

Elektronische Struktur von Adsorbaten auf Oberflächen

Hans-Joachim Freund, Institut für Physikalische Chemie
Ruhr-Universität Bochum, 4630 Bochum 1

1.0 Einleitung

Festkörperoberflächen sind zweidimensionale Gebilde, die einen dreidimensionalen Festkörper nach außen begrenzen. Oberflächen weisen häufig auch periodische Strukturen auf, wenn sie auf einkristallinen Substraten existieren. Diese Periodizität kann, wird aber in der Regel nicht, derjenigen entsprechen, die man erhält, wenn man den Volumenkristall in einer bestimmten kristallographischen Richtung "abschneidet". Der Grund hierfür liegt einfach in der geänderten chemischen Umgebung oder - anders ausgedrückt - der geänderten Koordinationszahl der Kristallbausteine in der gebildeten Grenzschicht. Das System wird versuchen, sich energetisch durch Änderung der relativen Anordnung der Kristallbausteine zu stabilisieren. Einen solchen Vorgang nennt man *Rekonstruktion*. Im einfachsten Fall kann es auch nur zu einer *Relaxation* kommen. Von Relaxation spricht man, wenn es lediglich zu einer Änderung des Abstands aufeinanderfolgender Schichten in der Nähe der Oberfläche kommt, die laterale Anordnung der Atome in der Oberfläche aber erhalten bleibt. Aber auch rekonstruierte oder relaxierte Oberflächen, insbesondere von Metall- und Halbleitersubstraten sind noch relativ instabile Systeme, die dazu neigen, durch Ausbildung zusätzlicher chemischer Bindungen zum Beispiel zu Adsorbaten ihre Energie zu erniedrigen. Setzt man eine primär unbedeckte Oberfläche einer Gasatmosphäre aus, so bildet sich etwa bei einem Druck von 10^{-4} Pa innerhalb einer oder weniger Sekunden eine Schicht gebundener Gasatome oder Gasmoleküle aus. Solche gebundenen Schichten bezeichnet man als Adsorbatschichten. Es soll darauf hingewiesen werden, daß bei der Ausbildung von Adsorbatschichten die immer auf Oberflächen vorhandenen Defekte eine große Rolle spielen können. Ich habe meine Beispiele allerdings so gewählt, daß deren Einfluß nicht dominiert.

Adsorbatschichten können langreichweitig geordnet sein, und die geometrische Struktur der Unterlage kann sich gegenüber ihrem unbedeckten Zustand durch die Anwesenheit der Adsorbatschicht ändern. Es liegt dann auf der Hand, daß sich die elektronische

Struktur sowohl des Substrats als auch der adsorbierten Spezies aufgrund der Wechselwirkung ändert. Andererseits bietet die Kenntnis der elektronischen Struktur und ihrer Änderung bei dieser Wechselwirkung die Möglichkeit, die zu beobachtenden Strukturänderungen mikroskopisch zu verstehen. Solche Kenntnisse sind aber nicht nur wichtig zum Verständnis der oben diskutierten Phänomene, sondern haben auch in anderen Bereichen, wie z.B. bei technischen Anwendungen große Bedeutung. Hierzu gehören Dünnschicht-Technologie, molekulare Elektronik, heterogene Katalyse, Korrosion und Umwelttechnik, um nur einige Beispiele mit direktem Anwendungsbezug zu nennen. Für die Katalyse etwa ist die Frage von besonderem Interesse, welche Einflüsse die Adsorption eines Moleküls an einer Festkörperoberfläche auf seine elektronische Struktur und damit auf sein Reaktionsverhalten hat. Nicht selten sind die Einflüsse so stark, daß Moleküle, die in der Gasphase erst bei sehr hohen Drücken und hohen Temperaturen - und damit unter Aufwendung großer Energiemengen - zerfallen, an reinen Oberflächen bereits bei tiefer Temperatur unter Adsorption dissoziieren und für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Ein Beispiel ist die N_2 -Adsorption an Fe-Oberflächen, technisch besonders relevant für die Ammoniaksynthese. Die Adsorption von N_2 , einem Molekül mit einer der höchsten Dissoziationsenergien in der Gasphase, führt in diesem Fall bereits bei 150 K zu Dissoziation.

Es waren vorwiegend elektronenspektroskopische Methoden, die uns in der Vergangenheit grundlegende Informationen über die elektronische Struktur von Adsorbatschichten geliefert haben. Besondere Bedeutung hat in diesem Zusammenhang die Photoelektronen-Spektroskopie erlangt, erlaubt diese doch die Untersuchung der besetzten Quantenzustände des Gesamtsystems^{/1-2/}. Grundlage der Photoelektronen-Spektroskopie (PES) ist die Einstein-Beziehung

$$E_{\text{bin}} = h\nu - E_{\text{kin}} \quad (1)$$

bei der $h\nu$ der Photonenenergie des eingestrahltten Lichtes und E_{kin} der gemessenen kinetischen Energie der emittierten Elektronen entspricht. Aufgrund der Energieerhaltung ergibt sich aus der Differenz die Bindungsenergie der Elektronen. Aus dieser schließt man auf die besetzten Quantenzustände zurück. Dieser Schluß ist nicht immer eindeutig, da sich die Bindungsenergie selbst aus der Differenz zwischen der Energie des N-Elektronen-Systems und der Energie des (N-1)-Elektronen-Systems ergibt. Weiterhin ist der Zustand des (N-1)-Elektronen-Systems, d.h. seine Wellenfunktion, nicht nur durch die Wellenfunktion des N-Elektronen-Systems mit einem fehlenden Elektron im gesuchten Quantenzustand, also durch einen Ein-Elektron-Prozess, zu beschreiben. In manchen Fällen können die sogenannten Vielteilcheneffekte eine so große

Rolle spielen, daß die Interpretation der Photoelektronenspektren in solchen Fällen außerordentlich kompliziert werden kann^{/3-4/}. Hier ist der Vergleich von Experiment und Theorie in besonderer Weise gefordert. Durch die Nutzung der Synchrotronstrahlung zur Aufnahme von Photoelektronenspektren haben sich die experimentellen Möglichkeiten wesentlich verbessert, was insbesondere darauf zurückgeführt werden kann, daß die Energie der anregenden Strahlung kontinuierlich durchstimmbar ist. Dadurch gelingt es, die Energieabhängigkeit des Ionisationswirkungsquerschnitts auszunutzen und die Sicherheit der Zuordnung in den Spektren wesentlich zu verbessern. Dies wird im folgenden anhand von Beispielen noch ausführlicher diskutiert werden.

Eine wichtige Ergänzung zu den mit der Photoelektronen-Spektroskopie an den *besetzten* Quantenzuständen erzielten Ergebnissen sind die Resultate der Inversen Photoemission, mit der man die äquivalente Information über die *unbesetzten* Zustände erhalten kann. Bei der Inversen Photoemission bestrahlt man die Probe mit monochromatischen Elektronen variabler kinetischer Energie^{/5/}. Die Elektronen werden durch die Probe abgebremst, und es findet Emission von Photonen statt. Mißt man nun die Photonenemissions-Wahrscheinlichkeit bei einer bestimmten Photonenenergie als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen, so bildet man die Elektroneneinfang-Wahrscheinlichkeit als Funktion der Energieposition der Quantenzustände zwischen Besetzungsgrenze (Fermi-Energie) und Vakuumniveau (Ionisationsgrenze) ab, da nur in diesem Bereich Einfang in gebundene, unbesetzte Zustände stattfinden kann. Durch Kombination mit den Resultaten der Photoelektronen-Spektroskopie erhält man also auf diese Weise den vollständigen Überblick über besetzte und unbesetzte Quantenzustände des Systems und so den vollen Zugang zum Verständnis der elektronischen Struktur. Obwohl die Inverse Photoemission natürlich nicht mit Synchrotronstrahlung betrieben wird, ziehe ich im folgenden, wann immer möglich, bei der Diskussion der Beispiele zum Vergleich Daten hinzu, die mit Inverser Photoemission gewonnen wurden.

Welche Faktoren bestimmen nun die elektronische Struktur von Adsorbatschichten? Zum einen ist dies die Wechselwirkung des Ad-Teilchens mit dem Substrat und zum anderen die Wechselwirkung der Ad-Teilchen untereinander. Abb. 1 zeigt ein schematisches Einelektronendiagramm, in dem die beiden Aspekte einander gegenübergestellt werden. Beginnen wir mit der Wechselwirkung des Ad-Teilchens mit der Unterlage (rechte Seite). Die Niveaus eines atomaren Adsorbats treten in besonders intensive Wechselwirkung mit den direkten Nachbaratomen auf der Substratoberfläche und bilden, wenn die Wechselwirkung stark genug ist, bindende und antibindende Zustände aus, die man im Sinne eines molekularen Clustermodells verstehen kann. Die Situation

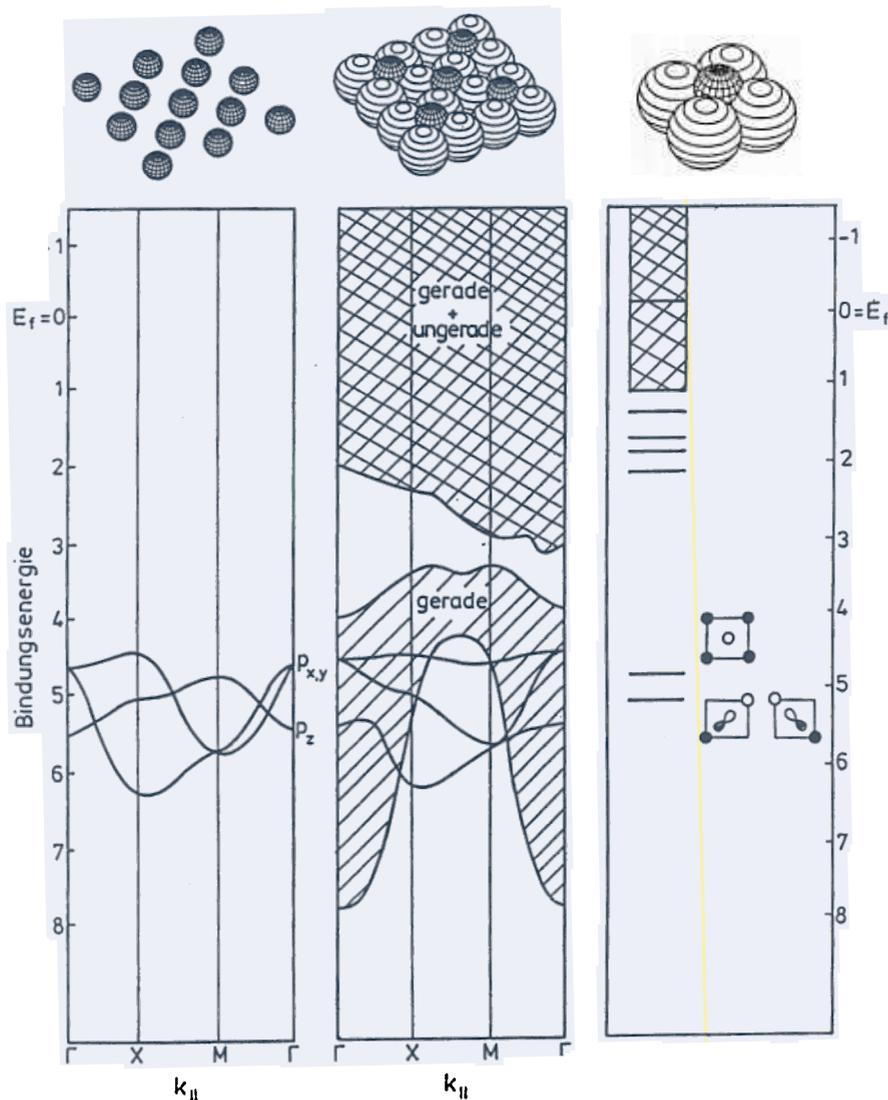


Abb. 1 Schematisches Einelektronendiagramm im Bereich der Valenzelektronen eines Clustermodells (rechts), einer freitragenden atomaren Chalkogen-c(2x2)-Ad-schicht (links) und der auf der (100)-Oberfläche eines Übergangsmetalls adsorbierten Chalkogen-c(2x2)-Ad-schicht (Mitte).

wird häufig so sein, daß ein Teil der antibindenden Zustände nicht besetzt ist, d.h. oberhalb der Fermi-Energie E_f liegt.

Diese schematisch dargestellte elektronische Struktur auf der rechten Seite von Abb. 1 könnte man sich als repräsentativ für eine Adsorbatschicht mit sehr kleiner Dichte der Adsorbateilchen vorstellen, in der die Inter-Ad-Teilchen-Wechselwirkung keine entscheidende Rolle spielt.

Links im Bild ist die Situation für eine hypothetische freitragende Schicht von dichtangeordneten Ad-Teilchen abgebildet. Die elektronische Struktur ist hier bestimmt durch die Inter-Ad-Teilchen-Wechselwirkungen, die zur Ausbildung zweidimensionaler Bän-

der als Funktion der Parallelkomponente des reziproken Gittervektors anstelle von lokalisierten, relativ scharfen Niveaus führen.

In der Mitte von Abb. 1 findet man die Situation nach Wechselwirkung der zweidimensional geordneten Ad-Schicht mit dem Substrat dargestellt. Man kann sich den Übergang von der rechten Seite der Figur zur Mitte so vorstellen, daß man die auf der rechten Seite gezeigte Situation für ein einzelnes Adsorbat periodisch fortsetzt und so eine zweidimensional geordnete Situation vorfindet. Hierbei müssen die Besonderheiten der elektronischen Struktur des ausgedehnten Substrats ebenfalls berücksichtigt werden. Daher ist als schraffierter Bereich die auf die entsprechende Oberfläche projizierte Bandstruktur des Substrats angedeutet. Man muß natürlich erwarten, daß eine besonders starke Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat ausgebildet werden kann, wenn ein Adsorbatzustand mit einem Bereich hoher Substratzustandsdichte zusammenfällt. Häufig ist es hilfreich, die Bandstruktur des Adsorbatsystems, so wie es im mittleren Teil der Abbildung angedeutet ist, mit der hypothetischen Bandstruktur einer freitragenden Schicht zu vergleichen, weil man aus derartigen Betrachtungen Rückschlüsse auf eventuell vorhandene dominante Wechselwirkungsmechanismen ziehen kann. Man kann zum Beispiel untersuchen, ob die Banddispersion im wesentlichen durch direkte Wechselwirkungen im Adsorbat bestimmt ist oder möglicherweise andere Effekte eine wesentliche Rolle spielen.

Die folgende Diskussion ist in zwei größere Teile geteilt, die zum einen den Aspekt der Wechselwirkung Ad-Teilchen-Substrat und zum anderen die Inter-Ad-Teilchen-Wechselwirkung behandeln und immer wieder auf Abb. 1 zurückgreifen.

2.0 Die elektronische Struktur der Ad-Teilchen-Substrat-Wechselwirkung

2.1 Atomare Adsorbate

Das einfachste denkbare Ad-Teilchen-Substrat-System wäre eine hochverdünnte Ad-schicht von Wasserstoffatomen auf einem Lithiumsubstrat. Erst in der allerletzten Zeit hat man begonnen, diese Art von Systemen zu untersuchen, weil sie präparativ sehr schwer zu beherrschen sind. Es liegen noch keine kompletten Datensätze vor^{/6/}.

Relativ gut untersucht dagegen sind Wasserstoffadsorbate auf Übergangsmetallsubstraten wie Pd, Pt, Ni usw.^{/7/}. Einige dieser Systeme sind als Wasserstoffspeicher bekannt. Die Interpretation der Daten aus PES-Messungen ist nicht einfach, da das atomare Niveau des Wasserstoffs im Bereich der d-Emissionen des Substrats liegt. Quantitativ ist

die Interpretation nur auf der Basis detaillierter Rechnungen möglich, so daß sich diese Systeme selbst für die qualitative Diskussion noch nicht anbieten.

Etwas übersichtlicher stellt sich die Situation für schwerere Ad-Atome, zum Beispiel die Chalkogene (Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur), dar^{/1/}. Das in Abb. 1 dargestellte Schema bezieht sich im wesentlichen auf diese Systeme. Wir wollen uns zunächst mit der Wechselwirkung eines einzelnen Chalkogenatoms mit einer durch wenige Atome simulierten Metalloberfläche befassen:

Atomare Chalkogenatome haben die Valenzelektronenkonfiguration ns^2np^4 und besitzen aufgrund ihrer relativ hohen Elektronegativität die Tendenz, Elektronen elektropositiverer Bindungspartner zur Auffüllung ihrer eigenen Elektronenlücke zu nutzen. Dies gilt insbesondere für Sauerstoff und in geringerem Maße für die höheren Homologen. Das kleinste Ionisationspotential von atomarem Sauerstoff beträgt $13.6 \text{ eV}/8/$, das von Schwefel $10.4 \text{ eV}/8/$. Bei einer Austrittsarbeit von typisch ca. 5 eV erwartet man also die Sauerstoffionisationen ab etwa 8 eV , Schwefelionisationen ab etwa 5 eV unterhalb der Fermi-Energie. Das ist für die Übergangsmetalle energetisch in einem Bereich kleinerer

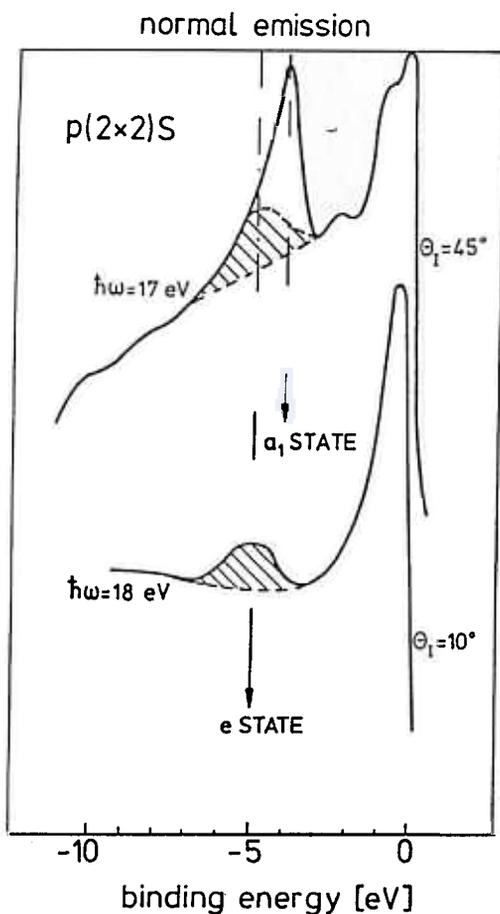


Abb.2 Photoelektronenspektren des Systems $p(2 \times 2)S/Ni(100)$ in Normalmission bei zwei verschiedenen Einstrahlungsrichtungen (θ_i).

Zustandsdichte des Substrates. Die Mischung der Zustände ist daher vergleichsweise kleiner als im Fall der Wasserstoffadsorption. Die Wellenfunktionen konservieren zu einem beträchtlichen Teil ihren atomaren Charakter, und die Spektren lassen sich in einfacher Weise diskutieren.

Man weiß aus strukturellen Untersuchungen, daß die Chalkogenatome in der Regel auf einer $Ni(100)$ -Oberfläche in den vierfach koordinierten Muldenplätzen adsorbieren. Die im freien Chalkogenatom dreifach entarteten np -Atomorbitale spüren bei Adsorption unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem Substrat. Wählt man ein Koordinatensystem so, daß die z -Achse parallel zur Oberflächennormalen (Abb. 1, rechts) verläuft, dann kann man sich leicht vorstellen, daß die p_z -Orbitale aufgrund ihrer räumlichen Verteilung einem anderen Wechselwirkungspotential ausgesetzt sind als die p_x - und p_y -Orbitale. Diese sind ihrerseits wegen der vierzähligen Symmetrie des Adsorbatkomplexes demselben Wechsel-

wirkungspotential ausgesetzt. Man erwartet daher eine Aufspaltung der np-Emissionen in zwei Banden, die sich wegen der unterschiedlichen Symmetrie (a_1 für die p_z -Emission in der Punktgruppe C_{4v} und e für die $p_{x,y}$ -Emissionen) durch winkelaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie unterscheiden lassen müssten. Die Frage, die sich dann experimentell entscheiden lassen könnte, wäre, welche der Adsorbitorbitale die stärkere Wechselwirkung mit der Oberfläche ausbilden. Dies ergäbe sich ganz einfach aus der relativen energetischen Lage der Emissionen, wenn man gleichzeitig annimmt, daß die Auswirkungen der Vielteilcheneffekte für beide Quantenzustände etwa gleich sind. Die experimentellen Ergebnisse, die in Abb. 2 abgebildet sind, zeigen, daß die $p_{x,y}$ -Emissionen bei höherer Bindungsenergie liegen und damit die $p_{x,y}$ -Quantenzustände stärker mit dem Substrat wechselwirken als der p_z -Quantenzustand. Es handelt sich hierbei um Spektren einer $p(2 \times 2)$ S/Ni(100) Ad-Schicht^{9/}. In Abb. 3 ist diese Struktur schematisch gezeigt. Der Abstand der individuellen Schwefel-Atome ist groß genug, um ausgeprägte laterale Wechselwirkung zu unterdrücken, so daß die beobachteten Eigenschaften im wesentlichen auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Es ist klar, daß dieses Argument nicht ganz korrekt sein kann, weil sich bei Abwesenheit von lateralen Wechselwirkungen keine geordnete Schicht ausbilden würde. Andererseits führt die laterale Ordnung in diesem Fall zu identischen Adsorbatplätzen, was für die Symmetrieanalyse ausgesprochen nützlich ist.

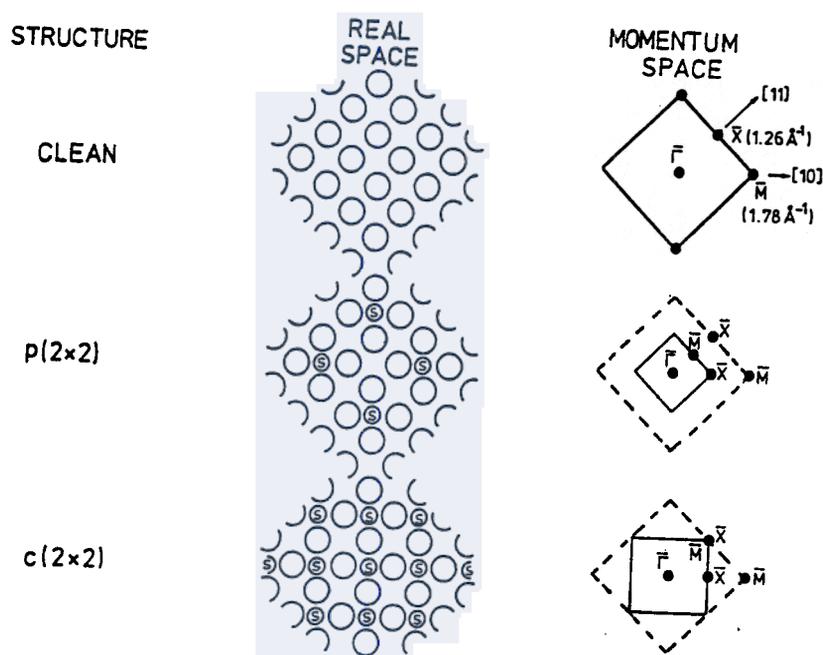


Abb. 3 Direktes und reziprokes Gitter von Ni(100), $p(2 \times 2)$ S/Ni(100) und $c(2 \times 2)$ S/Ni(100).

Wie schließt man nun aus der beobachteten Winkelabhängigkeit auf die Symmetrie der Zustände? Die Argumentation ist folgende: Die Photoionisationswahrscheinlichkeit ist

proportional zum Quadrat des Dipolmatrixelements über den Impulsoperator p zwischen Ausgangszustand und Endzustand. In der Eielektronen-Näherung kann der Ausgangszustand durch einen gebundenen Eielektronen-Quantenzustand X_i und der Endzustand durch einen Eielektronen-Kontinuumszustand X_f beschrieben werden:

$$I \propto |A_0 \langle X_f | p | X_i \rangle|^2 \quad (2)$$

Wählt man die Symmetrie des Kontinuumszustands durch Positionierung des Detektors relativ zu den Symmetrieelementen des Substrats aus, so kann man über die Polarisationsrichtung der anregenden Strahlung A_0 gebundene Quantenzustände einer bestimmten Symmetrie des Systems auswählen. Im vorliegenden Fall hat die Ad-Schicht $p(2 \times 2)$ -Struktur, d.h. das System hat vierzählige Symmetrie mit vier Symmetrieebenen im Winkel von 45° zueinander. Stellt man den Elektronendetektor senkrecht zur Oberfläche, so müssen die Endzustände, die zu einem Signal führen, *gerade* bezüglich Reflexion an allen Spiegelebenen sein, d.h. a_1 -Symmetrie besitzen. Wählt man die Einfallbedingungen für polarisiertes Licht so, daß der elektrische Feldvektor einmal in der Oberfläche und einmal senkrecht zur Oberfläche orientiert ist, so können auf Grund von Gleichung (2) im ersten Fall nur Ausgangszustände mit e -Symmetrie, im zweiten Fall nur solche mit

a_1 -Symmetrie angeregt werden.

Mit ähnlichen Argumenten geht man in der Regel bei der Zuordnung von Photoelektronenspektren vor. In unserem Fall sind also die $p_{x,y}$ -Quantenzustände stärker gebunden als die p_z -Quantenzustände. Dies ist durchaus kein triviales Ergebnis, da man naiv davon ausgehen könnte, daß die p_z -Zustände aufgrund ihrer Orientierung in Richtung der Oberfläche stärker gebunden sein könnten als die $p_{x,y}$ -Zustände. Es zeigt sich, daß der Bindungsplatz, also der vierfach koordinierte Muldenplatz ein

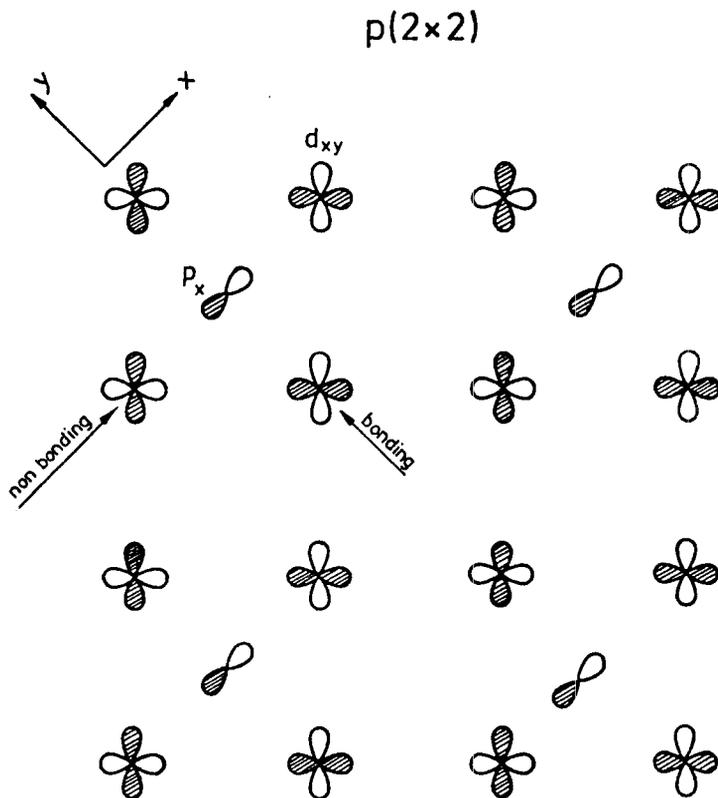


Abb. 4 Schematisches Orbitaldiagramm einer möglichen S-p-Ni-d-Kopplung für eine $p(2 \times 2)$ S/Ni(100) Struktur.

Grund für die Reihenfolge der Ionisationen ist. Das Chalkogenatom sitzt über einem Ni-Atom der zweiten Lage und damit relativ nahe zur ersten Lage. Dies gestattet eine starke Wechselwirkung der parallel zur Oberfläche orientierten $p_{x,y}$ -Zustände mit den benachbarten Metallatomen wie in Abb. 4 schematisch dargestellt. In diesem Diagramm ist der Überlapp eines p_x -Orbitals mit den Metallbändern des Ni-Substrats angedeutet. Dabei ist zu beachten, daß sich durch die Anwesenheit des Adsorbats die Brillouin-Zone gegenüber dem reinen Substrat verkleinert (Abb. 3) und daher Randpunkte der Brillouin-Zone des reinen Substrats auf den Γ -Punkt der neuen, durch das Adsorbat induzierten Zone zurückgefaltet werden müssen. Dies führt dann dazu, daß am Γ -Punkt der Adsorbat-Brillouin-Zone nicht alle Metallorbitale in Phase sind.

In der Regel bilden atomare Adsorbate relativ stark chemisorbierte, d.h. durch hohe Wechselwirkungsenergien an das Substrat gekoppelte Systeme aus, sieht man von den Edelgasen ab, die aufgrund der aufgefüllten Schalen nur relativ schwache Physisorptionswechselwirkungen ausbilden. Ich werde auf die Edelgasadsorbate hier nicht näher eingehen, obwohl es eine vielfältige Literatur zu diesem Thema gibt. Edelgasadsorbate sind wesentlich gewesen als Modellsysteme beim Studium von Phasenübergängen in quasizweidimensionalen Systemen. Zur weiteren Information verweise ich auf die Literatur^{/11/}.

2.2 Molekulare Adsorbate

Möchte man über Adsorbatsysteme berichten, bei denen sich die Wechselwirkung durch Variation geeigneter Substrate über den gesamten Bereich von Adsorbat-Substrat-Kopplungsfällen - von der Kondensation über die Physisorption bis hin zur starken Chemisorption - erstreckt, so ist man auf die Diskussion von Beispielen aus dem Bereich der Moleküladsorbate angewiesen. Der bei weitem ausgedehnteste Datensatz existiert für CO auf den verschiedensten Substraten. Abb. 5 zeigt eine Reihe von winkelaufgelösten Photoelektronenspektren, die in normaler Emission detektiert wurden, für verschiedene Bindungsenergien zwischen Adsorbat und Substrat. Das unterste Spektrum (a) zeigt das Gasphasenspektrum von CO im Bereich der äußeren Valenzionisationen^{/12/}. Die Zuordnung ist angegeben und wird gestützt durch die beobachtete Schwingungsstruktur der Banden: Die entlang der CO-Molekülachse orientierten σ -Orbitale (5σ und 4σ) entsprechen den nichtbindenden freien Elektronenpaaren am Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffende des CO-Moleküls. Das senkrecht zur Molekülachse orientierte 1π -Orbital trägt stark zur Bindung zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoffatom bei. Die Ionisation der CO- σ -Bindung erfordert wesentlich mehr Energie und führt zu einer sehr komplexen, durch Vielteilcheneffekte dominierten Bandenfolge zwischen 30 und 40 eV Bindungsenergie. Wir werden im folgenden darauf nicht weiter eingehen. Kondensiert

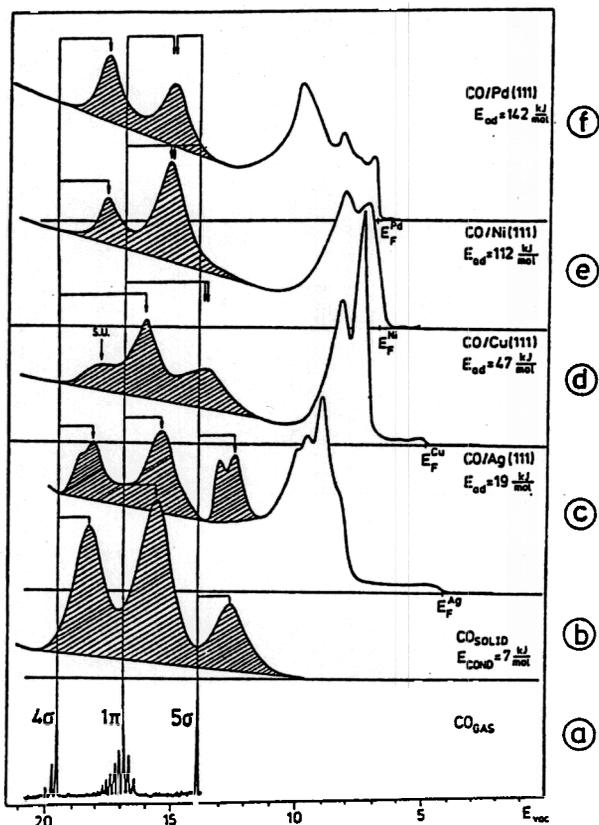


Abb. 5 Photoelektronenspektren von CO auf verschiedenen Substraten im Vergleich zu gasförmigem und kondensiertem CO.

man CO bei tiefer Temperatur, so erhält man Spektrum (b)^{/13/}, das sich durch eine gleichmäßige Verschiebung von etwa 1 eV der nunmehr breiten, strukturlosen Banden gegenüber der Gasphase auszeichnet. Nur in einzelnen Fällen ist es bisher gelungen, in solchen Systemen schwach schwingungsaufgelöste Banden zu beobachten. Es sind im Laufe der Zeit eine Reihe von Theorien entwickelt worden, die es erlauben, die Befunde beim Übergang von der Gas- zur kondensierten Phase auf der Basis von Loch-Hüpf-Prozessen und anderen intermolekularen Relaxationsmechanismen zu verstehen. Uns interessieren hier diese Mechanismen nicht so sehr, da sie keine direkten Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Systems erlauben. Für die weitere Diskussion dienen die Spektren von kondensiertem CO lediglich zum

Vergleich mit den Adsorbatspektren.

Spektrum c) zeigt das Physisorptionssystem CO/Ag(111) mit einer Adsorptionenthalpie von 19 kJ/mol^{/15/}. Man findet im wesentlichen ein ähnliches Dreibandenspektrum wie im kondensierten System. Die Bindungsenergie der Banden ist gleichmäßig zu niedrigen Werten verschoben, allerdings um etwas größere Werte als im Fall des CO-Kondensats. Der Grund liegt in der größeren Wirkung der leicht polarisierbaren Metallelektronen zur Abschirmung der in der physisorbierten Schicht induzierten Löcher im Vergleich zu der Abschirmung durch intermolekulare Effekte im Kondensat. Die Aufspaltung der freien Elektronenpaare hat seine Gründe in lateraler Wechselwirkung und ist nicht durch die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung bestimmt. Auf Cu(111) (Spektrum d)) ist CO schwach chemisorptiv gebunden, was sich an der Adsorptionenthalpie von 47 kJ/mol zeigt^{/16/}. Hier bemerkt man nun deutliche Veränderungen im Spektrum, die Konsequenzen der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen sind. Während die Linienbreiten ähnliche Werte annehmen wie im Fall des Kondensats und Physisorbats, sind die relativen Intensitäten nun deutlich geändert. Auch die durch winkelaufgelöste Photoemission mögliche Zuordnung der Banden ergibt für die drei Banden eine überlappende

π/σ -Bande bei ca. 13 eV und zwei Banden mit σ -Symmetrie für die Strukturen bei 15.5 eV und 17.5 eV. Bevor wir uns der Symmetrieanalyse detaillierter zuwenden, stellen wir fest, daß im Falle starker Chemisorption wie für CO/Ni(111) und CO/Pd(111) mit einer Adsorptionsenthalpie von 112 kJ/mol bzw. 142 kJ/mol nur noch ein Zweibandenspektrum zu beobachten ist^{/17,18/}. Diese Zweibandenspektren sind typisch für stark chemisorbierte Systeme und bis heute an einer Vielzahl von Systemen beobachtet worden. Die Bindungsenergien der beiden Banden sind nahezu unabhängig vom gewählten System. Die Bande bei kleinerer Bindungsenergie ist auf zwei sich überlagernde π - und σ -Zustände, die zweite bei höherer Bindungsenergie auf einen einzelnen σ -Zustand zurückzuführen. Wenn wir wissen, daß die CO-Achse in diesen Adsorbaten senkrecht zur Oberfläche angeordnet ist, können wir anhand der oben beispielhaft dargestellten Überlegungen sofort die Zuordnung der Banden zu bestimmten Symmetrien treffen.

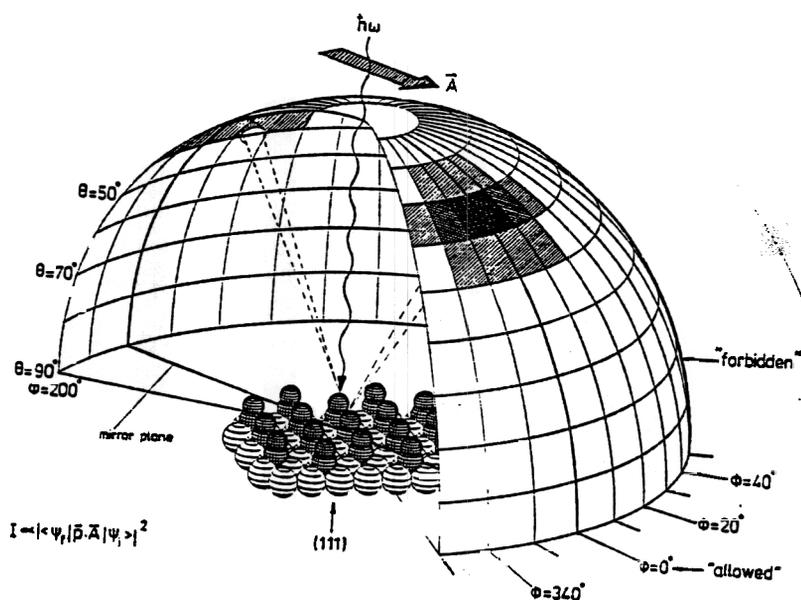


Abb. 6 Schematische Darstellung der Emissionsintensitäten als Funktion von Polar- und Azimutwinkel eines CO-Adsorbats auf einer (111)-Oberfläche.

In Abb. 6 ist die Situation zusammenfassend dargestellt. Wir wählen eine Polarisation parallel zur Oberfläche und orientieren den elektrischen Feldvektor parallel zu einer Spiegelebene des Adsorbatsystems. Wenn nun der Detektor in dieser Spiegelebene angeordnet wird, müssen sowohl der Endzustand als auch der Anfangszustand gerade bezüglich Spiegelung an dieser

Ebene sein, da nur in diesem Fall das Matrixelement über den Dipoloperator von Null verschieden sein kann. Man beobachtet im Experiment nur die Zustände mit σ -Symmetrie (Abb. 7:a). Schwenkt man dagegen den Detektor in eine Ebene senkrecht zur Spiegelebene, so können die Zustände mit σ -Symmetrie nicht in diese Richtung emittieren, wohl aber die Anfangszustände mit π -Symmetrie (*ungerade* bezüglich Spiegelung an der Symmetrieebene; Abb. 7:b). Man nennt diese beiden alternativen Detektionsgeometrien die "erlaubte" und die "verbotene" Geometrie^{/1/}.

Der in Abb. 7 gezeigte Vergleich der beiden Spektren zeigt eindeutig, daß die Bande bei kleinerer Bindungsenergie aus zwei Komponenten und die bei höherer Bindungsenergie nur aus einer Komponente besteht. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Bindung des CO-Moleküls an die Oberfläche ziehen: Das 5σ -Orbital, das am Kohlenstoffende des CO-Moleküls lokalisiert ist, wechselwirkt mit den Metallelektronen in der Oberfläche und wird relativ zu den stärker am Sauerstoffende des Moleküls lokalisierten 1π -

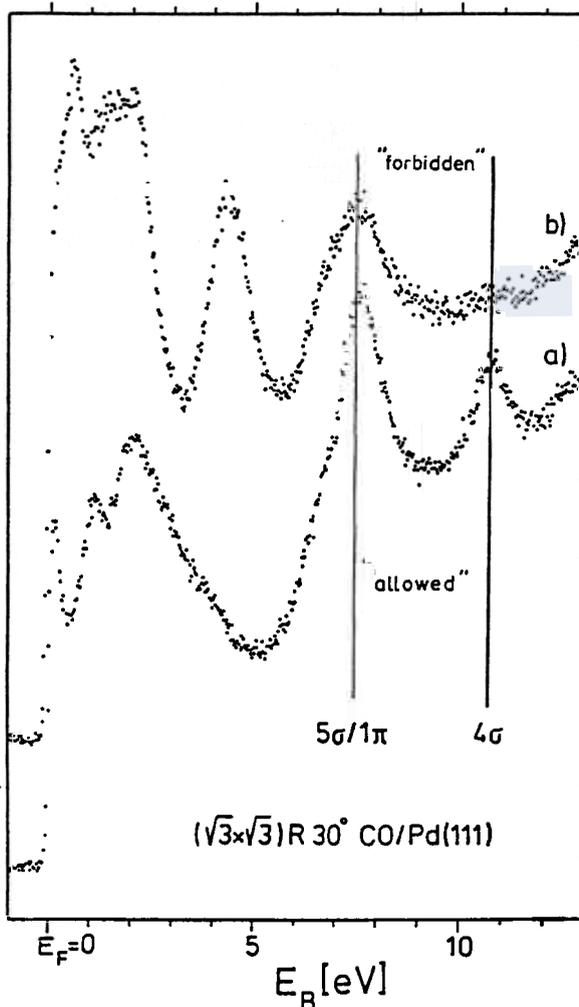


Abb. 7 Photoelektronenspektren in "erlaubter" und "verbotener" Geometrie von $\text{CO}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})/\text{Pd}(111)$.

und 4σ -Orbitalen zu höherer Bindungsenergie verschoben, so daß aus dem Dreibandenspektrum in der Gasphase ein Zweibandenspektrum im Chemisorbat wird^{/1,2/}.

Es ist bis hierher noch nicht klar geworden, wieso die Ausnutzung der Synchrotronstrahlung in diesem Zusammenhang von Bedeutung ist. Die Abstimbarkeit der Synchrotronstrahlung gestattet es, die ausgeprägte Abhängigkeit des Ionisationswirkungsquerschnitts von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen auszunutzen^{/19/}. Im Falle von CO, wie auch manch anderer Moleküle, durchlaufen die Querschnitte sogenannte "shape-Resonanzen", die bei den zweiatomigen Molekülen σ -Symmetrie besitzen. Man kann nun die Quantenzustände des Moleküls mit σ -Symmetrie in diese Resonanzen anregen und damit gezielt die Intensität der Banden, die mit der Ionisation dieser Quantenzustände verknüpft sind, im Spektrum verstärken. Dies ist zum Beispiel in Abb. 7 durch die Wahl der Photonenenergie von 32 eV für das 4σ -Orbital geschehen. Ein weiterer

Vorteil dieser Resonanzen liegt in ihrer räumlichen Ausrichtung entlang der Molekülachsen aufgrund der σ -Symmetrie. Abb. 8 zeigt die Intensität der 4σ -Ionisation als Funktion der Photonenenergie für drei verschiedene Winkel zwischen Oberflächennormalen und Elektronenemissionswinkel^{/20/}. Im Falle normaler Emission findet man für $\text{CO}/\text{Co}(0001)$ eine stark ausgeprägte Resonanz bei 32 eV. Für nicht-normale Emission nimmt die Intensität der Resonanz deutlich ab. Wenn man bedenkt, daß CO auf der

Co(0001)-Oberfläche senkrecht steht und die Resonanz nach dem oben Gesagten in Richtung der Bindungsachse auftreten sollte, ist dieses experimentelle Ergebnis leicht erklärbar.

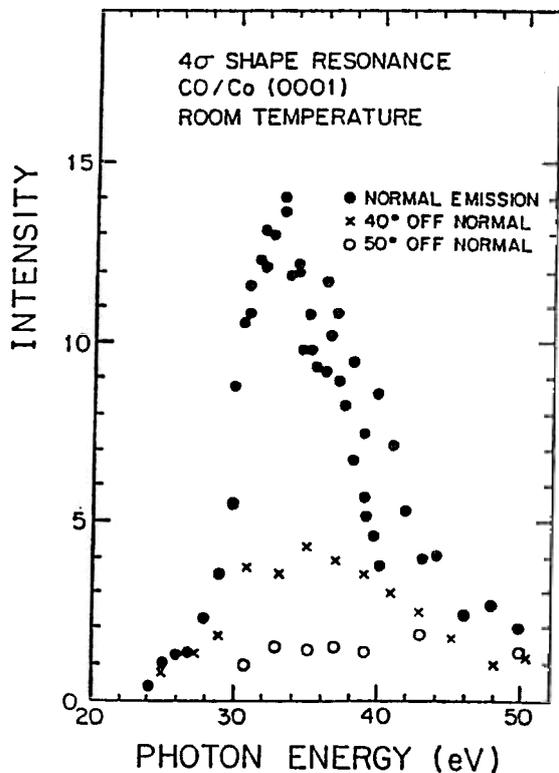


Abb. 8 Intensität der 4σ -Ionisation als Funktion der Photonenenergie im System $\text{CO}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})/\text{Co}(0001)$.

in diesem System senkrecht zur Oberfläche steht. Führt man die entsprechenden Experimente durch, erhält man die oben angegebene Zuordnung; man findet, daß drei σ -artige Zustände und ein π -artiger Zustand zu beobachten sind. Dies ist mit den Eielektronenbetrachtungen zum Dipolmatrixelement nicht zu vereinbaren. Unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten muß man Gleichung (2) umschreiben zu:

$$I \propto \left| \sum_{f,i} A_{f,i} \langle X_f | \mathbf{p} | X_i \rangle \langle N-1 \Psi_{f,E} | a_f^N \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (3)$$

wobei a_f und X_i der Vernichtungsoperator und die Eielektronenwellenfunktion des emittierten Elektrons sind. Weiterhin ist $N-1 \Psi_{f,E}$ der Endzustand nach Elektronenanregung, der zusammen mit dem Eielektronenzustand des freien Elektrons X_f den Endzustand der Ionisation ergibt, wohingegen $N \Psi_i$ den Grundzustand des Neutralsystems repräsentiert. Man erkennt, daß für einen Ionisationsprozess mehrere Banden zu erwarten sind, gemäß der Summe und der Größe der Projektionsamplituden im zweiten Integral. Diese zusätzlichen Banden nennt man Satelliten oder "shake-up's". Solche Satelliten

Die Logik war bisher immer, daß wir bei Kenntnis der geometrischen Struktur über die winkelaufgelöste Photoemission auf die elektronische Struktur des Systems geschlossen haben. Man kann diese Argumentation aber auch umkehren und aus der beobachteten Winkelabhängigkeit der Intensitäten bei der Photoemission auf die geometrische Struktur - zumindest auf bestimmte Parameter wie etwa die Orientierung von Molekülachsen etc. - schließen. Wenden wir diese Betrachtungsweise auf das Physisorptionssystem $\text{CO}/\text{Ag}(111)$ an, so stellen wir fest, daß die molekulare Achse nicht senkrecht, sondern vorwiegend parallel zur Oberfläche orientiert ist.

Wir kommen an dieser Stelle auf die Zuordnung im System $\text{CO}/\text{Cu}(111)$ zurück. Es ist bekannt, daß die CO-Molekülachse

sind klein für die schwach gebundenen und für die stark gebundenen Systeme; sie erhalten jedoch eine beträchtliche Intensität für intermediär gekoppelte, z.B. schwach chemisorbierte Systeme wie etwa CO/Cu(111).

Um an einem weiteren Beispiel die Anwendung der skizzierten Methoden zu demonstrieren, gehe ich im folgenden kurz auf N₂-Adsorbate ein.

Die Untersuchung der Adsorption von N₂ auf Fe-Oberflächen hatte große Bedeutung für ein Verständnis des Mechanismus der Ammoniaksynthese^{/21/}. Man weiß, daß die N₂-Dissoziation den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, und man geht davon aus, daß der Dissoziation mehrere molekulare Adsorptionszustände vorgelagert sind, die sich in ihrer Orientierung zur Oberfläche unterscheiden. Mittels winkelaufgelöster Photoemission konnte dies gezeigt werden. Abb. 9 zeigt einen Satz von winkelaufgelösten Spektren, die bei tiefer Temperatur (T < 77 K) und bei höherer Temperatur

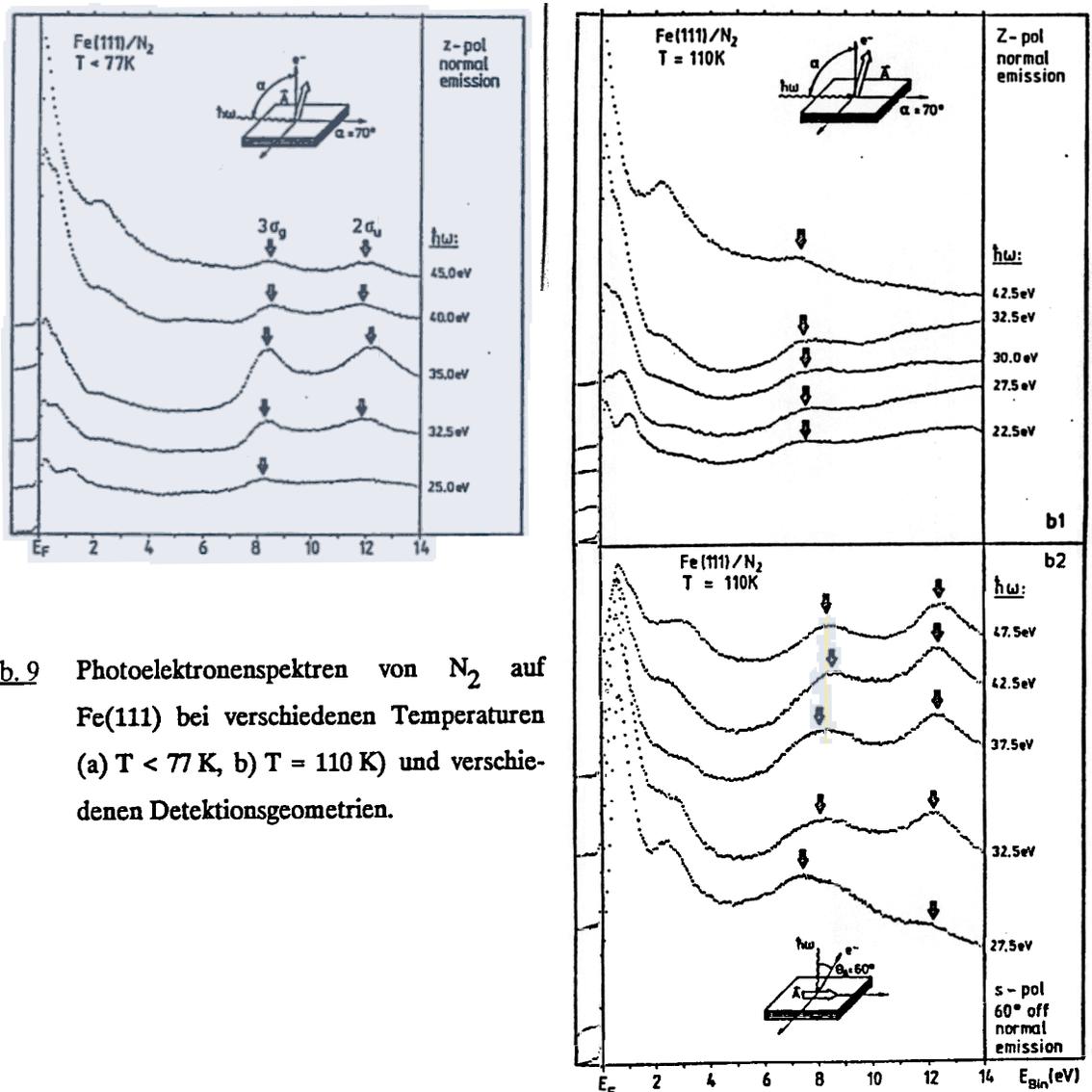


Abb. 9 Photoelektronenspektren von N₂ auf Fe(111) bei verschiedenen Temperaturen (a) T < 77 K, b) T = 110 K) und verschiedenen Detektionsgeometrien.

($T=110$ K) aufgenommen wurden. Die in Abb. 9a zusammengestellten Spektren zeigen eine σ -shape-Resonanz für senkrecht zur Oberfläche polarisierte anregende Strahlung und senkrechter Emission und belegen damit eine vertikale Bindungsgeometrie in diesem Adsorbat. Im Gegensatz dazu erkennt man in Abb. 9b eine σ -shape-Resonanz nur bei Polarisation der anregenden Strahlung parallel zur Oberfläche und streifender Emission der Elektronen. Dies deutet auf eine gekippte Molekülachse im Adsorbat bei höherer Temperatur hin. Ein solches "side-on" gebundenes N_2 -Molekül kann nun bei $T > 140$ K in Stickstoffatome dissoziieren, und es fällt nicht schwer, sich dies vorzustellen, wenn man von der "side-on" gebundenen Geometrie ausgeht.

3.0 Die elektronische Struktur der Inter-Ad-Teilchen-Wechselwirkung in geordneten Schichten

3.1 Allgemeines

Inter-Ad-Teilchen-Wechselwirkungen sind immer in realen Adsorbatstrukturen präsent. Diese Wechselwirkungen spielen eine bedeutende Rolle, unter anderem für die chemische Reaktivität und für die Ordnungsprozesse auf Oberflächen. In diesem Teil sollen die Wechselwirkungen in geordneten Ad-Schichten untersucht werden.

Wenn die Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen groß genug sind, daß sich zweidimensionale Blochzustände $\varphi_{\mathbf{k}}$ ausbilden, ist die Beschreibung durch eine zweidimensionale Bandstruktur angebrachter als durch eine lokale Betrachtungsweise. Im ersteren Fall hängt die Wellenfunktion am Gitterpunkt R_1 mit der Wellenfunktion am Gitterpunkt R_2 zusammen über:

$$\varphi(R_1) = \exp\{ik(R_1-R_2)\} * \varphi(R_2) \quad (4)$$

wobei $\exp(ik(R_1-R_2))$ die Phasendifferenz zwischen den beiden Gitterplätzen für einen bestimmten k -Punkt im reziproken Raum spezifiziert.

3.2 Atomare Adsorbate

Als Einführung in die Diskussion quasizweidimensionaler Bandstrukturen wollen wir die Banddispersionen und Symmetrieeigenschaften einer quadratischen Überstruktur eines Chalkogens auf Ni(100), speziell hier von $c(2 \times 2)S/Ni(100)$, diskutieren^{/9/}. Ich habe dieses System ausgewählt, um den Vergleich mit dem im vorigen Abschnitt analysierten, weniger dicht gepackten System $p(2 \times 2)S/Ni(100)$ ziehen zu können. Abb. 1 gibt die

elektronische Struktur dieses Systems wieder, so daß wir an dieser Stelle in eine detaillierte Diskussion dieser Figur eintreten müssen. Betrachten wir zunächst die freitragende Schwefel-Ad-schicht. In dem von uns betrachteten Energiebereich liegen nur die p-Niveaus von Schwefel. Wir können nun qualitativ abschätzen, welche Bandstruktur sich bei der Berücksichtigung ausschließlich Nächster-Nachbar-Wechselwirkung ausbil-

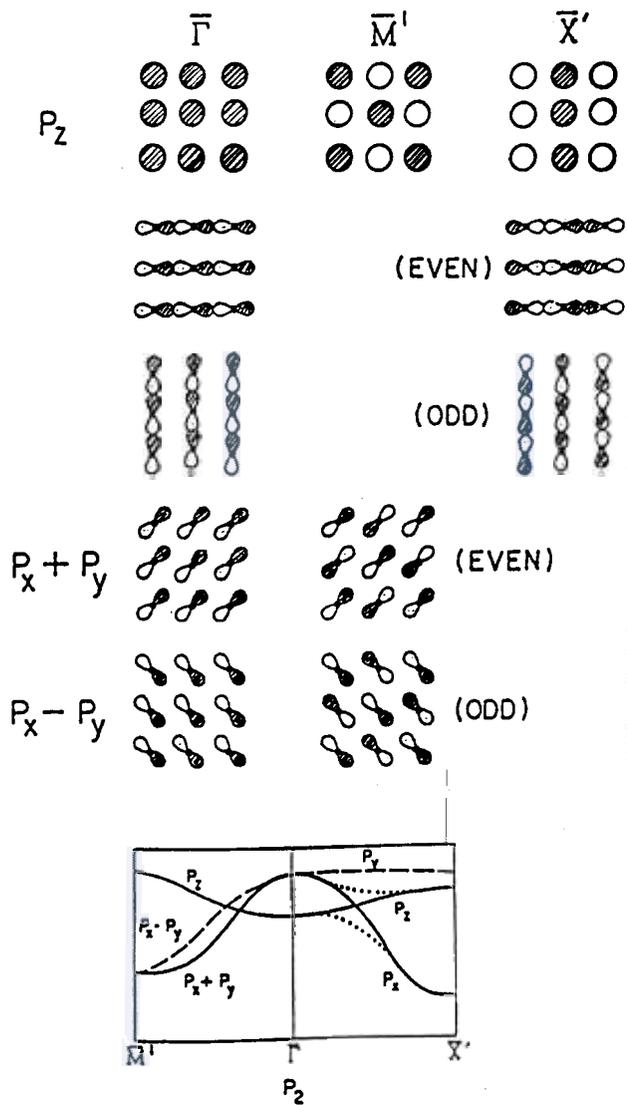


Abb. 10 Zweidimensionale Wellenfunktionen von p_x , p_y und p_z an verschiedenen Punkten im k-Raum.

det^{22/}. Die Wellenfunktionen für die drei kritischen Punkte Γ , X , M der Brillouin-Zone (siehe Abb. 3), die sich durch Linearkombination von $p_{x,y,z}$ -Orbitalen erzeugen lassen, sind in Abb. 10 gezeigt.

Das p_z -Orbital transformiert am Γ -Punkt (D_{4h}) nach a_1 , die $p_{x,y}$ -Orbitale nach der irreduziblen Darstellung e . Die zweidimensionale Wellenfunktion, die aus den p_z -Orbitalen gebildet werden kann, ist, wie in Abb. 10 gezeigt, am Γ -Punkt stark bindend, d.h. alle Orbitale sind in Phase. Die aus $p_{x,y}$ -Orbitalen gebildeten zweidimensionalen Wellenfunktionen, die aus Symmetriegründen energetisch entartet sind, zeigen stark antibindenden Charakter am Γ -Punkt. Hier sollte angemerkt werden, daß aufgrund der energetischen Entartung entweder die reinen p_x - und p_y -Orbitale oder Linearkombinationen $p_x + p_y$ und $p_x - p_y$ betrachtet werden können. Auf dem Weg vom Γ -Punkt zum M-Punkt der Brillouin-Zone ändern sich nun die Verhältnisse, weil sich die Phasenlage der atomaren Funktionen zueinander verändert. Am M-Punkt sind die aus p_z -Orbitalen gebildeten

Wellenfunktionen antibindend, die aus $p_{x,y}$ -Orbitalen erzeugten Wellenfunktionen stark bindend. Das bedeutet, daß das p_z -Band eine Dispersion zu kleineren Bindungsenergien hin zeigt und die $p_{x,y}$ -Bänder zu größeren Bindungsenergien hin dispergieren. Allerdings erweist sich die Dispersion der $p_{x,y}$ -Bänder als wesentlich größer als die des p_z -Bandes. Dies ist auf die schwächere Wechselwirkung der parallel orientierten p_z -Orbitale

zurückzuführen, die aufgrund ihrer räumlichen Orientierung einen kleineren Überlapp aufweisen als die aufeinander zu gerichteten p_{xy} -Orbitale. In Richtung auf den X-Punkt ist die Situation für das p_z -Band völlig analog, d.h. in Richtung X-Punkt nimmt der anti-

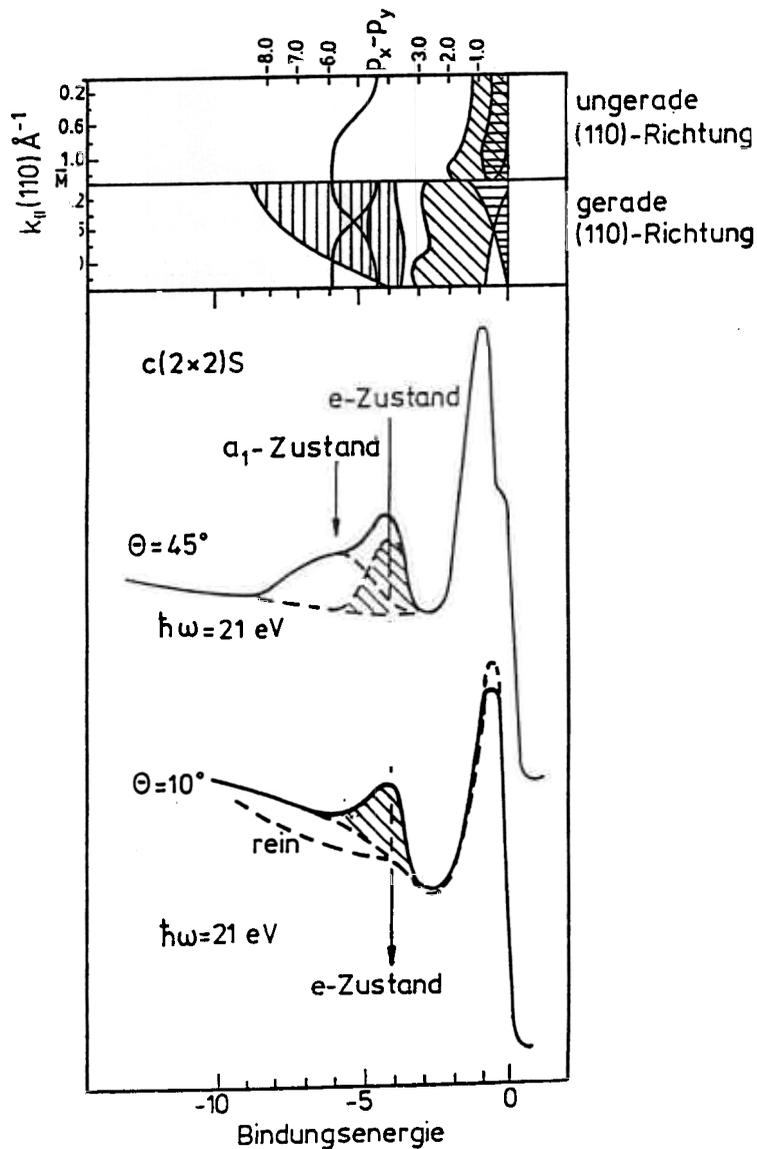


Abb. 11 Photoelektronenspektren des Systems $c(2 \times 2)S/Ni(100)$ in Normalemission bei zwei verschiedenen Einstrahlungsrichtungen (θ_1).

Bänder dagegen ergibt sich ein anderes Bild: p_x - und p_y -Bänder sind aus Symmetriegründen nicht länger entartet. Vielmehr haben die beiden Komponenten entlang Γ -X stark unterschiedliche Energien, weil das p_x -Band am X-Punkt stark bindenden Charakter aufweist, wohingegen das p_y -Band den antibindenden Charakter am X-Punkt beibehält.

Kehren wir zurück zum Γ -Punkt. Wir haben die Situation vorgefunden, daß das p_z -Band bei größeren Bindungsenergien liegt als die entarteten p_{xy} -Bänder. Dies ist eine gegenüber der $p(2 \times 2)$ -Struktur umgekehrte energetische Reihenfolge. Während für die $p(2 \times 2)$ -Struktur die Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat die Reihenfolge bestimmt, wird in der dichter gepackten $c(2 \times 2)$ -Struktur die Reihenfolge durch die interatomaren Wechselwirkungen

dominiert. Bringt man nun diese freitragende Schicht auf das $Ni(100)$ -Substrat auf, so wird die Spiegelsymmetrie bezüglich der Ebene zerstört, d.h. das System hat nicht mehr D_{4h} , sondern C_{4v} -Symmetrie, so daß nun entlang Γ -X - wie auch entlang Γ -M - das p_z -Band (in D_{4h} ungerade gegen Spiegelung an der Ebene) mit dem p_x -Band (in D_{4h} gerade

gegen Spiegelung an der Ebene) mischen kann. Es entsteht eine Hybridisierungslücke. Gleichzeitig mischen die Adsorbatzustände natürlich auch mit den Energiezuständen des Substrats, und man erhält so das Bandstrukturdiagramm in der Mitte der Abb. 1. Die gleichen Messungen, die wir bereits für die p(2x2)-Struktur diskutiert haben, sind für die c(2x2)-Struktur in Abb. 11a gezeigt. Die in Normalemission aufgenommenen Spektren weisen die Reihenfolge auf, wie man sie nach dem oben diskutierten Modell für eine freitragende Schicht erwartet. Will man die Bandstruktur experimentell bestimmen, muß man sich daran erinnern, daß der Zusammenhang zwischen Wellenvektor parallel zur Oberfläche und dem Elektronen-Emissionswinkel θ relativ zur Oberflächennormalen sowie durch die kinetische Energie der detektierten Elektronen über folgende Beziehung gegeben ist:

$$k_{||} = ((2m_e \hbar^{-2} E_{\text{kin}})^{1/2} \sin \theta) \quad (5)$$

Für unser Beispiel wird man nun versuchen, Bänder verschiedener Symmetrie durch unterschiedliche Meßgeometrien zu erfassen. Um etwa die Dispersion der Bänder mit ungerader Symmetrie bezüglich einer senkrecht zur Oberfläche stehenden Spiegelebene zu bestimmen, orientiert man den elektrischen Feldvektor der anregenden Strahlung *senkrecht* zu dieser Spiegelebene und plaziert den Detektor in die Spiegelebene. Dadurch werden nur ungerade Zustände nachgewiesen, deren Dispersion durch Winkelvariation des Detektors in der Spiegelebene bestimmt werden kann. Durch entsprechende Orientierung des elektrischen Feldvektors der anregenden Strahlung *in* der Spiegelebene können dann die Banddispersionen der geraden Bänder aufgezeichnet werden. Abb. 11b zeigt das Ergebnis solcher Messungen in Richtung Γ -M^{9/}. Man erkennt, daß die Vor-

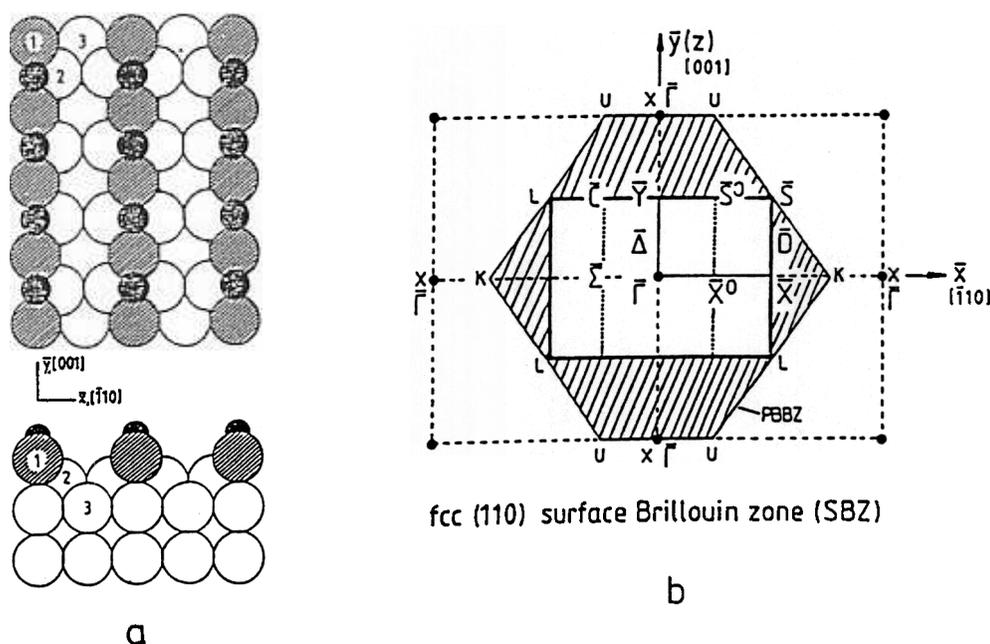


Abb. 12 Struktur der O(2x1)/Cu(110)-Adsorption im direkten und im reziproken Gitter.

hersagen des oben diskutierten Modells selbst hinsichtlich der Größe der Dispersionen (etwa 1.5 eV) recht gut erfüllt sind. Anscheinend sind die interatomaren Wechselwirkungen an der Oberfläche durch direkte Schwefel-Schwefel-Kontakte bestimmt.

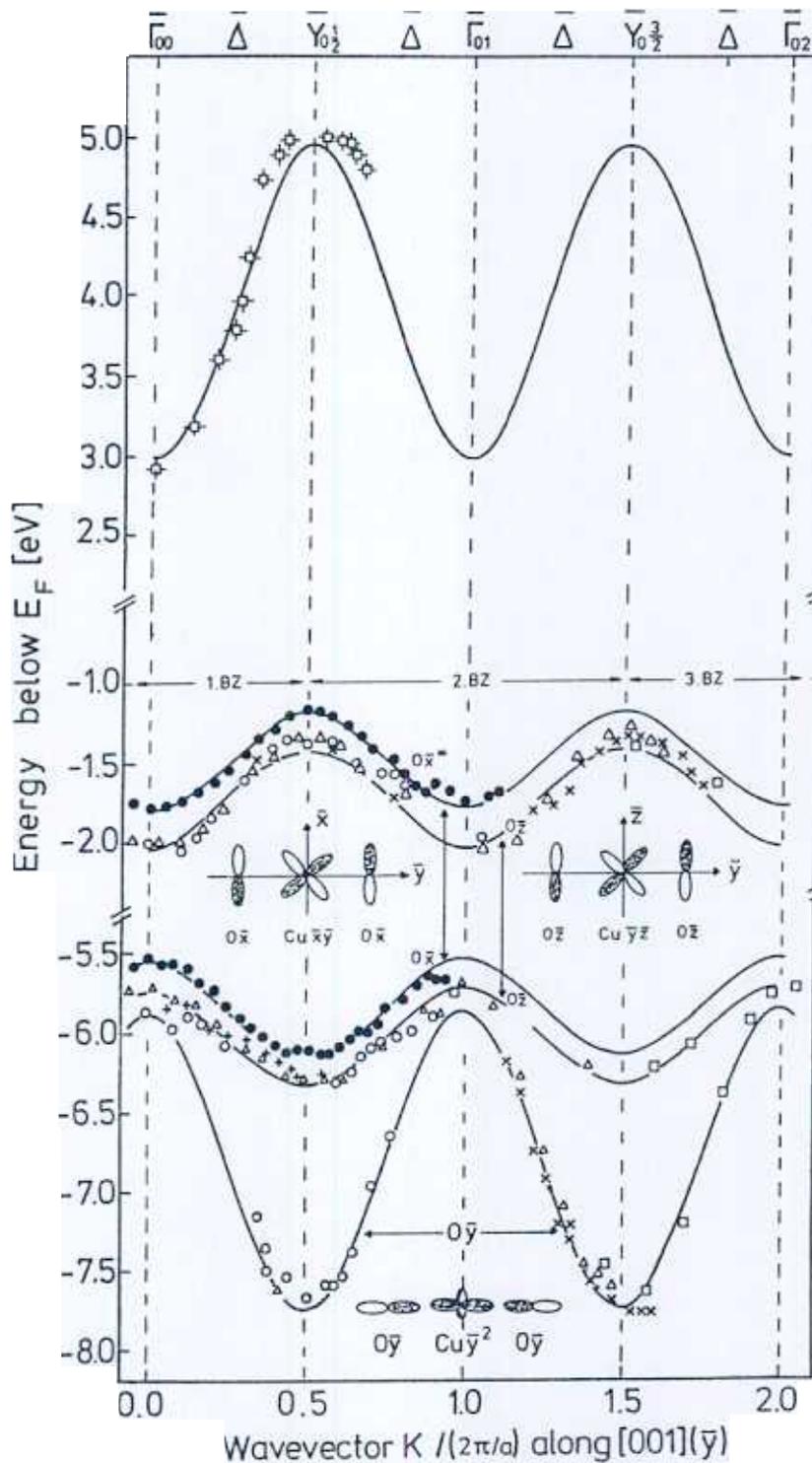


Abb. 13 Gemessene Bandstruktur der Adsorbat-induzierten Zustände im System O(2x1)/Cu(110).

Das oben diskutierte Beispiel bezog sich auf eine Adsorbatschicht, bei der das Substrat nicht rekonstruierte. Das folgende System ($p(2 \times 1)O/Cu(110)$) ist ein Beispiel für ein Adsorbatsystem, das sich unter Rekonstruktion des Substrats ausbildet und das zudem noch ein gewisses Interesse als Modellsystem für Hochtemperatursupraleiter hat. Die geometrische Struktur des Systems ist mittlerweile gut untersucht, und es besteht kein Zweifel, daß es sich um die in Abb. 12a gezeigte "missing row"-Rekonstruktion handelt^{/23/}. Die zugehörige Brillouin-Zone zeigt Abb. 12b. Aus der strukturellen Information kann man leicht erkennen, daß wir es mit einem im wesentlichen eindimensionalen System zu tun haben, bei dem wir nur in der (001)-Richtung eine merkliche Dispersion zu erwarten haben.

Abb. 13 zeigt die gemessenen Dispersionen sowohl im Bereich der besetzten^{/24/} als auch im Bereich der unbesetzten (mit Inverser Photoemission gemessenen) Zustände^{/25/}. Es ist möglich, diese Daten auf der Basis eines Modells linearer Cu-O-Ketten, die nur schwach mit dem unrekonstruierten Cu(110)-Substrat wechselwirken, zu interpretieren. Ohne auf die Interpretation im Detail einzugehen, erkennt man in Abb. 13 sofort, daß sich die zweizählige Symmetrie des Adsorbats in einer Aufspaltung aller drei O2p-Bänder am Γ -Punkt bemerkbar macht. Jedes dieser drei 2p-Bänder koppelt mit den Zuständen der Kupferatome in der linearen Kette und bildet bindende und antibindende Zustände aus. Daraus folgen sechs gekoppelte Bänder, zu denen Wellenfunktionen gehören, die sowohl Sauerstoff- als auch Kupfercharakter tragen. Die einfachste Zuordnung könnte folgendermaßen aussehen: Die in Richtung der linearen Kette orientierten O2p_y-Orbitale bilden mit den Cu3d_{x²-y²}/4s-Orbitalen bindende und antibindende Bänder aus, von denen nur die bindende Komponente besetzt ist. Die beiden senkrecht zur Kette orientierten O2p_x- und O2p_z-Orbitale wechselwirken mit den Cu3d_{xy}-, bzw. Cu3d_{zy}-Orbitalen ebenfalls unter Ausbildung bindender und antibindender Bänder, die aber vollständig besetzt sind, so daß die Kopplung der Ketten an die Unterlage, die ja auch über solche Orbitale erfolgen sollte, schwach ist.

3.2 Molekulare Adsorbate

Nachdem wir bisher atomare Adsorbate diskutiert haben, soll zum Schluß noch ein geordnetes, molekulares Adsorbat angesprochen werden. Hier bieten sich die CO-Adsorbate auf Übergangsmetalloberflächen an, da für diese Systeme komplette Datensätze, wie sonst für kein molekulares Adsorbat existieren^{/26/}.

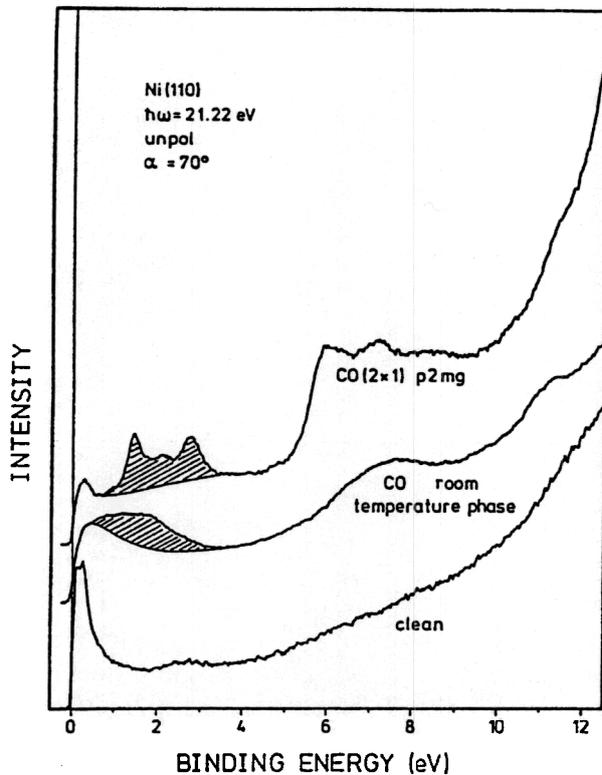


Abb. 14 Photoelektronenspektren in normaler Emission einer bei Raumtemperatur bedeckten und einer CO(2x1)p2mg-Struktur auf einer Ni(110)-Oberfläche.

Abb. 14 zeigt die Ausbildung einer geordneten Struktur von CO auf Ni(110) mit wachsendem Bedeckungsgrad. Im Hinblick auf das Studium intermolekularer Wechselwirkungen sind natürlich solche Strukturen von besonderem Interesse, bei denen diese Wechselwirkungen dominieren. Bei Ni(110) kann mit CO ein Bedeckungsgrad $\theta = 1$ erreicht werden. Die zu diesem Bedeckungsgrad gehörende Struktur zeigt Abb. 15.

Die CO-Moleküle sind on-top gebunden^{/27/}, aber aufgrund des hohen lateralen Drucks nicht senkrecht zur Oberfläche orientiert. Durch diese Wechselwirkung entsteht eine Gleitspiegelsymmetrie, die sich in einer Verdopplung der Bandstruktur äußert: Wegen der Gleitspiegelsymmetrie besitzt diese sogenannte p2mg-Struktur keine primitive Einheitszelle. Für die Diskussion der zweidimensionalen

Wellenfunktionen muß man dieser Situation Rechnung tragen, was dadurch geschieht, daß man die Molekülorbitale der einzelnen Moleküle linear kombiniert. Abb. 16 zeigt schematisch die Linearkombinationen der σ -artigen und der π -artigen Orbitale für den Γ -Punkt^{/28/}.

Offensichtlich spiegelt die energetische Aufspaltung dieser Linearkombinationen am Γ -Punkt die Wechselwirkung der Moleküle über die verschiedenen Orbitale wider. Man sollte also in der Lage sein, diese Information aus den experimentellen Daten der Bandstruktur zu entnehmen. Abb. 17 zeigt einen vollständigen Datensatz von Dispersionen, die sich durch Auswertung der Photoelektronenspektren^{/28,29/} und Inversen Photoemissionsspektren^{/30/} ergeben, von denen einige als repräsentative Beispiele angegeben sind. Das energetisch am tiefsten liegende Band gehört zur 4σ -Ionisation des CO-Moleküls. Positive und negative Linearkombinationen sind durch ein entsprechendes Superskript gekennzeichnet.

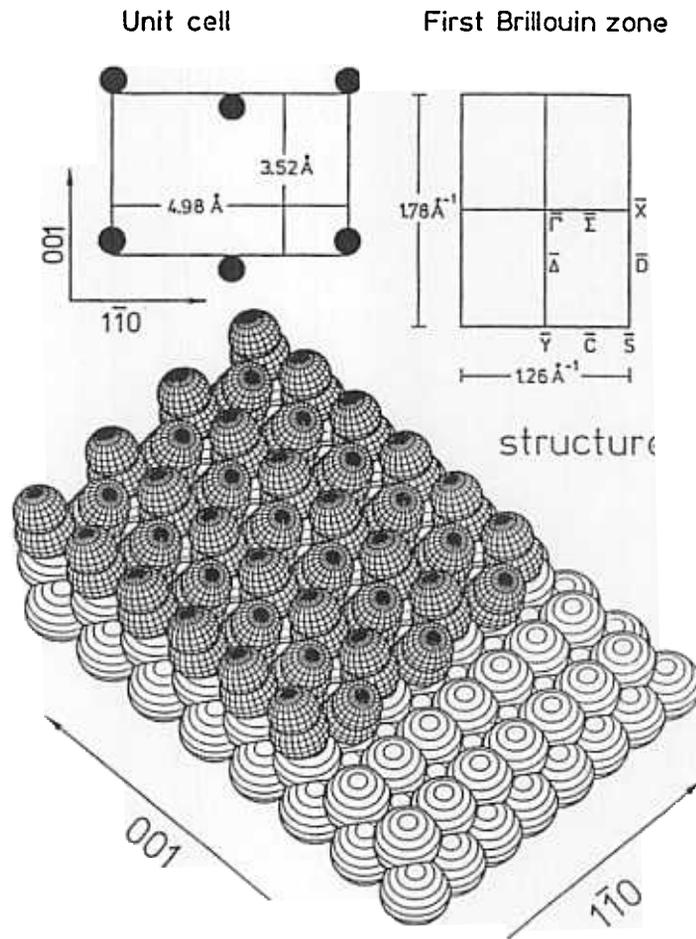


Abb. 15 Schematische Darstellung der CO(2x1)p2mg/Ni(110) Struktur.

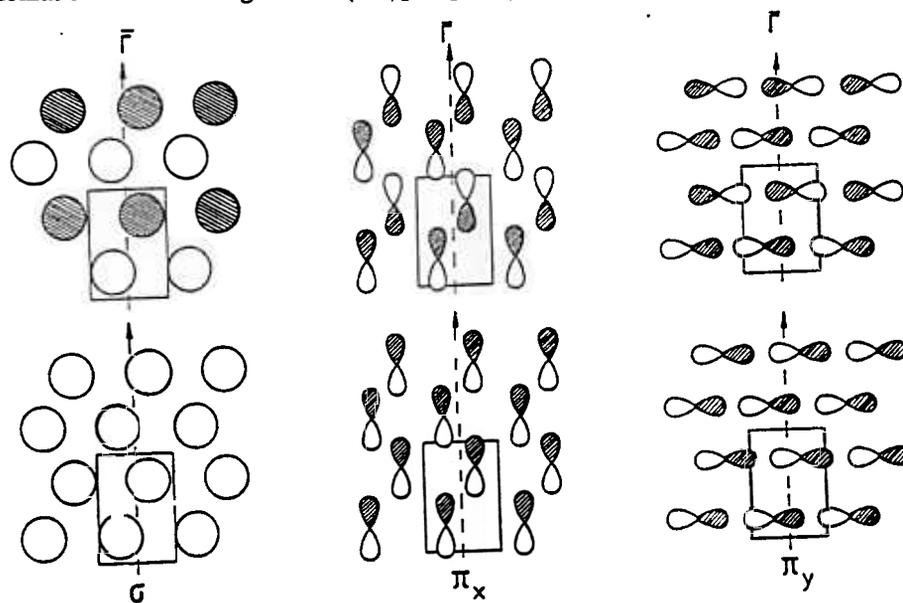


Abb. 16 Schematische Darstellung der zweidimensionalen Wellenfunktionen vom π_{xy} - und σ -Typ am Γ -Punkt.

Die Aufspaltung am Γ -Punkt beträgt 0.8 eV und lässt sich quantitativ durch eine Rechnung erklären, die lediglich direkte CO-CO-Wechselwirkungen zulässt. Eine solch einfache Beziehung, auf die ich weiter unten noch einmal zurückkommen werde, findet man für die anderen Bandensysteme nicht.

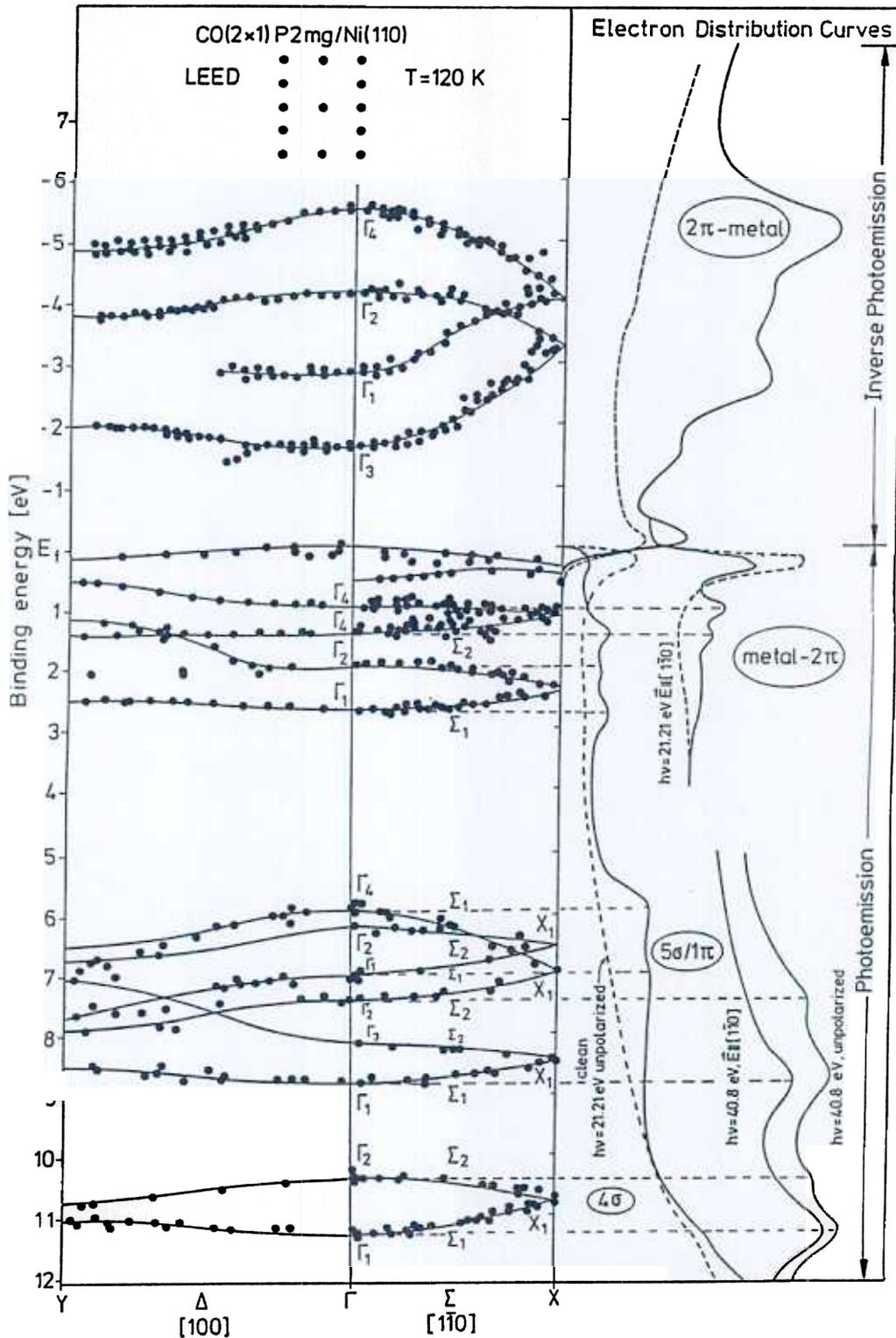


Abb. 17 Kompletter Datensatz aus Photoelektronen-Spektroskopie und Inverser Photoemission von CO(2x1)p2mg/Ni(110).

Im Bereich der $5\sigma/1\pi$ -Ionisationen werden die Verhältnisse dadurch komplizierter, daß am Γ -Punkt σ -artige und π -artige Orbitale aus Symmetriegründen miteinander mischen können. Berücksichtigt man diese Mischungen, erkennt man die sehr große Aufspaltung der $1\pi_x$ -Orbitale, die entlang der Gleitspiegelebene ausgerichtet sind. Sie beträgt 2.1 eV, ist aber noch deutlich kleiner als die entsprechende Aufspaltung der mittels Inverser Photoemission^{/30/} vermessenen $2\pi_x$ -Orbitale. Dies wird vermutlich durch zwei Effekte bedingt, nämlich einerseits durch die höhere Diffusität der unbesetzten 2π -Orbitale im Vergleich zu den besetzten 1π -Orbitalen und andererseits durch Kopplung mit unbesetzten Substratzuständen. Hier kann eine eindeutige Interpretation nur durch entsprechende quantitative Rechnungen erfolgen.

Über qualitative Betrachtungen kann man aber bereits interessante strukturelle Daten aus den gemessenen Spektren ermitteln. Zum Beispiel läßt sich die Abhängigkeit der 1π -Aufspaltung vom Kippwinkel der Moleküle relativ leicht abschätzen, so daß man aus der beobachteten Aufspaltung auf den Kippwinkel schließen kann. Eine solche Abschätzung ergibt einen Kippwinkel von 17° , in ziemlich guter Übereinstimmung mit quantitativeren ESDIAD-Daten.

Der in Abb. 17 gezeigte Datensatz gehört zu den wenigen, in denen eine eindeutige Identifizierung der durch die Wechselwirkung der molekularen Zustände mit dem Substrat entstandenen, im Bereich der Substratmissionen zu beobachtenden Bandstruktur stattgefunden hat. Man nennt diese Zustände im Fall der CO-Adsorbate 2π -3d-Rückbindungszustände, weil sie durch die Wechselwirkung der unbesetzten $CO 2\pi$ -Zustände mit den besetzten Ni3d-Zuständen zustande kommen^{/29/}.

An diesem Punkt komme ich noch einmal auf die Frage zurück, inwieweit die Aufspaltung der 4σ -Ionisationen wesentlich durch direkte intermolekulare Wechselwirkungen zustande kommt. In Abb. 18 sind die 4σ -Bandbreiten, die im Falle der CO-p2mg-Struktur der Aufspaltung am Γ -Punkt entsprechen, für eine Reihe von CO-Adsorbaten mit variierenden intermolekularen Abständen als Funktion des nächsten Nachbarabstands aufgetragen^{/2/}. Es gibt offensichtlich einen exponentiellen Zusammenhang zwischen intermolekularem Abstand und der 4σ -Bandbreite, was sich in einfacher Weise nur durch direkte Wechselwirkungen erklären läßt. Wenn man die Bandbreiten der 5σ -Orbitale in gleicher Weise aufträgt^{/31/}, findet man keine lineare Korrelation. Dies kann man wahrscheinlich darauf zurückführen, daß indirekte, Substrat vermittelte Wechselwirkungen bei diesen Zuständen eine wichtige Rolle spielen. Eine solche Interpretation liegt nahe, da die 5σ -Orbitale - im Gegensatz zu den an den Sauerstoffatomen lokalisierten 4σ -Orbitalen - an den Kohlenstoffatomen lokalisiert sind und diese an der Wechselwirkung mit der Oberfläche beteiligt sind. In Abb. 18 findet man allerdings auch für die 4σ -Orbitale Abweichungen. Dies sind die Systeme CO/Cu^{/16/} und die CO-Koadsorption mit

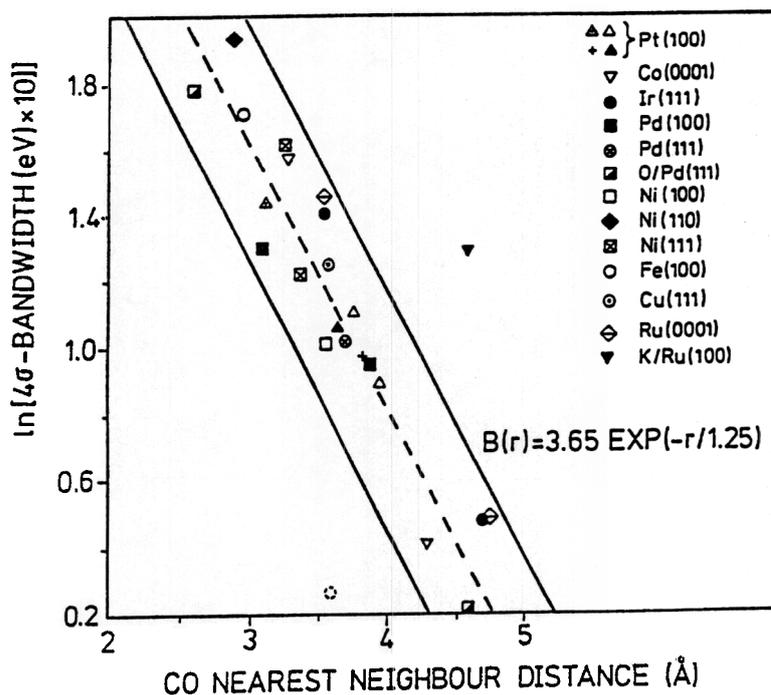


Abb. 18 Abhängigkeit der 4σ -Bandbreite vom intermolekularen Abstand.

Alkali^{/32/}. Im ersten Fall hatte ich bereits darauf hingewiesen, daß Vielteilcheneffekte für die Ionisation eine große Rolle spielen. Es ist gezeigt worden, daß genau diese auch für die erwähnten Abweichungen verantwortlich sind. Bei Berücksichtigung dieser Effekte kann der Wert wieder auf die Korrelationsgerade zurückgeführt werden. Im zweiten Fall kennt man die intermolekularen Abstände nicht sehr gut, so daß der Wert auf der Abszisse nicht

genau festgelegt werden kann. Andererseits kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, daß sich in der Abweichung der Einfluß der koadsorbierten Alkaliatome auf die 4σ -Orbitalfunktion dokumentiert. Dies ist zum Beispiel eine Frage, die in Zukunft noch intensiv untersucht werden müßte.

4.0 Schlußbemerkung

Die elektronische Struktur von Adsorbaten, wie sie durch Anwendung von Synchrotronstrahlung zugänglich wird, wurde in der vorliegenden Zusammenfassung an einigen wenigen Beispielen diskutiert. Es gibt in der Literatur eine Fülle von Beispielen, die unter anderem in einigen Übersichtsartikeln^{/1,2,33,34/} und in Büchern dargestellt worden sind und die hier nicht referiert werden konnten. Dies gilt insbesondere für Halbleiter^{/35/} und Nichtleitersubstrate^{/26,36/}. Die Synchrotronstrahlung spielte in der Vergangenheit bei der Untersuchung von Adsorbaten eine hervorragende Rolle, und sie wird auch in Zukunft, wenn die notwendigen neuen Strahlungsquellen der dritten Generation zur Verfügung stehen, einen wichtigen Stellenwert in der Adsorbatforschung haben.

Literatur:

- /1/ E.W. Plummer, W. Eberhardt, Adv. Chem. Phys. 49, 533 (1982)
- /2/ H.-J. Freund, M. Neumann, Appl. Phys. A47, 3 (1988)
- /3/ L.S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, W. v. Niessen, Adv. Chem. Phys. 65, 115 (1986)
- /4/ D. Saddei, H.-J. Freund, G. Hohlneicher, Surf. Sci. 95, 527 (1980)
- /5/ V. Dose, Progr. Surf. Sci. 13, 225 (1983)
- /6/ J.M. Mundenar, R. Murphy, K.D. Tsuei, E.W. Plummer, Chem. Phys. Lett. 143, 593 (1988)
K.B. Ray, J.B. Hannon, E.W. Plummer, Chem. Phys. Lett. 171, 469 (1990)
- /7/ K. Christmann, Surf. Sci. Rep. 9, 1-163 (1988)
- /8/ A.A. Radzig, B.M. Smirnov, "Reference Data on Atoms, Molecules and Ions" in "Springer Series in Chemical Physics" Vol. 31, Springer Verlag, Berlin (1985)
- /9/ E.W. Plummer, B.P. Tonner, N. Holzwarth, A. Liebsch, Phys. Rev. B21, 4306 (1980)
- /10/ a) R.J. Smith, J. Anderson, G.J. Lapeyre, Phys. Rev. Lett. 37, 1081 (1976)
b) J. Hermanson, Solid State Commun. 22, 9 (1977)
- /11/ K. Wandelt, "Chemistry and Physics on Solid Surfaces VIII", Vol. 22, Eds. R. Vanselow, R. Howe, Springer Verlag, Berlin (1990)
- /12/ D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker, C.R. Brundle, "Molecular Photoelectronic Spectroscopy", Wiley, New York (1970)
- /13/ T.C. Chiang, G. Kaindl, D.E. Eastman, Solid State Commun. 36, 25 (1980)
- /14/ a) C.B. Duke, Surf. Sci. 70, 674 (1978)
b) C.B. Duke, W.R. Salaneck, T.-J. Fabish, J.J. Ritsko, H.R. Thomas, A. Paton, Phys. Rev. B18, 5717 (1978)
c) W.R. Salaneck, C.B. Duke, W. Eberhardt, E.W. Plummer, H.-J. Freund, Phys. Rev. Lett. 45, 280 (1980)
- '15/ D. Schmeisser, F. Greuter, E.W. Plummer, H.-J. Freund, Phys. Rev. Lett. 54, 2095 (1985)
- '16/ H.-J. Freund, W. Eberhardt, D. Heskett, E.W. Plummer, Phys. Rev. Lett. 50, 768 (1983)
- /17/ C.L. Allyn, Thesis, University of Pennsylvania (1978)
- /18/ G. Odörfer, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1987)
- /19/ C.L. Allyn, T. Gustafsson, E.W. Plummer, Chem. Phys. Lett. 47, 127 (1977)
- /20/ F. Greuter, D. Heskett, E.W. Plummer, H.-J. Freund, Phys. Rev. B27, 7117 (1983)
- '21/ H.-J. Freund, B. Bartos, R.P. Messmer, M. Grunze, H. Kuhlenbeck, M. Neumann, Surf. Sci. 185, 187 (1987)