

“Molekulare Adsorbate und ultradünne Metallfilme auf Metallen:
Strukturbestimmungen mittels Photoelektronenbeugung”

H a b i l i t a t i o n s s c h r i f t

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dr. rer. nat. Karl-Michael Schindler

geb. am 18. 1. 1958 in Oberkirch/Baden

Gutachter

1. Prof. Dr. H. Neddermeyer, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. H. P. Bonzel, Forschungszentrum Jülich
3. Prof. Dr. K. Heinz, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Halle (Saale), verteidigt am 25.6.2001, Probevorlesung am 15.10.2001

urn:nbn:de:gbv:3-000003179

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003179>]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Photoelektronenbeugung	5
3	Methodenentwicklung	11
3.1	Direkte Methoden	13
3.1.1	Mehrere Adsorptionsplätze	15
3.1.2	Adsorptionsplätze niederer Symmetrie	15
3.1.3	Palladium als Substrat	16
3.2	Strukturverfeinerung mittels Simulationen	17
3.2.1	Bestimmung des Untergrundes des Photoemissionsspektrums	17
3.2.2	Integration der Emissionslinie durch Kurvenanpassung . .	18
3.2.3	Modulationsfunktion durch Normierung der Emissionsin- tensität	19
3.2.4	Vergleich der Modulationsfunktionen aus Experiment und Theorie mittels r-Faktor	19
3.2.5	Suchmethoden für die Strukturoptimierung	20
3.2.6	Lineare Photoelektronenbeugung	20
3.3	Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung	22
3.4	Integrierte Methode	23

4	Bestimmung von Adsorbatstrukturen	25
4.1	Kohlenwasserstoffe	26
4.1.1	Ni(111)-Ethin und Ni(111)-Ethen	26
4.1.2	Cu(111)-Ethin	28
4.1.3	Pd(111)-Ethin	29
4.1.4	Ni(111)-2-Butin	30
4.1.5	Cu(110)-Ethen	31
4.1.6	Ni(110)-Ethen	32
4.1.7	Ni(111)-Benzol	33
4.2	Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid	34
4.2.1	Ni(111)-CO und Ni(111)-NO	34
4.2.2	Ni(111)-K/CO	35
4.2.3	Ni(111)-O/CO	36
4.2.4	Pd(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-CO	37
4.2.5	Pd(111)-c(4×2)-CO	38
4.2.6	Cu(110)-CO	38
4.3	Ammoniak, PF ₃ und Derivate	39
4.4	Die Methoxy-Spezies	41
4.4.1	Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung der Methyl- gruppe in Ni(111)-Methoxy	42
4.5	Acetat und Trifluor-Acetat	43
4.6	Metalle	46
4.6.1	Ni(111)-K	46
4.6.2	Cu(110)-K	47
4.6.3	Cu(110)-Fe	48
4.6.4	Cu(111)-Fe	49
4.6.5	Ni(111)-Fe	50

5 Zusammenfassung und Ausblick	51
5.1 Meßmethoden	52
5.2 Direkte Methoden	53
5.3 Simulationen	54
Anhänge:	57
A Photoelektronenbeugung	57
B Experimental Demonstrations of Direct Adsorbate Site Identification Using Photoelectron Diffraction	65
C Spatial Probability Distribution of Adsorbate Atoms	69
D Energy scan photoelectron diffraction: an integrated method for adsorbate structure determination	73
E The local geometry of reactant and product in a surface reaction: the dehydrogenation of adsorbed ethylene on Ni(111)	81
F Is the frequency of the internal mode of an adsorbed diatomic molecule a reliable guide to its local adsorption site?	91
G Structural determination of a molecular adsorbate by photoelectron diffraction: Ammonia on Ni{111}	101
H Chemical Shift Photoelectron Diffraction from Molecular Adsorbates	109
Literaturverzeichnis	113

Kapitel 1

Einleitung

In der Einleitung dieser Habilitationsschrift wird kurz der Hintergrund der Untersuchungen erläutert und die Photoelektronenbeugung mit anderen Methoden zur Strukturermittlung an Oberflächen verglichen.

Die Erforschung von Oberflächen zielt vor allem darauf, die Grundlagen für folgende drei Anwendungsgebiete zu klären:

- Heterogene Katalyse
- Halbleitertechnologie
- dünne Filme

Von diesen Gebieten hat die heterogene Katalyse die längste Geschichte in der industriellen Anwendung. Beispiele vom Anfang dieses Jahrhunderts sind die Ammoniaksynthese, die Schwefelsäuresynthese, die Ammoniakverbrennung und die katalytische Hydrierung von C-C Mehrfachbindungen. Diese Verfahren bilden die Grundlage der Mineraldünger- und Margarineherstellung und sind damit nicht zuletzt durch ihren engen Zusammenhang mit der industriellen Revolution und deren gesellschaftlichen Folgen von großer allgemeiner Bedeutung.

Aufgrund der langen Geschichte in der Anwendung in großem Maßstab besitzt man oft detaillierte Kenntnisse über Katalysatorpräparation und Prozeßbedingungen, die in unzähligen Tests erarbeitet wurden. Diesem steht eine bemerkenswerte Wissenslücke auf atomarer und molekularer Ebene gegenüber. Der wichtigste Grund dafür ist, daß die Prozesse an der Oberfläche der Katalysatoren ablaufen. Bei allen Untersuchungen müssen deshalb die Meßsignale von der Oberfläche von denen des Volumens separiert werden. Dies kann man erreichen, indem man die Festkörperpartikel immer kleiner macht, bis sie hauptsächlich

nur noch aus Atomen an der Oberfläche bestehen, sogenannte Cluster. Die Alternative dazu sind Untersuchungsmethoden mit einer extrem hohen Oberflächenempfindlichkeit. Ausgehend von Fragestellungen aus der Halbleitertechnologie wurden in den letzten dreißig Jahren eine Vielzahl solcher physikalischer Methoden für die Untersuchung von Oberflächen entwickelt [1]. Seit wenigen Jahren ist die Entwicklung soweit, daß auch komplexere Systeme untersucht werden können, die für die heterogene Katalyse relevant sind.

Man erhofft nun auf der Basis dieses Wissens auf atomarer und molekularer Skala, neue, einfachere und bessere Modelle aufzustellen, deren Verwendung die Entwicklung alter und neuer Verfahren für die oben genannten Anwendungen beschleunigt. Insbesondere erhofft man sich, das zeitraubende und mühsame „trial and error“ - Verfahren zu umgehen, oder doch zumindest einzuschränken. Die Grundvoraussetzung für viele Modelle über Reaktivität und Reaktionsmechanismen ist der geometrische Aufbau oder die geometrische Struktur der beteiligten Systeme. Heterogene Katalysatoren sind aber im allgemeinen so komplex, dass die geometrische Struktur der beteiligten Spezies nur in Ausnahmefällen bestimmt werden kann. Einen Ausweg bieten Untersuchungen von Adsorbaten auf einkristallinen Oberflächen an, weil es in den letzten Jahren gelungen ist, eine ganze Reihe von Adsorbatsystemen wohldefiniert und reproduzierbar herzustellen und zu charakterisieren. Allerdings stellt sich in diesem Zusammenhang das Problem, in wiefern bei der Adsorption auf Einkristallen dieselben Spezies entstehen wie in der heterogenen Katalyse, bei der der Partialdruck der einzelnen Gase erheblich höher ist. Ein Ansatz, die Übertragbarkeit von Ergebnissen über das „pressure gap“ zu prüfen, sind Untersuchungen mit Methoden, die im gesamten Druckbereich verwendet werden können, z. B. mit optischen Methoden, insbesondere IR-Spektroskopie.

Ein wichtiger Ansatz, um Informationen über die Struktur vom molekularen Adsorbaten auf Metalloberflächen zu erhalten, ist ihre Analogie zu metallorganischen Komplexverbindungen. So hatte man bei Kohlenmonoxid-Komplexen eine recht zuverlässige Korrelation zwischen der Lage der C-O Streckschwingungsbande und der Koordination des Kohlenstoffs gefunden. Da die Lage der Bande bei Adsorbaten auf einkristallinen Metalloberflächen und Katalysatoren in ähnlicher Weise variierte, lag es nahe, Adsorptionsplätze mit entsprechender Koordination zuzuweisen. An diesem Beispiel wird aber auch sofort klar, daß es dringend notwendig ist, diese Zuweisung mit Methoden zu überprüfen, die die Struktur möglichst direkt bestimmen. Dafür stehen derzeit folgende Methoden zur Verfügung:

- XRD:** x-ray diffraction
- XSW:** x-ray standing waves
- LEED:** low energy electron diffraction
- SEXAFS:** surface extended x-ray absorption fine structure
- PED:** photo electron diffraction

Die Röntgenbeugung an Oberflächen mit streifendem Einfall der Röntgenstrahlung hat in der letzten Zeit enorme Fortschritte gemacht (z.B. [2]). Sie wurden vor allem dadurch möglich, daß eine neue Generation von Röntgenstrahlungsquellen mit einer wesentlich höheren Brillianz zur Verfügung steht. Eine der größten Schwierigkeiten der Methode ist allerdings, daß die Fernordnung der Oberfläche sehr gut und Rauigkeit der Oberfläche sehr klein sein muß.

Bei XSW wird die Röntgenstrahlung dazu benutzt, ein Feld stehender Wellen im Kristall zu erzeugen. Aus der Variation der Röntgenabsorption infolge von Änderungen der räumlichen Struktur des stehenden Wellenfeldes kann auf die Position von Adsorbatsatomen geschlossen werden. Experiment und Analyse sind vergleichsweise einfach und direkt. Schwierigkeiten bestehen bei Atomen mit niedriger Kernladungszahl wegen deren geringen Röntgenabsorption. Wie bei der Röntgenbeugung sind die Anforderungen bezüglich Fernordnung und Rauigkeit der Oberfläche hoch [3]. Die Stärke der Methode ist die Bestimmung der Position atomarer Adsorbate oder ausgezeichneten Atomen in Molekülen.

Mit LEED wurden bisher die meisten Strukturbestimmungen durchgeführt. Der Vorteil von LEED ist, daß es sowohl für die Bestimmung von Rekonstruktionen von reinen Oberflächen als auch für die Strukturbestimmung von Adsorbatsystemen und dünnen Filmen geeignet ist. LEED hat aber den Nachteil, daß es vor allem für Systeme mit Fernordnung ($> 50 \text{ \AA}$ [4]) geeignet ist. Ohne solche Fernordnung ist die Analyse sehr schwierig, wenn nicht unmöglich. Hingegen reicht es für Untersuchungen mittels PED aus, daß eine Nahordnung vorhanden ist; Fernordnung wird nicht benötigt. Darüber hinaus hat PED den entscheidenden Vorteil, daß die Struktur als jeweilige Umgebung aller chemisch verschiedenen Atome der Adsorbatschicht bestimmt werden kann und dass die Menge der Daten mit der Anzahl verschiedener Atome im System skaliert, was bei LEED nicht der Fall ist.

PED¹, LEED und SEXAFS beruhen auf denselben physikalischen Grundlagen: Elektronen werden an den Atomen nahe der Oberfläche gestreut. Die Interferenz dieser Elektronenwellen führt zu Intensitätsmodulationen in Abhängigkeit von Richtung und Geschwindigkeit der Elektronen, die wiederum für eine bestimmte geometrische Adsorbatstruktur charakteristisch sind.

Der wesentliche Unterschied zwischen LEED und PED besteht nun darin, daß die Elektronen bei LEED aus einer externen Elektronenquelle stammen, während bei der Photoelektronenbeugung die Elektronen von einem der Atome der Adsorbatschicht emittiert werden, dessen Position bestimmt werden soll (siehe Abbildung 1.1). Daraus resultieren auch die Vorteile der Methode: Man benötigt keine Ordnung langer Reichweite; man ist auf die Position des Emitters ganz besonders

¹weitere Acronyme für die Photoelektronenbeugung sind: XPD, PhD und ARPEFS

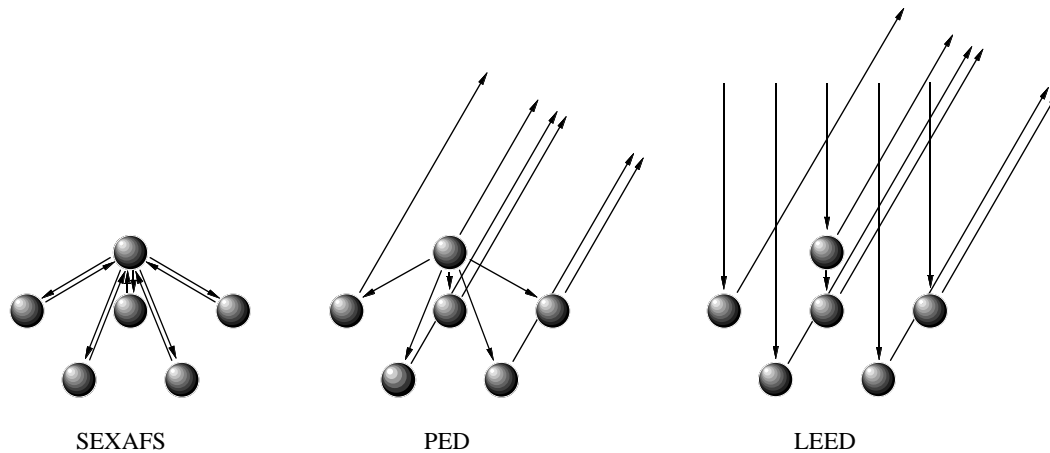


Abbildung 1.1: Vergleich der Streuwege in SEXAFS, PED und LEED

empfindlich und durch getrennte Messungen für verschiedene Atome können ihre jeweiligen Positionen nahezu unabhängig voneinander bestimmt werden.

Viele dieser Aspekte gelten fast genauso gut für SEXAFS (Eine Einführung wird in [5] gegeben). Der Unterschied zwischen SEXAFS und Photoelektronenbeugung besteht vor allem darin, wo die verschiedenen Komponenten des Photoelektronenwellenfeldes interferieren. Bei SEXAFS geschieht das am Ort des Emitters. Dabei wird über alle Raumrichtungen gemittelt, was zur Folge hat, daß SEXAFS im Vergleich zur Photoelektronenbeugung weniger empfindlich auf die Richtung der benachbarten Atome ist und die Modulationen etwa 10 mal kleiner sind.

Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß der experimentelle Aufwand für die Photoelektronenbeugung am größten ist. Der Aufwand für die in der Analyse durchgeführten Simulationen ist allerdings bei weitem größer als bei der Datenaufnahme und in etwa mit dem Aufwand für Strukturbestimmungen mit LEED vergleichbar. Aufgrund der verschiedenen Vor- und Nachteile der Photoelektronenbeugung gegenüber den anderen Methoden gibt es viele Strukturen, die am einfachsten oder zumindest genauso gut wie mit anderen Methoden mit PED bestimmt werden können.

In dieser Arbeit sollen nach einer kurzen Darstellung der theoretischen Grundlagen der Photoelektronenbeugung und der experimentellen Durchführung neue methodische Entwicklungen und Strukturermittlungen diverser Systeme vorgestellt werden. An dieser Stelle sei auch auf zwei Übersichtsartikel über Photoelektronenbeugung hingewiesen [6, 7]. Zu erwähnen ist ebenfalls eine Abhandlung über Untersuchungen an Alkalimetall-Adsorptionssystemen mittels Photoelektronenbeugung [8]. Zur Einführung sind vor allem [9], [10], [11] und [12] geeignet, wobei [10] im Anhang A beigefügt ist.

Kapitel 2

Photoelektronenbeugung

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenbeugung gegeben. Das Ziel dabei ist, eine möglichst anschauliche Darstellung zu geben. Es wurde dafür ein einfaches Modell gewählt, das zum Teil grobe Näherungen macht. Es hat aber den Vorteil einer einfachen Formel, aus der sich einige wichtige Effekte direkt ableiten lassen, die sich für eine qualitative Diskussion der Photoelektronenbeugung eignen. Für die quantitative Bestimmung der Struktur werden allerdings aufwendigere theoretische Modelle benötigt, deren Entwicklung aber nicht im Mittelpunkt dieser Arbeit steht. Deshalb wird auf diese Modelle nur in soweit und auch nur an den entsprechenden

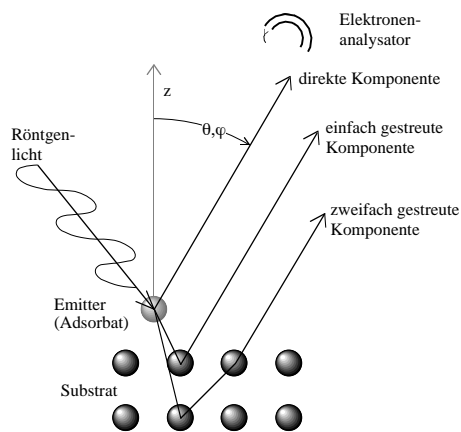


Abbildung 2.1: Prinzip der Photoelektronenbeugung

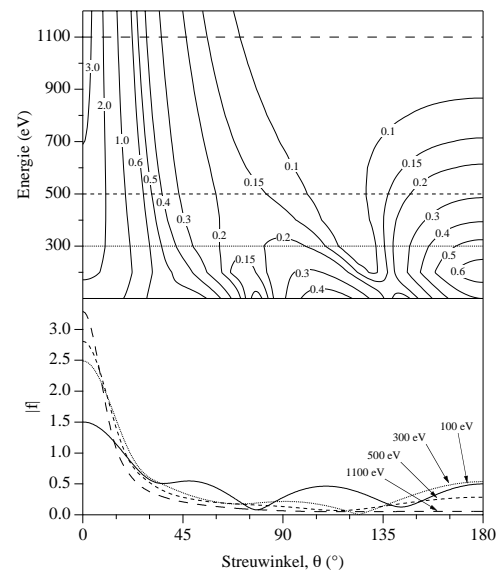


Abbildung 2.2: Atomarer Streufaktor für Elektronen an Kupfer

Stellen eingegangen, wo sie von besonderer Bedeutung sind.

Das Prinzip der Photoelektronenbeugung (PED) ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Sie beruht auf der Photoelektronenspektroskopie, bei der durch Röntgenlicht Elektronen aus den inneren Schalen von Atomen, den Rumpfniveaus, angeregt werden. Sie erhalten dabei soviel Energie, daß sie den Kristall verlassen können und in einem entsprechenden Detektor nachgewiesen werden können. Die Photoelektronen können den Detektor auf verschiedenen Wegen erreichen, entweder auf direktem Weg oder auf Wegen, bei denen sie an Atomen der Oberfläche elastisch gestreut werden. Ineleastisch gestreute Elektronen werden in der weiteren Betrachtung vernachlässigt, weil bei der inelastischen Streuung die Kohärenz verloren geht. Ebenfalls vernachlässigt wird die Brechung der Elektronen am Potential, das sie beim Durchtritt durch die Oberfläche überwinden müssen.

Beschreibt man ein Photoelektron als Welle, so kann man die verschiedenen Streuwege durch entsprechende Komponenten eines Wellenfeldes wiedergeben. Diese Komponenten sind kohärent und ihre Interferenz führt zu Modulationen der Photoelektroneneintensität. Hält man Emissionsrichtung und kinetische Energie der Photoelektronen fest, so hängt der Gangunterschied zwischen verschiedenen Komponenten nur von der geometrischen Anordnung der Streuatome und ihrem Streuverhalten ab. Damit sind die Intensitätsmodulation charakteristisch für die geometrische Umgebung des Emittieratoms. Bereits 1974 erkannte Liebsch [13], daß man umgekehrt aus den Intensitätsmodulation die geometrische Umgebung des Emittieratoms bestimmen kann. Dazu waren aber erhebliche Hürden technischer Art zu überwinden, so daß es vier Jahre dauerte, bis es drei Gruppen nahezu gleichzeitig gelang, entsprechende Experimente durchzuführen [14–16].

Die wichtigsten Effekte der Photoelektronenbeugung werden bereits in der einfachsten Beschreibung der Photoelektronenbeugung deutlich, bei der die Streuung der Elektronen an einem Nachbaratom als Streuung an einem Muffin-Tin-Potential [17] behandelt wird. Die Photoelektronenwelle wird dabei als ebene Welle beschrieben. Der sphärische Charakter der Welle wird vernachlässigt, lediglich die Abnahme der Amplitude mit zunehmender Entfernung vom Emittier wird durch einen $\frac{1}{r}$ -Term berücksichtigt:

$$\phi \propto \frac{1}{r} \exp(ikr) \quad (2.1)$$

mit

ϕ : Wellenfunktion des Photoelektrons

r : Abstand vom Emittier

k : Wellenvektor der Photoelektronenwelle

In dieser Näherung erhält man nach [18] im Fall der Anregung eines s Rumpfniveaus folgende geschlossene Formel für die Intensitätsmodulation χ :

$$\chi(k) = \sum_i \frac{\hat{\epsilon} \hat{r}_i}{\hat{\epsilon} \hat{k} r_i} L_i W_i |f(k, \hat{k} \hat{r}_i)| \times \cos[kr_i \{1 - \hat{k} \hat{r}_i\} + \varphi(k, \hat{k} \hat{r}_i)] \quad (2.2)$$

mit

$\chi(k)$:	Modulation der Photoelektronenintensität
ϵ :	E-Feld-Vektor des anregenden Röntgenlichts
r_i :	Abstand Emmitter - Streuer
k :	Wellenvektor der Photoelektronenwelle
L_i :	inelastische Dämpfung der Photoelektronenwelle im Festkörper
W_i :	Debye-Waller Faktor für die Dämpfung der Photoelektronenwelle durch Schwingungen des Streuatoms
$f(k, \hat{k} \hat{r}_i)$:	Streufaktor für die Streuung am Muffin-Tin-Potential des Streuatoms
$\varphi(k, \hat{k} \hat{r}_i)$:	Phasenverschiebung der Photoelektronenwelle bei der Streuung am Muffin-Tin-Potential des Streuatoms

Die Terme des ersten Bruches geben die Winkelabhängigkeit der Photoelektronenintensität wieder, die dadurch entsteht, daß bei der Anregung eines s Rumpfniveaus die auslaufende Welle wegen der Auswahlregeln für einen Dipolübergang p Charakter hat.

Die nächsten beiden Terme ($\frac{1}{r_i}$ und L_i) sind für den lokalen Charakter der Photoelektronenbeugung verantwortlich. Der Debye-Waller Faktor W_i dämpft im wesentlichen die Modulationen, vor allem bei hohen Werten von k , weil sich bei den damit verbundenen kleinen Wellenlängen der Photoelektronenwelle die Auslenkungen von Atomen aus ihrer jeweiligen Ruhelage stärker auswirken als bei großen Wellenlängen.

Die komplexen Streufaktoren sind von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Photoelektronenbeugung. Sie hängen von der kinetischen Energie der Elektronen, der Streurichtung und auch von der Art des Streuatoms ab. Beispielhaft ist der Betrag des Streufaktors von Kupferatomen in Abbildung 2.2 dargestellt. Deutlich ist zu sehen, daß für alle Energien der Streufaktor in Vorwärtsrichtung (Streuwinkel: 0°) ein Maximum hat. Besonders ausgeprägt ist dieses Maximum für hohe kinetische Energien. Das Streuatom fokussiert sozusagen das Elektron in diese Richtung.

Dieser Effekt kann vereinfacht dargestellt wie folgt zur Strukturbestimmung ausgenutzt werden. Aufgezeichnet wird die Intensität einer Rumpfniveau-Photoemissionslinie bei hoher kinetischer Energie (> 500 eV) als Funktion der Emissionsrichtung. Man findet in diesen Untersuchungen, daß in allen Richtungen,

in denen ein Streuatom zwischen Emitteratom und Analysator liegt, die Fokussierung in Vorwärtsstreurichtung zu deutlichen Intensitätsmaxima der Photoelektronen führt. In einfachen Systemen kann man umgekehrt aus den Intensitätsmaxima direkt auf die Richtung der Emitteratom - Streuatom - Achse schließen.

Der große Vorteil der Vorwärtsstremethode, die meist mit dem Akronym XPD bezeichnet wird, ist, daß sie mit den üblichen Laborröntgenquellen durchgeführt werden kann. Anfangs bestand auch die Hoffnung, daß bei solchen Untersuchungen wegen der einfachen Streuwege eine einfache Theorie, wie die oben angeführte, ausreicht, um die Intensitätsmodulationen zu beschreiben. Es stellte sich allerdings heraus, dass dies nicht der Fall ist, sondern daß ähnlich aufwendige Simualtionen wie bei den Untersuchungen notwendig sind, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Ein gravierender Nachteil ist, daß man mit der Vorwärtsstreuung wenig Information über den Abstand Emitteratom - Streuatom erhält, man also Atomabstände nicht mit hoher Genauigkeit bestimmen kann, insbesondere die Abstände, die senkrecht zur Oberfläche stehen.

Ein Verfahren, um auch die Abstandsinformation zu erhalten, geht auf J. J. Barton zurück und behandelt die Intensitätsverteilung als Hologramm mit der direkten Welle des Photoelektrons als Referenzwelle [19]. Bestechend an dieser Idee ist, daß man die Struktur mittels einer direkten mathematischen Inversion der Intensitätsverteilung erhalten kann. Leider hat die Praxis aber gezeigt, daß zum einen die Genauigkeit sehr zu wünschen läßt und daß die Inversion der Intensitätsverteilung bei einer Energie zu Artefakten führt. Einige dieser Probleme hängen wohl damit zusammen, daß bestimmte Effekte, wie zum Beispiel Mehrfachstreuung oder Phasenverschiebungen bei der Streuung, in der zugrundeliegenden Theorie vernachlässigt werden müssen, tatsächlich aber doch einen merklichen Einfluß haben.

In der zweiten Gruppe von Photoelektronenbeugungsuntersuchungen werden die Intensitätsverteilungen primär als Funktion der kinetischen Energie bei festgehaltener Emissionsrichtung untersucht. Der Bereich der kinetischen Energie liegt im allgemeinen zwischen 50 eV und 500 eV. Aus Abbildung 2.2 wird deutlich, daß bei diesen Energien die Streuung nicht nur in Vorwärtsrichtung sondern auch in anderen Richtungen erheblich ist. Bei Systemen mit dem Emitteratom direkt an der Oberfläche (typisch für Adsorbatsysteme) spielt vor allem die Rückwärtsstreuung eine große Rolle, was auf das lokale Maximum des Streufaktors für die Streuung bei einem Streuwinkel von 180° zurückzuführen ist.

Abbildung 2.3 zeigt die Modulation der Photoelektronenintensität in Abhängigkeit vom Betrag des Wellenvektors k der Photoelektronenwelle verursacht durch 180° Streuung an einem Ni-Atom, das 2 \AA vom Emitter entfernt ist. Die Intensitätsmodulation ist dargestellt als Abweichung von der Intensität ohne Streuung. Die hier dargestellten Amplituden bis zu 60% kommen durchaus auch in Expe-

rimenten vor, je nach Emissionsrichtung und Streubedingungen liegen sie meist im Bereich von 10% - 50%.

Im folgenden wird die Modulation an Hand der Gleichung 2.2 diskutiert. Deutlich ist der oszillierende Charakter zu erkennen, der auf den \cos -Term zurück geht. Der Term $\varphi(k, \hat{k}\hat{r}_i)$ steht für die zusätzliche Phasenverschiebung bei der Streuung. Diese Phasenverschiebung variiert nur wenig und monoton mit k und hat damit nur einen geringen Einfluß auf die Oszillationen. Bestimmend ist dadurch die Weglängendifferenz zwischen direkter und gestreuter Welle $kr_i\{1 - \hat{k}\hat{r}_i\}$. Diese Weglängendifferenz kann wiederum durch die Variation der Photoelektronenwellenlänge, vereinfacht ausgedrückt, interferometrisch bestimmt werden. Im nächsten Kapitel wird erläutert, wie man aus diesen Intensitätsmodulation umgekehrt die Struktur in der Umgebung eines Emittieratoms bestimmen kann.

Ein einzigartiger Vorteil der Photoelektronenbeugung ist ihre Elementspezifität. Die Emissionslinien von verschiedenen Elementen können leicht voneinander unterschieden werden. So sind zum Beispiel bei Kohlenmonoxid (CO) die Photoemissionslinien der C 1s und der O 1s Rumpfniveaus aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergie deutlich von einander getrennt und ihre Intensitätsmodulationen können getrennt von einander aufgenommen und zur Bestimmung der Atompositionen benutzt werden. In einem Koadsorptionssystem von CO mit Ammoniak oder einem Alkalimetall kommen die Intensitätsmodulationen von Photoemissionslinien des Koadsorbats hinzu.

Dies ist ein wesentlicher Vorteil von PED gegenüber SEXAFS, wo ein weiteres Element sehr oft dazu führt, daß der Meßbereich für eines der Elemente eingeschränkt wird, was seinerseits die Genauigkeit in der Bestimmung der Positionen

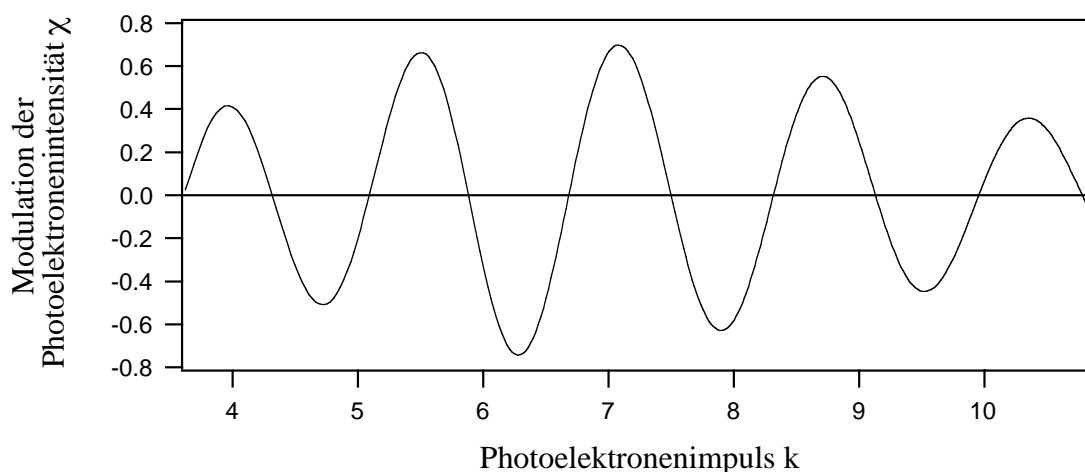


Abbildung 2.3: Modulation der Photoelektronenintensität durch 180° Rückwärtsstreuung an einem Ni-Atom, das vom Emittier 2 Å entfernt ist.

zur Folge haben kann. Ein direkter Vergleich mit LEED ist schwierig, weil LEED sehr stark von der Größe der Oberflächeneinheit zelle und der Anzahl der Atome in der Einheitszelle abhängt.

Das Prinzip der chemischen Verschiebung kann sogar auf Atome des gleichen Elements angewandt werden, wenn sie aufgrund verschiedener chemischer Umgebung an Hand ihrer chemischen Verschiebung der Photoemissionslinien separiert werden können („chemical shift“-PED). In dieser Arbeit werden zwei Beispiele dafür gezeigt werden: Acetat ($\text{CH}_3 - \text{COO}$) auf der Cu(110)-Oberfläche (Kapitel 4.5) und 2-Butin ($\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$) auf der Ni(111)-Oberfläche (Kapitel 4.1).

Die getrennten Datensätze für die jeweiligen Atome desselben Elements haben im allgemeinen folgende Vorteile: Zum ersten ist die Menge an experimentellen Daten größer, was normalerweise die Genauigkeit der Auswertung erhöht. Zum zweiten sind die getrennt aufgenommenen Intensitätsmodulationen im allgemeinen größer, weil die Mittelung über die beiden Intensitätsmodulationen wegfällt. Im Normalfall sollte dies ebenfalls die Genauigkeit der Auswertung erhöhen. Zum dritten können bei separaten Intensitätsmodulationen die Positionen der jeweiligen Atome oft unabhängig von einander und nacheinander bestimmt werden, was die Suche nach der optimalen Struktur erheblich vereinfacht.

Kapitel 3

Methodenentwicklung

Abbildung 3.1 zeigt, wie man aus den Intensitätsmodulationen der Photoelektronen die geometrische Struktur in der Umgebung des Emitteratoms erhalten kann. Zuerst werden sogenannte direkte Methoden angewandt, bei denen man durch eine mathematische Inversionsvorschrift direkt aus den gemessenen Modulationen der Photoelektronenintensität ein Abbild der Umgebung des Emitteratoms erhält. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der Abstand zum nächsten Nachbaratom

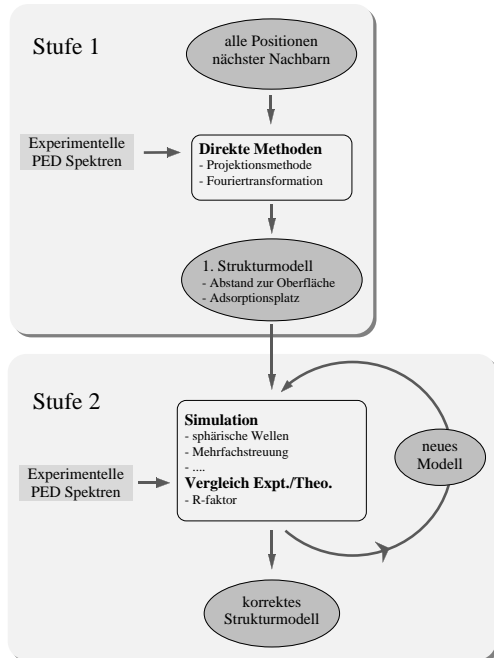


Abbildung 3.1: Strukturbestimmung mittels Photoelektronenbeugung

(die Bindungslänge) mit einer Genauigkeit von bis zu 0.1 \AA erhalten wird. Diese Ungenauigkeit ist durch die Vereinfachungen gegeben, die man in den theoretischen Ansätzen für die direkte Methode machen muß. Details dazu werden im Kapitel 3.1 behandelt. Die konkurrierenden Ansätze werden von Tong et al. in [20] verglichen. Ein Problem der meisten Ansätze ist die Unterdrückung von sogenannten Artefakten, wie Atome an Stellen, wo keine sind. Auch ist bei vielen die Genauigkeit von Abständen lediglich im Bereich von 0.5 \AA und größer! Die Ergebnisse der meisten Methoden sind daher für eine Strukturbestimmung meist unzureichend.

In den meisten Fällen möchte man eine bessere Genauigkeit der Bindungslänge und möglichst auch Aussagen über Atome in der Oberfläche, die etwas weiter vom Emitter entfernt sind, wie zum Beispiel den Abstand der obersten Metalllage von der zweiten Lage. Dies kann man mit Hilfe quantentheoretischer Simulationen der Elektronenstreuung erreichen. Für die gewünschte Genauigkeit der Adsorbatstruktur ist es notwendig, diese Simulationen auf einem sehr hohen Niveau durchzuführen. Es werden die sphärische Form der Komponenten des Photoelektronenwellenfeldes, Mehrfachstreuung, Schwingungen des Emitters und der Umgebungsatome und die endliche Energie- und Winkelauflösung des Experiments berücksichtigt ([21] und darin enthaltene Referenzen).

Dieser Ansatz hat allerdings den Nachteil, daß er sehr rechenzeitintensiv ist und man nicht mehr aus den Intensitätsmodulationen mittels einer mathematischen Inversion die Struktur berechnen kann. Statt dessen muß man für eine Vielzahl von Teststrukturen theoretische Intensitätsmodulationen ausrechnen und durch einen Vergleich mit den experimentellen feststellen, für welche Struktur diese am besten übereinstimmen. Von großem Vorteil ist, daß man als Ausgangspunkt die Struktur aus der direkten Methode nehmen kann. Da diese Struktur schon recht gut stimmt, ist es möglich, die korrekte Struktur dadurch zu erhalten, daß man von der Ausgangsstruktur ausgehend eine schrittweise Optimierung durchführt. Die Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Modulationen wird mittels eines R-Faktors („reliability factors“) quantifiziert, der es weiterhin ermöglicht, einen automatischen Optimierungsalgorithmus anzuwenden.

Die gesuchte Struktur befindet sich in einem hochdimensionalen Parameterraum, da für jedes Atom bis zu 6 Parameter (drei Ortskoordinaten und drei Schwingungsamplituden) eingehen. Es ist daher zumindest zu Beginn der Strukturoptimierung unumgänglich, Einschränkungen anzunehmen. Übliche Annahmen sind, die Schwingungsamplituden für alle Substratome gleich dem Wert für das Kristallvolumen zu setzen oder daß die Adsorbatatome oder Moleküle nur hochsymmetrische Plätze einnehmen. Oft können zum Ende der Optimierungen einige der Einschränkungen aufgehoben werden.

In den folgenden Kapiteln werden nun die einzelnen Teilschritte der Strukturbestimmung etwas detaillierter beschrieben.

3.1 Direkte Methoden

Bei der Photoelektronenbeugung im „angle scan mode“ bei hohen kinetischen Energien erhält man vergleichsweise leicht direkt aus den Intensitätsmaxima (verursacht vom „forward focussing“ Effekt) die Richtung von Nachbarn oberhalb des Emitters. Bei niedrigen kinetischen Energien, bei denen auch Rückstreuung auftritt, ist die Situation komplizierter, weil die Interferenz je nach Weglängendifferenz zwischen den beiden Streuwegen und kinetischer Energie des Photoelektrons von konstruktiv bis destruktiv reichen kann. Die experimentelle Beobachtung, daß die Intensitätsmodulationen in der Rückstreurichtung nahezu immer nur eine langsame und große Schwingung aufweisen, sollte dazu benutzt werden, diese Rückstreurichtung in einer Art Winkelscan zu bestimmen. Aus den verschiedenen Rückstreurichtungen ließe sich dann in einer Triangulation auf der Oberfläche die Position der Emitters mit einer Genauigkeit bestimmen, die als Startwert für die weitere Verfeinerung mittels Simulationen ausreichend sein sollte.

Zum Zeitpunkt dieser Überlegungen war der Stand der Technik so, daß komplette Winkelscans nur für wenige Energien in angemessener Zeit durchführbar waren. Die Frage war also, nach welchen Kriterien man diese Energien auswählen sollte. Darauf läßt sich a priori keine Antwort geben. Man muß zu Hilfe nehmen, daß sich Emitter - Streuer - Abstände sehr oft in Analogie zu verwandten Adsorbatsystemen oder Komplexmolekülen auf etwa 0.2 \AA abschätzen lassen. Mit dieser Annahme kann man theoretische Modulationen in der Rückstreurichtung berechnen, aus denen die Energien abgelesen werden, bei denen die Intensität maximal bzw. minimal sind.

Die Erfahrung an realen Testsystemen hat gezeigt, daß die Modulationen bei einer einzigen Energie noch nicht ausreichen, eindeutige Schlüsse zu ziehen. Bildet man aber das Verhältnis zweier Modulationen bei Energien von benachbarten Maxima und Minima und mittelt über drei solcher Paare, so erhält man ausgeprägte Maxima in den Rückstreurichtungen. Es wurde weiter gezeigt, daß diese Methode der Konkurrenzmethode der Photoelektronenholografie bei einer Energie bezüglich Genauigkeit und Meßaufwand gleichwertig oder überlegen war [22].

Durch den Aufbau einer neuen Apparatur mit einem Elektronenanalysator wurde die Meßzeit dramatisch verkürzt. Damit wurde es möglich, Messungen im „energy scan mode“ bei einer größeren Anzahl von Emissionsrichtungen durchzuführen. Ein typischer Datensatz besteht aus 20-40 Emissionsrichtungen. Das bedeutet ein Raster in 10° Schritten für den Polarwinkel für ca. 4 Azimutalwinkel. Damit stehen genügend Daten zur Verfügung, um die Rückstreurichtung zu finden, ohne einen bestimmten Emitter - Streuer - Abstand annehmen zu müssen. Die Methode besteht darin, die Modulationen für jede Emissionsrichtung zu fouriertransformieren, was Spektren bezüglich der Weglängendifferenz

liefert. Die Rückstreurichtung zeichnet sich dadurch aus, daß sie den größten Koeffizienten hat, der zusätzlich auch bei einer niedrigen Weglängendifferenz liegen sollte. Die theoretische Grundlagen finden sich in Referenz [23]. Die erste erfolgreiche Anwendung auf die Analyse experimenteller Daten mit entsprechenden Erweiterungen und Anpassung der Methode sind in [24] beschrieben (siehe auch Anhang B).

In dieser Methode drückt sich in der Art der Analyse die Verwandtschaft der Photoelektronenbeugung mit SEXAFS aus, bei der aus den fouriertransformierten Spektren die Abstände zu Nachbarn des Emitters ermittelt werden. So lag es nahe, zusätzlich zur Rückstreurichtung aus der Lage des Maximums im fouriertransformierten Spektrum den Emitter - Streuer - Abstand zu entnehmen. Eine genauer Vergleich mit den tatsächlichen Strukturen ergab, daß die abgelesene Rückstreurichtung manchmal um 10° und mehr vom Sollwert abwich. Für die Ermittlung einer Startgeometrie war dies zwar kein Problem, dennoch gab es Anlaß, über mögliche Ursachen nachzudenken, um diese womöglich zu beseitigen.

Die Vermutung lag nahe, daß die Ursache für die Abweichung im Winkel die Geometrie des Experiments war und für die Abweichung im Abstand die Vernachlässigung der Phasenverschiebung der gestreuten Welle beim Streuprozess. Diese beiden Effekte lassen sich in einer Fouriertransformation nicht einfach berücksichtigen. Eine entsprechende Weiterentwicklung konnte nur unter der Verwendung von simulierten Modulationen geschehen. Aus dem Skalarprodukt zwischen einer simulierten und experimentellen Modulation erhält man einen Koeffizienten, der dann groß ist, wenn die beiden Modulationen in Phase sind und große Amplituden aufweisen. Trägt man die Koeffizienten mit Modulationen für alle möglichen Streuerpositionen in dreidimensionalen Raum auf, so läßt sich an Hand hoher Koeffizienten die Position eines Nachbaratoms des Emitters erkennen [25, 26].

Ein Vergleich der Projektionsmethode mit der Fouriermethode [27] ergibt, daß mit der Projektionsmethode die Geometrie mit geringerer Abweichung wiedergibt. Der Fehler des Abstandes liegt meist bei etwa 0.1 \AA , in wenigen Fällen bei 0.2 \AA . Der Preis für die besseren Ergebnisse der Projektionsmethode ist, daß man für das Nachbaratom bei der Streurechnung ein bestimmtes Element annehmen muß. Dies ist aber bei den meisten molekularen Adsorbatsystemen kein Problem, weil es das Element des Substrats ist. Eine Weiterentwicklung der Methode könnte sphärische Wellenfronten und Doppelstreuung an Nachbaratom und Emitteratom berücksichtigen. Möglicherweise werden dadurch die Abweichungen weiter reduziert.

Die meisten der direkten Methoden wurden bisher auf Systeme angewandt, bei denen nur ein Emitter vorliegt, dessen Adsorptionsplatz außerdem eine hohe Symmetrie aufweist. Mischungen von Adsorptionsplätzen und Adsorptionsplätze niederer Symmetrie kommen aber sehr häufig vor, wobei Adsorptionsplätze niederer

Symmetrie wegen mehrerer Orientierungsdomänen immer die Mischung mehrerer Adsorptionsplätze zur Folge haben. Wegen des häufigen Vorkommens dieser schwierigeren Systeme ist es wichtig, daß eine Strukturermittlungsmethode auch bei diesen korrekte Ergebnisse liefert.

3.1.1 Mehrere Adsorptionsplätze

Mit der Projektionsmethode gelang es, beim System Ni(111)-Ethin die Mischung zweier Lochplätze korrekt abzubilden [28]. Auch beim System Ni(111) CO c(4×2) wurden die zwei Lochplätze korrekt wiedergegeben [29]. Allerdings wurde bei demselben System bei niedrigerer Bedeckung nur das Abbild eines Adsorptionsplatzes erhalten, obwohl auch bei dieser Bedeckung eine Mischung aus den zwei Plätzen vorliegt, wie die endgültige Analyse ergab [30]. Dies ist umso erstaunlicher, als vergleichbare Strukturparameter der beiden Adsorptionssysteme nahezu identisch sind. Offensichtlich erreicht die Komplexität des Systems einen Grad, bei dem kleine Unterschiede in den experimentellen Daten bewirken können, daß die direkte Methode an ihre Grenzen stößt.

3.1.2 Adsorptionsplätze niedrigerer Symmetrie

Adsorptionsplätze mit niedriger Symmetrie liegen für die Kohlenstoffatome in den Systemen Ethen auf Cu(110) und Ni(111) vor. In beiden Fällen führt die Mittelung über die beiden Kohlenstoffatome und die Orientierungsdomänen zu einem breiten Abbild des nächsten Nachbaratoms. Die Interpretation dieser breiten Abbilder wird dadurch erleichtert, daß je zwei Kohlenstoffatome zu einem Ethenmolekül gehören und einen Abstand von etwa 1.4 - 1.5 Å zueinander aufweisen. Im Falle der Ni(111)-Oberfläche führt dies zu einem korrekten Strukturvorschlag, der für eine weitere Verfeinerung mittels Simulationen geeignet ist [31]. Im Falle der Cu(110)-Oberfläche gibt es zwei Möglichkeiten, je zwei Kohlenstoffatome zu einem Ethenmolekül zu kombinieren. Dies geht aber nicht auf eine Schwäche der direkten Methode zurück, da selbst die nachfolgenden Simulationen nicht zwischen diesen beiden Adsorptionsplätzen des Moleküls unterscheiden konnten [32]. Damit ist festzuhalten, daß die Projektionsmethode im Rahmen der Gegebenheiten zum korrekten Adsorptionsplatz für die Kohlenstoffatome führt.

Komplizierter als Ethen ist Benzol. Auf der Ni(111)-Oberfläche wird im ungünstigsten Fall über 18 verschiedene Emitteratome gemittelt. Das Bild der Projektionsmethode kann in diesem Fall infolge dessen nur noch dazu verwendet werden, von acht möglichen hochsymmetrischen Adsorptionsplätzen des Moleküls fünf auszuschließen und für die verbleibenden drei Möglichkeiten den Abstand des Moleküls über der Oberfläche abzuschätzen. In den nachfolgenden Simulationen

war es erst dadurch möglich, zu einem eindeutigen Ergebnis zu gelangen, daß Modulationen in ausgewählten Emissionsrichtungen in der Analyse hinzugenommen wurden [33]. Vor diesem Hintergrund kann von einer direkten Methode kaum mehr erwartet werden.

3.1.3 Palladium als Substrat

Kupfer- und Nickelatome sind besonders günstige Atome für die Photoelektronenbeugung, weil der Rückstreufaktor im benötigten Energiebereich von 50 eV - 500 eV vergleichsweise hoch ist. Bei Übergangsmetallen der 4d und 5d Reihe ist der Rückstreufaktor vor allem bei höheren Energien deutlich niedriger. Außerdem ist er in seiner Abhängigkeit vom Streuwinkel stärker strukturiert, wie ein Vergleich der Streufaktoren für Pd und Ni in Abbildung 3.2 zeigt. In den bisherigen Versuchen, die direkte Methode auf Intensitätsmodulationen von Adsorbatstrukturen auf Palladium anzuwenden, wurde nur im Fall von Pd(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO eine zufriedenstellende Abbildung der Umgebung erhalten. Bei den zwei komplexeren Strukturen (Pd(111)- $c(4 \times 2)$ -CO und Pd(111)-Ethin) enthielten die Abbildungen allerdings offensichtliche Artefakte. Für eine abschließende Beurteilung, wie brauchbar die direkte Methode auch bei Übergangsmetallen der 4d und 5d Reihe ist, werden weitere Tests mit einfachen und komplexen Systemen benötigt.

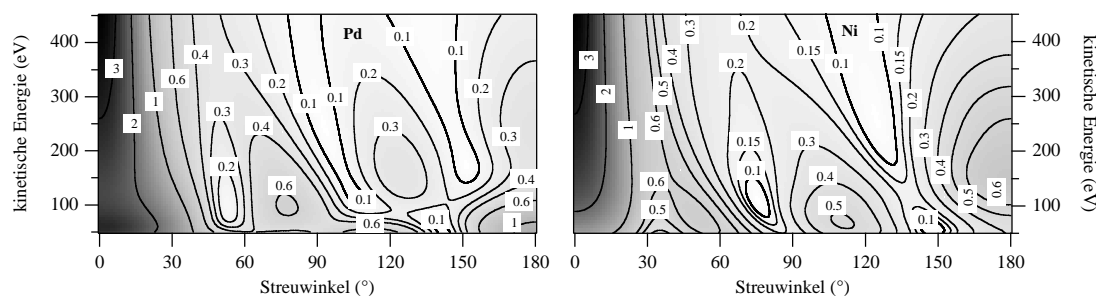


Abbildung 3.2: Atomare Streufaktoren für Elektronen an Pd- und Ni-Atomen

3.2 Strukturverfeinerung mittels Simulationen

In diesem Kapitel werden die Details beschrieben, wie die gemessenen Photoelektronenspektren ausgewertet werden, um die Ausgangsstruktur aus den direkten Methoden zu optimieren. Die Auswertung erfolgt in folgenden Teilschritten:

- Bestimmung der Untergrundes des Photoemissionsspektrums
- Integration der Emissionslinie durch Kurvenanpassung
- Modulationsfunktion durch Normierung der Emissionsintensität
- Vergleich der Modulationsfunktionen aus Experiment und Theorie mittels r -Faktor
- Suchmethoden für die Strukturoptimierung
- Lineare Photoelektronenbeugung

Bei der Suche nach der optimalen Struktur kann entweder der Parameterraum auf einem entsprechenden Raster abgetastet werden oder das nächste lokale Minimum mittels eines iterativen nichtlinearen Optimierungsalgorithmus bestimmt werden. In beiden Fällen kann durch die Verwendung der linearen Methode extrem Rechenzeit eingespart werden.

3.2.1 Bestimmung des Untergrundes des Photoemissionsspektrums

Die gemessenen Photoemissionsspektren sind etwa 50 eV breit. Sie bestehen aus der Emissionslinie und einem Untergrund, der zur Bestimmung der Intensität abgezogen werden muß. Bei den meisten Spektren geht der Untergrund lediglich auf die Ausläufer anderer Emissionslinien mit niedrigerer Bindungsenergie und Sekundärelektronen zurück und ist damit nahezu strukturlos und kann durch ein quadratisches oder kubisches Polynom angemessen wiedergegeben werden. Einige Spektren enthalten aber auch stärker strukturierte Augeremissionslinien. Polynome sind in diesen Fällen nicht geeignet, diese korrekt wiederzugeben. Deshalb wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem aus den Rändern der Spektren, die im wesentlichen den Untergrund einschließlich der Augerlinien wiedergeben, eine Art universeller Untergrund stückweise zusammengesetzt wird. Die Voraussetzung für diese Methode ist, daß sich die Form des Untergrundes in einem Bereich der Photonenenergie von etwa 50 eV nicht von der Photonenenergie abhängt.

Dieser universelle Untergrund wird dann mit einem Skalierungsfaktor in der Kurvenanpassung verwendet. Tests haben ergeben, daß die Augerlinien ausreichend gut abgezogen werden können. Die Qualität dieser Methode läßt sich daran erkennen, daß Augerlinien im Untergrund nur in extremen Fällen zu systematischen Fehlern in den resultierenden Modulationsfunktionen führen, wie bei Palladium als Substrat, bei dem die Augerlinien zehnmal größer sind als die Photoemissionslinie und eine Form mit ähnlicher Breite aufweisen. Ein weiterer Vorteil ist, daß die Kurvenanpassung mit dem universellen Untergrund und einem Skalierungsfaktor als Fitparameter besser konvergiert als mit den drei bzw. vier Fitparametern eines quadratischen oder kubischen Polynoms. Aufgrund der großen Anzahl von Spektren (zwischen 2000 und 10000) ist dies sehr wohl von Bedeutung.

Ein ähnliches Verfahren wurde bereits von der Gruppe um D. Shirley verwendet [34]. Bei diesem Verfahren müssen für die Konstruktion des Untergrundes zusätzliche Spektren aufgenommen werden. Dieses Verfahren hat gegenüber dem hier verwendeten den Nachteil zusätzlicher Spektren und daß es empfindlicher auf Abhängigkeiten des Untergrundes von der Photonenenergie reagiert.

3.2.2 Integration der Emissionslinie durch Kurvenanpassung

Die Photoemissionsintensität wird durch die Integration der Emissionslinie bestimmt. Dafür wird das experimentelle Spektrum durch eine entsprechende Linienform angepasst. Prinzipiell müssten in dieser Linienform die Verbreiterung durch mehrere Prozesse berücksichtigt werden. So wird die endliche Lebensdauer des Rumpfloches und der Beitrag der Mehrteilchenanregung mit Elektronen an der Fermikante des Metallsubstrats durch die Doniach-Sunjc Linienform berücksichtigt [35]. In Falle unserer Messungen überwiegt jedoch die spektrale Breite des anregenden Röntgenlichts so stark, daß meist eine Gaußform ausreicht und andere Anteile vernachlässigt werden können.

Der dritte Anteil im Spektrum wird durch inelastische Streuung verursacht und kann im Falle einer Gaußform der elastischen Linie durch eine gaußverbreiterte Stufe wiedergegeben werden, für die einfache Näherungsformeln mit ausreichender Genauigkeit zur Verfügung stehen. Die Position und Breite dieser Stufe entspricht der elastische Linie. Somit ergeben sich für die Kurvenanpassung eines Spektrums 5 Parameter, davon sind der Skalierungsfaktor für den Untergrund, die Höhe der Stufe und die Höhe der Gaußkurve linear; die Position und die Breite der Gaußkurve sind nichtlinear. Es ist notwendig, all diese Parameter für jedes Spektrum zu bestimmen, da die spektrale Breite des Röntgenlichts von der Photonenenergie abhängt und die tatsächliche Photonenenergie durch mechanische Ungenauigkeiten bei der Monochromatoreinstellung zum Teil erheblich von

der Sollenergie abweicht. Insgesamt ist eine solche Anpassung auch für eine große Anzahl von Spektren in akzeptabler Zeit auf der Basis kommerzieller Software durchführbar.

3.2.3 Modulationsfunktion durch Normierung der Emissionsintensität

Aus der Höhe und Breite der Gaußkurve erhält man die integrierte Photoemissionsintensität. Diese ist das Produkt aus Monochromatorkennlinie, Transmission des Elektronenanalysators, des Absorptionsquerschnitts und Modulationen durch Photoelektronenbeugung. Im Prinzip ist es möglich, die ersten drei Faktoren zu bestimmen und die Modulationen durch eine entsprechende Division zu erhalten. Allerdings sind die damit verbundenen Fehler so groß, daß man besser die Tatsache ausnutzt, daß die ersten drei Faktoren nur langsam variieren, während die Photoelektronenbeugungsmodulationen eine viel schnellere Variation aufweist. Durch die Normierung auf eine Kurve, die die langsam variierenden Faktoren wiedergibt, erhält man eine Modulationsfunktion χ .

3.2.4 Vergleich der Modulationsfunktionen aus Experiment und Theorie mittels r-Faktor

Für die Bestimmung der Adsorbatstruktur müssen die experimentellen Modulationsfunktionen mit theoretischen verglichen werden. Die einfachste Methode ist der visuelle Vergleich. Eine Analyse der theoretischen Modulationsfunktionen zeigt, daß sich Änderungen im Abstand zum nächsten Nachbarn vor allem bei den Positionen der Extrempunkte der Modulationfunktionen auswirken. Die mittlere quadratische Auslenkung der Atome aus ihrer Ruheposition hat vor allem einen Einfluß auf die Amplitude der Modulationen. Bei manchen Systemen dominiert je ein Strukturparameter die Modulationen in einer bestimmten Emissionsrichtung. In diesen Fällen ist es möglich, die Strukturparameter nacheinander zu bestimmen. In der Regel ist es aber so, daß der Einfluß mehrerer Strukturparameter stark gekoppelt ist. Die Bestimmung der Parameter muß dann simultan unter Verwendung der Modulationen in mehreren Emissionsrichtungen erfolgen.

Eine visuelle Beurteilung der Übereinstimmung reicht dann aber nicht mehr aus. Es wird ein quantitatives Maß für die Übereinstimmung benötigt. In Analogie zur Bestimmung von geordneten Adsorbatstrukturen mit LEED wurde ein entsprechender r-Faktor entwickelt. Ein Problem der Bestimmung mit LEED ist, daß es vor allem auf die Lage von Maxima ankommt und die absoluten Intensitäten weniger wichtig sind. Um dies zu berücksichtigen, bildet man aus den experimentellen $I(V)$ -Kurven sogenannte Y -Funktionen, die um den Wert Null

oszillieren [36]. Für diese Funktionen wird ein r -Faktor so definiert, daß er bei vollständiger Übereinstimmung den Wert 0 annimmt und bei Antikorrelation den Wert 2. Im Bereich um 1 gibt es keine Korrelation zwischen Experiment und Theorie.

Für die Übertragung auf die Photoelektronenbeugung gibt es zwei Möglichkeiten. Erstens man bildet normierte Intensitäten aus den Modulationen, indem man 1 addiert und verwendet sie wie LEED $I(V)$ -Kurven. Die zweite Möglichkeit nutzt aus, daß die Modulationsfunktionen der Photoelektronenbeugung um den Wert Null oszillieren und verwendet sie wie die LEED Y -Funktionen. Ein Vergleich dieser beiden r -Faktoren ergibt wie erwartet, daß der erste r -Faktor weniger empfindlicher auf die Amplitude der Modulationen ist und man eine Bestimmung der mittleren quadratischen Auslenkung von Atomen nur mittels des zweiten gelingt. Deshalb wird die Optimierung der Strukturparameter in der Regel mit dem zweiten durchgeführt.

3.2.5 Suchmethoden für die Strukturoptimierung

Um die Struktur mit der besten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu suchen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Der einfachste Algorithmus ist das schrittweise Abrastern des Parameterraums. Der Parameterraum ist aber vieldimensional und die Berechnung der Modulationsfunktionen für einen bestimmten Parametersatz relativ rechenintensiv. Es ist deshalb im allgemeinen nicht möglich, den gesamten Parameterraum abzusuchen, selbst dann nicht, wenn man sich auf den physikalisch sinnvollen Raum beschränkt. Dennoch ist es manchmal notwendig, einem Unterraum auf diese Weise abzusuchen, wenn es in diesem Raum mehrere Stellen mit guter Übereinstimmung gibt.

Gibt es aber nur eine solche Stelle mit guter Übereinstimmung, dann ist es viel effizienter, Algorithmen zu verwenden, die auch den Gradienten der Übereinstimmung benutzen. Beim Anpassen von Kurven nichtlinearer Funktionen an Datenpunkte über die mittlere quadratische Abweichung hat sich der Algorithmus von Levenberg-Marquardt bewährt. Bei diesem Algorithmus werden aus dem Gradienten Suchrichtungen bestimmt, entlang derer jeweils das Minimum gesucht wird. Für unsere Anwendung mußten Details des Algorithmus modifiziert werden, so daß der oben erwähnte zweite r -Faktor verwendet werden konnte.

3.2.6 Lineare Photoelektronenbeugung

Bei beiden oben skizzierten Suchmethoden hat die Entwicklung von der linearen Photoelektronenbeugung eine erhebliche Einsparung an Rechenzeit gebracht. Bei dieser Methode werden zunächst die Modulationen für eine Referenzstruktur wie

bisher berechnet. Die Modulationen für Strukturen, bei denen die Positionen von streuenden Atomen nur wenig geändert werden, lassen sich dann mit vergleichsweise geringen Rechenaufwand störungstheoretisch berechnen. Dadurch konnten größere Parameterteilräume abgesucht werden, die Anzahl der anzupassenden Parameter und die Anzahl der in der Analyse verwendeten Emissionsrichtungen erhöht werden. Die Analysen wurden im allgemeinen zuverlässiger, manche Strukturbestimmungen waren erst dadurch möglich.

3.3 Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung

Mit den Methoden zur geometrischen Strukturbestimmung bestimmt man zunächst die mittlere Position eines Atoms und wenn möglich die mittlere quadratische Auslenkung von dieser Position. Dem liegt die Annahme von harmonischen Schwingungen mit kleiner Amplitude zugrunde. Dieses Modell verliert mit zunehmender Schwingungsamplitude seine Gültigkeit, vor allem aber dann, wenn Diffusion oder gar Reaktionen auftreten. Für solche Fälle ist es erstrebenswert, die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung eines Atoms zu bestimmen [37, 38]. Dazu muß die Strukturbestimmungsmethode aber extrem empfindlich auf die Position dieses Atoms sein. Bei der Photoelektronenbeugung reagieren die Intensitätsmodulationen am empfindlichsten auf die Änderungen der Emitterposition, weil sich dabei nahezu sämtliche Streuwege ändern. Ist die geometrische Anordnung der Nachbaratome eines Emitters bekannt, so kann man die räumliche Verteilung des Emitters als inkohärente gewichtete Summe aller Intensitätsmodulationen der möglichen Positionen wiedergeben, wobei die Gewichte die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung wiedergeben.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung würde man so bestimmen, daß man die Gewichte so anpaßt, daß die theoretische Intensitätsmodulationen mit den experimentellen übereinstimmen. Dies ist jedoch in dieser einfachen Form nicht möglich, weil die Anzahl der Anpaßparameter im Vergleich zu den Meßdaten zu groß ist und außerdem die Parameter stark miteinander gekoppelt sind. Mathematisch handelt es sich um ein unter- oder schlecht determiniertes System von Gleichungen. Dies führt dazu, daß man Verteilungen erhält, die unphysikalische Spitzen aufweisen und daß man das Experiment mit einer ganzen Reihe von Verteilungen gleich gut anpassen kann. Um ein solches Gleichungssystem dennoch zu lösen, werden folglich zusätzliche Gleichungen in Form zusätzlicher Annahmen benötigt. Üblicherweise werden an dieser Stelle harmonische Schwingungen mit kleiner Amplitude angenommen. Eine weniger restriktive Annahme geht von der Tatsache aus, daß eine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung positiv und additiv ist. Auf derartige Verteilungen kann die Maximum-Entropiemethode angewandt werden [39]. Die zusätzlichen Bedingungen ergeben sich aus der Entropie der Verteilung. Simplifiziert ausgedrückt werden große Abweichungen über einen Entropieterm unterdrückt. Wie stark dies geschieht, hängt von einem zusätzlichen Parameter ab, der aber empirisch bestimmt werden kann. Am Beispielsystem Ni(111)-OH₃ wurde diese Methode zum ersten Mal angewandt [40] (siehe auch Anhang C). Die strukturellen Ergebnisse werden in Kapitel 3.3 diskutiert.

3.4 Integrierte Methode

Für die Strukturbestimmung von Adsorbatsystemen mittels Photoelektronenbeugung wurden mehrere Methoden entwickelt, die aber jeweils nur bestimmte Aspekte behandeln. Für ein effizientes Vorgehen und um möglichst viel Strukturinformation zu gewinnen, ist es notwendig, diese Methoden zu kombinieren. Eine große Hilfe ist dabei, daß derselbe experimentelle Datensatz für alle Bestimmungsmethoden benutzt werden kann. Im ersten Schritt kommt eine der direkten Methoden zur Anwendung, im allgemeinen die Projektionsmethode. Diese liefert in einem Schritt ein Abbild der nächsten Nachbaratome des Emitteratoms. Aus diesem Abbild wird ein entsprechendes Strukturmodell konstruiert, meist indem das Bild zu einem dem bekannten Substratgitter entsprechenden Cluster erweitert wird. An dieser Stelle werden oft zusätzliche Informationen aus der Literatur oder anderen, eigenen Messungen berücksichtigt, wie zum Beispiel LEED Überstrukturen.

Dieses Cluster - Strukturmodell wird nun in einem zweiten Schritt mittels Simulationen des Streuprozesses variiert, bis eine optimale Anpassung der theoretischen Intensitätsmodulationen an die experimentellen erreicht ist. Dabei kann auf sämtliche der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methoden zurückgegriffen werden. Dieser Schritt ist der bei weitem aufwendigste bei der Strukturermittlung mittels Photoelektronenbeugung. Insbesondere die Behandlung der Rekonstruktionen und die damit verbundene Auswahl der zu optimierenden Strukturparameter kann nicht automatisch erfolgen. So ist zum Beispiel in vielen Fällen die Definition einer Atomposition über Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel relativ zum Emitteratom günstiger als durch x,y,z - Koordinaten, weil dies dem Weg der gestreuten Elektronenwelle entspricht. Außerdem sind diese „chemischen“ Koordinaten natürlich ideal für die Diskussion der Struktur geeignet.

Werden bei der Strukturoptimierung große mittlere quadratische Auslenkungen eines Emitteratoms von seiner mittleren Position gefunden, so kann man in einem letzten Schritt die Ergebnisse der Optimierung dazu benutzen, ein entsprechendes Simulationsmodell zu erstellen, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung des Emitteratoms mittels der Maximum-Entropie-Methode bestimmt werden kann. Dies ist allerdings erst bei einem System erprobt worden. Weitere Details zur Integration der Methoden sind in Referenz [41] (siehe Anhang D) dargestellt.

Kapitel 4

Bestimmung von Adsorbatstrukturen

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln dargelegt wurde, wie man aus den Intensitätsmodulationen die geometrische Struktur eines Adsorbatsystems ermitteln kann, werden in diesem Kapitel eine Reihe von konkreten Systemen vorgestellt. Den Anfang bilden molekulare Adsorbate auf Metalloberflächen, zum Schluß wird auf Metalle auf Metalloberflächen eingegangen. Die Kriterien für die Auswahl der vorgestellten Adsorbatsysteme sind:

- Relevanz für Reaktionen in der heterogenen Katalyse
(vor allem bei den Kohlenwasserstoffen, NH_x und CO)
- Weiterentwicklung der Methode der Strukturermittlung
(Acetat und Methoxy)
- Weiterentwicklung der Meßmethode (Pd als Substrat).

Die methodische Weiterentwicklung der Photoelektronenbeugung als Methode zur Strukturbestimmung von Adsorbaten findet sich auch in der Auswertung und den Ergebnissen bei den untersuchten Systemen wieder. Dies ist besonders deutlich bei einem Vergleich der Systeme Ammoniak und Methoxy auf Ni(111). Bei Ni(111)- NH_3 [42] werden nur die Modulationsfunktionen in 3 Emissionsrichtungen analysiert und 4 Strukturparameter bestimmt: der Abstand Ni-N, die mittleren quadratischen Auslenkung des N-Atoms parallel und senkrecht zur Oberfläche und der Abstand zwischen der ersten und der zweiten Nickelatomlage. Bei Ni(111)- OCH_3 [43, 40] hingegen wurden insgesamt 12 verschiedene Modulationsfunktionen (O 1s in 5 Emissionsrichtungen und C 1s in 7 Emissionsrichtungen) in der Analyse verwendet und 8 Strukturparameter bestimmt.

4.1 Kohlenwasserstoffe

4.1.1 Ni(111)-Ethin und Ni(111)-Ethen

Kohlenstoffmehrfachbindungen können an Katalysatoren mit Metallen der 8. Übergangsgruppe leicht (bei Raumtemperatur und 1 bar Wasserstoff) heterogen hydriert werden, was auch schon seit langer Zeit industriell durchgeführt wird (Margarineherstellung). Eine Eigenheit dieser Reaktion ist, daß sie im allgemeinen mit hoher Selektivität (nur die Addition von H_2 , keine anderen Reaktionen wie z.B. Umlagerungen) und Stereospezifität (nur cis-Produkt, kein trans-Produkt) stattfindet. Dies ist um so erstaunlicher, weil das cis-Produkt im allgemeinen das weniger stabile Produkt ist. Bezüglich des Reaktionsmechanismus ist man eigentlich über den Horiuti-Polanyi Mechanismus von 1934 nicht wesentlich hinausgekommen, in dem eine $CH_2 - CH_3$ -Spezies als Zwischenprodukt postuliert wird. Die Stereoselektivität wird sehr pauschal darauf zurückgeführt, daß der Wasserstoff das Molekül von der dem Metall zugewandten Seite angreift [44]. Eine detaillierte Vorstellung über den Reaktionsmechanismus gibt es bisher nicht.

Bei der Hydrierung desorbieren die Reaktionsprodukte sofort von der Oberfläche. Deshalb ist die Rückreaktion der Hydrierung, die Dehydrierung, einfacher als die Hinreaktion zu untersuchen. Auf der Ni(111)-Oberfläche wurde die Dehydrierung von Ethen zu Ethin vor 25 Jahren zum ersten Mal untersucht [45]. Es wurden keine weiteren störenden Nebenprodukte gefunden. Wir haben nun dieses System mit dem Ziel untersucht, die geometrische Struktur von Ausgangsstoffen und Produkten zu bestimmen. Der Fortgang der Reaktion ließ sich mittels der C 1s Rumpfniveauphotoemissionslinie in hochaufgelösten Photoelektronenspektren (XPS) verfolgen. Wird die Temperatur erhöht, startet die Reaktion, was sich darin äußert, daß die Emissionslinie breiter wird und sich zu einer neuen Bindungsenergie verschiebt. Beim Erreichen von 200 K ist die Reaktion vollständig abgelaufen und die Emissionslinie stimmt bezüglich Position und Breite mit der überein, die man von einer Adsorbatschicht erhält, wenn Ethin direkt aus der Gasphase adsorbiert. Die Änderung in der Adsorptionsgeometrie durch die Reaktion äußert sich in einer drastischen Änderung der Intensitätsmodulationen der Kohlenstoff 1s Emissionslinie. Die drastische Änderung der Intensitätsmodulationen zeigt, daß bei diesem System im Verlauf der Reaktion ein Platzwechsel stattfindet. Die Modulationen des aus der Reaktion entstandenen Ethins und des aus der Gasphase adsorbierten stimmen ihrerseits so gut überein, daß auch ohne theoretische Simulationen davon ausgegangen werden kann, daß die lokale Adsorptionsgeometrie in beiden Systemen identisch ist. Bezüglich der langreichweitigen Ordnung bestehen jedoch enorme Unterschiede. LEED-Untersuchungen ergaben, daß die Adsorption aus der Gasphase zu einer Überstruktur in der Adsorbatschicht führt, die Moleküle aus der Reaktion hingegen keine Ordnung langer Reichweite aufweisen [46].

Um die geometrische Struktur zu bestimmen, wurde zuerst die direkte Methode angewandt. Diese Methode liefert Koeffizienten in einem dreidimensionalen Gitter unterhalb des Emitters, wobei hohe Koeffizienten auf die Positionen von Streuern hinweisen.

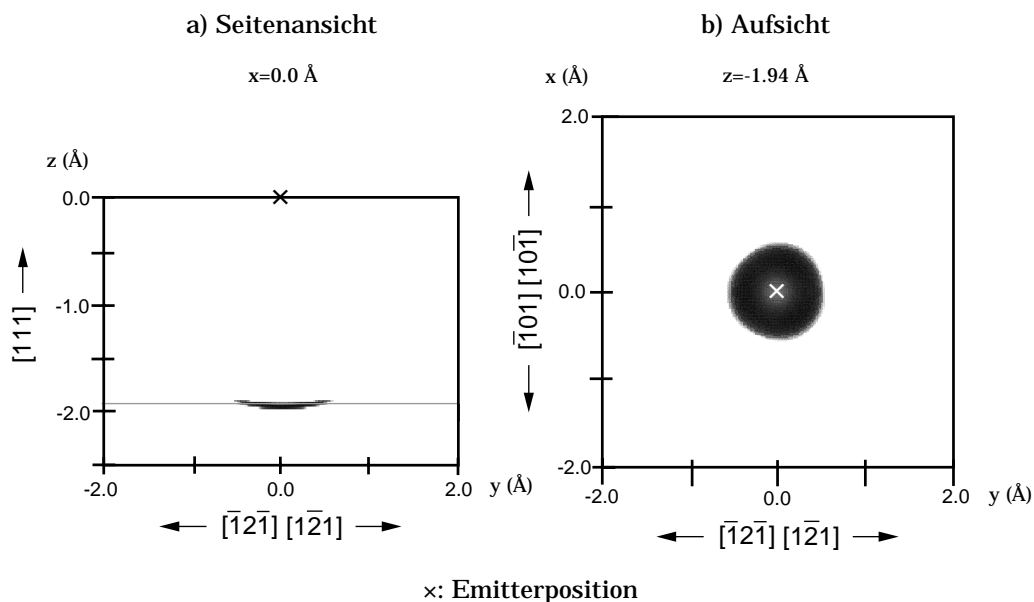


Abbildung 4.1: Koeffizienten der Projektionsmethode für die C1 s Photoelektronenbeugungsspektren von Ethen auf Ni(111)

Für Ethen sind diese Koeffizienten in zwei Schnitten durch das dreidimensionale Gitter in Abbildung 4.1 dargestellt. In Teil a) sieht man einen Schnitt senkrecht zur Oberfläche durch den Emitter. Dies entspricht einer Seitenansicht. An der Stelle der dunklen Struktur etwa 2 \AA unterhalb des Emitters wurden hohe Koeffizienten erhalten. Ein Schnitt parallel zur Oberfläche in der Höhe dieser Struktur zeigt Teilbild b). Dies entspricht der Aufsicht. Zusammengekommen ergibt sich daraus ein „on top“-Adsorptionsplatz mit einem Abstand zum nächsten Nickelatom von 2 \AA . Diese Struktur diente nun als Ausgangsstruktur für die weitere Verfeinerung durch den Vergleich der experimentellen Intensitätsmodulationen mit simulierten aus quantentheoretischen Clusterstreuerechnungen, wie in der Einführung geschildert. Die Adsorptionsstruktur, mit der die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Intensitätsmodulationen erhalten wurde, ist in Abbildung 4.2 a) dargestellt.

Deutlich ist zu sehen, wie die Kohlenstoffatome etwas von den exakten „on top“-Positionen direkt über den Nickelatomen abweichen. Außerdem vergrößerte sich der Abstand zwischen den obersten beiden Nickellagen. In derselben Weise wurde die Struktur von Ethin bestimmt, die in Abbildung 4.2 b) dargestellt ist. Die beiden Kohlenstoffatome befinden sich direkt über dreifach koordinierten Mul-

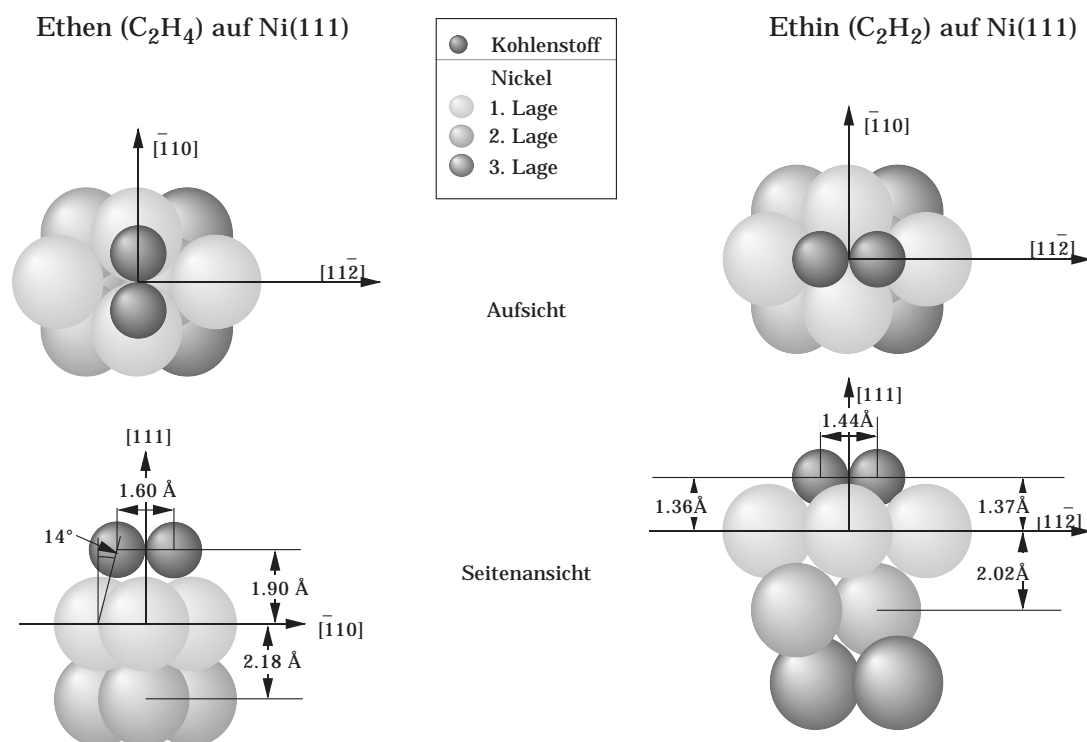


Abbildung 4.2: Struktur von Ethen und Ethin auf Ni(111)

denplätzen. Diesmal ist der Abstand zwischen den obersten beiden Nickellagen genau so groß wie im Volumen des Nickelkristalls. Für den Ablauf der Reaktion gibt es nun zwei Möglichkeiten, um von der einen zur anderen Struktur zu gelangen (siehe Abbildung 4.3): erstens eine Rotation um 90° , zweitens eine Rotation um 30° und eine Translation. Für weitere Details sei hier auf die Literatur verwiesen [47, 48, 31] (siehe auch Anhang E).

4.1.2 Cu(111)-Ethin

Im Vergleich zu Nickel oder den Metallen der Platingruppe ist Kupfer im allgemeinen ein schlechter Katalysator für Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen. Da Nickel und Kupfer sehr ähnliche Strukturen haben, führt man den Unterschied im allgemeinen darauf zurück, daß beim Nickel die 3d-Orbitale nicht vollständig besetzt sind. Es ist daher interessant, auch Adsorptionssysteme auf Kupferoberflächen zu untersuchen, weil eventuell auftretende Unterschiede Hinweise für ein tieferes Verständnis der unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten dieser beiden Metalle liefern könnten. Aus diesem Grund wurde auch das System Cu(111)-Ethin mittels Photoelektronenbeugung untersucht [28]. Der gefundene Adsorptionsplatz mit den Kohlenstoffatomen über zwei benachbarten dreifachen

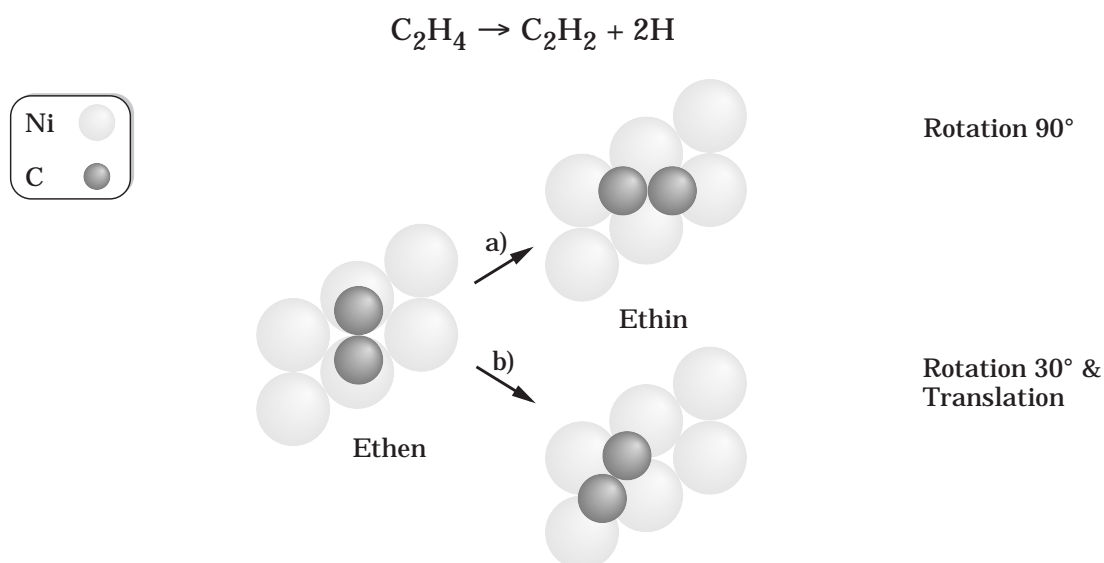


Abbildung 4.3: Dehydrierung von Ethen zu Ethin auf Ni(111)

Lochplätzen stimmt mit einem Vorschlag überein, der auf der Basis von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen gemacht wurde [49].

Interessanterweise unterscheidet sich dieser Adsorptionsplatz nur unwesentlich von dem auf der Ni(111)-Oberfläche. Es läßt sich deshalb aus den Positionen der C Atome keine Erklärung für die unterschiedliche katalytische Aktivität ableiten. Auch wenn die Position der C Atome gleich ist, besteht immer noch die Möglichkeit, daß die für das Cu(111)-System theoretisch gefundene Abwinkelung der H Atome [50, 51] stärker auf die Unterschiede in der Bindungsstärke reagiert als der Abstand des Moleküls zur Oberfläche. Als weitere Möglichkeiten bleiben Unterschiede in der Adsorption des Wasserstoffs oder die unterschiedlichen Adsorptionsenergien, was sich darin äußert, daß Ethen von der Cu(111) bei tieferen Temperaturen desorbiert als die, bei der auf Ni(111) dann die Dehydrierung abläuft.

4.1.3 Pd(111)-Ethin

Wie im Kapitel über CO-Adsorptionssysteme ausführlicher dargestellt, ermöglichte die Weiterentwicklung der Analyse der Rohdaten Messungen an Adsorptionssystemen auf Übergangsmetallen der zweiten Reihe. Palladium ist dafür bekannt, daß seine Oberfläche die Trimerisierung von Ethen zu Benzol katalysiert [52]. Für ein Verständnis der katalytischen Aktivität ist natürlich die Adsorptionsgeometrie von Ethen auf Palladium von essentieller Bedeutung. Wir untersuchten deshalb zwei Systeme mit unterschiedlicher Bedeckung: Eine neu

gefundene (2×2) und eine wohl bekannte $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Adsorptionsphase. Für das (2×2) System wurde durch die Analyse der Modulationsfunktionen der C 1s Photoemissionslinie in 8 verschiedenen Emissionsrichtungen gefunden, daß das Ethin über dem hcp dreifachen Lochplatz so adsorbiert, daß sich die zwei Kohlenstoffatome nahezu direkt über den benachbarten Brückenplätzen befinden. Da sich die Modulationsfunktionen bei den Adsorptionssystemen nur unwesentlich unterscheiden, ist der Adsorptionsplatz von der Bedeckung unabhängig. Die Geometrie ist kompatibel mit den Schlußfolgerungen früherer Arbeiten. Da die katalytische Aktivität von Palladium mit der Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Adsorptionsphase stark zunimmt, läßt das Ergebnis den Schluß zu, daß die katalytische Aktivität nicht auf einen speziellen Adsorptionsplatz zurückgeht, sondern ganz einfach damit, daß die Ethinmoleküle bei der höheren Bedeckung sich so nahe kommen, daß C-C-Kopplungsreaktionen einsetzen. Für weitere Details sei auch hier wieder auf die entsprechende Publikation hingewiesen [53].

4.1.4 Ni(111)-2-Butin

Mit der Untersuchung des Systems 2-Butin auf der Ni(111)-Oberfläche sollten zwei Fragestellungen angegangen werden. Zum ersten die bereits im Abschnitt über Cu(111)-Ethin erwähnte Abwinkelung des Wasserstoffs, zum zweiten in Verbindung mit Untersuchungen von 2-Butenen die Stereoselektivität der (De-) Hydrierung. Bis dato gab es über 2-Butin auf der Ni(111)-Oberfläche keine Untersuchungen. Es wurden deshalb eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt, um das Adsorptionsverhalten von 2-Butin zu untersuchen.

Als erstes wurde die Adsorption von Butin mittels schneller XPS untersucht. Die Ergebnisse wurden so interpretiert, daß bei tiefen Temperaturen nach einer Monolage Multilagen auf der Oberfläche aufwachsen, die bei etwa 150 K desorbieren. Adsorption bis zur Sättigung bei einer Temperatur über 150 K ergibt eine Schicht, die im XPS Spektrum, wie erwartet, zwei getrennte Linien aufweist. Die Spektren aus Untersuchungen dieser Schicht mittels EELS bilden eine verlässliche Basis für die Annahme von molekularer Adsorption ohne Zersetzung. Bei Temperaturen über Raumtemperatur setzen Zersetzungsreaktionen ein, die ebenfalls mit XPS und EELS verfolgt wurden. Bis dato konnten aber die entstehenden Spezies nicht eindeutig identifiziert werden. Bei Temperaturen um 500 K traten im XPS Spektrum zwei deutlich separierte Linien auf. Bei Adsorption von Butin bei dieser Temperatur erhält man erstaunlicherweise nur die mit der kleineren Bindungsenergie. Im EELS Spektrum sind für diese Spezies noch deutlich C-H Streckschwingungen zu erkennen. Damit handelt es sich sehr wahrscheinlich um das CH-Fragment. Die zweifelsfreie Identifikation steht aber noch aus. In jedem Fall wurde aber eine einfache und reproduzierbare Präparationsmethode für diese Spezies gefunden.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Form der C 1s Photoemissionlinien von Butin. Sie ist deutlich asymmetrisch und bei einer Linie ist deutlich eine Schulter zu erkennen. Dies führen wir darauf zurück, daß der Übergang bei der Photoemission nach dem Franck-Condon-Prinzip auch in vibronisch angeregte Zustände erfolgt, weil sich die Gleichgewichtsabstände von Grundzustand und Rumpflochzustand entsprechend unterscheiden [54].

4.1.5 Cu(110)-Ethen

Ethen ist der Prototyp eines Moleküls mit einer C-C-Doppelbindung. Es ist bekannt, daß Ethen in den meisten Fällen über sein π -Elektronensystem auf einer Oberfläche adsorbiert. Dabei unterscheidet man im allgemeinen zwei Fälle. Im ersten befindet sich das Molekül über einem Metallatom der Oberfläche. Die Bindung erfolgt dabei über ein nahezu unverändertes π -Elektronensystem. Das Molekül ist nur wenig gestört, das heißt, der C-C-Abstand, die Frequenzen der C-C- und C-H-Streckschwingungen und die Position der Wasserstoffatome ändern sich kaum. Ähnliche Verhältnisse sind von Komplexverbindungen wohl bekannt und in Anlehnung an diese wird von einer π -Bindung des Ethens an die Oberfläche gesprochen. Davon unterscheidet man den zweiten Fall, wo das Molekül eine Brücke zwischen zwei benachbarten Metallatomen bildet. Die Doppelbindung wird dabei aufgebrochen. Dementsprechend wird der C-C-Abstand größer und die Frequenzen der C-C- und der C-H-Streckschwingungen werden niedriger. Dies läßt sich auch als eine Rehybridisierung von sp^2 zu sp^3 an den Kohlenstoffatomen verstehen. Auf der Grundlage dieses Modells ist zu erwarten, daß die Wasserstoffatome von der Oberfläche weg abgewinkelt sein sollten. Auch sollte die Adsorptionsenergie größer sein. Man spricht in diesem Fall von einer di- σ -Bindung. Auf der Basis dieses Modells wird nun oft von der Lage der C-C-Streckschwingungsbande auf die Bindungsverhältnisse insgesamt und die Adsorptionsgeometrie geschlossen [49].

Auch wenn die oben dargestellte Unterscheidung plausibel klingt, ist es anzustreben, diese Hypothese dadurch zu überprüfen, daß man die geometrischen Strukturen solcher Systeme bestimmt. Wir haben deshalb zusätzlich zum oben dargestellten Ni(111)-Ethen auch Cu(110)-Ethen und Ni(110)-Ethen untersucht. Bei der Untersuchung von Cu(110)-Ethen mit Photoelektronenbeugung wurden für beide möglichen Fälle Strukturparameter gefunden, die gleich gute Übereinstimmung der theoretischen Intensitätsmodulationen mit den experimentellen aufwiesen. Zusätzliche Untersuchungen mit winkelaufgelöster Photoemissionspektroskopie im Valenzbandbereich (ARUPS) zeigten, daß die C-C-Achse von Ethen nicht parallel zur Kupferreihe der Oberfläche ausgerichtet ist [32]. Die beiden gefundenen Adsorptionsplätze unterscheiden sich in den C-C-Bindungslängen. Im Brückenplatz ist sie so lang wie für eine C-C-Einfachbindung, im Atop-Platz kurz

wie eine C-C-Doppelbindung, beides wiederum in Übereinstimmung mit dem allgemein akzeptierten Modell. Aus schwingungsspektroskopische Untersuchungen wurden Frequenzen erhalten, wie für die π -Bindungsgeometrie erwartet [55]. Es ist allerdings problematisch, die Ergebnisse hinzuzuziehen, die überprüft werden sollen. Klärung wurde erhofft von STM-Untersuchungen [56]. Diese ergaben allerdings völlig unerwartet, daß Ethen im Brückenplatz adsorbiert. Eine zweite nachträgliche Analyse ergab jedoch den Atop-Platz [57]. Damit stellt sich die Situation derzeit so dar, daß die Zuordnung Streckenschwingungsfrequenzen - Adsorptionsplatz auch für Kohlenwasserstoffe auf Kupfer gerechtfertigt ist. Dies ist insofern wichtig, weil es im Gegensatz zum Nickel keine entsprechenden Komplexverbindungen mit Kupfer gibt, bei denen man diese Zuordnung hätte überprüfen können.

4.1.6 Ni(110)-Ethen

Auf der Basis von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurde für dieses System Brückenplatz und eine di- σ -Bindung und damit verbunden die Adsorption im kurzen Brückenplatz postuliert [58]. Dies steht aber im Widerspruch mit der mittels LEED gefundenem $c(4\times 2)$ Überstruktur [59], die entweder zwei verschieden adsorbierte Moleküle oder verschiedene Plätze für die beiden C-Atome im Molekül erfordert. Interessant ist auch das Reaktionsverhalten von Ethen auf dieser Oberfläche, weil bei niedrigen Bedeckungen Reaktionen mit H-Abstraktion ablaufen, während bei der $c(4\times 2)$ Überstruktur mit einer Bedeckung von 0.5 ML die molekulare Desorption überwiegt.

Die Adsorptionsstrukturen von Ethen wurde deshalb bei zwei Bedeckungen (0.5 ML und 0.2 ML) an Hand der Modulationen in 8 Emissionsrichtungen ermittelt [60]. In beiden Fällen wurde gefunden, daß das Molekül in etwa den sogenannten Halbbrückenplatz einnimmt, bei dem sich das eine C-Atom über einem Ni-Atom und das andere im kurzen Brückenplatz befindet. Für die optimale Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist es aber notwendig, daß die C-Atome aus den hochsymmetrischen Plätzen verschoben werden und zwischen zwei inequivalenten Molekülen unterschieden werden muß. Dies führt zu insgesamt 4 inequivalenten C-Atomen. Damit wird auch deutlich, daß die einfache Klassifizierung in di- σ - und π -Bindung wegen der Asymmetrie für dieses System nicht adäquat ist.

Der Unterschied zwischen den zwei Bedeckungen war erstaunlicherweise gering. Bei niedriger Bedeckung befindet sich das Molekül lediglich etwas weiter in Richtung des atop-Platzes als bei hoher Bedeckung. Das weist darauf hin, daß der asymmetrische Adsorptionsplatz nicht auf intermolekulare Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen bei hoher Bedeckung zurückgeführt werden kann, sondern auf intramolekulare. Unter der Annahme, daß die H-Atome aus

der Molekülebene abgewinkelt sind, wäre die Abstoßung zwischen voll besetzten C-H Orbitalen ein Möglichkeit, ganz in Analogie zum Ethan-Molekül.

4.1.7 Ni(111)-Benzol

Benzol ist als Prototyp der aromatischen Verbindungen ein wichtiges Adsorbat. Es gibt jedoch nur wenige quantitative Strukturbestimmungen entsprechender Adsorbatsysteme. Neben wenigen Untersuchungen von reinen Adsorbatsystemen [61,62] gibt es noch einige von Koadsorbatsystemen mit Benzol und CO [63–65]. Die Gründe für die geringe Anzahl von Untersuchungen mittels LEED ist, daß es nur wenige reine Benzol-Adsorbatsysteme mit langreichweitiger Ordnung gibt. Dies tritt eher in Koadsorbatsystemen mit CO auf. Ein weiteres Hemmnis ist die Vielzahl der Strukturparameter, weil sich die Kohlenstoffatome meist nicht an Positionen mit hoher Symmetrie befinden, selbst wenn das Molekül einen Adsorptionsplatz mit hoher Symmetrie einnimmt. Außerdem ist auch die Anzahl dieser Adsorptionsplätze wegen der reduzierten Rotationssymmetrie größer als bei einfacheren Adsorbaten. Während das Fehlen der langreichweitigen Ordnung bei der Strukturbestimmung mit Photoelektronenbeugung keine besonderen zusätzlichen Probleme bereitet, gilt das zuletzt gesagte nicht nur für LEED-Untersuchungen sondern nahezu in gleicher Weise für Photoelektronenbeugung. Benzol ist somit auch ein Testsystem, ob die Struktur derart komplexer Adsorbatsysteme mit Photoelektronenbeugung bestimmt werden kann.

Es wurden zwei Systeme mit unterschiedlicher Bedeckung auf der Ni(111)-Oberfläche ausgewählt, bei denen aus Untersuchungen mittels ARUPS unterschiedliche Orientierungen des Moleküls auf der Oberfläche gefunden wurden [66,67]. Die Komplexität der Struktur wirkt sich bereits bei der Anwendung der direkten Methode so aus, daß bei beiden Systemen von den insgesamt 8 möglichen Adsorptionsplätzen hoher Symmetrie nur 5 ausgeschlossen werden können. Obwohl die Modulationsfunktionen für die zwei Bedeckungen unterschiedlich sind, ergibt die direkte Methode keine Unterschiede. Erst im zweiten Schritt, in dem die drei Ausgangsstrukturen weiter optimiert werden, erhält man für die zwei Bedeckungen zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze mit unterschiedlicher Orientierung des Benzolmoleküls in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ARUPS-Untersuchungen [33]. Damit ist gezeigt, daß es möglich ist, solche Strukturen mittels Photoelektronenbeugung zu bestimmen.

Eine der interessanten Fragen bei der Adsorption von Benzol auf Oberflächen ist, ob die 6-fache Symmetrie des Moleküls erniedrigt wird und unterschiedliche C-C-Bindungslängen auftreten. Auch wenn bei einigen Systemen Hinweise für solche Unterschiede gefunden wurden, sind sowohl bei LEED als auch bei PED weitere Entwicklungen notwendig, um definitiv feststellen zu können, ob diese Unterschiede signifikant sind oder nicht.

4.2 Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid

4.2.1 Ni(111)-CO und Ni(111)-NO

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Übergangsmetalloberflächen ist ein Thema der Oberflächenphysik, dem bisher die größte Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Die Gründe dafür sind sehr vielfältig und reichen von der heterogenen Katalyse über die Analogie mit Metallkomplexen bis zur simplen Tatsache, daß Kohlenmonoxid schwingungsspektroskopisch vergleichsweise einfach zu untersuchen ist. Es gibt aber nur wenige Systeme, deren Struktur quantitativ bestimmt wurde, meistens mit LEED, weil man geeignete Systeme mit geordneten Überstrukturen gefunden hatte. Die meisten Aussagen über Adsorptionsplätze beruhen allerdings auf der Korrelation mit der Lage der C-O Streckschwingungsbande. Diese Zuordnung wird in der Regel in Analogie mit entsprechenden Kohlenmonoxidkomplexverbindungen getroffen. Durch einige Untersuchungen wurde aber in letzter Zeit deutlich, daß diese Zuordnung nicht so zuverlässig ist, wie bisher oft angenommen wurde. Den ersten Hinweise gab eine SEXAFS-Untersuchung des verwandten Systems NO auf Ni(111).

Aus der Lage der N-O Streckschwingungsbande war vorgeschlagen worden, daß die NO-Moleküle in der Schicht mit einer $c(4 \times 2)$ Überstruktur im Brückenplatz adsorbieren [68]. Die SEXAFS-Untersuchung ergab jedoch, daß die NO-Moleküle den dreifachen Muldenplatz einnehmen. Die Hinzunahme kinematischer LEED Betrachtungen ergab eine Struktur mit 1:1 Besetzung der beiden unterschiedlichen dreifachen Muldenplätze [69]. Photoelektronenbeugungsuntersuchungen dieses Systems wurden alle mit der Besetzung nur eines Muldenplatzes interpretiert [70, 71]. Nachfolgende quantitative LEED Untersuchungen bestätigten die gleichzeitige Besetzung der beiden dreifachen Muldenplätze [72, 73].

Alle Untersuchungen mit SEXAFS, PED und LEED stimmen in sofern miteinander überein, daß auf keinen Fall die Brückenplätze, sondern die dreifachen Muldenplätze besetzt sind. Die verbleibende Diskrepanz bezüglich der Besetzungsverhältnis der beiden Muldenplätze könnte darauf beruhen, daß das Verhältnis zwischen 1:1 und 1:0 liegt oder von der Präparation abhängt. Für die Interpretation der Lage der N-O Streckschwingung erschien dieses Ergebnis zunächst als nicht so gravierend, da die Bereiche für die Zuordnung der Lage der N-O Streckschwingung bei Brücken- und Muldenplatz deutlich überlappen. Als Ursache für diesen Überlapp wird die Besetzung der π^* -Orbitale im freien NO-Molekül mit einem Elektron angeführt. Die Besetzung dieser Orbitale mit antibindendem Charakter reagiert vergleichsweise empfindlich auf Wechselwirkungen mit der Oberfläche, was wiederum einen großen Einfluß auf die Bindungsstärke der N-O Bindung und damit auf die Frequenz der N-O Streckschwingung hat. Dementsprechend breit sind die Frequenzbereiche für die jeweiligen Adsorptionsplätze.

Demgegenüber war man beim sich beim Kohlenmonoxid viel sicherer, da hier die Bereiche viel deutlicher als beim NO voneinander getrennt sind. Bei der $c(4 \times 2)$ Überstruktur von CO auf Ni(111) gibt es neben der Lage der C-O Streckschwingungsbande noch weitere Argumente für den Brückenplatz. Die $c(4 \times 2)$ Überstruktur kann mit nur *einem* Adsorptionsplatz gebildet werden, in Übereinstimmung damit, daß es nur *eine* schmale C-O Streckschwingungsbande gibt. So war man sich sicher, daß Kohlenmonoxid in der $c(4 \times 2)$ Schicht auf der Ni(111)-Oberfläche den Brückenplatz einnimmt. Umso erstaunlicher ist es daher, daß quantitative Strukturuntersuchungen ergaben, daß die Situation ähnlich kritisch ist wie beim NO. Denn es wurde mit SEXAFS, PED und LEED gezeigt, daß wie beim NO die beiden dreifachen Muldenplätze eingenommen werden [29, 74–76]. Wiederum bestehen Abweichungen bezüglich des exakten Besetzungsverhältnisses, wenn auch kleinere als im Falle von NO. Die Brückenplätze konnten aber von allen mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden. Interessant ist, in wiefern der Adsorptionsplatz von der Bedeckung der Oberfläche mit CO abhängt. Leider gibt es aber bisher lediglich eine Untersuchung für niedrigere Bedeckungsgrade von Kohlenmonoxid mittels PED bei einer Bedeckung $\theta = 0.25$. Auch bei dieser Struktur wurde die Besetzung der beiden dreifachen Muldenplätze gefunden [30]. Im Kontrast dazu wurde die Lage der C-O Streckschwingung ebenfalls als Hinweis auf einen Brückenplatzes interpretiert [77]. Die entsprechende Veröffentlichung ist in Anhang F.

Diese Untersuchungen von NO und CO auf der Ni(111)-Oberfläche zeigen, daß die einfache Korrelation zwischen Frequenz der internen Streckschwingung des Moleküls und Adsorptionsplatz nicht verlässlich ist, nicht einmal bei der Schicht mit $c(4 \times 2)$ Überstruktur, die bis dahin nahezu als Standard betrachtet wurde. Umso kritischer sollte die Situation bei Koadsorptionssystemen sein, bei denen die Korrelation ebenfalls in vielen Fällen angewandt wurde. Von der Vielzahl der Systeme wurden zwei für Untersuchungen mittels Photoelektronenbeugung ausgewählt, eines mit einem Elektronendonator (Kalium) und eines mit einem Elektronenakzeptor (Sauerstoff). Die Strukturbestimmung von Koadsorptionssystemen ist wegen der Vielzahl der Strukturparameter eine spezielle Herausforderung an Strukturbestimmungsmethoden. Deshalb wurde bei beiden Systemen eine möglichst hohe Bedeckung gewählt, um ein möglichst gutes Signal/Rauschverhältnis zu haben.

4.2.2 Ni(111)-K/CO

Alkalimetalle spielen als sogenannte Promotern eine wichtige Rolle in der heterogenen Katalyse. Obwohl sie für sich alleine nahezu keine katalytische Aktivität zeigen, steigert die Zugabe von Alkali die katalytische Aktivität von Übergangsmetallkatalysatoren erheblich. Um diesen Effekt zu verstehen, wur-

den Koadsorptionssysteme mit Alkalimetallen und Molekülen untersucht. Bei der Koadsorption mit Kohlenmonoxid wurde gefunden, daß die Frequenz der C-O Streckschwingung um bis zu 20% niedriger ist als in den Systemen ohne Alkalimetall [78–80]. Damit ist klar, daß Alkalimetalle einen starken Einfluß auf die Bindungsverhältnisse zwischen Metallsubstrat und dem CO-Molekül haben. In den meisten Fällen wurde die Frequenzverschiebung der C-O Streckschwingung mit einem Platzwechsel in Verbindung gebracht und damit einhergehend einer Änderung der Stärke der Bindung an das Substrat. Es ist jedoch offensichtlich, daß diese Annahme durch eine quantitative Strukturbestimmung überprüft werden muß, insbesondere nachdem es sich herausgestellt hat, daß die Zuordnung C-O Streckschwingungsfrequenz-Adsorptionsplatz bereits in den einfacheren Systemen ohne Alkalimetalle nicht zuverlässig ist. Aus diesem Grund wurde das System Ni(111)-K/CO untersucht. An dieser Stelle sollen im wesentlichen nur die Ergebnisse bezüglich CO diskutiert werden, die Diskussion für das Kalium erfolgt im Kapitel über die Metall/Metall Adsorptionssysteme. Für das System Ni(111)-K/CO wurde wie in vielen ähnlichen Systemen gefunden, daß im Vergleich zum System ohne Alkali die Desorptionsenergie erhöht ist und die C-O Streckschwingungsfrequenz erniedrigt [81,82] ist. Eine Strukturuntersuchung durch Photoelektronenbeugung an den C 1s und O 1s Photoemissionslinien ergab, daß das CO-Molekül auch in diesem System in den beiden dreifachen Lochplätzen adsorbiert. Die Ni-C und C-O Bindungslängen ändern sich; allerdings sind die Änderungen so klein, daß sie im Bereich der Fehler liegen. Sie stimmen allerdings mit den Erwartungen überein, d.h. die Ni-C Bindung wird kürzer und die C-O Bindung länger, was bedeuten würde, daß die Bindung des Moleküls zum Substrat durch die Anwesenheit von Kalium stärker auf Kosten der molekülinternen Bindung wird [83,84].

4.2.3 Ni(111)-O/CO

Einen zu den Alkalimetallen gegensätzlichen Effekt auf die Adsorption von CO hat die Koadsorption von Sauerstoff. Für das Koadsorptionssystem auf Ni(111) wurde hier gefunden, daß die Frequenz der C-O Streckschwingung mit 2098 cm^{-1} bemerkenswert hoch ist und mit einem Atop-Adsorptionsplatz interpretiert wurde. Bei der detaillierten Strukturbestimmung dieses Systems stellte es sich jedoch heraus, daß dies nicht so ist, sondern daß das CO Molekül wie in den anderen Fällen auch in den dreifachen Muldenplätzen adsorbiert ist. Der einzige Unterschied besteht lediglich darin, daß es dieses Mal eine eindeutige Präferenz für den hcp Muldenplatz gibt [85].

Offensichtlich kann der Grad der Rückbindung in die π^* -Orbitale des Kohlenmonoxids erheblich variieren, ohne daß dazu ein Wechsel des Adsorptionsplatzes notwendig ist, was bisher in Analogie zu Komplexverbindungen angenommen

wurde. Da sich in erster Näherung die Struktur nicht ändert und damit auch nicht der Überlapp beteiligter Orbitale des Metalls und des Kohlenmonoxids, bleibt als Ursache vor allem eine Änderung der Besetzung der Nickelzustände. Diese Zustände sind delokalisiert, was die Empfindlichkeit auf andere Adsorbate verständlich macht, eine einfache Erklärung aber erschwert.

4.2.4 Pd(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-CO

Nachdem festgestellt ist, daß die Zuordnung C-O-Streckschwingungsfrequenz - Adsorptionsplatz für die Ni(111)-Oberfläche auf keinen Fall so verlässlich ist, wie oft angenommen wurde, stellt sich die Frage, ob dies ein spezifisches Problem dieser Oberfläche ist, oder ob es auch für die Oberflächen anderer Metalle gilt. Ein geeigneter Kandidat für weitere Untersuchungen ist die Pd(111)-Oberfläche, bei der in Abhängigkeit von Bedeckung und Temperatur eine Vielzahl geordneter CO-Adsorptionsphasen mit unterschiedlichen CO-Streckschwingungsfrequenzen bekannt sind. Ähnlich wie bei Ni(111) wurden mit zunehmender Bedeckung höhere C-O Streckschwingungsfrequenzen gefunden, was mit einem Wechsel des Adsorptionsplatzes vom dreifachen Muldenplatz zum Brückenplatz interpretiert wurde [86, 87]. Einige dieser Systeme haben vergleichsweise große Einheitszellen, was Untersuchungen mittels LEED erschwert. Es bietet sich daher an, diese Systeme mittels PED zu untersuchen. Dabei besteht jedoch die Schwierigkeit, daß in den Photoelektronenspektren dieser Systeme große und stark strukturierte MNN Augerlinien des Palladiums auftreten, wie es für Metallsubstrate der zweiten Übergangsmetallreihe typisch ist. Um festzustellen, ob es überhaupt möglich ist, die Photoemissionslinien der Adsorbataatome vom Untergrund mit ausreichender Genauigkeit zu separieren und deren Intensitätsmodulationen zu bestimmen, wurde als erstes Testsystem Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-CO ausgewählt, von dem bereits eine quantitative Strukturbestimmung mittels LEED vorlag [88].

Eine Bearbeitung der so erhaltenen Rohdaten lieferte Intensitätsmodulationen für die C 1s Photoemissionslinie mit ausreichendem Signal/Rauschverhältnis. Die nachfolgende Strukturbestimmung ergab ein Struktur, die erstaunlich gut mit den Ergebnissen der LEED-Analyse übereinstimmte [89]. CO adsorbiert im fcc dreifachen Muldenplatz. Wie oben schon ausgeführt, wurde dieser Adsorptionsplatz aber nur für niedrige Bedeckung angenommen, während man für höhere Bedeckungen von einem Platzwechsel zum Brückenplatz ausging, was aber mit den Strukturbestimmungsmethoden nicht bestätigt werden konnte. Damit hat man nahezu die gleiche Situation wie bei der Ni(111)-Oberfläche, wo ebenfalls gefunden wurde, daß der postulierte Platzwechsel bei zunehmender Bedeckung in der Realität nicht stattfindet sondern lediglich auf einer Fehlinterpretation beruht.

4.2.5 Pd(111)-c(4×2)-CO

Dieses System wurde in ähnlicher Weise wie das obige untersucht. Anhand von 8 Modulationsfunktionen der C 1s Photoemissionslinie wurde gefunden, daß die CO Moleküle in den beiden dreifach koordinierten Muldenplätzen adsorbieren und nicht in Brückenplätzen wie ursprünglich aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen geschlossen. Somit ist man auch auf der Pd(111)-Oberfläche in der gleichen Situation wie auf der Ni(111)-Oberfläche. Zunächst adsorbiert CO im fcc dreifachen Lochplatz und mit zunehmender Bedeckung werden auch hcp Lochplätze besetzt. Eine detailliertere Diskussion findet sich in Referenz [90]. Bezüglich der Schwingungsspektroskopie stellt sich damit das Problem, eine neue Interpretation für die Bedeckungsabhängigkeit der Bandenlage der C-O-Streckschwingung zu finden.

4.2.6 Cu(110)-CO

Kupfer ist ein Metall, das nur bei wenigen Reaktionen katalytisch aktiv ist, ganz im Gegensatz zu den oben behandelten Nickel und Palladium. Dies wird meist auf seinen edleren Charakter zurückgeführt, der sich zum Beispiel auch in kleineren Adsorptionsenergien für Moleküle auswirkt. Von daher ist es interessant, ob man auf dieser Oberfläche die postulierten Adsorptionsplätze mit PED bestätigen kann oder nicht. Für das Adsorptionssystem mit einer (2×1) Überstruktur wurde eine C-O Streckschwingung bei 2088 cm⁻¹ gefunden und daraus auf einen Atop - Adsorptionsplatz geschlossen [91, 92]. Die Strukturbestimmung mittels PED bestätigte diese Zuordnung [93]. Für das verwandte System Cu(100)(√2×√2)R45°-CO wurde ebenfalls der auf der Basis der CO-Streckschwingung postulierte Adsorptionsplatz mittels einer LEED - Untersuchung bestätigt [94–96].

4.3 Ammoniak, PF_3 und Derivate

Die Synthese von Ammoniak (NH_3) erfolgt aus Stickstoff und Wasserstoff bei erhöhtem Druck und Temperatur in Anwesenheit eines Katalysators, meistens Eisen. Beim Reaktionsmechanismus unterscheidet man zwischen einem assoziativen und einem dissoziativen Mechanismus [97], je nachdem ob die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatome zu Beginn oder zum Ende der Reaktion gespalten wird. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion nach dem dissoziativem Mechanismus abläuft und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Dissoziation des Stickstoffmoleküls auf der Eisenoberfläche in adsorbierte Stickstoffatome ist, insbesondere weil die nachfolgenden Hydrierungsschritte zu den verschiedenen $\text{NH}_{x(x=1..3)}$ -Spezies energetisch zwar „bergauf“ erfolgen, aber die Energiedifferenzen so gering sind, daß sie bei den Temperaturen, bei denen die Reaktion durchgeführt wird, leicht überwunden werden können [98].

Damit gibt es zwei Ursachen für die unterschiedliche katalytische Aktivität verschiedener Metalle: Zum einen Unterschiede bei der Dissoziation des Stickstoffmoleküls, zum zweiten Unterschiede in der energetische Lage der $\text{NH}_{x(x=0..3)}$ -Spezies. Es stellt sich weiterhin die Frage, inwiefern die katalytische Aktivität strukturell mit dem Kristallgitter eines Metalls (das aktive Eisen ist eines der wenigen kubisch raumzentrierten Metalle) oder mehr mit der Basis also dem chemischen Charakter der Metallatome zusammenhängt. Es gibt nun zwei Metalle, Nickel und Kupfer, die hinsichtlich des Gitters sehr ähnlich sind (beide sind kubisch dichtgepackt und unterscheiden sich nur wenig im Gitterabstand) aber sehr große Unterschiede bezüglich ihrer katalytischen Aktivität aufweisen (Kupfer zeigt keine katalytische Aktivität). Damit hat man die Möglichkeit, den Einfluß des chemischen Charakters zu untersuchen. Es ist dazu aber notwendig, die Strukturen der $\text{NH}_{x(x=1..3)}$ -Spezies auf den Metalloberflächen zu kennen. Wegen der unterschiedlichen Anzahl an Wasserstoffatomen muß damit gerechnet werden, daß sie auch unterschiedliche Adsorptionsplätze einnehmen (vergleichbar dem System $\text{Ni}(111)\text{-PF}_{x(x=1..3)}$ [99]) und infolge dessen die einzelnen Reaktionsschritte einen Platzwechsel beinhalten, was in den bisherigen Reaktionsmechanismen völlig außer acht gelassen wurde. Über die Strukturen dieser Systeme gibt es bisher kaum quantitative Informationen. Das mag auch daran liegen, daß die Bestrahlung mit Elektronen niedriger Energie, wie bei LEED, zu Zersetzungsreaktionen führt. Bei der Photoelektronenbeugung ist dieses Problem erheblich geringer und deshalb ist sie besonders gut geeignet, diese Systeme zu untersuchen.

Zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von Ammoniak (NH_3) auf der $\text{Ni}(111)$ -Oberfläche wurden Photoelektronenbeugungsexperimente am N 1s Rumpfniveau im „energy scan mode“ in mehreren Emissionsrichtungen durchgeführt. Am Beispiel einer Emissionsrichtung (normale Emission) soll nun gezeigt werden, wie damit ein Strukturparameter (der Abstand des Stickstoffa-

toms über einem Nickelatom der Oberfläche) bestimmt werden kann. Abbildung 4.4 zeigt den Vergleich der experimentellen Photoelektronenbeugungsspektren mit simulierten Spektren für verschiedenen Nickel-Stickstoffabstände. Es ist deutlich zu sehen, daß die Kurve für 1.975 Å am besten mit dem Experiment übereinstimmt [42]. Am besten wird dies an der übereinstimmenden Lage der Maxima und Minima sichtbar. Die daraus resultierende Struktur ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Darüber hinaus wurde eine Besonderheit des Systems gefunden: stark anisotrope Schwingungen des Emitters, mit großen Amplituden parallel zur Oberfläche. Dieser Effekt zeigt sich vor allem in Emissionsrichtungen, die nicht senkrecht zur Oberfläche sind (siehe Anhang G). Um dies in den Simulationen korrekt wiederzugeben, wurde die Theorie entsprechend weiter entwickelt [100].

Für die Bestimmung von mehreren Strukturparametern ist der einfache visuelle Vergleich von experimentellen und simulierten Photoelektronenbeugungsspektren nicht mehr ausreichend. Der Grad der Übereinstimmung kann aber quantitativ durch einen schon erwähnten R-Faktor ausgedrückt werden, mit dem mehrere Strukturparameter gleichzeitig unter Verwendung mehrerer Emissionsrichtungen schrittweise optimiert werden können. Auf diese Weise wurde zum Beispiel auch die Struktur der Adsorbatsysteme Cu(110)-NH₃ [101] und Cu(110)-NH_{x(x=1,2)} [102] bestimmt. Während NH₃ wie auf der Ni(111)-Oberfläche einen „ontop“-Adsorptionsplatz einnimmt, sitzt das Molekülfragment NH_x im Brückenplatz. Dies deutet darauf hin, daß beim Reaktionsmechanismus der Ammoniaksynthese Wechsel des Adsorptionsplatzes berücksichtigt werden sollten.

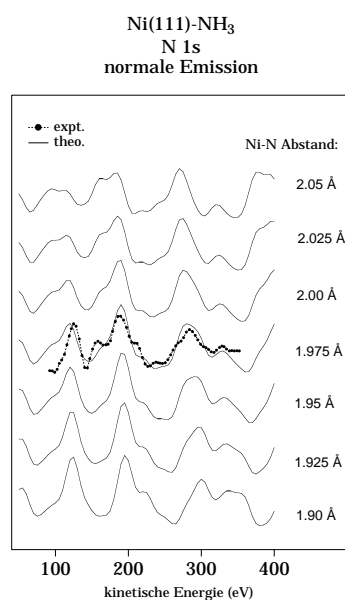


Abbildung 4.4: Modulationsfunktionen für NH₃ auf Ni(111)

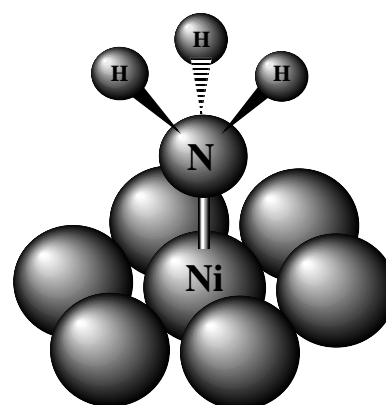


Abbildung 4.5: Struktur für NH₃ auf Ni(111)

4.4 Die Methoxy-Spezies

Die Methoxy-Spezies ist ein mögliches Zwischenprodukt bei der Synthese und der Zersetzung von Methanol auf einer Reihe von Übergangsmetall- und Halbleiteroberflächen [103, 104]. Die einfachste Darstellung auf diesen Oberflächen erfolgt durch die Deprotonierung von adsorbiertem Methanol. Auf den reaktiveren Oberflächen erfolgt die Reaktion thermisch, das heißt, es genügt, das Substrat mit der bei tiefen Temperaturen adsorbierten Methanol-Adsicht etwas zu erwärmen. Die später behandelte Ni(111)-Oberfläche gehört in diese Gruppe. Bei weniger reaktiven Oberflächen kann die Deprotonierung mittels präadsorbiertem Sauerstoff erzwungen werden, wie bei der hier behandelten Cu(111) Oberfläche.

Für Methoxy auf den (111)-Oberflächen von Cu und Ni gibt es wie auch für einige andere Oberflächen eine ganze Reihe von spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen. Aussagen über den Adsorptionsplatz basieren im wesentlichen auf theoretische Untersuchungen [105–108]. Die Ursache für das Fehlen experimenteller Adsorptionsplatzbestimmungen ist, daß die Methoxy-Adsichten, wie viele andere Adsichten, die per Oberflächenreaktionen präpariert werden, keine Fernordnung aufweisen und damit ihre Strukturen nicht durch eine konventionelle LEED I-V Analyse bestimmt werden können. Es bietet sich daher an, die Struktur dieser Systeme mit PED zu bestimmen.

Das Vorgehen war bei beiden Systemen nahezu gleich. Es wurden in der üblichen Weise in mehreren Emissionsrichtungen für die O 1s und die C 1s Emissionslinien Photoelektronenbeugungsspektren im „energy scan mode“ aufgenommen. Im ersten Schritt der Analyse wird mittels der direkten Projektionsmethode aus den O 1s Photoelektronenbeugungsspektren der Adsorptionsplatz und der ungefähre Abstand des Sauerstoffatoms zu den nächsten Nickelatomen bestimmt. In beiden Fällen ergab das den dreifachen fcc Muldenplatz und einen Abstand zum nächsten Nickelatom von $\approx 2 \text{ \AA}$. Diese Position wird im nächsten Schritt weiter verfeinert, indem experimentelle O 1s Beugungsspektren in mehreren Emissionsrichtungen mit simulierten Spektren aus Clusterrechnungen verglichen werden. Nach der Optimierung der Sauerstoffposition und Relaxationen der Oberfläche wird die Position des Kohlenstoffatoms in entsprechender Weise an Hand von C 1s Beugungsspektren optimiert.

Die gefundenen Strukturen sind einander sehr ähnlich. In beiden Fällen adsorbiert die Methoxy-Spezies über das Sauerstoffatom im dreifachen fcc Muldenplatz mit der O-C Achse senkrecht zur Oberfläche. Für die Abstände $d_{\text{O-C}}$ und $d_{\text{O-Ni}}$ wurden mit 1.44 \AA und 1.42 \AA bzw. 1.94 \AA und 1.98 \AA keine signifikanten Unterschiede gefunden (Die jeweiligen Fehler sind $< 0.05 \text{ \AA}$). Die Substratrelaxationen weisen auf den ersten Blick Unterschiede auf. Eine detaillierte Analyse der Fehlerbereiche ergibt jedoch, daß diese Unterschiede nicht wirklich signifikant sind [109, 110].

4.4.1 Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung der Methylgruppe in Ni(111)-Methoxy

Die großen mittleren quadratischen Auslenkungen aus der Ruheposition der Methylgruppe parallel zur Oberfläche machen dieses System zum idealen Testfall für die Anwendung der Maximum-Entropie-Methode, die im Kapitel 3.3 auf Seite 22 beschrieben ist. Zum einen ist es ein Test, in wie weit die Näherungen für die übliche Behandlung dieser Auslenkung noch zulässig sind, zum zweiten besteht die Möglichkeit, weitere Informationen über die Form der Auslenkung zu erhalten.

Um die Gültigkeit der üblichen Näherung zu überprüfen, wurden theoretische Modulationsfunktionen einer Gaussverteilung mit zusätzlichem Rauschen versetzt und mittels der Maximum-Entropie-Methode analysiert. Die daraus erhaltene Verteilung entsprach sehr gut der vorgegebenen Gaussverteilung. Damit ist gezeigt, daß sie die übliche Näherung einer Gaussverteilung adäquat wiedergibt.

Interessanter sind die Ergebnisse, die die Analyse des Experiments hervorbrachte [40] (Anhang C). Zum einen ist deutlich zu sehen, daß die erhaltene Verteilung von einer Gaussverteilung abweicht, weil sie schirmförmig gebogen ist. Diese Verbiegung paßt sehr gut zu einer Biegeschwingung des gesamten Moleküls gegen die Oberfläche, die einer Kombination aus den frustrierten Translationen parallel zur Oberfläche und den frustrierten Rotationen entspricht. Derartige Schwingungen tragen aufgrund ihrer niedrigen Frequenz maßgeblich zu den großen Schwingungsamplituden bei.

Etwas weniger ausgeprägt ist die Reduktion der zylindrischen Symmetrie auf eine dreizählige Symmetrie. Interessanterweise ist die Auslenkung in die Richtungen kleiner, wo sich in der Nickeloberfläche die nächsten Nachbaratome befinden und in die Richtungen etwas größer, die zwischen diesen Nachbaratomen hindurch weisen. Man ist geneigt, diesen Effekt einfach der Abstoßung der Elektronen der Methylgruppe und des Substrats zuzuschreiben, also einer Art sterischen Hinderung. Eine gewisse Vorsicht ist aber sicher angebracht, weil zum einen der gefundene Effekt nicht sehr groß ist und zum zweiten die elektronischen Eigenschaften der Nickeloberfläche weder theoretisch noch experimentell ausreichend untersucht wurden, um solche einfachen Schlußfolgerungen zu ziehen.

4.5 Acetat und Trifluor-Acetat

Eine besondere Stärke der Photoelektronenbeugung ist, daß verschiedene Atome unterschiedliche Bindungsenergien der entsprechenden Emissionslinien aufweisen. Im Extremfall kann man diesen Effekt der chemischen Verschiebung von Emissionslinien dazu ausnutzen, um verschiedene Atome des gleichen Elements zu unterscheiden. So ist zum Beispiel in der Essigsäure die Bindungsenergie der Kohlenstoff $1s$ Emissionslinie der Carboxylgruppe um 3.5-4.0 eV höher als die des Kohlenstoffs der Methylgruppe [111, 112]. Auch für Acetate findet man ähnliche große Unterschiede in den Bindungsenergien. Im Trifluor-Acetat hat die Emissionslinie des Kohlenstoffs der Trifluormethylgruppe die höhere Bindungsenergie. Dieser Effekt bleibt auch bei adsorbierten Acetatspezies auf der Cu(110)-Oberfläche erhalten (siehe Abbildung 4.6).

Gezeigt sind die Photoemissionsspektren im Bereich der C $1s$ Emissionslinie von Cu(110)-Acetat und Trifluor-Acetat. Bei beiden sind zwei Emissionslinien deutlich getrennt. In Analogie mit den chemischen Verschiebungen der freien Moleküle kann man beim Acetat die Linie mit der höheren Bindungsenergie dem Kohlenstoff der Carboxylgruppe zuordnen und den mit der niedrigeren Bindungsenergie dem Kohlenstoff der Methylgruppe. Beim Trifluor-Acetat ist die Reihenfolge gerade umgekehrt.

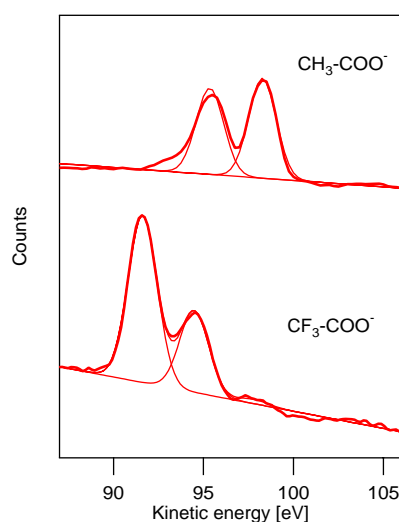


Abbildung 4.6: Photoelektronenspektrum von Cu(110)-Acetat und Cu(110)-Trifluor-Acetat

Acetat und Trifluoracetat
auf Cu(110)

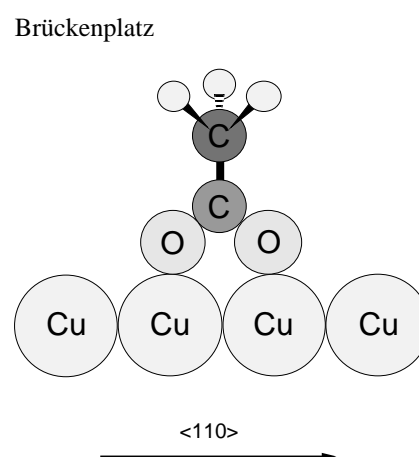


Abbildung 4.7: mögliche Struktur von Cu(110)-Acetat

Im folgenden wird nun gezeigt werden, wie die Struktur dieser Adsorbatsysteme bestimmt wurde und welchen Nutzen man aus der unterschiedlichen chemischen Verschiebung der Kohlenstoffemissionslinien ziehen kann.

Aus Untersuchungen der Polarisationsabhängigkeit der K-Absorptionskanten von Sauerstoff und Kohlenstoff im Acetatsystem geht hervor, da die Molekülachse senkrecht zur Oberfläche steht. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen weisen auf eine symmetrische Anordnung mit äquivalenten Sauerstoffatomen hin [113]. Eine damit kompatible Struktur, die auch der von Formiat auf derselben Oberfläche entspricht, zeigt Abbildung 4.7.

Zur Bestimmung des Sauerstoffpositionen wurden Photoelektronenbeugungsuntersuchungen mit der O 1s Emissionslinie durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt beispielhaft die Intensitätsmodulationen in normaler Emission für beide Systeme.

Die Analyse der Intensitätsmodulation in mehreren Emissionsrichtungen ergibt, daß beide Spezies tatsächlich den oben skizzierten Adsorptionsplatz einnehmen. Durch die klare Separation der Linien können die Intensitätsmodulationen der Kohlenstoffatome getrennt bestimmt und analysiert werden. Abbildung 4.9 zeigt die Intensitätsmodulationen der C 1s - Linie in der Emissionsrichtung senkrecht zur Oberfläche. In der Analyse wurden wie schon beim Sauerstoff weitere Emissionsrichtungen hinzugezogen.

Die getrennte Aufnahme hat mehrere Vorteile. Erstens weisen die getrennten Modulationsfunktionen stärkere Modulationen auf, weil sich im ungetrennten Fall ein Teil der Modulationen durch die Summation der beiden Anteile aufheben würde. Außerdem können am Anfang der Analyse das jeweils andere Kohlenstoffatom vernachlässigt werden und die Position jedes Kohlenstoffatoms unabhängig von der Position des anderen optimiert werden. Die gleichzeitige Optimierung für beide Kohlenstoffatome muß erst ganz zum Schluß durchgeführt werden. Dieses vereinfacht die Suche nach der korrekten Struktur erheblich, reduziert den Rechenaufwand dramatisch und führt auch zu kleineren Fehlerintervallen für die Strukturparameter [114] (siehe auch Anhang H).

Die letztlich gefundenen Strukturen für Acetat und Trifluor-Acetat auf der Cu(110)-Oberfläche sind in Abbildung 4.10 gezeigt. Für die „chemical shift“-Photoelektronenbeugung ist die Entwicklung und Bereitstellung von Synchrotronstrahlungsquellen der 3. Generation (sog. Wiggler und Undulatoren) von entscheidender Bedeutung. Diese Strahlungsquellen bieten eine erheblich gesteigerte Energieauflösung. Die chemische Verschiebung zweier Emissionslinien muß nicht wie bisher mehrere eV betragen, um diese im Spektrum unterscheiden zu können, sondern wenige Zehntel eV werden ausreichen. Dadurch wird man die Vorteile der „chemical shift“-Photoelektronenbeugung bei erheblich mehr Systemen ausnutzen können. So gelingt es zum Beispiel schon heute mit Hilfe

dieser Strahlungsquellen, in 2-Butin die Emissionslinien der Methylgruppen und der beiden dreifach gebundenen Kohlenstoffatome zu unterscheiden, deren Bindungsenergien sich lediglich um 0.7 eV unterscheiden. Bislang besteht aber bei Photoelektronenbeugungsexperimenten das Problem, daß die Photonenenergie an diesen Strahlungsquellen noch nicht automatisch über einen genügend großen Energiebereich variiert werden kann.

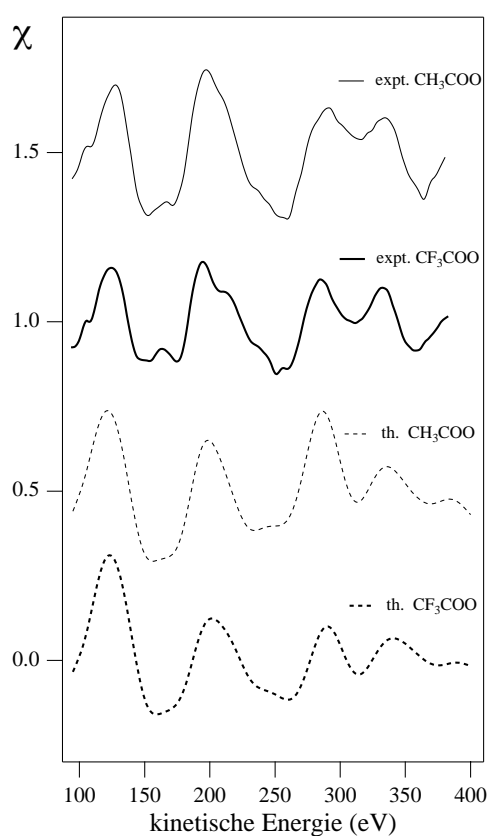


Abbildung 4.8: O 1s Photoelektronenbeugungsspektren von Cu(110)-(Trifluor-)Acetat in normaler Emission

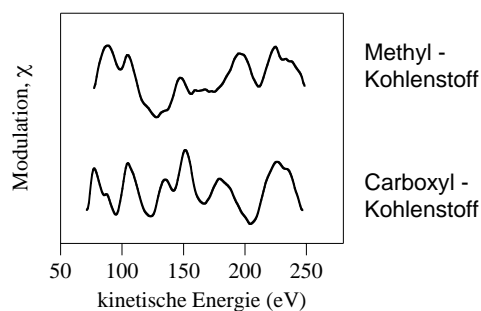
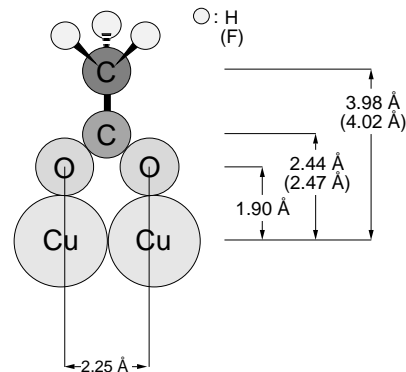


Abbildung 4.9: O 1s Photoelektronenbeugungsspektrum von Cu(110)-Acetat in normaler Emission

Acetat und Trifluoracetat auf Cu{110}

Brückenplatz:



Kontraktion des Cu-Cu-Lagenabstandes: 0.03 Å

Abbildung 4.10: Struktur von Cu(110)-(Trifluor-)Acetat

4.6 Metalle

Die Adsorption von Metallen auf Metallsubstraten ist aus mehreren Gründen von besonderem Interesse. Zum einen werden in der heterogenen Katalyse in vielen Fällen Alkalimetalle zum eigentlich katalytisch aktiven Metall dazugegeben, um die katalytische Aktivität zu steigern. Interessant ist dabei, daß die Alkalimetalle allein in diesen Fällen überhaupt keine katalytische Aktivität zeigen. Man nennt sie deshalb in diesen Fällen Promotoren. Welche Effekte für die Aktivitätssteigerung verantwortlich sind, ist im wesentlichen unklar, insbesondere auf atomarer Skala. Untersuchungen von Alkalimetalladsorption auf den katalytisch aktiven Übergangsmetallen sind daher von primärer Bedeutung, um diesen Promotionseffekt zu verstehen. Außerdem ist es auch interessant, solche Systeme daraufhin zu untersuchen, wie die Bindungsverhältnisse in solchen Systemen sind. Umstritten ist zum Beispiel, in wieweit die Alkalimetalle ihr s-Elektron an das Substrat abgeben, womit die Bindung des Alkaliatoms zum Substrat eher ionischen als metallischen Charakter hätte. Auch das weitgehend akzeptierte Konzept der Adsorption in den Adsorptionsplätzen mit der höchsten Koordinationszahl geriet durch neue Untersuchungen für Kalium ins Wanken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kaliumadsorptionssysteme auf der Ni(111)-Oberfläche und der Cu(110)-Oberfläche mittels Photoelektronenbeugung untersucht und die Adsorptionsplätze des Kaliums auf den Oberflächen bestimmt.

Ein anderer Typus von Metallen auf Metallsubstratsystemen besteht aus zwei unterschiedlichen Übergangsmetallen. Dabei sind auch Adsichten interessant, die aus mehr als nur einer Lage bestehen, also der Bereich dünner und ultradünner Metallfilme. Es wurde bei solchen Systemen beobachtet, daß das Substratmetall einen zum Teil dramatischen Einfluß auf die Eigenschaften der Adsichten hat, als da sind pseudomorphes Wachstum und Änderungen der magnetischen und elektrischen Eigenschaften. Beim pseudomorphen Wachstum wächst der Metallfilm mit dem Gitter und den lateralen Gitterkonstanten des Substrats auf. Im folgenden zeigen alle drei Systeme mit Eisen diesen Effekt. Obwohl Eisen bei Raumtemperatur ein bcc Gitter einnimmt, wachsen die Filme zunächst in einem flächenzentrierten kubischen (fcc) Gitter, wie von den Substraten vorgegeben. Erst bei größeren Filmdicken wächst das Eisen in seiner bei Raumtemperatur stabilen bcc Struktur.

4.6.1 Ni(111)-K

Neben einigen anderen Systemen wurde auch bei der Ni(111)(2×2)-K gefunden, daß sich das Kalium auf Ontop Plätzen befindet, was im Widerspruch zu der lange akzeptierten Ansicht war, daß Alkaliatome in den Adsorptionsplätzen einer

Oberfläche adsorbieren, die die meisten Koordinationspartner aufweisen. Wegen der prinzipiellen Bedeutung erschien es angebracht, die Ergebnisse der Strukturanalysen mittels LEED [115, 116], SEXAFS [117] und PED (K $1s$) [118] ein weiteres Mal zu bestimmen.

Zu diesem Zweck wurden insgesamt 6 Intensitätsmodulationen der Kalium $2s$ und $2p$ Rumpfniveau-Photoemissionslinien in verschiedenen Emissionsrichtungen analysiert [119]. Die direkte Methode ergab zweifelsfrei den Ontop Platz. Aus den K $2s$ und K $2p$ PED-Spektren in normaler Emission wurden dann mittels entsprechender Simulationen die quantitativen Strukturparameter ermittelt. Der gefundene K-Ni-Abstand ist mit den Werten der anderen Untersuchungen weitgehend in Übereinstimmung, lediglich der Abstand, der aus PED Untersuchungen der K $1s$ Emissionslinie ermittelt wurde, weicht deutlich ab. Möglicherweise spielt dabei die Empfindlichkeit des Systems auf Restgasadsorption eine Rolle.

Auch bezüglich des Abstands des Nickelatoms unter dem Kaliumatom zur zweiten Nickellage stimmen die Ergebnisse der verschiedenen Methoden sehr gut überein. Alle finden eine bemerkenswert große Kontraktion von etwa 0.1 \AA . Lediglich bei der Frage, ob in der ersten Lage sogenanntes „rumpling“ vorliegt, wurden zum Teil unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Mit LEED wurde ein „rumpling“ von 0.1 \AA gefunden, während bei unserer PED Untersuchung kein „rumpling“ gefunden wurde. Leider konnte aus der SEXAFS Untersuchung mangels Sensitivität diesbezüglich keine Aussage gemacht werden. Die PED Untersuchung an Hand der K $1s$ ergab zwar auch keinen Hinweis auf ein „rumpling“, aber die Tatsache, daß der K-Ni-Abstand aus dieser Studie deutlich von den anderen abweicht, stellt natürlich auch die Zuverlässigkeit dieses Ergebnisses in Frage. Folglich sind weitere, zuverlässige Studien dieses Systems notwendig, um diese Detailfrage zu entscheiden.

4.6.2 Cu(110)-K

Auf (110)-Oberflächen einer ganzen Reihe Übergangsmetalle induziert die Adsorption von Alkaliatomen eine (1×2) Rekonstruktion der Oberfläche vom „missing row“-Typ. Für Kupfer hat eine LEED-Untersuchung ergeben, daß die Oberfläche für diese Rekonstruktion nur teilweise mit Kalium bedeckt sein muß [120]. Eine STM-Untersuchung ergab jedoch, daß dieser Befund darauf zurückgeführt werden kann, daß sich bei niedrigen Bedeckungen Streifen bilden, die letztlich das Strukturelement der (1×2) Rekonstruktion haben, große Teile der Oberfläche aber nach wie vor unrekonstruiert vorliegen [121, 122]. Der lokalisierte Effekt stimmt mit theoretischen Untersuchungen überein, die ebenfalls lokale Ursachen für die Rekonstruktion fanden [123]. Leider waren die Kaliumatome auf der Oberfläche bei der STM-Untersuchung „unsichtbar“, so daß der Adsorptionsplatz des Kalium nicht bestimmt werden konnte.

PED bot sich als Methode an, weil sie lediglich auf die lokale Ordnung angewiesen ist und durch die Wahl der Photoemissionslinie ganz besonders empfindlich auf die Lage der Kaliumatome gemacht werden kann. Zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes in der (1×2) Überstruktur wurden die Intensitätsmodulationen der K $2p$ Rumpfniveau-Photoemissionslinie in 4 Emissionsrichtungen analysiert [124]. Im wesentlichen wurde gefunden, daß das Kaliumatome in gewisser Weise einen Substitutionsplatz in der Oberfläche einnimmt. Allerdings ist der Abstand des Kaliumatoms zum darunterliegenden Kupferatom größer als zwischen zwei Kupferatomen. Darüber hinaus wurden keine signifikanten Rekonstruktionen der angrenzenden Kupferatome gefunden, wobei allerdings gesagt werden muß, daß in diesem System die Empfindlichkeit der Methode dafür beschränkt ist, weil das Kaliumatom so tief in der Oberfläche liegt und die Intensitätsmodulationen für flache Emissionswinkel zu gering sind, um Aussagen über die Atome in der obersten Kupferlage zu treffen.

Außerdem waren die Modulationen im (110) Azimuth bei Emissionswinkeln über 20° so klein, daß auch hier keine weiteren quantitativen Aussagen gewonnen werden konnten. Allerdings ist dieser Umstand ein starker Hinweis darauf, daß in dieser Richtung die Schwingungsamplituden sehr groß sind oder eine merkliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung vorliegt.

Darüber hinaus wurde in Abhängigkeit von der Bedeckung gefunden, daß die Intensitätsmodulationen bis auf eine zunehmende Dämpfung im wesentlichen gleich bleiben. Dies spricht dafür, daß das Kalium unabhängig von der Bedeckung immer den gleichen Adsorptionsplatz einnimmt und sich abhängig von der Bedeckung lediglich die lokale Ordnung im Sinne von größeren Schwingungsamplituden oder einer breiteren Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung verändert.

4.6.3 Cu(110)-Fe

Das Filmwachstum von Eisen auf der Cu(110)-Oberfläche wurde bereits von mehreren Autoren untersucht. Mittels LEED wurden gefunden, daß bei Raumtemperatur zunächst eine Monolage aufwächst, gefolgt von Inselwachstum bei höheren Bedeckungen [125]. Das pseudomorphe Wachstum wurde von Tian et al. bestätigt, allerdings in Verbindung mit (111) Facetten auf entsprechenden Inseln [126]. Mittels XPD wurde gefunden, daß bereits bei einer Monolage Eisen die Inseln drei Lagen aufweisen [127]. Bei höheren Bedeckungen von 2-4 Monolagen zeigten LEED-Untersuchungen eine (1×2) Überstruktur auf.

Die Bestimmung der Struktur wurden an Hand der Intensitätsmodulation der Fe $2p^{3/2}$ Photoemissionslinie in 6 Emissionsrichtungen durchgeführt [128]. Der Eisenfilm hat eine nominelle Dicke von 1.1 Monolagen und wurde bei Raumtemperatur aufgedampft. Die Analyse der Intensitätsmodulationen mittels der

direkten Methode zeigt, daß der Eisenfilm tatsächlich pseudomorph aufwächst.

Die Frage nach Lagen- oder Inselwachstum wurde mittels Simulationen von mehreren Modellen mit unterschiedlicher Anzahl von Eisenlagen simuliert. Ein Vergleich mit dem Experiment ergab für ein System mit drei Lagen die beste Übereinstimmung. Die Übereinstimmung bei den Systemen mit zwei bzw. vier Lagen war zwar schlechter, lag aber innerhalb der Varianz. Nur das System mit einer Lage und das mit einer Deckschicht aus Kupfer waren deutlich schlechter. Wenn sie überhaupt auftreten, dann sollten sie nur einen geringen Anteil haben.

Damit steht fest, daß der Film in Inseln wächst mit freien Kupferflächen zwischen den Inseln. Die wichtigsten Strukturparameter im Modell sind die Abstände zwischen den Eisen- und Kupferlagen. Bemerkenswert ist, daß die oberste Lage eine Kontraktion von 0.1 \AA aufweist.

Erstaunlicherweise zeigt eine Untersuchung der Abhängigkeit der Intensitätsmodulationen von der Schichtdicke, daß die Modulationen nur wenig von der Schichtdicke abhängen und im wesentlichen mit zunehmender Bedeckung lediglich die Amplitude der Modulationen etwas abnimmt. Dies deutet darauf hin, daß die lokale Struktur im wesentlichen unabhängig von der Bedeckung ist und lediglich die Ordnung in der Struktur mit zunehmender Bedeckung etwas abnimmt.

4.6.4 Cu(111)-Fe

In einer Untersuchung mittels LEED und Augerelektronen wurde gefunden, daß Eisen auf der Cu(111)- Oberfläche bis zu einer Dicke von 10 \AA Lage für Lage und völlig pseudomorph aufwächst [129]. Bei dickeren Filmen veränderte sich das LEED Muster nach und nach in das einer bcc-Eisen(110)-Oberfläche. Spätere LEED-Untersuchungen fanden ebenfalls für Filme mit Dicken von einer bzw. fünf Monolagen pseudomorphes Wachstum [130, 126]. Mittels XPD wurde gefunden, daß Filme, die bei Raumtemperatur aufgedampft werden, pseudomorph zunächst mit fcc Struktur aufwachsen und erst zwischen 3 und 6 Monolagen bcc Struktur annehmen, solche die aber bei 80 K aufgedampft werden, sofort mit bcc Struktur aufwachsen [131, 127]. STM Untersuchungen zeigten, daß bereits im Submonolagenbereich Inselwachstum auftritt [132]. Bereits bei Raumtemperatur besteht wohl die Möglichkeit, daß Kupfer an die Oberfläche segregiert [133].

Zur Klärung der Struktur wurde ein Eisenfilm einer nominellen Dicke von 0.4 Monolagen untersucht, der bei Raumtemperatur aufgedampft wurde [134]. Die Analyse der Intensitätsmodulationen der Fe $2p^{3/2}$ Photoemissionslinie in 8 Emissionsrichtungen mittels direkter Methode zeigt deutlich, daß das Eisen im fcc dreifachen Lochplatz ist und bestätigt damit die vorherigen Untersuchungen bezüglich des pseudomorphen Wachstums.

Für eine detaillierte Analyse mittels Simulationen wurden drei Modelle ausgewählt. Eine Monolage, eine Bilage und eine Sandwichstruktur mit einer Eisenlage und eine Kupferlage. Die beste Übereinstimmung konnte mit einer Monolage Eisen erreicht werden. Die Ergebnisse für die Bilage waren zwar deutlich schlechter, Mischungen von Monolage und Bilage lagen jedoch in einem weiten Mischungsbereich innerhalb der Varianz der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Demgegenüber ergaben Modelle mit Mischungen von fcc und hcp Plätzen, daß die Besetzung von fcc Plätzen auf jeden Fall überwiegt.

Untersuchungen von dickeren Schichten mit nominellen Bedeckungen von 2.5 und 4.9 Monolagen zeigen deutlich unterschiedliche Intensitätsmodulationen, die nur mit einer bcc Struktur vereinbar sind, die in der sogenannten Kurdjumov-Sachs Orientierung auf der fcc Substratstruktur ausgerichtet ist. Bei dieser Orientierung sind die dicht gepackten (111) Reihen der bcc Struktur entlang der dicht gepackten (110) Richtungen des Substrates ausgerichtet.

4.6.5 Ni(111)-Fe

Für das System Eisen auf Ni(111) haben theoretische „total energy calculations“ ergeben, daß der hcp Adsorptionsplatz für das Eisen um 20 meV günstiger ist als der fcc Adsorptionsplatz [135]. Unsere Untersuchungen wurden an einer Eisenschicht mit einer nominellen Bedeckung von 0.6 Monolagen durchgeführt, die bei 130 K aufgedampft wurde [136]. Entsprechend des Energieunterschiedes sollte bei dieser Temperatur das Eisen immer noch zu 90% im hcp Lochplatz sein und nur zu 10% im fcc Lochplatz sein. Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitätsmodulation der Fe $2p^{3/2}$ Photoemissionslinie in 8 Emissionsrichtungen analysiert.

Die Analyse mittels direkter Methode weist deutlich auf den fcc Lochplatz hin. Die genauere Analyse mittels Simulationen und Strukturanpassung mittels R-Faktor ergibt für den fcc Lochplatz deutlich bessere Übereinstimmung als für den hcp Lochplatz. Bei der Untersuchung, ob ein Gemisch der beiden Lochplätze vorliegen könnte, erhält man die optimale Übereinstimmung für einen hohen Anteil des fcc-Lochplatzes. Die Varianzgrenze wird bereits bei 75% Anteil des fcc Lochplatzes erreicht.

Eine zweite Frage ist, in wieweit das Eisen nicht Lage für Lage wächst, sondern bereits bei der nominellen Bedeckung von 0.6 Monolagen zwei oder mehrere Lagen ausbildet. Entsprechende Simulationen ergeben zwar die beste Übereinstimmung für eine Monolage, allerdings sind die Abweichungen für zwei Lagen so gering, daß die Übereinstimmung nur geringfügig schlechter wird und der R-Faktor innerhalb der Varianzgrenze bleibt.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die Arbeit faßt die methodische Entwicklungen für die Strukturbestimmung von Adsorbatschichten auf Metalloberflächen zusammen und diskutiert die geometrischen Strukturen, die bestimmt wurden. Die wichtigsten Entwicklungen waren die apparative Weiterentwicklung, die Weiterentwicklung bei der Datenanalyse und der Strukturbestimmung und letztlich die Integration all dieser Teilschritte, um Strukturbestimmungen an Systemen durchzuführen, die für die heterogene Katalyse interessant sind. Bei mehreren Systemen hatte die Bestimmung ihrer geometrischen Struktur weitreichende Folgen. So wurde für NO und CO auf der Ni(111)-Oberfläche die bisher als recht verläßlich angenommene Zuordnung von Lage der CO- und NO-Streckschwingungsbande zu bestimmten Adsorptionsplätzen zumindest für die untersuchten Systeme in Frage gestellt.

Bei anderen Systemen wurde klar, wie wichtig die Berücksichtigung der Anisotropie der mittleren quadratischen Auslenkungen ist, die meist auf die beiden frustrierten Translationen parallel zur Oberfläche zurückgehen. Die mittleren quadratischen Auslenkungen sind über die strukturellen Aspekte hinaus interessant, weil sie Auskunft über die Energiehyperfläche für die adsorbierten Moleküle oder Atome geben, die ihrerseits für die Oberflächendiffusion bestimmend ist.

Die Untersuchungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Metalloberflächen sind gerade auch unter dem chemischen Aspekt der heterogenen Katalyse interessant, weil auf der Basis der Adsorptionsstrukturen mögliche Reaktionsmechanismen der Hydrierung/Dehydrierung auf diesen Oberflächen diskutiert werden können. Auch die Systeme mit Methoxy und Acetat sind für die heterogene Katalyse relevant, weil sie als mögliche Zwischenprodukte diskutiert werden.

Auch für quantenchemische Untersuchungen ist es von großem Vorteil, daß nun die geometrische Struktur dieser Systeme bestimmt wurde. Zum einen will man natürlich die Ergebnisse aus den theoretischen Untersuchungen mit experimentellen Ergebnissen vergleichen. Eine typische Frage in diesem Zusammenhang ist,

ob sich der experimentell gefundene Adsorptionsplatz bei der Berechnung als der energetisch günstigste herausstellt. Zum anderen braucht man für eine Reihe von Fragestellungen nicht mehr alle möglichen Strukturen untersuchen, sondern kann sich auf die eine experimentell bestimmte beschränken. Einen Überblick über die theoretischen Konzepte für die Beschreibung der Bindung von Adsorbaten an Metallen gibt Referenz [137].

Die Strukturen von einigen Systemen hätten wahrscheinlich mit vergleichbarem Aufwand auch mit einer der konkurrierenden Methoden bestimmt werden können. So sind die geordneten Überstrukturen von CO und NO geeignete Kandidaten für eine Bestimmung mittel Analyse von LEED I(V)-Kurven. Im wichtigen Fall von Ni(111)-c(4×2)CO ist dies auch erfolgt, wobei die Strukturergebnisse in den wesentlichen Punkten wie auch mit denen einer SEXAFS-Untersuchung übereinstimmen.

Mittels einer SEXAFS-Untersuchung an Ni(111)-NH₃ hätte man den Ni-N-Abstand auch bestimmen können. Bezüglich der Auslenkung aus der mittleren Position aber erwartet man eine größere Empfindlichkeit der Photoelektronenbeugung, wegen der Winkelabhängigkeit der Weglängendifferenz. Insbesondere bei den Koadsorbatsystemen ist die Elementspezifität der Photoelektronenbeugung und ihre ausgeprägte Empfindlichkeit auf die Position des jeweiligen Emitters von großem Vorteil, weil sowohl die Datenmenge entsprechend der Anzahl der zu bestimmenden Parameter zunimmt und die Positionen der einzelnen Atome zu Beginn der Analyse unabhängig von einander bestimmt werden können.

5.1 Meßmethoden

Die Photoelektronenbeugung wird stark von der technischen Entwicklung profitieren. Bei den Energieanalysatoren für Elektronen wird man zunehmend bei mehreren Energien und/oder Emissionswinkeln parallel detektieren können. Die Entwicklung bei Anregungsquellen führt zu größerer Intensität bzw. Energieauflösung. Dies führt dazu, daß die Datensätze größer werden und das Signal-Rausch-Verhältnis besser wird. Ein Detailproblem, das in diesem Zusammenhang mit der Entwicklung zu intensiveren Anregungsquellen leider auch erwähnt werden muss, besteht darin, daß einige der kommerziell erhältlichen Detektoren für so hohe Zählraten nicht mehr geeignet sind, weil die Raten bereits in ihrem Sättigungsbereich sind.

Am wichtigsten ist nicht zuletzt wegen der Sättigungsproblematik die Entwicklung hin zu einer besseren Energieauflösung, so daß man die chemische Verschiebung von Photoemissionlinien verstärkt ausnützen kann. Ein aktuelles Beispiel dafür wird in Referenz [54] gegeben. Außerdem hat es sich gezeigt, daß auch

bei konventionellen Systemen die höhere Auflösung zu einem niedrigeren Untergrund in den Spektren führt, was sowohl das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert als auch Artefakte in den Modulationsfunktionen reduziert, die auf Augeremissionslinien und Photoemissionslinien, die durch Licht der zweiten Monochromatorordnung ausgelöst werden, zurückgehen. Dies war vor allem bei den Systemen mit Pd als Substrat von großem Vorteil [53, 89, 90].

Interessante Systeme, bei denen die höhere Auflösung von großem Vorteil ist, finden sich vor allem im Bereich organischer Adsorbatmoleküle, wo man verschiedene C-Atome an Hand ihrer chemischen Verschiebung oft gut unterscheiden kann. Eine andere Art von Systemen, die bisher nur wenig untersucht wurde, ist die, bei der das gleiche Element sowohl im Substrat als auch in der Adsorbatschicht vorkommt. Beispiele dafür sind sauerstoffhaltige Verbindungen auf Oxiden oder Metalloxidschichten auf einem Metallsubstrat.

5.2 Direkte Methoden

Die Praxis hat gezeigt, daß die direkten Methoden bei den meisten Systemen zumindest eine Vorauswahl der in Frage kommenden Strukturmodelle ermöglichen, und oft den Abstand um nächsten Nachbarn bis auf 0.1 Å genau liefern und damit den Aufwand für die Stukturbestimmung erheblich reduzieren, ohne selbst einen größeren Aufwand zu verursachen. Im bisherigen Rahmen sollte es möglich sein, die Genauigkeit und Zuverlässigkeit noch zu verbessern, indem man zum Beispiel zu sphärischen Wellen übergeht und die Streuwege mit einem zweiten Streuprozess am Emitteratom berücksichtigt.

Eine Gemeinsamkeit aller direkten Methoden ist, daß sie Koeffizienten im dreidimensionalen Raum liefern, aus denen dann die Positionen von Nachbaratomen „abgelesen“ werden. Dies ist aber mit einer gewissen Subjektivität verbunden, insbesondere dann, wenn dies an Hand von zwei- und dreidimensionalen Grau- und Farbstufenbildern geschieht. Durch die Wahl der Zuordnung Koeffizient - Farbe kann man leicht Artefakte unterdrücken, Kontraste verstärken und vieles mehr. Folglich liefert keine der Methoden ein objektives Maß dafür, wie signifikant eine gefundene Struktur ist. Aus demselben Grund lassen sich nur schwer Genauigkeitsgrenzen für gefundene Positionen angeben. Ein Vergleich der verschiedenen Methoden geschieht deshalb meist darüber, wie gut die „abgelesene“ Position mit der letztlich gefundenen übereinstimmt. Das „Ablesen“ hängt aber aus den oben genannten Gründen bis zu einem gewissen Grade auch vom Geschick des Interpretierenden ab. Es wäre deshalb erstrebenswert, daß die Koeffizienten direkt die Wahrscheinlichkeit, genauer die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Atom angeben. Damit hätte man ein objektives Maß bei der Interpretation als Atompositionen und auch für einen Vergleich der verschiedenen direkten

Methoden. Eine Möglichkeit wäre, einen entsprechenden Ansatz unter Zuhilfenahme der Maximum-Entropie-Theorie zu entwickeln. Ein solcher Ansatz wäre vermutlich auch vergleichsweise leicht auf die anderen Strukturbestimmungsmethoden übertragbar, wobei die Übertragung auf LEED von größerem Interesse wäre, weil dort die Probleme, eine Startgeometrie zu finden, noch viel größer als bei SEXAFS und PED sind.

5.3 Simulationen

Vergleicht man die Systeme, deren Struktur im Laufe der Zeit mittels PED bestimmt wurde, so kann man erkennen, daß immer komplexere Strukturen bestimmt werden konnten. Ein herausragendes aktuelles Beispiel ist Ni(110)-Ethen, bei dem zwei verschiedene Kohlenstoff in Adsorptionsplätze mit niedriger Symmetrie gefunden wurden [60]. Die meisten Untersuchungen erfolgten an Adsorbatsystemen auf Metallsubstraten. Neuere Arbeiten haben aber gezeigt, daß auch ultradünne Metallfilme [128, 134, 136] und Systeme mit halbleitenden Substraten [138] untersucht werden können.

Nach wie vor stellen jedoch die Simulationen für die Vielzahl von Strukturmodellen den eigentlichen Flaschenhals der Methode dar. Deshalb werden aus den über 20 gemessenen Spektren pro Emitter die maximal 10 Spektren mit den stärksten Modulationen für die Strukturbestimmung ausgewählt. Die allgemeine Weiterentwicklung der Rechner wird es ermöglichen, größere Parameterräume abzusuchen und die Struktur komplexerer Systeme zu bestimmen. Auch hat man die Möglichkeit, andere Suchstrategien wie Simulated Annealing einzusetzen, bei denen das Risiko, lediglich ein lokales Optimum zu finden, kleiner ist als bei den bisher angewandten.

Die theoretischen Grundlagen für die Photoelektronenbeugung sind so eng mit denen von LEED und SEXAFS verwandt, daß Entwicklungen auf diesen Gebieten meist eng aufeinander folgen. Von daher ist anzunehmen, daß man auch mit der Photoelektronenbeugung zum Beispiel versuchen kann, die Position von Wasserstoffatomen zu bestimmen. Da diese nur sehr schwache Streuer für die Elektronen sind, wird es unter Umständen notwendig sein, den Potentialverlauf an der Oberfläche genauer als bisher üblich in den Simulationen zu berücksichtigen, was seinerseits ein interessanter Aspekt ist.

Ein weiteres Feld für die Entwicklung der Theorie ist die Abhängigkeit der Streuung vom Spin an den Streuzentren. Erste Untersuchungen haben gezeigt, daß signifikante Effekte auftreten. Es erscheint damit möglich, mittels spinabhängiger Photoelektronenbeugung die magnetische Nahordnung im Bereich von Oberflächen zu bestimmen, zum Beispiel in dünnen Schichten.

Die aufgezeigten Beispiele in dieser Arbeit zeigen, daß die Photoelektronenbeugung eine gut geeignete Methode ist, die Struktur an Oberflächen zu bestimmen. Für die Zukunft kann man wie bisher zwei Arbeitsgebiete unterscheiden. Zum einen muß die Struktur weiterer Systeme bestimmt werden, weil man nur auf einer breiten Basis von bekannten Strukturen die Reaktivität von adsorbierten Molekülen verstehen kann. Zum zweiten muß die Methode weiter entwickelt werden, wobei insbesondere die Bereiche, wo es über die geometrische Struktur hinausgeht, von Interesse sind.

Photoelektronenbeugung

Karl-Michael Schindler

Wie untersucht man adsorbatbedeckte Oberflächen?

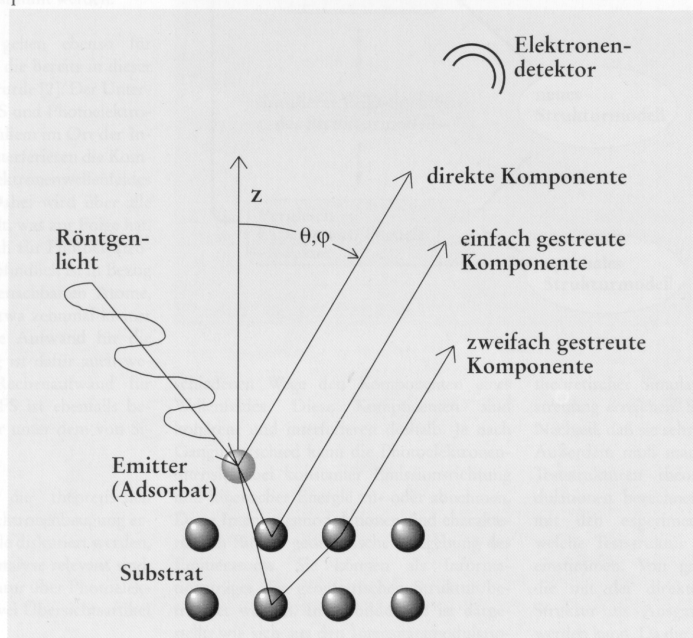


Abb. 1. Das Prinzip der Photoelektronenbeugung. Mit Röntgenlicht können Elektronen aus inneren Schalen (Rumpfniveaus) angeregt werden. Die Intensität der Photoelektronen zeigt Schwankungen, die von Emissionsrichtung und Wellenlänge abhängen. Diese Intensitätsmodulationen beruhen auf der Interferenz verschiedener Teilwellen der Elektronen, die durch Streuung an Umgebungsatomen entstehen. Da das Interferenzmuster von der geometrischen Anordnung des Emitters und der Streuer abhängt, kann letzteres aus den Intensitätsmodulationen bestimmt werden.

Zu den wichtigsten industriell durchgeführten chemischen Verfahren gehören seit Beginn dieses Jahrhunderts heterogen katalysierte Umsetzungen. In der langen Zeit ihrer Anwendung wurde ein immenser und detaillierter empirischer Wissensstand über optimale Prozessbedingungen erreicht. Dem steht aber ein bemerkenswerter Mangel an Grundlagenwissen im atomaren und molekularen Bereich gegenüber. Mit dem Aufschwung der Oberflächenphysik in den letzten 20 bis 30 Jahren erhoffte man, tieferen Einblick in die Grundlagen der heterogenen Katalyse zu erhalten. Bevor jedoch die komplexen heterogenen Katalysen untersucht werden konnten, mußten erst zahlreiche physikalische Fragestellungen geklärt und entsprechende Methoden entwickelt werden. Für die Ermittlung der geometrischen Struktur von Adsorbat-

systemen stehen derzeit folgende Methoden

zur Verfügung: (X-ray) Photoelectron Diffraction (XPD, PED), Low Energy Electron Diffraction (LEED) und Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure (SEXAFS).

Die Beugung langsamer Elektronen (LEED) wird vor allem für die Strukturbestimmung

von Systemen mit Ordnung langer Reichweite (>50 Å) eingesetzt [1]. Für Systeme mit nur lokaler Ordnung ist die Photoelektronenbeugung (PED) besser geeignet. Dasselbe gilt für Systeme, bei denen die Bestrahlung mit Elektronen Reaktionen auslöst, die die Adsorbatschicht zerstören oder verändern.

Photoelektronenbeugung (PED), LEED und SEXAFS beruhen auf denselben physikalischen Grundlagen: Elektronen werden an den Atomen der Oberfläche gestreut. Die Streuung kommt dadurch zustande, daß die negativ geladenen Elektronen beim „Vorbeiflug“ an den positiv geladenen Atomkernen aus ihrer „Flugbahn“ abgelenkt werden. Die Interferenz der Elektronenwellen führt zur Intensitätsmodulation in Abhängigkeit von Richtung und Geschwindigkeit der Elektronen. Die Intensitätsmuster sind wiederum für eine

von Systemen mit Ordnung langer Reichweite (>50 Å) eingesetzt [1]. Für Systeme mit nur lokaler Ordnung ist die Photoelektronenbeugung (PED) besser geeignet. Dasselbe gilt für Systeme, bei denen die Bestrahlung mit Elektronen Reaktionen auslöst, die die Adsorbatschicht zerstören oder verändern.

Photoelektronenbeugung (PED), LEED und SEXAFS beruhen auf denselben physikalischen Grundlagen: Elektronen werden an den Atomen der Oberfläche gestreut. Die Streuung kommt dadurch zustande, daß die negativ geladenen Elektronen beim „Vorbeiflug“ an den positiv geladenen Atomkernen aus ihrer „Flugbahn“ abgelenkt werden. Die Interferenz der Elektronenwellen führt zur Intensitätsmodulation in Abhängigkeit von Richtung und Geschwindigkeit der Elektronen. Die Intensitätsmuster sind wiederum für eine

bestimmte geometrische Adsorbatsstruktur charakteristisch.

Der wesentliche Unterschied zwischen LEED und PED besteht darin, daß die Elektronen bei LEED aus einer externen Elektronenquelle stammen, während bei der Photoelektronenbeugung die Elektronen von einem der Atome der Adsorbatschicht emittiert werden, dessen Position bestimmt werden soll. Ein Vorteil der letzteren Methode ist, daß keine Ordnung langer Reichweite nötig ist. Durch getrennte Messungen für verschiedene Atome können deren jeweilige Positionen unabhängig voneinander bestimmt werden.

Viele dieser Aspekte gelten ebenso für SEXAFS, eine Methode, die bereits in dieser Zeitschrift beschrieben wurde [2]. Der Unterschied zwischen SEXAFS und Photoelektronenbeugung besteht vor allem im Ort der Interferenz. Bei SEXAFS interferieren die Komponenten des Photoelektronenwellenfeldes am Ort des Emitters. Dabei wird über alle Raumrichtungen gemittelt, was zur Folge hat, daß SEXAFS im Vergleich zur Photoelektronenbeugung weniger empfindlich ist in Bezug auf die Richtung der benachbarten Atome, und die Modulationen etwa zehnmal kleiner sind. Der experimentelle Aufwand für die Photoelektronenbeugung ist dafür auch wesentlich größer. Der Rechenaufwand für XPD, PED und SEXAFS ist ebenfalls beträchtlich, liegt aber eher unter dem von Simulationen für LEED.

Im folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der Photoelektronenbeugung erläutert und einige Beispiele diskutiert werden, die für die heterogene Katalyse relevant sind. Als weiterführende Literatur über Photoelektronenbeugung sei auf zwei Übersichtsartikel hingewiesen [3, 4].

Grundlagen der Photoelektronenbeugung

Das Prinzip der „Energy-scan“-Photoelektronenbeugung (PED) ist in Abbildung 1 dargestellt. Durch die Anregung mit Röntgenlicht werden Elektronen aus den inneren Schalen von Atomen (Rumpfniveaus) angeregt. Die Elektronen erhalten dabei soviel Energie, daß sie den Kristall verlassen können. Diese Photoelektronen können einen externen Detektor entweder auf direktem Weg erreichen, oder erst nach Streuung an Atomen der Oberfläche. Beschreibt man ein Photoelektron als Welle, so entsprechen die ver-

2

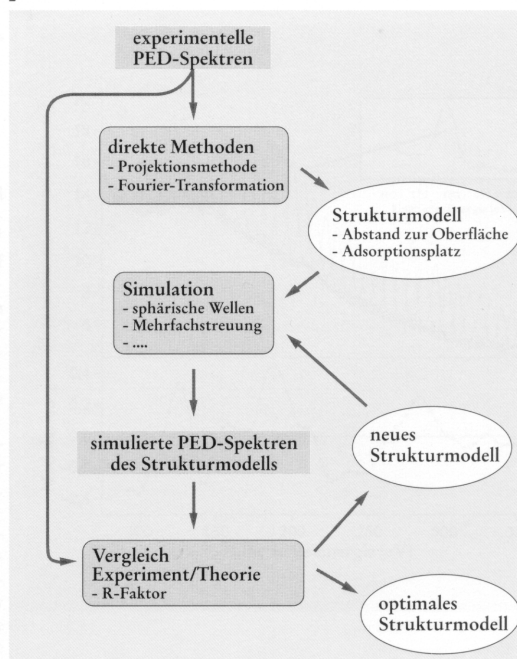


Abb. 2. Strukturbestimmung mit PED. Aus den experimentellen PED-Spektren wird mit direkten Methoden ein erstes Strukturmodell erhalten, das dann schrittweise solange modifiziert wird, bis die simulierten Spektren mit den experimentellen optimal übereinstimmen.

schiedenen Wege den Komponenten eines Wellenfeldes. Diese Komponenten sind kohärent und interferieren deshalb. Je nach Gangunterschied kann die Photoelektronenintensität bei konstanter Emissionsrichtung und kinetischer Energie zu- oder abnehmen. Diese Intensitätsmodulationen sind charakteristisch für die geometrische Umgebung des Emittieratoms. Sie können als Informationsträger der geometrischen Struktur betrachtet werden. In Abbildung 2 ist dargestellt, wie sich aus den Intensitätsmodulationen die geometrische Struktur erhalten läßt. Zuerst werden sogenannte direkte Methoden angewandt, bei denen man durch eine mathematische Inversionsvorschrift direkt aus den gemessenen Modulationen der Photoelektronenintensität eine Abbildung der Umgebung des Emittieratoms erhält. Die Erfahrung hat gezeigt, daß der Abstand zum nächsten Nachbaratom (die Bindungslänge) mit einer Genauigkeit von bestenfalls 0,1 Å erhalten wird. Diese Ungenauigkeit entsteht durch Vereinfachungen in den theoretischen Ansätzen. Eine bessere Genauigkeit der Bindungslängen und Aussagen über Atome in der Oberfläche, die etwas weiter vom Emittier entfernt sind, lassen sich mit Hilfe quanten-

theoretischer Simulationen der Elektronenstreuung erreichen. Sie haben allerdings den Nachteil, daß sie sehr rechenzeitintensiv sind. Außerdem muß man für eine Vielzahl von Teststrukturen theoretische Intensitätsmodulationen berechnen und durch Vergleich mit den experimentellen feststellen, für welche Teststruktur diese am besten übereinstimmen. Von großem Vorteil ist, daß die mit der direkten Methode ermittelte Struktur als Ausgangsstruktur genommen werden kann. Da die Ausgangsstruktur schon recht gut stimmt, ist es möglich, eine schrittweise Optimierung durchzuführen. Die Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Modulationen wird mit einem R-Faktor („reliability factor“) quantifiziert, der es weiterhin ermöglicht, einen automatischen Optimierungsalgorithmus anzuwenden [5].

Einzigartiger Vorteil der Photoelektronenbeugung ist die Möglichkeit, Atome des gleichen Elements in verschiedener chemischer Umgebung an Hand der chemischen Verschiebung der Photoemissionslinie zu separieren („Chemical-shift“-PED). Ein Beispiel dafür ist das Adsorbatsystem Acetat auf

der Cu(110)-Oberfläche, das im vorletzten Abschnitt diskutiert wird.

Experimentelle Anordnung für Photoelektronenbeugungsexperimente

Untersuchungen von Oberflächen mit und ohne Adsorbate müssen fast immer in Ultrahochvakuumapparaturen (bei 10^{-9} bis 10^{-11} mbar) durchgeführt werden, weil sich auf sauberen Oberflächen in kurzer Zeit Gasmoleküle ansammeln. In ungünstigen Fällen dauert es bei einem Druck von 10^{-6} mbar nur etwa eine Sekunde, bis die gesamte Oberfläche mit einer dichten Lage von Gasmolekülen bedeckt ist. Durch das Absenken des Druckes in den Bereich des Ultrahochvakuums wird dieser ungewollte Prozeß so verzögert, daß sich die Oberfläche während der Zeitdauer der Messungen nicht verändert. Dies verursacht zwar einerseits einen vergleichsweise großen experimentellen Aufwand, ermöglicht es andererseits aber, Adsorbatsysteme leicht zu präparieren. Für eine gewisse Zeit wird ein Gas in die Apparatur eingelassen, so daß der Druck ansteigt. Die Gasmenge, die auf der sauberen Oberfläche adsorbiert wird, läßt sich über Zeitdauer und Druck einstellen. Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Präparation von Adsorbatsystemen ist die Temperatur der Probe, da bei Temperaturerhöhung adsorbierte Gasmoleküle die Oberfläche verlassen: Sie desorbieren. Außerdem können durch Temperaturerhöhung Reaktionen ausgelöst werden, wodurch Adsorbatsysteme zugänglich werden, die durch Adsorption aus der Gasphase nicht erhältlich sind.

Ein weiterer Grund für Vakuumbedingungen ist, daß die Mehrzahl der experimentellen Untersuchungsmethoden für Oberflächen auf der Messung von Elektronen und Ionen beruht, die von der Oberfläche stammen. Diese dürfen auf ihrem Weg von der Oberfläche zu den entsprechenden Detektoren nicht mit Gasmolekülen zusammenstoßen, weil dadurch ihre „Flugrichtung“ und Geschwindigkeit so kompliziert verändert werden, daß Rückschlüsse auf die Oberfläche nicht mehr möglich sind.

Für Photoelektronenbeugungsexperimente benötigt man außer den üblichen Hilfsmitteln für die Präparation im Prinzip dieselbe Ausrüstung wie für Photoelektronenspektroskopie (XPS/ESCA): Eine Röntgenlichtquelle und einen Elektronenanalysator, mit dem

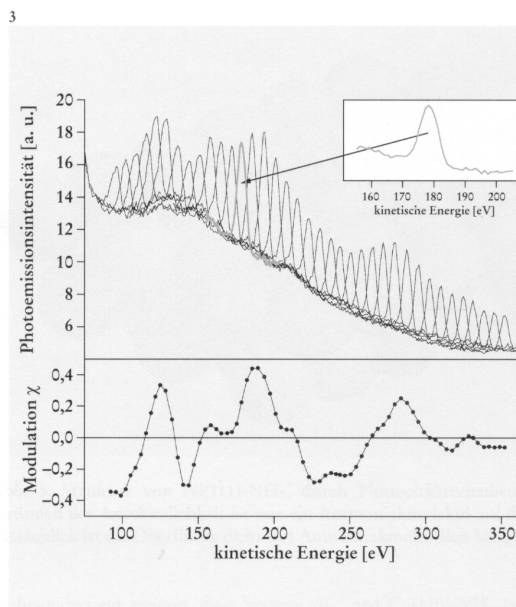


Abb. 3. Oben: gemessene Photoelektronenspektren mit der $1s$ -Rumpfniveaulinie des Stickstoffs. Die Verschiebung der Linienposition von einem zum nächsten Spektrum wird durch eine entsprechende Verschiebung der Energie des anregenden Röntgenlichts erreicht. Nach dem Abzug des Untergrundes, der Integration der Fläche unter der Linie und einer Normierung erhält man die Modulationsfunktion χ , die unten gezeigt ist. a. u. = willkürliche Einheiten

Richtung und Geschwindigkeit der Elektronen bestimmt werden können. Die einfachste Röntgenlichtquelle ist eine Röntgenanode. Sie hat aber den Nachteil, daß sie allenfalls Röntgenlicht mit zwei verschiedenen Wellenlängen liefert. Für Intensitätsmessungen bei vielen kinetischen Energien des Photoelektrons („energy scan mode“) wird aber das gesamte Spektrum benötigt, das nur an großen Elektronenspeicherringen, sogenannten Synchrotrons, zur Verfügung steht. Ein Synchrotron hat außerdem den Vorteil, daß die Strahlung viel intensiver ist als die einer Röntgenanode. Erst dadurch werden die Experimente durchführbar, da bei der Photoelektronenbeugung die Intensität für eine Vielzahl von Richtungen und Elektronengeschwindigkeiten gemessen werden muß. (Einführung über die Anwendungen von Synchrotronstrahlung in der Chemie [6].) Letztlich gleicht der Aufbau sehr dem für SEXAFS-Experimente (siehe Abbildung 6 in Lit. [2]). Der wichtigste Unterschied ist die Detektion. Die Photoelektronen werden in einem Halbkugelanalysator zunächst nach ihrer Geschwindigkeit separiert und dann mit dem Elektronenvervielfacher gemessen. Ein Computer übernimmt die automatische Ansteuerung des Analysators und des Röntgenlichtmonochromators sowie die Datenaufnahme.

Beispiel: Ammoniaksynthese auf der Nickel(111)-Oberfläche

Die technische Synthese von Ammoniak erfolgt aus Stickstoff und Wasserstoff bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in Anwesenheit eines Katalysators, meistens Eisen. Für den Reaktionsverlauf wurde ein assoziativer und ein dissoziativer Mechanismus postuliert [7], je nachdem, ob die Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen zu Beginn oder am Ende der Reaktion gelöst wird. Tatsächlich läuft die Reaktion nach dem dissoziativen Mechanismus ab, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Dissoziation des Stickstoffmoleküls auf der Eisenoberfläche in adsorbierte Stickstoffatome ist. Die nachfolgenden Hydrierungsschritte zu den verschiedenen NH_x -Spezies ($x = 1-3$) erfolgen zwar energetisch „bergauf“, aber die Energiedifferenzen sind so gering, daß sie bei den Temperaturen der Ammoniaksynthese leicht überwunden werden können [8]. Für die unterschiedliche katalytische Aktivität verschiedener Metalle sind einerseits Unterschiede bei der Dissoziation des Stickstoffmoleküls, andererseits Unterschiede in der energetischen Lage der NH_x -Spezies verantwortlich. Interessant ist die Frage, wie die katalytische Aktivität mit dem Kristallgitter eines Metalls und dem chemischen Charakter

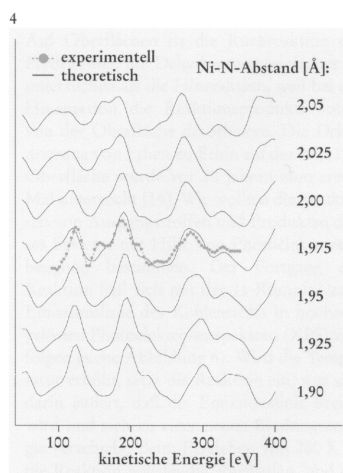


Abb. 4. Vergleich der experimentellen Modulationsfunktion der 1s-Rumpfniveaulinie des Stickstoffs im System Ni(111)-NH₃ mit theoretischen Modulationsfunktionen für verschiedene Abstände des Stickstoffatoms über der Nickeloberfläche. Deutlich ist zu sehen, daß die theoretische Modulationsfunktion bei 1,975 Å von der Lage der Maxima und Minima her am besten mit der experimentellen übereinstimmt.

der Metallatome zusammenhängt. Nickel und Kupfer sind hinsichtlich ihres Gitteraufbaus sehr ähnlich: beide Metalle sind kubisch dichtest gepackt und unterscheiden sich nur wenig im Gitterabstand.

Im Gegensatz zum Nickel zeigt das Kupfer jedoch keine katalytische Aktivität. Damit besteht die Möglichkeit, den Einfluß des chemischen Charakters zu untersuchen. Dazu ist es aber notwendig, die Strukturen der NH_x-Spezies auf der Metalloberfläche zu kennen. Wegen der unterschiedlichen Anzahl an Wasserstoffatomen muß damit gerechnet werden, daß sie auch unterschiedliche Adsorptionsplätze einnehmen (ähnlich dem System Ni(111)-PF_x (x = 1–3) [9]) und infolge dessen die einzelnen Reaktionsschritte einen Platzwechsel beinhalten. Über die Strukturen dieser Systeme gibt es bisher kaum quantitative Informationen. Das mag unter anderem daran liegen, daß die Bestrahlung mit Elektronen niedriger Energie, wie bei LEED, zu Zersetzungsreaktionen führt. Bei der Photoelektronenbeugung ist dieses Problem erheblich geringer und deshalb ist

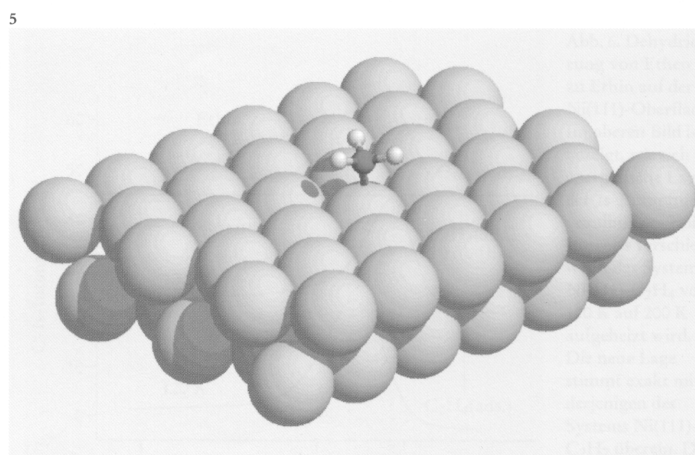


Abb. 5. Struktur von Ni(111)-NH₃, durch Photoelektronenbeugung bestimmt. Aus Gründen der Anschaulichkeit ist nur ein Ammoniakmolekül auf der Oberfläche gezeigt. Tatsächlich ist die Oberfläche dicht mit Ammoniakmolekülen belegt.

sie besonders gut geeignet, diese Systeme zu untersuchen.

Zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von Ammoniak auf der Ni(111)-Oberfläche wurden Photoelektronenbeugungsexperimente am 1s-Rumpfniveau des Stickstoffs im „energy scan mode“ in mehreren Emissionsrichtungen durchgeführt (Abbildung 3). Abbildung 4 zeigt den Vergleich der experimentellen Photoelektronenbeugungsspektren mit simulierten Spektren für verschiedene Nickel-Stickstoff-Abstände. Es ist deutlich zu sehen, daß die Kurve für 1,975 Å am besten mit dem Experiment übereinstimmt [10]. Die zugehörige Struktur ist in Abbildung 5 dargestellt. Eine Besonderheit des erwähnten Systems sind stark anisotrope Schwingungen des Emitters mit großen Amplituden parallel zur Oberfläche. Um dies in den Simulationen korrekt wiederzugeben, wurde die Theorie entsprechend weiterentwickelt [11]. Für die Bestimmung von mehreren Strukturparametern ist der einfache visuelle Vergleich von experimentellen und simulierten Photoelektronenbeugungsspektren nicht mehr ausreichend. Der Grad der Übereinstimmung kann aber quantitativ durch den schon erwähnten R-Faktor ausgedrückt werden, mit dem mehrere Strukturparameter gleichzeitig unter Verwendung mehrerer Emissionsrichtungen schrittweise optimiert werden können. Auf diese Weise wurde zum Beispiel auch die Struktur der Adsorbatsysteme Cu(110)-NH₃

und Cu(110)-NH_x (x = 1 oder 2) bestimmt [12]. Während NH₃ wie auf der Ni(111)-Oberfläche einen „On-top“-Adsorptionsplatz einnimmt, befindet sich das Molekülfragment NH_x im Brückenplatz. Dies deutet darauf hin, daß beim Reaktionsmechanismus der Ammoniaksynthese Wechsel des Adsorptionsplatzes berücksichtigt werden müssen.

Beispiel: Ethen und Ethin auf der Ni(111)-Oberfläche

Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen können an Katalysatoren mit Metallen der achten Gruppe leicht (Raumtemperatur, 1 bar Wasserstoff) heterogen hydriert werden, was auch schon seit langer Zeit, z. B. bei der Margarineherstellung, industriell durchgeführt wird. Eine Eigenheit dieser Reaktion ist, daß sie mit hoher Selektivität (keine Nebenreaktionen) und Stereospezifität (nur cis-Produkt) stattfindet. Dies ist um so erstaunlicher, als das cis-Produkt im allgemeinen das weniger stabile Produkt ist. Bezüglich des Reaktionsverlaufs wird noch immer der erstmals 1934 vorgeschlagene Horiuti-Polanyi-Mechanismus diskutiert, in dem eine CH₂-CH₃-Spezies als Zwischenprodukt postuliert wird. Die Stereospezifität wird pauschal darauf zurückgeführt, daß der Wasserstoff auf die Seite des Moleküls übertragen wird, die dem Metall zugewandt ist [13]. Eine detaillierte Beschreibung des Mechanismus gibt es bisher nicht.

Auf Oberflächen ist die Rückreaktion der Hydrierung, die Dehydrierung, einfacher zu untersuchen als die Hinreaktion, weil bei der Hinreaktion die Reaktionsprodukte sofort von der Oberfläche desorbieren. Die Dehydrierung von Ethen zu Ethin auf der Ni(111)-Oberfläche wurde vor 20 Jahren zum ersten Mal untersucht [14]. Wir wollten die Strukturen von Ausgangsstoffen und Produkten dieses Systems mit Hilfe von Photoelektronenbeugung bestimmen. Der Fortgang der Reaktion ließ sich mit der 1s-Rumpfniveau-Emissionslinie des Kohlenstoffs in hochaufgelösten Photoelektronenspektren (XPS) verfolgen (siehe Abbildung 6). Wird die Temperatur erhöht, setzt die Reaktion ein, was sich darin äußert, daß die Emissionslinie breiter wird und sich zu einer neuen Bindungsenergie verschiebt. Beim Erreichen von 200 K ist die Reaktion vollständig abgelaufen, und die Emissionslinie stimmt bezüglich Position und Breite mit derjenigen überein, die man erhält, wenn Ethin direkt aus der Gasphase adsorbiert wird. Die Änderung der Adsorptionsgeometrie während der Reaktion äußert sich in einer drastischen Änderung der Intensitätsmodulation der 1s-Emissionslinie des Kohlenstoffs. Als Beispiel ist dies für die Emissionsrichtung senkrecht zur Oberfläche in Abbildung 6 dargestellt. Die Modulationen des aus der Reaktion entstandenen Ethins und des aus der Gasphase adsorbierten stimmen so gut überein, daß auch ohne theoretische Simulationen von einer identischen lokalen Adsorptionsgeometrie in beiden Systemen ausgegangen werden kann. Bezüglich der langreichweitigen Ordnung bestehen jedoch Unterschiede. LEED-Untersuchungen ergaben, daß die Adsorption aus der Gasphase eine geordnete Überstruktur bildet, die Moleküle aus der Reaktion hingegen keine Ordnung langer Reichweite aufweisen.

Um die geometrische Struktur zu bestimmen, wurde zuerst die direkte Methode angewandt. Diese Methode liefert Koeffizienten in einem dreidimensionalen Gitter unterhalb des Emitters, wobei hohe Koeffizienten auf die Positionen von Streuern hinweisen. Für Ethen sind diese Koeffizienten in zwei Schnitten durch das dreidimensionale Gitter in Abbildung 7 gezeigt. Teil a) der Abbildung stellt einen Schnitt senkrecht zur Oberfläche durch den Emitter dar. Dies entspricht einer Seitenansicht. An der Stelle der dunklen Struktur, etwa 2 Å unterhalb des Emitters, wurden hohe Koeffizienten erhalten. Einen Schnitt parallel zur Oberfläche in der Höhe dieser Struktur zeigt Teilbild b). Dies entspricht der

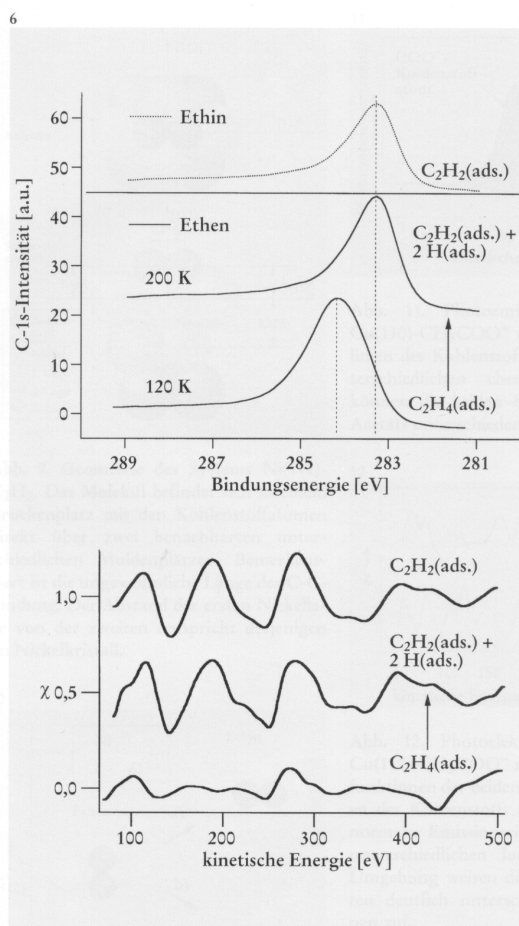


Abb. 6. Dehydrierung von Ethen zu Ethin auf der Ni(111)-Oberfläche. Im oberen Bild ist gezeigt, wie sich die energetische Lage der 1s-Rumpfniveaulinie des Kohlenstoffs verschiebt, wenn das System Ni(111)-C₂H₄ von 120 K auf 200 K aufgeheizt wird. Die neue Lage stimmt exakt mit derjenigen des Systems Ni(111)-C₂H₂ überein. Der untere Teil demonstriert für eine Emissionsrichtung, daß auch die Modulationsfunktion dieser Emissionslinie dasselbe Verhalten aufweist. Damit ist bewiesen, daß Ethin die gleiche lokale geometrische Nahordnung hat, unabhängig davon, ob die Schicht durch Adsorption aus der Gasphase oder durch die Reaktion aus Ethen entstand. a. u. = willkürliche Einheiten.

Aufsicht. Zusammengenommen ergibt sich daraus ein On-top-Adsorptionsplatz mit einem Abstand zum nächsten Nachbarn von ungefähr 2 Å. Diese Struktur diente nun als Ausgangsstruktur für die weitere Verfeinerung. Die Adsorptionsstruktur, mit der die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Intensitätsmodulationen erhalten wurde, ist in Abbildung 8 dargestellt. Deutlich ist zu sehen, wie die Kohlenstoffatome etwas von den exakten On-top-Positionen direkt über den Nickelatomen abweichen. Außerdem vergrößerte sich der Abstand zwischen den obersten beiden Nickellagen. In derselben Weise wurde die Struktur von Ethen auf Ni(111) bestimmt (Abbildung 9). Die beiden Kohlenstoffatome

befinden sich direkt über dreifach koordinierten Muldenplätzen. Diesmal ist der Abstand zwischen den obersten beiden Nickellagen genauso groß wie im Nickelkristall. Um von der einen zur anderen Struktur zu gelangen, gibt es zwei Möglichkeiten des Reaktionsverlaufs (siehe Abbildung 10): eine Rotation um 90° und eine Rotation um 30° mit anschließender Translation. Für weitere Details sei auf die Literatur verwiesen [15–17].

Beispiel: Acetat auf der Kupfer(110)-Oberfläche

Wie bereits erwähnt, liegt die besondere Stärke der Photoelektronenbeugung darin, daß die chemische Verschiebung von Emissionsli-

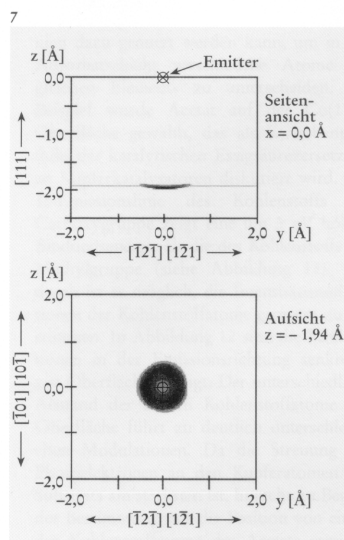


Abb. 7. Die direkte Projektionsmethode zeigt, daß sich im System Ni(111)-C₂H₄ die nächsten Nickelatome weitgehend direkt unter den Kohlenstoffatomen in einem Abstand von etwa 2 Å befinden.

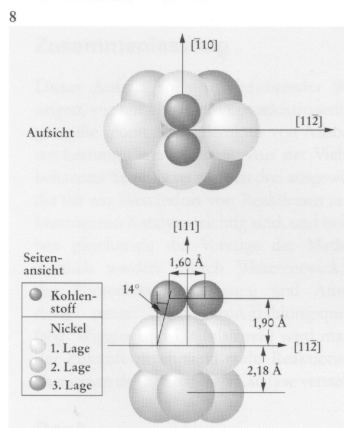


Abb. 8. Geometrie des Systems Ni(111)-C₂H₄, durch Photoelektronenbeugung bestimmt. Das Molekül befindet sich in einem Brückenplatz mit den Kohlenstoffatomen fast direkt über zwei benachbarten Nickelatomen. Bemerkenswert sind die deutliche Streckung der C-C-Bindung und der erweiterte Abstand der ersten Nickellage von der zweiten.

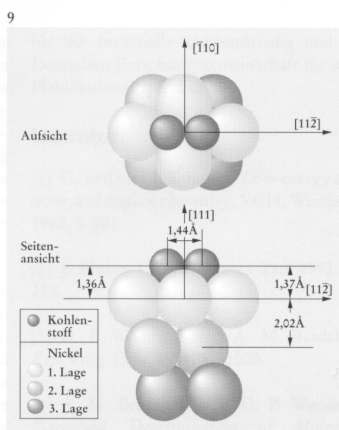


Abb. 9. Geometrie des Systems Ni(111)-C₂H₂. Das Molekül befindet sich in einem Brückenplatz mit den Kohlenstoffatomen direkt über zwei benachbarten unterschiedlichen Muldenplätzen. Bemerkenswert ist die ungewöhnliche Länge der C-C-Bindung. Der Abstand der ersten Nickellage von der zweiten entspricht derjenigen im Nickelkristall.

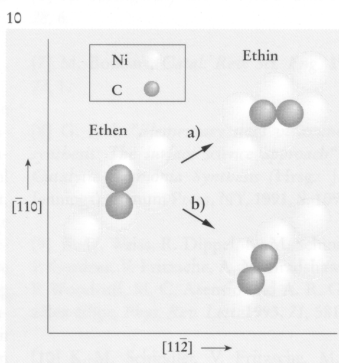


Abb. 10. Basierend auf den gefundenen Strukturen für Ethen und Ethin auf der Ni(111)-Oberfläche gibt es zwei mögliche Reaktionswege für die Dehydrierung von Ethen: Bei Reaktionsweg a) dreht sich das Molekül um 90°, bei Reaktionsweg b) dreht es sich um 30° und bewegt sich auf der Oberfläche zur Seite. Mit diesen Molekülbewegungen sind verbunden: Verlust der zwei Wasserstoffatome, Verkürzung des C-C-Abstandes, Einsinken des Moleküls in die Oberfläche, Reduktion des Abstandes der ersten Nickellage zur zweiten.

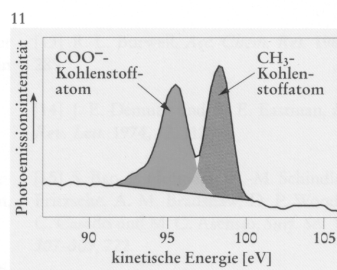


Abb. 11. Photoemissionsspektrum von Cu(110)-CH₃COO⁻ mit 1s-Rumpfniveaulinien des Kohlenstoffs. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebung können die beiden Kohlenstoffatome des Acetats unterschieden werden.

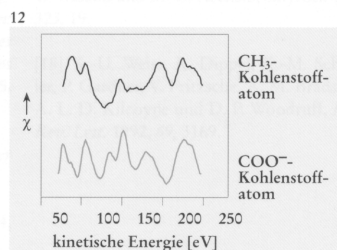


Abb. 12. Photoelektronenbeugung von Cu(110)-CH₃COO⁻ mit den Modulationsfunktionen der beiden 1s-Rumpfniveaulinien des Kohlenstoffs aus Abbildung 11 in normaler Emissionsrichtung. Gemäß ihrer unterschiedlichen lokalen geometrischen Umgebung weisen die Emissionsintensitäten deutlich unterschiedliche Modulationen auf.

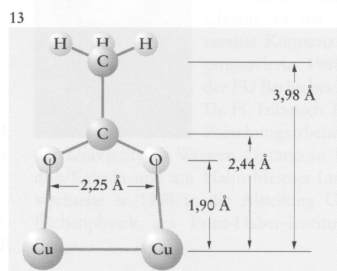


Abb. 13. Struktur von Cu(110)-CH₃COO⁻. Das Molekülfragment ist über seine beiden Sauerstoffatome an zwei benachbarte Kupferatome gebunden und steht senkrecht auf den Kupferreihen.

nien dazu genutzt werden kann, um in der Adsorbatschicht verschiedene Atome des gleichen Elements zu unterscheiden. Als Beispiel wurde Acetat auf der Cu(110)-Oberfläche gewählt, das als Zwischenprodukt der katalytischen Essigsäurezersetzung an Kupferkatalysatoren diskutiert wird. Die 1s-Emissionslinie des Kohlenstoffs der Carboxygruppe zeigt eine um 3 eV höhere Bindungsenergie als die des Kohlenstoffs der Methylgruppe (siehe Abbildung 11). Dadurch ist es möglich, die Intensitätsmodulationen der Kohlenstoffatome getrennt zu bestimmen. In Abbildung 12 sind die Modulationen in der Emissionsrichtung senkrecht zur Oberfläche gezeigt. Der unterschiedliche Abstand der beiden Kohlenstoffatome zur Oberfläche führt zu deutlich unterschiedlichen Modulationen. Da die Streuung der Photoelektronen an den Kupferatomen des Substrats am stärksten ist, braucht zu Beginn der Bestimmung nur die Position von einem der Kohlenstoffatome des Acetats ermittelt zu werden. Dies führt zu einer Reduktion des Rechenaufwandes, weil man nicht alle Kombinationen der möglichen Positionen berechnen muß. Erst im letzten Schritt der Strukturparameterbestimmung werden alle Atome berücksichtigt. Dies führt zu der Struktur, die in Abbildung 13 gezeigt ist [18].

Zusammenfassung

Dieser Aufsatz sollte in einführender Weise zeigen, wie mit Hilfe der Photoelektronenbeugung die geometrische Struktur von Adsorbaten bestimmt werden kann. Aus der Vielzahl bekannter Strukturen wurden drei ausgewählt, die für ein Verständnis von Reaktionen in der heterogenen Katalyse wichtig sind, und bei denen gleichzeitig die Vorzüge der Methode deutlich werden. Durch Weiterentwicklung der Photoelektronenbeugung und Anwendung neuer Synchrotronstrahlungsquellen (sog. Wiggler und Undulatoren) wird man in der Zukunft zunehmend mehr Reaktionsmechanismen der heterogenen Katalyse verstehen.

Dank

Bedanken möchte ich mich bei Prof. A. M. Bradshaw, Prof. D. P. Woodruff und allen aus den Arbeitsgruppen in Berlin und Warwick, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mein Dank gilt auch dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF), dem britischen Science and Engineering Research Council (SERC) und der Europäischen Gemeinschaft

für die finanzielle Unterstützung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für mein Habilitationsstipendium.

Literatur

- [1] G. Ertl und J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, VCH, Weinheim, 1985, S. 201.
- [2] J. Haase, *Chem. unserer Zeit* 1992, 26, 219.
- [3] D. P. Woodruff und A. M. Bradshaw, *Rep. Prog. Phys.* 1994, 57, 1029.
- [4] A. M. Bradshaw und D. P. Woodruff, "Structure Determination of Molecular Adsorbates using Photoelectron Diffraction" in *Applications of Synchrotron Radiation: High Resolution Studies of Molecules and Molecular Adsorbates on Surfaces* (Hrsg.: W. Eberhardt), Springer, Berlin, 1995, S. 127.
- [5] V. Fritzsche, *J. Phys. Condens. Matter* 1990, 2, 9735.
- [6] H. Baumgärtel, *Chem. unserer Zeit* 1994, 28, 6.
- [7] M. Boudart, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1981, 23, 1.
- [8] G. Ertl, "Elementary steps in ammonia synthesis: The surface science approach" in *Catalytic Ammonia Synthesis* (Hrsg.: J. R. Jennings), Plenum Press, NY, 1991, S. 109.
- [9] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, M. C. Asensio und A. R. González-Elipe, *Phys. Rev. Lett.* 1993, 71, 581.
- [10] K.-M. Schindler, V. Fritzsche, M. C. Asensio, P. Gardner, D. E. Ricken, A. W. Robinson, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, J. C. Conesa und A. R. González-Elipe, *Phys. Rev.* 1992, B 46, 4836.
- [11] V. Fritzsche, K.-M. Schindler, P. Gardner, A. M. Bradshaw, M. C. Asensio und D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* 1992, 269/270, 35.
- [12] C. J. Hirschmugl, K.-M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, P. Hofmann, A. M. Bradshaw, R. Davies, N. A. Booth, D. P. Woodruff und V. Fritzsche, *Surf. Sci.*, im Druck.

[13] R. L. Burwell, *Acc. Chem. Res.* 1969, 2, 289.

[14] J. E. Demuth und D. E. Eastman, *Phys. Rev. Lett.* 1974, 32, 1123.

[15] S. Bao, P. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, C. Casado und M. C. Asensio, *Surf. Sci.* 1994, 307-309, 722.

[16] S. Bao, P. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, C. Casado und M. C. Asensio, *J. Phys. Condens. Matter* 1994, 6, L93.

[17] S. Bao, P. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, C. Casado und M. C. Asensio, *Surf. Sci.* 1995, 323, 19.

[18] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne und D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.* 1992, 69, 3169.



Karl-Michael Schindler, geb. 1958 in Oberkirch/Baden, studierte Chemie an der Universität Konstanz und promovierte 1988 an der FU Berlin bei Prof. Dr. H. Tributsch. Nach Forschungsarbeiten an der University of Western Ontario in London/Kanada und am Hahn-Meitner-Institut wechselte er 1990 in die Abteilung Oberflächenphysik am Fritz-Haber-Institut in Berlin.

Korrespondenzadresse:

Dr. K.-M. Schindler, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abt. Oberflächenphysik, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin; E-mail: Schindler@fhi-berlin.mpg.de

Experimental Demonstrations of Direct Adsorbate Site Identification Using Photoelectron Diffraction

K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche,* S. Bao,† S. Kulkarni,‡ and A. M. Bradshaw
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Dahlem), Germany

D. P. Woodruff

Department of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, United Kingdom

(Received 12 April 1993)

A recently proposed direct method has been applied to the analysis of experimental backscattering photoelectron diffraction data for the three adsorption systems Cu(110)-CO, Cu(111)-OCH₃, and Cu(111)-C₂H₂. The local adsorption sites are determined through the identification of the nearest-neighbor substrate atom directions which can be determined with an accuracy of $\pm 5^\circ$.

PACS numbers: 61.14.-x, 79.60.Dp, 82.65.My

Whereas backscattering photoelectron diffraction has already proved successful in the determination of adsorbate structures on surfaces [1-4], it still suffers—in common with low energy electron diffraction (LEED)—from an inefficient approach to data analysis. Specifically, structural determination proceeds by matching theoretical simulations for a series of trial structures to the experimental data. This contrasts with the direct methods offered by Fourier transforms in x-ray diffraction [5] and extended x-ray absorption fine structure analysis [6]. Even an approximate solution by a direct method in photoelectron diffraction could serve as a starting point for the “trial and error” method, thus greatly reducing the volume of structural parameter space to be explored. One possible approach is to regard a photoelectron diffraction angular distribution as a photoelectron hologram, which might then be inverted numerically to obtain a real space image of the local environment of the emitter [7-9]. In an alternative approach we have recently explored the possibility of using 180° backscattering to determine the directions of nearest-neighbor (nn) atoms in the substrate, and thus the adsorption site [10,11]. In this letter we demonstrate the efficacy of this approach as applied to real experimental data and discuss its advantages relative to holographic inversion.

Our new method relies on the high scattering factor for 180° backscattering at low photoelectron energies: If the detector is positioned such that a particular nn substrate atom is directly “behind” the emitting adsorbate atom, the resulting scanned energy diffraction spectrum will be dominated by a single oscillation due to this particular scattering path length difference. These directions can be identified by measuring scanned energy diffraction spectra at different emission angles and searching for the most prominent features in their Fourier transforms. The method does not require high energy or angular resolution and the scattering phase shifts can be neglected because in the first instance only the directions of the nn substrate atoms are of interest. A typical complete data set requires scanned energy spectra at several polar an-

gles in two or three crystal azimuths (typically 2000–3000 data points). By contrast, holographic reconstructions of adsorbates which are relatively free from artifacts have so far only been produced by using very much larger *simulated* data sets, e.g., complete 2π steradian holograms on a fine angular mesh at typically ten different photon energies.

The experimental data were taken with a system designed for scanned energy photoelectron diffraction [3,4] on the HE-TGM 1 monochromator [12] at the BESSY synchrotron radiation source. C 1s or O 1s diffraction spectra were measured at 10° intervals in several different azimuths for each adsorption system at a temperature of 120 K. The half angle of acceptance of the electrostatic energy analyzer was 9°. The overall energy resolution (spectrometer+monochromator) was typically ~ 2 and ~ 3 eV for the C 1s and O 1s lines, respectively. For both C and O the photoelectric kinetic energy range was 40–440 eV scanned in steps of 2 eV. A photoelectron diffraction spectrum at a single emission angle takes approximately 1 h under these conditions, so that a set of data required to characterize an adsorption system can be collected in about 2 d. The modulation functions χ were derived using a spline function background fitting routine, as described in an earlier paper [13]. Thus, $\chi(\Theta, \Phi, \mathbf{k}) = [I(\mathbf{k}) - I_0(\mathbf{k})]/I_0(\mathbf{k})$ where I and I_0 are the diffractive and nondiffractive intensities, respectively, of the photoelectron line and \mathbf{k} is the photoelectron momentum vector.

Figure 1 shows the Fourier-transformed C 1s diffraction spectra in the $[110]$ and $[001]$ azimuths for the adsorption system Cu(110)-(2×1)-CO. The Fourier transform is performed according to

$$u(\Theta, \Phi, r) = \left| \int dk \chi(\Theta, \Phi, k) e^{-ikr} \right|,$$

where Θ represents the polar angle (with respect to the surface normal), Φ the azimuthal angle, and r the apparent path length difference [11]. The data are displayed in the form of contour plots of $u^2(\Theta, r)$ for a

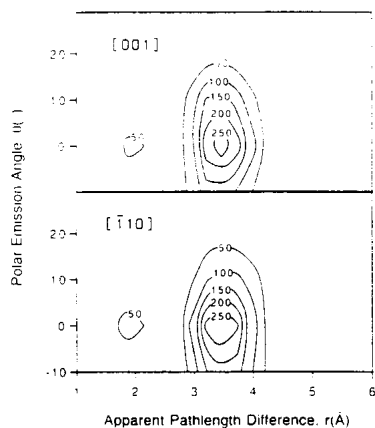


FIG. 1. Contour plots of the square of the Fourier transform amplitude from C 1s photoelectron diffraction spectra taken in the [001] and $[\bar{1}10]$ azimuths for the adsorption system Cu(110)-(2 \times 1)-CO.

particular azimuth. The scattering path difference is designated as "apparent" because its value is uncorrected for the effect of the scattering phase shift at the Cu atoms. Values of $u^2(\Theta, r)$ at angles between the 10° points were obtained by interpolation. Significant intensity is observed only around a polar angle of 0° (i.e., normal to the surface) indicating that there is only one nn copper atom directly behind the carbon atom. Figure 1 clearly shows that the CO molecules are adsorbed in atop sites. The intensity maximum occurs at an apparent scattering path length difference of ~ 3.5 Å. This value is 0.2 Å less than twice the Cu-C separation (which we assume is near 1.9 Å as on Cu(100) [14,15]) due to neglect of the scattering phase shift.

The system Cu(111)-OCH₃ provides an interesting second example because there is no information in the literature as to the adsorption site, although it is known that bonding occurs via the O atom and that the O-C axis is perpendicular to the surface [16,17]. (The surface methoxy species is formed by the deprotonation of methanol.) The results of the Fourier analysis for O 1s data sets in the $[\bar{1}10]$ azimuth and in the inequivalent $[1\bar{2}1]$ and $[2\bar{1}\bar{1}]$ azimuths are shown in Fig. 2. The strongest feature occurs at $\Theta \sim 40^\circ$ and $r \sim 3.8$ Å in the $[1\bar{2}1]$ azimuth and indicates clearly that a threefold hollow site is occupied (Fig. 2, inset). Moreover, the fact that the main feature is observed in the $[1\bar{2}1]$ azimuth (as opposed to the $[2\bar{1}\bar{1}]$ azimuth) shows that the so-called fcc hollow site is occupied and not the hcp hollow site. The latter has a Cu atom underneath in the second layer and the former a Cu atom underneath in the third layer. The polar angle at which the main feature occurs suggests that the O atom is approximately 1.3 Å above the first layer of Cu atoms. We can map the intensity of all

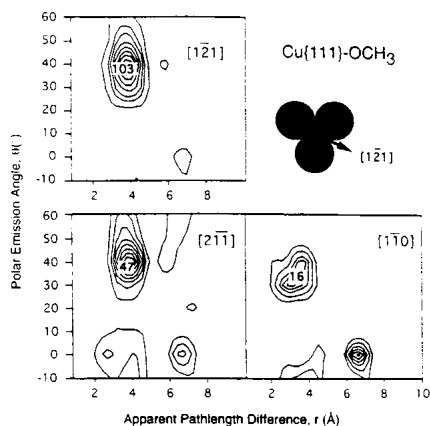


FIG. 2. Contour plots of the square of the Fourier transform amplitude from O 1s photoelectron diffraction spectra taken in the $[1\bar{2}1]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$, and $[\bar{1}10]$ azimuths for the adsorption system Cu(111)-OCH₃.

features in the Fourier plots at 3.8 Å by constructing a complete azimuthal map as a function of the polar and azimuthal angles. For this purpose additional data for $\Theta \geq 40^\circ$ in two further azimuths, $[3\bar{4}1]$ and $[4\bar{3}\bar{1}]$, have been used. Further, it is recalled that the 60° azimuthal range covered by the data represents a repeating unit in a full 360° plot due to the threefold symmetry axis perpendicular to the surface. The result is shown in Fig. 3 and demonstrates dramatically the threefold coordination. Full scale calculations confirm this geometry, although the angle of the nearest-neighbor substrate direction is a

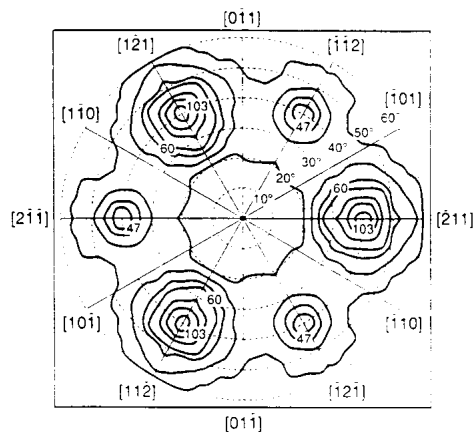


FIG. 3. 360° contour map of the square of the Fourier transform amplitude at $r = 3.8$ Å derived from Fig. 2 (as well as from additional data in the $[3\bar{4}1]$ and $[4\bar{3}\bar{1}]$ azimuths) for the adsorption system Cu(111)-OCH₃.

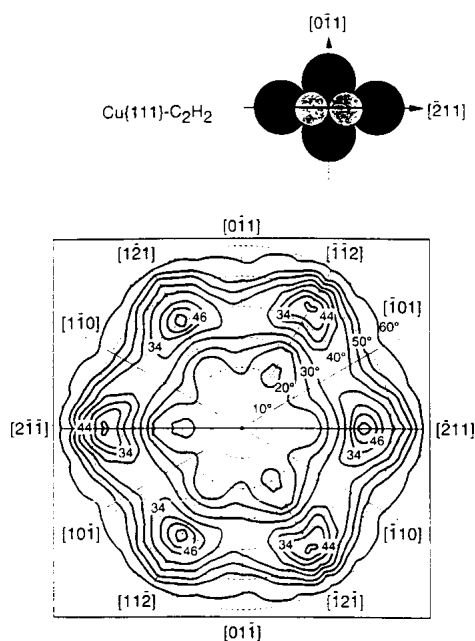


FIG. 4. 360° contour map of the square of the Fourier transform amplitude at $r = 4 \text{ \AA}$ from photoelectron diffraction spectra taken in the $[1\bar{2}1]$, $[2\bar{1}1]$, and $[\bar{1}10]$ azimuths for the adsorption system $\text{Cu}(111)\text{-C}_2\text{H}_2$.

few degrees larger. In general, the error bars are greater than those originally predicted [11]; one reason is that the E vector does not point along the collection direction as it did in the calculations. We discuss this and other sources of error in a forthcoming publication [18].

For the third example we have chosen the acetylene molecule (C_2H_2) adsorbed on the same $\text{Cu}(111)$ surface. In this case, however, the azimuthal contour map (Fig. 4) corresponding to the maxima in the Fourier plots at an apparent path length difference of 4 \AA has approximate sixfold symmetry. This indicates that *both* fcc and hcp hollow sites are occupied as shown in the inset to Fig. 4. The C-C axis is apparently parallel to the surface with a bond distance of 1.47 \AA given by the separation of the two neighboring threefold hollow sites. From the polar angle of the maxima we deduce that the C atoms are approximately 1.4 \AA above the outer layer of Cu atoms. The result is compatible with vibrational spectra from this adsorption system [19]. Further, the same bonding configuration was obtained with LEED for the similar system $\text{Ni}(111)\text{-(2}\times\text{2)-C}_2\text{H}_2$ [20]. As well as providing a dramatic contrast to the methoxy species, where only one type of threefold hollow site is occupied, this example also indicates the ability of the method to cope, at least to some extent, with the problem of multiple site occupation.

At this point we should make two further comments.

First, this method is exclusively concerned with identifying the nn backscatterers which correspond to the largest peaks in the Fourier transform maps. Weaker features can be associated with other scattering pathways but are not of consequence for adsorption site identification. As stated above, the trial and error procedure can then be applied to refine the structure but in a vastly decreased volume of parameter space. Second, although we use a Fourier transform with respect to wave number, there is a key difference between this method and that of holographic inversion. The latter is based on a two-dimensional Fourier transform from k_{\parallel} space (or angular space) into r space, whereas in the present method the search is performed directly in angular space. The large detector opening is used to suppress the contributions from scatterers which are at a greater distance from the search direction. In the experiments reported above the directions of the nearest-neighbor substrate atoms could be determined to within $\pm 5^\circ$. Thus, even the approximate location of the emitter obtained by simple triangulation from the nearest-neighbor direction has comparable precision to that offered by the most complete holographic inversion methods.

In summary, the Fourier mapping technique has been applied successfully to the problem of identification of nearest-neighbor backscatterers in adsorbate photoelectron diffraction. The method allows the direct determination of the adsorption site and approximate bond length which can then serve as the starting point for a more accurate structural determination using theoretical simulations within the framework of the trial and error approach. Finally, we note that as far as adsorbates are concerned this measure of success has not yet been accorded to photoelectron holography.

The authors are pleased to acknowledge financial support for this work from the German Federal Ministry of Research and Technology (BMFT) under Contract No. 05 5EBFXB 2, the British Science and Engineering Research Council, as well as from the SCIENCE and Large Scale Installation Programmes of the European Commission.

*Present address: Blackett Laboratory, Imperial College of Science and Technology, London SW7 2BZ, England.

†Permanent address: Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou (310029), People's Republic of China.

‡Permanent address: Department of Physics, University of Poona, Ganeshkhind, Pune-411 007, India.

[1] L. J. Terminello, X. S. Zhang, Z. Q. Huang, S. Kim, A. E. Schach von Wittenau, K. T. Leung, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **38**, 3879 (1988).

[2] A. E. Schach von Wittenau, Z. Hussain, L. Q. Wang, Z. Q. Huang, Z. G. Ji, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **45**, 13614 (1992).

[3] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V.

- Fritzsche, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne, and D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3196 (1992).
- [4] R. Dippel, K.-U. Weiss, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, M. C. Asensio, X. M. Xu, D. P. Woodruff, and A. R. González-Elipe, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 625 (1992).
- [5] R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep.* **10**, 105 (1989).
- [6] J. Stöhr, in *X-Ray Absorption: Principles, Applications and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, edited by D. C. Koningsberger and R. Prins (Wiley, New York, 1988), p. 443.
- [7] J. J. Barton, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1356 (1988).
- [8] S. Thevuthasan, R. X. Ynzunza, E. D. Tober, C. S. Fadley, A. P. Kaduwela, and M. A. Van Hove, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 595 (1993).
- [9] L. J. Terminello, J. J. Barton, and D. A. Lapiano-Smith, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 599 (1993).
- [10] R. Dippel, D. P. Woodruff, X.-M. Hu, M. C. Asensio, A. W. Robinson, K.-M. Schindler, K.-U. Weiss, P. Gardner, and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1543 (1992).
- [11] V. Fritzsche and D. P. Woodruff, *Phys. Rev. B* **46**, 16128 (1992).
- [12] E. Dietz, W. Braun, A. M. Bradshaw, and R. L. Johnson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **239**, 359 (1985).
- [13] K.-M. Schindler, V. Fritzsche, M. C. Asensio, P. Gardner, D. E. Ricken, A. W. Robinson, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, J. C. Conesa, and A. R. González-Elipe, *Phys. Rev. B* **46**, 4836 (1992).
- [14] S. Andersson and J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 363 (1979).
- [15] C. F. McConville, D. P. Woodruff, K. C. Prince, G. Paolucci, V. Cháb, M. Surman, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **166**, 221 (1986).
- [16] D. E. Ricken, J. Somers, A. Robinson, and A. M. Bradshaw, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **89**, 291 (1990).
- [17] A. V. de Carvalho, M. C. Asensio, and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **273**, 381 (1992).
- [18] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, and D. P. Woodruff (to be published).
- [19] B. J. Bandy, M. A. Chesters, M. E. Pemble, G. S. McDougall, and N. Sheppard, *Surf. Sci.* **139**, 87 (1984).
- [20] G. Cassalone, M. G. Cattania, F. Merati, and M. Simonetta, *Surf. Sci.* **120**, 181 (1982).

Spatial Probability Distribution of Adsorbate Atoms

Ph. Hofmann,* O. Schaff, and K.-M. Schindler

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

(Received 17 August 1995)

In order to access the dynamics of surface diffusion or of surface chemical reactions it is necessary to determine the spatial probability distributions of the adsorbed atoms or molecules rather than their average positions. Here we demonstrate how such a distribution can be determined from scanned-energy mode photoelectron diffraction data using the maximum entropy method. As a test case we have chosen the distribution of the carbon atom in the methoxy species adsorbed on Ni(111). Both simulated and experimental data are used.

PACS numbers: 61.14.-x, 68.35.Ja, 79.60.Dp, 82.65.My

Surface crystallographic techniques such as low energy electron diffraction (LEED), surface extended x-ray absorption fine structure (SEXAFS), or photoelectron diffraction usually determine the average positions of atoms or molecules adsorbed on a surface. The analysis procedures normally assume that only low amplitude (harmonic) vibrations occur. Clearly this rather simplified view is inadequate when the dynamics of surface diffusion and of surface reactions have to be addressed. Pendry and Heinz have therefore suggested that the concept of surface structure determination should be extended to include the spatial probability distributions $P(\mathbf{r})$ of the adsorbed atoms or molecules rather than just their average position [1,2]. In this Letter we demonstrate how such a distribution can be determined from scanned-energy mode photoelectron diffraction data using the maximum entropy method.

In scanned-energy mode photoelectron diffraction (PHD) the photoemission intensity from a core level of an atom within the adsorbate is measured in a defined direction as a function of photon, and thus photoelectron, energy. Modulations in this intensity of up to 40% can be observed due to the interference of the directly emitted part of the photoelectron wave field and the parts scattered at the substrate atoms. From the intensity $I(E)$ the so-called modulation function $\chi(E)$ is determined according to

$$\chi(E) = \frac{I(E) - I_0(E)}{I_0(E)}, \quad (1)$$

where $I_0(E)$ is the slowly varying part of $I(E)$ containing, for example, the energy dependence of the photoemission cross section and the monochromator flux. The modulation function $\chi(E)$ provides information about the local bonding geometry around the emitting atom [3]. In order to enlarge the data set modulation functions are normally determined for several different emission directions. In the remainder of this paper we use the symbols $I(\mathbf{k})$ and $\chi(\mathbf{k})$ for a set of $I(E)$ and $\chi(E)$ distributions taken in different emission directions. The structure is usually determined by comparing the $\chi(\mathbf{k})$ with multiple-scattering spherical-wave calculations for a model system which is

then modified until good agreement is achieved (quantified in terms of a suitably defined R factor) [4]. The most important parameter is the position of the emitter atom on which all scattering pathways depend. PHD is therefore a suitable technique for determining the spatial probability distribution $P(\mathbf{r})$ of the emitter.

The core level intensity measured at the detector is the (incoherent) sum over very many emitter atoms which are distributed at any single time according to the desired $P(\mathbf{r})$. In principle, $P(\mathbf{r})$ could be extracted from the experimental data by calculating the intensity $I_{\text{th}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ for the emitter atom at any position \mathbf{r} above the surface, integrating over these intensities weighted with a test distribution $P_{\text{trial}}(\mathbf{r})$, according to

$$I_{\text{th}}(\mathbf{k}) = \int P_{\text{trial}}(\mathbf{r}) I_{\text{th}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d^3\mathbf{r}, \quad (2)$$

normalizing the resulting intensity to give a theoretical modulation function $\chi_{\text{th}}(\mathbf{k})$ and comparing it to the experimental data. $P_{\text{trial}}(\mathbf{r})$ could then be varied in an iterative fashion until the best agreement between theory and experiment is achieved. An important prerequisite would be that the local substrate geometry around the emitter is precisely known, so that only the influence of $P_{\text{trial}}(\mathbf{r})$ on the level of agreement between experiment and theory has to be considered.

The left-hand side of Fig. 1 shows the adsorption geometry of the methoxy species on Ni(111). Both the adsorption site and the local relaxations of the surface atoms were determined by PHD data taken from the oxygen 1s core level [5]: The molecular fragment is adsorbed with the oxygen atom in an "fcc" threefold symmetric hollow site 1.16(5) Å above the first Ni layer. Furthermore, the vibrational mean square deviation from the equilibrium position of the oxygen atom both parallel and perpendicular to the surface have been determined assuming a Gaussian probability distribution [6]. The vibrational amplitude is, as expected for a high coordination adsorption site, small and isotropic (the mean square deviation from equilibrium position is 3×10^{-3} Å²). More details on the relaxation of the underlying nickel atoms can be

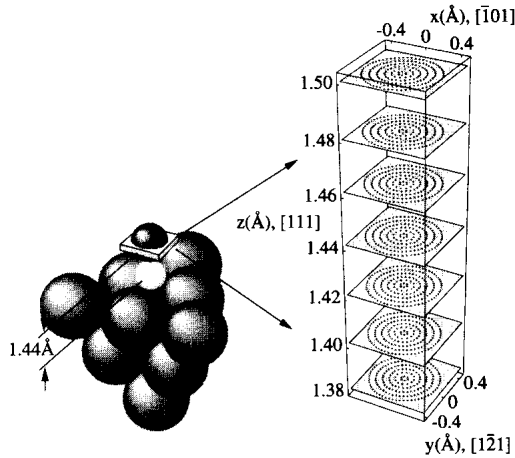


FIG. 1. The geometric structure of the surface methoxy species on Ni(111) after Ref. [5]; substrate relaxations are not included. On the right-hand side the positions are shown at which C 1s PHD simulations were performed. The diagram is expanded by a factor of 40 in the z direction with respect to the left-hand diagram. The z axis gives the height of the carbon atom above the oxygen atom.

found in Ref. [5]. The carbon atom represents an ideal candidate for determining its spatial probability distribution since the only parameter which has to be determined by the C 1s PHD data is the carbon atom position; all other parameters have already been fixed by the oxygen data. Using a data set of seven C 1s modulation functions measured in different emission directions Schaff *et al.* have found the carbon-oxygen bond length to be 1.44(5) Å with the O-C axis perpendicular to the surface resulting in an R factor of 0.15 [5]. The vibration of the carbon atom is highly anisotropic, which is presumably due to its lower coordination. Assuming a Gaussian distribution the mean-square deviations from the equilibrium

position for vibrations perpendicular and parallel to the surface were found to be 2×10^{-3} and 1×10^{-2} Å², respectively. The combined R factor of 0.15 for seven different emission directions implies remarkably good agreement between theory and experiment, which in turn stresses the reliability of the structure determination. Therefore, it is justified to restrict the search to the space in the vicinity of the carbon atom position found in Ref. [5]. The continuous spatial probability distribution $P(\mathbf{r})$ is represented by discrete P_i according to $P_i = P(\mathbf{r}_i)$. A suitable grid for the \mathbf{r}_i 's turns out to be of cylindrical shape with seven planes parallel to the surface, each with 186 positions. This grid is shown on the right-hand side of Fig. 1 and has been expanded in the z direction by a factor of 40 in order to make all points visible. The separation of the grid points has been chosen such that the modulation functions do not change appreciably on going from one point to the next. Note that the technique is less sensitive to a motion of the adsorbate parallel to the surface [4], hence the lower point density. For all of these 1302 positions the C 1s photoemission intensities were calculated and combined according to the discrete form of Eq. (2):

$$I_{\text{th}}(\mathbf{k}) = \sum_i P_i I_{\text{th},i}(\mathbf{k}). \quad (2')$$

Taking into account the C_{3v} symmetry of the adsorption complex and the C_s symmetry of the experiment leads to $1302/(3/2) = 217$ parameters P_i for fitting this $I_{\text{th}}(\mathbf{k})$ to the photoelectron diffraction data. However, this still represents an ill-posed problem, so that simple least squares fitting leads to unreasonable, discontinuous spatial probability distributions.

We have therefore adopted a probabilistic approach which allows us to incorporate prior knowledge about the form of the solution [7]. We seek the most likely distribution $\{P_i\}$ given the experimental data and all our prior knowledge K about the solution. From Bayes' theorem it can be derived that

$$\text{prob}\{\{P_i\} | \chi(\mathbf{k}), K\} \sim \text{prob}[\chi(\mathbf{k}) | \{P_i\}, K] \times \text{prob}\{\{P_i\} | K\}. \quad (3)$$

The term on the left is the probability of the distribution $\{P_i\}$ given the experimental modulation function(s) $\chi(\mathbf{k})$ and our prior knowledge about the solution. Our aim is to find $\{P_i\}$ such that it maximizes this *posterior* probability. In the absence of any experimental data the posterior probability would be equal to the *prior* probability $\text{prob}\{\{P_i\} | K\}$. The experiment modifies this prior state of knowledge by the so-called *likelihood function* $\text{prob}[\chi(\mathbf{k}) | \{P_i\}, K]$, i.e., the probability of measuring $\chi(\mathbf{k})$ if $\{P_i\}$ was the true probability distribution of the carbon atom. Assuming independent data points, which are subject to additive Gaussian noise only, the likelihood function is proportional to $\exp(-\chi^2/2)$ where χ^2 is the

usual sum of squared misfit residuals [8]. In PHD the agreement between theory and experiment is usually not expressed as χ^2 but in the form of an R factor. In the vicinity of good agreement, however, the two are proportional [4]. The likelihood function can therefore be expressed using the R factor

$$\text{prob}[\chi(\mathbf{k}) | \{P_i\}, K] \sim \exp(-R). \quad (4)$$

Since the spatial probability distribution of the carbon atom is positive and additive, a reasonable assumption for the prior probability is [7,9,10]

$$\text{prob}\{\{P_i\} | K\} \sim \exp(\alpha S), \quad (5)$$

with the scaling parameter α and the generalized Shannon Jaynes information theory entropy S for $i = 1, \dots, N$ cells:

$$S = \sum_i P_i - M_i - P_i \ln(P_i/M_i), \quad (6)$$

where $\{M_i\}$ is the model for which S becomes zero, i.e., attains its maximum value. In the absence of experimental data $P_i = M_i$ maximizes the prior probability and thus the posterior probability. Hence, M_i is often named default model.

The posterior probability becomes proportional to

$$\exp(-R + \alpha S). \quad (7)$$

The task of maximizing the posterior probability is now reduced to minimizing $R - \alpha S$. Clearly the choice of α determines the relative importance of the prior knowledge and the experimental data. There are several concepts to determine α , such as historic and classic maximum entropy. However, several of the underlying assumptions may not be valid in our case, such as a well-defined χ^2 , independence of neighboring data points, or exact fit of the experiment by the simulation. Therefore, we have adopted a concept where a large starting value of α is chosen, the posterior probability is maximized, α is decreased, and the procedure repeated for a large range of α . This enables us to observe the behavior of R , S , and the spatial probability distribution as a function of α . We have tested two different starting models $\{M_i\}$ for calculating $\{P_i\}$. The first was the anisotropic Gaussian distribution of the carbon atom giving the best R factor in Ref. [5], the second a uniform distribution over all positions in the cylinder. The choice of the starting model had only minor influence on the resulting $\{P_i\}$ so that in all examples given here the uniform distribution was taken as starting model.

We have calculated the probability distribution of the carbon atom for three sets of C 1s PHD data each with seven modulation functions taken in normal emission in the $\langle 110 \rangle$ azimuth as well as in 10° and 20° off-normal emission in the $\langle 110 \rangle$ and both $\langle 112 \rangle$ azimuths. Two of the data sets are simulated and superimposed with artificial noise; the other consists of the measured modulation functions used also in Ref. [5]. The simulated data sets represent a carbon atom fixed at 1.44 \AA above the oxygen atom without any vibrations and a carbon atom at the same height with a Gaussian probability distribution and mean square deviations from the equilibrium position of 5×10^{-4} and $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^2$ perpendicular and parallel to the surface, respectively.

Figure 2 shows the R factor and $-S$ as a function of α for the measured data set as input where $R - \alpha S$ is minimized for each α . The calculated input data sets show the same type of behavior. For large values of α the entropy is zero and the $\{P_i\}$ is equal to the starting model

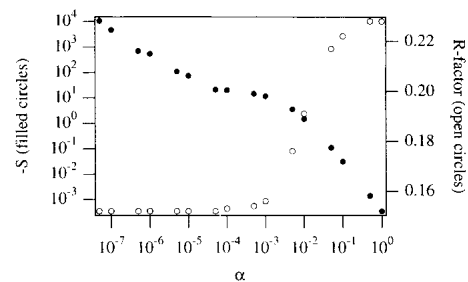


FIG. 2. The R factor (open circles) and $-S$ (filled circles) as a function of α , where $R - \alpha S$ is minimized for each α taking the experimental data as input.

$\{M_i\}$. With decreasing α , R also decreases at first and then remains constant. Three regions of behavior for S can be distinguished: first a strong decrease, then a region where it is almost constant, and finally another strong decrease. The corresponding distributions $\{P_i\}$ are very similar to $\{M_i\}$ in the first region and more and more discontinuous and then unphysical in the third. For the α values where the entropy is almost constant the distributions are very similar to each other and smooth (with the exception of the point-emitter case, of course). Here replacing a smaller α by a larger α results only in a smearing out of the details of the distribution but does not change the general shape. In historic maximum entropy the stop criterion for the decrease of α is that χ^2 drops below the number of data. Here we do not have a clear criterion concerning which value of α to choose since it is not clear at which R factor we may regard the resulting $\{P_i\}$ as "true." However, it is reasonable to assume that the true solution lies in the range of α where the entropy is constant and the R factor close to its minimum value because a further reduction of α results only in a smaller S due to "overfitting" but not necessarily in a lower R factor.

Figure 3 shows the resulting probability distributions for all three data sets with α values such that S is in the constant region. The two distributions determined from the simulated data show the expected form: The first corresponds to a point emitter 1.44 \AA above the oxygen atom, the other to an anisotropic Gaussian distribution with approximately the same parameters as in the input data. $\{P_i\}$ for the experimental data shows an umbrellalike shape with a small azimuthal anisotropy indicating that the residence probability of the carbon atom is higher towards the bridge sites than towards the atop sites. Note that the R factor for the final distribution is only marginally smaller than the value found by Schaff *et al.* [5]. It should be remembered, however, that we are seeking the maximum of the posterior probability rather than the smallest possible R factor. Indeed the spatial probability distribution is exactly that which might be expected. It should reflect the superposition of all the vibrational modes of the molecule on the surface. If we neglect the hydrogen atoms, the

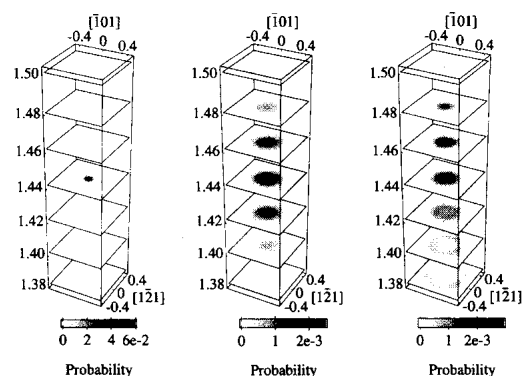


FIG. 3. Final probability distributions interpolated on a fine mesh for the three systems: left-hand side: simulated data with superimposed noise for a point emitter 1.44 Å above the oxygen atom; center: simulated data with superimposed noise for an emitter with an anisotropic Gaussian distribution; right-hand side: experimental data for the methoxy species on Ni(111).

most important high amplitude contributions will come from the hindered rotations and translations [11]. The probability distribution of the carbon atom should be particularly strongly influenced by the hindered rotation, i.e., the dynamic tilt of the C-O axis, upon which the much higher frequency C-O stretch vibration is superimposed. Furthermore, the direction of the observed anisotropy is also consistent with intuition. A higher potential barrier for a tilt of the C-O axis is expected towards the atop sites than towards the bridge sites. Note that the contours of highest probability in each plane do not follow the half sphere centered on the oxygen atom which might be expected from a rigid O-C bond. This is probably due to the vibration of the oxygen atom itself. While its in-plane motion is strongly confined by the threefold coordination, the amplitude of the oxygen-metal stretch vibration might still be considerable. Together with the bending mode it could lead to the deviation from the spherical shape.

In summary, we have demonstrated that it is possible to determine the spatial probability distribution of adsorbed atoms from PHD data using the maximum entropy method. Because of the approximation (4) in our approach, no error bars for the reconstruction can be given at present. An extension to classic maximum entropy where the parameter α is also determined in a probabilistic fashion from the data would require a rigorous statistical treatment of the experimental data avoiding the normalization (1). Furthermore, the theory would have to describe perfectly the measurements, a requirement which is not fulfilled in electron scattering experiments such as PHD or, indeed, LEED. However, the application of these concepts considerably broadens the scope of surface structure analysis. It should even be possible to include small

surface relaxations which might be treated within the linear PHD framework [12]. While the computational effort at present strongly limits the size of the grid, future calculation could determine the probability distribution in a whole surface unit cell. This would open the possibility to study surface diffusion: The tail of the distribution into equivalent adsorption sites gives a measure of the probability that the adsorbate will migrate into these sites. A direct access to chemical reactions might not be possible because of the long data collection time. However, observing the change in the probability distribution of the reactant(s) as the temperature is increased might still give a hint as to the reaction mechanism.

The authors are pleased to acknowledge stimulating discussions with A.M. Bradshaw, V. Fritzsche, D.P. Woodruff, W. von der Linden, and V. Dose. We also thank V. Fritzsche for the possibility of using his simulation program and C. Hirschmugl for proofreading. K.M.S. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft for a Habilitationsstipendium. This work has been supported by the German Federal Minister for Education, Science, Research and Technology (BMBF) under Contract No. 05 625EBA 6 and the Deutsche Forschungsgemeinschaft through the Sonderforschungsbereich No. 290.

*Present address: Department of Physics and Astronomy, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996-1200 and Solid State Division, Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831-6057.

- [1] J. B. Pendry and K. Heinz, *Surf. Sci.* **230**, 137 (1990).
- [2] J. B. Pendry, *Catal. Lett.* **9**, 189 (1991).
- [3] D. P. Woodruff and A. M. Bradshaw, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 1029 (1994).
- [4] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, D. E. Ricken, A. M. Bradshaw, and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **304**, 74 (1994).
- [5] O. Schaff, G. Hess, V. Fritzsche, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, Ph. Hofmann, A. M. Bradshaw, R. Davis, and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **331-333**, 201 (1995).
- [6] V. Fritzsche, K.-M. Schindler, P. Gardner, A. M. Bradshaw, M. C. Asensio, and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **269-270**, 35 (1992).
- [7] J. Skilling, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, edited by J. Skilling (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1988).
- [8] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [9] J. E. Gubernatis, M. Jarrell, R. N. Silver, and D. S. Sivia, *Phys. Rev. B* **44**, 6011 (1991).
- [10] W. von der Linden, M. Donath, and V. Dose, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 899 (1993).
- [11] N. V. Richardson and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **88**, 255 (1979).
- [12] V. Fritzsche and J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* **48**, 9054 (1993).

Energy scan photoelectron diffraction: an integrated method for adsorbate structure determinations

Karl-Michael Schindler

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany

Received: 24 July 1996/Accepted: 20 August 1996

Abstract. In order to determine the structure of adsorbates on surfaces an integrated multi-step approach has been developed for the analysis of energy scan photoelectron diffraction data. The first step of the method gives an approximate three-dimensional image of the dominant nearest neighbour scatterers surrounding an emitter atom. In a second step this approximate structure is further refined using multiple scattering cluster calculations. Finally, a very recently developed procedure is employed in which the dynamics/displacements of the emitter atom are examined utilising the Maximum Entropy Method. The application of this integrated method is illustrated with examples of molecular adsorbates.

Over the last decade photoelectron diffraction (PED) has evolved into a well established tool for adsorbate structure determination. This is due to advances in both data recording and analysis. At present, the methodologies for the extraction of structural information from PED data are of two distinct types. The first involves a one step procedure to transform the data into a real space image of the local structure of the surface around the emitter. Most of the mathematical techniques developed for this purpose are fast enough to take into account large datasets and a correspondingly large image space. However, their disadvantage is that fairly crude assumptions have to be made in the underlying theory and consequently, the images obtained are often distorted. The second methodology involves the use of sophisticated multiple scattering calculations that treat the scattering processes with a high degree of accuracy. Results are reliable, but they require a full calculation for each possible adsorbate structure. Consequently, structure determinations using such calculations can only be performed in a very time consuming trial and error approach. This makes it impossible to investigate all possible structures. Even testing only the structures within the limits of "reasonable" bond lengths, bond angles and dihedral angles in such a trial and error

approach would take a prohibitively long period of time. In order to improve the efficiency in the search for the correct structure an integrated approach is required which combines the advantages of the methods mentioned above. For further details about the determination of surface structure using photoelectron diffraction the reader is pointed to recent reviews [1–5].

In this article a multi-step integrated method will be presented. The first step involves inverting the experimental diffraction patterns with the so-called projection method. A three-dimensional image of the strongest scatterer atoms in the vicinity of the emitter atom is obtained. From this image the structure of a corresponding cluster is deduced, which is further refined in an iterative procedure based upon multiple scattering cluster calculations.

The displacement of an atom in the adlayer from its average position is due to either static or dynamic disorder. Dynamic disorder is strongly related to low energy vibrations, which in the case of adsorbates are mostly hindered rotations and translations. These types of vibrations are of major importance for processes such as surface diffusion and surface reactions. Since it is often very difficult to examine such vibrations with vibrational spectroscopy, the determination of the probability distribution with quantitative structural methods provides valuable information.

In order to investigate the displacements/dynamics of the emitter atom the addition of a third step is suggested. The structural model is extended such that the constraint of a Gaussian shape of the probability distribution is lifted. The Maximum Entropy Method is utilised to rule out physically unreasonable distributions.

1 Photoelectron diffraction

A photoelectron emitted from a core level of an atom in a solid exhibits diffraction effects as a result of the coherent interference between the directly emitted photoelectron wave field and components of this same wavefield elastically scattered by surrounding atoms. The

606

interference of these components is controlled by two types of parameters. The internal parameters are the distance and directions of neighbouring atoms, which are the aim of the investigation. The external parameter is the momentum vector of the photoelectron. For convenience, it is given in terms of kinetic energy and emission direction. The photoelectron intensity modulations as a function of the kinetic energy are called photoelectron diffraction spectra. They carry the information about the local arrangement of scatterer atoms around the emitter. A typical experimental dataset is a series of such spectra in 10–30 emission directions.

Photoelectron diffraction has two advantages over competing methods. Firstly, it is element specific which allows the local surface environment to be examined from different perspectives. The second advantage is the local character of the scattering processes. Therefore, no long range order is needed in the adlayer in order to determine its structure.

2 The projection method

For the one step inversion of the modulation functions into a real space image, we have chosen the so-called projection method [6, 7]. It has been applied to over 20 systems successfully, some of which are described in Refs. 1, 2 and 5. Its advantage over similar methods is that scattering phase shifts are accounted for properly and consequently the atomic positions found are within 0.1–0.2 Å of their actual positions. The method exploits the particularly strong 180° back scattering of electrons at low kinetic energies demonstrated as early as 1978 [8, 9]. This leads to distinct emission directions with large intensity modulations of single long periodicity. These directions correspond to a collinear arrangement of a scatterer atom, the emitter atom and the electron analyser.

A one step procedure has been developed, which identifies such emission directions by the mathematical projection of the experimental modulation functions onto a basis of theoretical modulation functions according to:

$$c(\mathbf{r}) = \int_k Z_{\text{expt}}(k) \times Z_{\text{theo}}(k, \mathbf{r}) dk$$

where c is the projection coefficient, \mathbf{r} the position of a scattering atom, Z_{expt} and Z_{theo} the experimental and theoretical modulation functions and k the wave number of the outgoing photoelectron wave in the direction of the analyser. Each of the theoretical modulation functions corresponds to a single scattering process with the scatterer atom located on a 3D grid at position \mathbf{r} . The coefficients of several emission directions are combined according to:

$$C(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n e^{i\phi_i(\mathbf{r})} \times r$$

The coefficient $C(\mathbf{r})$ is high, if the two modulation functions are in phase and have strong modulations. High coefficients in turn identify the positions of scatterer atoms. Step 1 in Fig. 1 illustrates this procedure.

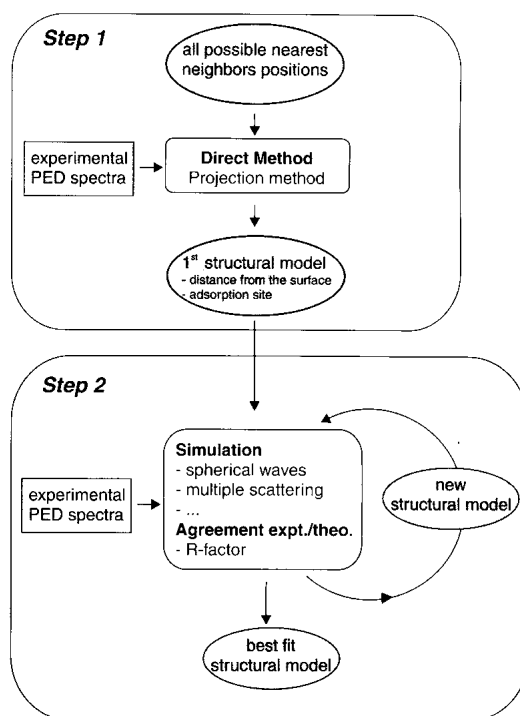


Fig. 1. Flow diagram for the integrated method. In the first step the experimental PED spectra are inverted with the projection method into an approximate real space image of the adsorption site. From this picture a first structural model is deduced which is further refined in step 2 of the method. In the second step structural models are tested by comparing the experimental PED spectra with theoretical ones from multiple scattering cluster calculations. The test is performed iteratively until best agreement is achieved. Strategies for the selection of new structural models are discussed in the text

The three examples chosen represent different types of structures. Ni(111)-ethene is a system with one adsorption site of low symmetry, Ni(111)-ethyne is a system with a mixture of two adsorption sites of high symmetry and Ni(111)-methoxy has only one adsorption site of high symmetry. Images of the projection coefficients $C(\mathbf{r})$ of the three systems are shown in Figs. 2–4. They show 2D cuts through the 3D image obtained. In the two hydrocarbon systems the carbon 1s emission line was used to determine the adsorption sites of the molecules. For Ni(111)-methoxy the oxygen 1s line was used.

The top parts (a) of Figs. 2–4 show cuts perpendicular to the surface and thus correspond to side views. In the case of ethene (Fig. 2) the position of the dark feature indicates that the adsorption site is close to atop and that the Ni–C distance is ~ 2 Å. For ethyne (Fig. 3) the dark features ~ 1.4 Å below the emitter are laterally shifted relative to the emitter position. The image of methoxy (Fig. 4) shows only one laterally shifted feature.

The bottom parts (b) of Figs. 2–4 show cuts parallel to the surface 1.94 Å, 1.37 Å and 1.35 Å below the emitter

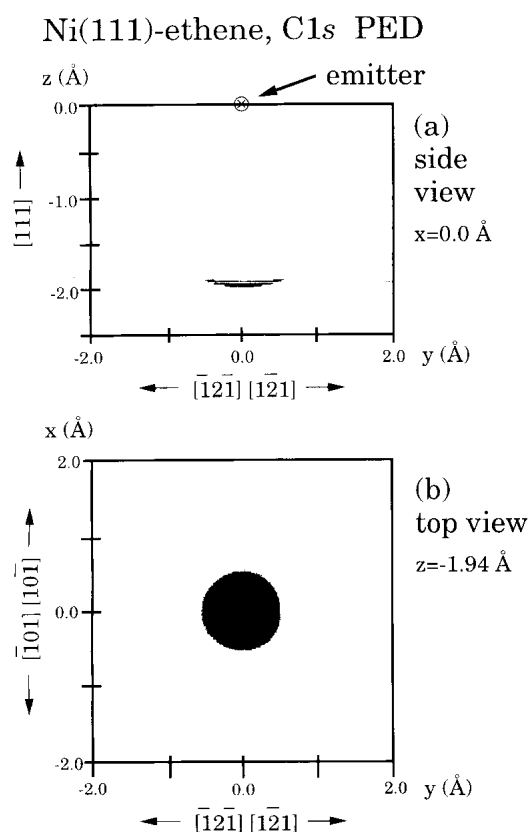


Fig. 2. 2D maps of the coefficients of the one step projection method using C 1s PED spectra show that in the Ni(111)-ethene system the underlying nickel atoms must be close to directly under the carbon atoms at a distance of about 2 Å

atom, respectively. These cuts correspond to top views. In the case of ethene (Fig. 2) the round dark structure confirms the above adsorption site. The subsequent structure refinement with scattering simulations shows that the image consists of the superposition of 6 symmetry equivalent sites. The actual positions of the carbon atoms are shifted ~ 0.4 Å from atop sites to bridge sites. For ethyne (Fig. 3) a pattern of six structures is obtained. This pattern is due to the superposition of two adsorption sites, namely the two threefold hollow sites. For further details the reader is referred to Refs. 10–12. The threefold pattern for Ni(111)-methoxy (Fig. 4) clearly indicates the threefold fcc hollow adsorption site. The hcp threefold hollow site can simply be excluded since the orientation of the crystal is known [13].

3 Multiple scattering simulations and linear PhD

The approximate structures obtained with the projection method need to be further refined with the help of multiple

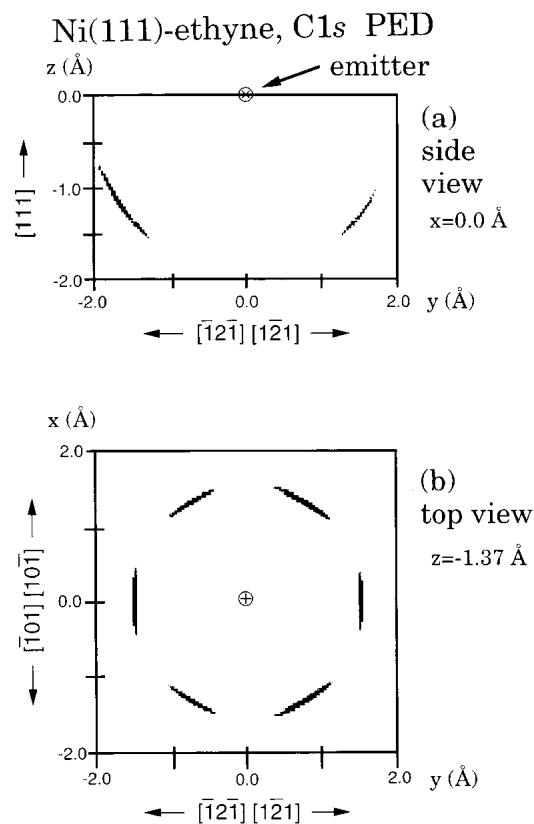


Fig. 3. 2D maps of the coefficients of the one step projection method using C 1s PED spectra show that in the Ni(111)-ethyne system a mixture of the two threefold hollow sites is occupied with the carbon atoms 1.37 Å above the top nickel layer

scattering cluster calculations. Firstly, the image obtained has to be extended into a cluster more representative of the surface. If additional information from other techniques is available, it is included at this point. Common examples are superstructures as observed with LEED.

In order to obtain the highest possible reliability for the final structure our multiple scattering cluster calculations take into account the spherical shape of electron wave fronts, the finite angle of acceptance and energy resolution of the experiment and the mean square displacements of scatterer atoms. Photoelectron diffraction is very sensitive towards the position of the emitter atom and displacements from its average position. Therefore, its displacements are taken into account with an anisotropic 3D Gaussian distribution ([14] and references therein).

Having performed such a theoretical calculation for a given structure the resulting modulation functions are compared with experiment. For simple systems it is possible to judge the agreement of the two curves visually, but

608

a quantitative measure is required in more complex systems and when using automated search routines. We use a so-called reliability factor which is normalised such that a value of 0 corresponds to complete agreement of the two curves, a value of 1 to no correlation and a value of 2 to anticorrelation [15].

The refinement of the structure is performed by testing iteratively new structures until no further improvement in the agreement between theoretical and experimental curves can be achieved. This is step 2 of the integrated method as illustrated in Fig. 1. There are two strategies for the selection of new structures. The first is a simple grid search in the multidimensional parameter space of the structure. However, in the vicinity of the correct structure iterative optimisation schemes, which use the r-factor gradient, are more efficient. With the grid search and the gradient techniques several parameters can simultaneously be adjusted using several emission directions.

In both strategies the modulation functions for a large number of structures have to be calculated. The comput-

ing time for this task can drastically be reduced by using the framework of Linear PhD. In this technique one full scale calculation is performed for a reference structure and small geometric deviations from this structure can be treated on a perturbational level with only small computational effort [16].

The structures of the three example systems Ni(111)-ethene, Ni(111)-ethyne and Ni(111)-methoxy were refined according to the procedure described above. For Ni(111)-ethene the structural parameters included in the optimisation were the Ni-C distance, the C-C distance in the molecule and the distance between the first and the second Ni-layers. The resulting structure is shown in Fig. 5. The carbon-carbon distance (1.60 Å) is significantly longer than in the gas phase molecule (1.34 Å) and the distance (2.18 Å) between the first nickel layer and the second is larger than the bulk value of 2.03 Å. This is an impressive example of how adsorption leads to structural changes in both the molecule and the metal surface.

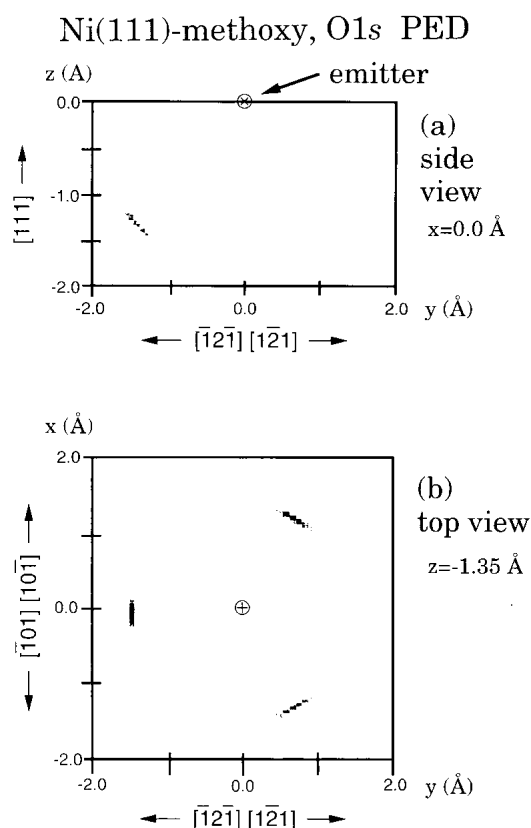


Fig. 4. 2D maps of the coefficients of the one step projection method using O 1s PED spectra show that in the Ni(111)-methoxy system the methoxy adsorbs through its oxygen at the fcc threefold hollow site with the oxygen atom 1.35 Å above the top nickel layer.

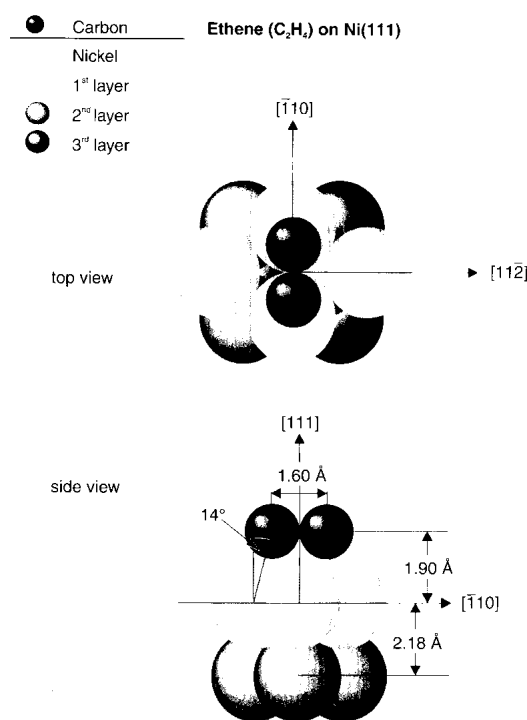


Fig. 5. The structure of Ni(111)-ethene as obtained from the refinement by comparing simulated C 1s PED intensity modulations with the experiment. The molecule bridges two nickel atoms. The carbon-carbon distance is significantly elongated. Furthermore, the distance between the first and the second nickel layer is expanded compared to the bulk distance.

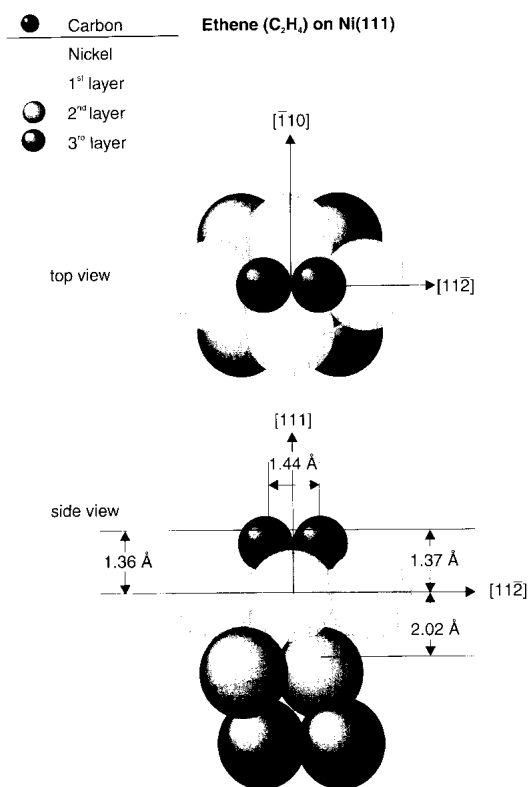


Fig. 6. The structure of Ni(111)-ethyne as obtained from the refinement by comparing simulated C 1s PED intensity modulations with the experiment. The two carbon atoms are located over two neighbouring threefold hollow sites. As in Ni(111)-ethene the carbon-carbon distance is elongated. The distance between the first and the second nickel layer is as in the bulk.

The adsorption site of ethyne, as shown in Fig. 6, is completely different with the two carbon atoms in two adjacent threefold hollow sites. Again the C-C distance is longer than in the gas phase molecule, whereas the first to second nickel layer distance is as in the bulk. The structure is very similar to the one on the Cu(111) surface, which also exhibited a long C-C distance [17]. Ab initio cluster calculations revealed a subtle energy balance between bonding to the surface, lengthening of the C-C bond and upwards bending of the hydrogens [18]. Theoretically, it would be possible to include the hydrogen atoms in the scattering simulations and to extract information about their positions. However, due to the small scattering factor very large error bars are expected. Furthermore, a more accurate description of the potential at the surface will possibly be required. Therefore, scattering at hydrogen atoms is completely neglected in the scattering calculations and no conclusion about their position can be drawn.

The dehydrogenation of ethene to ethyne and hydrogen on the Ni(111) surface is a well documented reaction.

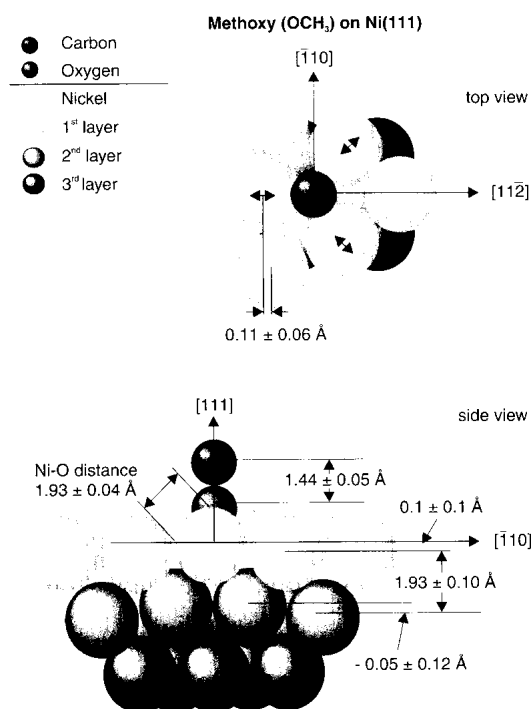


Fig. 7. The structure of Ni(111)-methoxy as obtained from the refinement by comparing simulated intensity modulations with the experiment. The oxygen atom is located over the fcc threefold hollow site. This was found by the analysis of the O 1s PED spectra. The carbon atom is located directly above the oxygen atom. Its position has been determined by the analysis of the C 1s PED spectra.

With the determination of the structures of the initial surface species and the reaction product possible reaction pathways can now be suggested with more confidence [11, 12].

The structure of Ni(111)-methoxy was determined by exploiting the elemental specificity of photoelectron diffraction; the adsorption site was determined using the oxygen 1s emission line, the position of the carbon atom was determined using the carbon 1s emission line. The resulting structure is displayed in Fig. 7. The fragment adsorbs in the fcc threefold hollow site. The O-C axis is perpendicular to the surface, which was a highly discussed topic [13]. Scattering at hydrogen atoms has been neglected. A remarkable aspect of the structure is the anisotropy of the mean square displacements of the carbon atom from its equilibrium position. The displacements perpendicular and parallel to the surface were found to be $2 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ and $10 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$, respectively. In the next section it is shown how this displacement is investigated in terms of a probability distribution of the carbon atom.

610

4 Probability distribution of an emitter atom

In the iterative structure refinement described above the displacement of the emitter atom from its average position is assumed to be of a three dimensional Gaussian shape with one axis perpendicular to the surface and the other two parallel to the surface. However, it is desirable to lift the constraints imposed by this model and use a superposition of modulation functions from multiple scattering cluster calculations for a 3D grid of emitter positions according to:

$$I(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^n P(\mathbf{r}_i) I(\mathbf{k}, \mathbf{r}_i)$$

with I the photoemission intensity, \mathbf{k} the wave vector of the photoelectron, \mathbf{r}_i the i th emitter position in the 3D grid and $P(\mathbf{r}_i)$ the probability of the emitter at position \mathbf{r}_i . Using the mean square displacements of the emitter obtained from the previous analysis an appropriate grid can easily be deduced. However, simply fitting the $P(\mathbf{r}_i)$ of this superposition leads to probability distributions with unreasonable spiky structures. Also, several distributions are found with equally good agreement between theory and experiment. This is indicative of a weakly conditioned system of equations. Clearly, additional constraints are required. For a positive additive distribution such constraints can be deduced from Maximum Entropy Theory in terms of the Shannon Jaynes entropy of the probability distribution [19]:

$$S(P(\mathbf{r}_i), M(\mathbf{r}_i)) = \sum_{i=1}^n P(\mathbf{r}_i) - M(\mathbf{r}_i) \ln \left(\frac{P(\mathbf{r}_i)}{M(\mathbf{r}_i)} \right)$$

with S the Shannon-Jaynes entropy of the probability distribution, \mathbf{r}_i the i th emitter position in the 3D grid, $P(\mathbf{r}_i)$ the probability of the emitter at position \mathbf{r}_i and $M(\mathbf{r}_i)$ the so-called prior probability distribution of the emitter at position \mathbf{r}_i .

In brief, the application of this formalism leads to a procedure, which seeks to optimise balance between the agreement of theory and experiment on one side (expressed through the reliability factor R) and the Shannon Jaynes entropy S of the probability distribution on the other side. The most likely probability distribution is now found by minimising $R - \alpha S$, where α is the factor of balance.

The first example for such an investigation is the Ni(111)-methoxy adsorbate system [20]. Two prior probability distributions $M(\mathbf{r}_i)$ of the emitter have been tried, a uniform distribution over all emitter position of the 3D grid and an anisotropic Gaussian distribution which corresponds to the distribution obtained with the structure refinement outlined above. The influence of $M(\mathbf{r}_i)$ on the resulting probability distribution $P(\mathbf{r}_i)$ was minor. The minimisation of $R - \alpha S$ was performed for a series of α . From the dependence of R and S on α the most likely value of α and the related $P(\mathbf{r}_i)$ has been deduced.

The 3D probability distribution $P(\mathbf{r}_i)$ obtained for such a well balanced situation based on a uniform prior $M(\mathbf{r}_i)$ is displayed in Fig. 8 with seven 2D cuts parallel to the surface. The values of z represent heights of the carbon atom above the oxygen atom. The highest probability is found in the centre of the plane at $z = 1.46 \text{ \AA}$. This is

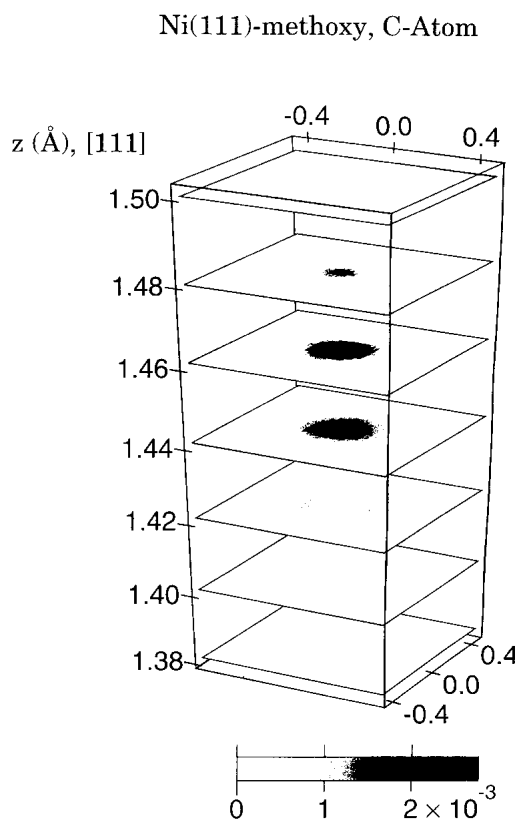


Fig. 8. 2D cuts through the 3D probability distribution of the carbon atom in Ni(111)-methoxy. Dark areas indicate a high probability. The highest probability is in the centre of the plane at $z = 1.46 \text{ \AA}$. The distribution exhibits an umbrella like shape with indications of threefold symmetry, most obvious in the two planes at $z = 1.44 \text{ \AA}$ and $z = 1.42 \text{ \AA}$

slightly higher than the average position found in the previous structure determination. Two interesting features beyond the mean square displacement model become apparent in the two planes at $z = 1.44 \text{ \AA}$ and $z = 1.42 \text{ \AA}$. In both planes there is a minimum in the centre of the plane and the surrounding ring exhibits a threefold symmetry. This indicates that the distribution is bent umbrella like towards the surface, i.e. the displacements are better envisaged in terms of bond length and angles rather than parallel and perpendicular to the surface. Interestingly, the threefold symmetry is such that the displacements are smaller in the directions of the three Nickel atoms forming the adsorption site than in the directions between these atoms. A naive interpretation in space filling terms is tempting, but a more secure basis is clearly needed, such as through quantum chemical calculation.

This procedure, which has been developed very recently, has been applied to only one system. However, the results look very promising and so we believe that it is

appropriate to incorporate it as a third step in our integrated method.

5 Summary

It has been shown with three systems that the integrated method is a powerful tool to determine the structure of molecular adsorbate systems using energy scan photoelectron diffraction. The method benefits from the particular advantages of photoelectron diffraction, i.e. the element specificity and that there is no need for long range order. The integrated method is composed of several steps. In the first step the direct projection method inverts the experimental modulation functions into a real space image of the adsorption site. From this image an approximate structural model is deduced. In the second step this model is then iteratively refined by comparing theoretical and experimental modulation functions. The theoretical modulation functions are obtained from multiple scattering cluster calculations assuming trial structures. Close to the final structure gradient methods can be used for the selection of new trial structures. A dramatical performance improvement is achieved through the use of the Linear PhD Method. As a third step the inclusion of a recent development is suggested, in which the probability distribution of an emitter atom is calculated.

Acknowledgements. It is a pleasure for the author to thank the members of the groups of Prof. A.M. Bradshaw at the Fritz-Haber-Institut in Berlin and of Prof. D.P. Woodruff at the University of Warwick in Coventry. Without their work and help and the stimulating atmosphere this work would not have been possible. A special thank you goes to V. Fritzsche for the possibility of using his simulation program and R. Lindsay for proof reading the manuscript. This work has been supported by the German Federal Minister for Education, Science, Research and Technology (BMBF) under contract number 05 625EBA6 and the Deutsche Forschungsgemeinschaft through a Habilitationsstipendium.

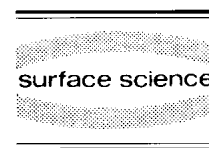
References

1. D.P. Woodruff, A.M. Bradshaw: Rep. Prog. Phys **57**, 1029 (1994)
2. A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff: Structure Determination of Molecular Adsorbates using Photoelectron Diffraction, in *Applications of Synchrotron Radiation: High Resolution Studies of Molecules and Molecular Adsorbates on Surfaces*, edited by W. Eberhardt, p. 127-169 (Springer, Berlin, 1995)
3. R. Fasel, J. Osterwalder: Surface Rev. Lett. **2**, 359 (1995)
4. S.Y. Tong, H. Li, H. Huang: Surface Rev. Lett. **1**, 303 (1994)
5. D.P. Woodruff, R. Davis, N.A. Booth, A.M. Bradshaw, C.J. Hirschmugl, K.-M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, Ph. Hofmann, V. Fritzsche: Surface Sci. **357/358**, 19 (1996)
6. P. Hofmann, K.-M. Schindler: Phys. Rev. **B 47**, 13941 (1993)
7. P. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff: Nature **368**, 131 (1994)
8. D.P. Woodruff, D. Normann, B.W. Holland, N.V. Smith, H.H. Farrell, M.M. Traum: Phys. Rev. Lett. **41**, 1130 (1978)
9. S.D. Kevan, D.H. Rosenblatt, D. Denley, B.-C. Lu, D.A. Shirley: Phys. Rev. Lett. **41**, 1565 (1978)
10. S. Bao, Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado, M.C. Asensio: Surface Sci. **307** **309**, 722 (1994)
11. S. Bao, Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado, M.C. Asensio: J. Phys.: Condens. Matter **6**, L93 (1994)
12. S. Bao, Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado, M.C. Asensio: Surface Sci. **323**, 19 (1995)
13. O. Schaff, G. Hess, V. Fritzsche, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, P. Hofmann, A.M. Bradshaw, R. Davis, D.P. Woodruff: Surface Sci. **331** **333**, 201 (1995)
14. V. Fritzsche: J. Phys. Condens. Matter **2**, 9735 (1990)
15. Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, D.E. Ricken, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff: Surface Sci. **304**, 74 (1994)
16. V. Fritzsche, J.B. Pendry: Phys. Rev. **B 48**, 9054 (1993)
17. S. Bao, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff: Surface Sci. **291**, 295 (1993)
18. K. Hermann, M. Witko: Surface Sci. **337**, 205 (1995)
19. J. Skilling: Classic Maximum Entropy, in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, edited by J. Skilling, p. 45-52 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1988)
20. Ph. Hofmann, O. Schaff and K.-M. Schindler: Phys. Rev. Lett. **76**, 948 (1996)



ELSEVIER

Surface Science 323 (1995) 19–29



The local geometry of reactant and product in a surface reaction: the dehydrogenation of adsorbed ethylene on Ni(111)

S. Bao ^a, Ph. Hofmann ^a, K.-M. Schindler ^a, V. Fritzsche ^a, A.M. Bradshaw ^a,
D.P. Woodruff ^{b,*}, C. Casado ^c, M.C. Asensio ^c

^a Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Dahlem), Germany

^b Physics Department, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, UK

^c Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Serrano 144, 28006 Madrid, Spain

Received 14 August 1994; accepted for publication 10 October 1994

Abstract

Using C1s scanned-energy mode photoelectron diffraction based both on approximate “direct” methods and full multiple scattering modelling of spectra recorded in different emission angles covering a total spectral data range of 1200 eV, the local geometry of adsorbed ethylene and adsorbed acetylene on Ni(111) have been determined in a detailed quantitative fashion. Ethylene adsorbed at low temperature (120 K) lies with its C–C axis parallel to the surface and in an aligned bridge site such that the C atoms lie approximately atop Ni atoms. Heating this surface leads to dehydrogenation of the adsorbed ethylene to adsorbed acetylene, and while the C–C axis remains parallel to the surface, the C–C bondlength and C–Ni layer spacing are reduced, and the acetylene occupies a cross-bridge site with the C atoms directly above inequivalent hollow sites on the surface. Both adsorbed species show C–C bondlengths larger than those of the associated gas-phase molecules, indicating a significant reduction of C–C bond order, in agreement with vibrational spectroscopic data. Possible geometrical reaction paths based on a concerted mechanism connecting the reactant and product are discussed.

Keywords: Alkenes; Alkynes; Chemisorption; Electron-solid interactions, scattering, diffraction; Low index single crystal surfaces; Nickel; Photoelectron diffraction; Surface structure

1. Introduction

One of the primary objectives of surface structural studies, particularly of adsorbed molecules on surfaces, is to try to understand the nature of the adsorbate–substrate interactions of relevance to surface catalysed chemical reactions. In this regard, identifying the local geometry of both the reactants and products of such a surface reaction offers the

theoretician the key parameters with which to develop an understanding of any geometric factor in such processes. We note that even for the simplest heterogeneous reactions of this sort, e.g. the CO oxidation reaction, this kind of information is not available on an atomic scale.

Probably the first demonstration of the utility of any surface analytical technique to follow a surface catalytic reaction on a single crystal surface in ultra-high vacuum was the application, by Demuth and Eastman in 1974 [1], of spectral “fingerprints” in ultra-violet photoelectron spectroscopy (UPS) to follow the dehydrogenation of ethylene adsorbed on

* Corresponding author. Fax: +44 203 692016.

Ni(111) to adsorbed acetylene as the substrate temperature was raised. Their essential conclusions were later confirmed with vibrational spectroscopy [2]; after warming adsorbed ethylene to 230 K the spectrum corresponds to that of coadsorbed acetylene and hydrogen. Vibrational spectroscopy has actually played a key role in characterising the adsorption of unsaturated hydrocarbons on metal surfaces. Even this early work of the Ibach group [2] clearly showed that a significant decrease in C–C bond order occurs for both molecules. In the case of C_2H_4 the symmetric C–H stretch is found at 2950 cm^{-1} and the C–C stretch is contained in two vibrations at 1100 and 880 cm^{-1} . Since the corresponding gas phase values are 3026 and 1623 cm^{-1} , it is clear that substantial shifts occur, indicative of a C–C bond order of almost one. Similarly, in the case of acetylene, the C–H stretch and C–C stretch indicate that the C–C bond order decreases from three in the free molecule to about 1.5 on the surface. The general conclusions from such experiments on Ni(111) are that C_2H_4 is σ -bonded and that acetylene is bonded via both a π and σ interaction [3]. Surface geometries and adsorption sites for the two molecules have been proposed on the basis of this information, as indeed has been the case for many other similar hydrocarbon adsorption systems [3]. However, vibrational spectroscopy is not primarily a structural tool and, although it transpires that in the two cases studied here the structures suggested on the basis of vibrational spectroscopy are largely correct, there are situations where this is not true [4]. An urgent need for quantitative structural information in this field is apparent. Here we report on the use of scanned energy mode photoelectron diffraction to obtain a detailed quantitative structural characterisation of this same adsorption system. We show, in particular, that the local adsorption site of the adsorbed ethylene and adsorbed acetylene on Ni(111) differ very significantly, and that the adsorption site of acetylene in the presence of the coadsorbed hydrogen produced by the surface dehydrogenation is the same as that occupied by acetylene alone. We discuss the possible geometrical reaction paths implied by our structure determination. Brief reports of some of the main conclusions of this work have been presented elsewhere [5,6], but here we present the complete analysis and a fuller discussion.

2. Experimental details and spectroscopic characterisation

The experiments were conducted in a purpose-built electron spectrometer system mounted on the Fritz Haber Institute's HE-TGM (high-energy toroidal-grating-monochromator) [7] at the BESSY synchrotron radiation source in Berlin. This system is equipped with a 152 mm mean radius 150° sector spherical electrostatic deflection analyser (VG Scientific) fitted with three parallel channeltron detectors and installed at a fixed angle of 60° relative to the photon incidence direction in the same horizontal plane as the electric vector of the light polarisation.

Photoelectron diffraction involves the interference of the components of an adsorbate photoelectron wavefield elastically scattered by surrounding (substrate) atoms with the directly emitted part. In the scanned-energy form of the technique [8–11], this interference is studied by varying the photoelectron kinetic energy and investigating the modulations in intensity seen in a specific direction due to the main scattering paths becoming alternately constructive and destructive as the electron wavelength varies. In the present experiments the C 1s emission from adsorbed ethylene and adsorbed acetylene was monitored. The basic method of collecting the photoelectron diffraction (PhD) spectra, as we have described previously [10–15], is to measure short energy range (40 eV) photoelectron energy spectra around the C 1s peak at a succession of photon energies leading to photoelectron kinetic energies in the range 80–500 eV in 2 eV steps. These individual spectra were then fitted with a Gaussian peak and a suitable background to extract the peak areas as a function of photoelectron energy, $I(E)$. The final modulation PhD spectra $X(E)$ were obtained by subtracting and dividing by a smooth average function $I_0(E)$ according to $X(E) = (I(E) - I_0(E))/I_0(E)$. These modulation spectra are the basis of the subsequent theoretical analysis.

The Ni(111) sample was prepared by X-ray Laue alignment, spark-machining, mechanical polishing, and in situ argon ion bombardment and annealing cycles. The state of order and cleanliness were characterised by low energy electron diffraction (LEED) and soft-X-ray (synchrotron radiation) core level photoelectron spectroscopy. Data for adsorbed ethy-

lene were recorded after exposing the surface at 120 K to 2×10^{-6} mbar · s ethylene. This treatment has been previously reported to produce a (2×2) ordered phase [16], but in view of the problem of electron beam desorption and dissociation of adsorbed hydrocarbon species, detailed in situ LEED investigations were not performed in our experiments.

In situ evidence of the surface dehydrogenation reaction first observed in UPS [1] and subsequently characterised by vibrational spectroscopy [2,16], was obtained in our experiments by studying the C 1s core level photoemission peak energy. Fig. 1 shows the results of such measurements from adsorbed ethylene at 120 K, from the same surface after briefly warming to 200 K, and from acetylene adsorbed at 120–300 K. There is a clear chemical shift between the adsorbed ethylene (284.0 ± 0.2 eV) and acetylene (283.3 ± 0.2 eV) which is reproduced in the spectrum produced by warming the ethylene-covered surface, consistent with the previously reported dehydrogenation reaction. PhD spectra also confirmed the equivalence of the local adsorption site of the adsorbed acetylene (coadsorbed with hydrogen) produced by the ethylene dehydrogenation, and of acetylene adsorbed from the gas phase onto a low temperature surface. Fig. 2 shows two sets of spectra from the same three phases characterised by the C 1s spectra of Fig. 1. The upper set of spectra (a) correspond to normal emission while the lower set (b) were recorded at a polar angle of 40° in the $[1\bar{1}1]$ azimuth. Not only is it clear that the PhD

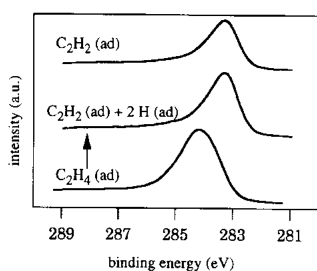


Fig. 1. C 1s photoemission spectra recorded at a photon energy of 370 eV from ethylene adsorbed on Ni(111) at 120 K, from the dehydrogenated ethylene state produced by heating an adsorbed ethylene layer briefly to 200 K, and from acetylene adsorbed on Ni(111) at 120 K.

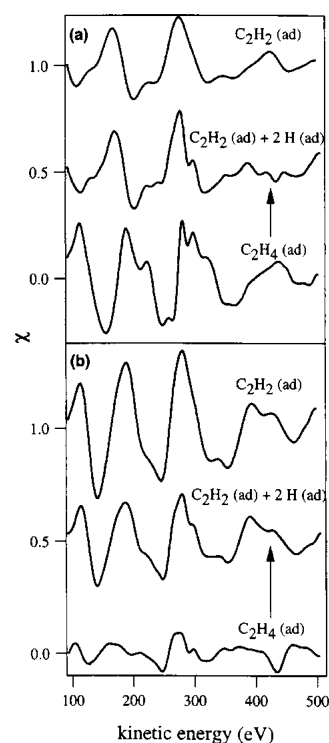


Fig. 2. C 1s PhD spectra taken at (a) normal emission and (b) 40° emission in the $[1\bar{1}1]$ azimuth from ethylene adsorbed on Ni(111) at 120 K, from the dehydrogenated ethylene state produced by heating an adsorbed ethylene layer briefly to 200 K, and from acetylene adsorbed on Ni(111) at 120 K.

spectra from the acetylene are not dependent on the formation route and whether or not there is coadsorbed hydrogen, but also the marked difference between these spectra and those from adsorbed ethylene provides prima facie evidence for different local adsorption sites for the two different hydrocarbon species.

In the light of this information, the bulk of the acetylene PhD spectra subjected to theoretical analysis were obtained by exposing a clean surface at 120 K to 2×10^{-6} mbar · s of acetylene.

3. Photoelectron diffraction structure analysis

The methodology applied for the determination of the local adsorption site for the two species from the

PhD spectra follows the two-stage process which we have described previously. In the first stage, an approximate adsorption site is obtained directly from the spectra using an appropriate mathematical transform. Two such methods [17–20] have been applied to the data. The conceptually simpler of these methods [17,18] is based on the fact that when emission is measured along a direction which places a substrate atom directly behind the emitter, in the favoured 180° scattering geometry, the PhD spectrum is typically dominated by modulations associated with the scattering path involving this one atom. This dominant short pathlength-difference modulation can be recognised as a similarly dominating peak in a Fourier transform of the spectra. Thus, by recording a series of PhD spectra at steps of 10° in polar angle in each of the three principal azimuths of the (111) surface ($\langle 110 \rangle$ and the two inequivalent $\langle 211 \rangle$ azimuths – see Fig. 3) and mapping their Fourier transform amplitudes as a function of polar angle in each azimuth one can identify the principal near-neighbour backscattering directions. The results of this process for the two different species are shown in Fig. 4. In the case of ethylene a single dominant peak is seen in all three azimuths at a polar angle of 0° (normal emission) and at an effective pathlength difference of 3.5 \AA . For acetylene, the main peaks are seen at a similar effective pathlength difference in both of the $\langle 211 \rangle$ azimuths at a polar angle of $45\text{--}50^\circ$. Weaker peaks are seen in the $\langle 110 \rangle$ azimuths and represent saddle points in a polar/azimuthal angle map. Notice that the actual pathlength differences will differ by a few tenths of an ångström unit from the peak locations in the Fourier transforms due to the influence of scattering phase shifts (and multiple scatter-

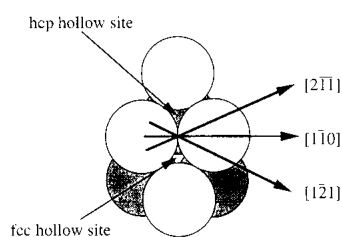


Fig. 3. Schematic plan view of the Ni(111) surface showing the top and second layer Ni atoms, defining the azimuthal directions, and identifying the "fcc" and "hcp" hollow adsorption sites.

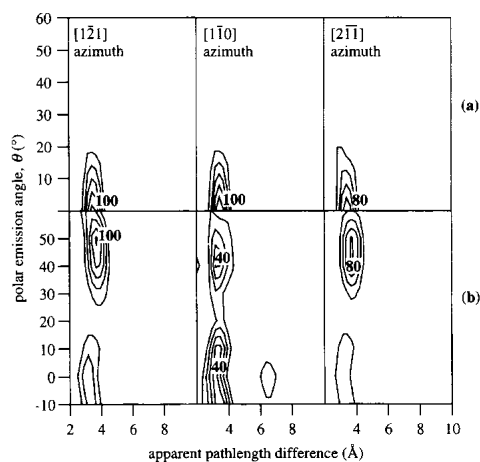


Fig. 4. Fourier Transform maps in R - θ (effective pathlength difference-polar emission angle) obtained from the C1s PhD spectra recorded from (a) ethylene adsorbed on Ni(111) at 120 K and (b) acetylene adsorbed on Ni(111) at 120 K. The numbers on the maps (100, 80 etc.) indicate the relative intensities of the peak contours in arbitrary units.

ing), but the values are clearly commensurate with actual scattering pathlength differences of twice the C–Ni nearest neighbour distance. The angular locations of these Fourier transform peaks indicate that the C atoms in ethylene are located approximately atop Ni atoms. In the case of acetylene, the peaks in the two distinct $\langle 211 \rangle$ azimuths imply C occupation of both of the inequivalent three-fold coordinated hollow sites – the so-called fcc and hcp sites above Ni atoms in the third and second substrate layers, respectively.

These local sites are confirmed and refined by the application of a second transform which we call the "projection" method [19,20]. In this case the complex exponential of the Fourier transform is replaced by a real modulation function which is the result of a simple single scattering calculation from a substrate atom, including scattering phase shifts, located at the test site location \mathbf{r} of the transform, $X_{\text{ssc}}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Thus we define

$$c(\mathbf{r}) = \int X_{\text{ex}}(\mathbf{k}, \theta, \phi) X_{\text{ssc}}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\mathbf{k}.$$

Note that both the experimental PhD spectrum and the calculated single atom modulation function are

expressed in terms of the photoelectron wavevector, k . As a single experimental PhD spectrum is not adequate to uniquely define the three-dimensional location of the near-neighbour substrate backscatterers, several $c(\mathbf{r})$ obtained from different experimental geometries are combined according to

$$C(\mathbf{r}) = \sum_i \exp(rc_i(\mathbf{r})),$$

such that consistent peaks are strongly enhanced. Because the transform involves projection onto a theoretical modulation function which includes scattering phase shifts, we expect (and find [20,21]) that the peaks in $C(\mathbf{r})$ correspond far more precisely to true backscatterer locations.

The results of applying this projection method to a subset of the experimental spectra used to obtain the Fourier maps of Fig. 4 (specifically for 0° , 30° and 50° in all three principal high symmetry azimuths) are shown in Fig. 5. $C(\mathbf{r})$ is, of course, a three-dimensional function, and we show two-dimen-

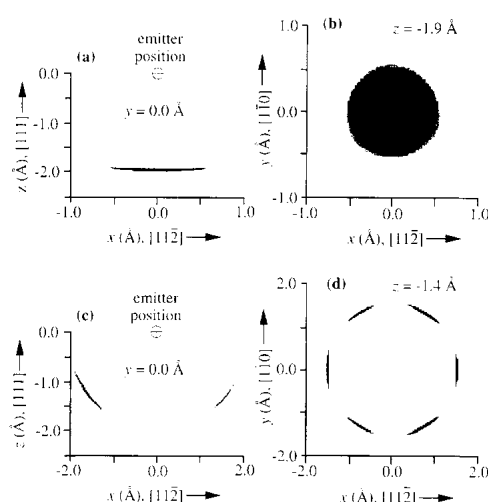


Fig. 5. Maps showing the result of applying the projection method to C 1s PhD spectra recorded from (a,b) ethylene and (c,d) acetylene adsorbed on Ni(111) at 120 K. Panels (a) and (c) show sections passing through the emitter (at (0,0,0)) perpendicular to the surface in a $\langle 211 \rangle$ azimuth, while panels (b) and (d) show sections in planes parallel to the surface at distances below the emitter of 1.9 and 1.4 Å, respectively, corresponding to the location of the outermost Ni atoms as indicated by the features in panels (a) and (c).

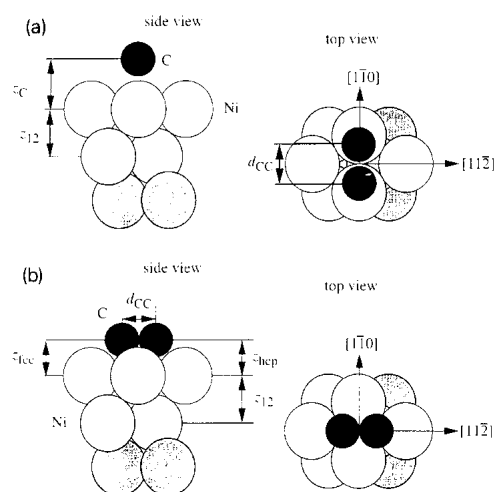


Fig. 6. Sectional and plan views of models of the local adsorption geometries of the C atoms in (a) ethylene and (b) acetylene on Ni(111), defining the structural parameters optimised in the fitting of the PhD spectra.

sional cuts; specifically, panels (a) and (c) of Fig. 5 show cuts perpendicular to the surface in a $\langle 211 \rangle$ azimuth passing through the emitter (at the origin). For ethylene (a), a single backscatterer is seen approximately 1.9 Å directly below the emitter, while for acetylene (c), two features are seen about 1.4 Å below the emitter, displaced laterally by some 1.5 Å. In panels (b) and (d) are seen cuts of $C(\mathbf{r})$ parallel to the surface 1.9 Å below the emitter for ethylene, and 1.4 Å below for acetylene. These show the single Ni atom feature expected for the atop geometry of the C atom in ethylene, and a set of 6 symmetrically placed features corresponding to the nearest neighbour Ni atoms for the two C atoms located in the fcc and hcp hollows. Fig. 6 shows sectional and plan views of models of the adsorption geometries implied by these direct transforms. In both cases we infer that the C–C bond is essentially parallel to the surface. For ethylene the molecule occupies an aligned bridging site so that the C atoms lie approximately atop the bridged Ni atoms, whereas acetylene occupies a cross-bridged site so that the two C atoms lie above the hollow sites. Notice that the transforms do not provide the precision needed to make any exact statements about the C–C bondlength which need not necessarily match the separation of the symmet-

ric sites of the substrate; indeed, we can anticipate that for ethylene, at least, the C atoms must lie off the atop sites because the Ni–Ni nearest neighbour distance (2.49 Å) is far too large to be matched by the C–C bondlength of any stable molecular species.

In order to clarify this aspect of the exact site and C–C bondlength, and indeed other details of the structures such as the exact Ni–C bondlengths and any possible adsorbate-induced distortion of the substrate, it is necessary to perform more exact modelling calculations to simulate the experimental spectra. The procedure used is essentially equivalent to the “trial-and-error” iteration method also used in quantitative LEED (e.g. Ref. [22]); calculations of the PhD spectra expected for a “guessed” model structure are performed and compared with the results of the experiment. A series of iterations in the structural guesses is then conducted to search for the best agreement between theory and experiment. The main difference between conventional LEED methodology (and indeed our recent PhD methodology) and the current approach, is that the direct methods greatly reduce the range of structural parameter space which needs to be searched. In order to provide an objective assessment of the quality of the fit of theory and experiment, we use a normalised squared-deviation reliability, or *R*-factor,

$$R_m = \frac{\sum (X_{\text{ex}}(E) - X_{\text{theo}}(E))^2}{\sum (X_{\text{ex}}^2(E) + X_{\text{theo}}^2(E))},$$

which is defined such that a value of 0 corresponds to perfect agreement, a value of 1 to uncorrelated data, and a value of 2 to anticorrelated data [15]. One refinement in the use of the “trial-and-error” approach which was used here was to establish an automated search procedure [23] based on an adapted Marquard algorithm [24]. The objective of this search was to establish the minimum value of R_m for each structure; in both cases the *R*-factor summation was over all experimental and matching theoretical data points for spectra collected in several different emission geometries. In the case of acetylene, the 6 PhD spectra used were measurements in each of the three principal azimuths ($\langle 110 \rangle$ and the two inequivalent $\langle 211 \rangle$ directions) at normal and 40° polar emission angles. For ethylene, a similar data set were used except that the off-normal emission angle chosen

was 20° . The reason for this is that in the case of the ethylene spectra the amplitude of the modulation fell off strongly as the polar emission angle increased away from the surface normal. This behaviour has been found to be characteristic of local atop adsorption geometries; for the cases of NH_3 [25], PF_3 [15] and K on Ni(111) [26] this has been attributed to large amplitude thermal vibrations parallel to the surface, probably associated with a soft frustrated rotational mode of the atop bonding. In the present case of the ethylene molecule the origin of the effect may also be partly due to the static, rather than dynamic, offset of the C atom from the high symmetry atop site. Along the surface normal, all the nearest neighbour backscattering events have the same pathlength difference, but in off-normal geometries the reduced symmetry leads to averaging over inequivalent paths and thus to partial dephasing of the modulations.

The calculations used to simulate the experimental PhD spectra are based on a multiple scattering calculation over a finite cluster of scatterers, treating the scattering by a magnetic quantum number expansion [27,28]. The calculation explicitly includes the role of both finite angular acceptance and finite energy resolution in the experiment, which both have the effect of reducing the importance of longer scattering paths, aiding in the convergence of the calculations for smaller clusters and lower orders of scattering [29]. In the present case, the calculations were performed including all single scattering events up to scattering pathlengths of 17 Å for acetylene and 16 Å for ethylene, and double scattering pathlengths up to 9 Å for both adsorbates.

In the case of ethylene adsorption, the two C atoms in the aligned bridging site are in equivalent local sites, so the structural parameters optimised (see Fig. 6a) were the C–Ni layer spacing, z_c , the C–C bondlength, d_{CC} , and the outermost Ni–Ni layer spacing, z_{12} . In addition, limited tests were made of the possible inclusion of a twist of the molecule by rotating it azimuthally about the C–C bond centre; these calculations indicated the best fit corresponds to zero twist angle. Fig. 7 shows the dependence on the principal structural parameters of the 6-spectrum *R*-factor around the best fit. In particular, an *R*-factor contour map is shown of the dependence on the main parameters z_c and d_{CC} , and

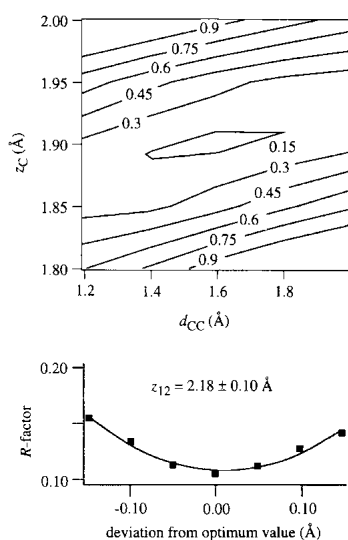


Fig. 7. Dependence of the multi-spectral R -factor which measures the quality of fit between theory and experiment for C1s PhD spectra recorded from ethylene adsorbed on Ni(111) at 120 K. The upper panel shows the dependence of the R -factor on z_C and d_{CC} in the form of a contour plot, while below is shown a graph of the dependence of R_m on z_{12} only. In both cases the parameters not varied were held at their values found for the optimum fit of all parameters.

the dependence of R_m on z_{12} with the other parameters fixed is shown as a simple graph. As might be expected from the dominant role of near-neighbour backscattering events, the results are most sensitive to z_C , which is therefore determined with the greatest precision. The imprecision associated with the optimum structural parameters can be estimated from the shape of the R -factor minima in these figures. The method we use is essentially that of Pendry in LEED [30] of setting the variance in R_m equal to the minimum value of R_m divided by the square root of the number of spectral features fitted. As our total spectral range of the 6 PhD spectra is 2500 eV, applying the criterion of LEED that the total number of spectral features possible is this total range divided by $4V_{oi}$, where V_{oi} is the imaginary part of the inner potential which defines the limiting peak widths, we would obtain a value for the number of possible peaks of approximately 150 and thus a value for the variance of R_m of 0.01. In fact we have

taken a more conservative view that the number of *main* spectral features is only 4 per spectrum or 24 in all, leading to a variance which is twice as large. Our error estimates are therefore very conservative. On this basis, the optimum values and their associated errors are $z_C = 1.90 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $d_{CC} = 1.60 \pm 0.18 \text{ \AA}$, and $z_{12} = 2.18 \pm 0.10 \text{ \AA}$, the latter value being compared with the bulk layer spacing of 2.03 Å. Fig. 8 shows the comparison of the experimental and theoretical PhD spectra for this structure.

Because the two C atoms in adsorbed acetylene lie in inequivalent (fcc and hcp hollow) sites, the possibility of different C–Ni layer spacings for these two sites was considered. Thus 4 structural parameters were investigated; these were (see Fig. 6b) these two C–Ni layer spacings, z_{fcc} and z_{hcp} , the outer-

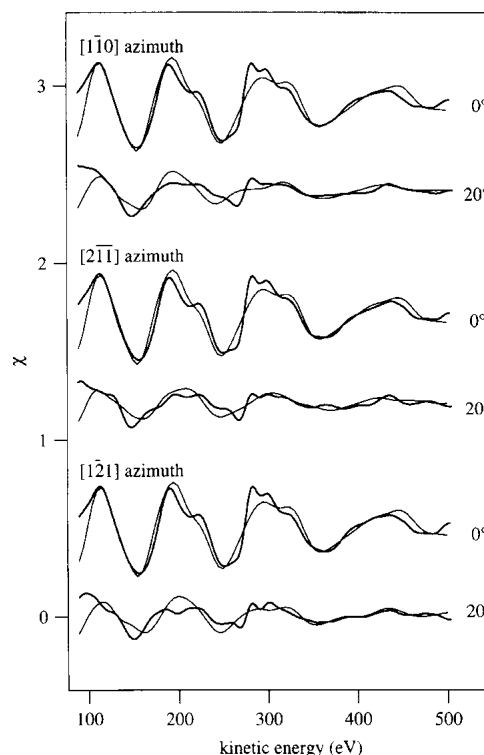


Fig. 8. Comparison of the experimental and theoretical best fit C1s PhD spectra for 6 different emission directions recorded from ethylene adsorbed on Ni(111) at 120 K. These 6 PhD spectra were used to define the multi-spectral R -factor which was optimised.

most Ni–Ni layer spacing, z_{12} , and the C–C distance d_{CC} . Note that displacing the C atoms parallel to the surface from the two high symmetry hollow sites (separated by 1.44 Å) leads to a substantial loss of symmetry and thus to a large increase in computational time to include inequivalent domains. For this reason d_{CC} was not included in the automated fitting

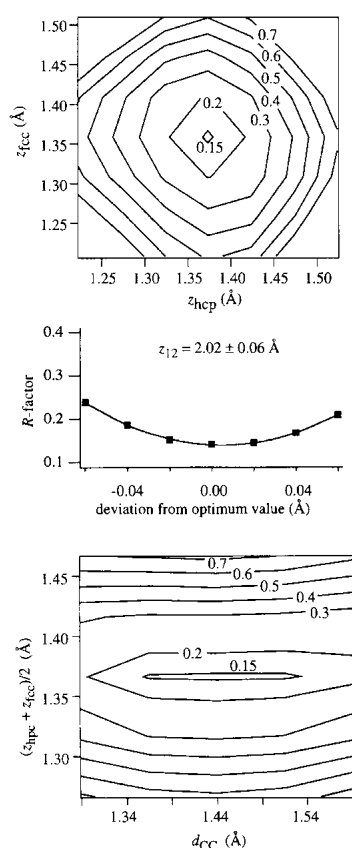


Fig. 9. Dependence of the multi-spectral R -factor which measures the quality of fit between theory and experiment for C1s PhD spectra recorded from acetylene adsorbed on Ni(111) at 120 K. The upper panel shows the dependence of the R -factor on z_{fcc} and z_{hcp} in the form of a contour plot, the lowest panel shows the dependence of R_m on the average C–Ni layer spacing ($(z_{fcc} + z_{hcp})/2$) and d_{CC} in the same form, while between is shown a graph of the dependence of R_m on z_{12} only. In all cases the parameters not varied were held at their values found for the optimum fit of all parameters.

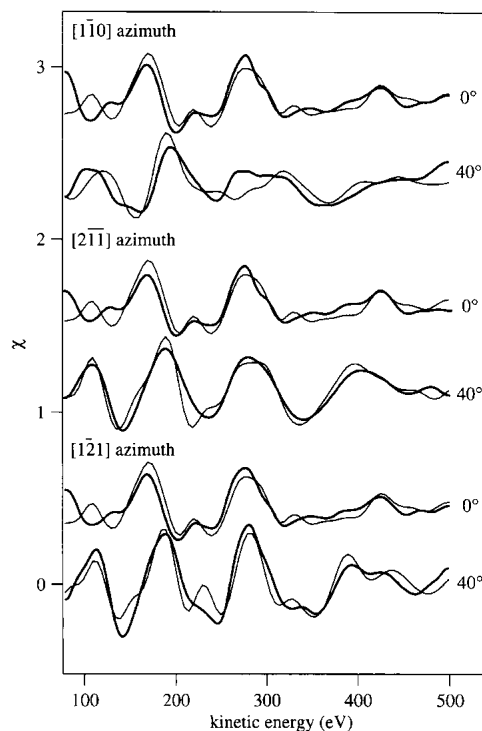


Fig. 10. Comparison of the experimental and theoretical best fit C1s PhD spectra for 6 different emission directions recorded from acetylene adsorbed on Ni(111) at 120 K. These 6 PhD spectra were used to define the multi-spectral R -factor which was optimised.

routine, but was initially set to a value of 1.44 Å; the dependence of the fit on d_{CC} was then investigated separately over a smaller range of the other parameters. Fig. 9 shows the dependence of the R -factor around its optimum value, while Fig. 10 compares the experimental and theoretical spectra for this best fit. The best fit indicates no significant difference in the C–Ni layer spacings for the two hollow sites ($z_{fcc} = 1.36 \pm 0.04$ Å, $z_{hcp} = 1.37 \pm 0.04$ Å), essentially no modification of the outermost Ni–Ni layer spacing relative to an ideally terminated bulk crystal ($z_{12} = 2.02 \pm 0.06$ Å), and no displacement of the C atoms from the ideal high symmetry hollow sites ($d_{CC} = 1.44 \pm 0.15$ Å).

4. Discussion and conclusions

Our PhD study provides clear quantitative information on both the reactant and product molecular geometry for the dehydrogenation of adsorbed ethylene on Ni(111), and as such appears to be unique in providing the geometrical coordinates of the reactant and product in a surface reaction. Nevertheless, some previous information on this system is available and should be compared with our result. In particular, there is an early quantitative LEED study of the Ni(111)(2 × 2)-C₂H₂ phase by Casalone et al. [31] concluded that the molecule adopted the same cross-bridge site as is found here although the detailed structural parameters found were rather different. Specifically, the C–Ni layer spacing was determined to be 1.6 Å (compared with 1.36 Å in our study), and the C–C distance was found to be 1.50 Å (compared with 1.44 Å in our work). No errors are quoted in this early work, and the data set is substantially smaller than would be typically used for current quantitative LEED work, but the semi-quantitative similarity with our results is generally encouraging. In addition, there has been a qualitative LEED study [16] of both molecular adsorbates (coupled with vibrational spectroscopy); (2 × 2) phases of both molecules were observed, and the intensity–energy spectra of the two structures were found to show “strong similarities” from which it was inferred that the local adsorption sites were the same. Symmetry arguments were also used to suggest that the C atoms may occupy bridging sites. These conclusions are not consistent with our results, but the reasons for the discrepancy are not clear. Certainly the differences of PhD spectra from the two species (e.g. Fig. 2) make it rather clear that the local C sites in the two adsorption structures do differ significantly. Further work by the same group on acetylene adsorption using quantitative LEED [32] seems to support our basic site conclusions for this molecule, although they also found evidence for some more complex substrate distortion and molecular rotations; we have made a very limited test of this possibility and find no evidence for such effects in our data, but the symmetry lowering involved in such motions leads to an unacceptable increase in computational times and prevented us testing this idea thoroughly. We should, of course, add the caveat that our technique

probes the (average) *local* structure, with or without long-range order, whereas conventional LEED determines the structure only of that component of the surface which does show long-range order. We cannot exclude the possibility that the long-range ordered phase may show some subtle distortions not present under the conditions we have investigated.

A further interesting feature of the data concerns the C–C bondlengths of the two adsorbed molecules. The C–C distances in gas-phase molecular ethylene and acetylene are 1.34 and 1.21 Å, respectively, both significantly shorter than the values found in the adsorbed species (1.60 ± 0.18 and 1.44 ± 0.15 Å), confirming the significant reduction in the C–C bond order of the adsorbed species implied by vibrational spectroscopic data (see Section 1). In the case of the adsorbed acetylene it is tempting to suggest that the bond extension is related to the geometrical site in which the C–C distance is commensurate with the separation of the two symmetric surface sites. A similar argument can also be applied to account for a similar extension seen on Cu(111) [12] (on which similar sites are available but the surface chemistry is quite different). However, vibrational spectroscopy indicates considerable very similar C–C stretch frequency softening (also implying a reduction in C–C bond order) on Cu surfaces of different geometries [3,33], suggesting that this is not a geometrical effect. The C–C bond extension may, on the other hand, be relevant to the dehydrogenation on Ni(111) insofar as dehydrogenation of ethylene in the gas phase would be endergonic; evidently for the adsorbed species this is not so or the observed reaction would not occur. We note, however, that another difference between the surface reaction and any possible gas phase reaction is that in the present case the product hydrogen is initially in the form of surface adsorbed H atoms.

The final comments concern the original objective of the study – to try to see if the geometries of the reactant and product give any clue as to the reaction pathway. Any such conclusion must rely on a concerted mechanism; the end points give no clue concerning possible transient intermediates. If the reaction does involve essentially simultaneous loss of the two hydrogen atoms, there are two obvious possible geometrical paths on the basis of our results; these are shown in Fig. 11. One possibility (a) is a simple

Is the frequency of the internal mode of an adsorbed diatomic molecule a reliable guide to its local adsorption site?

K.-M. Schindler^a, Ph. Hofmann^a, K.-U. Weiß^a, R. Dippel^a, P. Gardner^a, V. Fritzsche^a,
A. M. Bradshaw^a, D. P. Woodruff^b, M. E. Davila^c, M. C. Asensio^c, J. C. Conesa^d and
A. R. González-Elipé^e

^aFritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Dahlem), Germany

^bDepartment of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, England

^cInstituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Serrano 144, 28006 Madrid, Spain

^dInstituto de Catalisis y Petroleoquímica, CSIC, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

^eInstituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC, Apartado 1115, 41080 Seville, Spain

Although the C-O stretching frequency for the system Ni{111}c(4×2)-CO falls in the so-called bridge region, a structure determination with photoelectron diffraction shows that the CO molecules are actually adsorbed in threefold hollow sites. These, and other recent data, seriously call into question the practice of adsorption site assignment solely on the basis of the stretching frequency of an internal mode.

1. INTRODUCTION

In the first application of a spectroscopic technique to a chemisorption problem nearly 40 years ago, Eischens and co-workers measured the infrared (IR) absorption spectra of CO adsorbed on silica-supported metals [1-3]. Drawing on the analogy with the metal carbonyl compounds they were able to distinguish between "linear" and (2-fold co-ordinated) "bridged" species with C-O stretching frequencies in the ranges 2100-1950 cm⁻¹ and 1900-1800 cm⁻¹, respectively. Although many bands from adsorbed CO were found in the intermediate region between 1900 cm⁻¹ and 2000 cm⁻¹, Eischens assigned them to bridge species because of their strong overlap with bands below 1900 cm⁻¹ [2]. In an alternative

explanation, Blyholder [4] later suggested that the majority of bands were actually due to linear (in this article, atop) CO species which differ only in the extent of d-π* bonding that occurs. Thus, adsorption on high index surfaces as well as on defects, both of which give rise to substrate atoms with a low coordination number, would promote strong back-bonding and a concomitant reduction of the C-O stretching frequency to 1800 cm⁻¹ or lower. Subsequently, however, Eischens' original explanation in terms of atop and bridge species came to be generally accepted, although the definition of "bridge" was extended to include CO molecules adsorbed in threefold and fourfold hollow sites. Perhaps the most significant piece of evidence for this *site specificity* of the C-O stretch came from

both infrared reflection-absorption spectroscopy (IRAS) [5] and high resolution electron energy loss spectroscopy (EELS) [6] of CO adsorbed on low index transition metal surfaces in the 1970s. Results on Ni{100} [7], Pd{111} [8] and Pt{111} [9], for example, even showed that bands could occur simultaneously in both the atop and bridge regions. The whole subject was comprehensively reviewed by Sheppard and Nguyen [10] in 1978 who distinguished the following three spectral regions: ca. 2130-2000 cm^{-1} for atop sites, ca. 2000-1880 cm^{-1} for bridge sites and ca. 1880-1650 cm^{-1} for multi-centre adsorption (hollow) sites. (At this time it was also recognised that coverage-dependent, lateral interactions are a further significant factor in determining the exact position of the C-O stretching frequency [11,12].) Most authors would now put the boundary between "bridge" and "hollow" much lower in frequency, probably around 1800 cm^{-1} . Several structural models based on such assignments have been confirmed by quantitative analyses using low energy electron diffraction (LEED). A good example is provided by the ordered CO overlayer formed at half-coverage on Pt{111}, which is usually designated $c(4\times 2)$. On the basis of the vibrational spectrum the structure was assumed to contain equal numbers of atop and bridging species [9], a result which was confirmed with a LEED analysis some years later [13].

The extent to which these assignments have found widespread acceptance is shown by the fact that the infrared spectrum of adsorbed CO is often applied to the characterisation of metal catalysts. The C-O stretching modes are very strong, relatively sharp and, using the assignments above, can in principle be used to determine the number and type of adsorption sites available on small metal particles. Furthermore, the success of the assignment scheme was such that it was extended to nitric oxide adsorption on metal surfaces. Here, the corresponding nitrosyl complexes in co-ordination chemistry served

as analogons for the assignment of the various frequency regions. Particularly relevant in the context of the present article is a recent study of the system Ni{111}-NO [14] where N-O stretching bands occur in two regions (1460-1560 cm^{-1} and 1550-1583 cm^{-1}) with the low frequency band appearing first at low coverage and intensity gradually transferring to the higher frequency band at higher coverage. At half-coverage corresponding to a $c(4\times 2)$ overlayer, only the high frequency band is visible. Further, coadsorption with oxygen causes the N-O frequency to shift into the range 1799-1822 cm^{-1} [15]. In accordance with accepted practice these three species were assigned to tilted and perpendicular bridge NO, and atop NO, respectively. However, a recent photoelectron diffraction study showed that all three states actually have the same local adsorption geometry with the NO molecule in threefold hollow sites [16]. An independent SEXAFS and LEED study also showed that NO takes up these sites in the $c(4\times 2)$ structure [17]. On the basis of missing spots in the LEED pattern, which are indicative of glide lines, these authors concluded that the real space structure contains NO in both fcc and hcp hollow sites. Most recently, this structure has been confirmed in a quantitative LEED analysis [18].

The adsorption of NO and CO on Ni{111} shows certain similarities. Both systems give rise at intermediate coverage to bands in the bridge region which shift very strongly as a function of increasing coverage to higher frequency. Moreover, the same diffraction pattern occurs at $\Theta=0.5$, corresponding to a $c(4\times 2)$ structure. The vibrational spectrum of Ni{111}-CO has been examined by a number of authors [19-28]. The basic picture is that of a band at 1816 cm^{-1} at low coverage, assigned to CO in threefold hollow sites, which is replaced by a band at 1831 cm^{-1} and shifting to 1905 cm^{-1} , corresponding to the $c(4\times 2)$ structure [27]. At $\Theta>0.5$ a band in the atop region is also observed. A recent high resolution

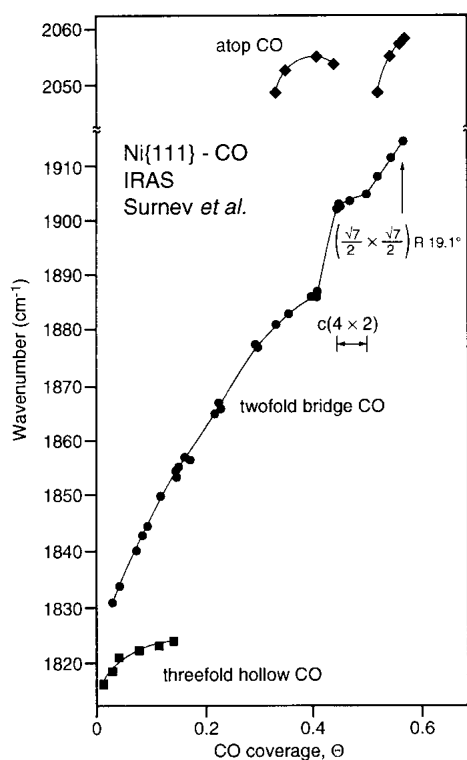


Figure 1. Frequency vs. coverage plot for the C-O stretching vibration in the system Ni{111}-CO. The hitherto accepted assignments of the adsorption sites are shown. After Surnev *et al.* [27].

IRAS study has revealed more details in the spectrum at low coverage [28]. The data are summarised in Fig. 1 which is taken from the paper by Surnev *et al.* [27]. In line with current practice all authors assign the 1831-1905 cm^{-1} band to a bridge species. We report here an investigation of the Ni{111} $c(4 \times 2)$ -CO structure with scanned energy mode photoelectron diffraction which is a particularly useful technique for determining the structural parameters of small, adsorbed molecules, as we have shown in several recent publications [29-31]. In essence, the intensity of a core-level photoelectron peak from an

atom of the adsorbate is measured at a selected emission angle as a function of photon energy, and thus of photoelectron kinetic energy. In the plot of peak intensity versus kinetic energy ("the photoelectron diffraction spectrum") modulations occur as a result of interference between the primary photoelectron wave and the secondary waves elastically scattered at the atoms surrounding the emitter. These modulations provide information on the scattering path lengths and thus on the local bonding geometry, i.e. on the surface site and the distance to neighbouring substrate atoms. The structural information is extracted by comparing the experimental diffraction curves with calculated ones. The application of the technique to the system Ni{111} $c(4 \times 2)$ -CO described in this paper clearly demonstrates that the CO is adsorbed in both fcc and hcp threefold hollow sites, as in the corresponding NO structure, and *not* in bridge sites. An identical conclusion has been reached independently by Becker *et al.* [32] using SEXAFS. In the following sections the structure determination with photoelectron diffraction is described in more detail and the ramifications of this result for surface vibrational spectroscopy are briefly discussed.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

The experiments were performed in a purpose-built ultra-high vacuum spectrometer on the HE-TGM 1 monochromator [33] at the BESSY synchrotron radiation source. The Ni{111} sample was cleaned and characterised with the standard techniques. The adsorbate layer was prepared by exposing the surface to 5×10^{-6} mbar s CO at 100 K, annealing to 250 K to give the $c(4 \times 2)$ structure and recooling to 100 K. A 152 mm mean radius 150° electrostatic deflection analyser with three parallel channeltrons (VG Scientific) was used to measure the photoelectron signal at a fixed angle of 60° relative to the photon incidence direction. C 1s photoelectron

diffraction spectra, or modulation functions, were measured at eight emission angles in each of the $[1\bar{2}1]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ and $[0\bar{1}1]$ azimuths. The data analysis procedure is outlined in Ref. [34].

3. THEORETICAL SIMULATIONS

Multiple scattering cluster calculations were performed using the approach of Fritzsche [35] based on a magnetic quantum number expansion. An optimised set of basis functions is used in the angular momentum representation, with the result that all sums over magnetic quantum numbers converge rapidly and can be truncated after a few terms without loss of accuracy. Further, by specifically taking into account the finite energy resolution in the photoelectron diffraction experiment, additional damping factors arise in the theoretical expression for the intensity. These systematically suppress the contribution of long scattering pathways [36]. Thus, in the present case, third and higher order scattering events could largely be neglected due to their longer path lengths. The finite acceptance of the electron energy analyser (5° half-angle for the present data) is also specifically taken into account and similarly reduces the importance of long scattering pathways.

Prior to performing the simulations two recently developed direct methods [37,38] were applied in order to locate the adsorption site and thus to substantially reduce the structural parameter space to be explored. Since it was quite evident from this procedure that the threefold hollow site was occupied (see below), the modulation functions from four different emission directions were then compared with calculated curves for different configurations based on this structure. The extent of agreement between the calculated curves and the experimental data for a particular configuration is expressed in terms of a multi-spectrum reliability, or R-factor.

(This multi-spectrum R-factor is equivalent to the multi-beam R-factor in LEED.) Using standard numerical methods [39] we have optimised the C-Ni layer distance for the fcc and hcp hollow sites, the percentage occupation of each site and the first and second Ni layer separation *simultaneously*, in order to find the global minimum of the R-factor. A fuller account of these procedures will be published elsewhere [40]. The O atom was assumed to be 1.2 \AA above the C atom but, due to the low scattering cross-section and small pathlength differences of these forward scattering events, its exact position is unimportant for the calculations.

4. RESULTS AND DISCUSSION

We first consider the results obtained from the application of the two direct methods. Both rely on the high scattering factor for 180° backscattering at low photoelectron energies: If the detector is positioned such that a particular nearest-neighbour (nn) substrate atom is directly "behind" the emitting adsorbate atom, the resulting scanned energy diffraction spectrum will be dominated by a single oscillation due to this particular scattering pathlength difference. In the first method these directions can be identified by measuring modulation functions at different emission angles and searching for the most prominent features in their Fourier transforms [37]. High energy or high angular resolution are not required and the scattering phase shifts can be neglected because, in the first instance, only the directions of the nn substrate atoms are of interest. The results of this procedure are shown as contour plots in Fig. 2 in which the square of the Fourier transform is plotted as a function of polar angle and apparent pathlength difference in the three azimuths. (The latter are defined in Fig. 3.) The scattering pathlength difference is designated as "apparent" because its value is uncorrected for the effect of the scattering

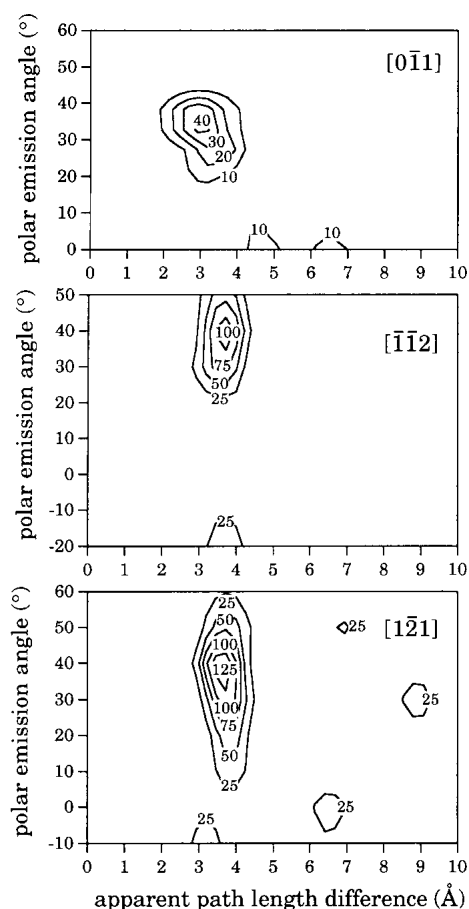


Figure 2. Fourier transform contour plots from C 1s photoelectron diffraction data for CO in the Ni(111) $c(4 \times 2)$ structure.

phase shift at the Ni atoms [41]. High intensity is observed in the $[\bar{1}\bar{1}2]$ and $[1\bar{2}1]$ azimuths at an apparent pathlength difference of 3.8 \AA and an emission angle of $\approx 40^\circ$. A feature of only one third the intensity is observed in the $[0\bar{1}1]$ azimuth. This locates the nn backscatterers and indicates that *both* threefold hollow sites (fcc and hcp) are occupied. The Ni-C separation, which corresponds to approximately half the apparent pathlength difference, is $\approx 1.9 \text{ \AA}$. This result is confirmed

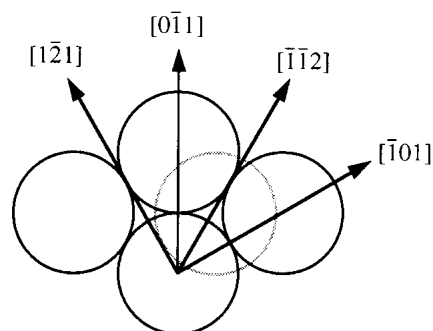


Figure 3. Definition of the azimuths. The hcp threefold hollow site (right) has a Ni atom directly beneath in the second layer, whereas the fcc threefold hollow site (left) has a Ni atom directly beneath in the third layer.

by the application of the second method [38]. The basic idea here is to calculate the projection of an experimentally determined modulation function onto a calculated single scattering modulation function which would be given by a substrate atom situated in a Cartesian co-ordinate frame below the emitter. Use is made of the rotational symmetry in order to extend the data set prior to the reconstruction of the image [42]. The coefficient $C(x,y,z)$ from this procedure is plotted in Fig. 4a in a plane perpendicular to the surface (yz) corresponding to the $[\bar{1}\bar{2}1]$ and $[1\bar{2}1]$ azimuths. The emitter is at the origin. Backscattering intensity resulting from nn substrate atoms in both azimuths is clearly evident. Considering the accuracy of the method the z value difference between the two azimuths is probably not significant, although the full analysis below does indicate that the C-Ni layer separation is marginally greater for the fcc site. Figure 4b shows the coefficient $C(x,y,z)$ in a plane parallel to the surface at $z = -1.35 \text{ \AA}$ and demonstrates the near sixfold symmetry of the reconstruction expected from the occupation of both sorts of threefold hollow site.

80

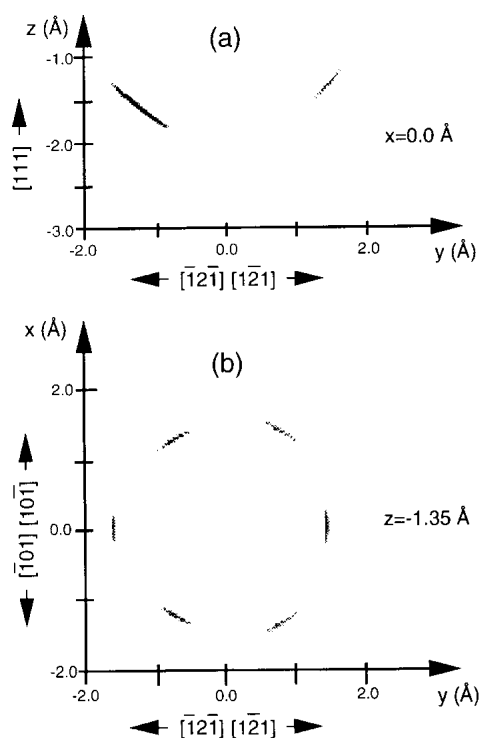


Figure 4. Intensity plot of the coefficient $C(x,y,z)$ in (a) a plane perpendicular to the surface corresponding to the $[\bar{1}2\bar{1}]$ and $[1\bar{2}1]$ azimuths, and (b) a plane parallel to the surface 1.35 Å below the emitting C atom.

Having restricted considerably the parameter space the structure was then optimised using the full analysis procedure described briefly above. The four emission directions were 35° in $[0\bar{1}1]$, 40° in $[1\bar{2}1]$, 40° in $[\bar{1}\bar{1}2]$ and normal emission. Figure 5 shows the optimum fits of the calculated curves to the experimental modulation functions. We note that very good agreement is obtained at 40° in the two $\langle 112 \rangle$ azimuths. The modulation function is dominated in each of these cases by a single oscillation due to the Ni atom directly behind the C atom, as expected for occupation of the two threefold hollow sites and

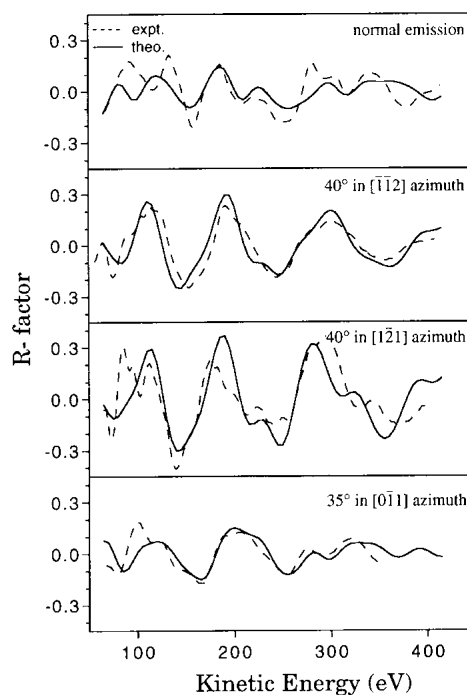


Figure 5. Comparison of experimental and calculated modulation functions for the optimised structure (four emission directions as designated).

consistent with the results of the direct methods. The final parameters are: $z(\text{hcp})=1.29 (\pm 0.05)$ Å, $z(\text{fcc})=1.32 (\pm 0.10)$ Å, $d(\text{Ni-Ni})=2.10 (\pm 0.15)$ Å, % fcc=36 (± 27), where z is the C-Ni layer separation and d the first/second Ni layer separation. The z distances correspond to Ni-C bondlengths of 1.96 Å and 1.98 Å for the hcp and fcc sites, respectively. The overall reliability factor, R_m [34], is 0.22; for the individual beams it is 0.26, 0.22, 0.12 and 0.46 for 35° in $[0\bar{1}1]$, 40° in $[1\bar{2}1]$, 40° in $[\bar{1}\bar{1}2]$ and normal emission, respectively.

We note first that the C-Ni layer separation is almost the same in the two sites; the difference of 0.03 Å is in any case smaller than the error bars. Secondly, the $d(\text{Ni-Ni})$ value of 2.10 Å corresponds to a layer

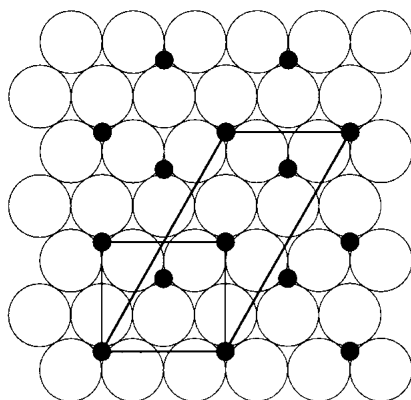


Figure 6. Real space structure of the Ni{111} $c(4 \times 2)$ -CO overlayer showing equal numbers of CO molecules in hcp and fcc hollow sites.

expansion of 0.07 \AA (3 %) relative to bulk Ni, but here again the error bar is considerably greater ($\pm 0.15 \text{ \AA}$). This is a familiar situation in quantitative LEED analyses, where small changes (or differences) in such parameters can substantially improve the R-factors, although each change may be of marginal significance with an uncertainty comparable to the change itself. Thirdly, it is apparent that the quantitative analysis is not very sensitive to the composition (fcc:hcp) of the layer. A $c(4 \times 2)$ structure containing CO in both sites would be expected to contain equal numbers of each species, as shown in Fig. 6.

The analysis favours the dominance of hcp sites, but the equal occupation model lies well within the error bars. Whether the phase studied here which showed a $c(4 \times 2)$ LEED pattern really corresponded to a coverage of 0.5 in the experiment cannot be readily checked. As can be seen from Fig. 1, the structure is observed in the coverage range 0.45-0.5 and it is clearly possible that a coexisting disordered CO phase is also present. We should emphasise that a qualitative analysis of the LEED pattern alone shows that Fig. 6 is the correct structure for the ordered $c(4 \times 2)$

phase. As Becker *et al.* point out both for the CO and NO structures only a real space model with CO in both sites can account for the observed glide line symmetry [17,32]. We therefore unequivocally conclude that on the basis of photoelectron diffraction, SEXAFS and LEED the CO molecule in the Ni{111} $c(4 \times 2)$ structure is adsorbed in threefold hollow sites with a Ni-C bondlength of $\approx 1.97 \text{ \AA}$.

A comprehensive explanation of the coverage dependence of the C-O stretch in this system is not straightforward because of the fine structure observed on the band at low coverages [28]. (For simplicity, the latter is not included in Fig. 1.) However, it is now clear that *both* the low frequency/low coverage features and the band shifting from 1831 cm^{-1} to 1905 cm^{-1} are due to CO in threefold hollow sites. The complicated behaviour at low coverages may be due to preferential occupation of one particular hollow site, the presence of defects or island formation. The total frequency range covered by these bands (1793 cm^{-1} to 1914 cm^{-1}) is evidence of strong lateral interactions in the form of both dipole-dipole coupling and coverage-dependent bonding effects. We note that the frequency corresponding to the $c(4 \times 2)$ structure is well inside the traditional bridge region, whereas the frequencies around 1800 cm^{-1} at low coverages are in the grey area between bridge and hollow. Almost the reverse situation has recently been encountered by Wander *et al.* [43] for the case of Pd{110}-CO, where a LEED analysis shows that CO adsorbs in atop sites in the (2×1) structure. The C-O vibrational frequency (2003 cm^{-1}) is in the atop region at this coverage, but is first observed at 1914 cm^{-1} , i.e. in the "bridge" region, and then shifts continuously to the (2×1) structure at the monolayer stage. The assignment of the C-O stretch to bridge sites in the case of Ni{111}-CO was probably also influenced by other factors. Firstly, Bradshaw and Hoffmann had proposed such a model for the phenomenologically very similar system Pd{111}-CO [8].

Secondly, the $c(4 \times 2)$ structure appears somewhat more plausible if bridge sites are occupied since, unlike the structure in Fig. 6, the CO molecules are uniformly distributed. Thirdly, and of particular importance for the present paper, threefold co-ordinated CO in carbonyl compounds generally has an even lower frequency, for example, 1741 cm^{-1} in tricyclopentadienyltrinicke dicarbonyl, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ [44]. (We note incidentally that the C-Ni bondlength in this compound is almost exactly the value found here, namely 1.93 \AA . The Ni-Ni separation is 2.39 \AA compared to 2.49 \AA in bulk nickel.) In the context of this rather confusing situation the present results demonstrate convincingly that quantitative surface structure analyses are the only truly reliable way to determine adsorption sites. In particular, the vibrational frequency of the C-O stretch should not be regarded as anything more than a rough guide to the possible structure.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the German Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkenzeichen: 05 5EBFXB 2), the British Science and Engineering Research Council and the EC SCIENCE and Large Scale Installations programmes for financial support.

REFERENCES

1. R. P. Eischens, W. A. Pliskin and S. A. Francis, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1786.
2. R. P. Eischens, S. A. Francis and W. A. Pliskin, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 194.
3. P. Eischens and W. A. Pliskin, *Adv. Catal.* 10 (1958) 1.
4. G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 2772.
5. J. Pritchard, *J. Vac. Sci. Technol.* 9 (1972) 895.
6. H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald, *Phys. Rev. B* 14 (1976) 1362.
7. S. Andersson, *Solid State Commun.* 21 (1977) 75.
8. A. M. Bradshaw and F. Hofmann, *Surface Sci.* 72 (1978) 513.
9. H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach and S. Lehwald, *Appl. Phys.* 13 (1977) 47.
10. N. Sheppard and N. T. Nguyen, *Adv. IR Raman Spectr.* 5 (1978) 67.
11. K. Horn and J. Pritchard, *J. Phys. (Paris)* 38 (1977) C4-1.
12. A. Crossley and D. A. King, *Surface Sci.* 68 (1977) 528.
13. D. F. Ogletree, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Surface Sci.* 173 (1987) 251.
14. W. Erley, *Surface Sci.* 205 (1988) 771.
15. J. G. Chen, W. Erley and H. Ibach, *Surface Sci.* 224 (1989) 215.
16. M. C. Asensio, D. P. Woodruff, A. W. Robinson, K.-M. Schindler, P. Gardner, D. Ricken, A. M. Bradshaw, J. C. Conesa and A. R. González-Elipe, *Chem. Phys. Lett.* 192 (1992) 259.
17. S. Aminpirooz, A. Schmalz, L. Becker and J. Haase, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 6337.
18. L. D. Mapledoram, A. Wander and D. A. King, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 409.
19. C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik and J. Rousseau, *Surface Sci.* 68 (1977) 539.
20. W. Erley, H. Wagner and H. Ibach, *Surface Sci.* 80 (1979) 612.
21. J. C. Campuzano and R. G. Greenler, *Surface Sci.* 83 (1979) 301.
22. J. C. Bertolini and B. Tardy, *Surface Sci.* 102 (1981) 131.
23. M. Trenary, K. J. Uram and J. T. Yates, Jr., *Surface Sci.* 157 (1985) 512.
24. M. Trenary, K. J. Uram, F. Bozso and J. T. Yates, Jr., *Surface Sci.* 146 (1984) 269.
25. B. N. J. Persson and R. Ryberg, *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985) 2119.
26. S. L. Tang, M. B. Lee, O. Y. Yang, Y. D. Beckerle and S. T. Ceyer, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 1876.

27. L. Surnev, Z. Xu and J. T. Yates, *Surface Sci.* 201 (1988) 1; 201 (1988) 14.
28. J. G. Chen, W. Erley and H. Ibach, *Surface Sci.* 223 (1989) L891.
29. R. Dippel, K.-U. Weiß, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, M. C. Asensio, X. M. Hu, D. P. Woodruff and A. R. González-Elipe, *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 625.
30. K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne and D. P. Woodruff, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3196.
31. S. Bao, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw and D. P. Woodruff, *Surface Sci.*, in press.
32. L. Becker, S. Aminpirooz, B. Hillert, M. Pedio, J. Haase and D. L. Adams, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 9710.
33. E. Dietz, W. Braun, A. M. Bradshaw and R. Johnson, *Nucl. Instr. Meth. A* 239 (1985) 359.
34. K.-M. Schindler, V. Fritzsche, M. C. Asensio, P. Gardner, D. E. Ricken, A. W. Robinson, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, J. C. Conesa and A. R. González-Elipe, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4836.
35. V. Fritzsche, *J. Phys. Cond. Matt.* 2 (1990) 9735.
36. V. Fritzsche, *J. Electr. Spectr. Rel. Phen.* 58 (1992) 299.
37. V. Fritzsche and D. P. Woodruff, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 16128.
38. Ph. Hofmann and K.-M. Schindler, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13941.
39. P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, 1969.
40. Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, D. Ricken, S. Bao, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw and D. P. Woodruff, to be published.
41. K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, S. Bao, S. Kulkarni, A. M. Bradshaw and D. P. Woodruff, to be published.
42. Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, A. M. Bradshaw and D. P. Woodruff, to be published.
43. A. Wander, P. Hu and D. King, *Chem. Phys. Lett.* 201 (1993) 393.
44. A. A. Hock and O. S. Mills, in *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds* (Ed. S. Kirschner), Macmillan, New York, 1961, p. 640.

**Structural determination of a molecular adsorbate by photoelectron diffraction:
Ammonia on Ni{111}**

K.-M. Schindler

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, W-1000 Berlin 33, Germany

V. Fritzsche

*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, W-1000 Berlin 33, Germany
and Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Dresden, Mommsenstrasse 13, O-8027 Dresden, Germany*

M. C. Asensio

*Instituto de Ciencia de Materiales, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 144, 28006 Madrid, Spain
and Physics Department, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, United Kingdom*

P. Gardner, D. E. Ricken, A. W. Robinson, and A. M. Bradshaw

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, W-1000 Berlin 33, Germany

D. P. Woodruff

Physics Department, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, United Kingdom

J. C. Conesa

Instituto de Catalysis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

A. R. González-Elipe

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Apartado 1115, 41071 Sevilla, Spain

(Received 6 September 1991; revised manuscript received 5 March 1992)

The adsorption of ammonia (NH_3) on the Ni{111} surface has been investigated by photoelectron diffraction. To determine the adsorption site and the distance above the Ni{111} surface, photoelectron diffraction spectra of the N 1s core level were recorded in the scanned energy mode for normal and two off-normal emission directions and compared with extensive multiple-scattering calculations. The best agreement and the lowest R factor were found for an atop site and a Ni-N bond length of 1.97 Å. The anisotropic vibrations of the emitter have been taken into account in the theory and the mean-square displacement for the vibrations of the ammonia molecule parallel to the surface was determined to be 0.04 \AA^2 .

I. INTRODUCTION

Transition metals show very different activities when used as catalysts for the synthesis or decomposition of ammonia. Since the adsorption and desorption of the molecule itself are important steps in these reactions, a through characterization of the adsorbed ammonia molecule on these surfaces could lead to a better understanding of the differences. On the close-packed nickel {111} surface it is known that ammonia adsorbs molecularly with its threefold rotational axis normal to the surface.¹⁻⁸ The circular halo pattern obtained with electron stimulated desorption (ESDIAD) shows that the hydrogens point away from the surface and that the molecule is azimuthally either rotating or randomly oriented at 80 K.¹ Small amounts of preadsorbed oxygen change, however, the circular pattern into three spots, indicating an azimuthal locking as a result of hydrogen bonding to the oxygen atoms.² Angle-resolved photoemission spectroscopy has confirmed the upright geometry of the molecule by an analysis of the adsorbate-induced features using

photoemission selection rules.³ Using photoemission in an azimuthal angle-scan mode the same orientation of the hydrogens was found as with ESDIAD for the case of preadsorbed oxygen; the azimuthal ordering was therefore interpreted as being due to small amounts of surface contaminants.⁴ Long-range-ordered structures have not yet been unambiguously identified because of the difficulties involved in making precise low-energy electron diffraction (LEED) measurements. It is well established that NH_3 decomposes on the Ni{111} surface under electron bombardment,^{1,3,5} giving rise eventually to a clear (2×2) pattern which has been tentatively assigned to adsorbed NH_x ($x=1,2$).³ With a special low current LEED system a weak ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19° pattern was found over a wide range of coverage and temperature.⁵ The sensitivity to incident electrons makes it difficult to determine the exact adsorption geometry by recording LEED I - V curves and making subsequent comparison with dynamical calculations.

From temperature-programmed desorption (TPD) it is known that below 90 K ammonia multilayers are formed,

which desorb as a sharp peak at ~ 120 K.^{1,2(b),3,5,6,8} The remaining monolayer then desorbs as molecular NH_3 over a wide range up to 350 K. Thermal decomposition to NH_x ($x = 1, 2$) and atomic nitrogen were detected only in traces and might well be due to the presence of surface defects. The coverage of the ammonia monolayer (saturation coverage) has been given as 0.25 [Ref. 2(b)] and 1.0.³ The latter value was corrected to < 0.3 in a subsequent paper;⁴ a further value of 0.14 was derived after a reinterpretation of the TPD and LEED measurements.⁶

The bonding and structure of the $\text{Ni}\{111\}\text{-NH}_3$ system has also been studied by means of quantum-chemical calculations. Recent *ab initio* valence-orbital configuration-interaction calculations⁹ for an ammonia molecule on a 28-atom nickel cluster gave the lowest total energy for the atop site with a Ni-N bond length of 2.12 Å. The differences in total energy between the atop site, the fcc threefold hollow site (underlying nickel atom in the third layer), and the bridge site were small, however. The Ni-N bond lengths resulting from the calculations for the latter two positions were unexpectedly large (2.78 and 2.74 Å, respectively). The equilibrium geometry was calculated to have the molecular axis perpendicular to the surface, but tilting the molecular axis or rotating the molecule azimuthally requires little energy. In an earlier study at the Hartree-Fock level, in which only the fcc threefold hollow site was considered, the Ni-N bond length was given as 2.13 Å.¹⁰

In the present paper we have used scanned energy mode photoelectron diffraction to determine the structure of NH_3 on $\text{Ni}\{111\}$. This technique involves the measurement of the intensity of photoelectrons emitted from a core level of the adsorbate in a selected direction as a function of photon energy and thus of the kinetic energy of the photoelectron. In the plot of intensity versus kinetic energy ("the photoelectron diffraction spectrum") modulations can be seen as a result of interference of the primary photoelectron wave and secondary waves elastically scattered at surrounding atoms. The form of the intensity modulations is determined by the distance and directions of the neighboring atoms and hence carries the desired structural information. Due to its local character the effect is not dependent on the presence of long-range order. Energy-scan photoelectron diffraction has already been shown to be a useful tool for the determination of adsorption sites and bond lengths for a number of other atomic and molecular adsorption systems.¹¹

II. EXPERIMENT

The UHV system for the experiments is equipped with a four-grid LEED optics, a quadrupole mass spectrometer, a gun for ion bombardment, and a hemispherical electron analyzer (ADES 400, VG Scientific Ltd). The temperature of the sample could be varied between 100 and 1000 K by LN_2 cooling and resistive heating through tungsten wires which held the crystal in position. The temperature of the sample was measured by a thermocouple in direct contact with the crystal. The surface of a nickel crystal was prepared in the usual way, including *in situ* argon ion bombardment and annealing cycles up

to 800 K until a well-ordered (1×1) LEED pattern was obtained and x-ray photoemission spectra (XPS) measurements with synchrotron radiation revealed no surface contamination. The LEED pattern was also used to determine the azimuthal orientation of the crystal. Ammonia was used as purchased (Linde AG, 99.98%). Saturation coverage of ammonia was achieved by an exposure of 40 sec at 5×10^{-7} mbar with the sample at ~ 110 K. The purity of the adsorbed layer was checked with XPS. Special attention was paid to carbon- and oxygen-containing contaminations.

Measurements were performed using synchrotron radiation from the high-energy toroidal grating monochromator HE-TGM 1 on the Berliner Elektronen Speicherring-Gesellschaft für Synchrotron-Strahlung electron storage ring.¹² The general method of taking scanned energy mode photoelectron diffraction data has been explained in previous publications^{11,13} but is also described here since some of the details have now changed.

Figure 1 shows a series of normalized N 1s photoelectron spectra for NH_3 adsorbed on the $\text{Ni}\{111\}$ surface at saturation coverage and a sample temperature of ~ 100 K. The electric vector of the incident radiation lies in the plane spanned by the surface normal and the $[1\bar{1}0]$ azimuth, which is the direction of the close-packed nickel atom rows, (see also inset of Fig. 1) at an angle of 45° to the surface normal. The photon energy of the incident radiation was varied from 490 to 750 eV in steps of 3.5 eV. The corresponding binding energy of the N 1s core level then leads to kinetic energies of the photoelectrons in the range from 90 to 350 eV. For each photon energy a photoelectron spectrum was recorded in a window of kinetic electron energy with the N 1s peak near the center of the spectrum and a width of 50 eV; for the sake of clarity only every second spectrum recorded is shown in Fig. 1. These spectra were normalized to the current in the electron storage ring to correct the decrease in photon flux with time. Since the width of the N 1s pho-

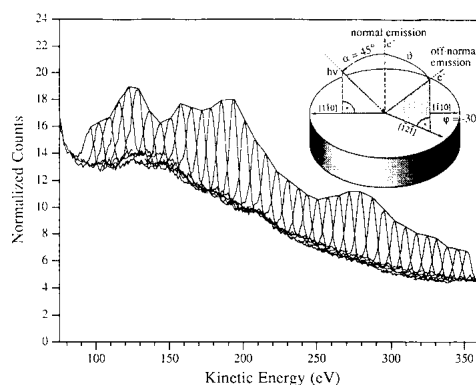


FIG. 1. Experimental N 1s photoelectron spectra of NH_3 on the $\text{Ni}\{111\}$ surface in normal emission for a series of incident photon energies. Only every second spectrum is shown. Inset: experimental geometry.

4838

K.-M. SCHINDLER *et al.*

46

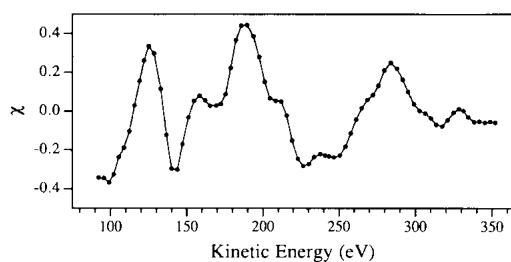


FIG. 2. Experimental photoelectron diffraction spectrum of NH_3 on the $\text{Ni}\{111\}$ in the normal emission direction obtained by analysis of the individual spectra in Fig. 1.

photoelectron peak is a smoothly varying function and the background is also relatively smooth, the outline formed by the peak maxima already shows the modulations of the N 1s photoelectron peak areas the spectra were fitted simultaneously with an asymmetric Gaussian for the peak and a polynomial of third order for the background using a standard nonlinear least-square-fitting-routine. To obtain the photoelectric intensity $I(E_{\text{kin}})$ the integral of the Gaussian was calculated from its height and width. Plotting the intensities of all peaks versus the kinetic energies of their maxima then gave the raw photoelectron diffraction spectrum.

In order to correct for the smoothly varying transmission functions of the monochromator and the analyzer a least-square fit by a polynomial of third order is performed on the raw photoelectron diffraction spectrum. This polynomial represents $I_0(E_{\text{kin}})$, the intensity without scattering processes. The photoelectron diffraction data can then be represented in the form of a modulation function χ ,

$$\chi(E_{\text{kin}}) = \frac{I(E_{\text{kin}}) - I_0(E_{\text{kin}})}{I_0(E_{\text{kin}})}, \quad (1)$$

which oscillates about zero. The $\chi(E_{\text{kin}})$ obtained from the raw data in Fig. 1 is shown in Fig. 2. The modulations in photoelectron intensity due to the diffraction processes are $\sim \pm 40\%$. During the analysis it was found that the subtraction of the background polynomial in each N 1s photoelectron spectrum is a source of error and could give rise to an uncertainty of $\pm 5\%$ in $\chi(E_{\text{kin}})$. Three maxima at 125, 190, and 280 eV and two minima at 140 and 225 eV are the most significant features in the spectrum of Fig. 2. The minimum at 100 eV may not be significant, because the error introduced by the data analysis becomes larger at this end of the spectrum.

III. THEORY

Proper quantitative determination of the structure of NH_3 on $\text{Ni}\{111\}$ from the photoelectron diffraction spectra requires the use of extensive multiple-scattering cluster calculations. Within a first-order perturbation theory the intensity of the outgoing photoelectron signal is given

by

$$I(\mathbf{r}) \sim \left| \int d^3r' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_f) \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} \Psi_c(\mathbf{r}') \right|^2, \quad (2)$$

where \mathbf{A} is the vector potential of the photon field, \mathbf{p} the momentum operator of the electrons, Ψ_c the core orbital which is excited, and \mathbf{r} the detector position. The Green function of the total system $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E_f)$, which has to be taken at the final-state energy E_f , can be expanded into a series over all possible pathways which connect the emitter via scattering centers to the detector.^{14,15} The wavefunction contributions from these hypothetical scattering pathways have been calculated on the basis of a magnetic-quantum-number expansion described in Refs. 16 and 17. In this method an optimized set of basis functions is used for the angular-momentum representation in the scattering theory. As a consequence, all sums over magnetic quantum numbers converge rapidly and can be truncated after a few terms without any loss of accuracy.^{18,19} The essential terms in this scheme are rotation matrices which determine the optimum linear combination of basis functions for each scattering process and z-axis propagators in two center angular momentum representation. Both matrices have been calculated by means of fast recursion relations given in Ref. 20.

The essential difference compared to other approaches which are used for multiple-scattering cluster simulation of photoelectron diffraction spectra is that the matrix elements of the free-electron propagator are calculated without any approximation. Recently, it has been shown¹⁹ that the principle of "separable approximations" for the free-electron Green function, in which the angular momentum indices l and l' of the z-axis propagators are decoupled in order to save computer time, can be the origin of substantial errors for the case that both l and l' have large values. Hence, the Taylor-series magnetic-quantum-number expansion,¹⁷ the reduced angular momentum expansion,¹⁶ and the scattering matrix formulation,²¹ which all belong to this class of approximations, can introduce considerable uncertainty into the results for all second- and higher-order scattering processes, if the distance between emitter and scatterer is small (nearest neighbors), i.e., for all scattering processes of a scattered wave which contains the full set of partial waves (see Ref. 19 for more details).

In the present calculations the truncation parameter in the magnetic-quantum-number expansion²⁰ was set to $M=3$ for all emitter-scatterer distances R shorter than 4 Å, $M=2$ for $R \leq 10$ Å, and $M=1$ otherwise. The calculations were performed with up to 18 scattering phase shifts for nickel potentials at the highest energy. The effect of inelastic scattering processes was described by exponential damping factors containing the mean free path of electrons for which the "universal" values from Seah and Dench were assumed.²²

The finite energy resolution, a fundamental property of the experiment, was taken into account from the outset. This energy broadening of a photoelectron diffraction spectrum leads to additional damping factors in the theoretical expression for the intensity which systematically suppress the contributions of long scattering path-

ways.²³ Thus, the calculation of a smoothed scanned energy mode photoelectron diffraction spectrum requires considerably less numerical effort than the correct calculation of an unbroadened spectrum, because a smaller set of scattering pathways is sufficient for convergence and a larger separation between two grid points on the energy scale can be chosen.

The theoretical calculations shown below contain the contributions of ~ 1000 single scattering and ~ 5000 double scattering processes. It turned out that the double scattering processes, which require most of the computing time, give noticeable contributions to the intensity and therefore cannot be neglected. In the present example triple- and higher-order scattering pathways could be neglected, because they are damped out by the energy broadening due to their larger scattering path lengths. This was checked by test calculations at selected energies.

IV. DETERMINATION OF THE ADSORPTION SITE AND THE NI-N BOND LENGTH

Strong modulations in energy-scan photoelectron diffraction spectra are normally indicative of a dominant contribution from one scattering pathway. This often corresponds to a particular geometry in which a substrate atom is directly "behind" the emitting atom, i.e., when emitter, scatterer, and detector are colinear. In such a configuration the strong 180° backscattering expected for $E_{\text{kin}} < 500$ eV dominates. From the normal emission spectrum of Fig. 2 we might therefore expect that the molecule occupies an atop site, although there is also the possibility, perhaps less likely, that the hcp threefold hollow site is occupied. (This latter site has an underlying nickel atom in the second layer, as opposed to the fcc threefold hollow site where the underlying nickel atom is in the third layer.) In the simulations, however, all four high-symmetry sites, including the twofold bridge and the fcc threefold hollow, have been considered.

Scattering processes at hydrogen atoms were neglected since their scattering cross sections are very much smaller than those of the substrate atoms. Furthermore, there is a strong evidence from theory and experiment that the hydrogen atoms are rotating or randomly oriented azimuthally on the clean surface,¹⁹ which additionally decreases their contributions to the intensity modulations. The neglect of the hydrogens thus reduces the ammonia molecule to a single nitrogen atom. Scattering contributions of neighboring nitrogen atoms were also neglected since their relative positions are not known. On the assumption that the coverage is below 0.5, the distance from the emitting nitrogen atom to the nearest nitrogen atoms will be larger than the distances to the substrate atoms which dominate the backscattering. Furthermore, the scattering cross section of the nitrogen atom is much smaller than that of the nickel atoms.

Figure 3 shows the calculated photoelectron diffraction spectra for a series of separations between the nitrogen atom and the outermost Ni layer, z , at each of the four high-symmetry sites. For comparison the experimental diffraction spectrum has been included as a dashed curve in each plot. By comparing the calculated and the exper-

imental curves, the best agreement regarding the positions and relative heights of the maxima and minima is found for the atop site with a Ni-N bond length of 1.975 Å [Fig. 3(a)]. Reasonable agreement is also found for the fcc threefold hollow site at $z = 1.3$ Å [Fig. 3(c)]. Even as far as the absolute amplitudes are concerned, the agreement for the atop site is remarkably good. The twofold bridge [Fig. 3(b)] and the hcp threefold hollow [Fig. 3(d)] do not give agreement for any distance.

The experimental and calculated spectra have also been compared by means of the reliability factor R_p ,²⁴ although it is not entirely clear whether R factors developed for LEED are appropriate for photoelectron diffraction. Such an R -factor plot for the atop site shows a clear minimum of 0.32 at 1.97 Å, as shown in Fig. 4. It is difficult to give a definite value for the precision of the determination. We note that even by visible inspection agreement between theory and experiment is not as good for 2.00 and 1.95 Å and considerably worse for 2.025 and 1.925 Å. A value of $\pm(0.02-0.03)$ Å would therefore seem plausible, in line with other photoelectrons diffraction studies.²⁵ However, as in LEED, there is also the possibility of systematic errors arising from the

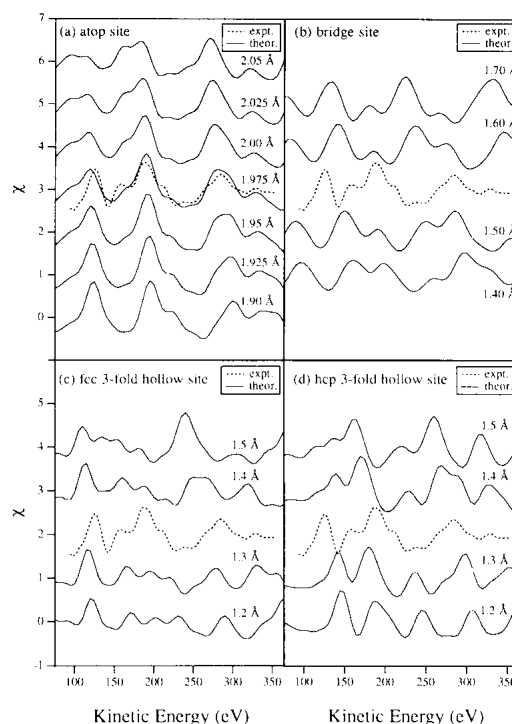


FIG. 3. Calculated photoelectron diffraction spectra for NH_3 on $\text{Ni}\{111\}$ in normal emission for (a) the atop, (b) the bridge, (c) the fcc threefold hollow, and (d) hcp threefold hollow sites for various separations between the N atom and the outermost nickel layer. For the sake of clarity the spectra are offset against each other by unity on the vertical axis.

4840

K.-M. SCHINDLER *et al.*

46

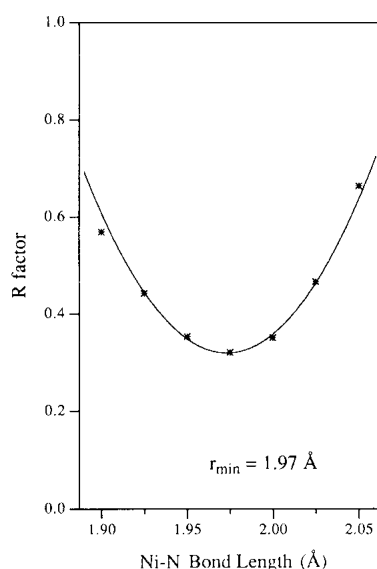


FIG. 4. Reliability factors R_p for the atop-site spectra shown in 3(a).

theory. Test calculations on the present system have, for instance, shown that the uncertainty as to the potential in the surface region can give rise to an error as high as ± 0.05 Å. The fcc threefold hollow site gives a shallow R -factor minimum of 0.56 at 1.30 Å; the hcp threefold hollow site and the bridge site give $R_p > 1.0$ and no minimum.

Although the comparison of experimental and calculated diffraction spectra in normal emission clearly favors the atop site, it is desirable to check the structure with measurements in off-normal emission directions. However, it was found experimentally that in all directions the intensity modulations were much smaller than in normal emission. Thus, for the two polar angles $\vartheta = 25^\circ$ and 35° in the $[\bar{1}2\bar{1}]$ azimuth, as shown in Fig. 5, the modulations were less than $\pm 15\%$, which is already quite close to the discrepancy between experimental and calculated spectra in normal emission of about 5%. Therefore, worse agreement between theory and experimental as well as higher R factors than in normal emission are expected. As the modulations are so small, it was also necessary to correct for the Ni Auger peak at a kinetic energy of ~ 105 eV.

A comparison of the experimental and calculated spectra in off-normal emission shows some, but not particularly good agreement regarding the positions of maxima and minima for the atop site (Fig. 5). The corresponding R factors have very shallow minima with values 0.63 ($\theta = 25^\circ$) and 0.78 ($\theta = 35^\circ$) for the atop site and a Ni-N distance of 1.975 Å. Some agreement was also found for the hcp threefold hollow, but this site was convincingly ruled out on the basis of the normal emission spectrum. Complete disagreement was observed for the bridge site and, more important, for the fcc threefold hollow site. Although the agreement is far from satisfactory and the

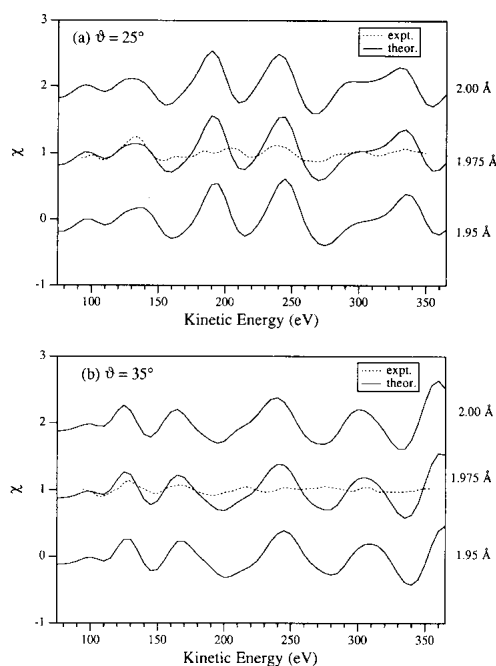


FIG. 5. Comparison of calculated and measured off-normal photoelectron diffraction spectra for the atop site without taking into account adsorbate vibrations. Polar angle ϑ in the $[\bar{1}2\bar{1}]$ azimuth: (a) 25° , (b) 35° .

R factors are high, the off-normal spectra confirm the assignment based on the normal emission spectrum. Particularly striking, however, is the fact that the modulation amplitude in the calculated spectra is a factor of 2–3 larger than in the experimental spectra, i.e., comparable to that calculated and observed in normal emission. We ascribe this effect to the influence of adsorbate vibrations and discuss it in Sec. V.

V. ANISOTROPIC THERMAL VIBRATIONS OF THE EMITTER

The large difference in absolute amplitude between experiment and theory for off-normal emission can be explained by damping due to the soft vibrational modes of the ammonia molecule parallel to the surface, the frustrated translations and rotations.²⁶ This assumption is supported by quantum-chemical calculations,⁹ in which it was found that a tilt of ammonia up to 10° requires only very little energy, indicating a shallow total-energy surface for soft modes parallel to the surface. The latter are expected to be considerably softer than the vibration of the molecule against the surface (the Ni-N stretch) as can be seen from the good agreement in the modulation amplitude of the calculated and measured spectra in normal emission. The influence of this parallel vibrational motion on the off-normal emission spectra should be much larger than on the normal emission spectrum, since

the changes in scattering path lengths are much less in the latter case. These frustrated translations and rotations which give rise to the parallel motion of the emitter can be included in the calculation scheme as follows:

The wave function of the excited electrons is given as a sum over all scattering pathways, which start at the emitter atom and terminate at the detector outside the sample. We thus have

$$\Psi = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}, \quad (3)$$

where the sum runs over all relevant scattering pathways. The wave field components φ_{α} depend on the positions of the emitter \mathbf{R}_0 , the scattering atoms \mathbf{R}_i , and the detector \mathbf{r} ,

$$\varphi_{\alpha} = \varphi_{\alpha}(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0, \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (4)$$

These vectors \mathbf{R}_i can be split into an equilibrium value

$\langle \mathbf{R}_i \rangle$ and a displacement \mathbf{u}_i , which describes the thermal motions of the atoms,

$$\mathbf{R}_i = \langle \mathbf{R}_i \rangle + \mathbf{u}_i. \quad (5)$$

For small displacements we can write the phase in the propagators between two positions as

$$k|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i| \approx k|\langle \mathbf{R}_j \rangle - \langle \mathbf{R}_i \rangle| + \mathbf{K}_{ji} \cdot (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i) \quad (6)$$

with

$$\mathbf{K}_{ji} = k \frac{\langle \mathbf{R}_j \rangle - \langle \mathbf{R}_i \rangle}{|\langle \mathbf{R}_j \rangle - \langle \mathbf{R}_i \rangle|},$$

where k is the wave number of the electron. Thus the essential influence of thermal vibrations on the electron wave function is concentrated in a phase factor, which is multiplied by the wave function corresponding to the equilibrium position:

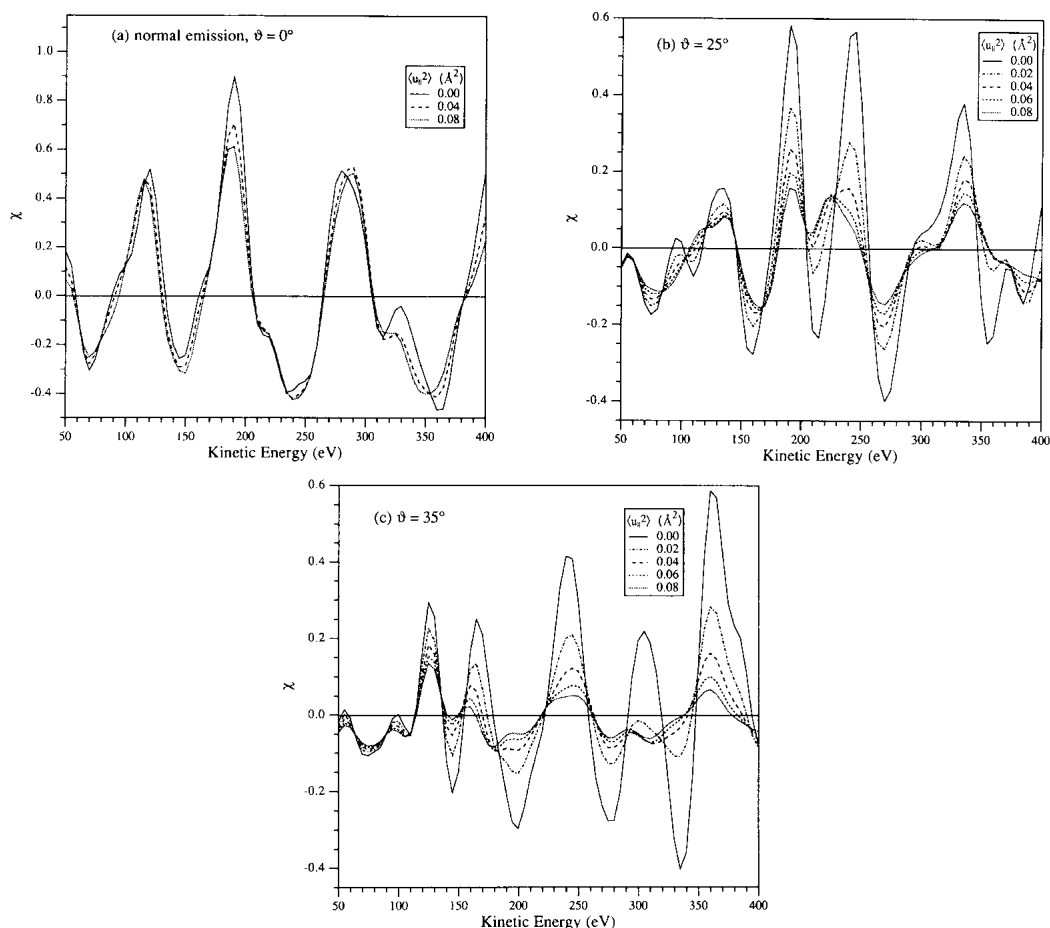


FIG. 6. Calculated photoelectron diffraction spectra of atop NH_3 on Ni(111) in (a) normal and two off-normal emission directions. Polar angle ϑ in the $[\bar{1}\bar{1}1]$ azimuth: (b) 25° , (c) 35° . Vibrational motions of the emitting nitrogen atom parallel to the surface are included by means of a mean-square displacement $\langle u_i^2 \rangle$ as indicated in the diagram.

$$\begin{aligned} \varphi_\alpha(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_0, \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{r} - \mathbf{R}_n) = & \exp[i\mathbf{K}_{10} \cdot (\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_0) + i\mathbf{K}_{21} \cdot (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1) + \dots] \\ & \times \varphi_\alpha(\langle \mathbf{R}_1 \rangle - \langle \mathbf{R}_0 \rangle, \langle \mathbf{R}_2 \rangle - \langle \mathbf{R}_1 \rangle, \dots, \mathbf{r} - \langle \mathbf{R}_n \rangle). \end{aligned} \quad (7)$$

Assuming an uncorrelated motion of the atoms the averaging procedure over the various displacements \mathbf{u}_i in the intensity

$$I = \left\langle \left| \sum_\alpha \varphi_\alpha \right|^2 \right\rangle \quad (8a)$$

$$= \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} \varphi_{\alpha'}^* \varphi_\alpha \right\rangle \quad (8b)$$

can be decoupled and the vibrations of each atom can be treated separately. In our calculations the effect of the motion of the scattering atoms was described by complex scattering phase shifts.²⁷ The same result can be obtained by using Debye-Waller factors for the scattering atoms (see, e.g., Refs. 28 and 29). However, at a temperature of ~ 110 K at which the experiment was performed, the influence of lattice vibrations in the nickel crystal on the photoelectron diffraction spectra is very small. Vibrations of the adsorbate molecule are more important, since they can have considerably larger amplitudes, particularly parallel to the surface. These effects, which have been neglected in the past, are not automatically described by complex scattering phase shifts. Hence, we have to introduce an additional Debye-Waller factor in the expression for the intensity, which contains the result of the averaging over the emitter displacements \mathbf{u}_0 .

In the formula for the intensity (8b) \mathbf{u}_0 appears both in the φ_α and in $\varphi_{\alpha'}^*$. Using standard techniques for describing harmonic vibrations³⁰ we obtain for the Debye-Waller term in the double sum (8b):

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp[i(\mathbf{K}'_{10} - \mathbf{K}_{10}) \cdot \mathbf{u}_0] \right\rangle \\ & = \exp \left[-\frac{1}{2} (\mathbf{K}'_{10} - \mathbf{K}_{10}) \cdot \langle \mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{u}_0 \rangle \cdot (\mathbf{K}'_{10} - \mathbf{K}_{10}) \right], \end{aligned} \quad (9)$$

where \mathbf{K}_{10} points in the direction of the first scattering atom \mathbf{R}_1 in the scattering pathway with index α and \mathbf{K}'_{10} is the same vector in the scattering pathway with index α' . In Eq. (9) the influence of the vibrations is described by the tensor $\langle \mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{u}_0 \rangle$. For isotropic vibrations it is diagonal with $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle$. As mentioned above, for adsorbate atoms or molecules on a surface highly anisotropic displacements can be expected, for which the components parallel to the surface $\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_{\parallel}^2 \rangle$ differ significantly from the component perpendicular to the surface $\langle u_z^2 \rangle = \langle u_{\perp}^2 \rangle$.

Figure 6 shows the calculated diffraction spectra for all three measured emission directions. Calculations were performed for different values of $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$, assuming that the molecule does not vibrate perpendicular to the surface ($\langle u_{\perp}^2 \rangle = 0$). The plots show that the off-normal spectra can be influenced dramatically by parallel vibrations. As a general trend it is observed that the damping effect is

more pronounced at higher energies due to the k dependence of the Debye-Waller factor [Eq. (9)]. The main change is in absolute magnitude. Some peaks are influenced more strongly than others which then also leads to changes in the positions of some extremal points, for example, the maximum at 240 eV for $\vartheta = 25^\circ$. In the spectrum for $\vartheta = 35^\circ$ the minimum at 200 eV and the maximum at 300 eV even vanish with increasing mean-square displacements. The changes in the normal emission spectrum, however, are only minor and, more important, the peak positions hardly change.

Best agreement between experiment and theory for both off-normal emission directions was found for $\langle u_{\parallel}^2 \rangle = 0.04 \text{ \AA}^2$, which is reflected by a decrease of the R factor from 0.63 to 0.50 ($\theta = 25^\circ$) and from 0.78 to 0.43 ($\theta = 35^\circ$). A mean-square displacement of 0.04 \AA^2 corresponds to an average dynamic tilt of the molecular axis of 6° , a value which is well within the error bars of the

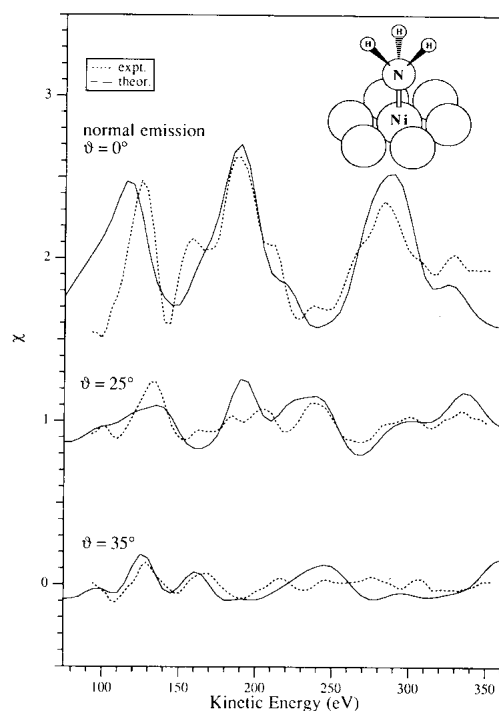


FIG. 7. Comparison of experimental photoelectron diffraction spectra with calculated spectra in the three emission directions recorded. Calculations are performed for the atop site with Ni-N bond length of 1.975 \AA and a mean-square displacement of the nitrogen parallel to the surface $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ of 0.04 \AA^2 .

orientation determination using angle-resolved photoemission and ESDIAD. Figure 7 shows the comparison of calculated and experimental photoelectron diffraction spectra for all three emission directions after including the influence of the anisotropic vibrations of the emitter.

VI. CONCLUSIONS

Scanned energy mode photoelectron diffraction has been successfully applied to ammonia adsorbed on Ni{111}. The adsorption site and the Ni-N bond length could be determined by comparing experimental and calculated photoelectron diffraction spectra. The structure of the adsorption complex with NH_3 in the atop site is schematically shown in the inset of Fig. 7. With the lone pair of the nitrogen atom directed towards one nickel atom, the structure resembles the usual sp^3 fourfold coordination expected for nitrogen. The Ni-N bond length of 1.97 Å compares well with that of nickel ammine com-

plexes such as $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4$ with 2.07 Å (Ref. 31) or ammine[1-(2-hydroxyphenyl)-3, 5-diphenylformazanato]nickel(II) with 1.94 Å.³² It has also been shown that the anisotropic vibrational motion of the emitter atom must be considered in order to describe correctly the amplitude of the modulations in the diffraction spectra at off-normal emission. The mean-square displacement of the molecule parallel to the surface $\langle u_{\parallel}^2 \rangle$ was estimated to be 0.04 \AA^2 .

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support from the German Federal Ministry of Research and Technology (Contract No. 05-490-FXB8.4), the Fonds der Chemischen Industrie, the Science and Engineering Research Council (United Kingdom) as well as the Large Installations and the SCIENCE programmes of the European Commission.

- ¹T. E. Madey, J. E. Houston, C. W. Seabury, and T. N. Rhodin, *J. Vacuum Sci. Technol.* **18**, 476 (1981).
- ²(a) F. P. Netzer and T. E. Madey, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 928 (1981); (b) *Surf. Sci.* **119**, 422 (1982).
- ³C. W. Seabury, T. N. Rhodin, R. J. Purtell, and R. P. Merrill, *Surf. Sci.* **93**, 117 (1980).
- ⁴W. M. Kang, C. H. Li, S. Y. Tong, C. W. Seabury, K. Jacobi, T. N. Rhodin, R. J. Purtell, and R. P. Merrill, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 931 (1981).
- ⁵C. W. Seabury, T. N. Rhodin, R. J. Purtell, and R. P. Merrill, *J. Vacuum Sci. Technol.* **18**, 602 (1981).
- ⁶M. J. Dresser, A-M Lanzillotto, M. D. Alvey, J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **191**, 1 (1987).
- ⁷F. Bozso, J. M. Arias, C. P. Hanrahan, J. T. Yates, Jr., H. Metiu, and R. M. Martin, *Surf. Sci.* **138**, 488 (1984).
- ⁸G. B. Fisher and G. E. Mitchell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **29**, 253 (1989).
- ⁹A. Chattopadhyay, H. Yang, and J. L. Whitten, *J. Phys. Chem.* **94**, 6379 (1990).
- ¹⁰A. Redondo, Y. Zeiri, J. J. Low, and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **79**, 6410 (1983).
- ¹¹J. J. Barton, S. W. Robey, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **34**, 778 (1986); S. W. Robey, C. C. Bahr, Z. Hussain, J. J. Barton, K. T. Leung, Ji-rin Lou, R. A. Schach von Wittenau, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **35**, 5657 (1987); M. D. Crapper, C. E. Riley, P. J. J. Sweeney, C. F. McConville, D. P. Woodruff, and R. G. Jones, *Surf. Sci.* **182**, 213 (1987); D. P. Woodruff, C. F. McConville, A. L. D. Kilcoyne, Th. Lindner, J. Somers, M. Surman, G. Paolucci, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **201**, 228 (1988).
- ¹²E. Dietz, W. Braun, A. M. Bradshaw, and R. L. Johnson, *Nucl. Instrum. Methods A* **239**, 359 (1985).
- ¹³Th. Lindner, J. Somers, A. M. Bradshaw, A. L. D. Kilcoyne, and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **203**, 333 (1988).
- ¹⁴A. Liebsch, *Phys. Rev. B* **13**, 544 (1976).
- ¹⁵T. Fujikawa, *J. Electron Spectrosc.* **22**, 353 (1981).
- ¹⁶(a) V. Fritzsche and P. Rennert, in *Proceedings of the 14th Symposium on Electronic Structure*, edited by P. Ziesche, Dresden (Technische Universität, Dresden, 1984), p. 77. (b) V. Fritzsche and P. Rennert, *Phys. Status Solidi B* **135**, 49 (1986).
- ¹⁷(a) J. J. Barton and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **32**, 1906 (1985). (b) J. J. Barton and D. A. Shirley, *Phys. Rev. A* **32**, 1019 (1985).
- ¹⁸V. Fritzsche, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 1413 (1990).
- ¹⁹V. Fritzsche, *J. Electron Spectrosc.* **58**, 299 (1992).
- ²⁰V. Fritzsche, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 9735 (1990).
- ²¹J. J. Rehr and R. C. Albers, *Phys. Rev. B* **41**, 8139 (1990); A. P. Kaduwela, D. J. Friedman, and C. S. Fadley, *J. Electron. Spectrosc.* **57**, 223 (1991).
- ²²M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- ²³V. Fritzsche, *Surf. Sci.* **265**, 187 (1992).
- ²⁴J. B. Pendry, *J. Phys. C* **13**, 937 (1980).
- ²⁵L. J. Terminello, X. S. Zhang, Z. Q. Huang, S. Kim, A. E. Schach von Wittenau, K. T. Leung, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **38**, 3879 (1988).
- ²⁶N. V. Richardson and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **88**, 255 (1979).
- ²⁷J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic, London, 1974).
- ²⁸J. J. Barton, S. W. Robey, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **34**, 778 (1986).
- ²⁹M. Sagurton, E. L. Bullock, and C. S. Fadley, *Surf. Sci.* **182**, 287 (1987).
- ³⁰A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Solid State Physics Supplement 3 (Academic, New York, 1971), Chap. VII, pp. 300.
- ³¹M. A. Paraj-Kojic, A. S. Antzishkina, L. M. Dickareva, and E. K. Jukhnov, *Acta Crystallogr.* **10**, 784 (1957).
- ³²W. E. Renkema, C. N. Lute, and C. H. Stam, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 75 (1979).

Chemical Shift Photoelectron Diffraction from Molecular Adsorbates

K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche,^(a) and A. M. Bradshaw
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-W-1000 Berlin 33, Germany

A. L. D. Kilcoyne and D. P. Woodruff

Department of Physics, University of Warwick, Coventry CV4 7AL, United Kingdom

(Received 25 June 1992)

By using the chemical shift in core-level photoemission from adsorbed species, we apply the technique of energy-scan photoelectron diffraction to molecules containing nonequivalent atoms of the same element. As an example, we demonstrate the complete structural characterization of the surface acetate species on Cu{110} including independent determination of the sites of the two inequivalent carbon atoms.

PACS numbers: 68.35.-p, 61.16.-d, 79.60.-i

Since the majority of molecular adsorption systems form disordered overlayers and are thus not accessible to conventional diffraction techniques, there is considerable interest in surface structural probes which do not require the presence of long-range order [1-3]. In this context, we have shown recently that energy-scan photoelectron diffraction is particularly useful for determining the structural parameters of small, adsorbed molecules containing C, N, and O atoms (e.g., Refs. [4-6]). The intensity of a core-level photoelectron peak, corresponding to an atom of the adsorbate, is measured at a selected emission angle as a function of photon energy and thus of the photoelectron kinetic energy. In the plot of peak intensity versus kinetic energy ("the photoelectron diffraction spectrum") modulations occur as a result of interference between the primary photoelectron wave and the secondary waves elastically scattered at surrounding atoms. These modulations provide information on the scattering path lengths and thus on the local bonding geometry, i.e., on the surface site and the distance to neighboring substrate atoms.

In the case of larger molecules adsorbed on surfaces there are often several atoms of the same element present, as, for example, in hydrocarbons. If these atoms are chemically distinct and have different core-level binding energies in the photoelectron spectrum, then the possibility exists of performing *chemical shift* photoelectron diffraction. The modulations in the corresponding photoelectron diffraction spectrum of each atom will be different, if the surface site and/or the separation from the surface is different. In some cases, atoms which are equivalent in the free molecule will become chemically distinct on the surface due to the bonding geometry, e.g., in adsorbed molecular fragments resulting from heterogeneous reactions. By performing appropriate scattering calculations the photoelectron diffraction spectra can be simulated and the site of each atom determined *separately* relative to the surface.

An example of an adsorbed molecule containing nonequivalent atoms of the same element is the surface ace-

tate species (CH_3COO^-) which can be formed on a Cu{110} surface by decomposition of acetic acid. The polarization dependence of the oxygen and carbon *K*-edge absorption spectra [7] shows that the molecular plane is perpendicular to the Cu surface in the $\langle 110 \rangle$ azimuth. Further, vibrational spectra of the same species on the Cu{100} surface [8] indicate a symmetric configuration with two equivalent oxygen atoms. A plausible bonding geometry based on that of the corresponding surface formate species [5] on Cu{110} is shown as an inset in Fig. 1. Note that in this proposed structure, which is in fact confirmed by the present study (see below), the so-called aligned bridge site [5] is occupied. From literature data [9] on acetic acid and acetates it is known that the carboxyl carbon atom has a 3.5-4.0-eV higher 1s photoelectron binding energy than the methyl carbon atom. Figure 1(a) shows that this is also the case for the surface acetate species on Cu{110}. In the corresponding *trifluoroacetate* species (CF_3COO^-) on the same surface the binding energy of the outermost carbon atom increases by ~ 6 eV (spectrum not shown in Fig. 1) and the peak thus shifts to the low kinetic-energy side of the peak from the carboxyl carbon, again in agreement with literature data [9]. (The surface trifluoroacetate species, in which the H atoms are replaced by F atoms, can be prepared analogously to the acetate species by the decomposition of trifluoroacetic acid.) Thus the surface acetate is ideally suited to demonstrate the potential of chemical shift photoelectron diffraction. At the same time, we obtain valuable structural information on an interesting chemisorption system.

The experiments were performed in a purpose-built ultrahigh vacuum spectrometer on the HE-TGM 1 monochromator [10] at the BESSY synchrotron radiation source. The Cu{110} sample was cleaned with the usual methods. The acetate and trifluoroacetate species were prepared in submonolayer concentration by exposing the surface to 1.5×10^{-5} mbars acetic acid at 100 K and subsequently warming to 380 K. A VG Scientific 152-mm mean radius 150° electrostatic deflection analyzer (with

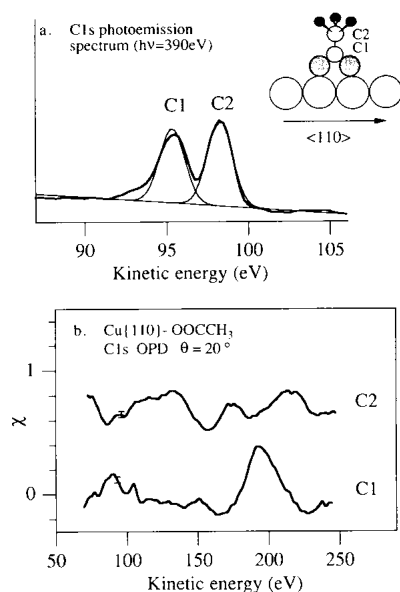


FIG. 1. (a) C 1s photoemission spectrum of the surface acetate species at $h\nu=390$ eV. Inset: Structural model assuming adsorption in the aligned bridge site. (b) Energy-scan photoelectron diffraction spectra from the C1 and C2 atoms (carboxyl and methyl carbon, respectively). Polar emission angle $\theta=20^\circ$ in the $\langle 110 \rangle$ azimuth. The modulation scale on the ordinate is appropriate to the lower curve, while the upper one is simply offset by a fixed amount. The error bars refer only to statistical (Poisson) noise.

three parallel detectors) was installed at a fixed angle of 60° relative to the photon incidence direction. Photoelectron energy spectra were recorded around the C and O 1s photoemission peaks at photon energy intervals of 2 eV in the kinetic-energy range ~ 70 –250 eV at various emission angles in the $\langle 110 \rangle$ azimuth. Peak areas after background subtraction were determined at each photon energy to produce the experimental photoelectron diffraction curves shown here; further details of this fitting procedure may be found in Ref. [6].

The 1s peaks from the carboxyl carbon (designated C1) and the methyl carbon (designated C2) are, as noted above, easily separable in the photoelectron spectrum [Fig. 1(a)]. Note that the instrumental resolution is ~ 1.8 eV, but increases to ~ 2.5 eV at higher photon (and thus kinetic) energy due to the monochromator. Figure 1(b) shows the photoelectron diffraction spectra from the C1 and C2 carbon atoms at a polar emission angle of $\theta=20^\circ$ in the $\langle 110 \rangle$ azimuth. The spectra, obtained by summing three separate runs, are plotted in the form of a modulation function $\chi(E_{kin})$ [6]. The error bars correspond to statistical noise in the individual photoelectron spectra; systematic errors associated with the

background subtraction procedures are difficult to assess but are certainly no more than a factor of 2 greater than the statistical error. It is immediately obvious that the modulations in the two spectra are completely different, indicating clearly that the two carbon atoms have different coordinates relative to the surface. The same result is obtained at other polar emission angles. The quantitative determination of the sites of the two atoms require, however, theoretical simulations.

Multiple scattering cluster calculations were performed using the approach of Fritzsche [11] based on a magnetic quantum number expansion. An optimized set of basis functions is used in the angular momentum representation, with the result that all sums over magnetic quantum numbers converge rapidly and can be truncated after a few terms without loss of accuracy. Further, by specifically taking into account the finite energy resolution in the photoelectron diffraction experiment, additional damping factors arise in the theoretical expression for the intensity. These systematically suppress the contribution of long scattering pathways [12]. Thus in the present case, third- and higher-order scattering events could largely be neglected due to their longer path lengths. On the basis of the structural model shown as an inset in Fig. 1, C 1s and O 1s photoelectron diffraction spectra were calculated for both the acetate and trifluoroacetate species at various separations of the atoms from the surface. These calculations were performed for the various polar emission angles used in the experiment both for the structure of Fig. 1 and for a second structural model based on the aligned on-top site [5]. Results obtained for the best fit between theory and experiment at two angles are shown in Fig. 2 for the C atoms ($\theta=20^\circ$) and in Fig. 3 for the O atoms ($\theta=0^\circ$); these two geometries place a nearest-neighbor Cu atom behind the appropriate emitter for the determined adsorption structure (Fig. 1), and this geometry leads to the clearest diffraction effects.

Before discussing the details of the fit we note that the experimental acetate and trifluoroacetate spectra are very similar for the C1 atom and have a strong resemblance in the case of the C2 atom, although here the modulations are weaker for the fluoroacetate. (The sharp peak at 110 eV is the residual effect after background subtraction of a Cu Auger feature and an excitation of the F 1s level with second-order light, so that the detailed structure within a few eV of this feature is not meaningful.) Further, the theory curves for the two species are virtually identical, indicating that the influence of the F atoms on the diffraction spectra is minimal. The same was found to be true for the O 1s spectra (Fig. 3). This relative insensitivity of photoelectron diffraction spectra to the presence of other light atoms turns out to be particularly useful in the present situation. The quantitative determination of the position of each atom in the molecule would require in principle a complicated optimization procedure in multiparameter space. To a very good first approximation, however, the simulations can be performed for just the

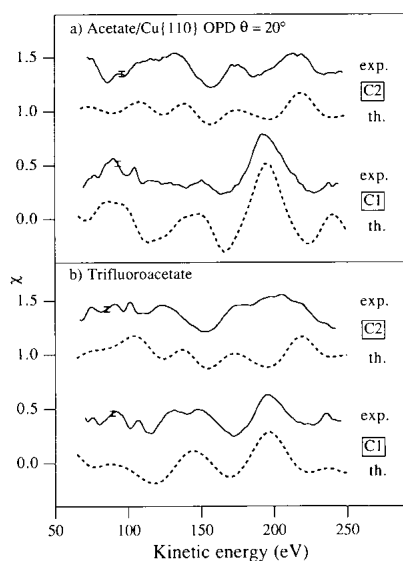


FIG. 2. Comparison of experimental photoelectron diffraction spectra ($\theta = 20^\circ$, $\{110\}$ azimuth) for the C1 and C2 atoms in the (a) acetate and (b) trifluoroacetate species with the best fit theoretical simulations.

emitter atom alone together with the substrate. Inclusion of the other atoms of the molecule at a later stage only shifts the position of the minimum in the reliability factor, or R factor, by ~ 0.5 Å and marginally improves its value. Two R factors are quoted in this work, R_p and R_m . The former was introduced by Pendry [13] for structural analysis in low-energy electron diffraction (LEED). The latter is based on that used by Shirley and co-workers [14] in their photoelectron diffraction studies, but normalized such that the value of unity corresponds to zero correlation between theory and experiment, as in the case of R_p . Thus $R_m = \sum(\chi_{th} - \chi_{exp})^2 / \sum(\chi_{th}^2 + \chi_{exp}^2)$.

The best fits to the experimental data were found for the aligned bridge site, which gives significant minima in both R factors for all emission angles measured. The normal emission acetate data of Fig. 3 give best fit values of $z(O) = 1.90$ Å, where z is the distance between the adsorbate atom and the outermost Cu layer, $d(O-O) = 2.25$ Å and a contraction of the outermost Cu-Cu layer spacing relative to the bulk of 0.03 Å ($R_p = 0.19$, $R_m = 0.18$). The corresponding off-normal data give essentially the same values (± 0.05 Å) but less satisfactory agreement between theory and experiment (higher R factors). This is not unexpected since the O 1s normal emission spectrum is dominated by the almost 180° backscattering from the single underlying Cu atom; thus the interpretation is particularly clear. From the data of Fig. 2(a), $z(C1) = 2.44$ Å ($R_p = 0.35$, $R_m = 0.15$) and $z(C2) = 3.98$

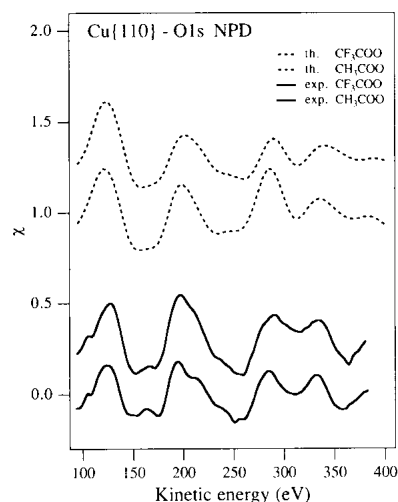


FIG. 3. Comparison of O 1s experimental photoelectron diffraction spectra ($\theta = 0^\circ$) in the acetate and trifluoroacetate species with the best fit theoretical simulations.

Å ($R_p = 0.36$, $R_m = 0.30$). The normal emission data give identical values with comparable R factors. The data at 27° and 34° give essentially the same values (± 0.05 Å) but with R factors that are generally somewhat poorer. Thus for the surface acetate species we conclude that the O-Cu bond length is 1.91 Å, the O-C-O bond angle 129° , the C-O bond length 1.25 Å, and the C-C bond length 1.54 Å. We estimate the precision for these bond length determinations to be ± 0.04 Å and for the bond angle $\pm 5^\circ$. In inorganic acetate compounds the bond angle and the C-O, C-C bond lengths are typically 119° , 1.26 and 1.50 Å, respectively [15]. From analysis of the trifluoroacetate data $z(O)$ and the $d(O-O)$ appear to remain as in the acetate species; $z(C1)$ and $z(C2)$ shift to 2.47 and 4.02 Å respectively. The r factors are somewhat worse, as might be expected from the poorer agreement seen in Fig. 2(b). Since the measured contraction in the O-C-O bond angle ($\sim 3^\circ$) is smaller than our estimate of the experimental error, we may conclude that the structural parameters of the surface acetate species do not significantly change on fluorination.

In summary, we have been able to almost completely determine the structure of a relatively large adsorbed molecule, namely, the surface acetate species which is formed as a result of a simple heterogeneous reaction. In particular, using the principle of chemical shift photoelectron diffraction it has been possible to determine *separately* the distances of the two nonequivalent carbon atoms to a copper $\{110\}$ surface. This technique is likely to have considerable application in the future as attention focuses on the structure and properties of larger mole-

cules at surfaces.

The authors are pleased to acknowledge financial support from the German Federal Ministry of Research and Technology (Contract No. 05-490-FXB8.4), the British Science and Engineering Research Council, as well as the Large Installations and SCIENCE programmes of the European Community.

^(a)Permanent address: Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Dresden, Mommsenstrasse 13, O-8027 Dresden, Germany.

- [1] S. D. Kevan, R. F. Davis, D. H. Rosenblatt, J. G. Tobin, M. G. Mason, D. A. Shirley, C. H. Li, and S. Y. Tong, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1629 (1981).
- [2] K. Heinz, D. K. Saldin, and J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2312 (1985); G. Illing, D. Heskett, E. W. Plummer, H.-J. Freund, J. Somers, Th. Lindner, A. M. Bradshaw, U. Buskotte, M. Neumann, U. Starke, K. Heinz, P. L. de Andres, D. Saldin, and J. B. Pendry, *Surf. Sci.* **206**, 1 (1988).
- [3] D. Arvanitis, L. Wenzel, and K. Baberschke, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2435 (1987).
- [4] C. F. McConville, D. P. Woodruff, K. C. Prince, G. Paolucci, V. Chab, M. Surman, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **166**, 221 (1986).
- [5] D. P. Woodruff, C. F. McConville, A. L. D. Kilcoyne, Th. Lindner, J. Somers, M. Surman, G. Paolucci, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **201**, 228 (1988).
- [6] K.-M. Schindler, V. Fritzsche, M. C. Asensio, P. Gardner, D. E. Ricken, A. W. Robinson, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, J. C. Conesa, and A. R. Gonzalez-Elipe, *Phys. Rev. B* **46**, 4836 (1992).
- [7] J. Somers, Th. Lindner, and A. M. Bradshaw (unpublished).
- [8] B. A. Sexton, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 469 (1979).
- [9] S. R. Smith and T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5459 (1978).
- [10] E. Dietz, W. Braun, A. M. Bradshaw, and R. Johnson, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **239**, 359 (1985).
- [11] V. Fritzsche, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 9735 (1990).
- [12] V. Fritzsche, *Surf. Sci.* **265**, 187 (1992).
- [13] J. B. Pendry, *J. Phys. C* **13**, 937 (1980).
- [14] L.-Q. Wang, A. E. Schach von Wittenau, Z. G. Li, L. S. Wang, Z. Q. Huang, and D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **44**, 1292 (1991).
- [15] N. W. Alcock and V. L. Tracy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 80 (1974).

Literaturverzeichnis

- [1] C.B. Duke. *Surface Science: The First Thirty Years*. (North-Holland, New York, 1994).
- [2] I.K. Robinson, S. Ferrer, X. Torrellas, J. Alvarez, R. van Silfhout, R. Schuster, K. Kuhnke und K. Kern. *Europhysics Letters* **32**, 37 (1995).
- [3] J. Zegenhagen. *Surf. Sci. Rep.* **18**, 199 (1993).
- [4] G. Ertl und J. Küppers. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*. (VCH, Weinheim, 1985).
- [5] J. Haase. *Chemie in unserer Zeit* **26**, 21 (1992).
- [6] A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. *Applications of Synchrotron Radiation: High Resolution Studies of Molecules and Molecular Adsorbates on Surfaces*. (Springer, Berlin, 1995).
- [7] D.P. Woodruff und A.M. Bradshaw. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 1029 (1994).
- [8] R. Fasel und J. Osterwalder. *Surf. Rev. Lett.* **2**, 359 (1995).
- [9] C.S. Fadley. The Study of Surface Structures by Photoelectron Diffraction and Auger Electron Diffraction. In *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science*, Hrsg.: R.Z. Bachrach. Plenum Press, New York, 1990.
- [10] K.-M. Schindler. *Chemie in unserer Zeit* **30**, 32 (1996).
- [11] K.-M. Schindler. *Phys. Educ.* **14**, 105 (1997).
- [12] O. Schaff und A.M. Bradshaw. *Phys. Bl.* **52**, 997 (1996).
- [13] A. Liebsch. *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1203 (1974).
- [14] D.P. Woodruff, D. Norman, B.W. Holland, N.V. Smith, H.H. Farrell und M.M. Traum. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1130 (1978).

- [15] S. Kono, S.M. Goldberg, N.F.T. Hall und C.S. Fadley. Phys. Rev. Lett. **41**, 1831 (1978).
- [16] S.D. Kevan, D.H. Rosenblatt, D. Denley, B.-C. Lu und D.A. Shirley. Phys. Rev. Lett. **41**, 1565 (1978).
- [17] J.B. Pendry. *Low Energy Electron Diffraction*. (Academic, London, 1974).
- [18] P.J. Orders und C.S. Fadley. Phys. Rev. B **27**, 781 (1983).
- [19] J.J. Barton. Phys. Rev. Lett. **61**, 1356 (1988).
- [20] S.Y. Tong, L. Hua und H. Huang. Surf. Rev. Lett. **1**, 303 (1994).
- [21] V. Fritzsche. J. Phys.: Condens. Matter **2**, 9735 (1990).
- [22] R. Dippel, D.P. Woodruff, X.-M. Hu, M.C. Asensio, A.W. Robinson, K.-M. Schindler, K.-U. Weiss, P. Gardner und A.M. Bradshaw. Phys. Rev. Lett. **68**, 1543 (1992).
- [23] V. Fritzsche und D.P. Woodruff. Phys. Rev. B **46**, 16128 (1992).
- [24] K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, S. Bao, S.K. Kulkarni, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. Phys. Rev. Lett. **71**, 2054 (1993).
- [25] Ph. Hofmann und K.-M. Schindler. Phys. Rev. B **47**, 13941 (1993).
- [26] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. Nature **368**, 131 (1994).
- [27] Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, S. Bao, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2045 (1994).
- [28] S. Bao, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw und D. P. Woodruff. Surf. Sci. **291**, 295 (1993).
- [29] K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Wei, R. Dippel, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, M.E. Davila, M.C. Asensio, J.C. Conesa und A.R. González-Elipe. J. Elect. Spect. **64/65**, 75 (1993).
- [30] R. Davis, D.P. Woodruff, P. Hofmann, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, V. Fritzsche und A.M. Bradshaw. J. Phys. Cond. Matter **8**, 1367 (1996).
- [31] S. Bao, Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado und M.C. Asensio. Surf. Sci. **323**, 19 (1995).

- [32] O. Schaff, A.P.J. Stampfl, Ph. Hofmann, S. Bao, K.-M. Schindler, A.M. Bradshaw, R. Davis, D.P. Woodruff und V. Fritzsche. Surf. Sci. **343**, 201 (1995).
- [33] O. Schaff, V. Fernandez, P. Hofmann, K.-M. Schindler, A. Theobald, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, R. Davis und D.P. Woodruff. Surf. Sci. **348**, 89 (1996).
- [34] J.J. Barton, C.C. Bahr, S.W. Robey, Z. Hussain, E. Umbach und D.A. Shirley. Phys. Rev. B **34**, 3807 (1986).
- [35] S. Doniach und M. Sunjić. J. Phys. C **3**, 285 (1970).
- [36] J.B. Pendry. J. Phys.: Condens. Matter **13**, 937 (1980).
- [37] J.B. Pendry und K. Heinz. Surf. Sci. **230**, 137 (1990).
- [38] J.B. Pendry. Catal. Lett. **9**, 189 (1991).
- [39] J. Skilling. *Maximum Entropy and Bayesian Methods*. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1988).
- [40] P. Hofmann, O. Schaff und K.-M. Schindler. Phys. Rev. Lett. **76**, 948 (1996).
- [41] K.-M. Schindler. Appl. Phys. A **63**, 605 (1996).
- [42] K.-M. Schindler, V. Fritzsche, M.C. Asensio, P. Gardner, D.E. Ricken, A.W. Robinson, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, J.C. Conesa und A.R. González-Elipse. Phys. Rev. B **46**, 4836 (1992).
- [43] O. Schaff, G. Hess, V. Fritzsche, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, Ph. Hofmann, A.M. Bradshaw, R. Davis und D.P. Woodruff. Surf. Sci. **331-333**, 201 (1995).
- [44] J.R.L. Burwell. Accounts Chem. Res. **2**, 289 (1969).
- [45] J.E. Demuth und D.E. Eastman. Phys. Rev. Lett. **32**, 1123 (1974).
- [46] L. Hammer, T. Hertlein und K. Müller. Surf. Sci. **178**, 693 (1986).
- [47] S. Bao, Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado und M.C. Asensio. J. Phys.: Condens. Matter **6**, L93 (1994).
- [48] S. Bao, Ph. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado und M.C. Asensio. Surf. Sci. **307-309**, 722 (1994).

- [49] N. Sheppard. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **39**, 589 (1988).
- [50] K. Hermann und M. Witko. *Surf. Sci.* **337**, 205 (1995).
- [51] D. Fuhmann, D. Wacker, K. Weiss, K. Hermann, M. Witko und Ch. Wöll. *J. Chem. Phys.* **108**, 2651 (1998).
- [52] W.T. Tysoe, G.L. Nyberg und R.M. Lambert. *Surf. Sci.* **135**, 128 (1983).
- [53] C.J. Baddeley, A.F. Lee, R.M. Lambert, T. Gießel, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, C.J. Hirschmugl, R. Lindsay, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. *Surf. Sci.* **400**, 166 (1998).
- [54] C.J. Hirschmugl, G. Paolucci, F. Esch, S. Lizzit und K.-M. Schindler. *Surf. Sci.*, eingereicht (1999).
- [55] A.J. Roberts, S. Haq und R. Raval. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **92**, 4823 (1996).
- [56] J. Buisset, H.-P. Rust, E.K. Schweizer, L. Cramer und A.M. Bradshaw. *Phys. Rev. B* **54**, 10373 (1996).
- [57] M. Doering, J. Buisset, H.-P. Rust, B.G. Briner und A.M. Bradshaw. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **105**, 163 (1996).
- [58] C.E. Anson, B.J. Bandy, M.A. Chesters, B. Keiller, I.A. Oxtton und N. Sheppard. *J. Elect. Spect. Rel. Phen.* **29**, 315 (1983).
- [59] J.A. Stroscio, S.R. Bare und W. Ho. *Surf. Sci.* **148**, 499 (1984).
- [60] T. Gießel, R. Terborg, O. Schaff, R. Lindsay, P. Baumgärtel, J.T. Hoefl, K.-M. Schindler, S. Bao, A. Theobald, V. Fernandez, A.M. Bradshaw, D. Chrysostomou, T. McCabe, D.R. Lloyd, R. Davis, N.A. Booth und D.P. Woodruff. *Surf. Sci.* **440**, 125 (1999).
- [61] A. Wander, G. Held, R.Q. Hwang, G.S. Blackman, M.L. Xu, P. de Andres, M.A. van Hove und G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **249**, 21 (1991).
- [62] C. Stellwag, G. Held und D. Menzel. *Surf. Sci.* **325**, L379 (1995).
- [63] A. Barbieri, M.A. van Hove und G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **306**, 261 (1994).
- [64] M.A. van Hove, R.F. Lin und G.A. Somorjai. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2532 (1986).
- [65] D.F. Oggletree, M.A. van Hove und G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **183**, 1 (1987).
- [66] H.-P. Steinrück, W. Huber, T. Pache und D. Menzel. *Surf. Sci.* **218**, 293 (1989).

- [67] W. Huber, P. Zebisch, T. Bornemann und H.-P. Steinrück. *Surf. Sci.* **258**, 16 (1991).
- [68] W. Erley. *Surf. Sci.* **205**, L771 (1988).
- [69] S. Aminpirooz, A. Schmalz und J. Haase. *Phys. Rev. B* **45**, 6337 (1992).
- [70] M.C. Asensio, D.P. Woodruff, A.W. Robinson, K.-M. Schindler, P. Gardner, D. Ricken, A.M. Bradshaw, J.C. Conesa und A.R. González-Elípe. *Chem. Phys. Lett.* **192**, 259 (1992).
- [71] M.C. Asensio, D.P. Woodruff, A.W. Robinson, K.-M. Schindler, P. Gardner, D. Ricken, A.M. Bradshaw, J.C. Conesa und A.R. González-Elípe. *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2445 (1992).
- [72] N. Materer, A. Barbieri, D. Gardin, U. Starke, J.D. Batteas, M.A. van Hove und G.A. Somorjai. *Phys. Rev. B* **48**, 2859 (1993).
- [73] L.D. Mapledoram, A. Wander und D.A. King. *Chem. Phys. Lett.* **208**, 409 (1993).
- [74] L. Becker, S. Aminpirooz, B. Hillert, M. Pedio, J. Haase und D.L. Adams. *Phys. Rev. B* **47**, 9710 (1993).
- [75] M.E. Davila, M.C. Asensio, D.P. Woodruff, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Wei, R. Dippel, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, J.C. Conesa und A.R. González-Elípe. *Surf. Sci.* **311**, 337 (1994).
- [76] L.D. Mapledoram, M.P. Bessent, A. Wander und D.A. King. *Chem. Phys. Lett.* **208**, 228 (1994).
- [77] L. Surnev, Z. Xu und J.T. Yates Jr. *Surf. Sci.* **201**, 1 (1988).
- [78] H.P. Bonzel, A.M. Bradshaw und G. Ertl. *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption*. (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- [79] D.A. King und D.P. Woodruff. *The Chemical Physics of Solid Surfaces*. (Elsevier, Amsterdam, 1993).
- [80] H.P. Bonzel. *Surf. Sci. Rep.* **8**, 43 (1987).
- [81] K.J. Uram, L. Ng, M. Folman und J.T. Yates Jr. *J. Chem. Phys.* **84**, 2891 (1986).
- [82] K.J. Uram, L. Ng und J.T. Yates Jr. *Surf. Sci.* **177**, 253 (1986).
- [83] R. Davis, D.P. Woodruff, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, V. Fritzsche und A.M. Bradshaw. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1621 (1995).

- [84] R. Davis, R. Toomes, D.P. Woodruff, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, P. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, V. Fritzsche und A.M. Bradshaw. *Surf. Sci.* **393**, 12 (1997).
- [85] V. Fernandez, K.-M. Schindler, O. Schaff, Ph. Hofmann, A. Theobald, A.M. Bradshaw, V. Fritzsche, R. Davis und D.P. Woodruff. *Surf. Sci.* **351**, 1 (1996).
- [86] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A.M. Bradshaw und B. Persson. *Appl. Phys. A* **51**, 91 (1990).
- [87] A.M. Bradshaw und F.M. Hoffmann. *Surf. Sci.* **72**, 513 (1978).
- [88] H. Ohtani, M.A. van Hove und G.A. Somorjai. *Surf. Sci.* **187**, 372 (1987).
- [89] V. Fernandez, T. Gießel, O. Schaff, K.-M. Schindler, A. Theobald, C.J. Hirschmugl, S. Bao, A.M. Bradshaw, C. Baddeley, A.F. Lee, R.M. Lambert, D.P. Woodruff und V. Fritzsche. *Z. Phys. Chem* **198**, 73 (1997).
- [90] T. Gießel, O. Schaff, C.J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A.M. Bradshaw, C. Baddeley, A.F. Lee, R.M. Lambert und D.P. Woodruff. *Surf. Sci.* **406**, 90 (1998).
- [91] K. Horn, M. Hussain und J. Pritchard. *Surf. Sci.* **63**, 244 (1977).
- [92] D.P. Woodruff, B.E. Hayden, K. Prince und A.M. Bradshaw. *Surf. Sci.* **123**, 397 (1982).
- [93] P. Hofmann, K.-M. Schindler, S. Bao, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. *Surf. Sci.* **337**, 169 (1995).
- [94] S. Andersson und J.B. Pendry. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 363 (1979).
- [95] S. Andersson und J.B. Pendry. *J. Phys. C* **13**, 3547 (1980).
- [96] R. Ryberg. *Phys. Rev. B* **32**, 2671 (1985).
- [97] M. Boudart. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **23**, 1 (1981).
- [98] G. Ertl. Elementary Steps in Ammonia Synthesis: The Surface Science Approach. In *Catalytic Ammonia Synthesis*, Hrsg.: J.R. Jennings, p. 109. Plenum Press, New York, 1991.
- [99] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, M.C. Asensio und A.R. Gonzalez-Elipe. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 581 (1993).

- [100] V. Fritzsche, K.-M. Schindler, P. Gardner, A.M. Bradshaw, M.C. Asensio und D.P. Woodruff. Surf. Sci. **269/270**, 35 (1992).
- [101] N.A. Booth, R. Davis, R. Toomes, D.P. Woodruff, C. Hirschmugl, K.-M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, P. Hofmann, R. Lindsay, T. Giebel, P. Baumgärtel und A.M. Bradshaw. Surf. Sci. **387**, 152 (1997).
- [102] C.J. Hirschmugl, K.-M. Schindler, O. Schaff, V. Fernandez, A. Theobald, Ph. Hofmann, A.M. Bradshaw, R. Davis, N.A. Booth, D.P. Woodruff und V. Fritzsche. Surf. Sci. **352-354**, 232 (1996).
- [103] G.W. Rubloff und J.E. Demuth. J. Vac. Sci. Technol. **14**, 419 (1977).
- [104] K. Klier. Adv. Catal. **31**, 243 (1982).
- [105] K. Hermann und C. Meyer. Surf. Sci. **269/270**, 326 (1992).
- [106] K. Hermann und C. Meyer. Surf. Sci. **277**, 377 (1992).
- [107] M. Witko, K. Hermann, D.E. Ricken, W. Stenzel, H. Conrad und A.M. Bradshaw. Chem. Phys. **177**, 363 (1993).
- [108] M. Witko und K. Hermann. J. Chem. Phys **101**, 10173 (1994).
- [109] O. Schaff. *Bestimmung der Adsorptionsgeometrie kleiner Moleküle mit Photoelektronenbeugung*. Doktorarbeit, Technische Universität, 1996.
- [110] O. Schaff, G. Hess, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, P. Hofmann, A.M. Bradshaw, V. Fritzsche, R. Davis und D.P. Woodruff. J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **75**, 117 (1995).
- [111] D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker und C.R. Brundle. *Molecular Photoelectron Spectroscopy*. (Wiley, London, 1970).
- [112] U. Gelius, P.F. Heden, B.J. Lindberg J. Hedman, R. Manne, R. Nordberg, C. Nordling und K. Siegbahn. Physica Scripta **2**, 70 (1970).
- [113] B.A. Sexton. Surf. Sci. **88**, 299 (1979).
- [114] K.-U. Weiss, R. Dippel, K.-M. Schindler, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, A.L.D. Kilcoyne und A.M. Woodruff. Phys. Rev. Lett. **69**, 3196 (1992).
- [115] D. Fisher, S. Chandavarkar, I.R. Collins, R.D. Diehl, P. Kaukasoina und M. Lindroos. Phys. Rev. Lett. **68**, 2786 (1992).
- [116] P. Kaukasoina, M. Lindroos, R.D. Diehl, D. Fisher, S. Chandavarkar und I.R. Collins. J. Phys. Condens. Matter **5**, 2875 (1993).

- [117] D.L. Adler, I.R. Collins, X. Liang, S. Murray, G.S. Leatherman, K.-D. Ysuei, S. Chandravarkar, R. McGrath, R.D. Diehl und P.H. Citrin. *Phys. Rev. B* **48**, 17445 (1993).
- [118] Z. Huang, L.Q. Wang, A.E.S.v. Wittenau, Z. Hussain und D.A. Shirley. *Phys. Rev. B* **47**, 13626 (1993).
- [119] R. Davis, X.-M. Hu, D.P. Woodruff, K.-U. Weiß, R. Dippel, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, V. Fritzsche und A.M. Bradshaw. *Surf. Sci.* **307-309**, 632 (1994).
- [120] Z.P. Hu, B.C. Pan, W.C. Fan und A. Ignatiev. *Phys. Rev. B* **41**, 9692 (1990).
- [121] R. Schuster, J.V. Barth, G. Ertl und R.J. Behm. *Phys. Rev. B* **44**, 13689 (1991).
- [122] R. Schuster, J.V. Barth, G. Ertl und R.J. Behm. *Surf. Sci. Lett.* **247**, L229 (1991).
- [123] K.W. Jacobsen und J.K. Nørskov. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2496 (1988).
- [124] Ph. Hofmann, S. Bao, K.-M. Schindler, O. Schaff, M. Polcik, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, R. Davis und D.P. Woodruff. *Surf. Sci. Lett.* **319**, L7 (1994).
- [125] J. Marcano, Y. Darici, H. Min, Y. Yin und P.A. Montano. *Surf. Sci.* **217**, 1 (1989).
- [126] D. Tian, F. Jona und P.M. Marcus. *Phys. Rev. B* **43**, 11216 (1992).
- [127] M.T. Kief und W.F. Egelhoff. *Phys. Rev. B* **47**, 10785 (1993).
- [128] A. Theobald, S. Bao, V. Fernandez, K.-M. Schindler, O. Schaff, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, N. Booth und D.P. Woodruff. *Surf. Sci.* **385**, 107–114 (1997).
- [129] U. Gradmann, W. Kümmerle und P. Tillmanns. *Thin Solid Films* **34**, 249 (1977).
- [130] Y. Darici, J. Marcano, H. Min und P.A. Montano. *Surf. Sci.* **195**, 566 (1988).
- [131] M.T. Kief und W.F. Egelhoff Jr. *J. Vac. Sci. Technol.* **A 11**, 161 (1993).
- [132] A. Brodde, K. Dreps, J. Binder, C. Lunau und H. Neddermeyer. *Phys. Rev. B* **47**, 6609 (1993).

-
- [133] A. Rabe, N. Memmel, A. Steltenpohl und T. Fauster. Phys. Rev. Lett. **73**, 2728 (1994).
- [134] A. Theobald, O. Schaff, C.J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, M. Polcik, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. Phys. Rev. B **59**, 2313 (1999).
- [135] R. Wu und A.J. Freeman. Phys. Rev. B **45**, 7205 (1992).
- [136] A. Theobald, V. Fernandez, O. Schaff, P. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw und D.P. Woodruff. Phys. Rev. B **58**, 6768 (1998).
- [137] K. Hermann und M. Witko. Theochem. **458**, 81 (1999).
- [138] N. Franco, J. Avila, M.E. Davila, M.C. Asensio, D.P. Woodruff, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler und A.M. Bradshaw. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8419 (1997).

Dank

Viele haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. An erster Stelle stehen natürlich die Mitglieder der Photoelektronenbeugungsgruppe der Abteilung Oberflächenphysik am Fritz-Haber-Institut und die Kooperationspartner dieser Gruppe. Prof. A.M. Bradshaw und Prof. D.P. Woodruff haben dieses Projekt ins Leben gerufen und durch unzählige Beiträge vorangebracht. Bemerkenswert ist die ausgesprochen konstruktive Arbeitsatmosphäre dieser Arbeitsgruppe, in der der Fleiß, die Motivation und die neuen Ideen der Mitarbeiter sich zu einer Fülle an Ergebnisse entfalten konnten, von denen ich in dieser Arbeit einen Ausschnitt dargestellt habe.

Prof. Dr. H. Neddermeyer und den Mitarbeitern der Fachgruppe "Experimentelle Physik III" an der Universität Halle-Wittenberg danke ich für die freundliche Aufnahme, die großzügige Unterstützung und den mir zugestandenen Freiraum. Nur so war es möglich, dass ich die Ausarbeitung der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse vervollständigen und abschließen konnte.

Den Mitarbeitern der Infrastruktur des Fritz-Haber-Instituts und des Berliner Elektronen-Speicher-Synchrotrons (Bessy) gebührt Dank für ihr Können und ihre Geduld, wenn es darum ging, die manchmal ausgefallenen Wünsche von uns Wissenschaftlern in die Realität umzusetzen.

Schließlich möchte ich denen danken, die mich in all den Jahren seelisch und moralisch begleitet und gestützt haben, vor allen anderen Martina, Alexander, Daniel und Benjamin.

Lebenslauf

Name: Dr. Karl-Michael Schindler

Geburtsdatum und -ort: 18. Januar 1958 in Oberkirch, Baden

Status: verheiratet seit 1985, drei Kinder

Nationalität: deutsch

Privatadresse: Goethestrasse 11, D-06114 Halle

Institution: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Physik
D-06099 Halle

Ausbildung: 1965-1968 Grundschule
1968-1977 Gymnasium
1978-1984 Universität Konstanz

berufliche Qualifikationen:

1981 Diplomvorprüfung für Chemiker, Universität Konstanz.

1984 Diplomhauptprüfung für Chemiker, Universität Konstanz.
Titel der Diplomarbeit:
**Quantenchemische und spektroskopische Untersuchungen zum e-
lektrocyclischen Ringschluss von 1-Aza-Hexatrien-Analogen**

1988 Promotion (Dr. rer. nat.), Freie Universität Berlin.
Titel der Doktorarbeit:
**Transiente Photoleitfähigkeit von Halbleiterkatalysatoren mit
Mikrowellentechnik**

wissenschaftliche Tätigkeit:

1984-1988 wissenschaftlicher Angestellter am Hahn-Meitner-Institut in Berlin
AG Strahlen- und Photochemie, Prof. Dr. H. Tributsch
Arbeitsgebiet:
**Transiente Photoleitfähigkeit von Halbleiterkatalysatoren mit
Mikrowellentechnik**

1988-1989 Postdoc an der University of Western Ontario in London, Canada
AG. Prof. J.R. Bolton
Arbeitsgebiet:
Spintrap-ESR-Untersuchungen an Halbleiterkatalysatoren

1989-1990 wissenschaftlicher Angestellter am Hahn-Meitner-Institut in Berlin
AG Solare Energetik, Prof. Dr. H. Tributsch
Arbeitsgebiet:
**Transiente Photoleitfähigkeit von Halbleiterkatalysatoren mit
Mikrowellentechnik**

- 1990-1995 wissenschaftlicher Angestellter am Fritz-Haber-Institut in Berlin
Abtlg. OF, Prof. A.M. Bradshaw
Arbeitsgebiet:
Strukturbestimmung von Adsorbatsystemen und ultradünnen Metallfilmen mittels Photoelektronenbeugung
- 1995-1996 Stipendiat am Fritz-Haber-Institut in Berlin
Abtlg. OF, Prof. A.M. Bradshaw
Arbeitsgebiet:
Strukturbestimmung von Adsorbatsystemen und ultradünnen Metallfilmen mittels Photoelektronenbeugung
- seit 1996 wissenschaftlicher Angestellter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle
Fachgruppe Experimentelle Physik III, Prof. Dr. H. Neddermeyer
Arbeitsgebiet:
Charakterisierung von Oxidoberflächen mittels Photoelektronenspektroskopie und Rastersondenmikroskopie

Halle, 13. Dezember 2000

Dr. Karl-Michael Schindler

Eidesstattliche Erklärung über verwendete Hilfsmittel und Quellen

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Habilitationsschrift selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt und die wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Halle (Saale), den 13. Dezember 2000