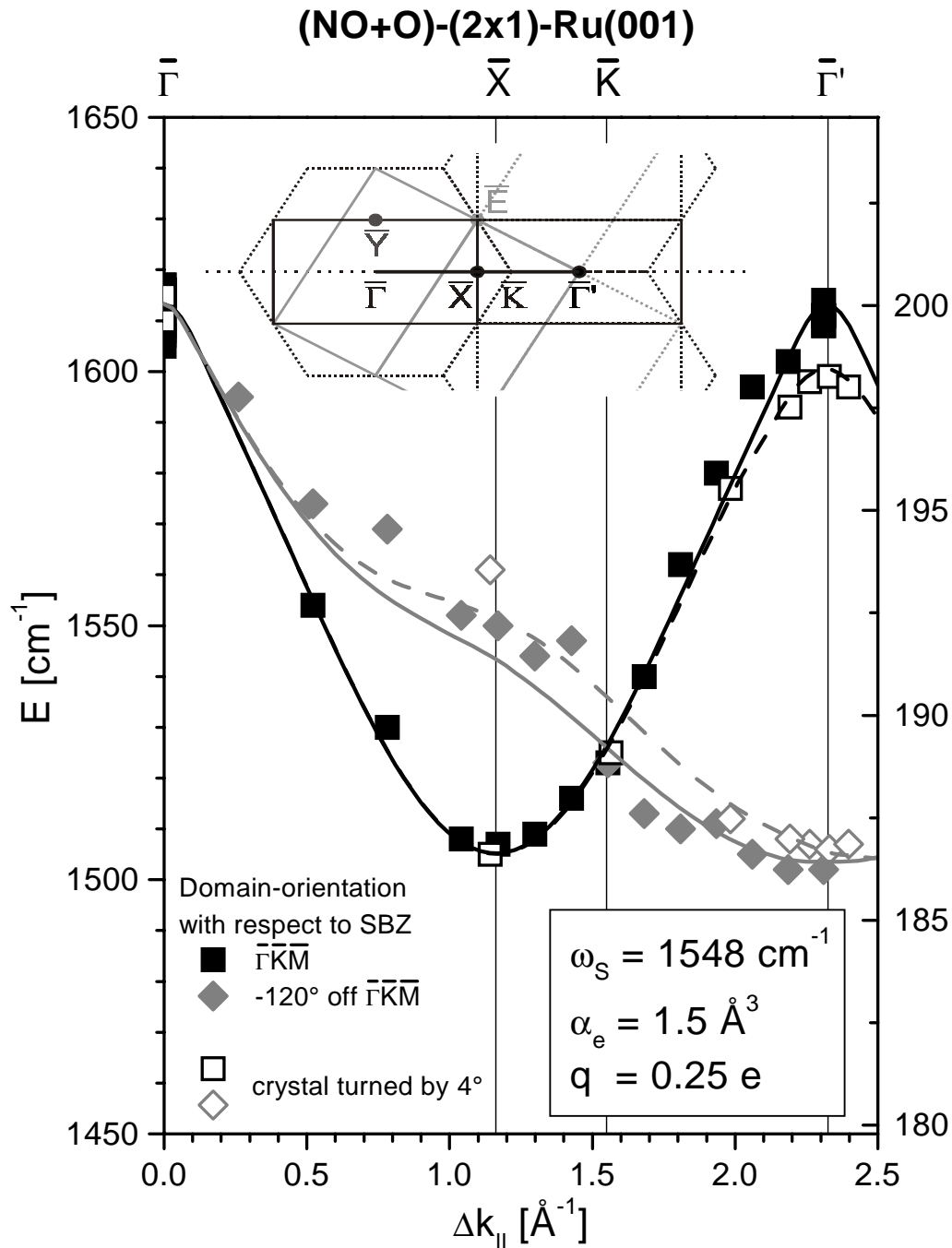


Abbildung 6.6: Dispersion der internen NO-Mode in der (NO+O)-(2x1)-Ru(001)-Schicht: Die dunklen, quadratischen Symbole zeigen den Verlauf entlang der Adsorbatriehen und die grauen, rautenförmigen für die um $\pm 120^\circ$ von den Adsorbatriehen abweichende Richtung. Die durchgezogenen Linien zeigen den berechneten Dispersionsverlauf nach dDDWW. Bei den offenen Symbolen bzw. gestrichelten Linien ist die $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$ -Richtung (der Substrat-SBZ) um 4° gegenüber der Streuebene gedreht. Im Inset ist das reziproke Gitter dargestellt: Die gestrichelte Linie entspricht dem Substrat, die schwarze, durchgezogene Linie der x-Domäne und die graue, durchgezogene Linie der um -120° gedrehten Domäne.

der dargestellten Dispersionskurven im linken Bild. Die experimentelle Untersuchung erfolgte eigentlich nur in einer Richtung, nämlich entlang der $\overline{\Gamma\text{KM}}$ -Richtung der Substrat-SBZ. Dies entspricht der $\overline{\Gamma\text{X}\Gamma'}$ -Richtung in der Adsorbat-SBZ der x-Domäne. Für die anderen beiden Domänen entspricht dies einer um $\pm 120^\circ$ gedrehten Richtung der Adsorbat-SBZ.³ Insgesamt gilt, dass für kleine k_{\parallel} die Energie isotrop abfällt. Erst für $k_{\parallel} > 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ nimmt die Energie in x-Richtung deutlich schneller ab als in y-Richtung, wie aus der ovalen Form der Höhenlinien erkennbar ist. Bei weiter zunehmendem k_{\parallel} hängt die Energie im Wesentlichen nur noch von der x-Komponente ab und variiert kaum noch mit der y-Komponente des Wellenvektors. Entlang des kurzen Zonenrands, d.h. für Wellenvektoren mit einer x-Komponente von $k_{\parallel,x} = 1,16 \text{ \AA}^{-1}$, ist die Energie der internen NO-Mode unabhängig von $k_{\parallel,y}$. D.h. für große k_{\parallel} erhält man quasi eindimensionales Verhalten.

Dieses Verhalten soll mit Hilfe von Abb. 6.8 verdeutlicht werden. Hier wird nochmals die Dispersion der internen NO-Mode in der 3-dimensionalen und Höhenliniendarstellung gezeigt. Das eingezeichnete Rechteck gibt den irreduziblen Teil der Adsorbat-SBZ an⁴ und zeigt das Auslenkungsschema der Dipole an den 4 Ecken dieses Rechtecks. Am $\overline{\Gamma}$ -Punkt ($k_{\parallel,x} = 0, k_{\parallel,y} = 0$) schwingen alle Dipole in Phase und man erhält die maximale Energie. Für den $\overline{\text{Y}}$ -Punkt ($k_{\parallel,x} = 0, k_{\parallel,y} = 0,67 \text{ \AA}^{-1}$) schwingen benachbarte Reihen gegenphasig, während die Dipole innerhalb der Reihen gleichphasig schwingen. D.h. die 2 nächsten Nachbarn schwingen gleichphasig zum Oszillator im Ursprung und erst die übernächsten Nachbarn schwingen gegenphasig. Wegen der r^{-3} -Abhängigkeit der dDDWW ergibt sich dadurch nur ein relativ geringer Energieunterschied zum $\overline{\Gamma}$ -Punkt. Am $\overline{\text{X}}$ -Punkt ($k_{\parallel,x} = 1,16 \text{ \AA}^{-1}, k_{\parallel,y} = 0$) schwingen direkte Nachbarn innerhalb einer Reihe gegenphasig, aber benachbarte Reihen gleichphasig. Im Gegensatz dazu schwingen am $\overline{\text{E}}$ -Punkt ($k_{\parallel,x} = 1,16 \text{ \AA}^{-1}, k_{\parallel,y} = 0,67 \text{ \AA}^{-1}$) sowohl die nächsten Nachbarn in x- als auch in y-Richtung gegenphasig zueinander. Da in beiden Fällen die nächsten Nachbarn gegenphasig zum Oszillator im Ursprung schwingen, ergibt sich eine deutlich niedrigere Energie als am $\overline{\Gamma}$ -Punkt. Man denke sich nun immer zwei nächste Nachbarn innerhalb einer Reihe als Einheit zusammengefasst. Für diese Oszillatorpaare ergibt sich dann kein Unterschied mehr zwischen $\overline{\text{X}}$ und $\overline{\text{E}}$ -Punkt. Diese Betrachtung kann auf alle Punkte mit $k_{\parallel,x} = 1,16 \text{ \AA}^{-1}$ erweitert werden und dementsprechend ergibt sich auch die gleiche Energie für die interne NO-Schwingung entlang des kurzen Zonenrands.

Durch folgende Betrachtung der Schwingung der Nachbarszillatoren soll der

³Man beachte: Auf Grund der C_{2v} -Symmetrie der Adsorbat-SBZ ist eine Drehung um $\pm 120^\circ$ identisch zu $\mp 60^\circ$.

⁴Die Adsorbatschicht selbst besitzt C_{2v} -Symmetrie. Nimmt man das Substrat dazu (mindestens 1.+2. Lage) so erniedrigt sich dies zu C_s -Symmetrie. Der irreduzible Teil der SBZ wäre dann in y-Richtung doppelt so groß.

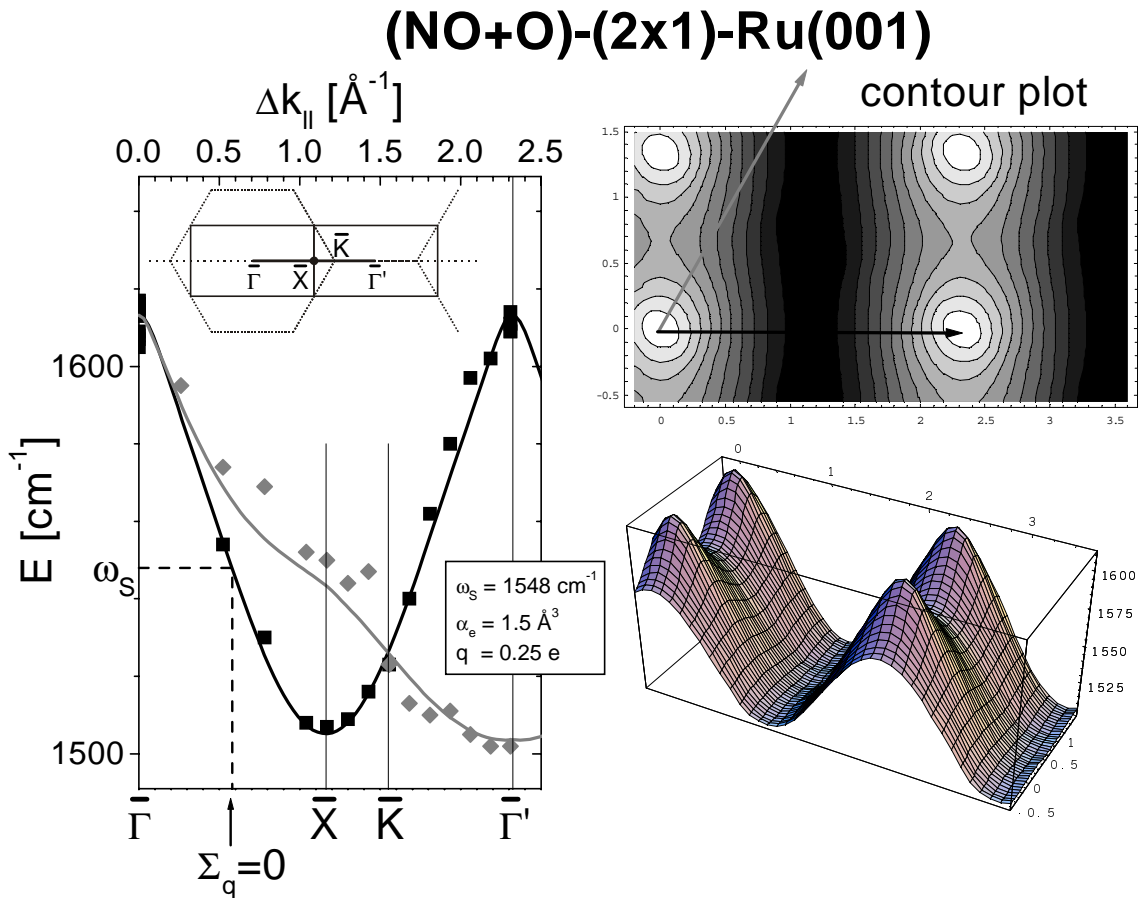


Abbildung 6.7: Links ist die experimentell ermittelte Dispersion abgebildet für die unterschiedlichen Domänen. Rechts unten wurde die Dispersion nach dem dDDWW-Modell für die gesamte Adsorbat-SBZ berechnet. Rechts oben ist die dazugehörige Höhenliniendarstellung abgebildet: Die Pfeile entsprechen den Messrichtungen für die unterschiedlichen Domänenorientierungen.

geringe Energieunterschied zwischen \bar{X} und \bar{E} exakter begrifflich gemacht werden. Am \bar{X} - und \bar{E} -Punkt schwingen die Adsorbate entlang der Ursprungsreihe genau gleich sowie die Adsorbate in der übernächsten Reihe usw. Der Unterschied besteht darin, dass bei \bar{X} benachbarte Reihen gleichphasig schwingen, während bei \bar{E} benachbarte Reihen gegenphasig schwingen. Gleiches gilt für die drittnächsten Reihen usw. Betrachtet man die direkt benachbarten Reihen, so bedeutet dies, dass am \bar{X} -Punkt die 2 Nachbarn im Abstand $\sqrt{3}/2 \cdot a_0$ (4,687 Å) gleichphasig zum Ursprung schwingen und die 4 Nachbarn im Abstand $2a_0$ (5,412 Å) gegenphasig, während dies bei \bar{E} genau umgekehrt ist (vgl. Abb. 6.8). Tabelle 6.1 zeigt die Veränderung der Dipolsumme am \bar{X} -Punkt durch die Nachbaratome in den direkt benachbarten Reihen. Durch die 2 gleichphasig schwingenden Nachbarn im Abstand $\sqrt{3}/2 \cdot a_0$ (4,687 Å) ergibt sich ein positiver Beitrag von $19,4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ zur Dipolsumme. Ein negativer, betragsmäßig größerer Beitrag von $-25,2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ ergibt sich hingegen

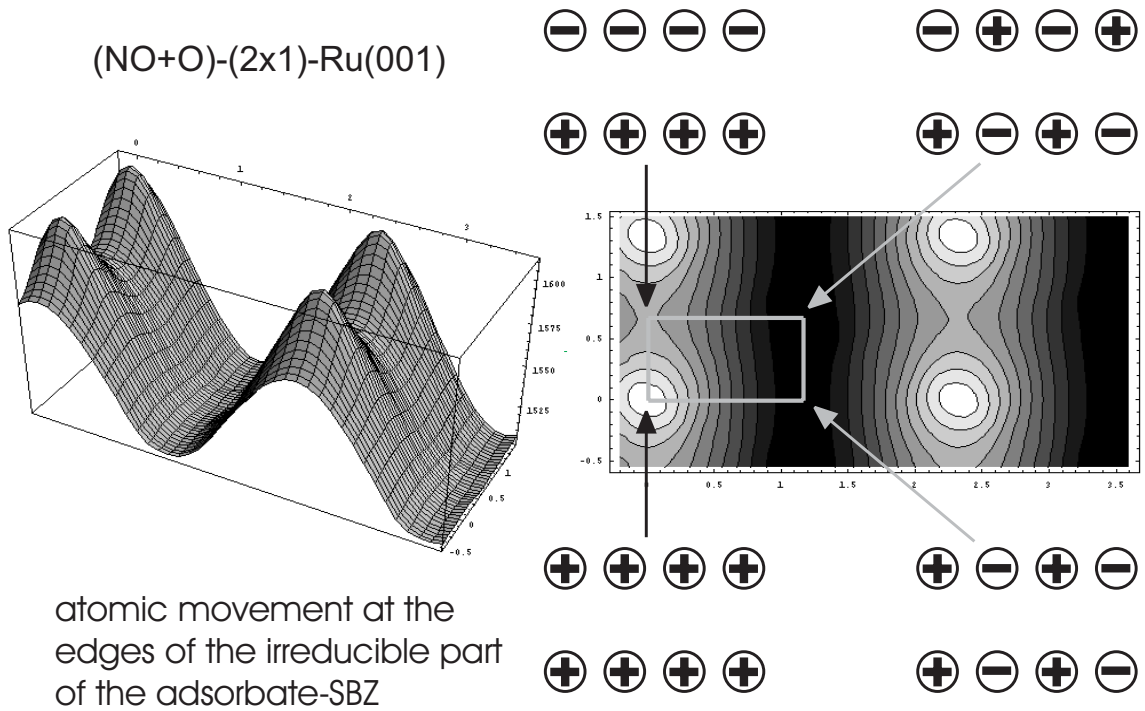


Abbildung 6.8: Auslenkungsmuster an den Punkten $\bar{\Gamma}$, \bar{X} , \bar{Y} und \bar{E} der Adsorbats-BZ für die interne NO-Mode im System (O+NO)-(2x1)-Ru(001)

$r_x [r_0]$	$r [\text{\AA}]$	PF	$PF/r^3 [10^{-3} \text{\AA}^{-3}]$	$\sum k_{ } [10^{-3} \text{\AA}^{-3}]$
0	4,687	2	19,4	19,4
1	5,412	-4	-25,2	-5,8
2	7,159	4	10,9	5,1
3	9,374	-4	-4,9	0,2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
27	73,212	-4	-0,01	1,8

Tabelle 6.1: Beiträge zur dDDWW der internen NO-Mode am \bar{X} -Punkt der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Koadsorbatsstruktur durch die Atome der benachbarten Reihe. r_x gibt den Abstand in x-Richtung in Einheiten der Gitterkonstante r_0 an (0 = direkter Nachbar in der benachbarten Reihe, etc.). r gibt den tatsächlichen Abstand in \AA an. In der dritten Spalte (PF) wird der Phasenfaktor angegeben, d.h. die Anzahl der Nachbarn mit angegebenen Abstand in den direkt benachbarten Reihen multipliziert mit der relativen Phase bezüglich des Ursprungs. In der vierten Spalte (PF/r^3) wird der Beitrag dieser Nachbarn zur Gittersumme berechnet. Die fünfte Spalte ($\sum k_{||}$) gibt die Addition aller Beiträge zur Gittersumme an für alle Nachbarn mit dem angegebenen oder kleinerem Abstand.

durch die 4 gegenphasig schwingenden Nachbarn im Abstand $2a_0$ (5,412 Å). Mit zunehmendem Abstand ergibt sich alternierend immer ein positiver und negativer Beitrag zur Dipolsumme. Beginnend mit dem nächsten Paar (Abstand 7,159 und 9,374 Å) überwiegt betragsmäßig immer der Beitrag der Nachbarn mit niedrigerem Abstand, da die Anzahl der hinzukommenden Nachbarn pro Abstand konstant bei 4 liegt. Insgesamt liefern die beiden benachbarten Reihen am \bar{X} -Punkt einen Beitrag von ca. $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ zur Gittersumme. Für den \bar{E} -Punkt muss lediglich das Vorzeichen der Phasenfaktoren in Tabelle 6.1 getauscht werden, so dass sich insgesamt ein Beitrag von ca. $-1,8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$ zur Gittersumme ergibt. Der Beitrag der Ursprungsreihe zur Gittersumme sowohl am \bar{X} - als auch am \bar{E} -Punkt beträgt hingegen ca. $91,0 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-3}$. Insgesamt ergibt sich somit: Der Unterschied zwischen \bar{X} und \bar{E} besteht nur in der Auslenkung der Oszillatoren in den direkt benachbarten Reihen (+ drittnächsten Reihen etc.). Der Beitrag dieser Reihen zur Dipolsumme besitzt für \bar{X} und \bar{E} zwar unterschiedliches Vorzeichen, ist betragsmäßig jedoch verschwindend gering (ca. 2 % des Beitrags der Ursprungsreihe). Dadurch wird klar, dass sich kaum Dispersion für Wellenvektoren mit $k_{\parallel,x} = 1,16 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt. Man beachte: Das Verschwinden der Dipolsumme in den direkt benachbarten Reihen wird durch die (2x1)-reihenförmige Anordnung hervorgerufen und ist unabhängig von der Gitterkonstante des Substrats.

6.2.4 Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass die interne NO-Mode in der (NO+O)-(2x1)-Ru(001)-Koadsorbatstruktur eine sehr starke Dispersion von über 110 cm^{-1} aufweist. Durch die gute experimentelle Auflösung war es möglich die Moden der verschiedenen Domänen zu trennen (mit Ausnahme von sehr kleinen k_{\parallel} -Werten). Durch Messung entlang einer Richtung der Substrat-SBZ konnte die Dispersion für verschiedene Richtungen der Adsorbat-SBZ bestimmt werden. Insgesamt kann die Dispersion ausgezeichnet mit Hilfe der dDDWW beschrieben werden, wobei sich die Singletonfrequenz zu 1548 cm^{-1} , die elektronische Polarisierbarkeit zu $1,5 \text{ \AA}^3$ und die effektive Ladung zu 0,25 e ($\alpha_v = 0,53 \text{ \AA}^3$) ergeben. Mit Hilfe dieser Parameter wurde die Dispersion für die komplette Adsorbat-SBZ berechnet. Nur direkt um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt fällt die Energie isotrop mit k_{\parallel} ab, während für größere k_{\parallel} die Energie kaum noch von der y-Komponente des Wellenvektors abhängt. Man erhält dadurch für große Bereiche der Adsorbat-SBZ quasi eindimensionales Verhalten. Dies führt zu Besonderheiten im Obertonspektrum, wie in Kapitel 7 gezeigt wird.

6.3 O/Ru(001)

6.3.1 Motivation und Stand der Wissenschaft

Bis vor wenigen Jahren dachte man, die maximal erreichbare Sauerstoffbedeckung auf der Ru(001)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen liege bei 0,6 Monolagen [107]. Dabei war bekannt, dass sich bei 0,25 Monolagen die O(2x2) und bei 0,5 Monolagen die O(2x1) als geordnete Strukturen auf Ru(001) herstellen lassen. Die Sauerstoffatome sitzen jeweils auf hcp-Plätzen [99, 100]. Da in der O(2x1)-Struktur der Abstand der Sauerstoffatome zum nächsten Nachbarn gleich der Gitterkonstante des Ru ist, sollten aus geometrischen Gesichtspunkten auch höhere Bedeckungen möglich sein. Diese Vermutung wurde durch hohe Dosierungen bei Experimenten mit einer Hochdruckzelle bestätigt [108].

Durch theoretische Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) sagten C. Stampfl und M. Scheffler die Existenz einer O(1x1)-Struktur voraus [83]. Erste schwingungsspektroskopische Messungen an dieser Schicht wurden von He und Jacobi [63] durchgeführt. Für die Sauerstoffmode mit Auslenkung senkrecht zur Oberfläche gaben sie einen Wert von 653 cm^{-1} an. In der O(2x2)-Struktur liegt die Frequenz dieser Schwingung bei 530 cm^{-1} nach W. J. Mitchell et al. [50]. Es ergibt sich also ein Zunahme der Frequenz der T_z -Mode mit steigender Bedeckung, während im Gegensatz dazu C. Stampfl und M. Scheffler [83] eine Abnahme der Bindungsenergie mit steigender Bedeckung berechnet haben. Dies bedeutet: Bei geringer Bedeckung ist das Bindungspotential für den Sauerstoff tiefer, aber bei hoher Bedeckung ist es steiler. Tabelle 6.2 fasst die Adsorptionsenergie pro $\frac{1}{2}\text{O}_2$ und die Schwingungsfrequenzen für die geordneten Sauerstoffschichten zusammen.

Schicht	Adsorptionsenergie [eV] [109]	Frequenz der T_z -Mode [cm^{-1}]	
		Literatur	eigene Messungen
O(2x2)	-2.577	530 [50]	526
O(2x1)	-2.307	575 [50]	582
3O(2x2)	-2.091	640 [47]	640 [47]
O(1x1)	-1.895	653 [63]	660 [64]

Tabelle 6.2: Adsorptionsenergien und Schwingungsfrequenzen der geordneten O-Schichten.

Die gemessenen Spektren für die 4 Strukturen sind in Abb. 6.9 dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen wie die Frequenz der T_z -Mode mit steigender Bedeckung zunimmt. Andererseits nimmt die Adsorptionsenergie ab (Tab.6.2). Um diesen scheinbaren Widerspruch zu klären und um generell ein besseres Verständnis der Bindung

des Sauerstoffs an das Ruthenium zu erhalten, wurde in dieser Arbeit der Verlauf der Dispersion $\omega(k_{\parallel})$ für verschiedene geordnete Sauerstoffschichten gemessen.

Geordnete O-Schichten auf Ru(001)

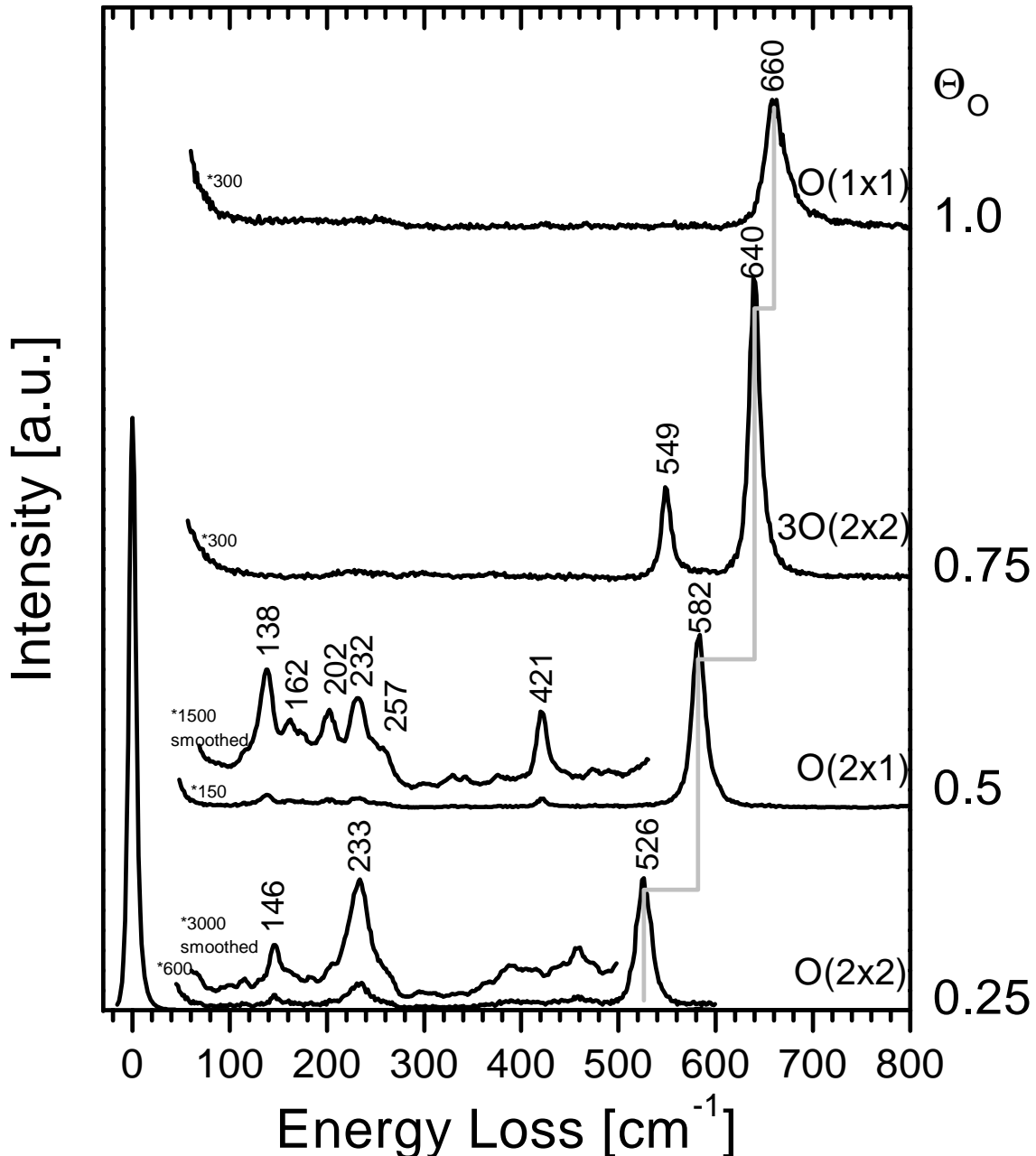


Abbildung 6.9: HREEL Spektren der geordneten O-Schichten auf Ru(001) mit steigender Bedeckung von unten nach oben. Die eingezeichnete, graue Linie zeigt die Zunahme der T_z -Streckfrequenz mit steigender Bedeckung.

Abb.6.10 zeigt die Strukturen der Schichten für Bedeckungen von 0,25, 0,5, 0,75 und 1 Monolagen Sauerstoff mit den entsprechenden Oberflächen-Brillouin-zonen.

Die dünnen Linien stellen die Substrat-SBZ dar, während die dicken Linien die Adsorbat-SBZ wiedergeben.

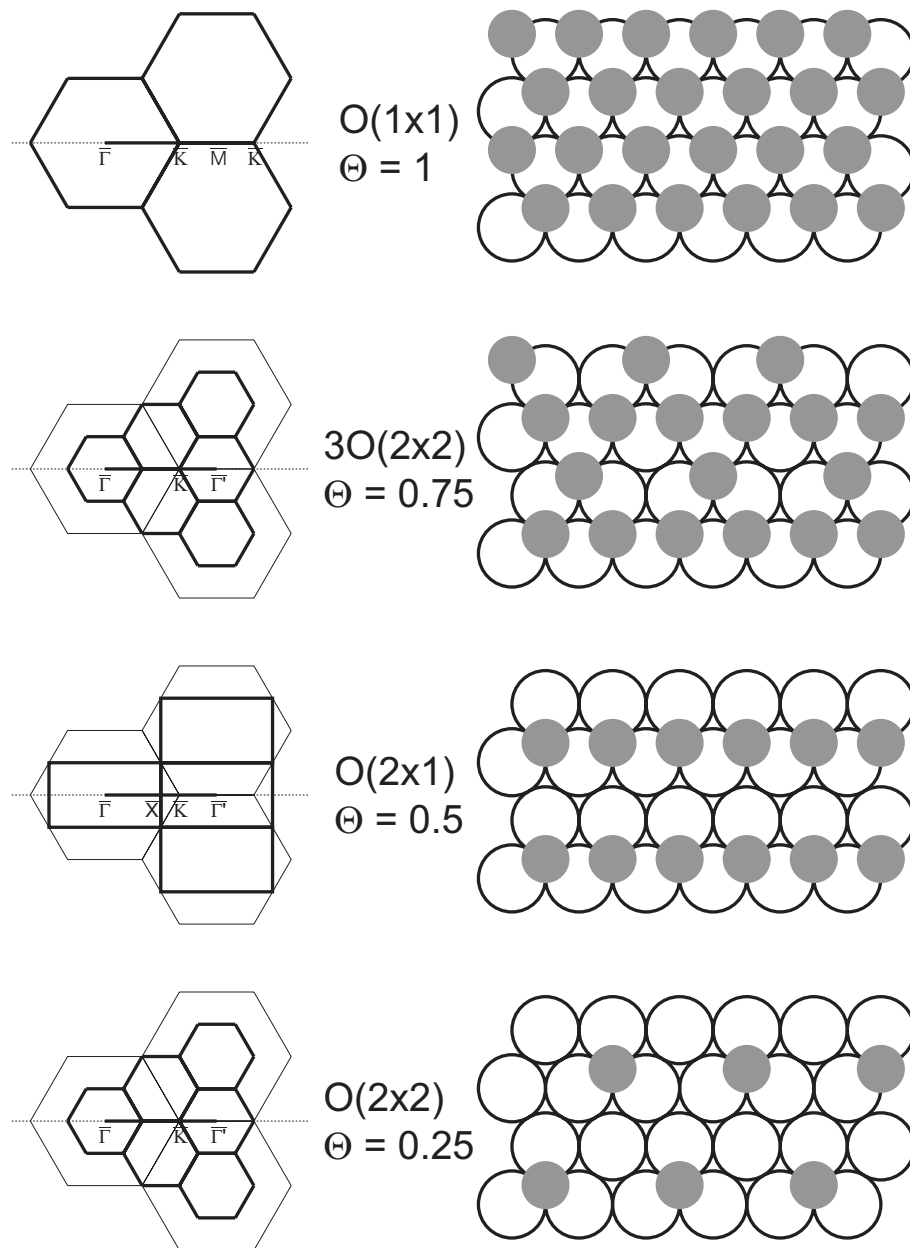


Abbildung 6.10: Auf der rechten Seite ist die geometrische Anordnung der O-Atome bei der jeweiligen Bedeckung angegeben, links ist die zu diesen Strukturen gehörende SBZ abgebildet: Substrat-SBZ (dünne Linie) und Adsorbat-SBZ (dicke Linie).

6.3.2 Präparation

Zur Präparation der O(2x2)-Struktur wurde Sauerstoff über die Mikrodusche auf die saubere Ru(001)-Oberfläche bei 400 K dosiert. Die angebotene Sauerstoffmenge entsprach einer Hintergrunddosis von 0,15 L. Anschließend wurde die Probe auf 1320 K geheizt, um überschüssigen Sauerstoff zu desorbieren.

Die Hintergrunddosis bei der Präparation der O(2x1)-Struktur betrug 0,2 L Sauerstoff. Nach der Adsorption bei 400 K wurde die Probe auf 700 K, d.h. über den Ordnungs-/Unordnungsübergang, geheizt und mit definierter Rate wieder abgekühlt, um eine wohlgeordnete Struktur zu erhalten: bis 600 K mit 5 K/s, bis 570 K mit 1 K/s und bis 520 K mit 0,5 K/s. Von 520 K bis zur Messtemperatur von ca. 90 K wurde die Probe mit der maximalen Rate gekühlt.

Die Präparation der O(1x1)-Struktur erfolgte durch die dissoziative Adsorption von NO₂. Dabei wurde NO₂ der Ru(001)-Oberfläche via Mikrodusche bei 600 K angeboten bis zu einer Hintergrunddosis von 90 L. Bei der Adsorptionstemperatur von 600 K dissoziiert NO₂ in Sauerstoff, welcher adsorbiert, und NO, das von der Oberfläche desorbiert. NO₂ lässt sich auf Grund seines Dampfdrucks nur schwer abpumpen, d.h. es dauert nach dem Dosiervorgang lange bis der Druck in der UHV-Apparatur wieder auf ein normales Maß abgefallen ist. Deshalb wurde der Dosiervorgang mehrere Stunden vor Messbeginn absolviert (meist am Vorabend). Nachdem der Druck auf einen Wert im unteren 10⁻¹⁰ mbar-Bereich abgefallen war, wurde die Probe auf 600 K getempert. Dadurch wurden alle eventuell vorhandenen Verunreinigungen desorbiert. Es bleibt anzumerken, dass sich auf der gesättigten O(1x1)-Schicht selbst nach mehreren Stunden kaum Verunreinigungen abschieden. Lediglich Spuren von NO (ca. 1 %) konnten mittels HREELS nachgewiesen werden.

6.3.3 O(1x1)-Ru(001)

Die umfangreichsten Experimente wurden an der O(1x1)-Ru(001)-Schicht durchgeführt. Das Übersichtspektrum in Abb. 6.9 oben wurde mit einer Primärenergie der Elektronen von 4 eV in spiegelnder Geometrie (spekular) aufgenommen. In diesem Fall sind nur die dipolaktiven Moden sichtbar und es ergibt sich ein Wert von 660 cm⁻¹ für die T_z-Mode, der vergleichbar ist zu 653 cm⁻¹ wie von He und Jacobi [63] berichtet. Der etwas geringere Wert von He und Jacobi beruht möglicherweise auf einer nicht ganz gesättigten Monolage Sauerstoff.

Zur Messung der Dispersion der Adsorbatmoden wurden 13 verschiedene Primärenergien der Elektronen im Bereich von 4 bis 255 eV verwendet. Abb. 6.11 zeigt exemplarisch Spektren für eine Primärenergie von 100 eV. Der übertragene Impuls parallel zur Oberfläche k_{\parallel} nimmt von oben nach unten zu und ist am rechten Rand

für jedes Spektrum angegeben. Bei einem Impulsübertrag von $0,27 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich im niederenergetischen Bereich ein Energie-Verlust-Peak bei 54 cm^{-1} . Bei zunehmendem Impulsübertrag verschiebt dieses Phonon zu höheren Energien von 95, 125, 141 und schließlich 145 cm^{-1} bei $1,32 \text{ \AA}^{-1}$. Im Spektrum mit $1,58 \text{ \AA}^{-1}$ ist dieses Phonon nur schwer zu identifizieren. In den Spektren mit $1,32$ und $1,58 \text{ \AA}^{-1}$ Impulsübertrag ergibt sich eine zweite Substratmode bei 268 bzw. 274 cm^{-1} . Hierbei handelt sich um das Rayleighphonon bzw. die S_{SO} -Mode, die bereits eingehend in Kapitel 5.1 diskutiert wurden. Zusätzlich ergibt sich ein Phonon-Verlust bei 215 cm^{-1} für $1,06 \text{ \AA}^{-1}$. Im Bereich oberhalb von 500 cm^{-1} erhält man für das spekulare Spektrum die planare und T_z -Adsorbatmode bei 527 bzw. 659 cm^{-1} . Die T_z -Mode verschiebt bei zunehmendem Impulsübertrag kontinuierlich zu niedrigeren Energien: $643, 630, 606, 580, 565$ und schließlich 562 cm^{-1} bei $1,58 \text{ \AA}^{-1}$. Die Energie der zweiten Adsorbatmode ändert sich bei kleinen Impulsüberträgen nur wenig: von 527 cm^{-1} bei 0 über 528 cm^{-1} bei $0,27 \text{ \AA}^{-1}$ auf 525 cm^{-1} bei $0,53 \text{ \AA}^{-1}$. Bei weiter zunehmendem Impulsübertrag ergibt sich dann ein Anstieg auf 542 cm^{-1} bei $0,80 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. 545 cm^{-1} bei $1,06 \text{ \AA}^{-1}$. Anschließend fällt die Energie wieder auf Werte von 540 cm^{-1} bei $1,32 \text{ \AA}^{-1}$ und schließlich 534 cm^{-1} bei $1,58 \text{ \AA}^{-1}$.

Im linken Diagramm von Abb. 6.12 wurden die Phononenenergien aus allen Messungen über den Impulsübertrag aufgetragen. Es zeigen sich drei unterschiedliche Dispersionszweige im Bereich der Sauerstoffmoden. Der oberste Zweig gibt den Verlauf der T_z -Mode an. Ihre Energie ist mit 660 cm^{-1} am $\bar{\Gamma}$ -Punkt am höchsten. Mit zunehmendem k_{\parallel} ergibt sich eine starke abwärts-Dispersion von ca. 100 cm^{-1} mit nahezu linearem Verlauf. Bei $k_{\parallel} = 1,55 \text{ \AA}^{-1}$ erreicht die Energie ein Minimum von ca. 560 cm^{-1} . Bei zusätzlichem Impulsübertrag steigt die Energie zunächst um über 40 cm^{-1} an und fällt dann wieder ab. Das lokale Maximum von ca. 600 cm^{-1} ergibt sich in etwa bei $2,3 \text{ \AA}^{-1}$. Die Extrema der Dispersionskurve entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}\bar{K}$ korrelieren mit dem \bar{K} und \bar{M} -Punkt. Zudem zeigen die experimentellen Daten zwischen $\bar{K}\bar{M}$ und $\bar{M}\bar{K}$ sehr schön die Spiegelsymmetrie am \bar{M} -Punkt wie sie für die C_{3V} -Symmetrie der 1x1-Schicht erwartet wird.

Die beiden anderen Zweige zeigen den Verlauf der Dispersion der planaren (in plane) Moden, d.h. für Auslenkungen der Sauerstoffatome in der Oberflächenebene. Der mittlere Zweig startet bei ca. 525 cm^{-1} am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, durchläuft ein erstes Maximum von 545 cm^{-1} bei einem k_{\parallel} -Wert von $1,2 \text{ \AA}^{-1}$, hat am \bar{K} -Punkt einen Wert von 535 cm^{-1} und am \bar{M} -Punkt ein weiteres Maximum von 552 cm^{-1} .

Der Verlauf der untersten Mode ist dagegen: 525 cm^{-1} bei $\bar{\Gamma}$, 508 cm^{-1} bei $k_{\parallel} = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$, 535 cm^{-1} bei \bar{K} und 502 cm^{-1} bei \bar{M} .

Die steile Dispersion der T_z -Mode in der Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts deutet auf einen starken Beitrag durch langreichweitige Wechselwirkungen zur beobachteten

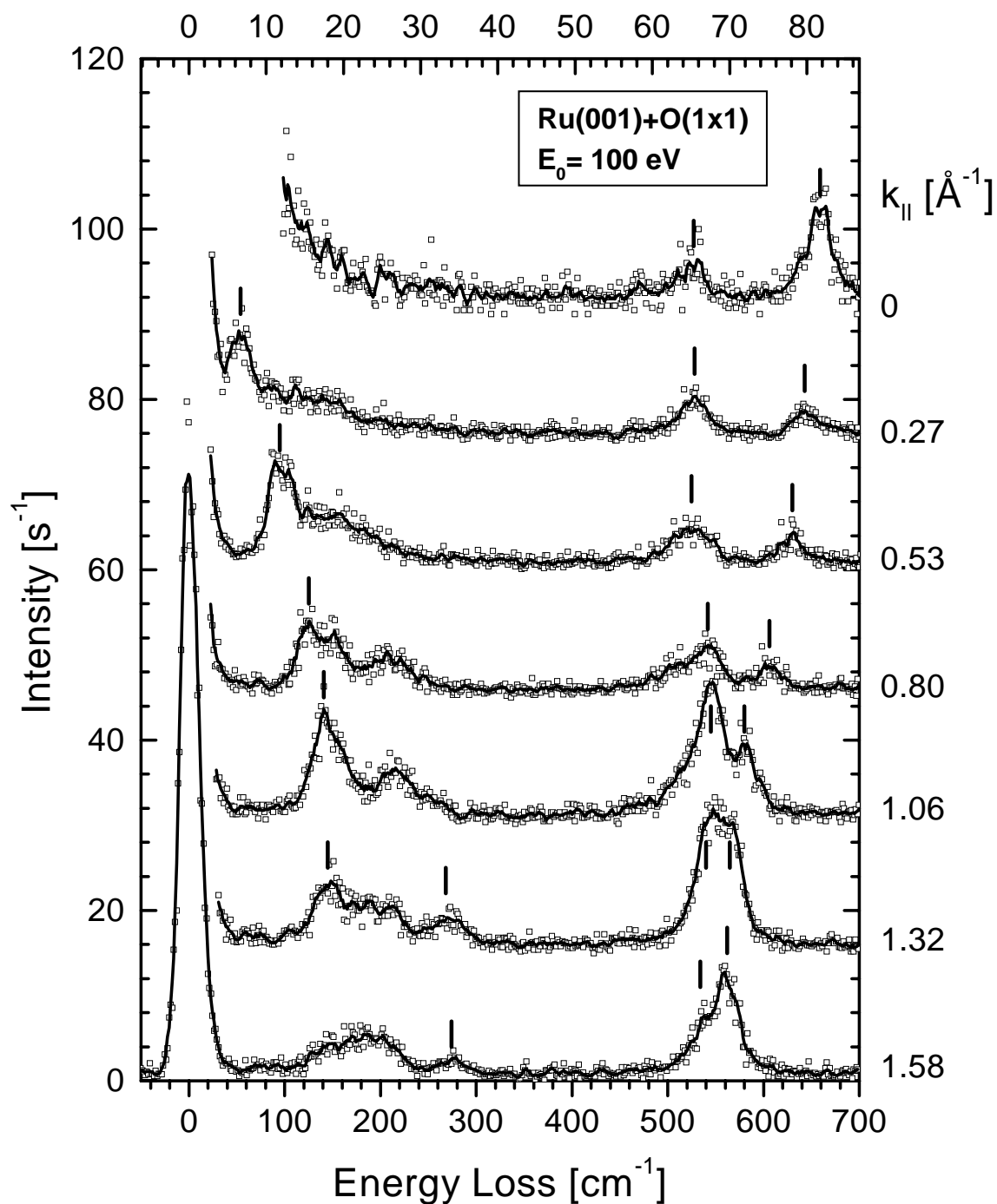


Abbildung 6.11: HREEL-Spektren der O(1x1)-Ru(001)-Schicht bei einer Primärenergie von 100 eV; der Impulsübertrag k_{\parallel} nimmt von oben nach unten zu. Die eingezeichneten Moden sind von rechts nach links: $T_z(\text{O})$, $T_{\parallel}(\text{O})$, abgespaltenes Substratphonon (untere beiden Spektren) und Rayleighphonon.

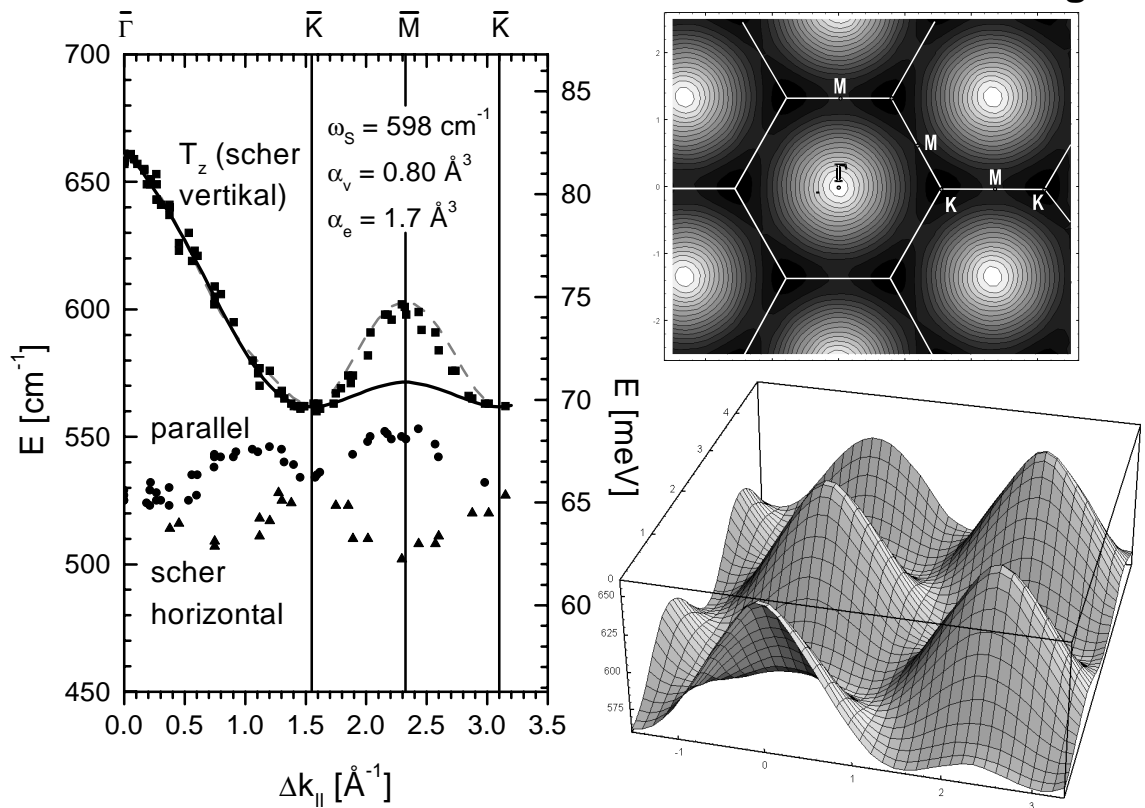


Abbildung 6.12: Dispersion der Adsorbatmoden der O(1x1)-Ru(001)-Schicht. Die drei Zweige im linken Bild beschreiben den Verlauf der T_z -, der parallelen und der scher-horizontalen Mode (von oben nach unten). Die durchgezogene Linie ergibt sich aus dem dDDWW-Modell mit den angegebenen Parametern. Bei der gestrichelten Linie wurde gegenüber dem dDDWW-Modell eine ca. 3 mal stärkere WW mit den drittnächsten Nachbarn angenommen. Auf der rechten Seite ist der berechnete Verlauf (nach dDDWW) der T_z -Mode über die SBZ abgebildet und zwar unten 3-dimensional und oben als entsprechende Höhenlinien-Darstellung.

Dispersion hin.⁵ Bei einem Wellenvektor von $0,23 \text{ \AA}^{-1}$, also einer Mode mit einer Wellenlänge der fünffachen Ru-Gitterkonstante, wurde die Frequenz bereits um 10 cm^{-1} abwärts verschoben. Sowohl die nahezu lineare Dispersion bis zu Werten von $1,0 \text{ \AA}^{-1}$, als auch das Minimum am \bar{K} -Punkt legen nahe, dass die dynamische Dipol-Dipol-Kopplung der Hauptbeitrag zur langreichweitigen Wechselwirkung ist.

Die dDDWW wird durch Gleichung 6.1 bzw. 6.14 gegeben. Die Gittersumme (vgl. Gleichung 6.2) für $k_{\parallel} = 0$ (infraroter Grenzfall) beträgt $11,0/r_{nm}^3$ bei einem hexagonalen Gitter mit Abstand r_{nm} zwischen nächsten Nachbarn. Für bestimmte k_{\parallel} -Werte verschwindet die Gittersumme, d.h. der Beitrag der elektrischen Felder

⁵Um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt besteht nur ein geringer Phasenunterschied zwischen benachbarten Oszillatoren, d.h. sie besitzen nahezu die gleiche Auslenkung. Kurzreichweitige Wechselwirkungen werden somit kaum beansprucht.

aller Nachbarn löscht sich am Ursprung gerade aus. Die Frequenz für diese Wellenvektoren liefert deshalb direkt die Singleton-Frequenz ω_S unabhängig von α_e und α_v . Im Falle einer $1/r^3$ -Wechselwirkung und einer hexagonalen Struktur mit der Gitterkonstante r_0 ist diese Bedingung für $k_{\parallel} = 2,230/r_0$ erfüllt. Entsprechend kann man bei der O(1x1)-Ru(001)-Struktur aus Abbildung 6.12 die Singleton-Frequenz $\omega_S = 598 \text{ cm}^{-1}$ bei $k_{\parallel} = 0,824 \text{ \AA}^{-1}$ ablesen.

Mathematisch gesehen braucht man lediglich 2 weitere Dispersions-Datenpunkte, um α_e und α_v bestimmen zu können. Die Steigung der Dispersion $1/\omega_S \delta\omega/\delta k_{\parallel}$ bei der Singleton-Frequenz wird einzig durch α_v bestimmt und ist proportional dazu. Die elektronische Polarisierbarkeit α_e ist dann durch die Frequenz bei $k_{\parallel} = 0$ gegeben, wo ihr Einfluss auf die Dispersion am größten ist, da die Gittersumme hier den maximalen Wert annimmt. Ebenso kann sie durch die Krümmung der Dispersionskurve zwischen $k_{\parallel} = 0$ und $0,826 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt werden. Dies hat den Vorteil, weniger sensitiv auf die langreichweitige, perfekte Ordnung der Adsorbatschicht zu sein, die z.B. durch Stufen auf der Oberfläche gestört sein kann. Um diesen Einfluss zu verdeutlichen, sind einige Datenpunkte für weniger perfekt präparierte O(1x1)-Schichten in Abb. 6.12 bei $k_{\parallel} = 0$ mit eingezeichnet. Dort ergibt sich nämlich ein geringerer Energieverlust, jedoch nicht für größeren Impulsübertrag. Es sei in diesem Zusammenhang auch nochmals auf den etwas geringeren Wert von 653 cm^{-1} für T_z von He und Jacobi verwiesen [63]. Dieser starke Einfluss der langreichweitigen Ordnung auf die kollektive Mode am $\bar{\Gamma}$ -Punkt kann auch bei Berechnungen der Dipol-Dipol-Kopplung beobachtet werden, wenn der Wechselwirkungsbereich begrenzt wird, d.h. die Dipolsumme zu früh abgebrochen wird. Aus Abb. 6.12 ergeben sich $\alpha_v = 0,80 \text{ \AA}^3$ ($\hat{=} q = 0,16 e$) und $\alpha_e = 1,7 \text{ \AA}^3$. Die damit berechnete Dispersion ist als durchgezogene Linie dargestellt. Sie beschreibt den experimentellen Verlauf zwischen $\bar{\Gamma}$ und \bar{K} sehr gut. Zwischen \bar{K} und \bar{M} zeigen die experimentellen Daten jedoch eine dreimal stärkere Dispersion als durch die dDDWW erwartet. Es sei darauf hingewiesen, dass alle drei Parameter, um die Dipol-Dipol-Kopplung zu beschreiben, aus der Dispersion bei kleinen k_{\parallel} ($\leq 0,83 \text{ \AA}^{-1}$), also Eigenmoden mit großen Wellenlängen, bestimmt werden können. Es existiert kein Satz von Parametern für die Dipol-Dipol-Kopplung, der die komplette beobachtete Dispersion zufriedenstellend beschreiben kann. Nichtsdestoweniger deutet die steile Anfangsdispersion auf eine langreichweitige Kopplung hin. Deshalb wird die starke Dispersion zwischen \bar{K} und \bar{M} auf eine zusätzliche, kurzreichweitige Kopplung zwischen den Oszillatoren zurückgeführt.⁶ Als wahrscheinlichste Ursachen sind Kopplung via Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen innerhalb der dicht gepackten Schicht oder via das

⁶Großes k_{\parallel} (Zonenrand der SBZ) bedeutet einen großen Phasenunterschied in der Auslenkung benachbarter Oszillatoren, d.h. kurzreichweitige Wechselwirkungen werden besonders beansprucht.

Substrat anzusehen. Eine starke mechanische Kopplung scheint weniger wahrscheinlich auf Grund der Tatsache, dass die Frequenz der Ru-O Streckschwingung mehr als das doppelte der maximalen Volumen-Frequenz beträgt. Durch die Kombination verschiedener Kopplungsmechanismen wird die Analyse erschwert und die tatsächlichen Parameter der Dipol-Dipol-Kopplung weichen wahrscheinlich etwas von den hier ermittelten Werten ab.

Im folgenden sollen nun soweit möglich noch weitere Aussagen zu der zusätzlich auftretenden kurzreichweitigen Wechselwirkung getroffen werden. Bei den Experimenten wurden die HREEL-Spektren entlang der $\overline{\Gamma\text{K}\overline{\text{M}}}$ -Linie aufgenommen. Der erreichte $\overline{\text{M}}$ -Punkt liegt dabei am Rand der angrenzenden SBZ in einem Abstand von $2,32 \text{ \AA}^{-1}$ vom $\overline{\Gamma}$ -Punkt im Ursprung. Der Abstand von $\overline{\Gamma}$ zum äquivalenten $\overline{\text{M}}$ innerhalb der ersten SBZ beträgt $1,34 \text{ \AA}^{-1}$ und $\overline{\text{K}}$ ist $1,55 \text{ \AA}^{-1}$ von $\overline{\Gamma}$ entfernt. Bei der dDDWW ergibt sich ein nahezu isotropes Verhalten der Schwingungsfrequenz mit k_{\parallel} (vgl. Abb. 6.12) innerhalb der ersten SBZ, d.h. die Frequenz hängt nur vom Betrag von k_{\parallel} und kaum von der Richtung ab. So errechnen sich für $k_{\parallel} = 1,34 \text{ \AA}^{-1}$ entlang $\overline{\Gamma\text{K}}$ ($\hat{=}|\overline{\Gamma\text{M}}|$) ein Wert von 565 cm^{-1} und für den $\overline{\text{M}}$ -Punkt 572 cm^{-1} . Experimentell wird hingegen am $\overline{\text{M}}$ -Punkt ein Wert von 600 cm^{-1} gemessen, während zwischen $\overline{\Gamma}$ und $\overline{\text{K}}$ die Dispersion sehr gut mit der dDDWW übereinstimmt. Die zusätzliche kurzreichweitige Wechselwirkung scheint demnach sehr stark richtungsabhängig zu sein, da ansonsten der große Unterschied zwischen $k_{\parallel} = 1,34 \text{ \AA}^{-1}$ entlang $\overline{\Gamma\text{K}}$ und $\overline{\text{M}}$ nicht erklärt werden kann.⁷

Es bleibt also festzuhalten, dass sich am $\overline{\text{M}}$ -Punkt eine deutlich höhere Schwingungsenergie ergibt als durch das dDDWW-Modell zu erwarten. Das Charakteristische an der dDDWW ist, dass gleichphasiges Schwingen zu einer zusätzlichen Rückstellkraft führt, d.h. es ergibt sich eine Blauverschiebung, während gegenphasiges Schwingen die Rückstellkraft verringert und zu einer Rotverschiebung führt (vgl. Abb. 6.1). Die Richtung der Frequenzverschiebung wird also durch die Phasenbeziehung festgelegt. Der Betrag der Wechselwirkung nimmt jedoch mit zunehmendem Abstand der Adsorbatatome mit $1/r^3$ ab. Es soll nun betrachtet werden, wie das Auslenkungsmuster an den Punkten $\overline{\Gamma}$, $\overline{\text{K}}$ und $\overline{\text{M}}$ der SBZ aussieht, um den Einfluss der dDDWW klären zu können.

Am $\overline{\Gamma}$ -Punkt sind die Verhältnisse sehr einfach. Alle Adsorbatatome schwingen in Phase. Dadurch führt die Dipol-Wechselwirkung mit jedem einzelnen Nachbaratom zu einer Frequenzerhöhung. Mathematisch ausgedrückt bedeutet dies, dass alle Adsorbatatome einen positiven Beitrag zur Gittersumme in Gleichung 6.2 liefern.

⁷Statt einer zusätzlichen, kurzreichweitigen, richtungsabhängigen Wechselwirkung kann auch eine unterschiedliche Modenkopplung der T_z -Mode z.B. mit den parallelen Moden für den großen Energieunterschied zwischen $\overline{\text{K}}$ und $\overline{\text{M}}$ verantwortlich sein. Diese Möglichkeit wird später diskutiert.

Am \bar{K} -Punkt ist das Auslenkungsmuster deutlich komplizierter. Denn von den 6 nächsten Nachbarn (Abstand $2,706 \text{ \AA}$, Atome A in Abb. 6.13) schwingen 3 um $+120^\circ$ und 3 um -120° gegenüber dem zentralen Adsorbat phasenverschoben (vgl. Abb. 6.14). Nehmen wir nun an, dass die maximale Auslenkung den Wert u_0 annimmt. Dann gilt für den Zeitpunkt, wenn das zentrale O-Atom um u_0 nach oben ausgelenkt ist, dass sämtliche nächste Nachbarn gerade um $\frac{1}{2}u_0$ nach unten ausgelenkt sind. Die 6 übernächsten Nachbarn ($4,687 \text{ \AA}$, Atome B in Abb. 6.13) schwingen dagegen wieder alle in Phase zum Zentralatom, während für die 6 drittnächsten Nachbarn ($5,412 \text{ \AA}$, Atome C in Abb. 6.13) das gleiche gilt wie für die nächsten Nachbarn.

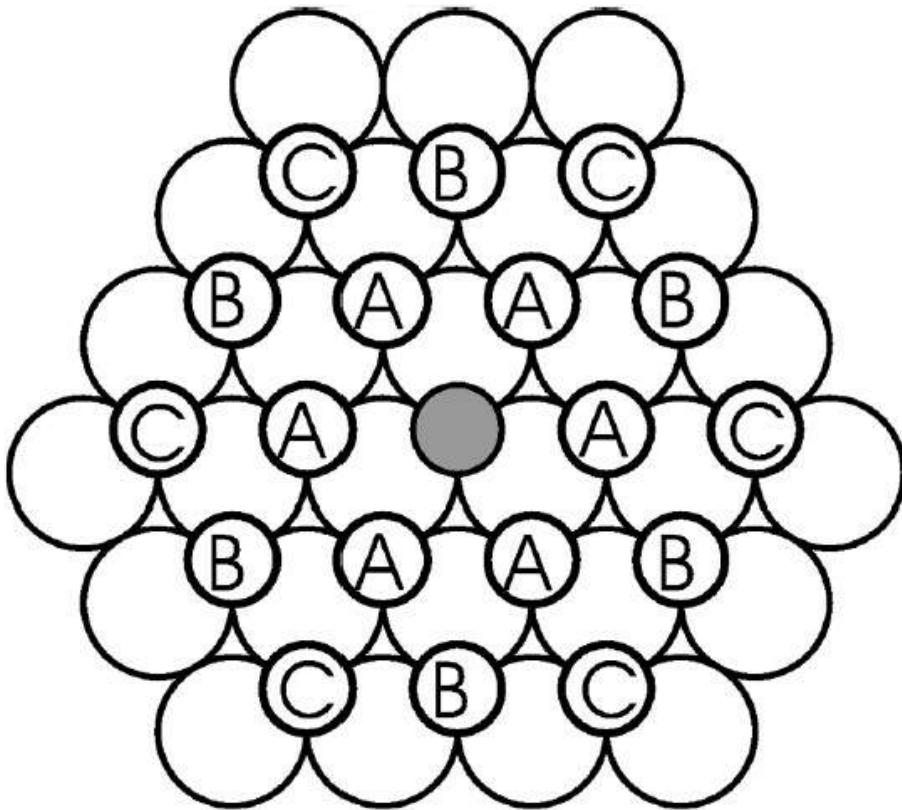


Abbildung 6.13: Darstellung der verschiedenen Nachbaratome innerhalb einer 1×1 -Adsorbatschicht auf einem hexagonalen Substrat: A = nächste Nachbarn (Abstand r_0), B = übernächste Nachbarn ($\sqrt{3} \cdot r_0$), C = drittnächste Nachbarn ($2 \cdot r_0$).

Am \bar{M} -Punkt schwingen von den 6 nächsten Nachbarn 2 in Phase und 4 um 180° phasenverschoben zum Zentralatom (vgl. Abb. 6.14). Das gleiche gilt für die 6 übernächsten Nachbarn. Dagegen schwingen alle 6 drittnächsten Nachbarn in Phase zum Zentralatom.

Tabelle 6.3 fasst diese Überlegungen zusammen. Neben dem Abstand der nächsten, übernächsten, dritt- und viertnächsten Nachbarn wird die Summe der Phasenfaktoren für die jeweiligen Nachbarn angegeben. Aus dem Abstand errechnet

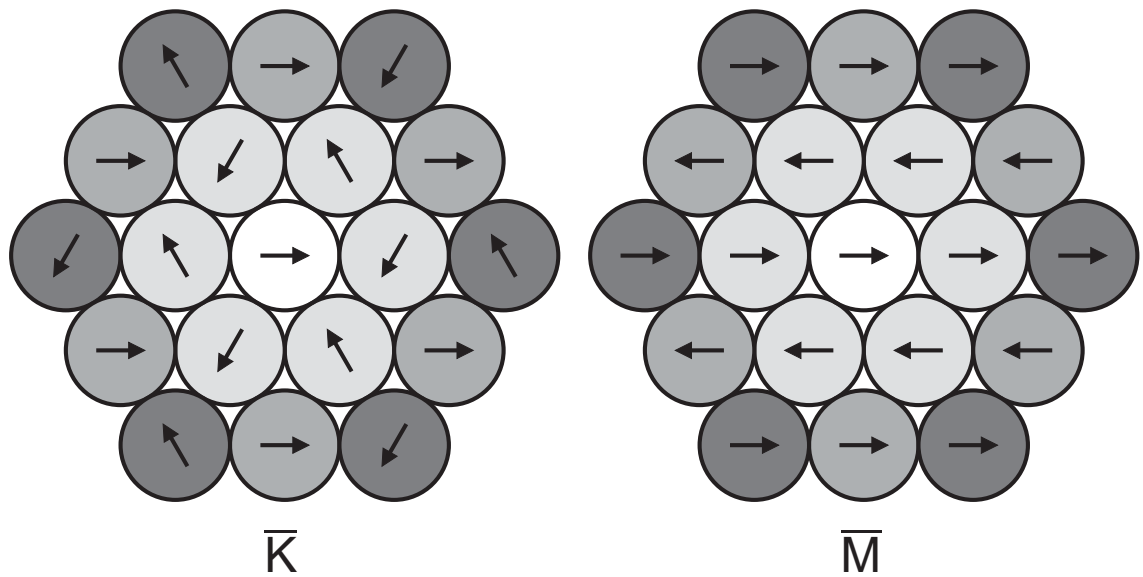


Abbildung 6.14: Die Pfeile geben die relative Phasenbeziehung benachbarter Atome bei Schwingung am \bar{K} - und \bar{M} -Punkt auf einer hexagonalen Oberfläche an. Ein Pfeil nach rechts bedeutet z.B. Phasenwinkel 0° , d.h. Nulldurchgang bei der Auslenkung des Atoms. Der Abstand vom zentralen Atom wird durch den unterschiedlichen Grauton angegeben. Es sind die 6 nächsten Nachbarn, die 6 übernächsten Nachbarn und die 6 drittnächsten Nachbarn gezeichnet.

sich das Dipol-Dipol-Wechselwirkungspotential ($= 1/r^3$). Das Produkt aus Phasenfaktor und Wechselwirkungspotential ergibt den Beitrag zur Dipolsumme (vgl. Gleichung 6.2) für alle Nachbarn im jeweiligen Abstand. Vor allem die drittnächsten Nachbarn liefern einen deutlich unterschiedlichen Beitrag zum Wert am \bar{K} - und \bar{M} -Punkt. Auf Grund des Phasenfaktors von -3 ergibt die Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn am \bar{K} -Punkt eine Rotverschiebung, während sie am \bar{M} -Punkt mit einem Phasenfaktor von 6 zu einer Frequenzerhöhung beitragen. Dies gilt ebenso für den $\bar{\Gamma}$ -Punkt, wobei hier die Blauverschiebung durch die Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn geringer ausfällt wegen dem größeren Wert für die Dipolsumme bei $k_{\parallel} = 0$, die auch im Nenner von Gleichung 6.1 auftritt.

Auf Grund dieser Betrachtungen wurde im Modell der Dipol-Dipol-Kopplung die Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn - dies entspricht den Atomen der $O(2 \times 2)$ -Struktur - ungefähr um einen Faktor 3 von $6,3$ auf $20,0 \text{ \AA}^{-3}$ erhöht. Die Stärke der Wechselwirkung mit allen anderen Nachbarn wurde unverändert gelassen. Die so berechnete Dispersion ist als grau gestrichelte Kurve in Abb. 6.12 eingezeichnet. Dazu wurden die Parameter der dDDWW angepasst (s. Diskussion oben): Die Dipolsumme verschwindet auf Grund der zusätzlichen Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn nun bei $k_{\parallel} \approx 0,73 \text{ \AA}^{-1}$. Die Singleton-Frequenz

Nachbar	1	2	3	4	∞
Abstand [\AA]	2,706	4,687	5,412	7,159	
Phasenfaktoren					
$\bar{\Gamma}$	6	6	6	12	
\bar{K}	-3	6	-3	-6	
\bar{M}	-2	-2	6	-4	
Wechselwirkung und Frequenz					
dDDWW $1/r^3$ [10^{-3}\AA^{-3}]	50,5	9,7	6,3	2,7	
$\omega_{\bar{\Gamma}}$ [cm^{-1}]	644	649	652	655	662
$\omega_{\bar{K}}$ [cm^{-1}]	547	571	564	557	562
$\omega_{\bar{M}}$ [cm^{-1}]	568	561	575	571	571
(2x2)-WW [10^{-3}\AA^{-3}]	50,5	9,7	20,0	2,7	
$\omega_{\bar{\Gamma}}$ [cm^{-1}]	642	646	653	655	660
$\omega_{\bar{K}}$ [cm^{-1}]	565	584	564	558	562
$\omega_{\bar{M}}$ [cm^{-1}]	581	575	605	603	603

Tabelle 6.3: Gewicht des Beitrags der Nachbarn zur dDDWW: Für die nächsten, übernächsten, dritt- und viertnächsten Nachbarn wird der Abstand angegeben. Der Phasenfaktor berechnet sich aus dem Produkt von Anzahl der Nachbarn mit gegebenem Abstand und deren relativer Phase bezüglich des Ursprungs. (Da bei $\bar{\Gamma}$ alle Atome die relative Phase 1 besitzen, gibt der Wert für $\bar{\Gamma}$ direkt die Anzahl der jeweiligen Nachbarn an.) Bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird der Wert von $1/r^3$ für jeden einzelnen Nachbarn angegeben. Die aufgeführten Frequenzen errechnen sich dadurch, dass man alle Nachbarn bis zum gegebenen Abstand berücksichtigt, d.h. in der ersten Spalte wurden nur die nächsten Nachbarn berücksichtigt, in der zweiten die nächsten und übernächsten, usw. Bei Betrachtung einer verstärkten Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn ((2x2)-WW) wurde für die Nachbarn im Abstand 5,412 \AA der Wechselwirkungsbeitrag zur Dipolsumme auf $20,0 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-3}$ gesetzt.

wurde entsprechend auf 605 cm^{-1} angepasst. Die vibronische Polarisierbarkeit α_v wurde auf $0,63 \text{ \AA}^3$ ($\hat{=} q \approx 0,14 e$) verringert, um die Dispersionsbreite beschreiben zu können. Die elektronische Polarisierbarkeit wurde hingegen unverändert gelassen. Es ergibt sich dadurch ein berechneter Dispersionsverlauf, der über den kompletten Bereich relativ gut mit den experimentellen Werten übereinstimmt. Allerdings lässt sich keine Aussage über die Ursache der zusätzlichen Wechselwirkung treffen. Da diese Beschreibung bis auf die Stärke der Wechselwirkung mit den Nachbarn in den 2x2-Plätzen dem Modell der Dipol-Dipol-Kopplung folgt, würde sich ergeben, dass gleichphasiges Schwingen mit den drittnächsten Nachbarn eine zusätzliche rückstellende Kraft hervorruft, während gegenphasiges Schwingen die rückstellende Kraft vermindert.

Durch theoretische Untersuchungen zur Dynamik der O(1x1)-Ru(001)-Schicht von Heid und Bohnen werden diese Aussagen unterstützt. Sie fanden eine zusätzliche Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn, die die Kraftkonstanten der Dipol-Dipol-Kopplung verstärkt. Für die übernächsten Nachbarn fanden sie hingegen ein Wechselwirkung, die die Kraftkonstanten der dDDWW vermindert. Die zusätzliche Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn ist dabei deutlich stärker als mit den übernächsten Nachbarn [77].

Bei den Untersuchungen von Heid und Bohnen handelt es sich um „first principle“ Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie in Verbindung mit einer Störungsrechnung [76]. Die Ergebnisse sind zusammen mit den experimentellen Daten in Abb. 6.15 dargestellt. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. In der Theorie liegen lediglich die Werte für die Adsorbatmoden insgesamt etwas höher als im Experiment, sie geben jedoch exakt den Verlauf wieder.

Aus den Rechnungen kann der Schwingungscharakter der Moden bestimmt werden. Wie Abb. 6.16 zeigt, liegt das Hauptgewicht der Auslenkung zu fast 90 % in der O-Schicht. Nur ca. 10 % sind in der 1. Ru-Lage lokalisiert. Zwischen $\bar{\Gamma}$ und \bar{K} besitzen alle drei Moden einen relativ eindeutigen Charakter. Bei Mode (1) schwingen die O-Atome in vertikaler Richtung - es handelt sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen um die T_z -Mode. Der mittlere Zweig (2) entspricht einer longitudinalen Auslenkung und der unterste (3) der scher-horizontal Mode. Am \bar{K} -Punkt besitzt die oberste Mode rein vertikalen Charakter, während die beiden planaren Moden mischen und je zur Hälfte longitudinalen und scher-horizontalen Charakter haben. Der Unterschied besteht darin, dass bei der höherenergetischen Mode die erste Ru-Lage vertikal schwingt, während sie bei der untersten Mode planar schwingt.

Zwischen \bar{K} und \bar{M} ergeben sich einige Veränderungen. Mode (3) zeigt nun fast

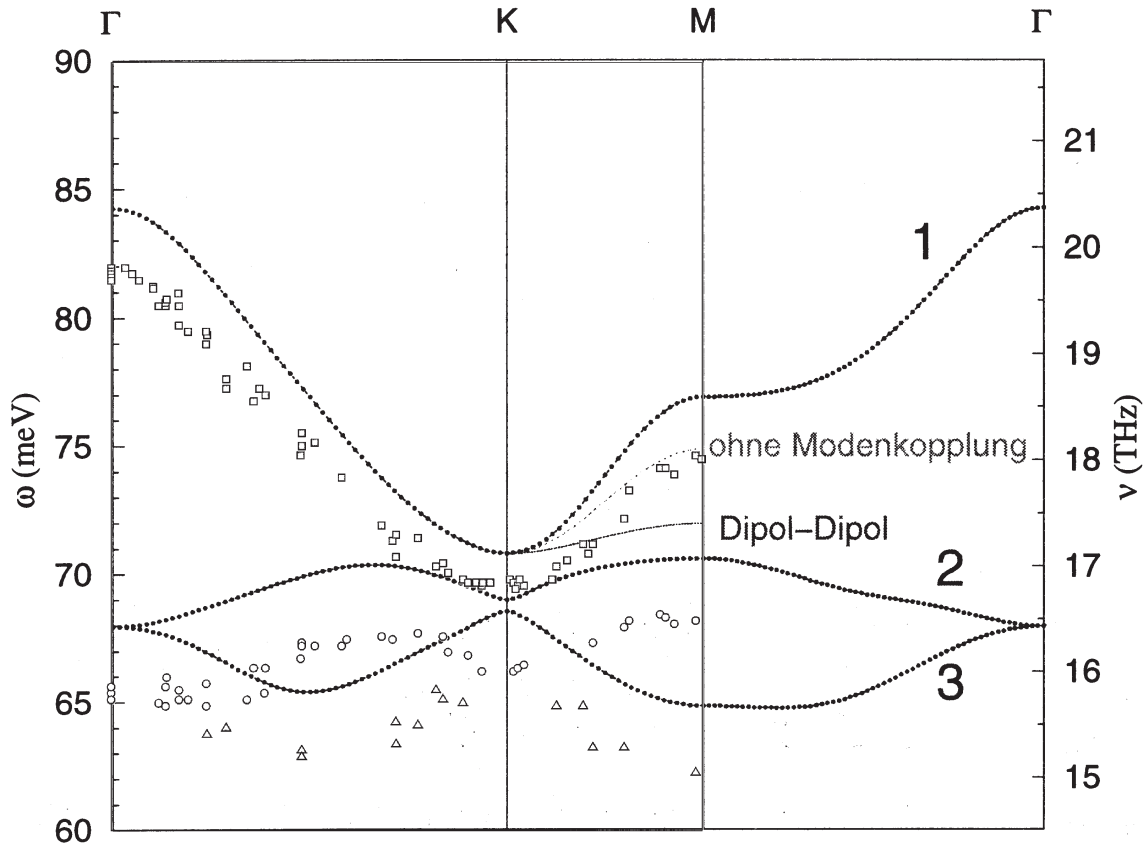


Abbildung 6.15: Vergleich von theoretischer und experimenteller Dispersion der Adsorbatmoden der O(1x1)-Ru(001)-Schicht: Die theoretischen Ergebnisse von R. Heid und K.-P. Bohnen [76] werden durch die kleinen, schwarzen Punkte dargestellt. Für die T_z -Mode (1) ist zusätzlich der Verlauf zwischen \bar{K} und \bar{M} bei reiner Dipol-Dipol-Wechselwirkung und ohne Kopplung an die planare Mode (2) angegeben. Mit (3) ist die zweite planare Mode gekennzeichnet. Die experimentellen Daten werden durch die offenen Symbole dargestellt.

rein longitudinalen Charakter. Die oberen beiden Moden koppeln miteinander, wobei die Kopplung von \bar{K} zu \bar{M} hin zunimmt und bei \bar{M} maximal ist. Der Charakter von Mode (1) besteht in diesem Fall zu ca. 2/3 aus einem vertikalen und zu 1/3 aus einem scher-horizontalen Anteil, während es sich bei Mode (2) genau umgekehrt verhält. Auf Grund dieser Modenkopplung stoßen sich die beiden oberen Moden ab. Rechnet man den Anteil der Modenkopplung heraus, so würde z. B. die Schwingungsenergie der Mode (1) am \bar{M} -Punkt um ca. 17 cm^{-1} (2,1 meV) tiefer liegen. Andererseits liegt jedoch der berechnete Wert mit Modenkopplung um ca. 40 cm^{-1} (5,0 meV) höher als bei reiner dDDWW zu erwarten wäre. Somit sind ungefähr 40 % der Abweichung der Schwingungsenergie am \bar{M} -Punkt vom dDD-Modell durch die Modenkopplung erklärbar.

Während Mode (1) auf Grund der Kopplung blauverschoben wird, wird Mode

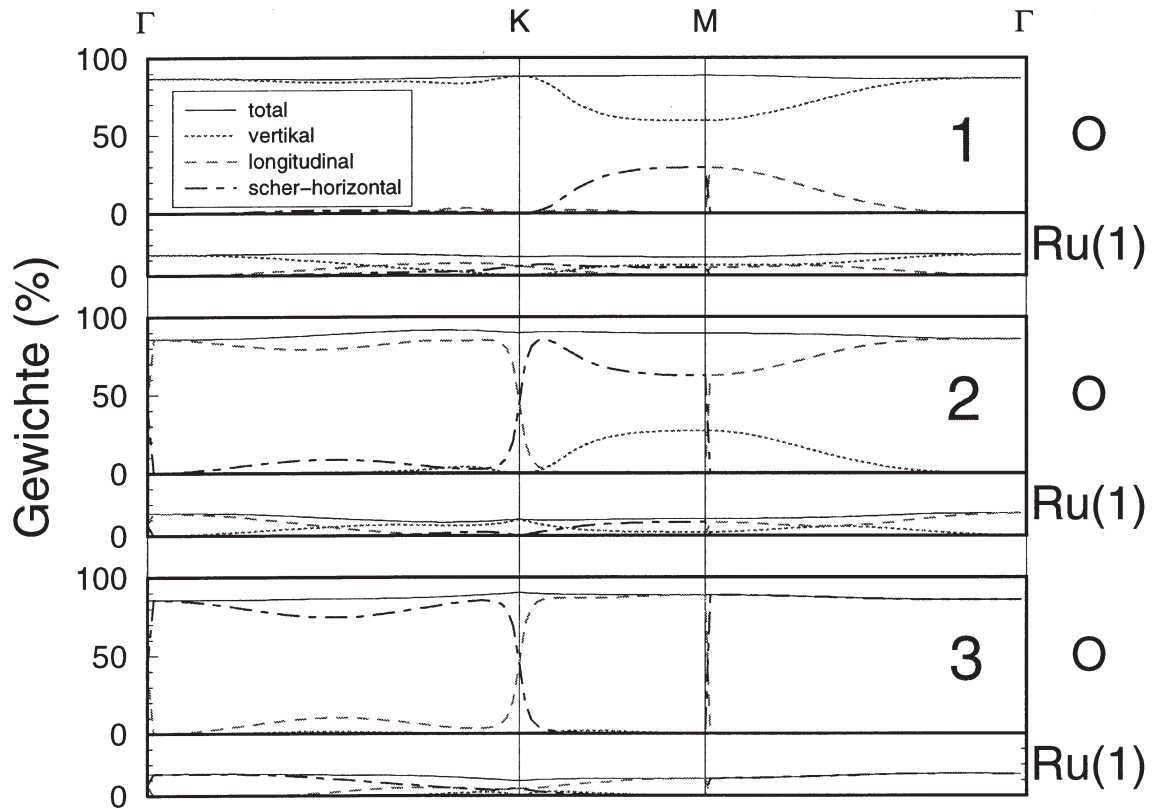


Abbildung 6.16: Schwingungscharakter der Adsorbatmoden der O(1x1)-Ru(001)-Schicht nach R. Heid und K.-P. Bohnen [76]: Für die Moden (1), (2) und (3) aus Abb. 6.15 wird die Polarisierung der Auslenkung der O-Schicht und der 1. Ru-Lage in Gewichtsprozent angegeben.

(2) um etwa denselben Betrag rotverschoben. D.h. sie würde ohne Modenkopplung einen höheren Wert bei \bar{M} zeigen.

6.3.4 O(2x2)-Ru(001)

Die O(2x2)-Überstruktur ist wie die O(1x1) durch eine hexagonale Brillouin-Zone gekennzeichnet. Da sich im realen Gitter die Abstände zwischen den O-Atomen verdoppelt haben, ist die O(2x2)-SBZ gegenüber der O(1x1)-SBZ um den Faktor 2 gestaucht (vgl. Abb. 6.10). Nachdem die Dispersion der O(1x1)-Schicht im Bereich großer Wellenlängen (= kleine k_{\parallel}) gut durch die dDDWW beschrieben wird, soll dieses Modell auch auf die weniger dicht gepackte O(2x2)-Struktur angewendet werden. Aus der Verdopplung des Adsorbatabstands ergibt sich dann eine Verringerung des Wechselwirkungspotentials und damit im einfachsten Fall auch der Dispersionsbreite um einen Faktor $1/2^3$, falls alle sonstigen Parameter unverändert bleiben (vgl. Abb. 6.17). Diese These soll im folgenden überprüft werden.

Einige Spektren bei 196 eV Primärenergie werden auf der linken Seite von Abb.

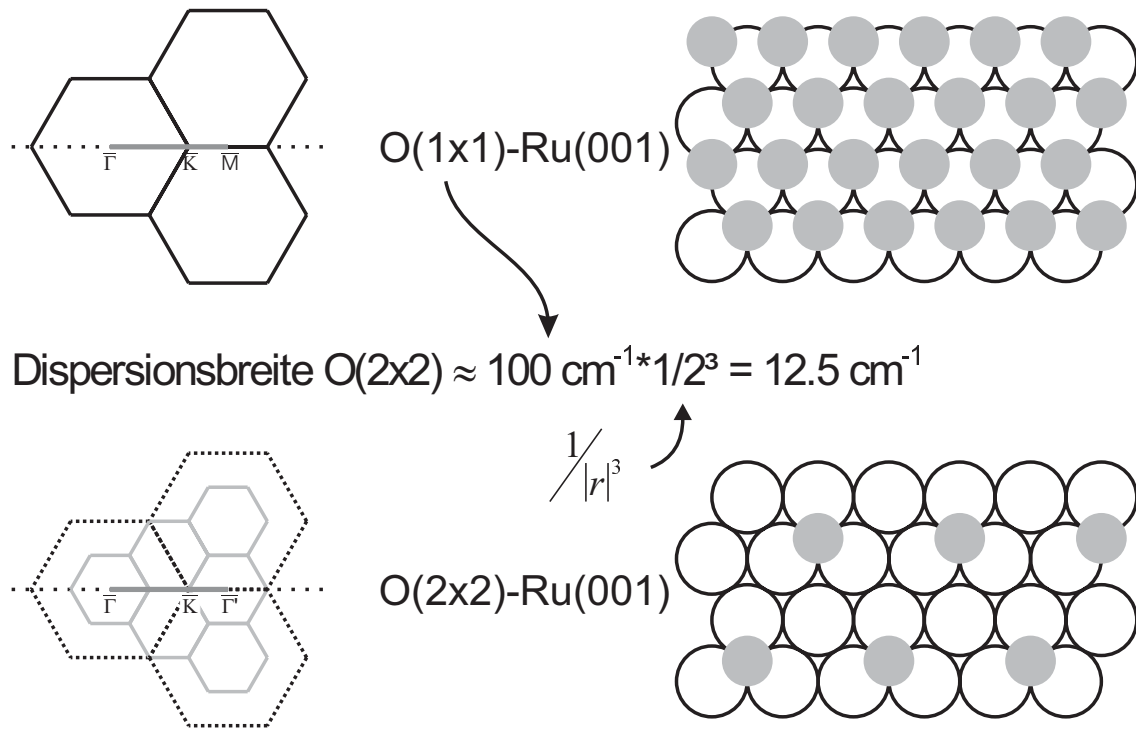


Abbildung 6.17: Einfache Skalierung der Dispersionsbreite an Hand des dDDWW-Modells beim Übergang von der dicht gepackten $O(1 \times 1)$ - zur $O(2 \times 2)$ - $\text{Ru}(001)$ -Struktur.

6.18 zeigt. Die k_{\parallel} -Werte sind jeweils neben den Spektren vermerkt. Auf der rechten Seite von Abb. 6.18 ist der Dispersionsverlauf der Adsorbatmoden dargestellt. Im Gegensatz zur $O(1 \times 1)$ -Schicht sind nur noch 2 Zweige erkennbar. Der obere Zweig gehört zur T_z -Mode und zeigt eine nur geringe Dispersion von ca. 18 cm^{-1} : von 526 cm^{-1} bei $\bar{\Gamma}$ auf 508 cm^{-1} bei \bar{K}' . Der untere Zweig um etwa 415 cm^{-1} beschreibt den Dispersionsverlauf der parallelen Moden. Diese zeigen jedoch kaum eine Abhängigkeit der Energie von k_{\parallel} . Auf Grund der verschwindenden Dispersion können die longitudinale und die scher-horizontale Mode für keinen k_{\parallel} -Wert entlang $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{\Gamma}'$ aufgelöst werden, obwohl eine Entartung der beiden Moden aus Symmetrieüberlegungen nur bei $\bar{\Gamma}$ bzw. $\bar{\Gamma}'$ und \bar{K} bzw. \bar{K}' erwartet wird. Der gemessene Wert schwankt nur geringfügig um 415 cm^{-1} .

Der dispersionslose Verlauf der planaren Moden in der (2×2) -Struktur lässt vermuten, dass hier außer der dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung kein weiterer k_{\parallel} -abhängiger Wechselwirkungsmechanismus existiert. Die dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung wirkt sich jedoch nur auf die T_z -Mode aus, da alle elektrischen Felder parallel zur Oberfläche durch die Bilddipole abgeschirmt werden. Die durchgezogene Linie in Abb. 6.18 zeigt den nach dDDWW berechneten Energieverlauf. Dabei wurden die Werte für die effektive Ladung q und die elektronische Polarisierbarkeit α_e von der $O(1 \times 1)$ -Struktur übernommen. Nur die Singleton-Frequenz wurde

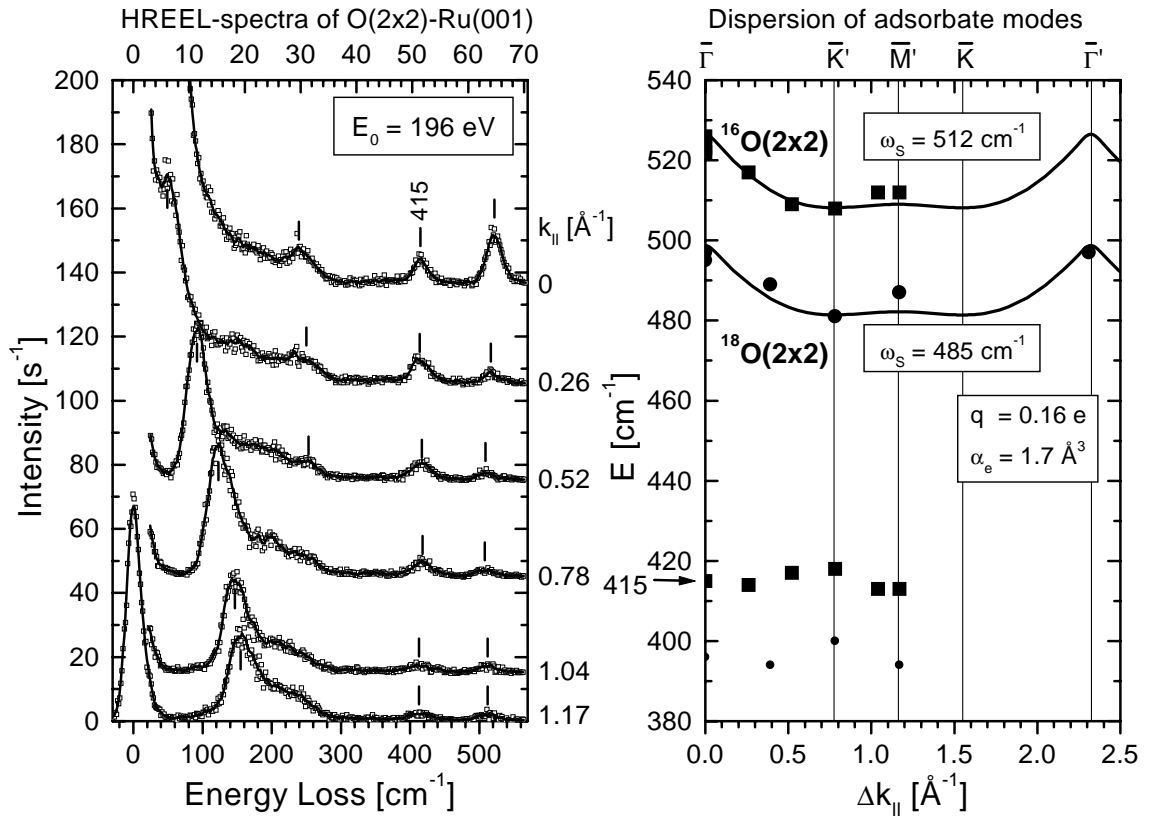


Abbildung 6.18: Die linke Seite zeigt einige HREEL-Spektren der O(2x2)-Ru(001)-Schicht bei 196 eV Primärenergie. Auf der rechten Seite ist die Dispersion der Adsorbatmoden dargestellt. Die Quadrate geben die experimentellen Werte für das Isotop ^{16}O an und die Kreise für ^{18}O . Die durchgezogenen Linien ergeben sich aus dem dDDWW-Modell: Dabei wurden für q und α_e die Werte der O(1x1)-Schicht verwendet und nur ω_S angepasst.

angepasst und beträgt in diesem Fall 512 cm^{-1} . Daraus ergibt sich über die Formel⁸ $q = \omega_S \sqrt{\mu \alpha_v}$ für die vibronische Polarisierbarkeit $\alpha_v = 0,99 \text{\AA}^3$. Trotz der einfachen Näherung, dass q und α_e bedeckungsunabhängig sind, wird die Dispersion gut beschrieben. Allerdings sind im Vergleich zur O(1x1)-Schicht deutlich weniger experimentelle Datenpunkte vorhanden. Im Gegensatz zur einfachen Skalierung in Abb. 6.17 beträgt die tatsächliche Dispersionsbreite des dDDWW-Modells 18 cm^{-1} , ebenso wie bei den experimentellen Daten. Die Abschätzung in Abb. 6.17 gibt eigentlich nur die Veränderung der Wechselwirkung mit den jeweiligen Nachbar-Oszillatoren an. Beim Übergang von der O(1x1)- zur O(2x2)-Struktur wurde die gleiche effektive Ladung angenommen, woraus sich eine Vergrößerung von α_v und damit eine um 3 cm^{-1} breitere Dispersion als nach der einfachen Abschätzung ergibt. Zudem wird das Dipolfeld durch die elektronische Polarisierbarkeit abgeschirmt, was durch

⁸Zur Berechnung der reduzierten Masse siehe Abschnitt 6.3.6.

den Nenner in Gleichung 6.1 bzw. 6.14 beschrieben wird. Die kleinere Dipolsumme führt somit ebenfalls zu einer größeren Dispersion der O(2x2)-Schicht als durch die einfache Abschätzung in Abb. 6.17 angenommen.

Die kleineren runden Symbole in Abb. 6.18 geben die experimentellen Daten bei Verwendung des Isotops ^{18}O wieder. Die Unterschiede zu den Messungen mit ^{16}O entsprechen genau der veränderten Masse des Adsorbats.

6.3.5 O(2x1)-Ru(001)

Bei der O(2x1)-Ru(001)-Schicht existieren 3 um 120° gegeneinander gedrehte Domänen für die Adsorbatstruktur. Eine Messung der Dispersion entlang der $\overline{\Gamma\text{K}\overline{\text{M}}}$ -Richtung der Substrat-SBZ entspricht unterschiedlichen Richtungen in den Adsorbat-SBZ der 3 Domänen wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben. Aus diesem Grund können sich in den HREEL-Spektren mehr als 3 Peaks ergeben.

Abb. 6.19 zeigt mehrere Messungen bei Primärenergien von 196 und 250 eV. Die k_{\parallel} -Werte sind neben den jeweiligen Spektren angegeben. Der Verlauf der Dispersion wird auf der rechten Seite von Abb. 6.19 gezeigt. Es können 4 Zweige unterschieden werden. 2 davon starten bei einer Energie von 582 cm^{-1} am $\overline{\Gamma}$ -Punkt, was der T_z -Mode entspricht. Der Verlauf für größere k_{\parallel} hängt jedoch von der Domänenorientierung ab. Die vollen Symbole geben den Verlauf für die x-Domäne wieder. Diese zeigt einen symmetrischen Verlauf zwischen $\overline{\Gamma}$ und $\overline{\Gamma}' = \overline{\text{M}}$ mit einem Minimum von ca. 515 cm^{-1} bei $\overline{\text{X}}$ (Zonenrand der „x-Domäne“). Für die beiden anderen Domänen nimmt die Energie mit steigendem k_{\parallel} monoton ab bis zum $\overline{\text{M}}$ -Punkt der Substrat-SBZ. Dies wird durch die offenen Symbole wiedergegeben. Für beide Zweige gilt: Die quadratischen Symbole zeigen das Verhalten für eine Messung exakt entlang von $\overline{\Gamma\text{K}\overline{\text{M}}}$ der Substrat-SBZ. Die kreisförmigen Symbole zeigen dagegen das Verhalten für den Fall, dass die Messrichtung um ca. 4° von $\overline{\Gamma\text{K}\overline{\text{M}}}$ abweicht. D. h. in diesem Fall erreicht man nicht exakt den $\overline{\Gamma}'$ -Punkt für die x-Domäne, sondern läuft ungefähr im Abstand $0,16\text{ \AA}^{-1}$ daran vorbei.

Entsprechend den experimentellen Gegebenheiten wurde das dDDWW-Modell für die unterschiedlichen Domänen berechnet. Auch hier stimmt der Verlauf mit den gemessenen Werten sehr gut überein. Dabei wurden für q und α_e wiederum die Werte der (1x1)-Struktur verwendet. Für die Singleton-Frequenz der (2x1)-Schicht ergibt sich ein Wert von 545 cm^{-1} ($\Rightarrow \alpha_v = 0,89\text{ \AA}^3$). Berechnet man die Dispersion durch die dynamische Dipol-Dipol-Wechselwirkung für einen um 4° gedrehten Kristall, so stimmt das erhaltene Ergebnis sehr gut mit den runden Symbolen in Abb. 6.19 überein.

Ausgehend von der dDDWW sollte die Dispersion der T_z -Mode am Zonenrand quasi-eindimensionales Verhalten zeigen (s. Kapitel 6.2). D.h. es sollte sich kein

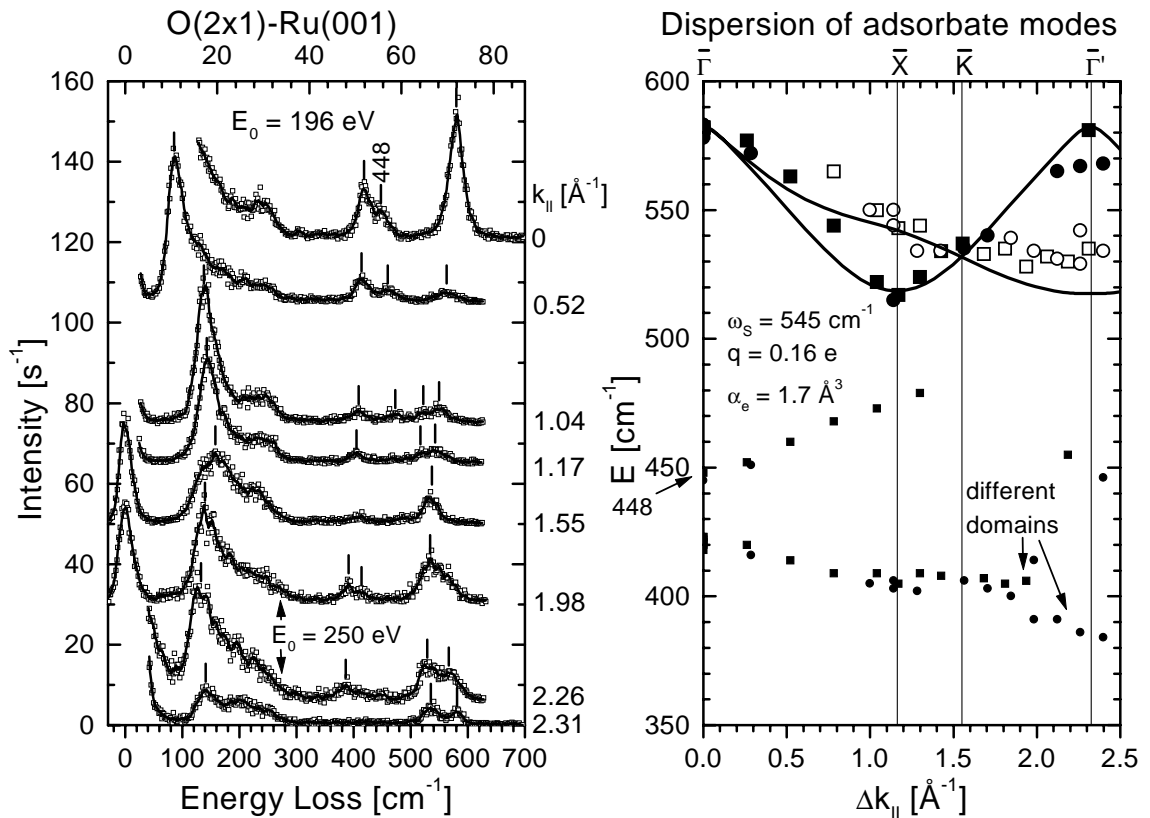


Abbildung 6.19: Dispersion der Adsorbatmoden der O(2x1)-Ru(001). Die Zweige beschreiben den Verlauf der T_z -, T_x - und T_y -Mode (von oben nach unten). Die durchgezogene Linie wurde mit Hilfe des dDDWW-Modells berechnet (Parameter s. Grafik). Auf der linken Seite sind einige HREEL-Spektren mit Primärenergien von 196 bzw. 250 eV gezeigt.

Unterschied zwischen \bar{X} und Eckpunkt \bar{E} der Adsorbat-SBZ ergeben (vgl. Werte für die beiden durchgezogenen Linien bei $k_{||} = 1,16$ und $2,32 \text{ \AA}^{-1}$ in Abb. 6.19). Allerdings misst man für die gedrehten Domänen bei $k_{||} = 2,32 \text{ \AA}^{-1}$ ($= \bar{E}$) einen deutlich höheren Wert für die T_z -Mode ($\approx 530 \text{ cm}^{-1}$) als für die x-Domäne am \bar{X} -Punkt ($\approx 517 \text{ cm}^{-1}$). Dazu sei nochmals auf die Diskussion bei der O(1x1)-Schicht über eine anisotrope Wechselwirkung der O-Atome verwiesen. Danach ist vor allem die Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn stärker als bei dDDWW. Sowohl bei der O(1x1)- als auch bei der O(2x1)-Struktur gibt es 6 drittnächste Nachbarn.⁹ Am \bar{X} -Punkt schwingen die 2 drittnächsten Nachbarn entlang der Kette in Phase zum Ursprung, aber die 4 restlichen drittnächsten Nachbarn schwingen gegenphasig (vgl. Abb. 6.8). Dies ergibt Netto einen relativ kleinen Effekt bei dem die Wechselwirkung mit letzteren 4 Atomen überwiegt und zu einem Aufweichen

⁹In der O(2x1)-Struktur gibt es nur 2 nächste Nachbarn (= direkte Nachbarn entlang der Kette) und 2 übernächste Nachbarn (= direkte Nachbarn in den benachbarten Reihen).

der Schwingung führt, d. h. die Frequenz wird rotverschoben.

Am Eckpunkt \bar{E} schwingen andererseits alle 6 drittnächsten Nachbarn gleichphasig zum Ursprung. Somit sollte dies zu einer relativ starken Blauverschiebung der Frequenz führen. Nach Abb. 6.19 wird am \bar{E} -Punkt ($k_{\parallel} = 2,32 \text{ \AA}^{-1}$ für gedrehte Domäne) experimentell tatsächlich eine um ca. 15 cm^{-1} höhere Energie gemessen als nach dDDWW berechnet. Dies ist erstens ein weiteres Indiz für eine zusätzliche Wechselwirkung mit den drittnächsten Nachbarn. Zweitens deutet diese qualitative Argumentation darauf hin, dass diese zusätzliche Wechselwirkung bei O(2x1) und O(1x1) die gleiche ist.

Die T_x -Mode zeigt eine deutliche aufwärts-Dispersion mit zunehmendem k_{\parallel} um ca. 30 cm^{-1} zwischen $\bar{\Gamma}$ und \bar{X} . Das Signal dieser Mode ist relativ schwach. Der Verlauf für die unterschiedlichen Domänen konnte nicht aufgelöst werden, d.h. die experimentellen Daten stellen sozusagen den Mittelwert der drei Domänen dar.

Bei der T_y -Mode ergibt sich eine abwärts-Dispersion um über 20 cm^{-1} zwischen $\bar{\Gamma}$ und \bar{X} . Auch für diese Mode konnte der Verlauf für die verschiedenen Domänen nicht aufgelöst werden.

Bei der T_x -Mode schwingen die Sauerstoffatome in Richtung der Reihen, d.h. direkt benachbarte O-Atome schwingen aufeinander zu. Diese Mode ist somit der parallelen Mode der (1x1)-Schicht vergleichbar, die auch eine aufwärts-Dispersion zeigt. Bei der T_y -Mode schwingen die O-Atome senkrecht zu den (2x1)-Reihen und sie entspricht damit der scher-horizontalen Mode der O(1x1)-Schicht. Sowohl in der O(2x1)- als auch in der O(1x1)-Schicht ergibt sich qualitativ die gleiche Dispersion für beide Moden. Man beachte allerdings, dass in der O(1x1)-Struktur die parallele und scher-horizontale Mode vermischen (vgl. Abb. 6.16), während dies für die T_x - und T_y -Mode in der O(2x1)-Struktur aus Symmetriegründen nicht erlaubt ist.¹⁰

6.3.6 Intensitäten

Die Parameter q und α_e der dynamischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung gehen auch in das Verhältnis von Verlust-Intensität (inelastischer Peak) zur Intensität des elastischen Peaks ein. Nach Ibach und Mills [4] ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{I_{inel}}{I_{el}} \propto \frac{q^2}{\mu\omega_l} \frac{n_s}{(1 + \alpha_e \sum k_{\parallel})^2} = \frac{\omega_S^2}{\omega_l} \frac{n_s \alpha_v}{(1 + \alpha_e \sum k_{\parallel})^2} \quad (6.15)$$

Dabei bedeuten μ die reduzierte Masse, q die effektive Ladung, n_s die Oberflächenkonzentration, d. h. die Bedeckung, ω_l die gemessene Verlustfrequenz und ω_S die ungestörte Frequenz (=Singleton-Frequenz) oder Frequenz für niedrige Bedeckung. $\sum k_{\parallel}$ gibt die Gittersumme der Schicht an (vgl. Kapitel 6.1.1). In Gleichung 6.15

¹⁰Die T_y -Mode ist symmetrisch bezüglich der C_S -Spiegelebene und die T_x -Mode antisymmetrisch.

gehen somit die gleichen Größen ein, die auch die dDDWW beschreiben (vgl. Glch. 6.1 bzw. 6.14), wobei sich jedoch eine stärkere Abhängigkeit von α_e ergibt. Da die Dispersion der T_z -Mode in der O(2x2)-, O(2x1)- und O(1x1)-Schicht sehr gut mit dDDWW beschrieben wurde, soll im folgenden überprüft werden, ob auch die Intensitäten mit den verwendeten Parametern erklärt werden können.

Für die dDDWW wurde in Kapitel 6.3.3 bereits diskutiert, dass sich α_v bzw. q aus der Steigung der Dispersion bei ω_S ergibt. Die komplette Dispersionsbreite hängt linear von q^2 ab. Der Dispersionsverlauf aller drei betrachteten Sauerstoffschichten ließ sich mit $q = 0,16 e$ beschreiben. Der Einfluss von α_e auf den Verlauf der Dispersion ist dagegen deutlich geringer. Die Dispersionsbreite hängt nur wenig von α_e ab, da z.B. für größeres α_e sowohl Maximum als auch Minimum der Dispersion zu niedrigeren Werten verschoben. Abbildung 6.20 zeigt die Veränderung der berechneten Dispersion für die O(1x1)-Struktur bei Variation der Parameter q und α_e . Bei Erhöhung von q^2 um 10 % nimmt die Dispersionsbreite um 20 % zu, da sich das Minimum erniedrigt und das Maximum erhöht. Will man bei $\bar{\Gamma}$ dieselbe Zunahme der Frequenz durch Veränderung der elektronischen Polarisierbarkeit erreichen, so müsste man α_e um ca. 40 % erniedrigen. In diesem Fall erhöht sich allerdings auch der Wert des Minimums bei \bar{K} , so dass die komplette Dispersionsbreite nur geringfügig zunimmt.

Vergleicht man die Ergebnisse aus Abbildung 6.20 mit den experimentellen Daten, so liegt der Fehler bei der Bestimmung von q^2 bzw. α_v aus der Dispersion deutlich unter 10 %. Für α_e muss man hingegen eine Ungenauigkeit von ca. 20 % annehmen. Deshalb wird versucht, über einen Vergleich der Verlust-Intensitäten der geordneten Sauerstoffschichten eine zusätzliche Bestimmung von α_e vorzunehmen.

Die direkte Proportionalität in Gleichung 6.15 ergibt, dass eine Veränderung von q^2 um 10 % ebenso eine 10 %-ige Änderung des Intensitätsverhältnisses zur Folge hat. Die Dispersionsbreite würde sich hingegen um 20 % ändern, da die Dipolsumme im Zähler von Gleichung 6.1 positive und negative Werte annehmen kann. Auf der rechten Seite von Abbildung 6.20 ist das Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von α_e für die 4 geordneten O-Schichten auf Ru(001) aufgetragen. Die Intensität nimmt mit zunehmendem α_e für alle Schichten ab, jedoch um so steiler, je dichter gepackt die Schicht ist. Man erkennt daraus, dass bei der O(1x1)-Schicht eine Abweichung von α_e um 10 % (von $1,7 \text{ \AA}^3$) eine Änderung des Intensitätsverhältnisses um ebenfalls ca. 10 % ergibt. Bei der O(1x1)-Schicht wirken sich also Änderungen der vibronischen und elektronischen Polarisierbarkeit in ungefähr gleichem Maß auf das Intensitätsverhältnis aus, während die Dispersionsbreite bzw. Dipolverschiebung¹¹

¹¹Die Dipolverschiebung ist der Unterschied zwischen der Frequenz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und der Singletonfrequenz. Sie hängt etwa 4 mal stärker von α_v als von α_e ab (s. o.).

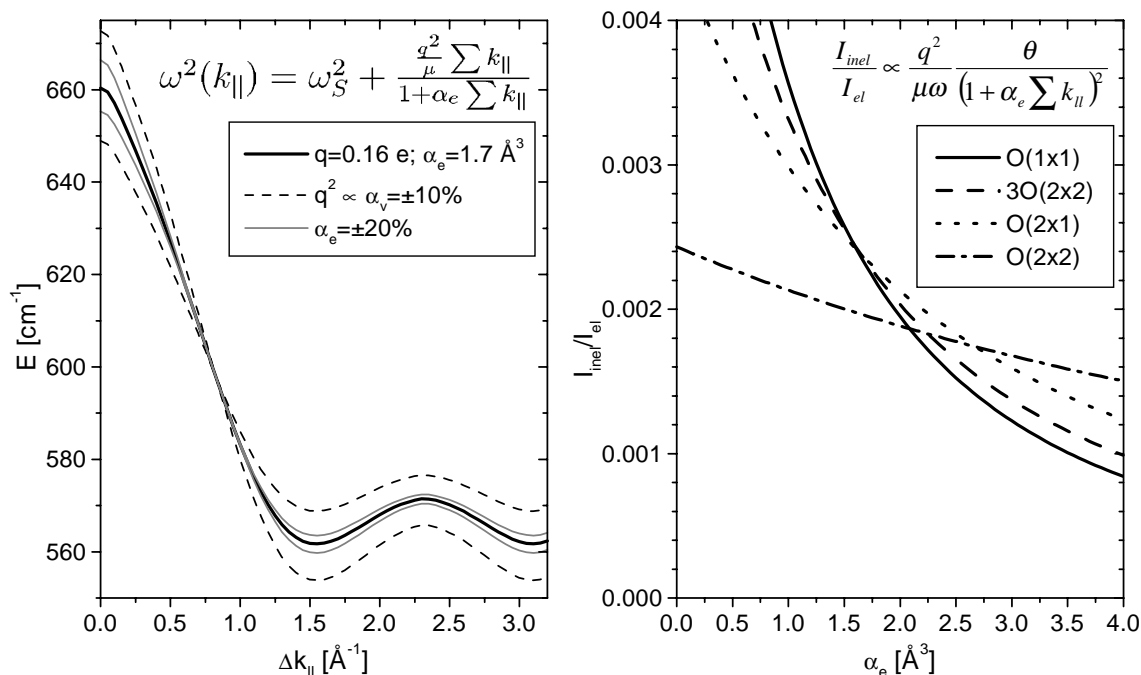


Abbildung 6.20: Vergleich der Auswirkungen von vibronischer und elektronischer Polarisierbarkeit auf die Dispersion bzw. die Verlustintensität nach Gleichung 6.1 bzw. 6.15.

deutlich stärker von α_v als von α_e abhängt. Bei den Sauerstoffschichten mit niedrigerer Bedeckung ist die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von α_e auf Grund der kleineren Dipolsumme geringer.

Die zur Berechnung der Kurven in Abbildung 6.20 verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Die reduzierte Masse μ wurde für ein Sauerstoffatom plus direkte Ru-Nachbaratome berechnet. Bei der O(1x1)-Schicht hat man ein Sauerstoffatom pro Ru-Atom, bei der 3O(2x2) 3 O- pro 4 Ru- und bei der O(2x1) 1 O- pro 2 Ru-Atome. Bei der O(2x2)-Schicht ergibt sich zwar ein O-Adsorbatatom pro 4 Ru-Atome in der 1. Lage, aber man hat nur 3 Ru-Atome als nächste Nachbarn, so dass die reduzierte Masse mit 1 O-Atom pro 3 Ru-Atome berechnet wurde. ($m_O = 16$ a.u. und $m_{Ru} = 101$ a.u.).

Die oberste Zeile in Tabelle 6.4 gibt die gemessenen Intensitätsverhältnisse von T_z -Mode zu elastischem Peak für die Spektren aus Abb. 6.9 an. Bei der O(2x2)- und 3O(2x2)-Schicht erhält man in etwa den gleichen Wert. Aus Abbildung 6.20 entnimmt man, dass dies ungefähr für $\alpha_e = 2,2$ \AA^3 der Fall ist. Die Proportionalitätskonstante in Gleichung 6.15 wurde deshalb so gewählt, dass für dieses α_e der experimentell ermittelte Wert von I_{inel}/I_{el} mit dem theoretisch berechneten übereinstimmt. Als Beispiel sind in Tabelle 6.4 die Werte von I_{inel}/I_{el} für alle 4 O-Schichten bei $\alpha_e = 1,7$ \AA^3 (Wert aus Dispersionsmessungen) und $\alpha_e = 2,2$ \AA^3 (O(2x2) = 3O(2x2)) angegeben.

Schicht	O(1x1)	3O(2x2)	O(2x1)	O(2x2)
$\frac{I_{inel}}{I_{el}} [\times 10^{-3}]$	1,36	1,87	3,60	1,84
$\Sigma(k_{\parallel} = 0) [\text{\AA}^{-3}]$	0,545	0,384	0,227	0,068
$\omega_l [\text{cm}^{-1}]$	660	640	582	526
$\mu [a.u.]$	13,8	14,3	14,8	15,2
theoretisches Verhältnis $I_{inel}/I_{el} [\times 10^{-3}]$ aus Abb. 6.20				
$\alpha_e = 1,7 \text{\AA}^3$	2,29	2,33	2,34	1,95
$\alpha_e = 2,2 \text{\AA}^3$	1,76	1,87	2,00	1,84

Tabelle 6.4: In der ersten Zeile wird das experimentell ermittelte Verhältnis von inelastischer zu elastischer Intensität für alle 4 geordneten Sauerstoffschichten auf Ru(001) angegeben. In der zweiten Zeile ist der Wert der Dipolsumme am $\bar{\Gamma}$ -Punkt aufgeführt (infraroter Grenzfall). ω_l gibt die Verlustfrequenz der T_z -Mode und μ die reduzierte Masse eines Sauerstoffatoms an. Im unteren Teil der Tabelle werden für spezielle α_e die Werte I_{inel}/I_{el} aufgeführt, die aus Abb. 6.20 entnommen wurden.

Die Intensitäten wurden auf verschiedene Weisen aus den experimentellen Spektren ermittelt, um systematische Fehler ausschließen zu können. Bei den Spektren ergeben sich unterschiedliche Halbwertsbreiten sowohl für den elastischen und Verlustpeak der verschiedenen Schichten als auch für verschiedene Messungen einer Schicht. Bei größerem Abstand vom Peakmaximum, d.h. bei geringen Zählraten, wird die Ermittlung der integralen Intensität unverhältnismäßig stark vom Rauschen beeinflusst. Deshalb wurde zur Bestimmung der Intensität ein definierter Bereich um den Peak gewählt: die linke Schranke des Intervalls lag um die doppelte Halbwertsbreite unterhalb der Position des Maximums und die obere Schranke um das 2,75-fache oberhalb. Insbesondere der elastische Peak zeigte nämlich eine leichte Asymmetrie mit erhöhter Intensität auf der Verlustseite. Die Intervallbreite wurde somit durch die Halbwertsbreite des elastischen Peaks auf das jeweilige Spektrum angepasst. Zur Bestimmung der Intensität des Verlustpeaks wurde die Intervallbreite gegenüber der Intensitätsbestimmung des elastischen Peaks unverändert gelassen. Anschließend wurde nach drei unterschiedlichen Methoden vorgegangen:

- Methode 1: Integrieren der Messkurve für den elastischen und inelastischen Peak innerhalb des festgelegten Intervalls.
- Methode 2: Anpassen einer asymmetrischen Voigtfunktion an die Messpunkte innerhalb des Intervalls. Dabei wurden der Asymmetrieparameter und das Verhältnis von Gauss- zu Lorentzanteil durch den elastischen Peak bestimmt und genauso für den Verlustpeak übernommen. Anschließend wurde das Integral unterhalb dieser gefitteten Kurve bestimmt.

- Methode 3: Fitten einer asymmetrischen Voigtfunktion wie bei Methode 2. Anschließend wird die Intensität aus dem Produkt von Höhe zu Halbwertsbreite der gefitteten Kurve bestimmt.

Nach Bilden des Verhältnisses von Verlustintensität zu Intensität des elastischen Peaks sind die Abweichungen zwischen den einzelnen Methoden relativ gering. Für die O(2x1)-Schicht ergibt sich z.B. $3,61 \cdot 10^{-3}$, $3,60 \cdot 10^{-3}$ und $3,77 \cdot 10^{-3}$ für die Auswertung nach Methode 1 bis 3. Lediglich für die O(2x2)-Schicht variieren die Werte etwas stärker mit $1,87 \cdot 10^{-3}$, $1,84 \cdot 10^{-3}$ bzw. $2,04 \cdot 10^{-3}$. Jedoch ergibt sich die gleiche Tendenz bei der Auswertung nach den unterschiedlichen Methoden - d. h. je nach angewandter Methode erhält man für alle Schichten systematisch etwas höhere oder niedrigere Werte.

Größere Unterschiede als durch die unterschiedlichen Methoden ergeben sich jedoch bei der Auswertung verschiedener Spektren der nominell gleichen Schicht. In Abb. 6.21 sind Werte für mehrere Messungen von O(2x2)-Schichten eingetragen. Für diese Schicht wird der größte Fehler erwartet, da die genaue Bedeckung von 0,25 Monolagen am schwierigsten zu präparieren ist. Daraus ergeben sich die Fehlerbalken für I_{inel}/I_{el} in Abb. 6.21. Bei der O(1x1)-Schicht wird ein etwas größerer Fehler als bei der O(2x1)- und 3O(2x2)-Schicht angenommen, da hierzu nur Spektren mit einer Auflösung von ca. 12 cm^{-1} (FWHM) vorliegen im Vergleich zu 8 cm^{-1} bei den anderen Schichten.

In Abbildung 6.21 werden die experimentell ermittelten Intensitäten der einzelnen Sauerstoffschichten gegenüber der Bedeckung dargestellt und mit Gleichung 6.15 verglichen. Die Intensitäten aus den HREEL-Spektren werden durch Ergebnisse aus Infrarotabsorptionsspektren von P. Jakob [110] bestätigt.¹² Die Peaks in den IRAS-Messungen liefern dabei Absorptionswerte für die einzelnen O-Schichten, die nur relativ zueinander verglichen werden können. Es zeigt sich jedoch in Abb. 6.21, dass der relative Verlauf der Intensitäten aus den HREELS und IRAS-Messungen übereinstimmt (bei entsprechender Normierung).¹³

In Abbildung 6.21 geben die offenen, schwarzen Quadrate, die mit einer durchgezogenen Linie verbunden sind, die Intensitäten für $q = 0,16 \text{ e}$ und $\alpha_e = 1,7 \text{ \AA}^3$ an, d.h. die Parameterwerte aus der O(1x1)-Dispersionskurve. Im Rahmen der Fehlergrenzen stimmen die daraus berechneten Intensitäten mit den gemessenen für die O(2x2)-, 3O(2x2)- und O(1x1)-Schicht überein. Für $\alpha_e = 2,2 \text{ \AA}^3$ (dunkelgraue, offe-

¹²Zur O(1x1)-Schicht liegen keine IRAS-Daten vor.

¹³In Kapitel 2.1.1 wurde beschrieben, dass das Intensitätsverhältnis in HREEL-Spektren von der Ordnung der Schicht abhängig ist, da sich dadurch die Intensität des elastischen Peaks verändert [4]. Die Übereinstimmung von HREELS- und IRAS-Ergebnissen bestätigt jedoch, dass die relativen Intensitäten der O-Schichten zueinander nicht durch eine zufällig erhöhte oder erniedrigte Ordnung der Schichten beeinflusst werden.

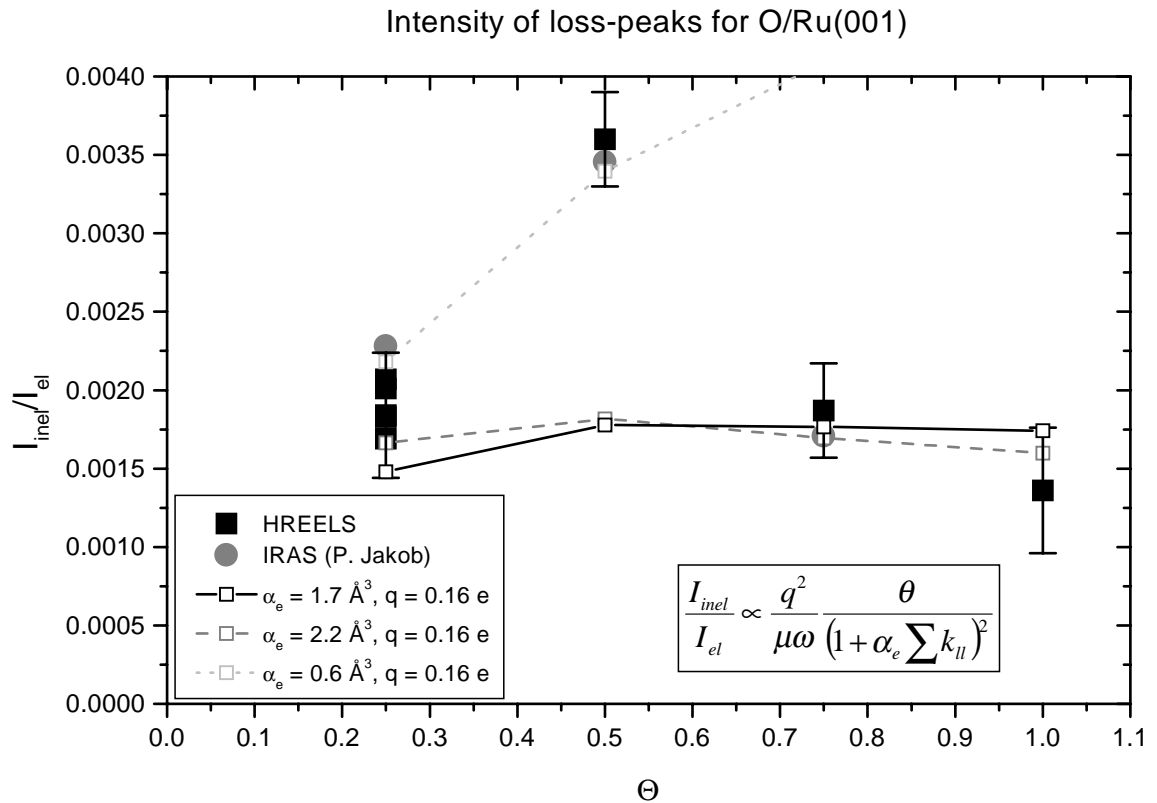


Abbildung 6.21: Vergleich der Verlustintensitäten für die verschiedenen O-Ru(001)-Schichten. Die quadratischen Symbole geben die aus den HREEL-Spektren ermittelten Werte an, die kreisförmigen Symbole die relative Absorption in Infrarot-Absorptions-Spektren [110]. Die mit Linien verbundenen offenen Symbole zeigen das Verhalten nach Gleichung 6.15 für verschiedene Werte von α_e .

ne Quadrate) ergibt sich eine etwas bessere Übereinstimmung für diese 3 Schichten, wobei insbesondere in diesem Fall die relative Abfolge den experimentellen Werten entspricht, d.h. $I(O(2x2)) \approx I(3O(2x2)) > I(O(1x1))$. Allerdings ergibt sich für die O(2x1)-Schicht experimentell ein deutlich höherer Wert als erwartet. Es existiert kein α_e -Wert mit dem die Intensität aller 4 Schichten beschrieben werden kann. Um z.B. die Intensität von O(2x2)- und O(2x1)-Schicht zu beschreiben, müsste ein sehr geringes α_e von ungefähr $0,6 \text{ \AA}^3$ angenommen werden. Dann würden sich für 3O(2x2) und O(1x1) theoretisch allerdings sehr viel höhere Werte ergeben als experimentell bestimmt wurden.

Bei O(2x2)-, 3O(2x2)- und O(1x1)-Schicht liegt eine C_{3V} -Symmetrie vor im Gegensatz zu C_S -Symmetrie bei O(2x1). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die erhöhte Intensität der O(2x1)-Schicht auf die Struktur, d.h. die verminderte Symmetrie zurückzuführen ist. Da T_z - und T_y -Mode die gleiche Symmetrie besitzen (totalsymmetrisch), können beide miteinander koppeln. Dabei würde die höherenergetische T_z -Mode Intensität von der niederenergetischen T_y -Mode gewinnen. Die

beobachtete Intensität würde dann nicht mehr Gleichung 6.15 gehorchen. Andererseits würde diese Kopplung auch die Dispersion verändern, die durch dDDWW sehr gut beschrieben wurde. Allerdings ist unklar ab welcher Kopplungsstärke der beiden Moden die Auswirkungen auf die Intensität bzw. Dispersion messbar werden.

Insgesamt ergibt sich aus den Intensitätsbetrachtungen folgendes: Die relativen Intensitäten von O(2x2)-, 3O(2x2)- und O(1x1)-Schicht lassen sich mit bedeckungsunabhängigen Werten für q (bzw. α_v) und α_e erklären. Verwendet man insbesondere die Parameterwerte aus den Dispensionsmessungen, so stimmen die berechneten Intensitäten innerhalb der Fehlergrenzen mit den gemessenen überein. Damit werden für die O(2x2)- und O(1x1)-Schicht die Ergebnisse der Dispensionsmessungen bestätigt. An der 3O(2x2)-Struktur wurden keine Dispensionsmessungen vorgenommen,¹⁴ jedoch deutet die Beschreibung der Intensität darauf hin, dass auch bei dieser Schicht die dDDWW eine entscheidende Rolle spielt. Mit $\omega_{\bar{\Gamma}} = 640 \text{ cm}^{-1}$ und Gleichung 6.14 ergibt sich dann $\omega_S(3O(2x2)) = 588 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensität der O(2x1)-Schicht ist ungefähr doppelt so hoch wie für die anderen Schichten. Dies ist möglicherweise auf die reduzierte Symmetrie zurückzuführen und es ist fraglich, ob Gleichung 6.15 bei dieser Schicht gültig ist.

6.3.7 Zusammenfassung O-Ru-Adsorbatmoden

Für alle untersuchten Schichten konnte die Dispersion der T_z -Mode mittels dDDWW beschrieben werden. Bei 3O(2x2) ist eine Untersuchung der Dispersion schwierig, da 3 O-Atome pro Einheitszelle vorliegen. Dies ergibt insgesamt 9 Adsorbatmoden. Nur am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zeichnen sich die totalsymmetrischen Moden gegenüber den anderen auf Grund ihrer Dipolaktivität und der damit verbundenen höheren Intensität aus (vgl. [47]).

Die Parameter der dDDWW wurden an Hand der dicht gepackten O(1x1)-Struktur bestimmt. Mit den gleichen Parametern konnte die Dispersion der O(2x2)- und O(2x1)-Struktur beschrieben werden. Einzig die Singleton-Frequenz ω_S musste angepasst werden. Die Betrachtung der Intensitäten bestätigte die Wahl der Parameterwerte. Es wird vermutet, dass sich die deutlich höhere Intensität in der O(2x1)-Struktur auf die unterschiedliche Symmetrie zurückführen lässt.

Eine Motivation für die Dispensionsmessungen bei den O-Schichten war, dass die Bindungsenergie mit zunehmender Bedeckung fällt, während die Frequenz der T_z -Mode zunimmt (vgl. Tab. 6.5 und Abb. 6.22). Für $\omega_{\bar{\Gamma}}$ (Frequenz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt) besteht ein Unterschied von 134 cm^{-1} zwischen O(2x2)- und O(1x1)-Schicht, jedoch

¹⁴Bei der 3O(2x2)-Struktur befinden sich 3 Sauerstoffatome in der Einheitszelle, woraus sich 9 verschiedene Adsorbatmoden ergeben. Eine Auflösung der einzelnen Moden und die Bestimmung von deren Dispersion scheint experimentell unmöglich.

ist dieser Wert deutlich durch die dDDWW beeinflusst (Dipolverschiebung). Durch diesen physikalischen Effekt wird somit die Schwingungsfrequenz, die sich aus der chemischen Bindung ergibt, verändert. Bei der Singleton-Frequenz ω_S entfällt hingegen der Einfluss der dDDWW, d.h. ω_S spiegelt besser die chemische Bindung wider als $\omega_{\bar{\Gamma}}$. Zwischen O(2x2) und O(1x1) ergibt sich nur noch ein Unterschied von 86 cm^{-1} für ω_S , d.h. nur noch rund 2/3 des Wertes für $\omega_{\bar{\Gamma}}$. Allerdings steigt auch für ω_S die Schwingungsfrequenz mit zunehmender Bedeckung, während die Bindungsenergie fällt.

Schicht	Adsorptionsenergie [eV] [109]	Frequenz der T_z -Mode [cm^{-1}]	
		$\omega_{\bar{\Gamma}}$	ω_S
O(2x2)	-2.577	526	512
O(2x1)	-2.307	582	545
3O(2x2)	-2.091	640	(588)
O(1x1)	-1.895	660	598

Tabelle 6.5: Adsorptionsenergien und Schwingungsfrequenzen der geordneten O-Schichten. Gegenüber Tabelle 6.2 wurden die Werte für ω_S hinzugefügt.

Die folgende Überlegung soll verdeutlichen, dass neben dem dynamischen auch das statische Dipolfeld zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenz führen kann: Ein Adsorbatatom befindet sich in einem Morse-Potential mit Gleichgewichtsabstand z_0 (vgl. (1) in Abb. 6.23). Durch das statische Dipolfeld der Nachbaratome wirkt eine konstante, zusätzliche Kraft auf das Dipolmoment des Adsorbatatoms. Um den Gleichgewichtsabstand z_0 kann dies durch ein lineares Potential angenähert werden (vgl. (2) in Abb. 6.23). Es ergibt sich daraus Potential (3) mit verschobenem Gleichgewichtsabstand und Energienullpunkt. Kurve (4) zeigt dasselbe Potential, allerdings so normiert, dass sich das Minimum an derselben Stelle wie beim ursprünglichen Morse-Potential (1) befindet. Es fällt auf, dass das resultierende Potential (3) bzw. (4) steiler verläuft als das ursprüngliche Morse-Potential (1). Daraus folgt eine Blauverschiebung der Schwingungsfrequenzen, die durch die Wechselwirkung mit dem statischen Dipolfeld verursacht wird. Es bleibt anzumerken, dass diese Frequenzverschiebung nur bei Potentialen auftritt, die asymmetrisch um den Gleichgewichtsabstand verlaufen. Insbesondere im harmonischen Fall ergibt sich aus der Wechselwirkung mit einem statischen Dipolfeld nur eine Verschiebung von Gleichgewichtsabstand und Energienullpunkt, wobei jedoch die Krümmung der harmonischen Potentialkurve unverändert bleibt, d.h. die Schwingungsenergien bleiben gleich.

Für den vorliegenden Fall der Adsorption von Sauerstoff auf Ru(001) bedeu-

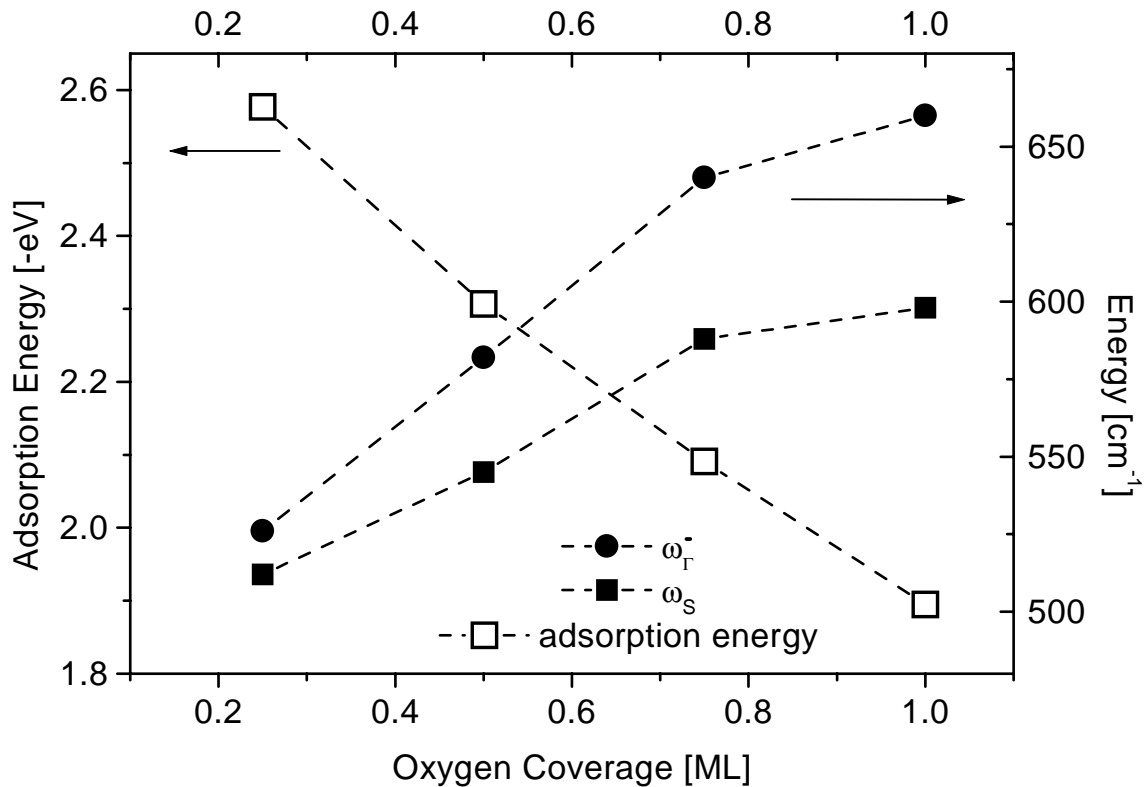


Abbildung 6.22: Die berechnete Adsorptionsenergie (offene Quadrate, linke Achse) nimmt bei den geordneten Sauerstoff-Schichten auf Ru(001) mit der Bedeckung ab [109]. Die Schwingungsenergie steigt dagegen an. ω_S gibt die ungestörte Frequenz an. Der Unterschied von ω_S zu ω_{Γ} wird durch die dDDWW verursacht.

tet dies: Mit steigender Sauerstoffbedeckung nimmt das statische Dipolfeld zu. Die zusätzliche Kraft führt zu einem steileren Potentialverlauf und die Schwingungsenergie wird blauverschoben. Man erhält also höhere Werte für die T_z -Mode als sich durch den Potentialverlauf auf Grund der chemischen Bindung ergeben. Obige Überlegungen gelten nur für kleine Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage. Bei größeren Schwingungsamplituden kann das statische Dipolfeld nicht mehr durch den linearen Potentialverlauf wie in Abb. 6.23 angenähert werden. Bei genügend großem Abstand z eines Sauerstoffatoms von der Ru-Oberfläche ändert sich sogar das Vorzeichen des statischen Dipolfeldes - die zusätzliche Kraft wirkt dann nicht mehr hin zur Oberfläche, sondern weg davon (vgl. Skizze in Abb. 6.23). Durch diesen „Vorzeichenwechsel“ des Dipolfeldes würde sich somit die Dissoziationsenergie des Morse-Potentials bei Desorption erniedrigen. Dieses einfache Modell würde somit qualitativ erklären, dass zum einen die Bindungsenergie des Sauerstoff mit steigender Bedeckung abnimmt und zum anderen die Schwingungsenergie zunimmt.

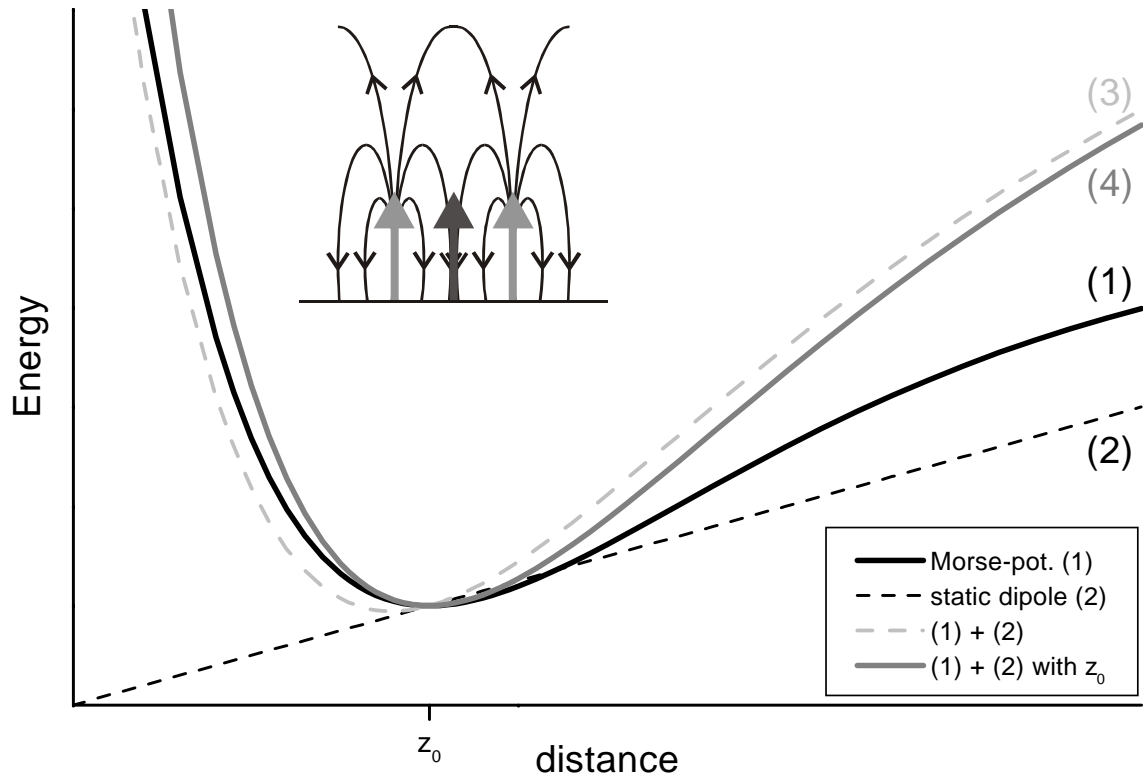


Abbildung 6.23: Auswirkungen eines statischen Feldes (2) auf ein Morsepotential (1): Das resultierende Potential (3) ändert sich bezüglich Energie und Gleichgewichtsabstand. Bei (4) wurde (3) auf die ursprüngliche Gleichgewichtsposition verschoben. (4) verläuft deutlich steiler als (1).

6.3.8 $^{18}\text{O}/\text{Ru}(001)$

Zu den O-Schichten mit den Bedeckungen 0,25, 0,5 und 1 wurden auch Experimente mit dem Isotop ^{18}O durchgeführt. Die $^{18}\text{O}(1\times 1)$ -Schicht musste dabei durch Adsorbieren von molekularem $^{18}\text{O}_2$ präpariert werden, da kein N^{18}O_2 zur Verfügung stand. Dazu wurden ca. 40000 L bei einer Proben temperatur von 600 K via Mikrodusche auf die Probe dosiert (vgl. dazu [47, 51]). Die beiden anderen Schichten wurden entsprechend der Vorgehensweise bei $^{16}\text{O}_2$ präpariert (vgl. Kapitel 6.3.2).

Die gemessenen HREEL Spektren werden in Abb. 6.24 dargestellt. Tabelle 6.6 gibt die Werte für die Adsorbatschwingungen an und zeigt einen Vergleich mit dem Isotop ^{16}O . Zusätzlich zu den reinen O-Schichten wurden auch die Werte für die (O+NO)-(2x1)-Ru(001) Koadsorbatsstruktur aufgenommen (s. Kapitel 6.2).

Bei den Sauerstoffschichten ergibt sich jeweils ein Frequenzverhältnis knapp oberhalb von 1,05 für die T_z -Mode und etwas kleiner als 1,05 für die parallelen Adsorbatsmoden (soweit gemessen). Aus den Massen der beiden Isotope errechnet sich ein Verhältnis von 1,061. Legt man allerdings die reduzierte Masse eines Ru-O-Komplexes zu Grunde, so erhält man den etwas niedrigeren Wert von 1,052. Das

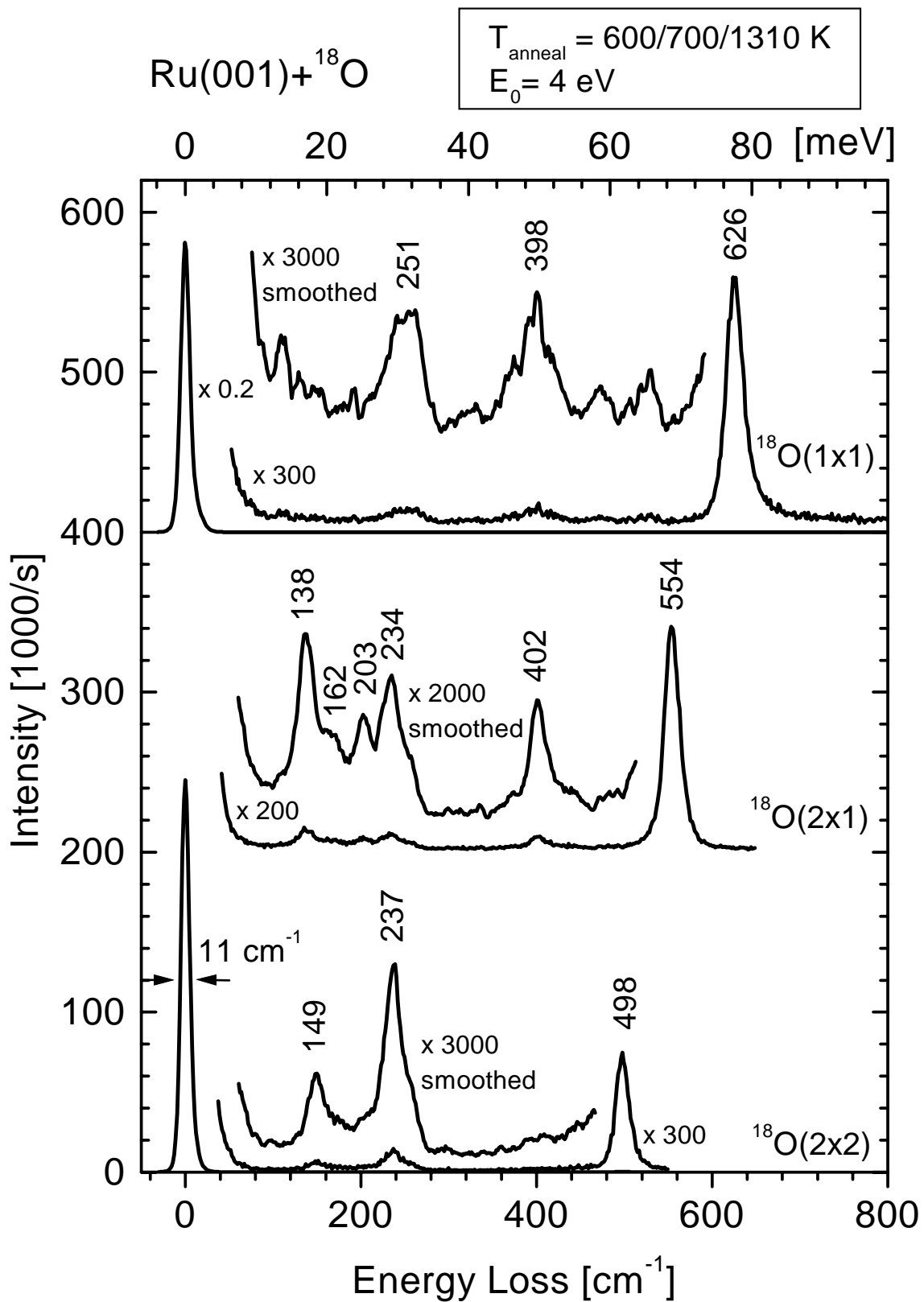


Abbildung 6.24: HREEL-Spektren der geordneten ¹⁸O-Schichten auf Ru(001). Von unten nach oben steigt die Bedeckung an. Die entsprechenden Spektren für ¹⁶O sind in Abb. 6.9 dargestellt.

		$\omega(^{16}\text{O})$ [cm ⁻¹]	$\omega(^{18}\text{O})$ [cm ⁻¹]	$\omega(^{16}\text{O})/\omega(^{18}\text{O})$
O(2x2)	T_z	526	498	1,056
	T_{\parallel}	415	396	1,048
O(2x1)	T_z	582	554	1,051
	T_y	421	401	1,050
	T_x	448		
3O(2x2)	T_z	640		
	T_{\parallel}	549		
O(1x1)	T_z	660	626	1,054
	T_{\parallel}	529		
(O+NO)-(2x1)	T_z	628	598	1,050
	T_y	486	473	1,027
	T_x	(455)		

Tabelle 6.6: Vergleich der Schwingungsfrequenzen für die Isotope ¹⁶O und ¹⁸O.

experimentell ermittelte Verhältnis für die T_z -Mode kann also durch die unterschiedlichen Massen der Isotope erklärt werden, d.h. es liegt der einfache Fall vor, dass bei Isotopenaustausch die chemische Bindung unverändert bleibt.

Unterhalb von 300 cm⁻¹ erkennt man bei den Schichten mit 0,25 und 0,5 Monolagen O-Bedeckung mehrere Verluste. Durch die Überstruktur werden Substratphononen vom \bar{M} -Punkt zurückgeklappt. Mitchell et al. [50] haben gezeigt, dass sich daraus verschiedene dipolaktive Substratmoden ergeben. Bei Isotopenaustausch zeigen diese Verluste jedoch ein ungewöhnliches Verhalten (vgl. Abb. 6.24 und 6.9). Insbesondere erhält man bei der ¹⁸O-(2x2)-Schicht höhere Frequenzen als bei ¹⁶O-(2x2): 146 (149) bzw. 233 (237) cm⁻¹ (Werte für ¹⁸O in Klammern). Im Fall der O(2x1)-Struktur ergeben sich für beide Isotope ungefähr die gleichen Werte: 138 (138), 162 (162), 202 (203), 232 (234) cm⁻¹. Durch die höhere Masse des Adsorbats beim Isotop ¹⁸O erwartet man eine Verringerung der Schwingungsenergie (mass-loading-effect). Die von Mitchell et al. [50] angegebenen Auslenkungsmuster für die dipolaktiven Substratmoden dieser beiden Adsorbatstrukturen (vgl. auch Abb. 4.27) lassen eine Modenkopplung mit den Adsorbatmoden erwarten (vgl. ebenso Diskussion in Kap. 6.3.3). Möglicherweise führt die geänderte Masse des Adsorbats zu einer Veränderung dieser Modenkopplung und somit zur beobachteten Blauverschiebung der beiden Substratmoden bei Übergang von ¹⁶O zu ¹⁸O. Zur endgültigen Klärung dieses Phänomens sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Auf die ¹⁸O-(1x1) Schicht in Abb. 6.24 wurde anschließend NO₂ dosiert, um eine Mischung aus ¹⁸O und ¹⁶O zu erhalten. Dazu wurden 80 L NO₂ via Mikrodusche bei

einer Proben­temperatur von 600 K angeboten. Die Auswertung des TPD-Signals von Masse 32, 34 und 36 für die resultierende Schicht ergab eine Mengenverteilung von ca. 60 % ^{16}O und 40 % ^{18}O , d.h. durch den NO_2 -Dosierprozess wurde ^{18}O von der Probe entfernt.

Das HREEL-Spektrum der gemischten ($^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}$)-(1x1)-Schicht ist zusammen mit den Spektren der reinen ^{18}O -(1x1) bzw. ^{16}O -(1x1)-Schicht in Abb. 6.25 dargestellt. Die gemischte Schicht zeigt eine T_z -Mode bei 634 cm^{-1} .

Persson und Liebsch haben im Rahmen der dDDWW das Verhalten von isotopisch gemischten Schichten aus $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ bzw. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ auf Cu(111) und Cu(001) untersucht [97]. Theoretisch ergeben sich für die Mischschichten 2 Verlustpeaks, wobei die Intensität des niederenergetischen Peaks sehr steil mit der Abnahme des schwereren Isotops abfällt. Die Intensität des niederenergetischen Peaks kann dadurch bereits unter die experimentelle Nachweisgrenze fallen, obwohl die Anzahl der schwereren Atome, die der leichteren noch überwiegt. Entsprechend ist in Abb. 6.25 nur die T_z -Mode von ^{16}O zu erkennen.

Je nach Mischungsverhältnis verschiebt der Peak zwischen Singletonfrequenz und $\omega_{\bar{\Gamma}}$ des jeweiligen Isotops, wie bereits Persson und Ryberg [106] eingehend untersucht haben. Für eine grobe Abschätzung der Bedeckung von ^{16}O ist jedoch die Annahme einer linearen Verschiebung zwischen ω_S (598 cm^{-1}) und $\omega_{\bar{\Gamma}}$ (660 cm^{-1}) ausreichend: Dem gemessenen Wert von 634 cm^{-1} entspricht dann eine Bedeckung von 58 % ^{16}O , in relativ guter Übereinstimmung mit dem Wert aus der TPD-Messung.

Man beachte, dass durch den NO_2 -Dosierprozess ca. 60 % der ursprünglichen ^{18}O -Bedeckung von der Probe entfernt wurden. Die Effizienz dieses Abstraktionsprozesses wird im folgenden abgeschätzt. Die Auftreffrate Z_{sa} auf die Probe pro Sekunde und Oberflächenatom ergibt sich zu (vgl. [8])

$$Z_{sa} = \frac{pA_{sa}}{\sqrt{2\pi k_B T m}} \quad (6.16)$$

mit Druck p , Fläche pro Oberflächenatom A_{sa} , Boltzmann-Konstante k_B , Temperatur des Gases T und Masse der Gasteilchen m . Bei der verwendeten Dosis von 80 L ($\hat{=} 1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \cdot 600 \text{ s}$) und einem Verstärkungsfaktor von ≈ 50 für die Mikrodusche bedeutet dies, dass ungefähr 500 NO_2 -Moleküle auf ein O-Oberflächenatom treffen. Da ca. 60 % der ^{18}O -Atome von der Oberfläche entfernt werden, ergibt sich eine Abstraktionswahrscheinlichkeit im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ pro auftreffendem NO_2 -Molekül.

Diese Abschätzung lässt sich durch eine weitere Beobachtung überprüfen. Bei der Präparation der ^{16}O -(1x1)-Schicht via NO_2 -Dosierung erhält man jeweils einen Rest NO von $\leq 1 \%$ in den Löchern der (1x1)-Struktur (s.u.). Allerdings beträgt während der Dosierung die Proben­temperatur 600 K, so dass NO von der Proben-

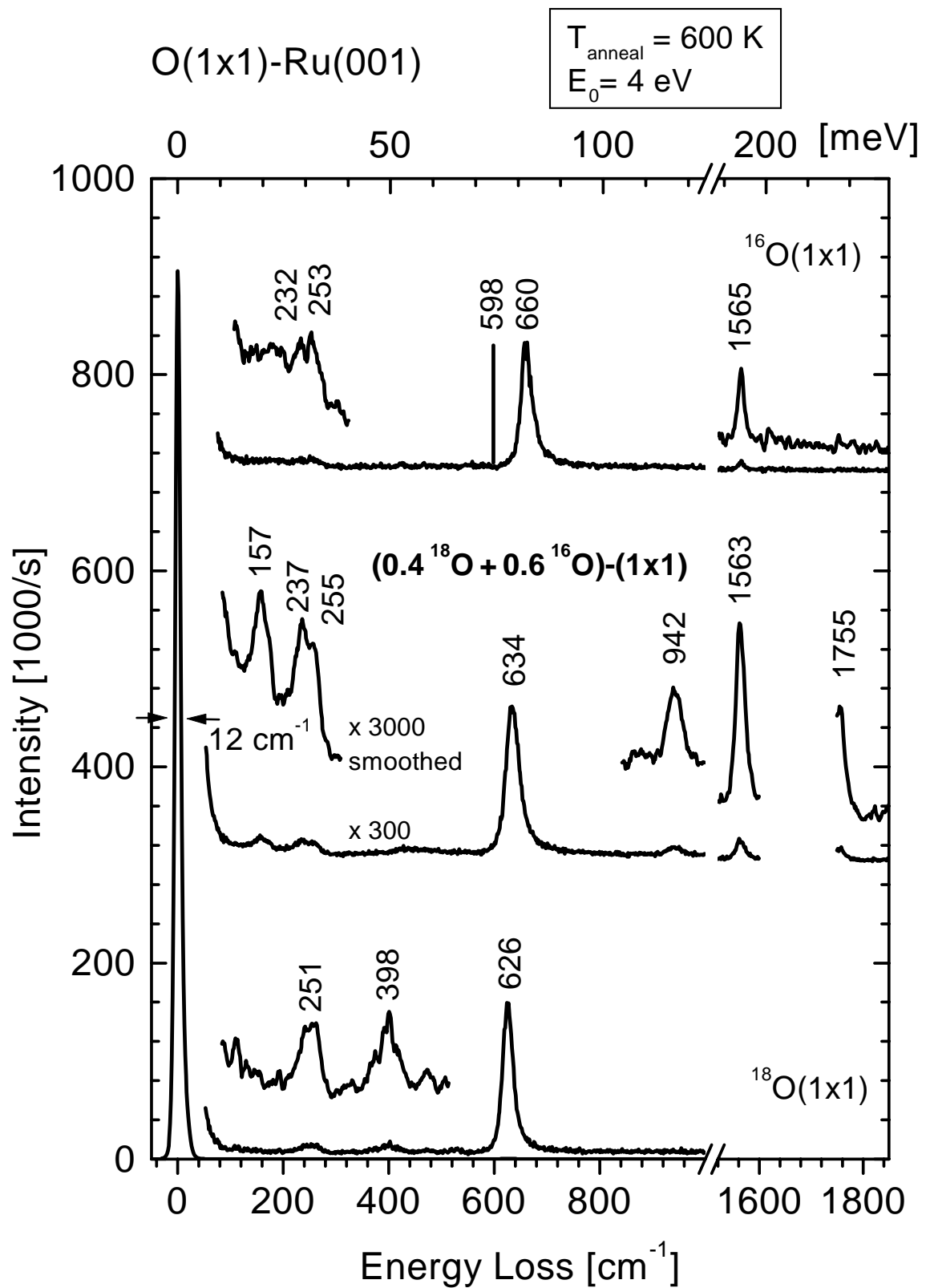


Abbildung 6.25: HREEL-Spektren für (1x1)-O-Ru(001) mit von unten nach oben: 100 % ^{18}O , ca. 40 % ^{18}O / 60 % ^{16}O und 100 % ^{16}O .

oberfläche desorbiert. Nach Abschluss der Dosiervorgangs wird die Probe wieder auf die Standard-Messtemperatur von ca. 90 K gekühlt. Dabei kann NO aus dem Restgas in vorhandenen Löchern der O(1x1)-Struktur adsorbieren. Nimmt man nun an, dass sich bei der Dosierung bereits ein Gleichgewicht zwischen O-Adsorption und O-Abstraktion eingestellt hat, so ergibt sich aus dieser Beobachtung eine Abstraktionswahrscheinlichkeit von $\leq 1 \cdot 10^{-2}$ in Übereinstimmung mit obiger Abschätzung.

In Abbildung 6.25 sind neben der T_z -Mode weitere Verluste erkennbar. Während die reine ^{16}O bzw. $^{18}\text{O}(1\times 1)$ -Schicht unterhalb von 300 cm^{-1} relativ strukturlos ist, erhält man für die Mischschicht einige Peaks im Bereich der Substratphononen. In diesem Fall ist die Symmetrie gebrochen und je nach lokaler Verteilung der ^{16}O - und ^{18}O -Atome werden Substratphononen zurückgefaltet. Zusätzlich ergibt sich in der Mischschicht ein Peak bei 1563 cm^{-1} . Dies entspricht einer NO-Adsorption in den Löchern der O(1x1)-Struktur. Die NO-Bedeckung ist jedoch niedriger als 1 % (vgl. [51]). Zudem treten Peaks bei 942 und 1755 cm^{-1} auf. Die Ursache dieser Verluste (Verunreinigung, Kombinationsbanden etc.) ist bisher ungeklärt.

Kapitel 7

Obertöne

Obertöne geben Aufschluss über die Anharmonizität von Schwingungspotentialen. Unter der Annahme, dass es sich um ein Morse-Potential handelt, kann man aus der Anharmonizität die Dissoziationsenergie berechnen. Bei der Schwingungsspektroskopie in der Gasphase wird die Messung der Obertöne dazu benutzt, mehr über die Form des Potentials herauszufinden. An Oberflächen gibt es bisher jedoch kaum Experimente zu Schwingungsobertönen.

7.1 Grundlagen

7.1.1 Anharmonischer Oszillator

Im folgenden wird kurz auf den anharmonischen Oszillator eingegangen, um daran einige der verwendeten Begriffe und Symbole zu erklären. In Abb. 7.1 sind links die Potentiale für einen harmonischen und einen anharmonischen (Morse-Potential) Oszillator dargestellt. Für den harmonischen Oszillator ergibt sich eine äquidistante Abfolge der Energieniveaus. Beim anharmonischen Oszillator liegen die Energieniveaus niedriger als beim harmonischen,¹ und zudem verringert sich ihr Abstand mit zunehmender Quantenzahl. Dies führt dazu, dass beim anharmonischen Oszillator der Übergang von 0 nach 2 eine kleinere Energie besitzt als 2 mal der Übergang von 0 nach 1.

Schematisch ist dies auch in dem Schwingungsspektrum rechts in Abb. 7.1 dargestellt. So liegt $\omega^{(2)}$ bei niedrigerer Energie als $2\omega^{(1)}$. Der Unterschied zwischen diesen beiden Energien wird mit $\delta\omega$ bezeichnet und ist ein Maß für die Anharmonizität des Potentials.

¹Dies gilt, falls man ein Morse-Potential und seine zugehörige harmonische Näherung um die Gleichgewichtslage betrachtet.

Anharmonic Oscillator

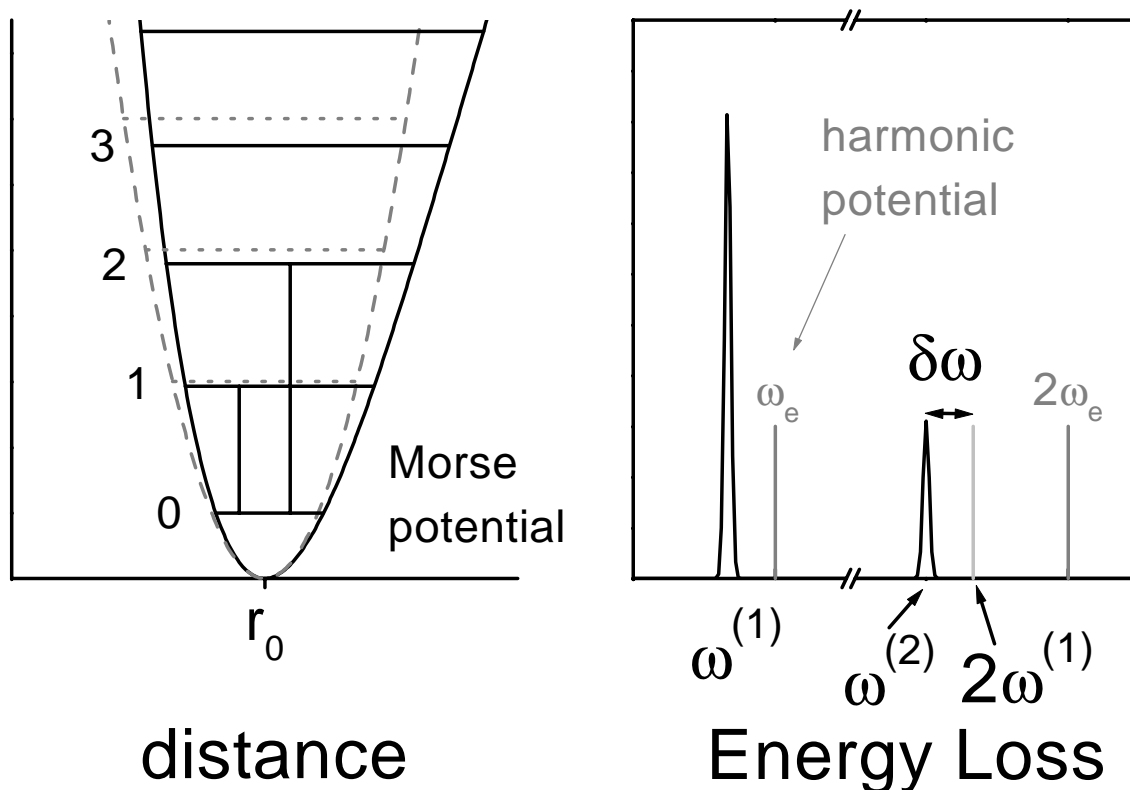


Abbildung 7.1: Links wird das Schwingungspotential eines harmonischen Oszillators mit dem Verlauf eines Morse-Potentials verglichen. Rechts ist schematisch das erwartete Schwingungsspektrum dargestellt.

Mathematisch ergibt sich folgende Beschreibung. Das Morse-Potential in Abhängigkeit von der Auslenkung u lautet

$$V(u) = D_e (1 - e^{-au})^2 \quad (7.1)$$

mit der Dissoziationsenergie D_e und einer Konstante a , die ein Maß für die Breite des Potentials angibt. Die harmonische Näherung ist dann durch

$$V_{\text{harm}}(u) = a^2 D_e u^2 \quad (7.2)$$

gegeben.

D. h. die Energieniveaus der harmonischen Näherung liegen bei

$$E_{v,\text{harm}} = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) = \hbar\sqrt{\frac{2a^2 D_e}{\mu}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (7.3)$$

mit der reduzierte Masse μ und der Schwingungsquantenzahl v . Im anharmonischen Fall ergibt sich dagegen

$$E_{v,\text{anh}} = \hbar\omega^{(v)} = \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (7.4)$$

mit der Anharmonizitätskonstante x_e , die gegeben ist durch

$$x_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_e} = \frac{2\omega^{(1)} - \omega^{(2)}}{6\omega^{(1)} - 2\omega^{(2)}} \quad (7.5)$$

Für ω_e erhält man

$$\omega_e = \frac{\omega^{(1)}}{1 - 2x_e} = \frac{\omega^{(2)}}{2 - 6x_e} \quad (7.6)$$

Somit ergibt sich insgesamt als Zusammenhang zwischen Anharmonizitätsverschiebung $\delta\omega$ und Anharmonizitätskonstante x_e

$$\delta\omega = 2\omega^{(1)} - \omega^{(2)} = 2x_e\omega_e \quad (7.7)$$

7.1.2 Obertonspektrum auf Oberflächen

In der Gasphase können $\omega^{(1)}$ und $\omega^{(2)}$ sehr einfach aus einem gemessenen Schwingungsspektrum bestimmt werden. Bei Adsorbaten kann sich der Grundton $\omega^{(1)}$ durch physikalische Wechselwirkung mit den Nachbarn verschieben und ein lokalisierter Oszillator kann zu einem delokalisierten Zustand wechseln. Um dies zu verhindern, gibt es die Möglichkeit bei sehr niedrigen Bedeckungen zu messen, da dann der Abstand zwischen den Adsorbaten sehr groß ist. In diesem Fall hat man jedoch nur ein geringes Signal zur Verfügung. Andererseits können beim Übergang von geringer zu hoher Bedeckung auch chemische Verschiebungen auftreten, die zu einer Veränderung des Potentials führen.

Da man sich insbesondere für die Potentialform bei höheren, „normalen“ Bedeckungen interessiert, wurde im vorliegenden Fall bei hoher Bedeckung gemessen. Dies führte zu einer Dispersion der betrachteten Schwingung, die für das System (O+NO)-(2x1)-Ru(001) mit der dDDWW beschrieben werden konnte (vgl. Kapitel 6.2). Die unverschobene Frequenz des Grundtons entspricht der Singletonfrequenz ω_S .

Abb. 7.2 zeigt schematisch, wie ein Obertonspektrum für eine Schwingung in einer dicht gepackten Adsorbatschicht auf einer Oberfläche aussieht. Ohne Kopplung der Oszillatoren erhält man einen Peak bei $\omega^{(2)}$, der um die Anharmonizität $\delta\omega$ gegenüber der doppelten Frequenz des Grundtons $\omega^{(1)}$ verschoben ist. Dies entspricht einem Gasphasenspektrum. Die Messung erfolgt dabei ohne Impulsübertrag, d.h. $k_{\parallel} = 0$.

Koppeln nun die einzelnen Oszillatoren, so kann man im gleichen Energiebereich nicht nur den Oberton, d.h. eine lokalisierte Schwingung, anregen, sondern auch zwei Phononen, d.h. eine auf Grund der Adsorbatwechselwirkung delokalisierte Schwingung. Die beiden Phononen müssen entgegengesetzt gerichteten Impuls

Schematic Picture of an Overtone-spectrum

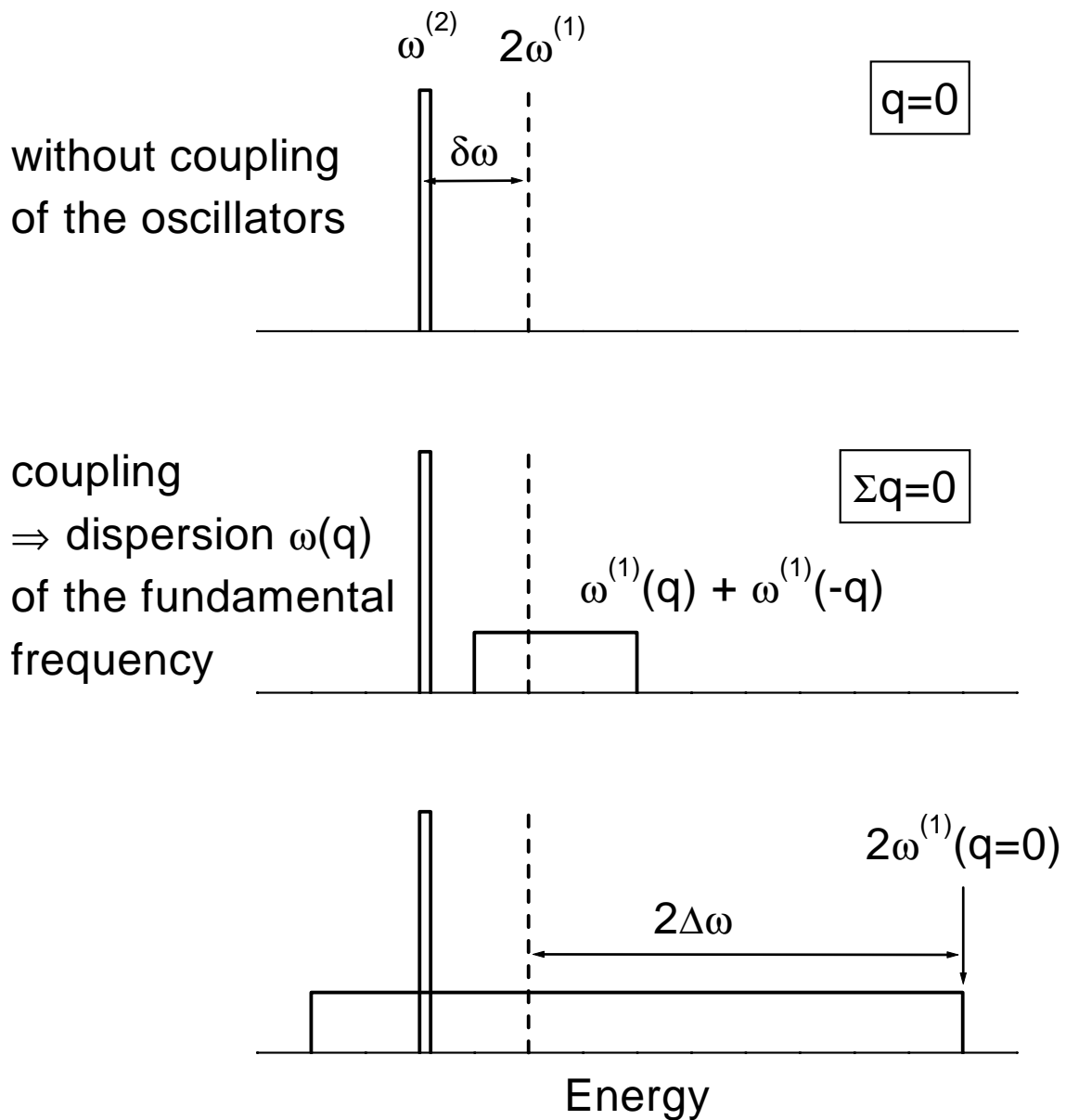


Abbildung 7.2: Schematisches Bild eines Obertonspektrums ohne Kopplung der Oszillatoren (a) bzw. bei geringer (b) und starker (c) Kopplung der Oszillatoren. Für (a) erhält man schematisch das gleiche Spektrum wie in der Gasphase. Bei (c) liegt der Oberton innerhalb des 2-Phonon-Kontinuums.

besitzen, um $\sum k_{\parallel} = 0$ zu erfüllen. Die Anregung zweier entgegengesetzt laufender Phononen ist dabei über einen Energiebereich möglich, der der doppelten Dispersionsbreite des Grundtons entspricht. Je nach Kopplungsstärke der Oszillatoren nimmt die Dispersionsbreite zu und der Oberton kann innerhalb oder außerhalb des 2-Phonon-Kontinuums liegen. Ein Maß für die Kopplungsstärke wird durch die Dipolverschiebung $\Delta\omega$ gegeben. Sie gibt die Differenz an zwischen der Frequenz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt, d.h. $\omega(k_{\parallel} = 0)$, und der Singletonfrequenz ω_S .

Liegt der Oberton im 2-Phonon-Kontinuum (Fall (c) in Abb. 7.2), so können beide Schwingungsarten koppeln, d.h. der Oberton kann in zwei entgegengesetzt laufende Phononen zerfallen. Jedoch ist auch im Fall (b) bereits eine Kopplung möglich. Hier kann der Oberton virtuell in 2 Grundtöne an benachbarten Oszillatoren zerfallen [111, 112].

Für 2-dimensionale Adsorbatsysteme wurden dazu Untersuchungen von P. Jakob und B. N. J. Persson durchgeführt [111, 112]. In ihren Arbeiten haben sie IR-Absorptionsspektren von Kombinationsbanden berechnet für verschiedene Verhältnisse von Anharmonizität zu Dipolverschiebung $\delta\omega/\Delta\omega$. Diese Ergebnisse sind in Abb. 7.3 zusammengefasst. Zudem wurde in diesen Arbeiten am Beispiel von CO auf Ru(001) berechnet, dass für 2-dimensionale Adsorbatsysteme auf hexagonalen Substraten die Dispersionsbreite den 1,2-fachen Wert der Dipolverschiebung besitzt.

Zur Berechnung der IR-Absorptionsspektren wurde in den Referenzen [111, 112] folgende Formel verwendet:

$$I(\omega) \propto \text{Im} \frac{1}{\left(\frac{1}{N} \sum_{k_{\parallel}} \frac{1}{\Omega(k_{\parallel}) + \omega(-k_{\parallel}) - \omega - i\gamma/2} \right)^{-1} - \delta\omega} \quad (7.8)$$

Dabei sind N die Zahl der Adsorbate, $\Omega(k_{\parallel})$ und $\omega(k_{\parallel})$ die Dispersion der beteiligten Moden und γ ist die Summe der Linienbreiten. Für ein Obertonspektrum mit $\sum k_{\parallel} = 0$ gilt $\Omega(k_{\parallel}) = \omega(k_{\parallel})$.

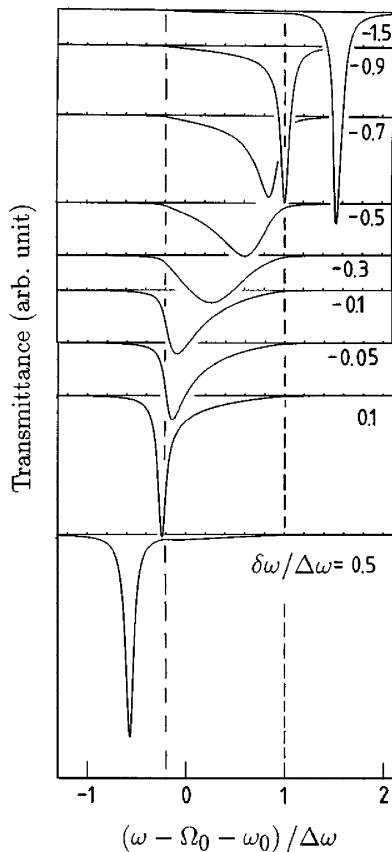
Für den Fall, dass es keine Kopplung zwischen den Adsorbataomen gibt, erhält man für ein Obertonspektrum den Ausdruck

$$I(\omega) \propto \text{Im} \frac{1}{2\omega_S - \delta\omega - \omega - i\gamma/2} \quad (7.9)$$

mit der Singletonfrequenz ω_S . D. h. es ergibt sich eine Lorentz-Kurve mit dem Maximum bei $\omega = 2\omega_S - \delta\omega$ [112]. Dies entspricht der Obertonanregung eines einzelnen Oszillators.

Wählt man andererseits $\delta\omega = 0$ ($\hat{=}$ harmonischer Oszillator) in Gleichung 7.8, so erhält man

$$I(\omega) \propto \frac{1}{N} \sum_{k_{\parallel}} \frac{1}{\Omega(k_{\parallel}) + \Omega(-k_{\parallel}) - \omega - i\gamma/2} \quad (7.10)$$



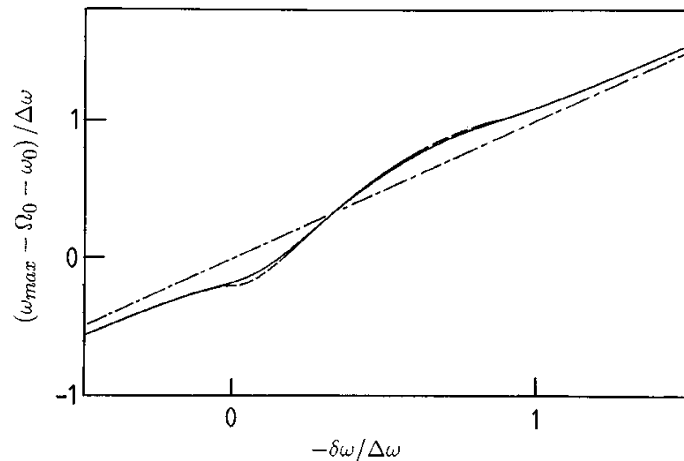
P. Jakob and B.N.J. Persson,
Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 3503

Theoretical IR-absorption-spectra of
combination bands of 2D-structures

overtone: $\omega_0 = \Omega_0$

$\delta\omega$: anharmonicity

$\Delta\omega$: dipole-shift



P. Jakob and B.N.J. Persson,
J. Chem. Phys. 109 (1998) 8641

Abbildung 7.3: Theoretisches IR-Absorptionsspektrum einer Kombinationsbande für verschiedene Verhältnisse von Anharmonizität zu Dipolverschiebung $\delta\omega/\Delta\omega$. Für Obertöne gilt $\omega_0 = \Omega_0$. Rechts ist die Position des Maximums der Absorption gezeigt. Die gerade, strich-gepunktete Linie ergibt sich ohne Wechselwirkung mit dem 2-Phonon-Kontinuum. Die durchgezogene Linie ergibt sich durch Auswertung des linken Bildes.

Dies entspricht im Wesentlichen der Zustandsdichte des 2-Phonon-Kontinuums.

Im linken Teil von Abb. 7.3 wird ein theoretisches IR-Absorptionsspektrum einer Kombinationsbande für verschiedene Verhältnisse von Anharmonizität zu Dipolverschiebung $\delta\omega/\Delta\omega$ gezeigt [111]. Für Obertöne gilt $\omega_0 = \Omega_0$. Auf der rechten Seite von Abb. 7.3 wird die Position des Maximums der Absorption gezeigt. Die gerade, strich-gepunktete Linie ergibt sich ohne Wechselwirkung mit dem 2-Phonon-Kontinuum. Die durchgezogene Linie ergibt sich durch Auswertung des linken Bildes [112]. Man erkennt daraus, dass die Position des Absorptionsmaximums gegenüber einem reinen Obertonspektrum verändert wird. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums beträgt jedoch stets weniger als $0,2 \cdot \Delta\omega$. Abhängig vom Verhältnis $\delta\omega/\Delta\omega$ ändert sich der Verlauf des Absorptionsmaximums kontinuierlich. Insgesamt gilt, dass die

Bestimmung der Anharmonizität aus dem Oberton nur bei Kenntnis der Dispersion des Grundtons möglich ist.

7.2 Oberton der internen NO-Mode der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Schicht

Als experimentelles Beispiel zur Untersuchung des Obertons wurde die interne NO-Mode der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Schicht gewählt. Der Grundton der internen NO-Mode und seine Dispersion wurden in Kap. 6.2 eingehend beschrieben. Es gilt zu klären, inwieweit das Modell von P. Jakob und B. N. J. Persson auf diese Schicht mit quasi-eindimensionalem Verhalten angewendet werden kann.

Das Spektrum des Obertons ist in Abb. 7.4 dargestellt. Es sind deutlich 2 Peaks bei 3006 und 3230 cm^{-1} zu erkennen. Letzterer ist der so genannte zweifache Verlust (double loss). Er entsteht dadurch, dass ein bereits gestreutes Elektron einen zweiten Übergang von 0 nach 1 unabhängig vom ersten anregt. Dies bedeutet, dass das Elektron zweimal die Energie $\omega(k_{\parallel} = 0) = 1615 \text{ cm}^{-1}$ - also 3230 cm^{-1} - verliert. Für die Intensität erwartet man entsprechend, dass sich für $\frac{I_{inel}^{(0 \rightarrow 2)}}{I_{inel}^{(0 \rightarrow 1)}}$ das gleiche Verhältnis ergibt wie für $\frac{I_{inel}^{(0 \rightarrow 1)}}{I_{el}}$. Der zweifache Verlust besitzt dementsprechend keine zusätzliche physikalische Information. Vielmehr ist er ein Artefakt der HREELS-Methode.

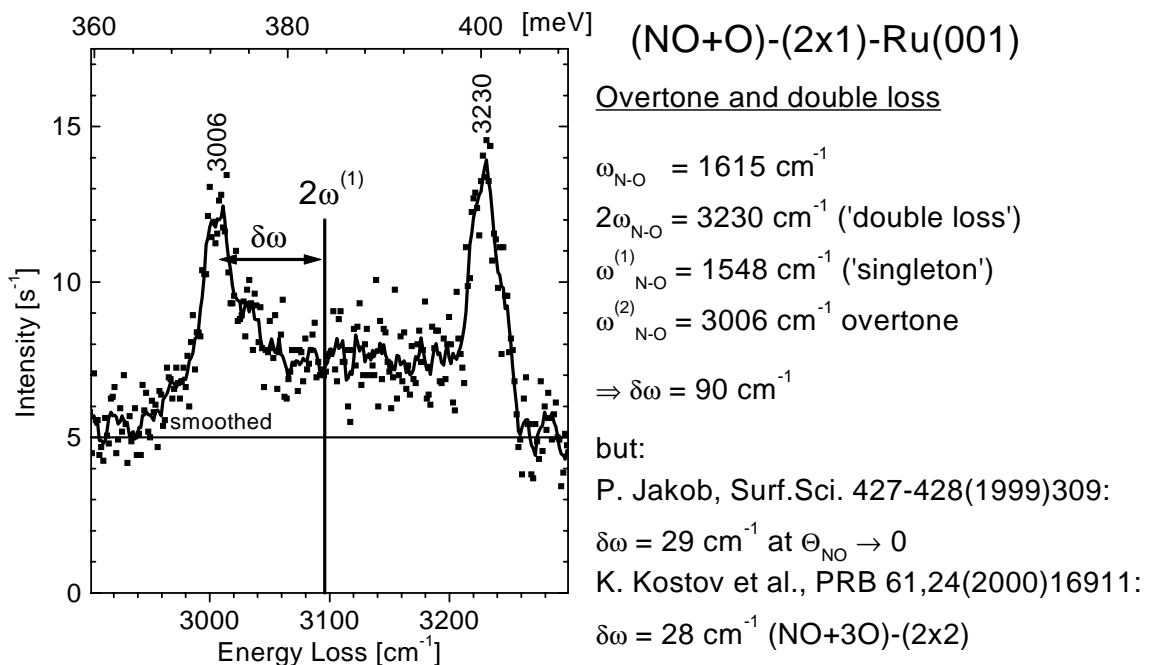


Abbildung 7.4: Obertonspektrum der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Schicht. Es ergeben sich 2 Verluste bei 3006 und 3230 cm^{-1} . Der Oberton liegt dabei 90 cm^{-1} unterhalb der doppelten Singletonfrequenz.

Der Peak bei 3006 cm^{-1} stellt hingegen den Oberton dar. Seine Position muss mit dem zweifachen Wert der Singletonfrequenz des Grundtons verglichen werden. Es ergibt sich ein Abstand von 90 cm^{-1} , der sich zusammensetzt aus eigentlicher Anharmonizität und Verschiebung auf Grund der Wechselwirkung mit dem 2-Phonon-Kontinuum.

Als Vergleichswerte für die Anharmonizität dienen Untersuchungen an ähnlichen Systemen. Für den Fall der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Schicht im Grenzfall Bedeckung $\Theta(\text{NO}) \rightarrow 0$, d.h. für den Fall von isolierten, nicht wechselwirkenden NO Molekülen, erhält P. Jakob einen Wert von 29 cm^{-1} für $\delta\omega$ [58]. K. L. Kostov et al. erhalten bei der Untersuchung der (3O+NO)-(2x2)-Ru(001)-Schicht einen Wert von 28 cm^{-1} [51]. Auch in dieser Schicht tritt nur eine geringe Kopplung der NO-Moleküle auf (Dispersionsbreite: 23 cm^{-1}).

In Abb. 7.5 wird das gemessene mit dem nach Gleichung 7.8 theoretisch berechneten Spektrum verglichen. Dabei wurde für $\delta\omega$ ein Wert von 29 cm^{-1} in Gleichung 7.8 eingesetzt. $\omega(k_{\parallel})$ ist durch die dDDWW gegeben wie in Kap. 6.2 beschrieben. Für γ wurde ein Wert von 7 cm^{-1} angenommen. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellem und theoretischem Spektrum. Daraus lässt sich folgern, dass nur ca. 1/3 der Obertonverschiebung durch die Anharmonizität bedingt sind, während 2/3 auf der Wechselwirkung des Obertons mit dem Zwei-Phonon-Kontinuum beruhen.

Abb. 7.5(b) zeigt die Zwei-Phonon-Zustandsdichte wie sie sich entsprechend der Dispersion des Grundtons ergibt. Man erhält bereits eine sehr große Ähnlichkeit mit den Spektren in (a). Dies bedeutet, dass das Obertonspektrum weitgehend durch das Zwei-Phonon-Kontinuum bestimmt wird. Die Anharmonizität wirkt sich dagegen weniger deutlich auf den Verlauf des Spektrums aus. Die Verschiebung des Obertons durch das Zwei-Phonon-Kontinuums beträgt 61 cm^{-1} . Dies entspricht 55 % der Dispersionsbreite und $0,91 \cdot \Delta\omega$. In zweidimensionalen Systemen hatten P. Jakob und B. N. J. Persson maximal $0,2 \cdot \Delta\omega$ erhalten (s.o.).

B. N. J. Persson und R. Ryberg haben bei ihren Untersuchungen bereits die Dispersion infolge der dDDWW durch eine quadratische Näherung beschrieben [106]. Deshalb wird im folgenden ein Modellsystem betrachtet mit der Dispersion

$$E(q) = (q_0 - q)^2 \quad (7.11)$$

Dies ist in Abb. 7.6(a) dargestellt. Das Verhalten dieses Systems kann man nun für verschiedene Dimensionalitäten betrachten. In Abb. 7.6(c) wurde die Zustandsdichte berechnet für den Fall, dass es sich um ein drei-, zwei- oder eindimensionales System handelt.² In allen drei Fällen divergiert die Zustandsdichte für $E = 0$. Die Position

²Im zwei- bzw. eindimensionalen Fall gilt $q = k_{\parallel}$.

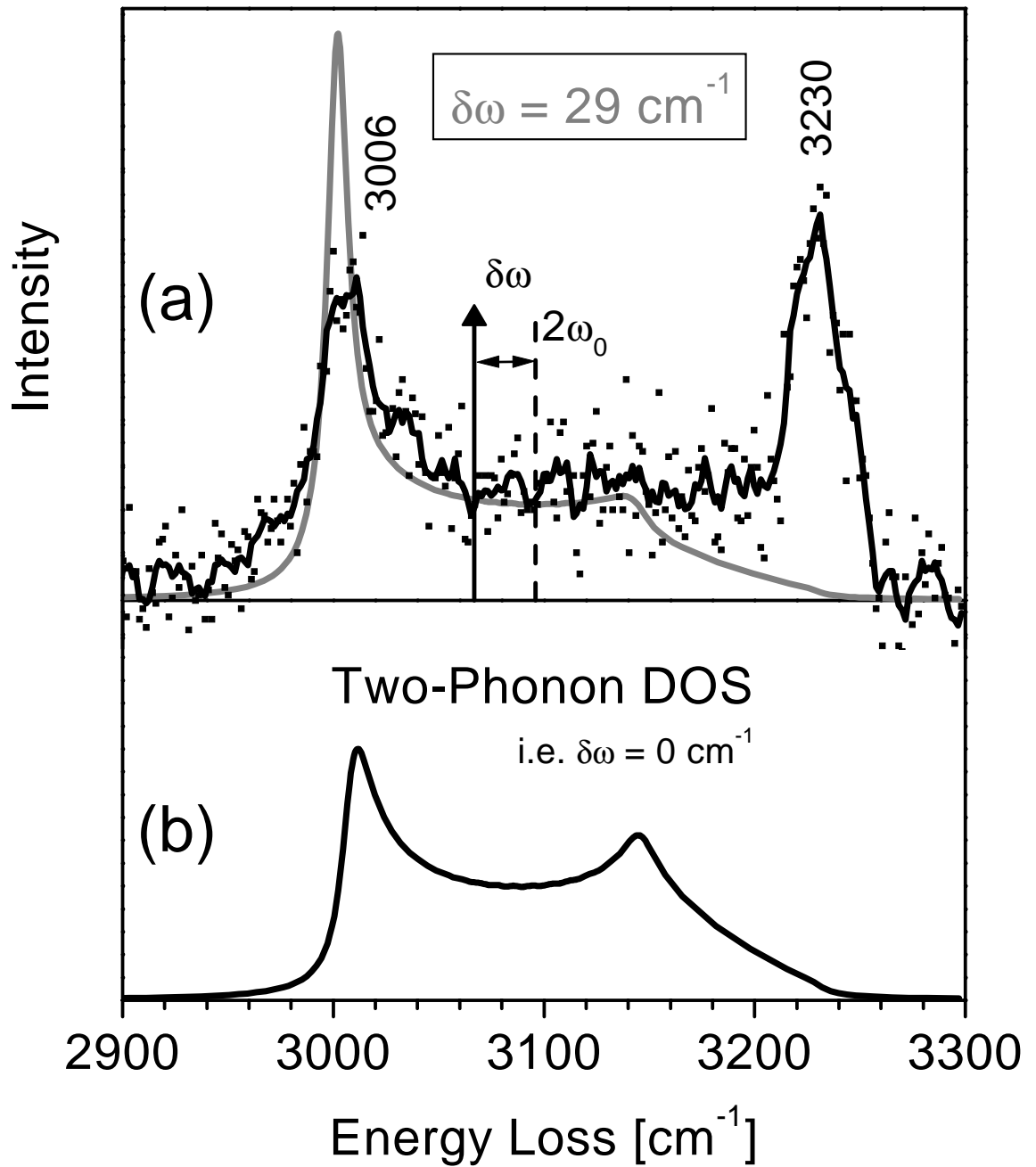


Abbildung 7.5: Theoretisches Obertonspektrum der (O+NO)-(2x1)-Ru(001)-Schicht im Vergleich zum Experiment. Mit $\delta\omega = 29 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen theoretischem (graue Linie) und experimentellem (schwarze Linie) Obertonspektrum (a). Die Anharmonizität beträgt nur ca. 1/3 der Obertonverschiebung. Durch Vergleich von (a) und (b) erkennt man, dass das Obertonspektrum weitgehend durch die Zwei-Phonon-Zustandsdichte bestimmt wird.

des Schwerpunkts der Dispersion entspricht der Singletonfrequenz. Für 3D-Systeme liegt der Schwerpunkt bei $(1 - 1/\sqrt[3]{2})^2 \Delta E$, also bei ca. dem 0,043-fachen der Dispersionsbreite ΔE - im 2D-Fall bei $(1 - 1/\sqrt{2})^2 \Delta E = 0,086 \Delta E$ und im 1D-Fall bei $(1 - 1/2)^2 \Delta E = 0,25 \Delta E$. Dies bedeutet andererseits: Wenn man die Singletonfrequenz als Referenz verwendet, dann setzt sich die Dispersion unterschiedlich weit nach unten fort. So würde in diesem Modell bei einer Anharmonizität von $\delta\omega = 0,17 \Delta E$ der Oberton im 3D-Fall bereits außerhalb des 2-Phonon-Kontinuums liegen, im 2D-Fall genau am Rand und im 1D-Fall noch deutlich innerhalb. Entsprechend würde die Wechselwirkung zwischen Oberton und Zwei-Phonon-Kontinuum zunehmen. D. h. für eindimensionale Systeme mit quadratischer Dispersion ergibt sich eine stärkere WW des Obertons mit dem Zwei-Phonon-Kontinuum als im 2D-Fall bereits durch die unterschiedliche Lage der Singletonfrequenz innerhalb der Dispersionsbreite.

7.3 Oberton in eindimensionalem Modellsystem

Ein weiteres Ergebnis von P. Jakob und B. N. J. Persson war, dass sich die Position des Obertons zwar durch die WW mit dem Zwei-Phonon-Kontinuum verschiebt, diese Verschiebung jedoch kontinuierlich in Abhängigkeit vom Verhältnis $\delta\omega/\Delta\omega$ erfolgt. Für ein Modellsystem wird hier gezeigt, dass dies im eindimensionalen Fall nicht mehr gültig ist, sondern der Oberton abhängig von $\delta\omega/\Delta\omega$ zwischen unterem und oberem Rand des Zwei-Phonon-Kontinuums hin- und herspringt.

Für das eindimensionale Modellsystem wurde eine cosinusförmige Dispersion angenommen, so wie dies im Inset von Abb. 7.7 dargestellt ist. Eine derartige Dispersion erhält man z.B. für das Modell einer linearen Kette mit nächster Nachbar-Wechselwirkung auf einer Oberfläche. Die Bindung zur Oberfläche bestimmt dann die Singletonfrequenz ω_S . Durch die WW mit den nächsten Nachbarn wird diese Frequenz k_{\parallel} -abhängig und es ergibt sich eine cosinusförmige Dispersion. In Abb. 7.7 bezeichnet $\Delta\omega$ die Dispersionsbreite im Gegensatz zur bisherigen Nomenklatur. Für dieses System wurden die Obertonspektren für einige Werte von $\delta\omega/\Delta\omega$ nach Formel 7.8 berechnet. Bei diesen berechneten Spektren tritt das Intensitätsmaximum jeweils am Rand des Zwei-Phonon-Kontinuums auf und zwar je nach Vorzeichen von $\delta\omega$ am unteren oder oberen Rand. Es konnte kein Wert von $\delta\omega/\Delta\omega$ gefunden werden, bei dem sich ein Intensitätsmaximum im Inneren des Zwei-Phonon-Kontinuums ergibt. Seine Position ändert sich also diskontinuierlich im Gegensatz zum zweidimensionalen Fall (vgl. Abb. 7.3). Der Einfluss der Anharmonizität auf die Peakposition besteht nur in einer geringfügigen Verschiebung der Position. D.h. im so genannten Oberton-Spektrum wird im Wesentlichen die Zwei-Phonon-Zustandsdichte wieder-

$$E = (q_0 - q)^2$$

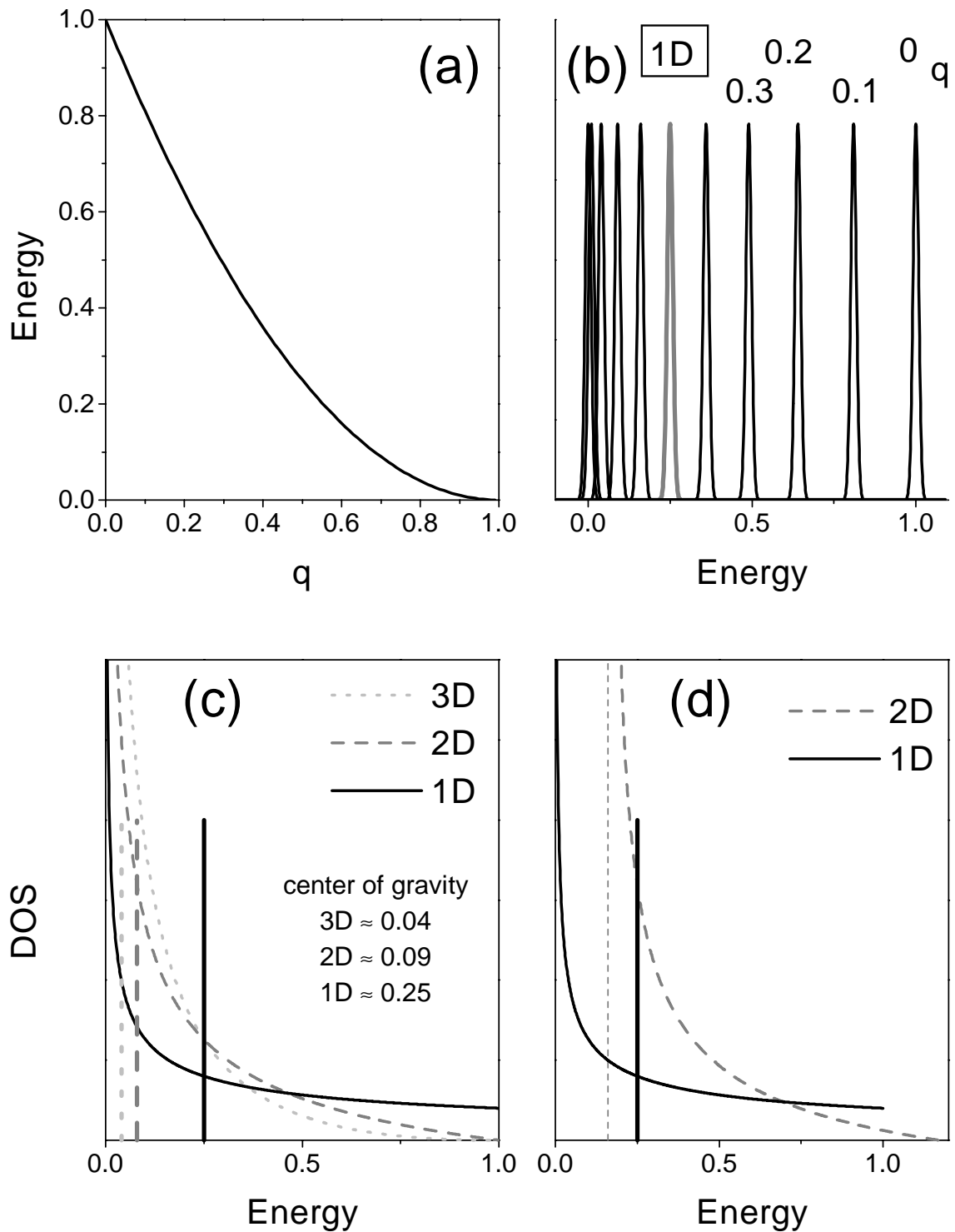


Abbildung 7.6: Modellsystem mit (a) quadratischer Dispersion: (b) Spektren für verschiedene $k_{||}$ -Werte. (c) Zustandsdichte mit Position der Singletonfrequenz für verschiedene Dimensionalität des Systems. (d) Verschiebung des unteren Rands der Zustandsdichte bei Verwendung der Singletonfrequenz als Referenzwert.

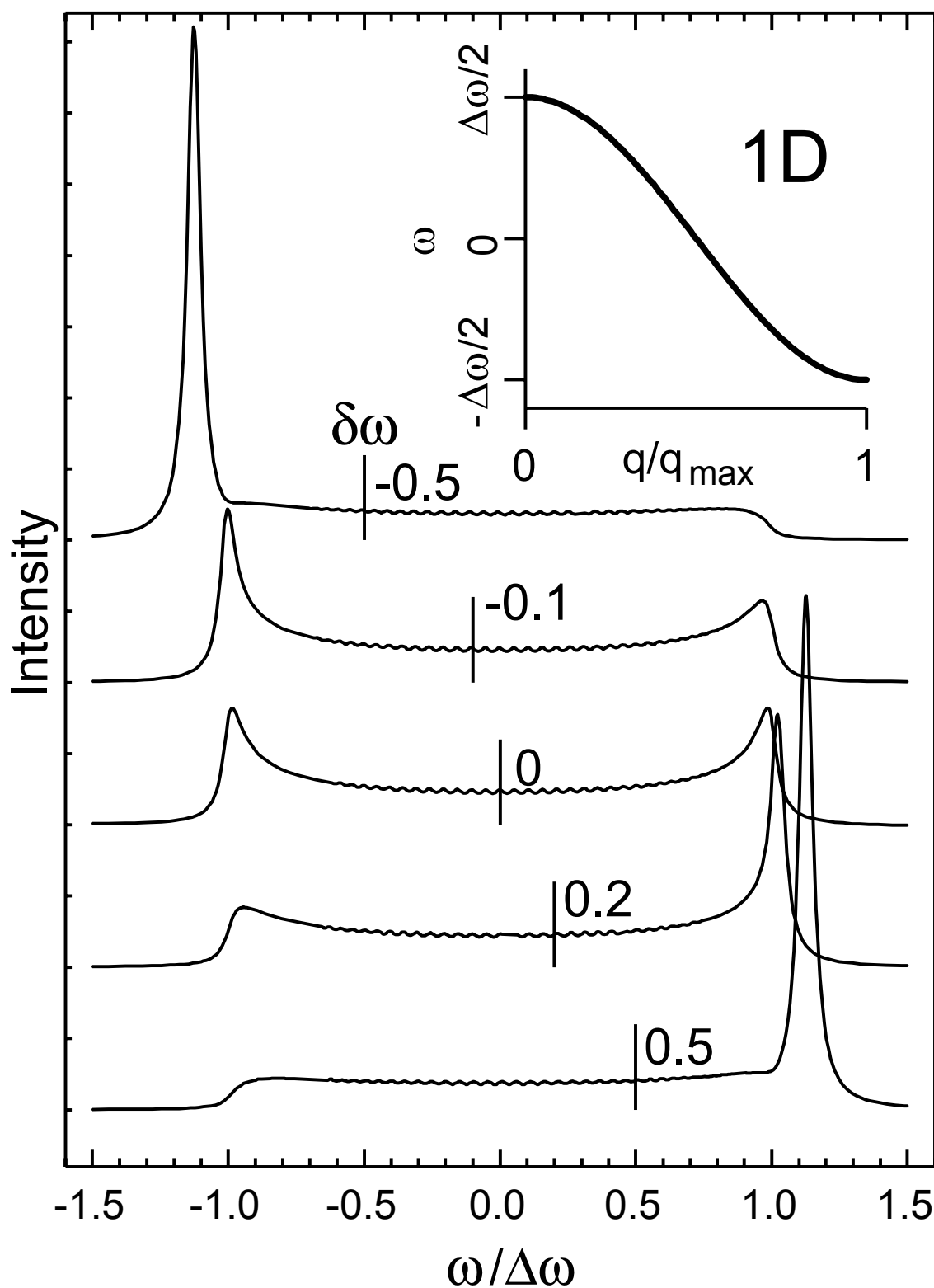


Abbildung 7.7: Berechnete Obertonspektren für ein eindimensionales Modellsystem. Die Dispersion des Grundtons folgt einem cosinusförmigen Verlauf. Die Position des Obertons ohne WW mit dem Zwei-Phonon-Kontinuum ist durch die senkrechten Striche gegeben.

gegeben.

Das untersuchte System (O+NO)-(2x1)-Ru(001) zeigt eine sehr starke Verschiebung des Obertons von 90 cm^{-1} in Bezug auf die doppelte Singletonfrequenz. Es konnte mit Hilfe der Theorie von P. Jakob und B. N. J. Persson gezeigt werden, dass die eigentliche Anharmonizität ca. 29 cm^{-1} beträgt, wie dies auch von vergleichbaren Systemen bekannt ist. Die restliche Verschiebung des Obertons von 61 cm^{-1} wird durch die WW von Oberton und Zwei-Phonon-Kontinuum hervorgerufen. Durch Betrachtungen an einem Modellsystemen konnte zudem gezeigt werden, dass die WW des Obertons mit dem 2-Phonon-Kontinuum von der Dimensionalität des Systems abhängt. In eindimensionalen, gekoppelten Systemen ist eine Bestimmung der Anharmonizität sehr schwierig, da das Spektrum weitgehend durch die Zwei-Phonon-Zustandsdichte bestimmt wird.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Durch den Aufbau einer UHV-Apparatur, deren Herzstück das Delta 0.5 der Firma VSI bildete, stand ein HREEL-Spektrometer zur Verfügung, bei dem eine deutlich verbesserte Auflösung gegenüber früheren Instrumenten erreicht wurde. Standardmäßig konnten Spektren mit einer Halbwertsbreite von 1 meV (8 cm^{-1}) des elastischen Peaks und Zählraten von mehreren 100.000 Impulsen pro Sekunde aufgezeichnet werden. Nun sind Untersuchungen über den kompletten $E(k_{\parallel})$ -Raum mit einer Auflösung möglich wie sie bisher nur von HAS- und IRAS-Experimenten bekannt war. Mit diesen Voraussetzungen ergibt sich eine Vielzahl von neuen Möglichkeiten in der Schwingungsspektroskopie. Ziel dieser Arbeit war es, Oberflächenuntersuchungen speziell in den Bereichen des $E(k_{\parallel})$ -Raums vorzunehmen, die für andere Spektroskopiearten unzugänglich sind. Besonders ergiebig ist der Erkenntnisgewinn für Systeme, bei denen neben den experimentellen Daten theoretische Untersuchungen vorliegen.

Für Ammoniak auf Ru hatten Neyman et al. [27] eine starke Abhängigkeit der Frequenz der externen Mode vom Adsorptionsplatz gefunden. Der interessante Energiebereich lag dabei zwischen ca. 140 und 400 cm^{-1} , der nur HREELS bei guter Auflösung zugänglich ist. Insbesondere ergaben sich hohe Anforderungen an einen schnellen Abfall des elastischen Peaks, der mit bisherigen Spektrometern nicht erreicht werden konnte [24, 25]. Aus früheren Arbeiten war bereits bekannt, dass Ammoniak innerhalb der Monolage in 2 Spezies vorliegt. Durch Vergleich der erhaltenen Schwingungsfrequenzen mit den theoretischen Werten konnte gezeigt werden, dass es sich hierbei jeweils um Adsorption in einem dreifach koordinierten Muldenplatz handelt. Adsorption auf on-top-Plätzen konnte nicht gefunden werden.

Darüber hinaus wurde eine bedeckungsabhängige Verschiebung der δ_S -Mode des Ammoniaks beobachtet. Durch eine gute Auflösung, insbesondere in Verbindung mit einem hohen Signal, d.h. einer niedrigen Nachweisgrenze - wenige Bruchteile einer Monolage sind messbar -, war es möglich neben der NH_3 -Majoritätsspezies auch

die δ_S -Mode der teildeutერიerten NH_2D -Minoritätsspezies zu messen. Experimentell konnte dadurch gezeigt werden, dass die Minoritätsspezies, bei der die dynamische Kopplung auf Grund der Verdünnung ausgeschaltet ist, die gleiche Verschiebung vollzieht wie die Majoritätsspezies. Mit Hilfe von DFT-Modellrechnungen wurde dann nachgewiesen, dass es sich um eine elektrostatische Verschiebung handelt, die auf den Stark-Effekt zurückzuführen ist [44]. Als Konsequenz des zunehmenden elektrischen Feldes öffnet sich der H-N-H Öffnungswinkel bei steigender Bedeckung während gleichzeitig die Frequenz der symmetrischen Biegemode abnimmt.

Bei der Koadsorption von Ammoniak und Sauerstoff auf Ru ergeben sich 2 dreifach koordinierte NH_3 -Spezies für die Ru(001)-O(2x2)-Ammoniak-Koadsorbatschicht. Bei der Ru(001)-O(2x1)-Ammoniak-Koadsorbatschicht finden sich hingegen nur Anzeichen für eine NH_3 -Spezies, die unter Berücksichtigung der vorgegebenen O(2x1)-Reihen, in hcp-Muldenplätzen adsorbieren sollte. In beiden Koadsorbatschichten lässt die Anwesenheit eines zusätzlichen Verlustes im Bereich der N-H-Streckschwingungen die Ausbildung von O··H-Brückenbindungen vermuten. Setzt man die HREELS- und TPD-Ergebnisse aller 3 betrachteten Ammoniak-Schichten in Relation zueinander, so ist von einer Sättigungsbedeckung oberhalb von 0,25 Monolagen NH_3 auf der reinen Ru(001)-Oberfläche auszugehen.

Durch Adsorption von Atomen und Molekülen werden sowohl elektronische als auch strukturelle Veränderungen an Einkristalloberflächen erzeugt. Ein drastisches Beispiel dafür ist die O(1x1)-Hochbedeckungsphase auf Ru(001). Gegenüber der reinen Ru-Oberfläche ergibt sich eine deutliche auswärts-Realxation von 6,2 % zwischen 1. und 2. Ru-Lage. Anders als erwartet führt dies jedoch nicht zu einer Aufweichung des Rayleighphonons am Zonenrand, wo die Eindringtiefe am niedrigsten ist und damit der Einfluss der Oberfläche auf die Dynamik am größten, sondern das Rayleighphonon zeigt am \bar{K} -Punkt vielmehr eine Blauverschiebung um ca. 16 cm^{-1} (2 meV) gegenüber der reinen Oberfläche. Mit Hilfe von theoretischen DFT-Untersuchungen von Heid und Bohnen [76, 77] konnte geklärt werden, dass es einerseits sehr wohl eine Aufweichung der Kraftkonstanten zwischen 1. und 2. Ru-Lage gibt, dies andererseits jedoch mit einer starken Versteifung der Intralagen-Kraftkonstanten innerhalb der 1. Ru-Lage einher geht. Letzterer Effekt überwiegt etwas für das RW, so dass es zu der beobachteten Frequenzerhöhung kommt. Darüber hinaus wird an dieser Oberfläche erstmalig ein Phonon beobachtet, das nach oben von den Volumenphononen abgespalten ist. Dieses S_{SO} -Phonon ist am \bar{K} -Punkt im Wesentlichen in der 1. Ru-Lage lokalisiert und die Auslenkung parallel zur Oberfläche polarisiert. Die außerordentlich hohe Energie dieses Phonons ist dementsprechend wiederum auf die extreme Versteifung der Intralagen-Kraftkonstanten der 1. Ru-Lage zurückzuführen. Man beachte, dass auch dieses Phänomen einzig durch HREELS beobachtet werden

konnte, da HAS-Untersuchungen an der reinen Ru(001)-Oberfläche maximal bis zu Energien von ca. 160 cm^{-1} (20 meV) möglich waren [2].

Neben den Auswirkungen der Adsorption auf das Substrat sind auch mögliche Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen selbst von großem Interesse. Um Aussagen über die chemische Bindung eines Adsorbats an eine Oberfläche machen zu können, müssen alle physikalischen Effekte, die die Schwingungsenergie beeinflussen, eliminiert werden. Eine häufig auftretende und relativ einfach zu beschreibende Kopplung ist dabei die dDDWW, die zu einer Blauverschiebung der Schwingungsfrequenz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt führt. Wird die Dispersion einer Adsorbatmode gemessen und der Verlauf mittels dDDWW beschrieben, so kann daraus die ungestörte, sog. Singleton-Frequenz bestimmt werden. Eine Adsorbatstruktur bei der eine sehr starke dDDWW erwartet wurde, ist die (NO+O)-(2x1)-Ru(001)-Struktur. Das hohe Dipolmoment des NO-Moleküls zusammen mit dem geringen Abstand von nur einer Ru-Gitterkonstante ergeben für die interne NO-Mode eine Dispersionsbreite von über 110 cm^{-1} und insgesamt einen Dispersionsverlauf, der genau mit dDDWW beschrieben werden konnte. Durch die gute Auflösung war es möglich in den Spektren das Signal der verschiedenen (2x1)-Domänen zu trennen. Auf Grund der Reihenstruktur zeigt die Dispersion über weite Bereiche der Adsorbat-SBZ quasi eindimensionales Verhalten entlang der Reihen. Lediglich in der direkten Umgebung des $\bar{\Gamma}$ -Punkts, wo der langreichweitige Anteil dominiert, fällt die Schwingungsfrequenz nahezu isotrop mit zunehmendem Wellenvektor ab. Eine weitere interessante Beobachtung an dieser Schicht ist die Verschiebung der externen NO-Mode bei Austausch des O-Isotops in den O(2x1)-Reihen. Dies deutet auf eine Kopplung der externen NO-Mode mit der Schwingung der O-Atome senkrecht zu den Reihen und parallel zur Oberfläche hin.

Eine andere Schicht, bei der eine extrem große Dispersion gemessen wurde, ist die O(1x1)-Ru(001)-Schicht. Hier verschiebt die T_z -Mode des Sauerstoffs um 100 cm^{-1} von 660 cm^{-1} am $\bar{\Gamma}$ - auf 560 cm^{-1} am \bar{K} -Punkt. Überraschenderweise lässt sich die Dispersion weitgehend durch dDDWW beschreiben. Man beachte, dass hier die Dipolverschiebung ($\omega_{\bar{\Gamma}} - \omega_{\bar{S}}$) 10 % des Wertes der Singletonfrequenz (598 cm^{-1}) beträgt. Erst am Zonenrand, wo kurzreichweitige Wechselwirkungen den Dispersionsverlauf bestimmen, weicht die experimentelle Kurve von der durch dDDWW gegebenen ab. Eigene Überlegungen und die DFT-Rechnungen von Heid und Bohnen [76, 77] deuten auf eine zusätzliche Kopplung zwischen drittnächsten Nachbarn hin, d.h. zwischen den Atomen eines (2x2)-Gitters. Heid und Bohnen konnten zudem zeigen, dass eine Modenkopplung zwischen vertikaler und scher-horizontaler Mode des Sauerstoffs zwischen \bar{K} - und \bar{M} -Punkt besteht, die zu einer zusätzlichen Blauverschiebung der T_z -Mode am \bar{M} -Punkt führt.

Die aus der Anpassung des dDDWW-Modells an den Dispersionsverlauf der O(1x1)-Schicht gewonnenen Parameter konnten ebenso die Dispersion der T_z -Mode in der O(2x1)- und O(2x2)-Struktur erklären. Einzig die Singletonfrequenz musste für die einzelnen Schichten angepasst werden, während die Werte für die effektive Ladung und die elektronische Polarisierbarkeit beibehalten wurden. Die Frequenz am $\bar{\Gamma}$ -Punkt zeigt bei den geordneten Sauerstoff-Schichten auf Ru(001) einen Unterschied von 134 cm^{-1} , die Singletonfrequenz hingegen nur 86 cm^{-1} . Allerdings steht die Zunahme der Frequenz mit der Bedeckung immer noch im Widerspruch zur berechneten Abnahme der Bindungsenergie [109]. Hier sollte in weiteren theoretischen Untersuchungen geklärt werden, warum bei hoher Bedeckung das Bindungspotential einerseits steiler verläuft, aber andererseits insgesamt flacher ist als bei geringer Bedeckung.

Für einzelne Oszillatoren ist es möglich zusätzliche Informationen über den Potentialverlauf aus dem Obertonspektrum zu gewinnen. Bei gekoppelten Adsorbatsystemen wird dies dadurch erschwert, dass eine Wechselwirkung mit dem 2-Phonon-Kontinuum zu einer Delokalisierung des Obertons führt [111, 112]. Hier wurde gezeigt, dass die damit verbundene Renormalisierung der Energie des Obertons von der Dimensionalität des Systems abhängt. Die Beobachtung eines klar erkennbaren Obertonverlustes innerhalb der 2-Phonon-Bandbreite ist für eindimensionale Systeme unmöglich. Stattdessen wird das Spektrum durch die Merkmale der 2-Phonon-Zustandsdichte geprägt. Nur bei exakter Kenntnis der Dispersion der Adsorbatmode sind überhaupt Aussagen zum Oberton in eindimensionalen Systemen möglich.

Anhang A

Vakuumtechnische Komponenten

Abbildung A.1 zeigt eine Skizze von HREELS- und Präparationskammer (grau hinterlegt) mit allen vakuumtechnischen Bauteilen.

Die HREELS-Kammer (untere Kammer) wird durch eine Ionengetterpumpe (VARIAN, VacIon Plus 300 StarCell, Saugvermögen für N₂ 240 l/s (ISO/DIS 3556-1-1992)) und eine Titansublimationspumpe¹ (TSP) (VARIAN, Modell 916-0017) mit zugehöriger Kontrolleinheit (VARIAN, Modell VT 922-0031) gepumpt. Das vorhandene Ionisationsmanometer wird normalerweise nicht benutzt, um das HREEL-Spektrometer nicht durch ein Ausgasen der Filamente zu verschmutzen. Der Druck in der HREELS-Kammer liegt i.A. unterhalb von wenigen 10⁻¹⁰ mbar. Neben diesen vakuumtechnischen Komponenten befindet sich in der unteren Kammer einzig das HREELS.

Zwischen den Kammern befindet sich ein manuell bedienbares Plattenventil (VAT, UHV-Schieber Reihe 10 DN100). Dieses ist im Allgemeinen geschlossen. Nur zur Aufnahme von HREEL-Spektren, wenn die Probe in die untere Kammer gefahren werden muss, wird es geöffnet.

Die Präparationskammer (obere Kammer) wird durch eine weitere TSP und eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TMU520, Saugvermögen für N₂ 500 l/s) gepumpt. Die TMU520 sitzt auf einem eigenen Gestell und ist via eines Dämpfungskörpers (Pfeiffer, DN160CF-F) an die Kammer angeflanscht, um die Übertragung von mechanischen Schwingungen auf die Kammer - und damit auf das HREELS - zu vermindern. Zwischen Dämpfungskörper und der TMU520 befindet sich ein pneumatisch steuerbares Ventil (VAT, UHV-Schieber Reihe 10 DN160).

Als Vorpumpe dient eine Drehschieberpumpe (Balzers Pfeiffer, DUO 004 B).

¹Die TSP ist von einem kühlbaren Kupfermantel umgeben. Das Saugvermögen einer TSP für N₂ beträgt ca. 2,3 bzw. 6,2 l/s pro cm² Ti-Oberfläche bei 20 bzw. -195°C. D.h. diese Pumpe besitzt eine maximale, theoretische Saugleistung von ungefähr 5000 l/s, die jedoch durch den Leitwert begrenzt wird.

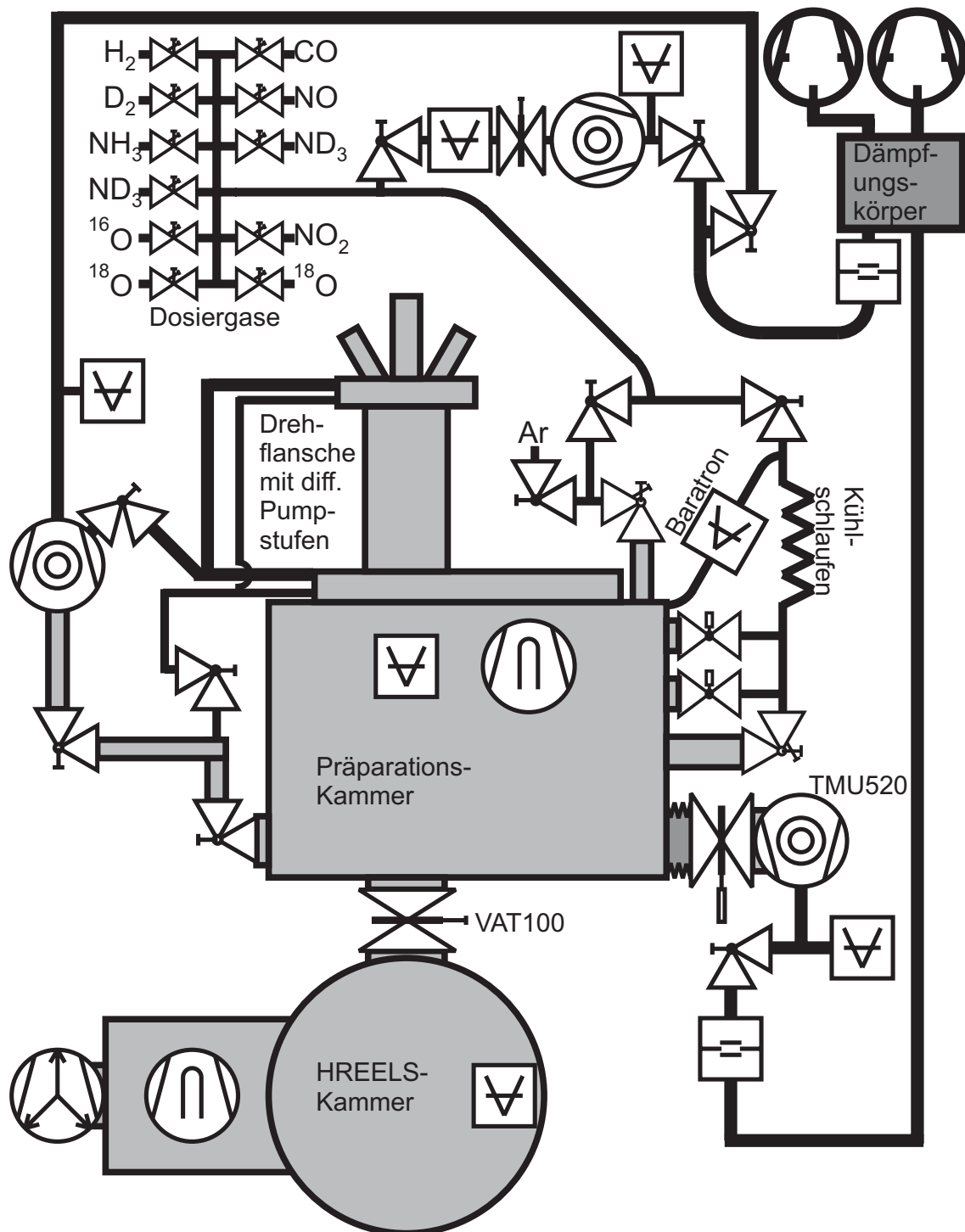


Abbildung A.1: Skizze der UHV-Apparatur mit den zugehörigen Vakuumkomponenten: Die Präparationskammer (oben) mit Manipulatoraufbau und die HREELS-Kammer (unten) sind grau hinterlegt. Zudem sind die vakuumtechnischen Komponenten (Pumpen, Ventile, etc.) dargestellt.

Zwischen Turbomolekularpumpe und Vorpumpe befindet sich eine Katalysatorfalle (Balzers, URB 025), um Verunreinigungen durch Vorpumpenöl zu vermeiden. Zudem ist in die Verbindungsleitung zwischen beiden Pumpen ein massiver Stahlklotz eingebaut, um die Übertragung von mechanischen Schwingungen der Vorpumpe auf die UHV-Apparatur zu dämpfen.

Die beiden Drehflansche sind mit zwei differentiellen Pumpstufen ausgestattet. Diese sind jeweils mit speziellen Gummidichtungen sowohl gegeneinander als auch gegen Atmosphäre bzw. UHV abgedichtet. Gepumpt wird dieses System durch eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TPU 040, 40 l/s) mit einer Drehschieberpumpe (Edwards 8, 2 Stage) als Vorpumpe. Die 1. Stufe der differentiellen Pumpstufen ist dabei an den Belüftungseinlass der TPU 040 angeschlossen. Dies ist ein Kompromiss aus möglichst hoher Pumpleistung an dieser Stufe und tolerierbarer Belastung der TPU 040, da bei der 1. differentiellen Pumpstufe eine relativ große Gasmenge anfällt. Die 2. Stufe ist am regulären UHV-Flansch der Turbomolekularpumpe angeschlossen. Die TPU 040 ist zudem mit der Präparationskammer verbunden und kann zum Anpumpen der gesamten Apparatur verwendet werden.

Das Gasdosiersystem wird durch eine weitere Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, TMU 065, 56 l/s) gepumpt.

Anhang B

Maximale Auflösung des HREEL-Spektrometers

Nach dem Einbau des HREEL-Spektrometers Delta 0.5 in die Apparatur wurden zuerst seine Funktion und die garantierte Spezifikation durch die Aufnahme von Spektren im „geraden Durchschuss“ überprüft. D.h. der Elektronenanalysator wird so gedreht, dass die Elektronen direkt vom Austrittsspalt des Monochromators zum Eintrittsspalt des Analysators gelangen können, ohne an einer Probe gestreut werden zu müssen (vgl. Abb. 3.3 und 3.4). Dadurch ermittelt man zudem den Winkelnullpunkt zwischen Analysator und Monochromator. Das Signal ist hierbei ungefähr einen Faktor 1000 höher als der elastische Peak bei Spektren via Probe. Dadurch kann direkt der Strom der Elektronen am Analysatorausgang gemessen werden. In Abbildung B.1 ist der gemessene Strom der Elektronen in pA gegenüber der Energieauflösung (Halbwertsbreite, FWHM, Full Width at Half Maximum) aufgetragen. Als Vergleich sind Referenzwerte von der Entwicklungsgruppe des Spektrometers (KFA Jülich, Leitung H. Ibach) eingetragen. Es ist zu sehen, dass das hier verwendete Spektrometer mit die besten bisher bekannten Werte liefert. Durch die Versuche im „geraden Durchschuss“ konnten somit Funktion und Spezifikation des Spektrometers dokumentiert werden.

Entsprechend den Untersuchungen beim „geraden Durchschuss“ wurde auch bei den Spektren via Probe die maximale Auflösung des Spektrometers getestet. Abbildung B.2 zeigt dazu den elastischen Peak für 4 und 64 eV Primärenergie der Elektronen bei Streuung an der Ru(001)-Oberfläche. Die Halbwertsbreiten betragen 0,64 meV ($5,2 \text{ cm}^{-1}$) bzw. 1,03 meV ($8,3 \text{ cm}^{-1}$).

Physikalisch interessant ist, welche maximale Auflösung für ein komplettes Verlustspektrum an einer Adsorbatstruktur erreicht werden kann. Als Teststruktur wurde die Ru(001)-CO-Schicht verwendet, da hierzu bereits viele spektroskopische Daten existieren und somit die Funktionstüchtigkeit des neuen Spektrometers überprüft

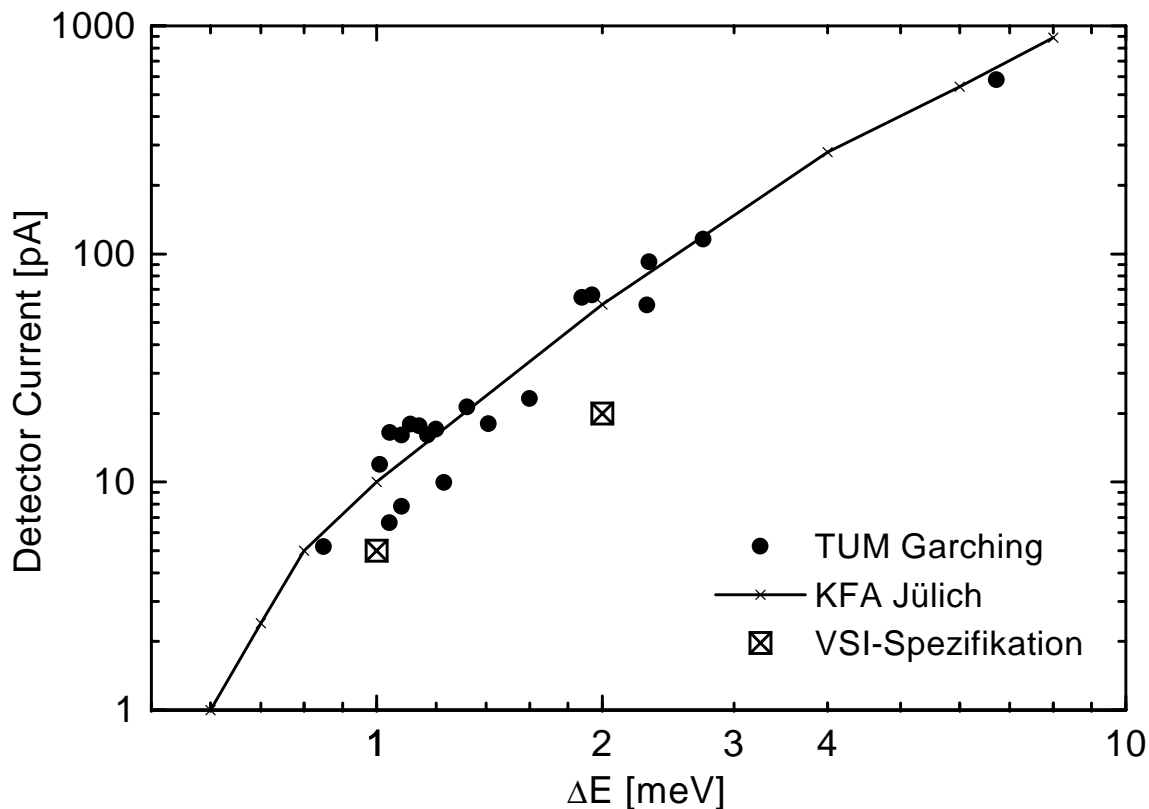


Abbildung B.1: Detektorstrom gegenüber energetischer Halbwertsbreite des Elektronenstrahls bei „geradem Durchschuss“ des HREEL-Spektrometers.

werden konnte. Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks in Abbildung B.3 beträgt 0,78 meV ($6,3 \text{ cm}^{-1}$). Sie gibt näherungsweise an, ab welchem Abstand 2 benachbarte Verluste noch aufgelöst werden können - dies gilt jedoch nur bei vergleichbarer Intensität der beiden Peaks und falls die Peaks nicht durch andere Effekte verbreitert sind. Um ein Maß dafür zu haben, bei welcher minimalen Energie Verlustpeaks neben dem elastischen Peak noch zu erkennen sind, wird der Wert angegeben, bei dem das Signal des elastischen Peaks auf $1/1000$ abgefallen ist. Im gezeigten Spektrum ist dies bei 38 cm^{-1} der Fall.

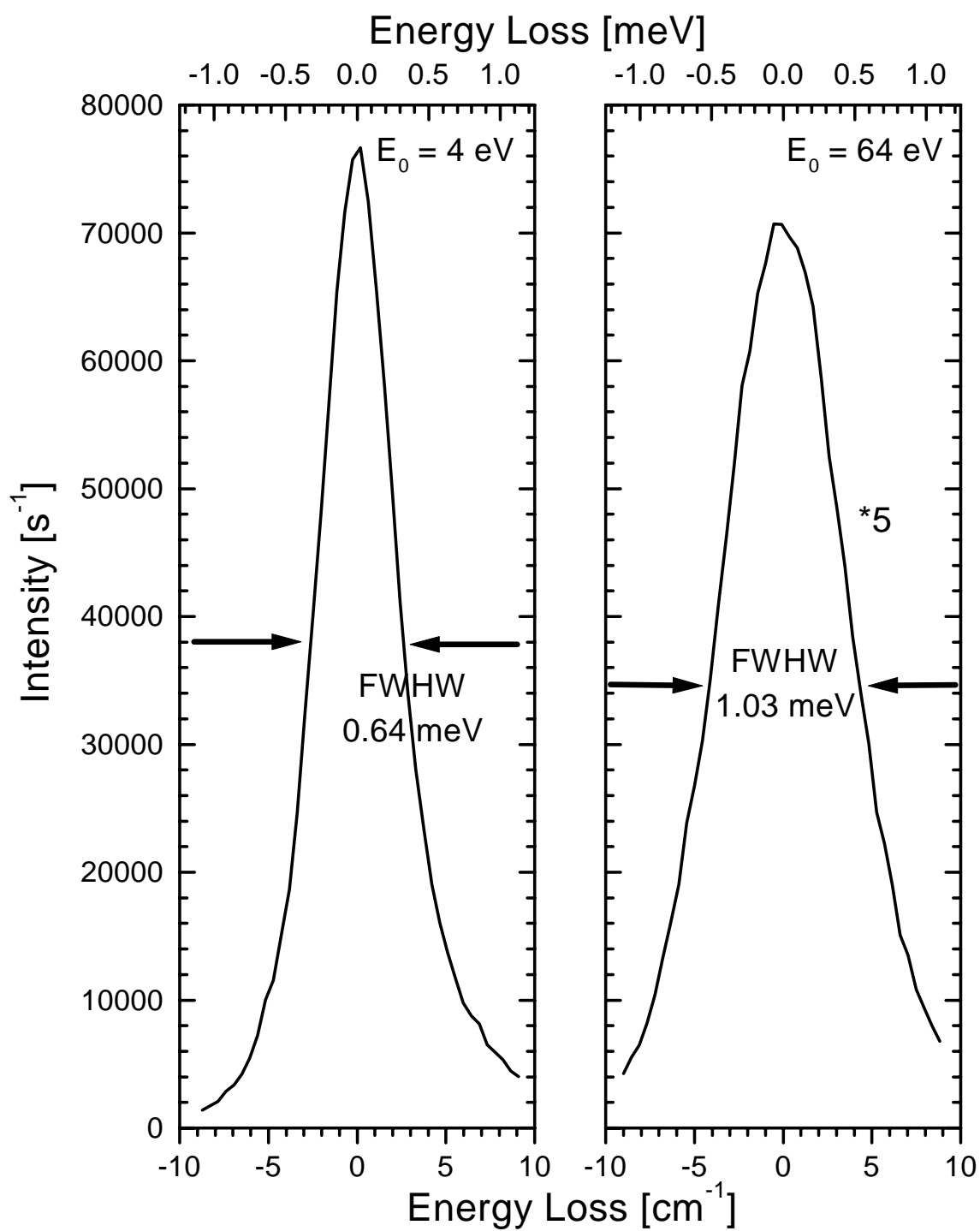


Abbildung B.2: Elastischer Peak bei 4 bzw. 64 eV Primärenergie der Elektronen. Die angegebenen Halbwertsbreiten entsprechen den besten erreichten Auflösungen.

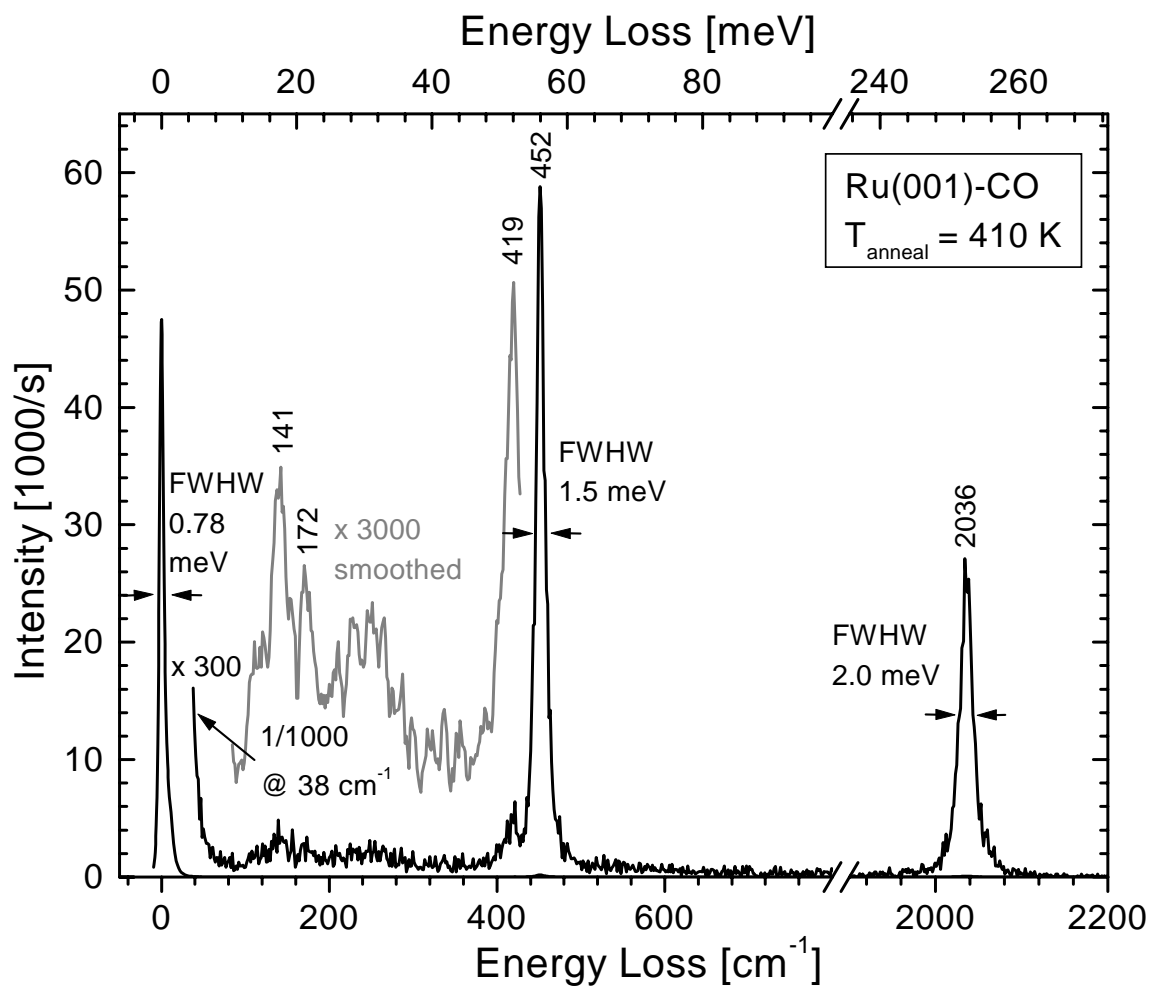


Abbildung B.3: HREEL-Spektrum von Ru(001)-CO. Es wurde eine Auflösung von 0,78 meV ($6,3 \text{ cm}^{-1}$) erreicht. Durch Vergleich mit Literaturwerten zu dieser Schicht kann die Funktion des Spektrometers nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Ibach, *Electron energy loss spectrometers, the technology of high performance*, Springer, Berlin, 1990. [2](#), [22](#)
- [2] J. Braun, K. L. Kostov, G. Witte, L. Surnev, J. G. Skofronick, S. A. Safron und Ch. Wöll, Surface phonon dispersion curves for a hexagonally close packed metal surface: Ru(0001), *Surface Science*, 372:132–144, 1997. [3](#), [98](#), [99](#), [101](#), [103](#), [104](#), [115](#), [117](#), [185](#)
- [3] D. M. Newns, *Theory of Dipole Electron Scattering from Adsorbates*, in: *Vibrational Spectroscopy of Adsorbates*, edited by R. F. Willis, Band 15 von *Springer Series in Chemical Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1980, 7-22. [8](#), [9](#)
- [4] H. Ibach und D. L. Mills, *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*, Academic Press, New York, 1982. [8](#), [11](#), [12](#), [47](#), [50](#), [51](#), [122](#), [154](#), [158](#)
- [5] G. Ertl und J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2nd edition, 1985. [9](#)
- [6] R. E. Palmer und P. J. Rous, Resonances in electron scattering by molecules on surfaces, *Reviews of Modern Physics*, 64(2):383–440, 1992. [14](#)
- [7] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*, Springer, Berlin, 3rd edition, 1995. [14](#), [102](#)
- [8] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B. G. Teubner, Stuttgart, 2nd edition, 1994. [14](#), [166](#)
- [9] E. Habenschaden und J. Küppers, Evaluation of flash desorption spectra, *Surface Science*, 138:L147–L150, 1984. [15](#)
- [10] H. Schlichting, *Methoden und Mechanismen der thermischen Desorption: Adsorptions-, Desorptions-Kinetik, Epitaxie und Ordnung von Edeltgasschichten auf Ru(001)*, Dissertation, Technische Universität München, Dezember 1990. [15](#)

- [11] J. Hölzl und F. K. Schulte, *Work Function of Metals*, Band 85 von *Springer Tracts in Modern Physics (ed. G. Höhler)*, Springer-Verlag, Berlin, 1979, 1-150. [16](#)
- [12] P. Jakob, *Adsorption und thermische Evolution von aromatischen Molekülen auf Ru(001): Benzol, Benzol + O, CO, H und Pyridin*, Dissertation, Technische Universität München, Juni 1989. [16](#), [20](#), [21](#)
- [13] H. Rauscher, *Wechselwirkung, Zerfall und Synthese von Molekülen in heterogenen Adsorbatsystemen auf Ru(001)*, Dissertation, Technische Universität München, Januar 1993. [16](#), [20](#), [49](#)
- [14] H. A. Engelhardt, P. Feulner, H. Pfnür und D. Menzel, An accurate and versatile vibrating capacitor for surface and adsorption studies, *Journal of Physics E*, 10:1133–1136, 1977. [16](#), [20](#)
- [15] P. Feulner und D. Menzel, Simple ways to improve “flash desorption” measurements from single crystal surfaces, *J. Vacuum Sci. Technol.*, 17(2):662–663, 1980. [20](#)
- [16] A. Fink, *Organische Moleküle auf Halbleitern: Adsorption und elektronische Struktur ungesättigter Kohlenwasserstoffen auf Si(100), Ge/Si(100) und Ge(100) Oberflächen*, Dissertation, Technische Universität München, August 2001. [21](#)
- [17] B. Naydenov, *Vibrational spectroscopy studies of clean and adsorbate-covered Si(100) surfaces: Surface phonon dispersions and adsorbate induced vibrations*, Dissertation, Technische Universität München, July 2002. [21](#)
- [18] M. Garcia-Hernández, N. López, I. de P. R. Moreira, J. C. Paniagua und F. Illas, Ab initio cluster model approach to the chemisorption of NH₃ on Pt(111), *Surface Science*, 430:18–28, 1999. [29](#)
- [19] G. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994, S. 442ff. [29](#)
- [20] K.-I. Aika und K. Tamaru, *in: Ammonia Catalysis and Manufacture, edited by A. Nielsen*, Springer-Verlag, Berlin, 1995, S. 103ff. [29](#)
- [21] S. R. Tennison, *in: Catalytic Ammonia Synthesis, edited by J. R. Jennings*, Plenum, New York, 1991, S. 303ff. [29](#)

- [22] C. J. Zhang, M. Lynch und P. Hu, A density functional theory study of stepwise addition reactions in ammonia synthesis on Ru(001), *Surface Science*, 496:221–230, 2002. [29](#)
- [23] Carsten Benndorf und Theodore E. Madey, Adsorption and Orientation of NH₃ on Ru(001), *Surface Science*, 135:164–183, 1983. [29](#), [31](#), [32](#), [33](#), [34](#), [35](#), [49](#), [58](#), [60](#), [70](#), [77](#), [95](#)
- [24] J. E. Parmeter, Y. Wang, C. B. Mullins und W. H. Weinberg, Electron energy loss spectroscopy of ammonia on Ru(001), *Journal of Chemical Physics*, 88(8):5225–5236, April 1988. [29](#), [30](#), [31](#), [35](#), [36](#), [39](#), [46](#), [47](#), [49](#), [57](#), [58](#), [70](#), [183](#)
- [25] Y. Zhou, S. Akhter und J. M. White, The Adsorption of Ammonia on Ru(001) and its effect on coadsorbed CO, *Surface Science*, 202:357–376, 1988. [29](#), [30](#), [31](#), [49](#), [57](#), [67](#), [183](#)
- [26] H. Shi, K. Jacobi und G. Ertl, Interaction of hydrogen with nitrogen atoms chemisorbed on a Ru(0001) surface, *Journal of Chemical Physics*, 102(3):1432–1439, January 1995. [29](#), [49](#), [57](#), [81](#), [82](#)
- [27] Konstantin M. Neyman, Markus Staufer, Vladimir A. Nasluzov und Notker Rösch, Structure and vibrations of adsorption complexes NH₃/Ru(001): Density functional model cluster studies, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 119:245–251, 1997. [29](#), [30](#), [31](#), [52](#), [53](#), [65](#), [67](#), [77](#), [88](#), [183](#)
- [28] T. Sasaki, T. Aruga, H. Kuroda und Y. Iwasawa, Interaction between CO and NH₃ coadsorbed on Ru(001): its effects on the ordering in mixed adlayers and the ammonia dissociation, *Surface Science*, 240:223–244, 1990. [29](#), [49](#), [70](#)
- [29] T. Sasaki und Y. Iwasawa, Coadsorption of CO and ammonia on Ru(001) studied by a temperature-programmed ESDIAD/TOF system, *Surface Science*, 384:L798–L804, 1997. [29](#), [49](#)
- [30] Y. Zhou, Z.-M. Liu und J. M. White, Interactions of NH₃, coadsorbed with PF₃, on Ru(001), *Surface Science*, 230:85–94, 1990. [29](#)
- [31] H. Dietrich, K. Jacobi und G. Ertl, Vibrations, coverage, and lateral order of atomic nitrogen and formation of NH₃ on Ru(10 $\bar{1}$ 0) surface, *Journal of Chemical Physics*, 106(22):9313–9319, June 1997. [29](#)
- [32] J. A. Rodriguez, W. K. Kuhn, C. M. Truong und D. W. Goodman, A FT-IRAS study of ammonia adsorbed on Ru(0001), *Surface Science*, 271:333–339, 1992. [29](#)

- [33] M. Staufer und U. Birkenheuer, ND₃/Ru(001), private communication, October 1996. [30](#), [31](#), [52](#)
- [34] J. Olovsson und D. H. Templeton, X-ray Study of Solid Ammonia, *Acta Cryst.*, 12:832–836, 1959. [36](#)
- [35] J. W. Reed und P. M. Harris, Neutron Diffraction Study of Solid Deuteroammonia, *The Journal of Chemical Physics*, 35(5):1730–1737, November 1961. [36](#)
- [36] A. W. Hewat und C. Riekel, The Crystal Structure of Deuteroammonia between 2 and 180 K by Neutron Powder Profile Refinement, *Acta Crystallogr. Sect. A*, 35:569–571, 1979. [36](#)
- [37] Ralph W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Band Volume 2, Interscience Publishers, New York, 2 edition, 1964, S. 117ff. [37](#)
- [38] R. Righini, N. Neto, S. Califano und S. H. Walmsley, Lattice Dynamics of Crystalline Ammonia and Deutero-Ammonia, *Chemical Physics*, 33:345–353, 1978. [36](#), [38](#), [39](#)
- [39] O. S. Binbrek und A. Anderson, Raman Spectra of Molecular Crystals. Ammonia and 3-Deutero-Ammonia, *Chemical Physics Letters*, 15(3):421–427, August 1972. [38](#), [39](#)
- [40] P. Jakob und B. N. J. Persson, Dephasing of localized and delocalized vibrational modes: CO adsorbed on Ru(001), *Physical Review B*, 56(16):10644–10650, October 1997. [45](#)
- [41] P. A. Thiel, F. M. Hoffmann und W. H. Weinberg, Monolayer and multilayer adsorption of water on Ru(001), *Journal of Chemical Physics*, 75(11):5556–5572, December 1981. [49](#), [82](#)
- [42] K. Jacobi, H. Dietrich und G. Ertl, Nitrogen chemistry on ruthenium single-crystal surfaces, *Applied Surface Science*, 121/122:558–561, 1997. [49](#), [57](#)
- [43] M. Staufer, K. M. Neyman, P. Jakob, V. A. Nasluzov, D. Menzel und N. Rösch, Density functional and infrared spectroscopy studies of bonding and vibrations of NH species adsorbed on the Ru(001) surface: a reassignment of the bending mode band, *Surface Science*, 369:300–312, 1996. [49](#), [82](#)
- [44] W. Widdra, T. Moritz, K. L. Kostov, P. König, M. Staufer und U. Birkenheuer, Identification of a vibrational Stark shift within an adsorbate layer: NH₃ on Ru(001), *Surface Science*, 430:L558–L564, 1999. [64](#), [65](#), [184](#)

- [45] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1987, Table 24-1. [64](#)
- [46] M. H. Koch, P. Jakob und D. Menzel, The influence of steps on the water-formation reaction on Ru(001), *Surface Science*, 367:293–306, 1996. [71](#)
- [47] K. L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra und D. Menzel, Observation of a novel high density $3\text{O}(2\times 2)$ structure on Ru(001), *Surface Science*, 394:L138–L144, 1997. [74](#), [97](#), [135](#), [160](#), [163](#)
- [48] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Band II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules, D. Van Nostrand Company, 8th edition, 1959. [79](#)
- [49] H. Ogasawara, N. Horimoto und M. Kawai, Ammonia adsorption by hydrogen bond on ice and its solvation, *Journal of Chemical Physics*, 112(19):8229–8232, May 2000. [79](#), [88](#)
- [50] W. J. Mitchell, Y. Wang, M. Schick und W. H. Weinberg, Surface phonons on Ru(001) observed by electron energy loss spectroscopy in the presence of ordered oxygen overlayers, *Journal of Chemical Physics*, 102(20):8185–8190, May 1995. [79](#), [89](#), [90](#), [135](#), [165](#)
- [51] K. L. Kostov, D. Menzel und W. Widdra, Vibrational characterization of a new high-density Ru(001)-(2x2)-(NO+3O) phase, *Physical Review B*, 61(24):16911–16920, June 2000. [79](#), [119](#), [122](#), [124](#), [127](#), [163](#), [168](#), [176](#)
- [52] H. Shi und K. Jacobi, Reaction between H_2O and Cs on the Ru(001) surface, *Surface Science*, 317:45–57, 1994. [82](#)
- [53] P. A. Thiel, R. A. DePaola und F. M. Hoffmann, The vibrational spectra of chemisorbed molecular clusters: H_2O on Ru(001), *Journal of Chemical Physics*, 80(10):5326–5331, May 1984. [82](#)
- [54] K. Jacobi, K. Bedürftig, Y. Wang und G. Ertl, From monomers to ice - new vibrational characteristics of H_2O adsorbed on Pt(111), *Surface Science*, 472:9–20, 2001. [88](#)
- [55] P. A. Thiel und T. E. Madey, The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects, *Surface Science Reports*, 7:211–385, 1987, 0. [88](#)
- [56] N. T. Hashimoto, Y. Hara und M. Nagaoka, Ab initio study of ammonia adsorption states on an ice surface II: theoretical characterization of the surface bound state, *Chemical Physics Letters*, 350:141–146, December 2001. [88](#)

- [57] H. Ibach und S. Lehwald, The bonding of water molecules to platinum surfaces, *Surface Science*, 91:187–197, 1980. [88](#)
- [58] P. Jakob, Lateral interactions in (NO+O) coadsorbate layers on Ru(001): fundamental and overtone modes, *Surface Science*, 427-428:309–317, 1999. [91](#), [123](#), [125](#), [127](#), [128](#), [176](#)
- [59] M. A. Rocca, *Surface phonon dispersion*, in: *Physics of Covered Solid Surfaces*, edited by H. P. Bonzel, Band III/42 A2 von *Landolt-Börnstein, New Series*, Springer-Verlag, Berlin, 2002. [97](#), [104](#)
- [60] S. Lehwald, J. M. Szeftel, H. Ibach, T. S. Rahman und D. L. Mills, Surface Phonon Dispersion of Ni(100) Measured by Inelastic Electron Scattering, *Physical Review Letters*, 50(7):518–521, February 1983. [97](#)
- [61] J. Szeftel und S. Lehwald, Electron energy loss spectroscopy measurement of surface vibration dispersion on clean and oxygen-covered Ni(100), *Surface Science*, 143:11–30, 1984. [97](#), [112](#)
- [62] D. Neuhaus, F. Joo und B. Feuerbacher, Adsorbate-Induced Soft-Phonon Softening on Pt(111), *Physical Review Letters*, 58(7):694–697, February 1987. [97](#)
- [63] P. He und K. Jacobi, Vibrational analysis of the 1x1-O overlayer on Ru(0001), *Physical Review B*, 55(7):4751–4754, February 1997. [97](#), [98](#), [135](#), [138](#), [142](#)
- [64] T. Moritz, D. Menzel und W. Widdra, Collective vibrational modes of the high-density (1x1)-O phase on Ru(001), *Surface Science*, 427-428:64–68, 1999. [97](#), [98](#), [99](#), [119](#), [122](#), [135](#)
- [65] C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler und G. Ertl, Structure and Stability of a High-Coverage (1x1) Oxygen Phase on Ru(0001), *Physical Review Letters*, 77(16):3371–3374, October 1996. [97](#), [99](#), [121](#)
- [66] D. Menzel, Case studies in surface geometry: Adsorbate and coadsorbate structures on Ru(001), and some implications, *Surface Review and Letters*, 6(5):835–846, 1999. [97](#), [112](#), [113](#)
- [67] R. Berndt, J. P. Toennies und Ch. Wöll, Surface dynamics of oxygen-covered Ni(100), *Surface Science*, 244:305–320, 1991. [97](#), [98](#)
- [68] T. S. Rahman und H. Ibach, Adsorbate-Induced Soft-Phonon Reconstruction of the Ni(100) Surface, *Physical Review Letters*, 54(17):1933–1935, April 1985. [98](#), [112](#)

- [69] R. Heid, L. Pintschovius, W. Reichardt und K.-P. Bohnen, Anomalous lattice dynamics of ruthenium, *Physical Review B*, 61(18):12059–12062, May 2000. [98](#), [99](#), [104](#)
- [70] T. S. Rahman, D. L. Mills und J. E. Black, Sensitivity of electron-energy-loss spectra to adsorption site: An ordered overlayer on the Ni(111) surface, *Physical Review B*, 27(7):4059–4071, April 1983. [98](#)
- [71] K. M. Ho und K.-P. Bohnen, Investigation of multilayer relaxation on Al(110) with the use of self-consistent total-energy calculations, *Physical Review B*, 32(6):3446–3450, September 1985. [98](#)
- [72] J. E. Müller, M. Wuttig und H. Ibach, Adsorbat-Induced Surface Stress: Phonon Anomaly and Reconstruction on Ni(001) Surfaces, *Physical Review Letters*, 56(15):1583–1586, April 1986. [98](#)
- [73] S. Baroni, P. Giannozzi und A. Testa, Green’s-Function Approach to Linear Response in Solids, *Physical Review Letters*, 58(18):1861–1864, May 1987. [98](#)
- [74] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone und S. Baroni, Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors, *Physical Review B*, 43(9):7231–7242, March 1991. [98](#)
- [75] R. Heid und K.-P. Bohnen, Linear response in a density-functional mixed-basis approach, *Physical Review B*, 60(6):R3709–R3712, August 1999. [98](#)
- [76] R. Heid und K.-P. Bohnen, First principles Untersuchungen zur Gitterdynamik der Ru(0001) und O(1x1)/Ru(0001) Oberflächen, Vortrag auf der DPG-Frühjahrstagung, March 2000. [99](#), [103](#), [105](#), [147](#), [148](#), [149](#), [184](#), [185](#)
- [77] R. Heid, First principles Untersuchungen zur Gitterdynamik der Ru(0001) und O(1x1)/Ru(0001) Oberflächen, private communication, May 2000. [99](#), [103](#), [109](#), [113](#), [147](#), [184](#), [185](#)
- [78] R. E. Allen, G. P. Alldredge und F. W. de Wette, Surface Vibrations in a Model hcp Crystal, *Physical Review B*, 6(2):632, July 1972. [103](#), [104](#), [108](#), [115](#)
- [79] T. Moritz, W. Widdra, D. Menzel, K.-P. Bohnen und R. Heid, Adsorbate-induced Surface stiffening: Surface Lattice Dynamics of Ru(001)-(1x1)-O, to be published. [104](#)

- [80] G. P. Alldredge, R. E. Allen und F. W. de Wette, Studies of Vibrational Surface Modes. III. Effect of an Adsorbed Layer, *Physical Review B*, 4(6):1682–1697, September 1971. [104](#)
- [81] J. E. Black, F. C. Shanes und R. F. Wallis, Surface Vibrations on Face Centered Cubic Metal Surfaces: The (111) Surfaces, *Surface Science*, 133:199–215, 1983. [106](#), [108](#)
- [82] R. E. Allen, G. P. Alldredge und F. W. de Wette, Studies of Vibrational Surface Modes. II. Monatomic fcc Crystals, *Physical Review B*, 4(6):1661–1681, September 1971. [108](#)
- [83] C. Stampfl und M. Scheffler, Theoretical study of O adlayers on Ru(0001), *Physical Review B*, 54(4):2868–2872, July 1996. [112](#), [135](#)
- [84] Y. Chen, S. Y. Tong, J.-S. Kim, L. L. Kesmodel, T. Rodach, K.-P. Bohnen und K. M. Ho, Characterization of the surface phonons on Cu(001) and Ag(001): First-principles phonon calculations with experimental and theoretical studies of high-resolution electron-energy-loss spectra, *Physical Review B*, 44(20):11394–11401, November 1991. [112](#)
- [85] L. Chen und L. L. Kesmodel, Surface phonon dispersion along $\overline{\Gamma X}$ on Pd(100), *Surface Science*, 320:105–109, 1994. [112](#)
- [86] K. Stokbro und S. Baroni, The surface chemistry of metal-oxygen interactions: a first-principles study of O:Rh(110), *Surface Science*, 370:166–178, 1997. [112](#)
- [87] M. V. Ganduglia-Pirovano und M. Scheffler, Structural and electronic properties of chemisorbed oxygen on Rh(111), *Physical Review B*, 59(23):15533–15543, June 1999. [112](#)
- [88] P. J. Feibelman, d-electron frustration and the large fcc versus hcp binding preference in O adsorption on Pt(111), *Physical Review B*, 56(16):10532–10537, October 1997. [112](#)
- [89] A. Kokalj, A. Lesar, M. Hodosek und M. Causa, Periodic DFT Study of the Pt(111): A p(1x1) Atomic Oxygen Interaction with the Surface, *Journal of Physical Chemistry B*, 103:7222–7232, 1999. [112](#)
- [90] P. J. Feibelman, Interpretation of O binding-site preferences on close-packed group-VIII metal surfaces, *Physical Review B*, 59(3):2327–2331, January 1999. [112](#)

- [91] R. Heid, K.-P. Bohnen, T. Moritz, K. L. Kostov, D. Menzel und W. Widdra, Anomalous Surface Lattice Dynamics of a Simple Hexagonally Close-Packed Surface, *Physical Review B*, 66(16):161406, October 2002. [113](#), [115](#), [116](#), [117](#)
- [92] I. Kojima und M. Kurahashi, Application of asymmetrical Gaussian/Lorentzian mixed function for x-ray photoelectron curve synthesis, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 42:177–181, 1987. [115](#)
- [93] H. Kato, H. Okuyama, S. Ichihara, M. Kawai und J. Yoshinobu, Lateral interactions of CO in the (2x1)p2mg structure on Pd(110): Force constants between tilted CO molecules, *Journal of Chemical Physics*, 112(4):1925–1936, January 2000. [119](#), [120](#)
- [94] M. J. Stirniman, W. Li und S. J. Sibener, Interadsorbate interactions in the c(4x2) NO/Ni(111) system, *Journal of Chemical Physics*, 102(11):4699–4704, March 1995. [119](#), [120](#), [125](#)
- [95] B. Voigtländer, D. Bruchmann, S. Lehwald und H. Ibach, Structure and adsorbate-adsorbate interactions of the compressed Ni(110)-(2x1)CO structure, *Surface Science*, 225:151–161, 1990. [119](#), [120](#)
- [96] G. D. Mahan und A. A. Lucas, Collective vibrational modes of adsorbed CO, *Journal of Chemical Physics*, 63(4):1344–1348, February 1978. [119](#), [120](#)
- [97] B. N. J. Persson und A. Liebsch, Collective vibrational modes of isotopic mixtures of CO on Cu(111) and Cu(001), *Surface Science*, 110:356–368, 1981. [120](#), [121](#), [122](#), [166](#)
- [98] A. Liebsch, *Electronic Excitations at Metal Surfaces*, Plenum Press, 1997. [121](#)
- [99] M. Lindroos, H. Pfnür, G. Held und D. Menzel, Adsorbate Induced Reconstruction by Strong Chemisorption: Ru(001)-p(2x2)O, *Surface Science*, 222:451–463, 1989. [121](#), [135](#)
- [100] H. Pfnür, G. Held, M. Lindroos und D. Menzel, Oxygen Induced Reconstruction of a Close-Packed Surface: A LEED IV Study on Ru(001)-p(2x1)O, *Surface Science*, 220:43–58, 1989. [121](#), [135](#)
- [101] M. Gsell, M. Stichler, P. Jakob und D. Menzel, Formation and Geometry of a High-Coverage Oxygen Adlayer on Ru(001), the p(2x2)-3O Phase, *Israel Journal of Chemistry*, 38:339–348, 1998. [121](#)

- [102] P. Jakob, M. Stichler und D. Menzel, The adsorption of NO on Ru(001) and on O(2x1)/Ru(001) revisited, *Surface Science*, 370:L185–L192, 1997. [123](#), [125](#)
- [103] M. Stichler und D. Menzel, A systematic investigation of the geometrical structures of four oxygen/nitric oxide coadsorbate layers on Ru(001), *Surface Science*, 419:272–290, 1999. [124](#)
- [104] H. J. Kreuzer, S. H. Payne, P. Jakob und D. Menzel, Coupled desorption and site conversion of co-adsorbates: A lattice gas analysis of thermal desorption and spectroscopic data of (NO+O)/Ru(001), *Surface Science*, 424:36–54, 1999. [124](#), [125](#)
- [105] Konstantin M. Neyman, Notker Rösch, Krassimir L. Kostov, Peter Jakob und Dietrich Menzel, Structural features of the NO/Ru(001) adsorption complexes: A linear combination of Gaussian-type orbitals local density functional model cluster analysis of high-resolution electron energy loss spectroscopy data, *Journal of Chemical Physics*, 100(3):2310–2321, February 1994. [127](#)
- [106] B. N. J. Persson und R. Ryberg, Vibrational interaction between molecules adsorbed on a metal surface: The dipole-dipole interaction, *Physical Review B*, 24(12):6954–6970, December 1981. [127](#), [166](#), [176](#)
- [107] T. E. Madey, H. A. Engelhardt und D. Menzel, Adsorption of oxygen and oxidation of CO on the ruthenium(001) surface, *Surface Science*, 48:304–328, 1975. [135](#)
- [108] 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, *Surface Science*, 253:59–71, 1991. [135](#)
- [109] C. Stampfl, H. J. Kreuzer, S. H. Payne, H. Pfnür und M. Scheffler, First-Principles Theory of Surface Thermodynamics and Kinetics, *Physical Review Letters*, 83(15):2993–2996, October 1999. [135](#), [161](#), [162](#), [186](#)
- [110] P. Jakob, relative Absorption für die verschiedenen O-Ru-Schichten in Infrarot-Absorptions-Spektren, private communication, April 2000. [158](#), [159](#)
- [111] P. Jakob und B. N. J. Persson, Probing the Surface Brillouin Zone by Infrared Adsorption Spectroscopy: Asymmetric Line Shape of Vibrational Combination Band, *Physical Review Letters*, 78(18):3503–3506, May 1997. [173](#), [174](#), [186](#)

- [112] P. Jakob und B. N. J. Persson, Infrared spectroscopy of overtones and combination bands, *Journal of Chemical Physics*, 109(19):8641–8651, November 1998. [173](#), [174](#), [186](#)

Veröffentlichungen

- R. Heid, K.-P. Bohnen, T. Moritz, K. L. Kostov, D. Menzel, and W. Widdra
Anomalous Surface Lattice Dynamics of a Simple Hexagonally Close-Packed Surface
Physical Review B, 66(16):161406, 2002
- T. Moritz and W. Widdra
Two-Phonon States and Overtone Delocalization in One-Dimensional Systems of Oscillators: Vibrational Spectroscopy of a NO Adsorbate Row Structure
Physical Review Letters, 86(1):103-106, 2001
- M. Staufer, U. Birkenheuer, T. Belling, F. Nörtemann, N. Rösch, W. Widdra, K.L. Kostov, T. Moritz, and D. Menzel
The vibrational structure of benzene adsorbed on Si(001)
Journal of Chemical Physics, 112(5):2498-2506, 2000
- W. Widdra, T. Moritz, K. L. Kostov, P. König, M. Staufer, and U. Birkenheuer
Identification of a vibrational Stark shift within an adsorbate layer: NH₃ on Ru(001)
Surface Science, 430:L558-L564, 1999
- T. Moritz, D. Menzel, and W. Widdra
Collective vibrational modes of the high-density (1x1)-O phase on Ru(001)
Surface Science, 427-428:64-68, 1999
- K. L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra, and D. Menzel
Observation of a novel high density 3O(2x2) structure on Ru(001)
Surface Science, 394:L138-L144, 1997

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben eine Reihe von Leuten direkt oder indirekt beigetragen. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken.

Mein Dank geht zunächst an Prof. Dr. D. Menzel für die Aufnahme an seinem Lehrstuhl. Er sorgte für die nötigen Rahmenbedingungen, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

Ich möchte mich sehr herzlich bei Prof. Dr. Wolf Widdra bedanken, der das HREELS-Projekt leitete. Seine Begeisterung für die Oberflächenphysik war mitreißend. Unsere unzähligen Diskussionen trugen einerseits zur Interpretation der vorhandenen Daten bei und warfen zugleich viele weitere interessante Fragestellungen auf.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Peter Jakob bedanken, der jederzeit zu einem schwingungsspektroskopischen Streitgespräch bereit war. Dr. Peter Feulner stand immer gerne bei elektrotechnischen Fragen zur Verfügung; ebenso wie Max Glanz und Dr. Hartmut Schlichting bei allen Fragen rund um Computer. Prof. Dr. Krasimir Kostov brachte seine langjährige Erfahrung in das HREELS-Team mit ein. Bei vielen mechanischen Aufbauten konnte ich mich auf die Beratung bzw. präzise Anfertigung der Bauteile durch die Herren Karl Kölbl und Hans Eggstein verlassen.

Insgesamt gebührt allen Kollegen von E20 ein Dankeschön für die angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut. Besonders gerne erinnere ich mich an die Gespräche in einer gemütlichen Kaffeerunde oder bei kleinen Feierlichkeiten mit Dr. Marianne Gsell, Dr. Ralf Romberg, Dr. Andreas Fink und Dr. Arthur Andree. Zudem wurde durch manchen Mitternachtsplausch die Wartezeit bis zum Ende des Experiments verkürzt.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern Christa und Siegfried Moritz, die mich während meiner gesamten Ausbildung unterstützten und mir die Freiheit gaben, diesen Beruf zu wählen.

Ein herzliches Dankeschön geht an meine Frau Constanze und meine Tochter Ricarda, die so viel Geduld aufgebracht haben. In Zukunft werde ich nicht mehr Tage und Nächte im Arbeitszimmer verbringen, sondern mehr Zeit für Euch haben.