

**Die Wechselwirkung von
Kohlenmonoxid und Wasserstoff
mit einer Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Günter Lauth
aus Landau
1989**

1. Gutachter : Prof. Dr. K. Christmann

2. Gutachter : Prof Dr. J. Dohrmann

Tag der Disputation : 27. 10. 1989

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits publiziert in :

G. Lauth, K. Christmann und W. Hirschwald,
Verhandl. DPG (VI) **22** (1987) O-168

G. Lauth, T. Solomun, W. Hirschwald und K. Christmann,
Verhandl. DPG (VI) **23** (1988) O-24.8

G. Lauth, T. Solomun und K. Christmann,
Verhandl. DPG (VI) **24** (1989) O-11.6

G. Lauth, T. Solomun, W. Hirschwald und K. Christmann,
Surf. Sci. **210** (1989) 201

G. Lauth, E. Schwarz und K. Christmann,
J. Chem. Phys. , in Vorbereitung

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	3
2. Untersuchungsmethoden	
2.1. Thermodesorptionsspektroskopie.....	7
2.2. Augerelektronenspektroskopie.....	12
2.3. Photoelektronenspektroskopie.....	14
2.4. Austrittsarbeitsmessungen.....	16
2.5. Beugung niederenergetischer Elektronen.....	20
2.6. Elektronenenergieverlustspektroskopie.....	24
3. Apparaturen	
3.1. Die LEED-Auger-Apparatur.....	29
3.2. Die EELS-Apparatur.....	31
3.3. Probenpräparation.....	33
4. Ergebnisse und Diskussion	
4.1. Die reine Oberfläche.....	35

4.2.	Die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit einer Ruthenium(10$\bar{1}$0)-Oberfläche	
4.2.1.	Thermodesorptionsspektroskopie.....	39
4.2.2.	LEED-Untersuchungen.....	43
4.2.3.	Austrittsarbeitsänderung	49
4.2.4.	Elektronenenergieverlustspektroskopie.....	54
4.2.5.	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie	57
4.2.6.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Kohlenmonoxid-Adsorption.....	58
4.3.	Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Ruthenium(10$\bar{1}$0)-Oberfläche	
4.3.1.	Thermodesorptionsspektroskopie.....	79
4.3.2.	LEED-Untersuchungen	84
4.3.3.	Austrittsarbeitsänderung	91
4.3.4.	Elektronenenergieverlustspektroskopie.....	98
4.3.5.	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie	110
4.3.6.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Wasserstoff-Adsorption	112
4.4.	Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf einer Ruthenium(10$\bar{1}$0)-Oberfläche	
4.4.1.	Adsorption von Kohlenmonoxid und nachfolgende Adsorption von Wasserstoff	136
4.4.2.	Adsorption von Wasserstoff und nachfolgende Adsorption von Kohlenmonoxid	140
5.	Zusammenfassung der Ergebnisse	154
	Literaturverzeichnis	157

1. Einleitung

Adsorptionsvorgänge sind an vielen technischen Prozessen beteiligt und spielen dabei oft eine entscheidende Rolle. Als Beispiel seien hier die zahlreichen Arten der Chromatographie, die Korrosion und die heterogene Katalyse genannt. Um derartige Prozesse im gewünschten Sinne beeinflussen zu können, um also z.B. einen Katalysator für eine Reaktion "maßzuschneidern", ist ein genaues Verständnis des Adsorptionsvorgangs unerlässlich.

Die klassischen Methoden der physikalischen Chemie, z.B. kalorimetrische Messungen, können nur ein recht grobes Bild der Adsorption geben. Erst mit der Entwicklung der Ultrahochvakuum(UHV)-Technik (Drücke $< 10^{-6}$ Pa) war die Untersuchung der Vorgänge auf atomarer Ebene möglich. Einerseits arbeiten viele oberflächenspezifische Untersuchungsmethoden mit Elektronen, denen eine ausreichend große mittlere freie Weglänge zur Verfügung stehen muß; andererseits erfordert schon die Erzeugung einer sauberen, d.h. adsorbatfreien Oberfläche UHV-Bedingungen. Als Modellsysteme für Katalysatoren von Gasphasenreaktionen werden häufig Einkristall-Oberflächen benutzt. Durch Anwendung von verschiedenen oberflächenselektiven Untersuchungsmethoden ist man in der Lage, Aussagen über Kinetik und Energetik des Adsorptionsvorgangs, über die Geometrie des Adsorbats und über die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen zu machen.

Ruthenium, ein leichtes Platinmetall, welches in der hexagonal-dichtesten Kugelpackung (hcp) kristallisiert, ist katalytisch sehr reaktiv. Beispielsweise wird die Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff [135] (Automobilabgas-Entgiftung) oder die Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen [92,93,128] (Fischer-Tropsch-Reaktionen) katalysiert. In der Technik liegt dabei das Metall meist auf einem porösen Träger (z. B. Aluminiumoxid) vor; weiterhin verwendet man manchmal Mischungen mit einem weiteren Metall (z.B. Kupfer), was die Reaktivität und Selektivität des Katalysators stark beeinflusst.

Die meisten Arbeiten an einkristallinem Ruthenium wurden an der dichtgepackten (0001)-Fläche gemacht. Über die Eigenschaften der "offeneren" (10 $\bar{1}$ 0)-Fläche gibt es bisher erst sehr wenig Ergebnisse. Es sind oft gerade die Eigenschaften der "offeneren" Flächen, welche dem Verhalten eines realen, d.h. im allgemeinen polykristallinen Katalysators nahekommen.

Neben dem Vergleich der Eigenschaft der Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche mit der dicht gepackten (0001)-Fläche ist es auch interessant, die recht gut untersuchten (110)-Flächen der fcc-Platinmetalle zum Vergleich heranzuziehen, denn diese Flächen haben ebenfalls digonale Symmetrie.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich im wesentlichen mit der Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf einer Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche. Daneben wurde in geringerem Maße auch die Koadsorption dieser beiden Gase untersucht.

Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind in der technischen Katalyse weit verbreitete Grundchemikalien (die z.B. bei der Ammoniak-, Schwefelsäure-, Fischer-Tropsch-Synthese eine Rolle spielen), so daß eine Erforschung der elementaren Schritte der Adsorption dieser Gase (die Adsorption ist stets einer der ersten Schritte bei den oben genannten Reaktionen) wünschenswert erscheint.

Des weiteren sind Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Adsorbat auch von Interesse für Modellrechnungen, welche sich mit solchen relativ kleinen Molekülen leichter mit genügender Genauigkeit durchführen lassen.

Wasserstoff und Kohlenmonoxid sind sehr unterschiedlich in ihrem Adsorptionsverhalten. Wasserstoff dissoziiert auf fast allen Übergangsmetallen spontan und sucht sich einen möglichst hoch koordinierten Adsorptionsplatz. Wasserstoff verändert oft auch die Geometrie des Substrats (sog. Rekonstruktion). Demgegenüber adsorbiert Kohlenmonoxid häufig molekular und bevorzugt ein- oder zweifach koordinierte Plätze.

Die Koadsorption beider Gase führt auf einigen Oberflächen zur Bildung von Komplexen, welche als Vorstufe zur Bildung von Reaktionsprodukten z.B. Methanol, betrachtet werden können.

Zur umfassenden Klärung der Fragen nach der Wechselwirkung von Adsorbat und Substrat wurden in der vorliegenden Arbeit möglichst viele Untersuchungsmethoden gewählt, die komplementäre Ergebnisse liefern. Beugungsbilder niederenergetischer Elektronen führen z.B. zu einer Vorstellung über die Geometrie des Adsorbats und über mögliche Rekonstruktionen, während elektronenenergieverlustspektroskopische Messungen über das Vorhandensein bestimmter Schwingungsmoden eine Aussage über den Adsorptionsplatz zulassen.

2. Untersuchungsmethoden

Vorbemerkung

Eine ganze Reihe von Methoden bei der Untersuchung von Oberflächen analysiert von der Oberfläche kommende Elektronen meist hinsichtlich ihrer Energie. Da die Austrittstiefe von Elektronen nur wenige Atomlagen beträgt, sind die Aussagen dieser Methoden für die Oberfläche relativ spezifisch.

Die Elektronen können auf verschiedene Weise erzeugt werden und recht unterschiedliche Energien haben. Bei der UV-Photoelektronenspektroskopie dient UV-Licht zur Erzeugung der Elektronen; das resultierende Energiespektrum (Energiebereich bis 20 eV) spiegelt die Besetzung des Valenzbandes der Metalloberfläche wider.

Bei der LEED-Methode und den EELS-Untersuchungen wird die Streuung niederenergetischer Elektronen (Energien von 30 ... 200 eV) einmal hinsichtlich deren Impulsverteilung (Beugungsmuster) und hinsichtlich deren Energieverteilung (schwingungsinduzierte Energieverluste) untersucht.

Demgegenüber sind die Primär- und Sekundärelektronen bei der Augerelektronenspektroskopie sehr viel energiereicher (einige keV). Die Augerelektronen lassen Aussagen über die Lage der kernnahen Elektronenniveaus zu.

Ergänzt werden die elektronenanalysierenden Methoden durch die Messung der Austrittsarbeit, welche Aussagen über Oberflächendipolmomente zuläßt und eine sehr empfindliche Sonde zum einen für die Sauberkeit der Oberfläche, zum anderen für die Menge an Adsorbat darstellt.

Des weiteren wird häufig die Thermodesorptionsspektroskopie angewandt, welche Einblicke in die Kinetik und Energetik der Desorption bringt und damit unter bestimmten Voraussetzungen auch Aussagen über die Adsorption zuläßt.

2.1. Thermodesorptionsspektroskopie

Bei einem Thermodesorptionsexperiment [71,94,95] wird die Oberfläche zunächst bei konstanter Temperatur einer definierten Dosis an Gas ausgesetzt. Nach Abpumpen auf den stationären Restgasdruck wird die Probe mit einer Heizrate β geheizt und gleichzeitig mit einem Massenspektrometer der Partialdruck der desorbierenden Teilchen gemessen. Die Auftragung dieses Partialdrucks über der Proben­temperatur bezeichnet man als Thermodesorptionsspektrum. Die TD-Spektroskopie ist eine kinetische Methode, welche die Adsorbatschicht zerstört.

Ist die Pumpgeschwindigkeit für das betreffende Gas hinreichend groß, so ist der gemessene Partialdruck der Desorptionsgeschwindigkeit v_{des} proportional. Diese Voraussetzung ist für die Auswertung der Spektren nach den im folgenden beschriebenen Methoden notwendig.

Beim Aufnehmen eines Thermodesorptionsspektrums muß neben einer ausreichend kleinen charakteristischen Pumpzeit τ ($\tau = \text{Volumen des Rezipienten} / \text{Sauggeschwindigkeit}$) auch sichergestellt sein, daß alles im Massenspektrometer nachgewiesene Gas tatsächlich von der Probenoberfläche stammt. Durch eine konische Blende zwischen Probe und Massenspektrometer, die im Idealfall differentiell gepumpt werden sollte, läßt sich desorbierendes Gas von der Probenkante, den Heizdrähten, u.s.w. weitestgehend ausblenden (Abb. 1).

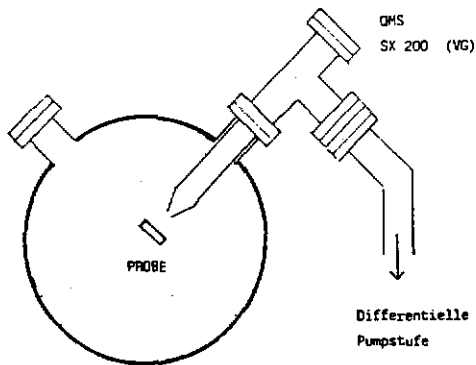


Abb. 1 : Geometrie eines Thermodesorptionsexperiments

Durch Integration der Massenspektrometer-Intensität (und damit der Desorptionsrate) über der Zeit erhält man ein Maß für die auf der Oberfläche adsorbierte Teilchenmenge. So lassen sich leicht relative Bedeckungsgrade Θ_{rel} (Quotient aus adsorbierter Teilchenmenge und Sättigungsmenge) und nach der Eichung über eine andere Untersuchungsmethode (z.B. LEED) auch absolute Bedeckungsgrade Θ_{abs} (Quotient aus Zahl der adsorbierten Teilchen und Zahl der Oberflächenatome) bestimmen.

Belegt man eine Oberfläche bei einer konstanten Temperatur mit unterschiedlichen Gasdosen und bestimmt dann durch Aufnahme von Thermodesorptionsspektren jeweils den dazugehörigen Anfangsbedeckungsgrad, so läßt sich nach einer Auftragung Bedeckungsgrad gegen Dosis aus der Steigung dieser Kurve der differentielle Haftkoeffizient berechnen.

Die Desorptionsrate wird durch die sogenannte Polanyi-Wigner-Gleichung beschrieben.

$$v_{des} = v(\Theta) \Theta^n \exp\left(-\frac{E_{des}(\Theta)}{R T}\right) \quad (1)$$

Darin beschreibt n die Reaktionsordnung der Desorption. Der Frequenzfaktor ν und die Desorptionsenergie E_{des} sind beide im allgemeinen Funktionen des Bedeckungsgrades.

Zur Auswertung von Thermodesorptionsspektren hinsichtlich der kinetischen Parameter gibt es eine Reihe von Methoden, welche zum Teil vereinfachende Annahmen machen. So kann man, wenn man die Bedeckungsgradabhängigkeit von E_{des} und ν vernachlässigt, die Desorptionsordnung sehr schnell aus den Spektren bestimmen: Bei einer Desorption nach 1. Ordnung hängt die Temperatur des Peakmaximums T_{max} nicht von der Ausgangsbedeckung ab, während sich bei einer Desorption nach 2. Ordnung das Peakmaximum mit steigender Ausgangsbedeckung nach tieferen Temperaturen, bei Desorption nach 0. Ordnung nach höheren Temperaturen verschiebt [114]. Eine andere Methode benutzt die Halbwertsbreite des Peaks $\Delta W_{1/2}$; diese ändert sich bei einer Desorption nach 1. Ordnung nicht, während sie bei Desorption nach 2. Ordnung mit steigender Anfangsbedeckung zunimmt [21].

Die Desorptionsenergie läßt sich dadurch ermitteln, daß man bei einer Serie von Thermodesorptionsspektren mit verschiedenen Heizraten die jeweiligen Temperaturen der Peakmaxima bestimmt. Nach Redhead [114] ergibt die Auftragung $\ln(T_{max}^2/\beta)$ über $1/T_{max}$ für eine Desorption nach 1. Ordnung eine Gerade, aus deren Steigung die Desorptionsenergie und aus deren Achsenabschnitt der Frequenzfaktor bestimmt werden können. Die Desorptionsenergie läßt sich auch unter Annahme eines üblichen Frequenzfaktors (10^{15} s^{-1}) allein aus T_{max} abschätzen:

$$E_{des} = R T_{max} \left\{ \ln\left(\frac{\nu T_{max}}{\beta}\right) - 3,64 \right\} \quad (2)$$

Bei einer Desorption nach 2. Ordnung erhält man aus der Auftragung $\ln(T_{max}^2 \cdot \Theta)$ über $1/T_{max}$ eine Gerade, deren Steigung die Desorptionsenergie darstellt.

Die eben genannten Methoden nutzen nur relativ wenig Informationen (Peakmaximum, Halbwertsbreite) aus den Thermodesorptionsspektren. Will man die Bedeckungsgradabhängigkeit der Desorptionsenergie und des Frequenzfaktors erfassen, so verwendet man die sog. Totalanalyse der Spektren (engl.: line-shape-analysis):

Nimmt man mehrere Thermodesorptionsspektren nach unterschiedlichen Anfangsbedeckungen auf, so können die erhaltenen Kurven als Schnitte durch die zweidimensionale Funktion $v_{des} = f(T, \theta)$ aufgefaßt werden [10]. Jeder Punkt eines einzelnen Spektrums repräsentiert ein Wertetripel (v_{des}, T, θ) , von dem die Desorptionsrate und die Temperatur direkt aus dem Spektrum abgelesen werden können. Der dazu gehörende Bedeckungsgrad läßt sich durch Integration des Spektrums von der Hochtemperaturseite aus bis zum jeweiligen Punkt ermitteln. Hat man so ein mehr oder weniger vollständiges Bild der zweidimensionalen Funktion erhalten, so können aus Schnitten durch die Funktion bei konstantem Bedeckungsgrad (Isosteren) Auftragungen von $\ln(v_{des})$ über $1/T$ errechnet werden. Die Steigung dieser Isosteren enthalten die Desorptionsenergie bei diesem Bedeckungsgrad; aus dem Achsenabschnitt läßt sich der Frequenzfaktor errechnen.

Die Thermodesorptionsspektroskopie wird aufgrund ihres geringen apparativen Aufwands sehr häufig angewandt. Es sollte jedoch bei der Interpretation der TD-Spektren immer im Auge behalten werden, daß es sich hier um eine kinetische Methode handelt, daß also die erhaltenen Größen vom genauen Desorptionsmechanismus (z.B. vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt) abhängen. Dieser Mechanismus kann vom Bedeckungsgrad beeinflusst sein; weiterhin können Vorläuferzustände ("precursor") und anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen die Spektren verändern, so daß eine eindeutige Interpretation nicht mehr möglich ist [72].

Bei Anwendung des Temperaturprogramms werden häufig Ordnungs-Unordnungs-Übergänge durchlaufen; die Desorption geschieht dann nicht aus der Adsorbatschicht heraus, die bei tieferen Temperaturen vorgelegen hat. Daher muß man bei einem Vergleich der Thermodesorptionsparameter mit Ergebnissen, die mit anderen Methoden bei der Adsorptionstemperatur erhalten wurden (z.B. geordnete Adsorbatphasen aus Elektronenbeugungsmustern), vorsichtig sein.

2.2. Augerelektronenspektroskopie

Wird ein Elektron aus einem Rumpfniveau W eines Atoms entfernt (z.B. durch Einwirken eines Photons oder Elektrons), so wird das entstehende Ion relaxieren, indem ein energetisch höherliegendes Elektron die Lücke füllt. Die Überschussenergie wird entweder durch die Emission eines Röntgen-Quants oder eines weiteren Elektrons abgeführt. Der zweite Fall wird nach seinem Entdecker (Pierre Auger, 1925) Auger-Effekt genannt, die emittierten Elektronen heißen Augerelektronen. Durch die Analyse der Energie dieser Elektronen läßt sich, ähnlich wie in der Röntgen-Fluoreszenzspektroskopie, auf die Anwesenheit bestimmter Elemente schließen [47]. Da Elektronen eine geringe Austrittstiefe besitzen, ist die Auger-Elektronenspektroskopie jedoch sehr viel oberflächenspezifischer. Abb. 2 zeigt schematisch die konkurrierenden Auger- und Röntgenprozesse. Die Benennung der Übergänge geschieht in der Form $W_oX_pY_q$, wobei W , X und Y die beteiligten Energieniveaus sind (Bsp. $K L_1 L_3$).

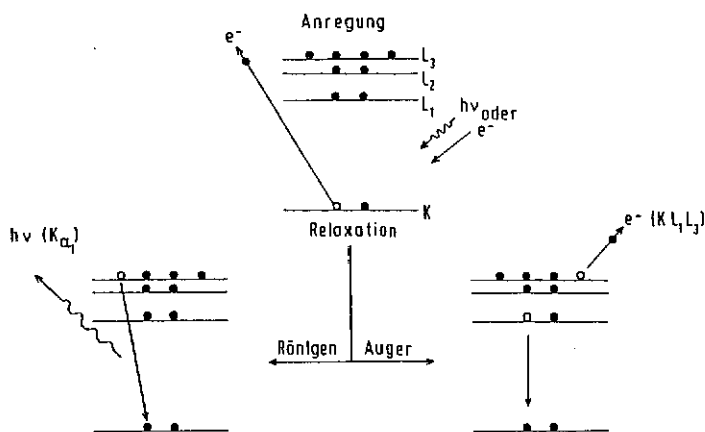


Abb. 2 : Schematische Darstellung des Auger- und Röntgenprozesses

Augerspektren sind unabhängig von der Art der ionisierenden Strahlung. Häufig wird mit Elektronen ionisiert, deren Primärenergie 500 ... 3000 eV beträgt, wobei die Ausbeuten am größten sind, wenn E_p ungefähr dreifach so groß ist wie die Ionisierungsenergie. Die Energieanalyse der Augerelektronen geschieht meist mit einem zylindrischen Spiegelanalysator (CMA) oder einem Bremsfeldanalysator (RFA).

Die direkte Auftragung der Zahl der Elektronen $N(E)$ über ihrer Energie E ergibt sehr kleine Peaks auf einem steigenden oder fallenden Untergrund. Es ist daher üblich, die erste Ableitung $dN(E)/dE$ über der Energie aufzutragen. Die Lage eines Übergangs ist als die Lage des Minimums auf der hochenergetischen Seite des differenzierten Spektrums definiert; die Intensität des Auger-Übergangs ergibt sich aus dem Abstand von Minimum zu Maximum.

Durch Vergleich mit Literaturspektren in Spektrenatlanten [104] läßt sich eine qualitative Analyse der Oberfläche relativ einfach durchführen. In der hier vorliegenden Arbeit wurde die Augerelektronenspektroskopie ausschließlich zum Testen der Reinheit der Oberfläche benutzt. Die Nachweisgrenze der Methode liegt bei 10^{17} Atomen je m^2 , also etwa 1 % einer Monolage.

2.3. Photoelektronenspektroskopie

Ionisiert man Atome oder Moleküle mit monoenergetischer elektromagnetischer Strahlung und analysiert die emittierten Elektronen hinsichtlich ihrer Energie, erhält man Spektren, die je nach der Wellenlänge der verwendeten Strahlung als Ultraviolett-(UPS) oder Röntgen-Photoelektronenspektren (XPS) bezeichnet werden [47]. Auch diese Methoden sind wie die Augerelektronenspektroskopie wegen der geringen Ausdringtiefe der Elektronen oberflächenempfindlich.

Die in dieser Arbeit ausschließlich verwendete UV-Photoelektronenspektroskopie erfaßt die Valenzelektronen der Oberfläche und des Adsorbats. Die Spektren stellen praktisch ein Abbild des Valenzbandes des metallischen Substrats dar, dem sich durch das Adsorbat verursachte Zusatzemissionen überlagern.

Die Energien der Orbitale der adsorbierten Teilchen können im Vergleich zu einem Gasphasenspektrum verschoben sein und so Hinweise auf eine Beteiligung an einer Bindung geben. Das UPS-Experiment ist in Abb. 3 schematisch dargestellt; die Energiebilanz ist

$$E_{kin} = h\nu - E_B(k) - e_0\Phi \quad (3)$$

E_{kin} : kinetische Energie der emittierten Elektronen

$h\nu$: Energie des Lichtquants

$E_B(k)$: Bindungsenergie des Elektrons

$e_0\Phi$: Austrittsarbeit

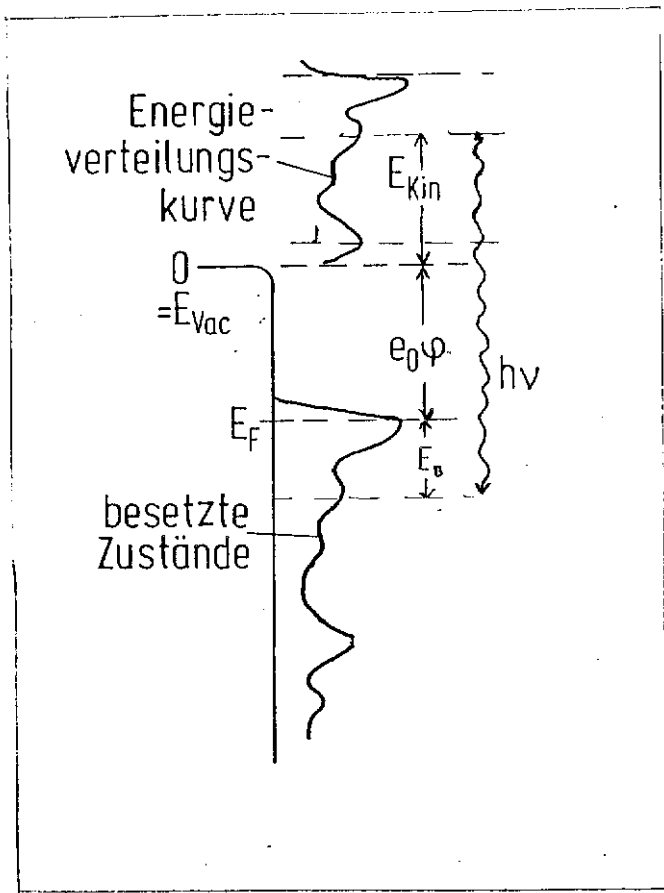


Abb. 3 : Diagramm zum Photoeffekt

Zur Ionisierung werden häufig die beiden Linien der Heliumgasentladung (He I = 21,2 eV, He II = 40,8 eV) verwendet. Die Analyse der Photoelektronen geschieht in einem Halbkugelmanalysator (SDA) oder einem Zylinderspiegelanalysator (CMA).

2.4. Austrittsarbemessungen

Die Austrittsarbeit $e_0\Phi$ ist als die Arbeit definiert, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Innern eines Metalls bis dicht vor seine Oberfläche zu bringen. Die Austrittsarbeit ändert sich im allgemeinen bei der Adsorption [58,137]. Dabei ist zu beachten, daß nicht nur die Dipolmomente der adsorbierten Teilchen eine Rolle spielen, sondern daß auch die Struktur des metallischen Substrats, z.B. durch Relaxation oder Rekonstruktion einen Beitrag zur Gesamtaustrittsarbemänderung liefern kann. Läßt man letzteren Punkt außer acht, so kann man bei kleinen Bedeckungsgraden die Austrittsarbemänderung als Summe der Dipolmomente der einzelnen Adsorbateilchen interpretieren.

Das Vorzeichen und die Größe der Austrittsarbemänderung geben Hinweise auf Richtung und Betrag der vom Metall auf das Adsorbat übertragenen Ladung. Bei höheren Bedeckungsgraden gilt die Proportionalität zwischen Bedeckungsgrad und Austrittsarbemänderung z.B. wegen Wechselwirkungen der Dipolmomente miteinander (Depolarisation) im allgemeinen nicht mehr.

Eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Änderung der Austrittsarbeit ist die Schwingkondensatormethode nach Kelvin. Der Probe wird dazu eine gegenüber Adsorption inerte Referenzelektrode (z.B. aus Gold) gegenübergestellt, welche in Schwingung versetzt wird. Probe und Schwinger bilden einen Kondensator. Werden beide Platten über einen äußeren Leiter miteinander verbunden, so führt die Potentialdifferenz (aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten der Metalle) zu einer Aufladung des Kondensators. Wird die Referenzelektrode in Schwingung versetzt, so ändert sich die Kapazität des Kondensators periodisch und erzeugt einen Wechselstrom. Wird nun mit einer äußeren Spannungsquelle die Kontaktspannungsdifferenz kompensiert, so ist der Raum zwischen den Platten feldfrei, und es wird kein Wechselstrom mehr induziert. Die äußere Spannung entspricht dann genau der Austrittspotentialdifferenz $\Delta\Phi$. Abb. 4 zeigt Energiediagramme zur Kelvin-Methode bei nicht-kompensierter und kompensierter Schaltung.

Es lassen sich mit dieser Methode selbstregulierende Schaltungen konstruieren, womit beim Adsorptionsvorgang direkt die Austrittsleistungsänderung aufgezeichnet werden kann. (Abb. 5).

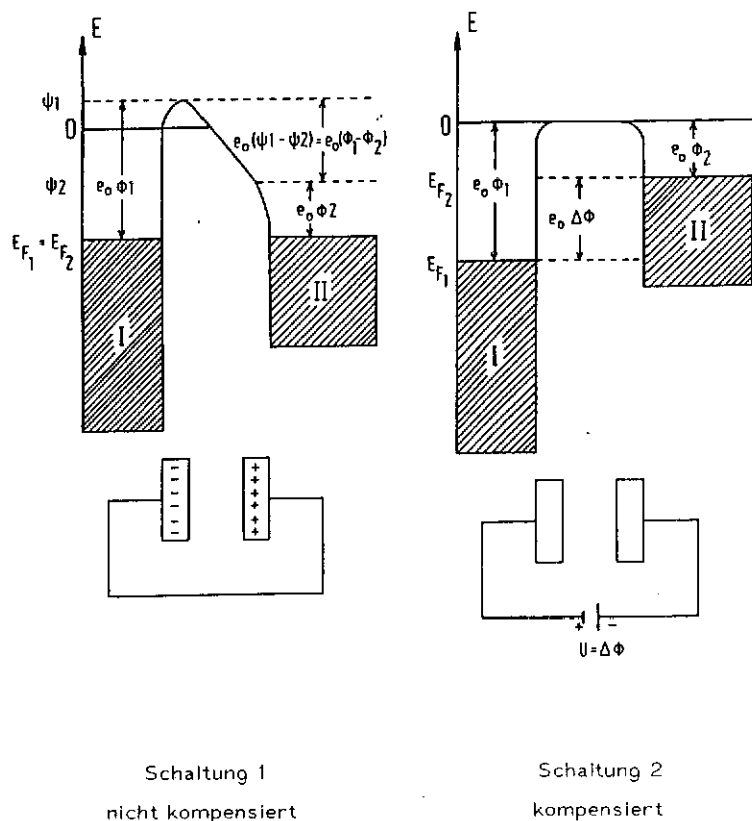


Abb. 4 : Energiediagramme zur Kelvin-Methode

Die Austrittsarbeit läßt sich auch ohne Kenntnis der Funktion $\Delta\varphi = f(\Theta)$ als Bedeckungsgradmonitor verwenden. So lassen sich z.B. durch Aufnahmen von Isothermen bei verschiedenen Temperaturen und Auftragen von $\ln(p)$ über $1/T$ bei konstantem Bedeckungsgrad isostere Adsorptionswärmern (Q_{st}) mittels der Clausius-Clapeyronschen Gleichung bestimmen [132]:

$$\left(\frac{d \ln p}{d 1/T} \right)_{\Theta} = \frac{-\Delta Q_{st}}{R} \quad (4)$$

Die Austrittsarbeitänderung hängt nicht allein vom Bedeckungsgrad ab, sondern ist auch eine Funktion der Substratgeometrie und wird, wie bereits gesagt, durch Relaxation oder Rekonstruktion der Oberfläche ebenfalls beeinflusst, so daß die genaue Interpretation eines Austrittsarbeit-Bedeckungsgrad-Verlaufs schwierig ist.

Im Falle daß wirklich nur die adsorbierten Dipole die Austrittsarbeitänderung hervorrufen und daß weiterhin keine Depolarisation zwischen den adsorbierten Teilchen vorliegt, läßt sich das Dipolmoment μ_0 eines einzelnen Teilchen mit Hilfe der sog. Helmholtz-Gleichung berechnen als

$$\mu_0 = \frac{\Delta \varphi \cdot \epsilon_0}{\sigma} \quad (5)$$

2.5. Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED : low energy electron diffraction) an einer Oberfläche liefert ein indirektes Abbild der Struktur dieser Oberfläche [47]. Elektronen mit einer Energie um 100 eV (sog. niederenergetische Elektronen) haben nach der de Broglie-Beziehung ($\lambda = h/p$) Wellenlängen im Ångstrom-Bereich. Damit können sie an Gitterpunkten von Festkörpern, deren Abstände in der gleichen Größenordnung liegen, gestreut werden. Die gestreuten Elektronen überlagern sich, und es ergibt sich bei geeigneter Phasenlage konstruktive Interferenz. Dazu müssen die sog. Laue-Bedingungen erfüllt sein:

$$\vec{a} \Delta \vec{k} = 2 \pi h ; \quad \vec{b} \Delta \vec{k} = 2 \pi k \quad (6)$$

\vec{a}, \vec{b} : Basisvektoren des realen Gitters,

$\Delta \vec{k}$: Streuvektor, h, k : Miller-Indices

Es kann gezeigt werden, daß jeder Streuvektor $\Delta \vec{k}$ einem Vektor im reziproken Gitter entspricht. Das LEED-Bild (ein Abbild des reziproken Oberflächengitters) liefert dessen Basisvektoren, aus denen die Basisvektoren des realen Gitters errechnet werden können. Reziprokes und reales Gitter stimmen in der Symmetrie überein. Abb. 6 zeigt schematisch die Entstehung eines Beugungsbildes.

Falls sich ein Adsorbat auf der Oberfläche regelmäßig anordnet, zeigen sich im Vergleich zum LEED-Bild der reinen Oberfläche zusätzliche Beugungsmaxima. Aus der Lage der Maxima kann auf die relative Anordnung der Adsorbatschicht in Bezug auf das Grundgitter geschlossen werden. Bei der Bezeichnung der Überstrukturen nach Wood [140] gibt man das Verhältnis der Basisvektoren der Überstruktur zu denen des Grundgitters sowie den Winkel zwischen beiden Koordinatensystemen an; eine zentrierte Struktur wird durch ein vorangesetztes c gekennzeichnet (Bsp. : $c(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$). Bei einigen komplizierteren Strukturen ist diese Nomenklatur nicht anwendbar; man gibt dann die Transformationsmatrix zwischen den beiden Koordinatensystemen an.

Abb. 6 : Entstehung eines Beugungsbildes bei senkrechtem Elektroneneinfall;
 \vec{a}_1^* , \vec{a}_2^* : Basisvektoren des reziproken Gitters; \vec{G} : Vektor des reziproken
Gitters; \vec{k}_0 , \vec{k} : Wellenvektoren des einfallenden und gestreuten Elektrons

Die Intensitäten der Reflexe ist eine Funktion der Primärenergie, da zur Streuung nicht nur die oberste Atomlage beiträgt und daher auch die dritte Laue-Bedingung angewendet werden muß. Eine Aufzeichnung dieser Funktion (sog. I-V-Kurven) und Vergleich mit errechneten Kurven kann Daten über den Adsorptionsplatz und über die gegenseitigen Abstände der obersten Atomlagen geben. Damit können Relaxationen und Rekonstruktionen im allgemeinen sehr gut erkannt werden. Aus der Halbwertsbreite der Überstruktur- und Grundgitterreflexe lassen sich weiterhin Rückschlüsse auf den Ordnungsgrad des Substrats und der Adsorbatschicht, bzw. auf die Größe von Adsorbatdomänen ziehen.

Der experimentelle Aufbau eines LEED-Experiments wird in Abb. 7 gezeigt: Die Elektronen treffen senkrecht auf die geerdete Probe, werden gestreut und fliegen in einem feldfreien Raum zur die Probe halbkugelförmig umschließenden LEED-Optik. Dort werden durch mehrere Gitter zunächst die inelastisch gestreuten Elektronen unterdrückt und dann die nachbeschleunigten elastisch gestreuten Elektronen auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht.

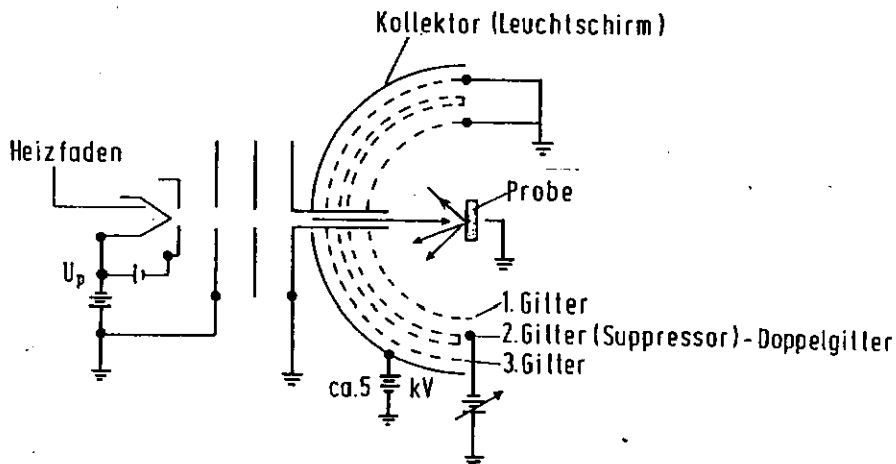


Abb. 7 : Schematischer Aufbau des LEED-Experiments

Die Beugungsbilder können durch ein Fenster gegenüber der Optik entweder direkt beobachtet oder mit einer Video-Kamera erfasst und auf einen Monitor abgebildet werden.

Im letzteren Falle (Video-LEED, Abb. 7a) ist eine Digitalisierung des Beugungsbildes und seine Speicherung und Weiterverarbeitung mit einem Rechner möglich. Dieses Verfahren ist zusammen mit dem Einsatz eines Restlichtverstärkers schneller und empfindlicher als die Aufzeichnung mit einer Foto-Kamera, die zum Erfassen von schwachen Überstrukturen oft Belichtungszeiten von einigen Minuten erfordert.

Auf dem Monitor lassen sich mit dem Rechner elektronische Fenster um einzelne Reflexe erzeugen, in denen die Intensitätsverteilungen gemessen werden. So lassen sich sehr viel leichter als mit einem manuell betätigten Faraday-Becher Intensitätsprofile erfassen. Veränderungen der Lage, Intensität und Halbwertsbreite dieser Reflexe lassen sich quantitativ und fast kontinuierlich während der Gasadsorption oder -desorption verfolgen.

Das gesamte Video-Bild oder Teile davon können auf dem Monitor angezeigt und gespeichert werden, wobei die Möglichkeit der Kontraststeigerung und Bildverarbeitung besteht.

Durch Bestimmung der Intensität von ausgewählten Reflexen als Funktion der Primärenergie erhält man Intensitäts-Energie-Spektren (I-E-Kurven), wobei das System die Reflexe verfolgen kann, wenn die Energie verändert wird.

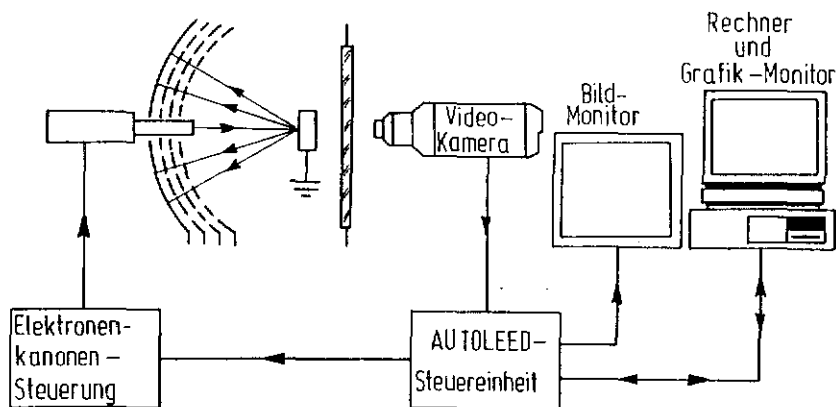


Abb. 7a : Schematischer Aufbau eines Video-LEED-Systems

2.6. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Im Prinzip beobachtet man bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie wie bei der Elektronenbeugung die Streuung niederenergetischer Elektronen [47,65]. Hier interessieren jedoch nicht die Beugungserscheinungen, sondern die durch die Elektronen angeregten Schwingungsübergänge im Adsorbat oder Substrat, welche zu Energieverlusten der Elektronen im Bereich zwischen 20 und 300 meV führen. Die Intensitäten dieser Verluste sind um einige Größenordnungen kleiner als die Intensität des elastisch gestreuten Elektronenstrahls.

Um die Energie-Halbwertsbreite des anregenden Elektronenstrahls so gering wie möglich zu machen, muß dieser vor der Streuung monochromatisiert werden. Abb. 8 zeigt den schematischen Aufbau einer EELS-Apparatur (EELS = electron energy loss spectroscopy): Die Elektronen mit einer Primärenergie von 2 ... 15 eV werden in einem 127° -Analysator monoenergetisch gemacht und auf die Probe fokussiert. Diese befindet sich in einem Raum, der frei von Magnetfeldern sein muß (Abschirmung durch μ -Metall). Nach der Streuung werden die Elektronen hinsichtlich ihrer Energie untersucht. Während die allermeisten Elektronen elastisch gestreut werden, d.h. dieselbe Energie wie vor dem Streuprozess haben, erleidet ein geringer Bruchteil der Elektronen geringe Energieverluste, welche auf die Anregung von Schwingungen des Adsorbats oder von Oberflächenphononen zurückzuführen sind.

Je nach dem genauen Platz eines adsorbierten Teilchens sind Anzahl und Lage der Schwingungen unterschiedlich, und im Idealfall ist nach einer Analyse von EEL-Spektren die Zuordnung zu einem Adsorptionsplatz möglich.

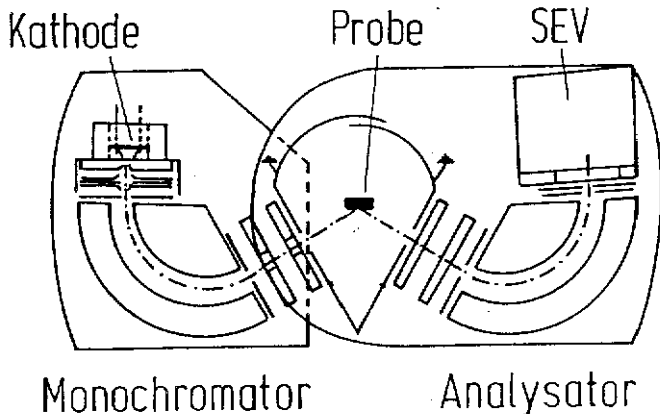


Abb. 8 : Aufbau eines Elektronenenergieverlustspektrometers

Der Elektronenanalysator ist drehbar angeordnet, so daß neben der spekularen Richtung (Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel) auch noch andere Richtungen vermessen werden können.

Man unterscheidet zwei Streumechanismen, welche in Abb. 9a und 9b schematisch dargestellt sind:

Die relativ weitreichende Dipolstreuung wird durch die Wechselwirkung des Feldes des einfallenden Elektrons (zusammen mit seiner im Metall induzierten Bildladung) mit dem dynamischen Dipolmoment einer Schwingung eines adsorbierten Teilchens verursacht. Die Intensität dieses Streuprozesses ist stark in spekulare Richtung gerichtet. Es gilt hier, ähnlich wie in der IR-Spektroskopie, die Auswahlregel, daß nur solche Schwingungen nachzuweisen sind, die ein dynamisches Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzen.

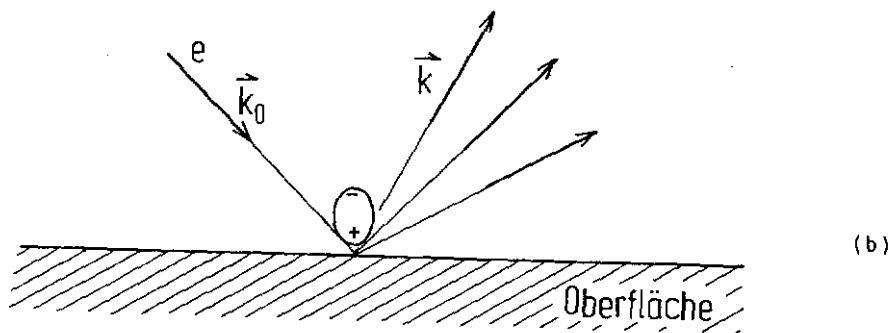
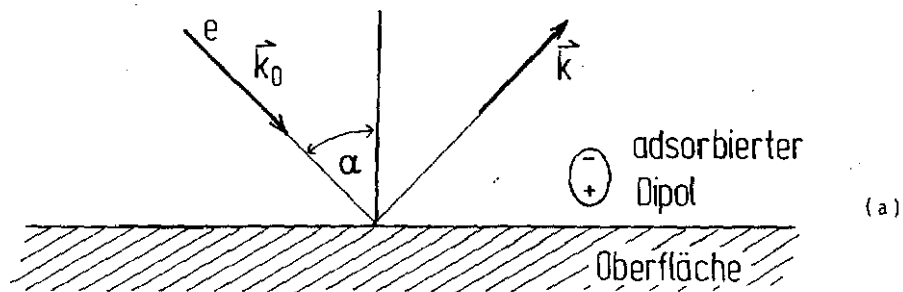


Abb. 9 : Streumechanismen beim EELS - Experiment; a: Dipolstreuung;
 b: Stoßstreuung (\vec{k}_0, \vec{k} : Wellenvektor des einfallenden bzw. ausfallenden
 Elektrons)

Der zweite Streumechanismus entsteht durch eine sehr kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen Elektron und Adsorbat und wird deshalb als Stoßstreuung (engl.: "impact scattering") bezeichnet. Das Elektron wird in alle Richtungen gestreut.

Die Dipolauswahlregel gilt hier nicht, es können also auch Schwingungen parallel zur Oberfläche nachgewiesen werden. Allerdings gilt hier eine andere Auswahlregel: Falls die Streuebene parallel zu einer Spiegelebene der Schwingung angeordnet ist, werden Schwingungen, welche antisymmetrisch zu dieser Spiegelebene sind, nicht detektiert.

Durch Messungen innerhalb und außerhalb der spekularen Richtung und durch geeignete Wahl der Streuebene kann im Idealfall zweifelsfrei die Zuordnung der Schwingungsmoden eines Adsorbats erfolgen. Dies soll ein kurzes Beispiel erläutern.

Adsorbiert ein Atom auf einer Oberfläche, so verliert es drei Freiheitsgrade der Translation (falls die Adsorption nicht mobil ist, d.h. das Adsorbat seinen Platz nicht verlassen kann). Diese gehen in drei Schwingungsmoden über. In Abb. 10 wurde ein Adsorptionsplatz mit C_{2v} -Symmetrie dargestellt, wie er auch auf der Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche vorkommt. Die drei Schwingungen können unterteilt werden in eine Schwingung senkrecht zur Oberfläche, also einer Valenzschwingung der Symmetrieklasse A_1 und zwei parallele Moden, die in diesem Fall nicht entartet sind. Eine dieser Schwingungen ist symmetrisch zur x-Ebene und antisymmetrisch zur y-Ebene (B_1), die andere symmetrisch zur y-Ebene und antisymmetrisch zur x-Ebene (B_2).

Wendet man die Auswahlregeln für die Elektronenstreuung an, so kommt man zum Ergebnis, daß die A_1 -Schwingung als einzige in spekulärer Richtung nachzuweisen sein sollte, da sie allein dipolaktiv ist. Die B-Moden sollten als nicht-dipolaktive Schwingungen nur in nicht-spekulärer Richtung zu sehen sein, wobei auch die Lage der Streuebene eine Rolle spielt: Liegt die Streuebene parallel zur x-Achse, so ist nur Schwingung B_1 zu beobachten; liegt die Streuebene parallel zur y-Achse, so ist nur Schwingung B_2 zu sehen. Die Auswertung der EEL-Spektren in x- und y-Streuebene führt also eindeutig zu dem Schluß, daß nur ein Adsorptionsplatz mit C_{2v} -Symmetrie in Frage kommt.

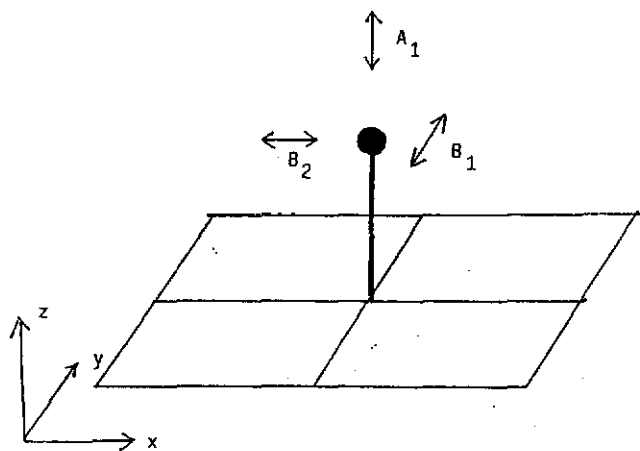


Abb. 10 : Schwingungsfreiheitsgrade eines adsorbierten Teilchens bei C_{2v} -Symmetrie

3. Apparaturen

Die Untersuchungen wurden in zwei verschiedenen Vakuumanalagen durchgeführt. In Apparatur I (LEED-Auger-Apparatur) wurden die Thermodesorptions-, Austrittsarbeits- und LEED-Messungen durchgeführt. Diese Untersuchungen wurden in Apparatur II (EELS-Apparatur) zum großen Teil wiederholt und teilweise erweitert (Video-LEED). Daneben wurden hier auch UPS- und EELS-Messungen vorgenommen.

3.1. Die LEED-Auger-Apparatur

Es handelt sich hier um ein System der Firma Varian, welches im wesentlichen mit fünf Ionengetterpumpen gepumpt wird. Weiterhin sind noch eine kleine Turbomolekularpumpe, eine Titansublimationspumpe und eine Kryopumpe vorhanden. Der Gesamtdruck wird im Bereich oberhalb 10^{-6} Torr mit einem Trioden-Ionisationsmanometer, im UHV-Bereich mit einem Eintauchionisationsmanometer nach Bayard-Alpard gemessen. Es stehen zwei Gaseinlaßsysteme zur Verfügung, von denen eines getrennt evakuiert werden kann.

Abb. 11 zeigt die Anordnung der Analysensysteme. Die Probe kann mittels eines in drei Dimensionen beweglichen und drehbaren Manipulators vor die in einer Ebene um die Mittelachse angeordneten Analysensysteme gebracht werden. Es stehen neben einer CMA-Auger-Einheit mit integrierter Elektronenkanone und einer 4-Gitter-LEED-Optik ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Verfügung, vor dessen Ionenquelle eine halbkugelförmige Blende zur Ausblendung von störenden Desorptionsströmen angebracht ist. Zur Messung der Austrittsarbeitsänderung ist ein Kelvin-Schwinger mit einer Gold-Referenzelektrode vorhanden.

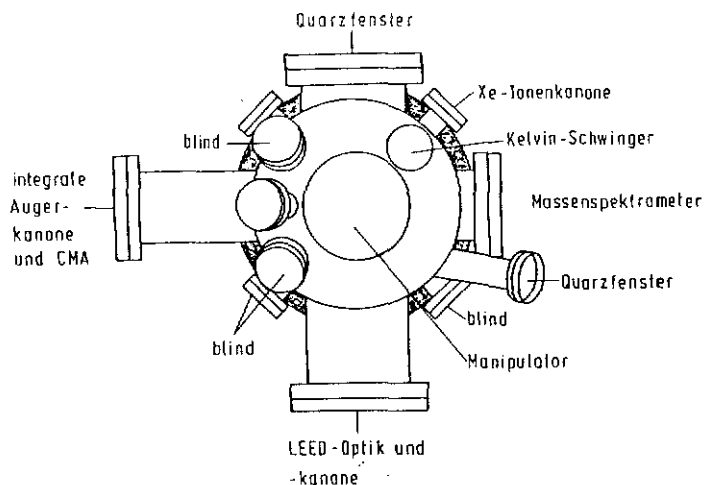


Abb. 11 : Analysensysteme von Apparatur I

Die Probe war an zwei Seiten an Tantaldrähte gepunktet, welche an die zwei Kupfersteher des Manipulators geschraubt waren (Abb. 12). Die Temperatur der Probe konnte mit einer Kombination aus Widerstandsheizung und Flüssig-Stickstoff-Kühlung von 110 .. 1500 K variiert und mittels eines auf die Rückseite der Probe gepunkteten Thermoelements aus Chromel-Alumel gemessen werden.

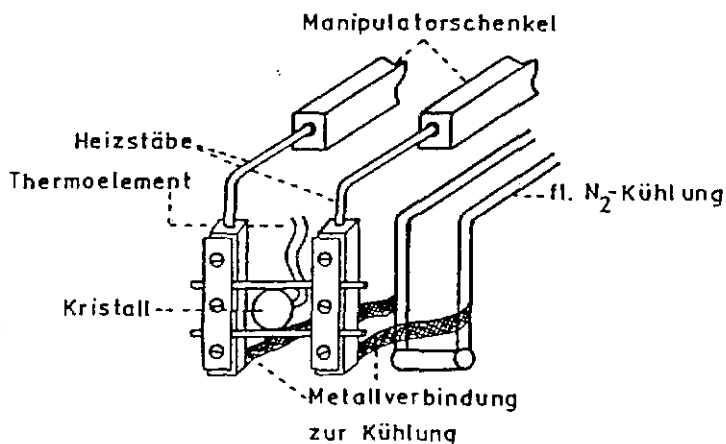


Abb. 12 : Probenhalterung

3.2. Die EELS-Apparatur

Apparatur II - ein Edelstahlrezipient der Firma VG (Abb. 13) - besitzt die gleichen Analysensysteme wie Apparatur I, wobei als Energieanalysator für die Augerelektronen kein CMA, sondern die als Bremsfeldanalysator geschaltete LEED-Optik dient. Die Probe, welche analog wie in Apparatur I geheizt und gekühlt werden kann, befindet sich auf einem langen Manipulator, der horizontal gelagert ist. Damit ist es möglich, die Probe in zwei weitere Analyseebenen zu bringen.

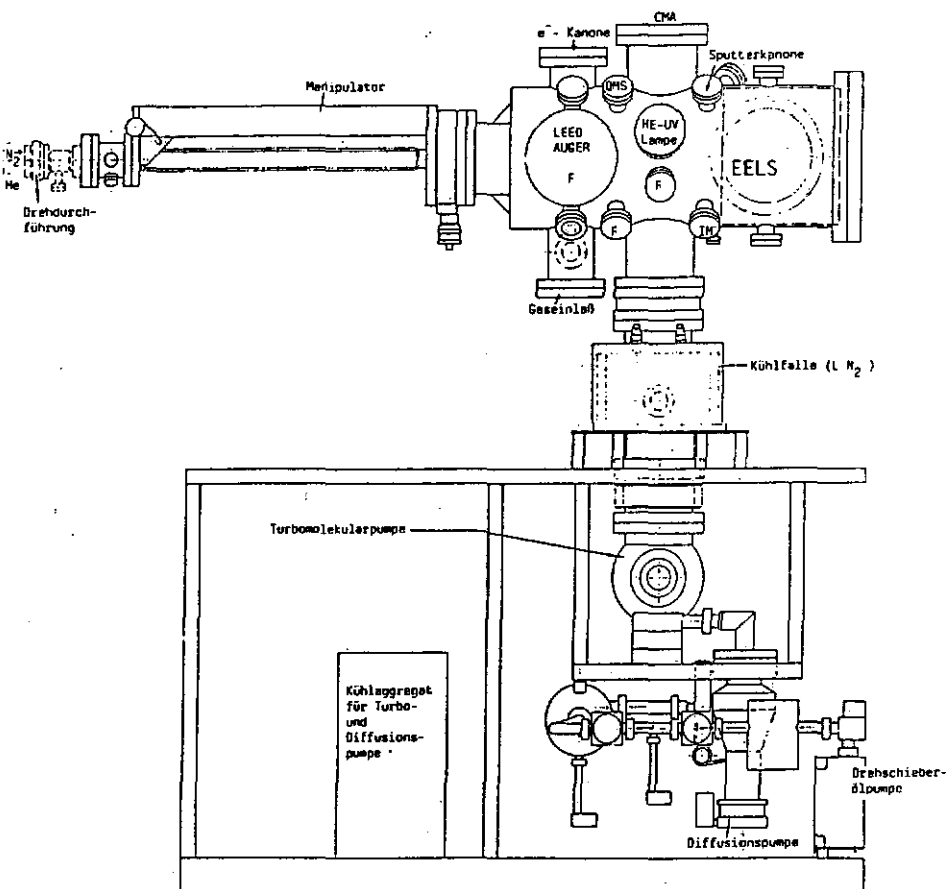


Abb. 13 : Apparatur II

Die erste zusätzliche Ebene zur Messung von UP-Spektren beinhaltet eine Heliumlampe und einen CMA. In der zweiten Ebene befindet sich die EELS-Einheit. Sie ist durch einen μ -Metallkäfig weitestgehend von störenden Magnetfeldern abgeschirmt. Apparatur II wird mittels einer Turbomolekular- (Saugleistung 500 l/s) und einer Öldiffusionpumpe (Saugleistung 200 l/s) gepumpt. Zusätzlich können eine Titansublimationspumpe und eine Kryopumpe zugeschaltet werden.

Beide Apparaturen erzielten nach ca 12-stündigem Ausheizen Drücke unter 10^{-10} mbar (10^{-8} Pa). Im Restgas war vor allem Wasserstoff zu finden, daneben kleinere Mengen an Kohlenmonoxid und Wasser (Massenspektrum siehe Abb. 11). Die verwendeten hochreinen Gase (CO : 99,99 %; H_2 : 99,999 %; D_2 : 99,7 %) wurden aus Druckdosen bzw. Glasflaschen über Ganzmetall-Leckventile in die Rezipienten eingelassen.

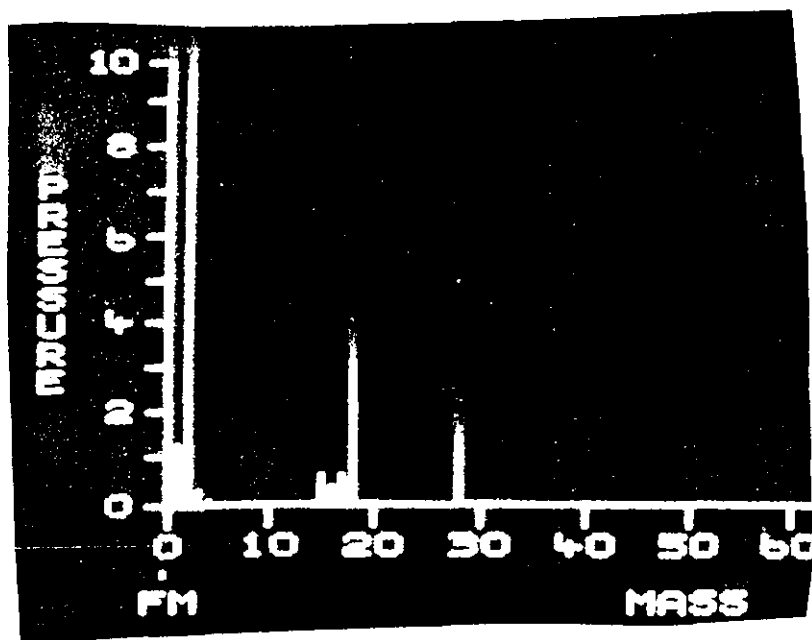


Abb. 11 Restgasspektrum bei 10^{-10} mbar

3.3. Probenpräparation

Die Messungen wurden an der (10 $\bar{1}$ 0)-Fläche eines Ruthenium-Einkristalls durchgeführt. Der rechteckige Kristall hatte eine Fläche von ca. 1 cm² und war ca. 3 mm dick. Seine Orientierung wurde mit Laue-Aufnahmen überprüft, wobei die Abweichung weniger als 1 % betrug. Die Thermo-desorptions-, LEED- und Austrittsarbeitsexperimente wurden außerdem mit einem weiteren Kristall (rund, Durchmesser ca. 10 mm, Dicke ca. 2 mm) durchgeführt.

Die mechanisch geschliffene und in Hypochlorit-Lösung elektropolierte Kristallfläche [48] enthielt zunächst vor allem Schwefel- und Kohlenstoff-Verunreinigungen, welche durch Argonionenbeschuß bei Temperaturen um 1100 K entfernt werden konnten. Auch die Behandlung mit Sauerstoff ($p_{O_2} \approx 10^{-7}$ mbar) bei Temperaturen über 1000 K beseitigte die oben genannten Verunreinigungen: die restlose Desorption des Sauerstoffs konnte durch Tempern der Probe auf über 1400 K erfolgen. Häufig führte das Tempern auf Temperaturen oberhalb 1000 K zur Segregation von weiteren Verunreinigungen aus dem Volumen, so daß die Reinigungsprozeduren mehrmals wiederholt werden mußten.

Die Reinheit der Oberfläche ließ sich anhand von Augerspektren kontrollieren (Abb. 15). Obwohl die Hauptübergänge von Schwefel und Kohlenstoff mit Übergängen des Rutheniums zusammenfallen, ist das Intensitätsverhältnis einzelner Übergänge zueinander ein gutes Sauberheitskriterium. Harrison und Mitautoren [57] geben für die saubere Ruthenium(0001)-Fläche folgende Intensitätsquotienten an:

$$R_S = (Ru + S)_{150 \text{ eV}} / (Ru)_{231 \text{ eV}} < 0,4 \text{ und}$$

(7)

$$R_C = (Ru + C)_{273 \text{ eV}} / (Ru)_{231 \text{ eV}} < 1,74 .$$

Die Sauberkeit der Probe zeigte sich auch in der Schärfe der LEED-Reflexe und in der Auflösung der H_2 -Thermodesorptionszustände. Üblicherweise mußte der Kristall einmal am Tag gereinigt werden.

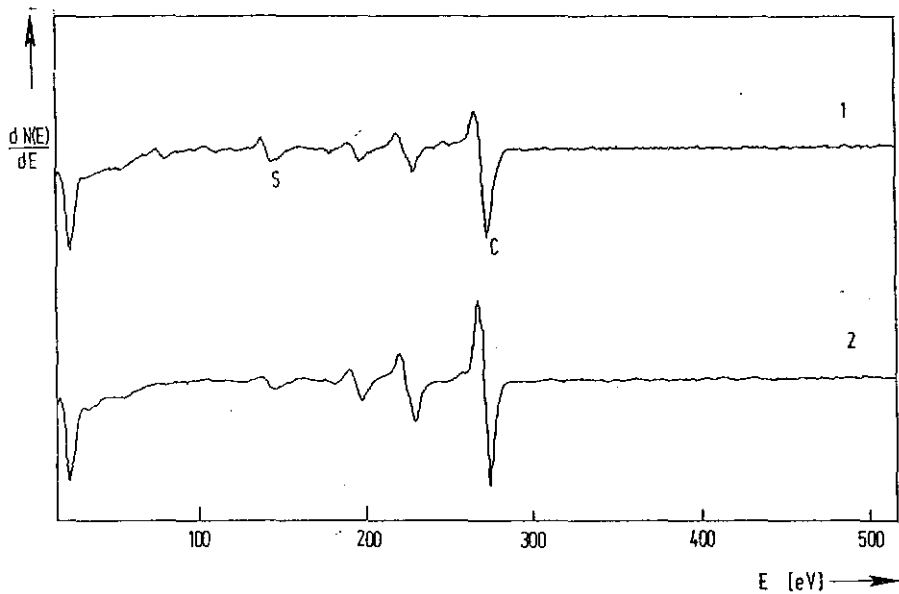


Abb. 15 : Augerspektren der verunreinigten (1) und der sauberen (2) Probe

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Die reine Oberfläche

Ruthenium gehört zu den Metallen der 8. Nebengruppe und kristallisiert in der hexagonal dichtesten Packung (hcp). Abb. 16 verdeutlicht die Struktur.

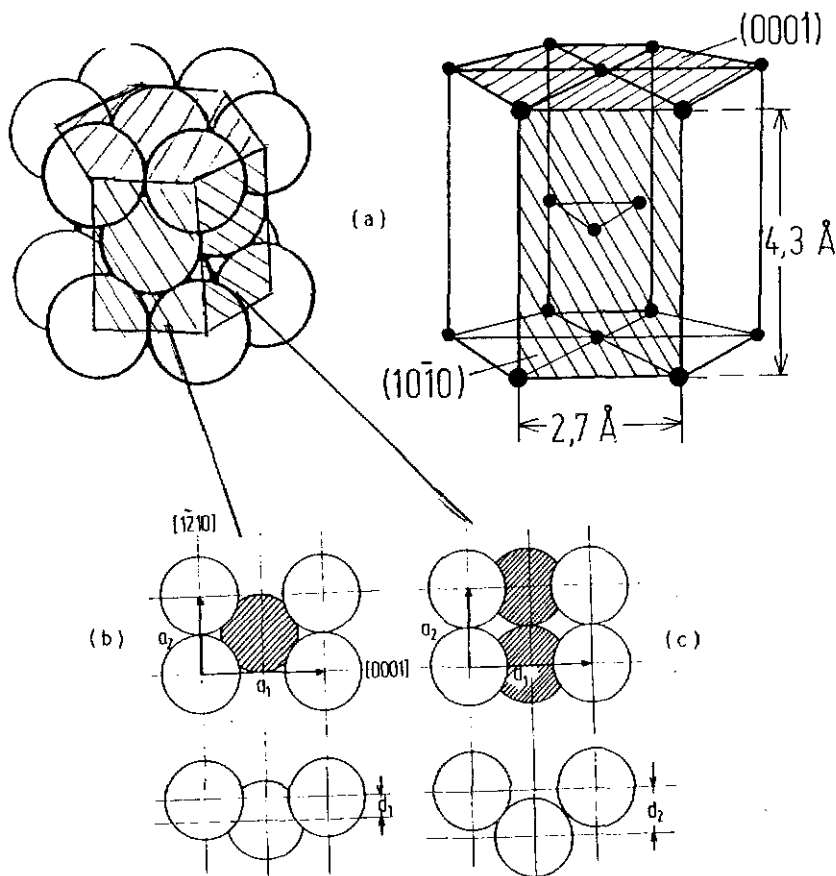


Abb. 16 · (0001)- und (10 $\bar{1}0$)-Fläche im hcp-Gitters (a); Darstellung der beiden symmetrieäquivalenten Formen der (10 $\bar{1}0$)-Fläche (b,c) in Auf- und Seitenan-

Die dichtgepackte (0001)-Fläche, die basale Fläche des Prismas in Abb. 16, ist schon relativ häufig untersucht worden [z.B. 8,51,61,103].

Die (10 $\bar{1}$ 0)-Fläche ist die Seitenfläche des Prismas. Sie besteht aus parallelen dichtgepackten Reihen von Oberflächenatomen, welche einen relativ großen Abstand voneinander haben.

Aus der Abbildung wird deutlich, daß zwei Formen dieser Fläche existieren können, welche sich in der Lage der zweiten Atomlage relativ zur ersten Atomlage unterscheiden. In einem Fall (Struktur (b) in Abb. 16) sind die Rillen zwischen den Reihen der Oberflächenatome nur 0,8 Å tief, und die Atome der zweiten Lage liegen genau unter dem Mittelpunkt des von vier Oberflächenatomen gebildeten Rechtecks. In Struktur (c) sind dagegen die Rillen doppelt so tief wie in Struktur (b); des weiteren sind, verglichen mit der ersten Struktur, die Atome der zweiten Lage um einen halben Gittervektor in [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung verschoben.

Trägt man von einem hcp-Kristall die (10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche Schicht für Schicht ab, so erhält man abwechselnd Struktur (b) und (c) als oberste Lage. In der Literatur wird mit Ausnahme zweier Arbeiten [26,83] auf die Problematik der beiden symmetrieäquivalenten Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Flächen nicht eingegangen. Die meisten Autoren verwenden Struktur (b) in ihren Strukturmodellen [z.B. 15,74,79]; Struktur (c) wird nur von Orent und Hansen [103] benutzt.

Die beiden symmetrieäquivalenten (10 $\bar{1}$ 0)-Strukturen lassen sich mit keiner der in dieser Arbeit verwendeten Methoden unterscheiden. Davis und Zehner [36] zeigten durch Vergleich von LEED-Daten (I-V-Kurven) mit Modellrechnungen, daß bei Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberflächen Struktur (b) vorherrscht. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb auch davon ausgegangen, daß die Struktur mit den flacheren Kanälen vorliegt.

Es existieren zwei Arbeiten von Reed und Koautoren über die noch "offenere" (10 $\bar{1}$ 1)-Fläche von Ruthenium [115,116], welche die Adsorption von CO und Sauerstoff behandeln. Die Autoren beschreiben, daß die Fläche in zwei symmetrieäquivalenten Formen vorliegen kann; können beide Formen jedoch anhand ihrer Ergebnisse nicht unterschieden. Sie nehmen an, daß die weniger "raue" von beiden Flächen vorherrscht.

Wie bei allen in dieser Arbeit vorkommenden Darstellungen der Oberflächengeometrie entsprechen die in Abb. 16 und 17 enthaltenen Längen- und Winkelangaben Volumenwerten. Häufig finden sich an der Oberfläche Veränderungen dieser Größen, wobei vor allem der Abstand von erster zu zweiter Atomlage stark vom Volumenwert abweicht. So liegt dieser Abstand bei der Rhenium($10\bar{1}0$)-Fläche um 17 % unter dem Volumenwert.

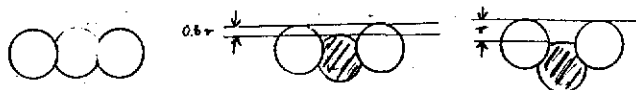
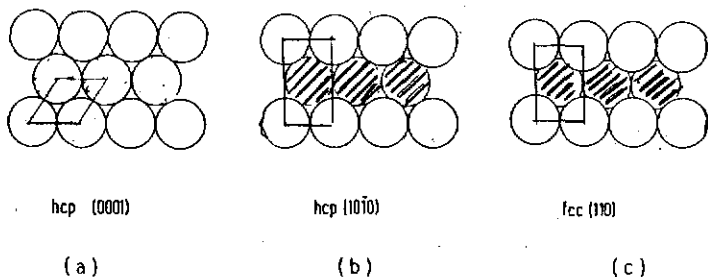


Abb. 17 : Vergleich der ($10\bar{1}0$)-Fläche (b) mit der (0001)-Fläche (a) des hcp-Gitters sowie der (110)-Fläche (c) eines fcc-Gitters in Auf- und Seitenansicht; Atome der zweiten Lage sind schraffiert gezeichnet

Die ($10\bar{1}0$)-Fläche ähnelt in ihrer Symmetrie der (110)-Fläche eines fcc-Gitters (Abb. 17c). So liegt es nahe, Vergleiche der Rutheniumfläche mit den (110)-Flächen der fcc-Platinmetalle zu ziehen. Eine weitere Vergleichsmöglichkeit bietet sich mit der (0001)-Fläche von Ruthenium an (Abb. 17a); die ($10\bar{1}0$)-Fläche kann als eine Aneinanderreihung von (0001)-Facetten gesehen werden, die einen Winkel von 141° miteinander bilden. Der Winkel wird sogar noch stumpfer, wenn man eine Kontraktion des Abstandes der obersten zur zweiten Atomlage annimmt.

Als Nebengruppenelement hat Ruthenium ein unvollständig gefülltes d-Band. Die Elektronendichteverteilung (UP-Spektrum) ist in Abb. 18 dargestellt. Es wird deutlich, daß die Besetzungsdichte am Fermi-Niveau wegen des relativ schmalen d-Bandes recht hoch ist. Im Gegensatz dazu stehen typische s-Metalle, die keine d-Lücken haben und eine sehr geringe Besetzungsdichte am Fermi-Niveau aufweisen, wie beispielsweise Silber oder Gold. Die Adsorptionseigenschaften können wesentlich von diesem Parameter beeinflußt werden. So adsorbiert auf Gold im Gegensatz zu den d-Metallen weder Wasserstoff noch Kohlenmonoxid bei Temperaturen oberhalb 150 K.

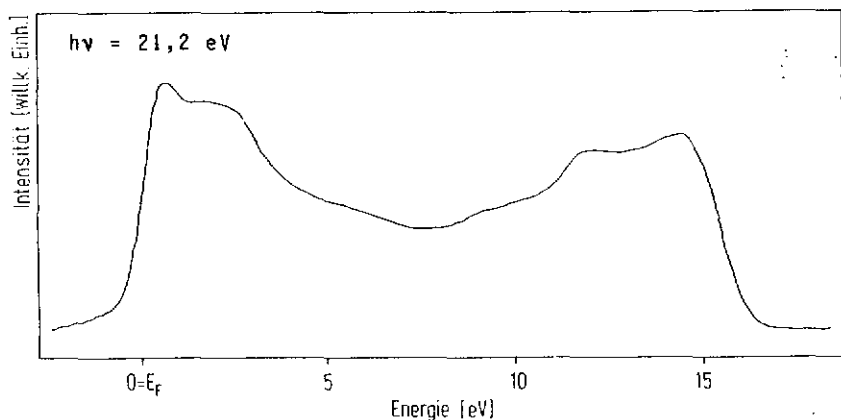


Abb. 18 : Elektronendichteverteilung (UP-Spektrum) von Ruthenium

4.2. Die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit einer Ruthenium-(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der (10 $\bar{1}0$)-Fläche von Ruthenium ist bisher nur wenig studiert worden. Ku und Koautoren [79] untersuchten die Adsorption bei Raumtemperatur mit Thermodesorptionsspektroskopie und Elektronenbeugung und fanden zwei Desorptionzustände mit Bindungsenergien von 126 bzw. 102 kJ/mol. Der maximale Bedeckungsgrad wurde mit $6 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² angegeben. Eine Überstruktur wurde nicht gefunden. Auch neuere Arbeiten von Kiskinova und Koautoren [74,75] kommen zu diesem Ergebnis. Daneben existiert noch eine Arbeit von Bonzel und Fischer [15], welche das gleiche System photoelektronenspektroskopisch untersucht und zwei Zusatzemissionen bei 7,4 und 10,6 eV unterhalb der Fermi-Energie findet.

4.2.1. Thermodesorptionsspektroskopie

Die Abb. 19 zeigt eine Serie von Thermodesorptionsspektren nach verschiedenen Kohlenmonoxid-Dosen. Die Adsorptionstemperatur betrug 100 K, die Aufheizrate war 4 K/s. Man erkennt insgesamt drei Desorptionzustände, welche mit β_1 , β_2 und β_3 bezeichnet werden. Bei kleinen Dosen füllt sich zunächst der β_3 -Zustand auf, dessen Peakmaximum zuerst bei 520 K liegt und sich mit steigender Belegung auf 500 K verschiebt. Dies läßt auf eine Desorption nach einer Kinetik erster Ordnung, also molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid, schließen. Nach 1,5 L ist dieser Zustand gesättigt; weiteres Gasangebot führt zum Heraushängen des β_2 -Zustands, dessen Peakmaximum bei ungefähr 400 K liegt und der nach etwa 2,5 L gesättigt ist. Schließlich bildet sich bis zur endgültigen Sättigung bei 5 L noch der β_1 -Zustand als Schulter bei etwa 380 K heraus. Weitere Desorptionzustände konnten auch bei sehr viel höheren Dosen (bis zu 500 L) im Temperaturbereich über 100 K nicht gefunden werden.

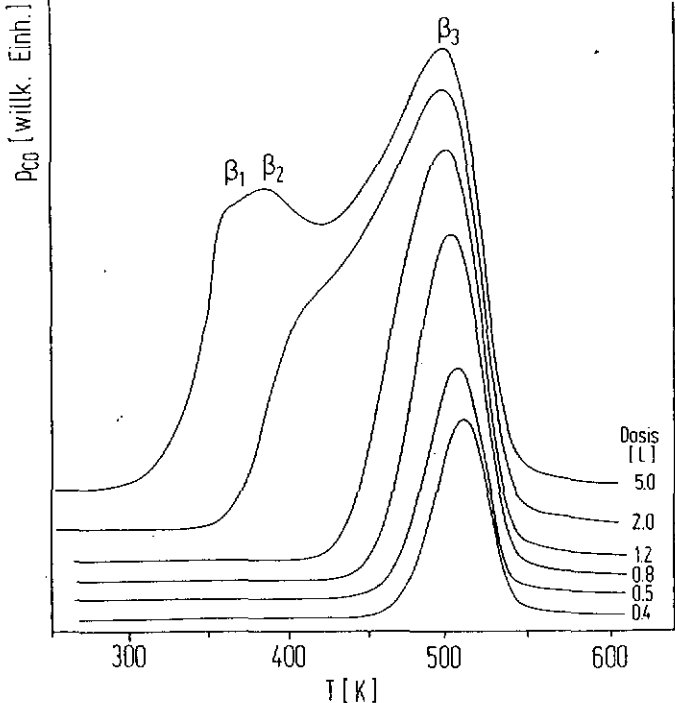


Abb. 19 : Thermodesorptionsspektren von CO auf Ru(10 $\bar{1}$ 0) nach verschiedenen Gasdosen

Die Integrale der Thermodesorptionsspektren lassen sich nach Eichung mit einer Überstruktur in absolute Bedeckungsgrade umrechnen. Die Auftragung derselben gegen die Kohlenmonoxid-Dosis ergibt eine Kurve, deren Steigung ein Maß für den differentiellen Haftkoeffizienten ist. Abb. 20 zeigt diese Auftragung. Zur Bedeckungsgradkalibrierung wurde der nicht primitiven (2x1)-Struktur ein absoluter Bedeckungsgrad von 1,0 zugeordnet. Die Berechnung der Haftkoeffizienten erfolgte mit folgenden Zahlenwerten: 1 Langmuir CO entspricht $3,85 \cdot 10^{18}$ Molekülen/m²; die (10 $\bar{1}$ 0)-Fläche des Ruthenium enthält $8,6 \cdot 10^{18}$ Oberflächenatome/m². Die Kurve ist praktisch bis nahe der Sättigung linear; der Haftkoeffizient hat bis zu einem Bedeckungsgrad von 1,1 den konstanten Wert 1,0 (Abb. 21).

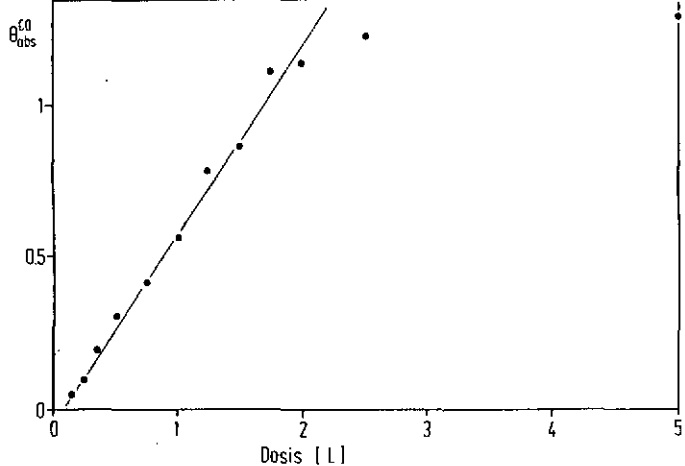


Abb. 20 : CO-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der Dosis

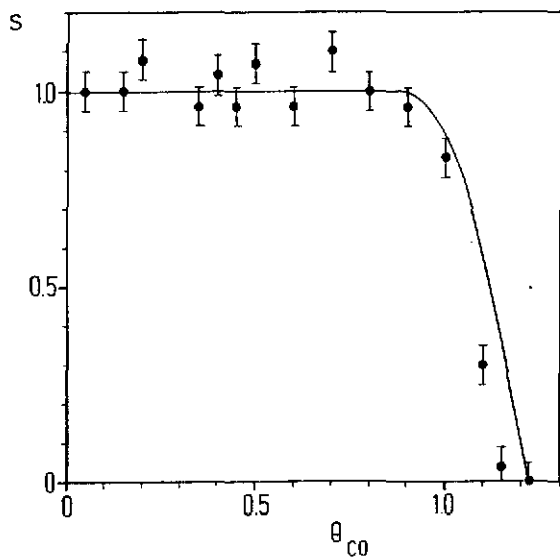


Abb. 21 : CO-Haftkoeffizient als Funktion des Bedeckungsgrads

Der maximale Bedeckungsgrad beträgt ungefähr 1,22, was einer Bedekung von 10^{19} Molekülen/ m^2 entspricht.

Die Thermodesorptionsspektren wurden hinsichtlich der Desorptionsenergie mit Hilfe der Kurvenformanalyse (line shape analysis) [71-73] untersucht. Eine Auftragung der erhaltenen Desorptionsenergien gegen den Bedeckungsgrad zeigt Abb. 22: Die Desorptionsenergie bleibt bis $\theta_{CO} = 0,5$ konstant bei 150 kJ/mol (β_3 -Zustand) und fällt dann auf etwa 100 kJ/mol (β_2 -Zustand). Der Frequenzfaktor liegt dabei für den β_3 -Zustand in der Größenordnung $10^{15} s^{-1}$. Weitere Aussagen, z.B. über die Desorptionsenergie des β_1 -Zustands können aufgrund der Größe der Fehler nur mit Vorbehalt gemacht werden. Die Desorptionsenergie innerhalb des β_3 -Zustands zeigt in der Auftragung einen leichten Anstieg mit dem Bedeckungsgrad, der aber ebenfalls innerhalb der Fehlerbreite liegt.

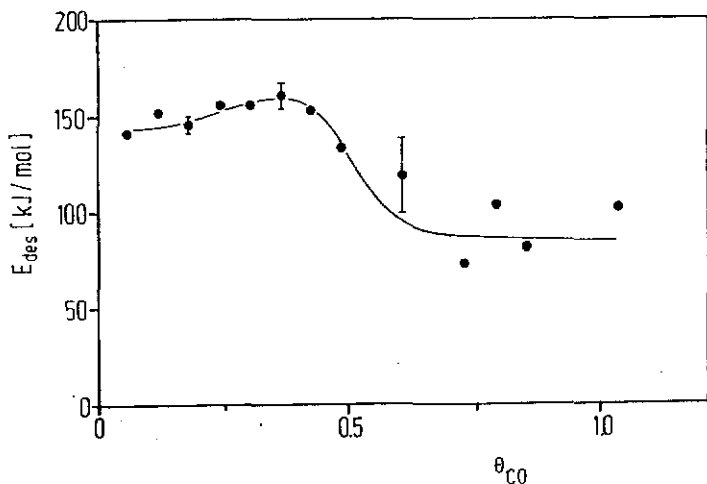
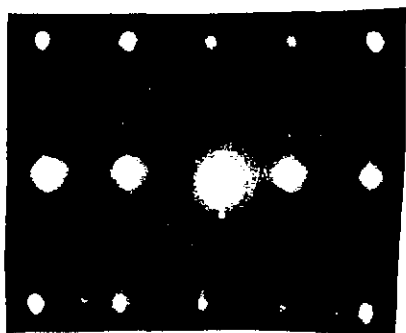


Abb. 22 : CO -Desorptionsenergie in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

4.2.2. LEED-Untersuchungen

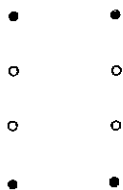
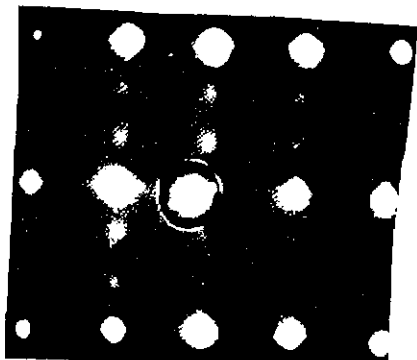
Man kann anhand von Elektronenbeugungsmustern fünf geordnete Überstrukturen während der Kohlenmonoxid-Adsorption beobachten. Abb. 23 a-g zeigt photographische Aufnahmen und schematische Darstellungen dieser Muster. Alle Messungen wurden wiederum bei 100 K durchgeführt.



(a)

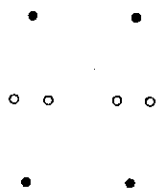
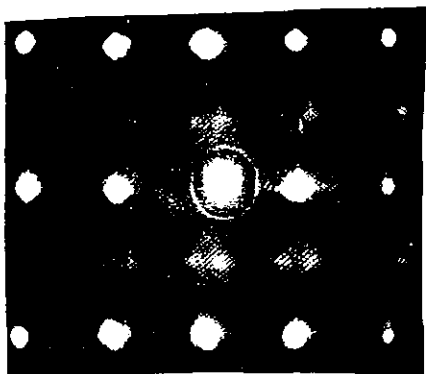
$(1 \times 1), 0_{CO} = 0$

- Grundgitterreflex
- Überstrukturreflex

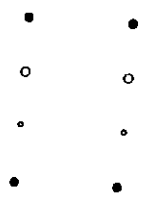
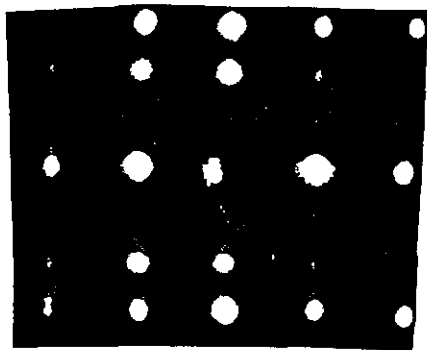


(b)

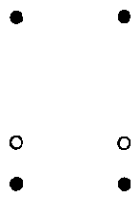
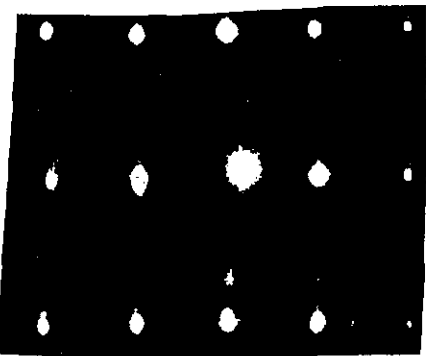
$(3 \times 1), 0_{CO} = 0,3$



(c)
 $c(2 \times 8), \theta_{CO} = 0,45$



(d)
 n.p. (3x1), $\theta_{CO} = 0,67$



(e)
 "(4x1)"
 $\theta_{CO} = 0,75$

- Grundgitterreflex
- Überstrukturreflex

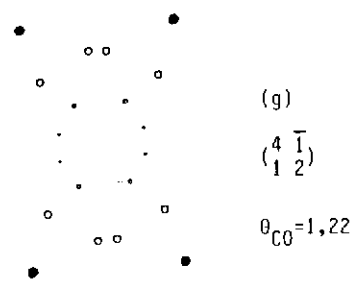
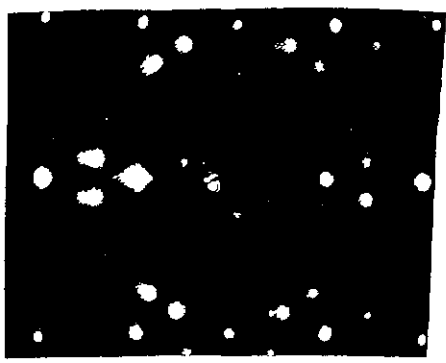
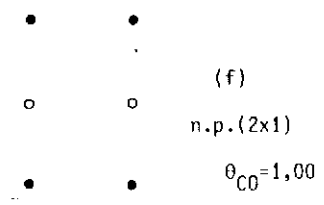
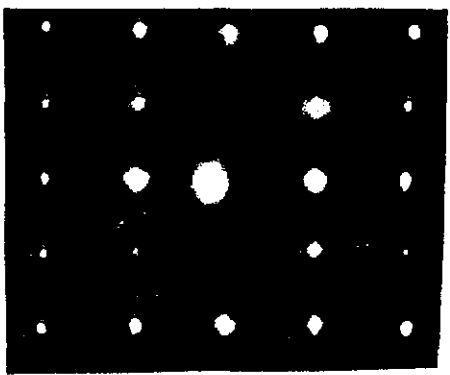


Abb. 23 : Photographien und schematische Darstellungen der Beugungsbilder der Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche nach Belegung mit unterschiedlichen Dosen CO; Elektronenenergie 90 - 120 eV; die schematischen Darstellungen zeigen jeweils nur die Elementarzelle des Beugungsbildes

Die reine Fläche zeigt sehr scharfe Grundgitterreflexe (Abb. 23 a). Mit steigendem CO-Bedeckungsgrad findet man zuerst eine schwache (3x1)-Struktur (Abb. 23 b), welche von einer Art (2x1)-Struktur abgelöst wird, bei der die Zusatzreflexe in (0001)-Richtung aufgespalten sind (Abb. 23 c). Eigentlich handelt es sich um eine $c(2 \times \theta)$ -Struktur mit fehlenden Reflexen. Die Aufspaltung der Reflexe, welche auf die Anwesenheit von (2x1)-Antiphaseodomänen hinweist, ist unabhängig vom Bedeckungsgrad und kann auch durch Tempern nicht beeinflußt werden.

Der Übergang der ersten in die zweite Struktur erfolgt so, daß die Reflexe der ersten Struktur langsam verschwinden und gleichzeitig die Reflexe der zweiten Struktur an Intensität zunehmen.

Mit weiter steigender Bedeckung folgt wieder eine (3x1)-Struktur (Abb. 23 d), wobei einer der beiden Zusatzreflexe eine deutlich stärkere Intensität aufweist als der andere. Der intensivere von beiden Reflexen wandert mit steigender Bedeckung von der $1/3 a^*$ - bis fast in die $1/4 a^*$ -Position (d.h. es entsteht kontinuierlich aus der nicht primitiven (3x1) fast eine nicht primitive (4x1)-Struktur (Abb. 23 e)), wo er verschwindet und sich gleichzeitig eine nicht primitive (2x1)-Struktur mit fehlenden (0, 1/2) und (0, -1/2) Reflexen bildet (Abb. 23 f). Die fehlenden Reflexe lassen auf eine Gleitspiegelebene in der Struktur schließen. Ihre Symmetrie ist daher $pg1$ oder $p2gm$. Die Zusatzreflexe dieser Struktur liegen bei ihrem ersten Erscheinen allerdings nicht exakt auf der Verbindungslinie der Grundgitterreflexe, die Reflexe wandern jedoch sehr schnell in die exakte Position einer (2x1)-Struktur.

Schließlich bildet sich bei der Sättigung eine kompliziertere Struktur aus (Abb. 23 g), die als Überlagerung der Reflexe zweier spiegelbildlicher Domänen angesehen werden kann. In Matrix-Schreibweise kann man dem Beugungsbild eine $\begin{pmatrix} 4 & \bar{1} \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Struktur zuschreiben.

Die Strukturen haben eine unterschiedliche thermische Stabilität. Die ersten drei Phasen ((3x1), $c(2 \times \theta)$, n.p.(3x1)) verschwinden beim Tempern auf 200 K, die nicht primitive (2x1)-Struktur ist bis etwa 250 K zu sehen, und die Sättigungsstruktur bleibt praktisch bis zur Desorption bei 300 K sichtbar.

Mit Hilfe der Video-LEED-Technik ist es möglich, das Erscheinen und Verschwinden der einzelnen Strukturen quantitativ zu erfassen. Abb. 24 zeigt Intensitätsprofile entlang der $(1\bar{2}10)$ -Richtung für verschiedene Bedeckungsgrade.

In Abb. 25 wurden die Intensitäten der Überstrukturreflexe über dem Bedeckungsgrad aufgetragen.

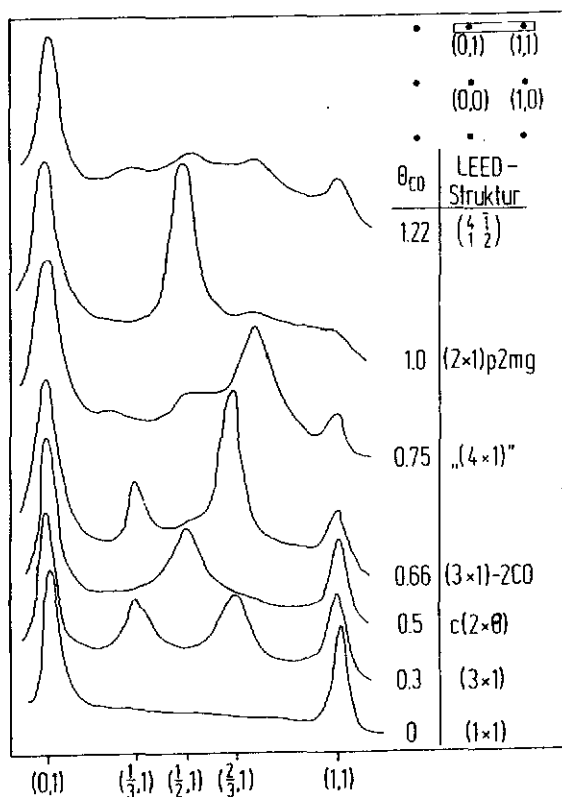


Abb. 24 : LEED-Intensitätsprofile entlang der $[1\bar{2}10]$ -Richtung bei verschiedenen CO-Bedeckungsgraden

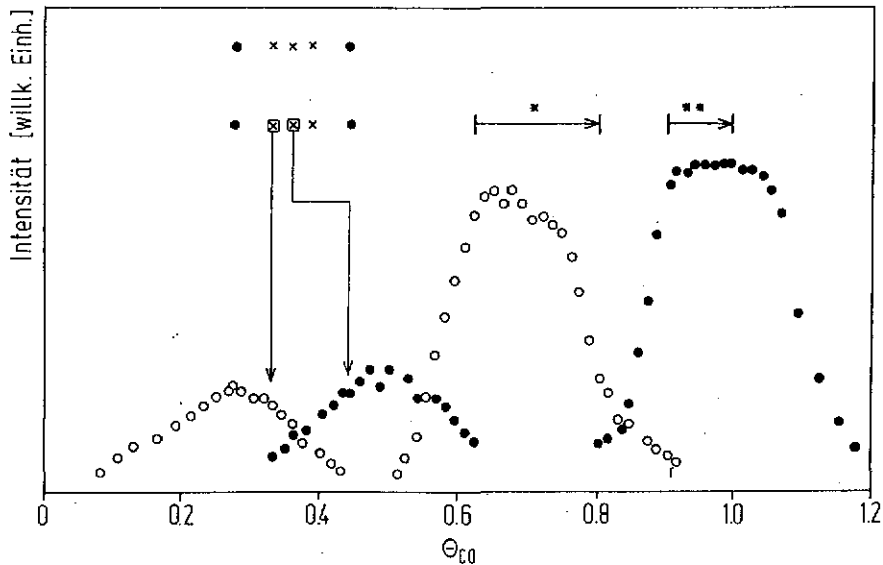


Abb. 25 : Intensität der CO-induzierten Überstrukturreflexe in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad; (*) : Reflex wandert von der $1/3 a^*$ - in die $1/4 a^*$ -Position; (**) : Reflex wandert aus der $[1\bar{2}10]$ -Richtung in $1/2 a^*$ -Position

Mit Hilfe von Abb. 25 ist die Zuordnung von absoluten Bedeckungsgraden zu den LEED-Strukturen möglich. Als Bezugspunkt wurde das Intensitätsmaximum des Überstrukturreflexes der nicht primitiven (2×1) -Struktur benutzt.

Dieser Struktur können theoretisch Bedeckungsgrade von 0,5 , 1,0 , 1,5 usw. zukommen. Der kleinste Wert scheidet jedoch aus, da im Verlauf der Adsorption schon eine Struktur mit diesem Bedeckungsgrad (nämlich die $c(2 \times 8)$ -Struktur) aufgetreten ist. Ein Bedeckungsgrad von 1,5 oder noch höher scheidet ebenfalls aus, weil dann der Anfangshafkoeffizient größer als eins sein müßte, was physikalisch unmöglich ist. Folglich muß der nicht-primitiven (2×1) -Struktur der Bedeckungsgrad 1,0 zugeordnet werden. Für die restlichen Strukturen ergeben sich dann folgende Bedeckungsgrade:

Struktur	Bedeckungsgrad
(3×1)	0,3
$c(2 \times 8)$	0,45
n.p. (3×1)	0,67
" (4×1) "	0,75
n.p. (2×1)	1,00 (Normierung)
$\begin{pmatrix} 4 & \bar{1} \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	1,22

Die so gewonnenen Bedeckungsgrade der einzelnen geordneten Phasen sind alle mit einfachen Strukturmodellen gut vereinbar, was zeigt, daß die vorgenommene Eichung sinnvoll ist.

4.2.3. Austrittsarbetsänderung

Die Änderung der Austrittsarbeit wurde mit Hilfe der Schwingkondensator-Methode von Kelvin gemessen. Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Fläche führt zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit um maximal 1,13 eV.

Abb. 26 zeigt eine Auftragung von $\Delta\varphi$ gegen die Dosis. Die angegebenen Dosen wurden aus dem Druck im Rezipienten bestimmt und lassen sich nicht direkt in Bedeckungsgrade umwandeln, da durch die Geometrie der Meßanordnung ein Teil der Probe vom Kelvinschwinger abgeschattet wurde. Dies zeigte sich darin, daß die $\Delta\varphi$ -Dosis-Kurven in geringem Maße vom Abstand Schwinger-Probe abhängig waren. Der Abschattungseffekt [110] ist schwer zu quantifizieren, da neben der erwähnten Geometrie der Meßanordnung auch die (bedeckungsgradabhängige) Beweglichkeit des Adsorbats eine Rolle spielen kann.

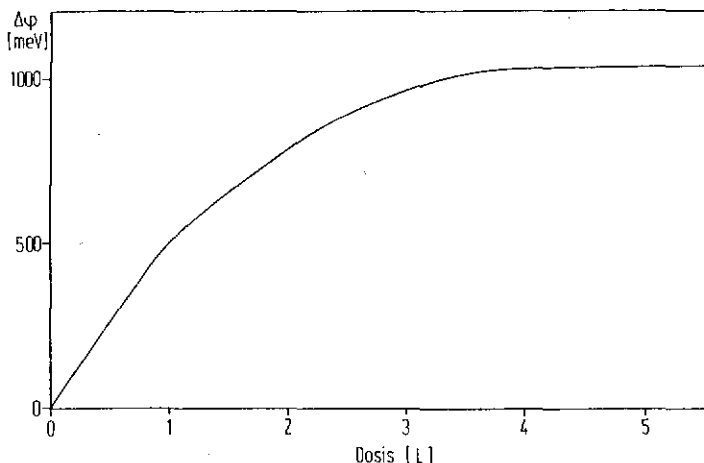


Abb. 26 : Austrittsleistungsänderung bei CO-Adsorption in Abhängigkeit von der Dosis (Abschattungseffekt des Kelvinschwingers in der Dosisangabe unberücksichtigt)

Aus diesem Grund wurde folgende Methode gewählt, um Bedeckungsgrad und Austrittsarbeit zu korrelieren: Es wurden nach einer Sättigungsbelegung mit Kohlenmonoxid zwei Desorptionsexperimente mit gleicher Heizrate durchgeführt. Beim ersten Mal wurde die Änderung der Austrittsarbeit gegen die Temperatur aufgezeichnet; beim zweiten Mal wurde

ein herkömmliches Thermodesorptionsspektrum (p_{CO} gegen T) aufgenommen. Nun wurden zu verschiedenen Temperaturwerten aus der ersten Auftragung der Wert von $\Delta\varphi$ und aus der zweiten Auftragung der Bedeckungsgrad (erhältlich durch Integration von der Hochtemperaturseite aus bis zur entsprechenden Temperatur) entnommen und beide Werte gegeneinander aufgetragen (Abb. 27).

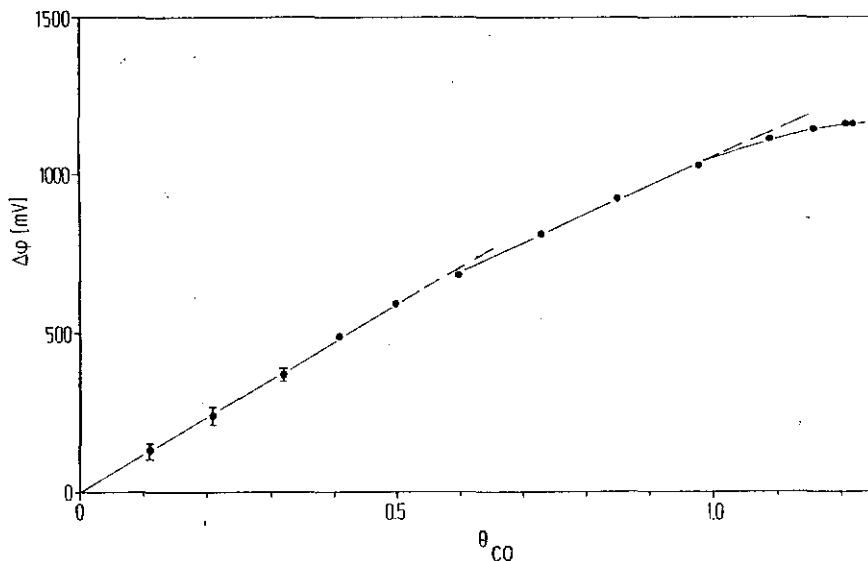


Abb. 27 : Austrittsarbeitänderung bei CO-Desorption in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

Die so gewonnene Funktion beschreibt die Austrittsarbeitänderung als Funktion des Bedeckungsgrades während der Desorption. Es ist möglich, daß die Austrittsarbeit nicht nur vom Bedeckungsgrad, sondern auch von der Temperatur des Adsorbats abhängt (z.B. von einer Phasenumwandlung oder einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang bei Erhöhung der Temperatur); daher können die $\Delta\varphi$ - θ -Relationen für Adsorption und Desorption etwas unterschiedlich sein.

Auf das untersuchte Ru(1010)/CO-System trifft dies jedoch nicht in starkem Maße zu, denn die Form der Kurve in Abb. 27 unterscheidet sich nur wenig von der Auftragung von $\Delta\varphi$ gegen die Dosis (Abb. 26). Beide Kurven zeigen bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,5 einen linearen Verlauf, danach knicken sie ab, und es folgt ein weiterer linearer Bereich bis zum Bedeckungsgrad 1,0. Dann flachen die Kurven bis zur Sättigung immer mehr ab. Der maximale Wert der Austrittsarbeitsänderung beträgt bei der Sättigung + 1,13 eV.

Aus der Steigung der linearen Bereiche der $\Delta\varphi(\Theta)$ -Funktion können mit Hilfe der Helmholtz-Formel die Anfangs-Dipolmomente der adsorbierten Kohlenmonoxidteilchen berechnet werden. Für Bedeckungsgrade unter 0,5 errechnet sich ein Wert von 0,36 D; für Bedeckungsgrade zwischen 0,5 und 1,0 erhält man ein Dipolmoment von 0,26 D je adsorbiertem Molekül, wobei das negative Ende des Dipols von der Oberfläche weg zeigt (zum Vergleich: gasförmiges Kohlenmonoxid besitzt ein Dipolmoment von nur 0,14 D).

Mit Hilfe von Kontaktpotentialmessungen wurden auch Isothermen (Abb. 28) aufgenommen, aus denen isostere Adsorptionswärmen erhalten werden konnten. Diese Messungen wurden bei Temperaturen über 450 K durchgeführt, so daß nur der β_3 -Zustand erfaßt wurde (bei Temperaturen unterhalb 400 K stellt sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht nur sehr langsam ein, so daß durch Adsorption von Restgas das Versuchsergebnis verfälscht wird).

Die isostere Adsorptionswärme beträgt im β_3 -Zustand 155 kJ/mol und ist innerhalb der Fehlerbreite nicht vom Bedeckungsgrad abhängig (siehe Abb. 29) Der Wert stimmt ungefähr mit der Desorptionsenergie dieses Zustands überein (150 kJ/mol).

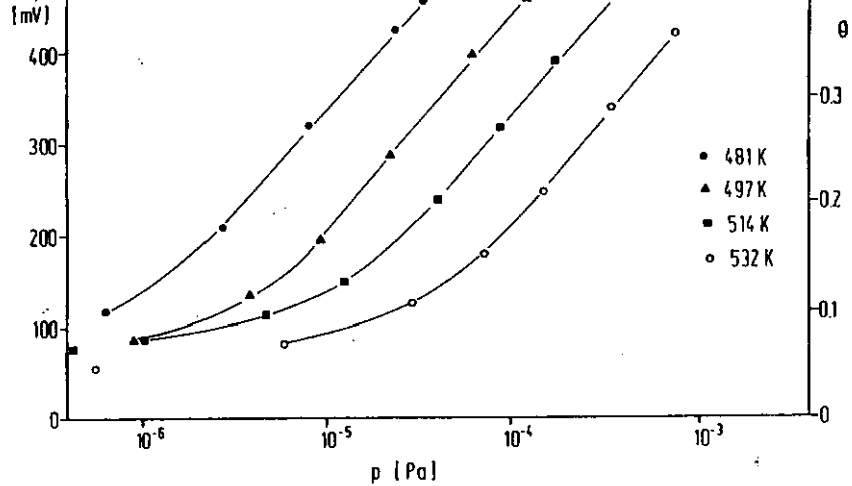


Abb. 28 : CO - Adsorptionsisothermen

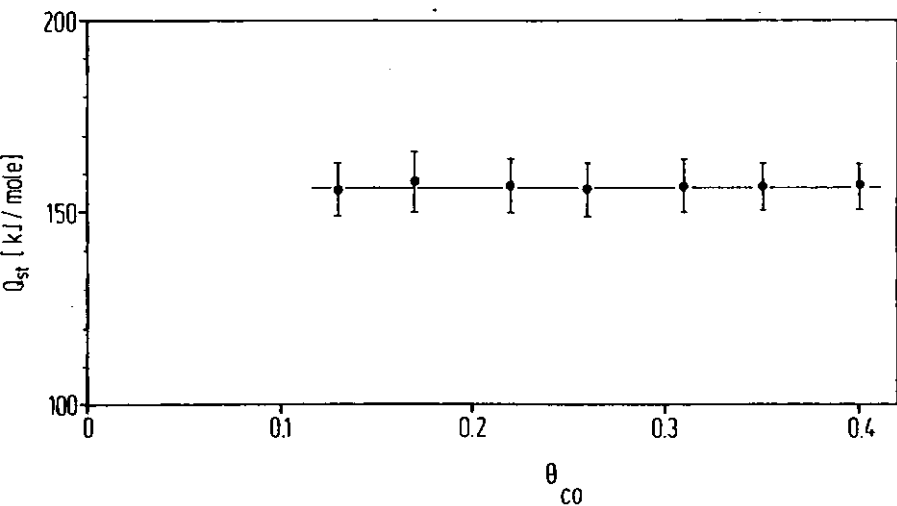


Abb. 29 : Isostere Adsorptionswärmen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

4.2.4. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Abb. 30 zeigt Elektronenenergieverlustspektren der einzelnen geordneten Kohlenmonoxid-Strukturen. Die Spektren wurden in spekularer Richtung mit einer Primärenergie von 6 eV aufgenommen. Die Adsorptions- und die Meßtemperatur betrug 100 K.

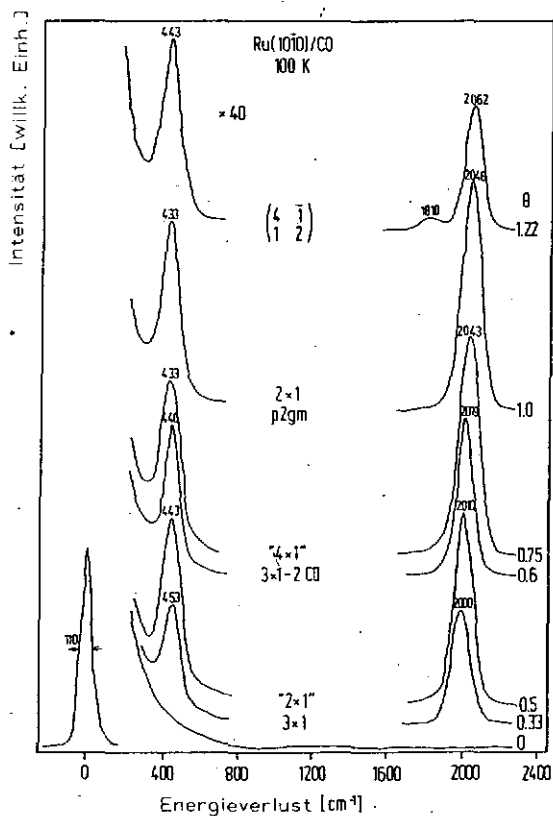


Abb. 30 : EEL-Spektren von CO auf Ru(10 $\bar{1}$ 0) bei verschiedenen Bedeckungsgraden

Alle Strukturen mit Ausnahme der Sättigungsstruktur zeigen lediglich zwei Verlustbanden. Die Ruthenium-Kohlenstoff-Schwingung erscheint mit beginnender Adsorption bei 450 cm^{-1} ; die Kohlenstoff-Sauerstoff-Schwingung bei 2000 cm^{-1} . Mit steigender Bedeckung verschiebt sich die zuletzt genannte Bande deutlich nach höheren Energien hin, während die Ru-C-Schwingung kaum beeinflusst wird und nur sehr wenig nach tieferen Wellenzahlen hin wandert. (Abb. 31).

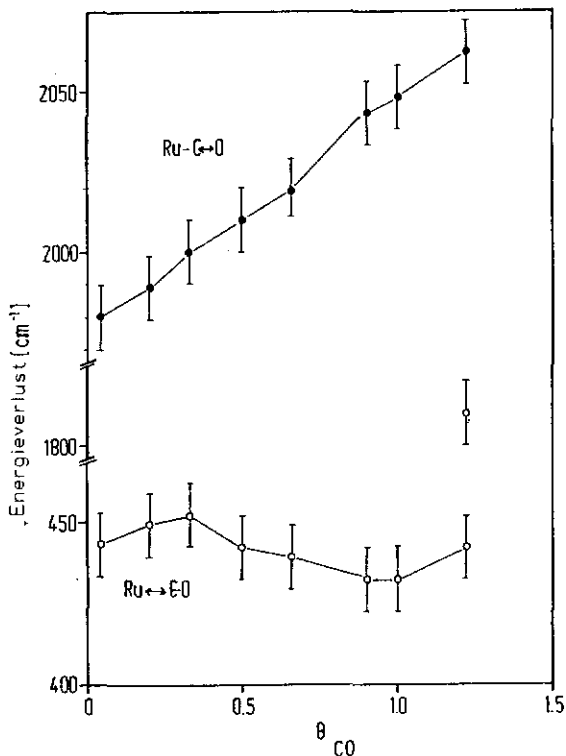


Abb. 31 : Bedeckungsgradabhängigkeit der Wellenzahlen der Ru-C- und C-O-Valenzschwingungen

Bei der Sättigungsstruktur erscheint zusätzlich zur C-O-Bande bei 2060 cm^{-1} noch ein weiterer weniger intensiver Verlust bei 1810 cm^{-1} .

Die Frequenz der C-O-Valenzschwingung wird allgemein als Indikator des Adsorptionsplatzes angesehen. Energien oberhalb 2000 cm^{-1} (250 meV) gelten als typisch für linear gebundenes Kohlenmonoxid; Frequenzen zwischen 1880 und 2000 cm^{-1} weisen auf brückengebundenes CO hin und noch niedrigere Wellenzahlen suggerieren eine noch höhere Koordination des Moleküls [65].

Die Lage der C-O-Valenzschwingung auf der $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ -Fläche läßt bis zum Bedeckungsgrad 1 nur die Annahme eines linear gebundenen Kohlenmonoxid-Moleküls zu ("on top"-Position); erst bei der Sättigung werden noch andere Plätze besetzt.

Interessant ist die Relation zwischen Verlustintensität und Bedeckungsgrad (Abb. 32). Deutlich erkennt man zwei Maxima in der Auftragung. Diese treten bei einem Bedeckungsgrad von 0,5 und 1,0 auf und können als Hinweis auf dort stattfindende Änderungen in der Adsorbatstruktur gedeutet werden.

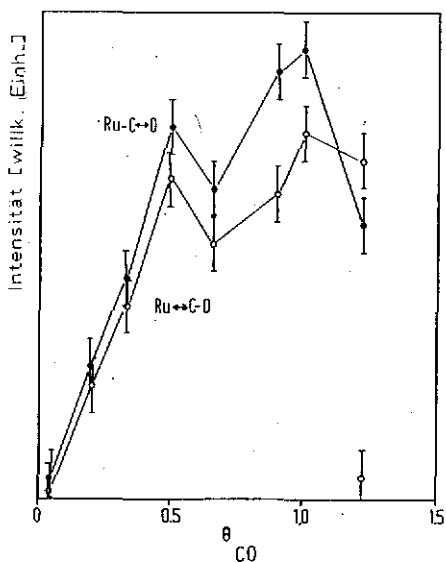


Abb. 32 : Bedeckungsgradabhängigkeit der Intensitäten der Ru-C- und C-O-Valenzschwingungen

4.2.5. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

Die Adsorption von Kohlenmonoxid führt in den UV-Photoelektronenspektren zu Zusatzemissionen bei 7,8 und 11,1 eV unterhalb der Fermi-Energie, wobei deren Intensität, nicht aber deren Energie von der Bedeckung abhängt. Es wurden sowohl Spektren mit He I -(21,2 eV) als auch mit He II-Strahlung (40,8 eV) aufgenommen, wobei letztere die Zusatzemissionen besser erkennen lassen.

Abb. 33 zeigt eine Serie von He II-UP-Spektren bei unterschiedlichem Kohlenmonoxid-Bedeckungsgrad. Die gefundenen Energien der Zusatzemissionen stimmen relativ gut mit den von Bonzel und Fischer angegebenen Werten überein [15].

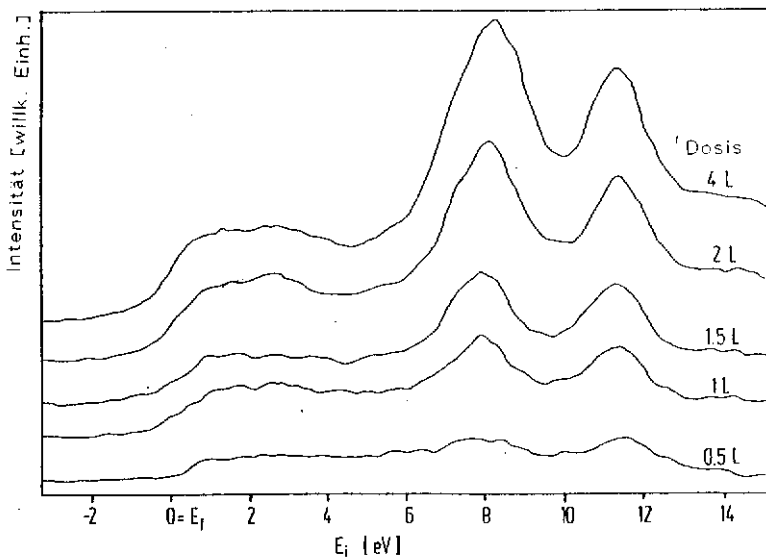


Abb. 33 : He II UP-Spektren von CO auf Ru(10-10) bei verschiedenen Bedeck-

4.2.6. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Kohlenmonoxid-Adsorption

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche kann in drei Abschnitte unterteilt werden: Kleine Bedeckungsgrade unter 0,5, mittlere Bedeckungsgrade zwischen 0,5 und 1,0 und hohe Bedeckungsgrade nahe der Sättigung bei 1,22. Alle verwendeten Methoden mit Ausnahme von UPS lassen diese drei Abschnitte deutlich unterscheiden.

a) Kohlenmonoxid-Bedeckungsgrad kleiner als 0,5

Im Thermodesorptionsspektrum ist in diesem Bedeckungsgradbereich nur ein Zustand, nämlich β_3 , zu erkennen. Die Desorptionsenergie beträgt darin 150 kJ/mol und ist ungefähr konstant. Die isostere Adsorptionswärme hat mit 155 kJ/mol etwa den gleichen Wert, was für nicht aktivierte Adsorption spricht.

Der Haftkoeffizient in diesem Zustand ist konstant 1. Damit liegt wohl eine Adsorptionskinetik vor, die einen Vorläuferzustand ("precursor") beinhaltet. Die Adsorption ist molekular, wobei diese Information sowohl aus der Kinetik der Desorption als auch aus dem Wert der Desorptionsenergie folgt. Bei dissoziativer Adsorption wäre die Desorptionsenergie höher; außerdem wäre eine Desorption zweiter Ordnung zu beobachten.

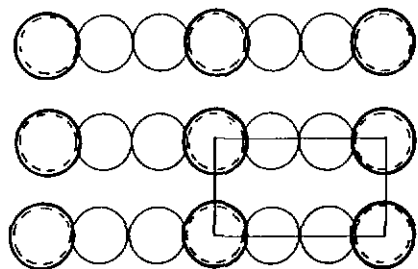
Die Adsorption erfolgt in diesem Bedeckungsgradbereich nur in einer Art von Adsorptionsplatz, nämlich "on top". Die für diesen Platz typische C-O-Streckfrequenz ($\approx 2000 \text{ cm}^{-1}$) verschiebt sich nur sehr wenig mit dem Bedeckungsgrad. Die geringe gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Teilchen zeigt sich auch darin, daß sich ihre Dipolmomente praktisch ohne Depolarisationseffekte addieren. Aus der Steigung des linearen Bereichs der $\Delta\varphi$ - Θ -Funktion läßt sich ein Dipolmoment von 0,36 D für ein adsorbiertes Kohlenmonoxid-Molekül errechnen.

Zwei geordnete Strukturen lassen sich in diesem Bedeckungsgradbereich erkennen. Bereits bei $\theta_{\text{CO}} = 0,3$ zeigt das Beugungsbild die maximale Intensität einer (3x1)-Struktur. Das Strukturmodell dafür ist in Abb. 34a gezeigt. Jedes dritte Oberflächenatom in einer Rutheniumreihe ist mit einem Molekül besetzt. Die Tatsache, daß diese Struktur schon unterhalb des nominellen Bedeckungsgrades von 0,33 ihre maximale Intensität aufweist, könnte auf schwache anziehende Wechselwirkungen zwischen den Kohlenmonoxid-Teilchen hinweisen (auch der leichte Anstieg der Desorptionsenergie im β_3 -Zustand spricht für eine derartige Wechselwirkung).

Adsorbieren weitere Moleküle in der (3x1)-Struktur, so bildet sich eine c(2x6)-Struktur aus, wobei nun jedes zweite Oberflächenatom mit einem Adsorbat-Teilchen besetzt ist (Abb. 34b). Offensichtlich können sich die adsorbierten Moleküle leicht auf den Ruthenium-Reihen bewegen; der Übergang von der ersten zur zweiten Überstruktur entspricht quasi einem Zusammenrücken der Moleküle auf den Reihen.

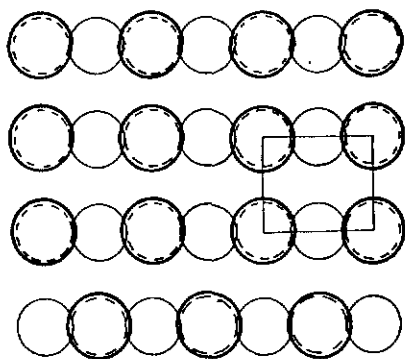
In der c(2x8)-Struktur liegen (2x1)-Antiphasendomänen auf der Oberfläche vor, die jeweils um einen halben Gittervektor in [0001]-Richtung gegeneinander verschoben sind (Abb. 34b zeigt eine Domänengrenze). Die Größe dieser Domänen (13 Å in [0001]-Richtung) ist nicht vom Bedeckungsgrad abhängig, wie aus der konstanten Aufspaltung der Überstrukturreflexe geschlossen werden kann. Die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen scheinen entlang der Reihen größer zu sein als senkrecht dazu. Sie reichen senkrecht zu den Reihen offenbar nicht aus, um eine weitreichende Ordnung (d.h. eine homogene (2x1)-Struktur) herzustellen.

Dies kann als Folge der relativ großen Abstände der Reihen auf der hcp(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche angesehen werden. Interessanterweise findet man auch bei der Adsorption von Wasserstoff bei relativ niedrigem Bedeckungsgrad eine Überstruktur (c(3x2)), welche auf zwei energieäquivalente Antiphasendomänen ((1x2)) hinweist. Das deutliche Auftreten von Antiphasendomänen scheint eine charakteristische Eigenschaft der (10 $\bar{1}$ 0)-Fläche zu sein; bei vergleichbaren (110)-Flächen findet man dieses Phänomen bei der CO-Adsorption nicht.



(a)

○ Ru-Oberflächenatom
 ● adsorbiertes CO-Molekül



(b)

Abb. 34 : Geometrische Anordnung der CO-Moleküle auf einer Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche bei Bedeckungsgraden unter 0,5

b) Kohlenmonoxid-Bedeckungsgrad zwischen 0,5 und 1

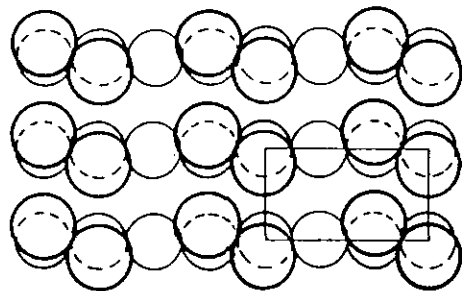
Übersteigt der Bedeckungsgrad den Wert 0,5, so zeigt sich in den Schwingungsspektren keine wesentliche Veränderung der Verlustfrequenzen, d.h. der terminale Adsorptionsplatz bleibt weiterhin erhalten. Dies bedeutet aber, daß nun, im Gegensatz zu den bisher aufgetretenen Strukturen, CO-Moleküle auf zwei benachbarten Oberflächenatomen adsorbieren müssen. Da der van-der Waalssche Radius eines CO-Teilchens mit 1,5 Å größer ist als der Radius eines Ruthenium-Atoms (1,35 Å), müssen die Molekülachsen, um weiterhin "on top"-Plätze beizubehalten, leicht aus der Oberflächennormalen gekippt sein.

Die nicht primitive (3×1) -Struktur, welche bei einem Bedeckungsgrad von 0,67 ihr Intensitätsmaximum hat, hat demnach eine Struktur wie in Abb. 35a gezeigt: Auf den Reihen der Oberflächenatome befinden sich abwechselnd ein freier Adsorptionsplatz und zwei benachbarte, leicht gekippte adsorbierte CO-Moleküle. Die Verkippung wurde dabei senkrecht zu den Reihen angenommen, und zwar abwechselnd in $[0001]$ und $[000\bar{1}]$ -Richtung.

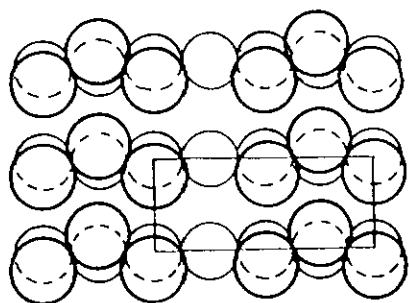
Die (3×1) -Struktur geht kontinuierlich in eine quasi- (4×1) -Struktur über (die Zusatzreflexe erreichen nicht ganz die $1/4 a^*$ -Position), welche in Abb. 35 b dargestellt ist. Hier ist nur noch jedes 4. Oberflächenatom unbesetzt, was einem Bedeckungsgrad von 0,75 entspricht.

Schließlich wird auch noch dieser Adsorptionsplatz besetzt, so daß sich nun die nicht-primitive (2×1) -Struktur (Abb. 35 c) ausbildet: Jedes Oberflächenatom ist besetzt; das abwechselnde Verkippen der CO-Molekülachsen erzeugt eine Zweierperiodizität in $(1\bar{2}10)$ -Richtung. Das Vorhandensein von Gleitspiegelebenen führt zur charakteristischen Auslöschung der $((2n+1)/2, 0)$ LEED-Zusatzreflexe [63,81]. Intensitätsprofile entlang der (0001) -Richtung zeigen, daß auch diese Struktur zunächst in Antiphasendomänen vorliegt: Die Zusatzreflexe liegen bei Bedeckungsgraden wenig unterhalb von 1,0 nicht exakt auf der Verbindungslinie der Grundgitterreflexe. Die Domänen kann man sich als Bild und Spiegelbild vorstellen, sie besitzen unterschiedliche "Phasenlage" der Zick-zack-Struktur. Die anfängliche Domänengröße liegt bei ca. 20 Å und ist damit deutlich größer als bei der $c(2 \times 8)$ Struktur.

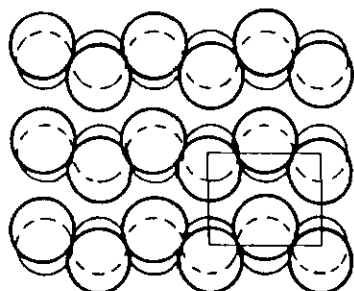
Im Unterschied zur $c(2 \times 8)$ -Domänenstruktur laufen die aufgespaltenen Überstrukturereflexe bei der Annäherung an den nominellen Bedeckungsgrad der nicht-primitiven (2×1) -Struktur zusammen, d.h. die Domänen vergrößern sich mit steigendem Bedeckungsgrad. Schließlich erreicht die Domänengröße die Kohärenzbreite des Elektronenstrahls, und die Aufspaltung der Reflexe verschwindet. Offensichtlich sind die Wechselwirkungskräfte zwischen den adsorbierten Teilchen in diesem Bedeckungsgradbereich so stark, daß die energetisch ungünstigen Domänengrenzen abgebaut werden.



(a)



(b)



(c)

Abb. 35 · Geometrische Anordnung der CO-Moleküle auf einer $Ru(10\bar{1}0)$ -fläche bei Bedeckungsgraden zwischen 0,5 und 1,0

Im Bedeckungsgradbereich zwischen einer halben und einer ganzen Monolage sind die Moleküle leicht gekippt, so daß das effektive Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche kleiner wird. Dies macht sich sowohl in den Austrittsarbemessungen (geringerer Anstieg der $\Delta\varphi$ - Θ -Kurve; errechnetes Dipolmoment 0,26 D gegenüber dem Anfangswert von 0,36 D) als auch in den EELS-Intensitäten bemerkbar, die hier, obwohl die Anzahl der adsorbierten Teilchen zunimmt, zunächst kleiner werden. Innerhalb des angesprochenen Bedeckungsgradbereichs steigt die Intensität aber wieder fast proportional zu der Bedeckung an, was auf nur geringe Depolarisation schließen läßt.

Die Tatsache, daß der Verlauf der Austrittsarbeit bei der Desorption praktisch die Umkehrung des Verlaufs während der Adsorption darstellt, zeigt, daß das Dipolmoment der adsorbierten Teilchen nur vom Bedeckungsgrad abhängt. Mit steigender Temperatur ändert sich zwar der Ordnungszustand einiger Phasen (Verschwinden der LEED-Überstrukturen); auf die elektronische Struktur des Adsorbats ($\Delta\varphi$) hat dies jedoch offenbar wenig Einfluß.

Die EELS-Intensitäten sind beim Dipolstreumechanismus außer vom dynamischen Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche auch vom Ordnungsgrad der adsorbierten Teilchen abhängig. Dieser kann jedoch in allen geordneten LEED-Strukturen aufgrund der nahezu identischen Halbwertsbreiten der LEED-Reflexe als vergleichbar angesehen werden. In diesem Bedeckungsgradbereich machen sich die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen in einem neuen Thermodesorptionszustand (β_2) mit einer deutlich geringeren Desorptionsenergie (Abfall von 150 kJ/mol auf 100 kJ/mol) bemerkbar.

Die Kinetik der Adsorption wird von der Abnahme der Desorptionsenergie nicht beeinflusst. Weiterhin haftet jedes auftreffende Teilchen an der Oberfläche; der "Precursor" hat eine ausreichend lange Lebensdauer, so daß die eingefangenen Moleküle auch bei diesen relativ hohen Bedeckungsgraden erfolgreich nach einem leeren Adsorptionsplatz suchen können.

Mit dem Erreichen des Bedeckungsgrads 1 sind alle Ruthenium-Oberflächenatome mit CO-Molekülen besetzt. Wegen der relativ großen Abstände zwischen den Oberflächenatomreihen ist jedoch noch genügend Platz vorhanden, um weiteres CO aufzunehmen. Diese kann sich zwischen die Zick-zack-Ketten der nicht-primitiven (2x1)-Struktur "drücken", wobei die Ordnung des Adsorbats relativ zum Substrat weitgehend zerstört wird. In der Elementarzelle der Sättigungsstruktur befinden sich dann 11 Kohlenmonoxidteilchen, welche eine quasi-hexagonal dichteste Packung bilden (Abb. 36). Das EEL-Spektrum zeigt die zusätzliche Besetzung von anderen als "on-top" -Plätzen durch eine zusätzliche Bande an. Im TD-Spektrum machen sich die nun noch stärker gewordenen Abstoßungskräfte durch einen weiteren Zustand (β_1) mit noch niedrigerer Desorptionsenergie bemerkbar.

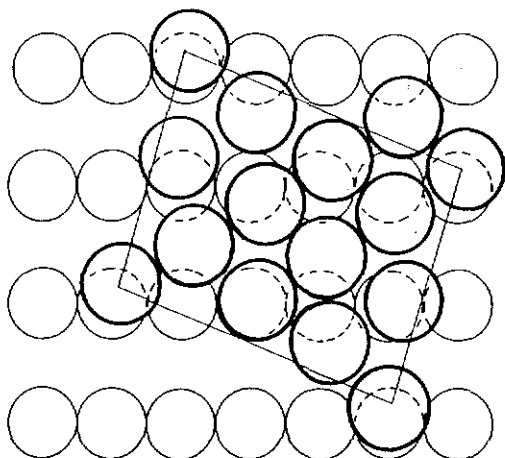


Abb. 36 : Geometrische Anordnung der CO-Moleküle auf einer Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche bei der Sättigungsbedeckung ($\Theta_{CO} = 1,22$)

Fläche	Ru(10 $\bar{1}$ 0)	Co(10 $\bar{1}$ 0)	Ni(110)	Rh(110)	Pd(110)	Ir(110) (1x2) _r	Pt(110) (1x2) _r
Gitterenergie [eV]	6,62	4,39	4,44	5,75	3,94	6,93	5,85
Oberflächen- atomdichte [10 ¹⁸ m ⁻²]	8,7	9,8	11,4	9,8	9,4	9,6	9,2
E _{des} [kJ/mol]	150	140	125	145	167	123	130
s ₀	1,0	1,0	0,9			1,0	
Adsorptions- platz (L = linear gebunden, B = brücken-gebunden)	L L + B		L + B B	L L + B	B B + L	L	L L
θ _{max}	1,22	1,1	1,0	1,0	>1,0	1,0	1,0
Δφ _{max} [eV]	1,1	1,46		0,97	1,25		
LEED-Phasen θ = 0,33 0,5 0,66 0,75 1,0 >1,0 1,22	(3x1) c(2xθ) (3x1) “(4x1) (2x1) $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	(2x1)	c(4x2)		c(2x2) (4x2) (2x1) (2x1) _{Str}		(1x1) (2x1)
Literatur	diese Arbeit	[105]	[5,80]	[90]	[22,31]	[101] [130]	[6]

Tabelle 1: Zusammenstellung experimenteller Daten bei der Kohlenmonoxid-Adsorption auf digonalen Flächen der 8. Nebengruppe

Im folgenden Abschnitt sollen strukturelle Eigenschaften, Energetik und Kinetik des Ruthenium(10 $\bar{1}0$)/Kohlenmonoxid-Systems diskutiert werden. Daneben sollen auch Vergleiche mit ähnlichen Oberflächen (vgl. Tabelle 2) gezogen und Gemeinsamkeiten oder Unterschiede herausgestellt werden.

Der Adsorptionsplatz des CO-Moleküls

Der gesamte Bedeckungsgradbereich unterhalb einer Monolage ist durch ein zunehmendes Zusammenrücken der adsorbierten Teilchen entlang der Oberflächenatomreihen gekennzeichnet. Senkrecht zu den Reihen bleibt immer die Periodizität 1 erhalten. Die Anordnung der adsorbierten Kohlenmonoxidmoleküle entlang der Reihen wird durch zwei Faktoren bestimmt: Einerseits ist der terminale Adsorptionsplatz eindeutig bevorzugt, andererseits wollen die Moleküle aufgrund ihrer abstoßenden Wechselwirkungen möglichst großen Abstand voneinander haben. Beide Bedingungen können nur bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,5 gleichzeitig erfüllt werden. Danach nimmt das System starke Abstoßungskräfte in Kauf, um den terminalen Adsorptionsplatz, wenn auch in etwas gekippter Geometrie, beizubehalten. Erst wenn der Bedeckungsgrad den Wert eins überschreitet, müssen zwangsläufig einige Moleküle auf andere Adsorptionsplätze ausweichen (es sind nun mehr Adteilchen als "on-top"-Plätze vorhanden). Die abstoßenden Wechselwirkungen sind dann so stark geworden, daß sie die Adsorbatstruktur bestimmen. Die CO-Moleküle passen sich nicht mehr der Substratunterlage an, sondern bilden eine Art dichteste Packung, die eine sehr große Elementarzelle im Vergleich zum Substrat besitzt.

Wenn man die Adsorptionsplätze von Kohlenmonoxid auf verschiedenen Metallen der 8. Nebengruppe vergleicht, so zeigen sich deutliche Vorlieben bestimmter Metalle für den terminalen und für den brückengebundenen Adsorptionsplatz. Diese Verhalten ist übrigens nicht nur auf die Adsorption auf einkristallinen Oberflächen beschränkt, sondern zeigt sich auch im Aufbau von mehrkernigen Carbonyl-Komplexen.

Ruthenium bevorzugt eindeutig den terminalen Adsorptionsplatz, solange der Bedeckungsgrad unterhalb eines kritischen Wertes bleibt, d.h. die repulsiven Wechselwirkungen die Teilchen nicht zu einem Ausweichen auf andere Plätze zwingt. Dieser kritische Bedeckungsgrad beträgt bei der hier untersuchten (10 $\bar{1}$ 0)-Fläche 1,0 ($8,7 \cdot 10^{18}$ Moleküle m^{-2}). Bei der basal en Fläche wurden anhand von EEL-Spektren gar keine nicht-terminal en Plätze festgestellt [131]. Bei höheren Bedeckungsgraden liegt dort das CO-Molekül jedoch ebenfalls leicht aus der Oberflächennormalen gekippt vor.

Auch in den meisten Ruthenium-Komplexen wird Kohlenmonoxid nicht als Brückenmolekül gefunden. Der mehrkernige Komplexe $Ru_3(CO)_{12}$ wird durch Ru-Ru-Bindungen und nicht über Brücken-CO-Moleküle zusammengehalten [78]. Im Gegensatz dazu findet sich z.B. im Eisenkomplex mit analoger Summenformel $Fe_3(CO)_{12}$ zweifach koordiniertes Kohlenmonoxid, welches als Brücke zwischen zwei Eisenatomen wirkt [99].

Die (110)-Fläche des Nachbar elements Rhodium zeigt hinsichtlich des CO-Adsorptionsplatzes deutliche Parallelen zur Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche: Bei Bedeckungsgraden unter 1,0 weisen die beiden Schwingungsverluste im EEL-Spektrum bei 460 und 1979 cm^{-1} auf die ausschließliche Besetzung eines "on top"-Platzes hin; erst bei der Sättigung erscheint noch eine weitere Bande bei 1922 cm^{-1} , die höher koordiniertes CO anzeigt [139].

Demgegenüber hat Palladium, unabhängig von der kristallographischen Orientierung, eine Vorliebe für brückengebundenes CO [22]. Erst wenn es die sterischen Verhältnisse nicht mehr zulassen (Bedeckung $> 0,93 \cdot 10^{19} m^{-2}$), werden auch terminale Plätze besetzt.

Andere Metalle sind weniger spezifisch hinsichtlich des Adsorptionsplatzes. Platin bevorzugt je nach Fläche linear- ((110) [6], (111) [64]) oder brückengebundenes CO ((100) [53]). Auch Nickel verhält sich so (Ni(111) : Brücken-CO [41] , Ni(100) : "on top"-CO [3]), wobei bei der Ni(110) Fläche sogar schon bei niedrigen Bedeckungsgraden beide Plätze nebeneinander vorliegen [5].

*Die Anfangs-Bindungsenergie des CO-Moleküls -
dissoziative und molekulare Adsorption*

Die beobachtete Bindungsenergie bei niedrigem Bedeckungsgrad von 150 kJ/mol ist typisch für die Bindung von CO an einer digonalen Fläche eines VIII b Metalls. Am Nachbarlement Rhodium wurden 145 kJ/mol gemessen (Rh(110)) [40], an der symmetrieäquivalenten Co(10 $\bar{1}$ 0) Fläche fand sich ein Wert von 140 kJ/mol [105]. Der Bindungsmechanismus scheint also bei den d-Metallen recht ähnlich zu sein. (vgl.: nächsten Abschnitt)

Die dichtest gepackten Flächen zeigen eine 10 - 20 % geringere Adsorptionswärme als die offeneren Flächen. Ruthenium (0001) weicht mit 122 kJ/mol nicht von dieser Regel ab.

Auf den Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe adsorbiert Kohlenmonoxid fast ausschließlich molekular. Ausnahmen machen nur einige gestufte Flächen, wie z.B. auch die Ru(1,1,10)- Fläche [125,126], wobei in solchen Fällen nur ein kleiner Bruchteil des gesamten Adsorbats (an den Stufen) dissoziiert vorliegt. Dissoziiertes CO macht sich z. B. durch eine wesentlich höhere Bindungsenergie (ca. 250 kJ/mol), eine andere Desorptionsordnung oder durch stark veränderte Schwingungsfrequenzen im EEL-Spektrum bemerkbar. Offenbar begünstigen Stufen auf der Oberfläche die Dissoziation des Moleküls, wobei die immanente Rauigkeit der (110) oder (10 $\bar{1}$ 0)-Flächen noch nicht für diesen Effekt ausreicht.

Betrachtet man jedoch auch die Übergangsmetalle der anderen Gruppen, so zeigt sich, daß die Tendenz zur Dissoziation umso stärker ist, je weiter man im Periodensystem nach links geht [4]. Auf Rhenium und Wolfram finden sich bereits deutliche Mengen dissoziierten Kohlenmonoxids; auf Molybdän, Vanadium, Niob und Tantal dissoziiert das Molekül vollständig.

Andreoni und Varma zeigen mit Modellrechnungen [4], daß dieses Verhalten weniger auf eine unterschiedliche Bindungsenergie $E_{\text{Me-CO}}$ des CO-Moleküls zurückzuführen ist (tatsächlich beträgt diese für alle Übergangsmetalle $200 \pm 50 \text{ kJ/mol}$), sondern vielmehr mit den deutlichen Unterschieden in der Bindungsenergie für Kohlenstoff $E_{\text{Me-C}}$ und Sauerstoff $E_{\text{Me-O}}$ zusammenhängt. Im Fall der dissoziativen Adsorption werden zwar die beiden zuletzt genannten Energien frei, es muß jedoch die Dissoziationsenergie des Kohlenmonoxidmoleküls $E_{\text{C-O}}$ (900 kJ/mol) überwunden werden. Je nachdem, ob die Summe ($E_{\text{Me-C}} + E_{\text{Me-O}} - E_{\text{C-O}}$) oder die Bindungsenergie des molekularen Kohlenmonoxids $E_{\text{Me-CO}}$ größer ist, wird das Molekül dissoziieren oder nicht. Andreoni und Varma kommen bei ihren Rechnungen zu dem Schluß, daß auf den im Periodensystem rechts von den Elementen Kobalt bzw. Niob stehenden Metallen die molekulare Adsorption energetisch begünstigt ist. Stufen auf der Oberfläche erhöhen vor allem die Bindungsenergie des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs (höhere Koordination), so daß dies eine Dissoziation begünstigt.

Der Bindungsmechanismus des Kohlenmonoxids zum Metall

Die Bindung des CO-Moleküls an das Metall kann nach dem Blyholder-Modell [14] beschrieben werden durch Ladungsübertragung vom 5σ -Orbital (welches am C-Atom lokalisiert ist) an das d-Band des Metalls, welches wiederum d-Elektronen in das antibindende $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls abgibt ("Rückbindung"). Die Besetzung eines antibindenden Orbitals mit der Rückbindung führt zu einer Schwächung der C-O Bindung und damit zu einer Erniedrigung der Streckfrequenz gegenüber dem Molekül in der Gasphase (2143 cm^{-1}). Der Anteil der Rückbindung ist von der Überlappung des 2π -Orbitals mit den d-Orbitalen des Metalls abhängig und damit eine Funktion des Adsorptionsplatzes. Damit erklären sich die charakteristischen Lagen der C-O-Streckfrequenzen bei linear-, brücken- und dreifachkoordiniert gebundenem CO.

Weitere Unterstützung erhält das Blyholder-Modell durch die Tatsache, daß die Koadsorption von elektropositiven Metallen (Na, K) die C-O-Streckfrequenz stark erniedrigt. Die Rückbindung wird durch die zusätzlichen Elektronen, die diese Metalle liefern, verstärkt und damit gleichzeitig die C-O-Bindung geschwächt. Dies kann bis zur Dissoziation des Moleküls gehen. Auch bei der Ru(10 $\bar{1}0$)-Fläche führt die Koadsorption von Kalium zu einer deutlichen Frequenzerniedrigung (von 2000 cm⁻¹ auf < 1800 cm⁻¹) [55].

Die Beobachtung, daß sich (bei gleichem Adsorptionsplatz) mit steigendem CO-Bedeckungsgrad die C-O-Streckfrequenz erhöht, findet ebenfalls eine plausible Erklärung im Rahmen des Modells. Zum einen stehen bei einer immer größer werdenden Anzahl an adsorbierten Molekülen nicht mehr so viele d-Elektronen pro Molekül zur Verfügung; zum anderen wird die Besetzung der antibindenden Orbitale durch die abstoßenden Wechselwirkungen der immer dichter gepackten Moleküle etwas erniedrigt. Die Ergebnisse am System Ru(10 $\bar{1}0$)/CO stehen völlig im Einklang mit dem Blyholder-Modell, so daß eine Revision dieses Modells, wie sie kürzlich aufgrund einiger experimenteller Befunde (z.B. keine deutliche Verschiebung der Valenzorbitale des adsorbierten CO im Vergleich zum Gasphasenmolekül bei inversen Photoemissions-Messungen [69]) verlangt wird, nicht angebracht erscheint.

Bedeckungsgradabhängigkeit der Bindungsenergie - Wechselwirkung zwischen adsorbierten Molekülen - Adsorbat-Überstrukturen

Häufig wird bei der Adsorption von Kohlenmonoxid eine konstante Adsorptionswärme bis zu mittleren Bedeckungsgraden gefunden, was auf sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen schließen läßt. Ruthenium macht auch hier keine Ausnahme. Im gesamten β_3 -Zustand, d.h. bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,5 bleibt die Adsorptionswärme bei 150 kJ/mol. In manchen Fällen (z.B. bei Ru(0001)) wird sogar aufgrund anziehender Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen ein geringer Anstieg in diesem Bedeckungsgradbereich festgestellt [109].

Interessant ist, daß sich im β_3 -Zustand bereits zwei LEED-Phasen ausbilden. Die entsprechenden CO-CO-Wechselwirkungen sind offensichtlich zu schwach, als daß sie sich in einer deutlichen Änderung der Adsorptionswärme manifestieren.

Die deutliche Abnahme der Desorptionsenergie mit Erreichen des β_2 -Zustands zeigt, daß sich nun entscheidende strukturelle Änderungen bemerkbar machen: Die Besetzung von zwei benachbarten Oberflächentomen führt zu einem sehr geringen Abstand der CO-Moleküle, bei dem sich die antibindenden Orbitale gegenseitig so beeinflussen, daß die Rückbindung geschwächt wird. Gleichzeitig erklärt sich damit die deutliche Abnahme des Oberflächendipolmoments (weniger negative Ladung am CO-Molekül), die daneben auch noch vom Kippwinkel des Moleküls (siehe oben) beeinflusst wird. Die Bindungsenergie ist im β_2 -Zustand mit 96 kJ/mol konstant, was zeigt, daß für die Wechselwirkungsenergie nicht die mittlere Konzentration der adsorbierten Teilchen (die sich ja innerhalb des β_2 -Zustandes verdoppelt), sondern der Abstand von einem CO-Molekül zu seinem nächsten Nachbarn entscheidend ist.

Es soll hier noch einmal darauf hingewiesen werden, daß ein direkter Vergleich der Thermodesorptionsdaten mit den LEED-Phasen strenggenommen nur für die Sättigungsstruktur statthaft ist, denn nur diese Phase liegt bei der Desorptionstemperatur noch vor. Alle anderen Phasen erfahren vor der Desorption einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang, so daß die errechneten Desorptionsparameter (z.B. Desorptionsenergie) nicht Eigenschaften der geordneten Phasen darstellen, sondern lediglich den ungeordneten Modifikationen dieser Phasen zugeordnet werden können.

Der geringstmögliche Abstand, den CO-Moleküle auf einer Oberfläche voneinander einnehmen können, liegt bei ca. 3,0 Å [133]. Auch die Sättigungsstruktur auf Ru(10 $\bar{1}$ 0) weist auf diesen Abstand hin. Die abstoßenden Wechselwirkungen, welche bei hohen Bedeckungsgraden wirksam werden, sind offensichtlich nur kurzreichweitig, denn sonst müßten sie sich auch im Bereich des β_3 -Zustands durch eine kontinuierliche Erniedrigung der Desorptionsenergie bemerkbar machen.

Die Wechselwirkungen, welche zur Ausbildung der 3×1 und $c(2 \times 6)$ Struktur in diesem Zustand führen, müssen deshalb anderer Art sein. Auch Dipol-Dipol-Abstoßung scheidet als Ursache aus, denn deren Energie errechnet sich z.B. für die $c(2 \times 6)$ -Phase (Oberflächendipolmoment: 0,36 D, Abstand der Dipole: 5,4 Å) nur zu 0,05 kJ/mol ($E = \frac{N \mu^2}{4 \pi \epsilon_0 r^3}$). Die kurzreichweitigen abstoßenden Wechselwirkungen werden nach Tracy und Palmberg [133] erst unterhalb eines Abstandes von 4,5 Å wirksam und rühren von direkter Überlappung der Wellenfunktion her.

Die Sättigungsbedeckung wird auf allen digonalen Flächen der 8. Nebengruppe im wesentlichen durch die abstoßenden Wechselwirkungen der dicht-gepackten Adsorbat-Moleküle bestimmt. Die absoluten Sättigungsbedeckungen liegen alle in der Größenordnung $1,0 - 1,2 \cdot 10^{19}$ Moleküle/ m^2 . Da fast alle digonalen Flächen der Metalle der 8. Nebengruppe ähnliche Oberflächenatomkonzentrationen haben, entspricht der absolute CO-Sättigungsbedeckungsgrad bei diesen Flächen meist 1,0.

Übereinstimmend ist bei diesem Bedeckungsgrad auf allen digonalen Flächen der 8. Nebengruppe eine nicht primitive (2×1) -Struktur zu sehen, bei der charakteristische Reflexauslöschungen auf das Vorhandensein von Gleitspiegelebenen hinweisen. Ob es sich um Strukturen der $pg1$ - oder der $p2mg$ -Symmetriegruppe handelt, ist aus den Beugungsmustern allein schwer zu entscheiden. Der Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt in der Orientierung des Kippwinkels der CO-Moleküle: Liegt die Kipprichtung senkrecht zu den Reihen ($[0001]$ -Richtung), so ergibt sich $p2mg$ -Symmetrie (zusätzlich zu den Gleitspiegelebenen sind zwei Spiegelebenen vorhanden); bei jeder anderen Kipprichtung liegt $pg1$ -Symmetrie vor. Methoden wie winkelaufgelöste Photoemission (ARUPS) oder elektronenstimulierte Desorption (ESDIAD) sind in der Lage, die Anwesenheit einer Spiegelebene nachzuweisen und somit zwischen den beiden möglichen Symmetrien zu unterscheiden. Damit konnte z.B. für die Sättigungsstrukturen auf Ni(110) [80,118] und Pt(110) [119] die $p2mg$ -Struktur bestätigt werden. Anhand der vorliegenden Daten kann die $p2mg$ -Symmetrie der (2×1) -Struktur bei der $Ru(10\bar{1}0)$ -Fläche zwar nicht eindeutig bewiesen werden, doch erscheint ein Verkappen der CO-Moleküle senkrecht zu den Reihen sterisch am günstigsten.

Aufgrund der niedrigen Oberflächenatomkonzentration bei den hcp-(10 $\bar{1}$ 0)-Flächen wird dort der absolute Bedeckungsgrad von 1,0 bei der Sättigung überschritten. Bei der Kobalt-(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche zeigt sich dies in einer Aufspaltung der Reflexe der (2x1)p2mg-Struktur [105]. Bei der hier untersuchten Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche ist wegen der noch geringeren Oberflächenatomkonzentration sogar eine neue inkommensurable Struktur des Bedeckungsgrads 1,22 möglich. Die Konzentration an CO-Molekülen beträgt dann $1,06 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$, was einem mittleren CO-CO-Abstand von 3,3 Å entspricht.

Bei Bedeckungsgraden unter 1,0 gibt es auf den digonalen Flächen interessanterweise wenig gemeinsame Überstrukturen. Lediglich die beim Bedeckungsgrad von 0,5 gefundenen Phasen auf Co(10 $\bar{1}$ 0) ((2x1) [105]) und Pd(110) (c(2x2) [311]) zeigen wie die an der Ru(10 $\bar{1}$ 0) gefundene c(2x $\sqrt{3}$)-Struktur eine Zweier-Periodizität entlang der dicht gepackten Reihen. Bei diesen Strukturen haben die adsorbierten Moleküle einen Abstand von $\sim 5 \text{ Å}$ voneinander; deutlich abstoßende Wechselwirkungen können sich noch nicht bemerkbar machen.

Interessant ist die Beobachtung, daß auf der Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche in der c(2x $\sqrt{3}$)-Struktur, aber auch in der (2x1)p2mg-Struktur zu Beginn ihres Erscheinens Antiphasendomänen vorliegen. Theoretisch können alle geordneten Adsorbatphasen (mit Ausnahme einer (1x1)-Überstruktur) in unterschiedlicher Phasenlage nebeneinander auf der Oberfläche vorliegen. In vielen Fällen, insbesondere bei höheren Bedeckungsgraden, treten an den Domänengrenzen jedoch energetisch sehr ungünstige Adsorbat-Geometrien auf, so daß die Auflösung der Domänengrenze und Bildung einer homogenen Phase energetisch günstiger sind. Dies ist bei der Bildung der nicht-primitiven (2x1)-Struktur zu beobachten.

Bei der Sättigungsstruktur, von der es aufgrund der großen Elementarzelle theoretisch sehr viele Phasenlagen relativ zum Substratgitter geben könnte, sind jedoch zwei spiegelbildliche Domänen energetisch so ausgezeichnet, daß sie nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen können.

Bei den Phasen mit kleinem Bedeckungsgrad ist eine Domänenbildung aufgrund des Entropiegewinns begünstigt, denn die Wechselwirkungen an den Domänengrenzen sind (aufgrund des größeren mittleren Abstands) relativ gering. Damit erklärt sich die stabile (2×1) -Antiphasendomänenverteilung in der $c(2 \times 8)$ -Struktur beim Bedeckungsgrad 0,5. Auch für die (3×1) -Struktur beim Bedeckungsgrad 0,3 sollte eine Domänenverteilung zu erwarten sein. Allerdings sind von dieser Struktur drei energetisch äquivalente Phasenlagen möglich (bei der (2×1) -Struktur sind es nur zwei), was dazu führt, daß die Kohärenzlänge des LEED-Elektronenstrahls nicht ausreicht, die gesamte resultierende Elementarzelle des Domänenensembles zu erfassen.

Kinetik der Adsorption - Oberflächendiffusion

Der Anfangshaftkoeffizient von 1 findet sich häufig bei "offeneren" Oberflächen. Die immanente "Rauhigkeit" scheint bei diesen Flächen ein sehr effektives Haften zu ermöglichen. Die dichtest gepackten Flächen zeigen deutlich geringere Anfangshaftkoeffizienten; beim Ru(0001) fand man einen Wert von 0,5 [58] bzw. 0,85 [54]. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß auch solch "glatte" Oberflächen natürlich Stufen und andere kristallographischen Fehler besitzen, die häufig die Adsorption stark begünstigen und deren Konzentration den Haftkoeffizient entscheidend beeinflusst. Damit erklären sich die oft recht unterschiedlichen Angaben in der Literatur für den Haftkoeffizient .

Bemerkenswert ist die Konstanz des Haftkoeffizienten bei der Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche fast bis zur Sättigung. Zwar ist bei der CO-Adsorption auf Übergangsmetallen die Adsorption über einen Vorläuferzustand die Regel, doch begrenzt dessen Lebensdauer bei höheren Bedeckungsgraden den Haftkoeffizienten. Beim Ru(10 $\bar{1}$ 0)/CO System kann der "precursor" offensichtlich über sehr weite Strecken einen freien Adsorptionsplatz suchen .

Eine quantitativere Beschreibung der "precursor"-Kinetik wurde von Kisliuk [76] gegeben. Danach kann der Zusammenhang zwischen Haftkoeffizient s und Bedeckungsgrad wie folgt formuliert werden:

$$s = s_0 \left(1 + \frac{\theta}{1 - \theta} k \right)^{-1} \quad \text{mit} \quad k = \frac{p_d}{p_a} s_0 \quad (8)$$

Darin geben p_d bzw. p_a die Wahrscheinlichkeiten an, daß ein Molekül im Vorläuferzustand über einem freien Adsorptionsplatz adsorbiert (p_a) oder über einem besetzten Adsorptionsplatz desorbiert (p_d). Für $k=1$ beschreibt die Gleichung die bekannte Langmuir-Kinetik. Paßt man den Parameter der obigen Gleichung an die Kurve aus Abb. 20 an, so erhält man für k einen sehr kleinen Wert ($k < 0.01$), d.h. die Wahrscheinlichkeit für die Desorption des Precursors ist sehr gering.

Über die Beweglichkeit des Adsorbats parallel zur Oberfläche geben die Diffusionsparameter Aufschluß, die in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht gemessen werden konnten. Vergleichsdaten liegen zum System Ru(0001)/CO von Deckert und Koautoren [37] vor, die mit laser-induzierter Thermodesorption (LITD) Diffusionsenergien und Diffusionskoeffizienten bestimmten. Ihre Ergebnisse zeigen, daß der Oberflächendiffusionskoeffizient sehr stark zunimmt (Faktor 100), wenn der Bedeckungsgrad überschritten wird, bei dem benachbarte Ru-Oberflächenatome Kohlenmonoxidmoleküle adsorbieren. Die Autoren deuten dies mit abstoßenden Wechselwirkungen zwischen direkt benachbarten CO-Molekülen. Sie erhalten im einzelnen bei Raumtemperatur Diffusionsenergien zwischen 46 kJ/mol für 0,27 ML und 26 kJ/mol für 0,58 ML.

Wenn man annimmt, daß die Diffusionsenergien für die (10 $\bar{1}$ 0)Fläche von Ruthenium in der gleichen Größenordnung liegen, so lassen diese relativ hohen Werte bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K auf immobile Adsorption schließen. Interessant wäre bei der (10 $\bar{1}$ 0)Fläche die Richtungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Diffusion, welche entlang der Oberflächenatomreihen wahrscheinlich einen kleineren Wert hat als senkrecht dazu.

Obwohl nicht sehr viele Daten über die Oberflächendiffusion von CO auf Einkristallen vorliegen, läßt sich generell sagen, daß die Diffusionsenergien für Metalle der 8. Nebengruppe in der Größenordnung von 20 kJ/mol (Ni(100) [122]) bis 46 kJ/mol (Pt(111) [113]) liegen. Damit ist das CO-Molekül bei den üblicherweise verwendeten Adsorptionstemperaturen (im Unterschied zu Wasserstoff) auf der Oberfläche relativ unbeweglich. Auch hier zeigt sich wieder, daß eine bestimmte Bindungsgeometrie für die CO-Adsorbat-Bindung notwendig ist (möglichst gute Überlappung des CO π^* -Orbitals mit dem Metall-d-Band): Beim Diffusionsvorgang muß diese Bindungsgeometrie zunächst weitgehend aufgehoben werden, wofür eine beträchtliche Energie aufgebracht werden muß.

Die Desorption erfolgt nach einer Kinetik erster Ordnung wie für eine molekulare Desorption zu erwarten. Der Vorläuferzustand, der bei der Adsorption sehr ausgeprägt ist, macht sich in der Kinetik der Desorption erstaunlicherweise nicht bemerkbar. Beim Vergleich der Adsorptions- mit der Desorptionskinetik muß jedoch berücksichtigt werden, daß die beiden Phänomene bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht worden sind: Während die Adsorption bei relativ tiefer, konstanter Temperatur (100 K) bei konstantem, relativ hohem Druck ($\sim 10^{-8} \dots 10^{-7}$ mbar) erfolgte, wurden die Desorptionsparameter unter Anwendung eines Temperaturprogramms bei Temperaturen oberhalb 300 K und bei möglichst geringem Druck bestimmt. In letzterem Fall ist die Konzentration des Vorläufer-Zustands sehr gering, da er aufgrund seiner geringen Bindungsenergie bei höheren Temperaturen leicht desorbiert (bei einer geschätzten Bindungsenergie des "precursors" von 15 kJ/mol errechnet sich bei 350 K im Vergleich zu 100 K eine 10^6 -mal höhere Desorptionsgeschwindigkeitskonstante) und eine Readsorption aufgrund des geringen Drucks unwahrscheinlich ist. Daher bestimmt der Übergang aus dem adsorbierten Zustand in den "precursor" als langsamster Teilschritt die Kinetik der gesamten Desorption.

Der Frequenzfaktor von 10^{15} s^{-1} liegt in einer typischen Größenordnung für die Desorption aus einer immobilen CO-Adsorbatschicht. Nach der Theorie des Übergangszustands errechnet sich der Frequenzfaktor bei molekularer Desorption nach der Gleichung

$$\nu = \alpha \frac{kT}{h} \frac{f^\ddagger}{f_{\text{ad}}} \quad (9)$$

Darin bedeutet α den Transmissionskoeffizient, der die Desorptions-Wahrscheinlichkeit eines Teilchens im Übergangszustand angibt; f_{ad} bzw. f^\ddagger sind die Zustandssummen des adsorbierten Teilchens bzw. des Übergangszustands, welcher als identisch mit dem Vorläuferzustand angesehen werden kann. Bei der Berechnung nach obiger Gleichung berücksichtigt man bei f^\ddagger die Freiheitsgrade eines freien Moleküls, abzüglich des Translationsfreiheitsgrades senkrecht zur Oberfläche (zweidimensionales Gas); bei völlig immobilisierter Adsorption ist für f_{ad} nur die Anzahl der freien Adsorptionsplätze einzusetzen. Der Transmissionskoeffizient α kann bei der CO-Desorption gleich 1 gesetzt werden, d.h. befindet sich ein Molekül erst einmal im "precursor"-Zustand, so wird es mit Sicherheit desorbieren. Pfnür und Mitautoren [109] erhalten auf diese Weise einen Wert von 10^{18} s^{-1} für $\Theta \rightarrow 0$ beim System Ru(0001)/CO. Im Falle von Ru(10 $\bar{1}$ 0) ist das Ergebnis fast identisch (lediglich die Anzahl der freien Plätze ist etwas größer). Die Abweichung vom experimentellen Wert 10^{15} s^{-1} liegt wahrscheinlich daran, daß die Zahl der Freiheitsgrade im Vorläuferzustand zu hoch angesetzt wurde (z.B. durch eingeschränkte Rotation).

Die Erscheinungen der Relaxation und der Rekonstruktion finden in der Literatur bei der Untersuchung der CO-Adsorption wenig Erwähnung. Lediglich bei der Pt(110)-Fläche, die im reinen Zustand (1x2) rekonstruiert ist ("missing row" MR), beobachtet man eine Aufhebung dieser Rekonstruktion nach der Adsorption von CO. Dies zeigt, daß das CO-Molekül in der Lage ist, die Substratgeometrie deutlich zu beeinflussen (Gitterenergie von Platin : 5,85 eV). Es ist also zu erwarten, daß auch in vielen anderen Fällen das Substrat bei der Adsorption verändert wird. Dies kann sich aber, im Gegensatz zur Adsorption von Wasserstoff, bei der Untersuchung der CO-Adsorption nicht so auffällig z.B. in der Intensität der LEED-Überstrukturreflexe zeigen, da schon der Streufaktor vom CO-Molekül deutliche Überstruktur-Intensität erwarten läßt. Es sind also z.B. Messungen von I-V-Kurven nötig, um Aussagen über Relaxationen und Rekonstruktionen machen zu können. Bisher fehlen derartige Untersuchungen. Es ist jedoch zu vermuten, daß ähnlich wie beim Wasserstoff die Relaxation, bzw. Aufhebung der Relaxation bei der CO-Adsorption eher die Regel als die Ausnahme sein dürfte.

4.3. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Ruthenium(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche

Die Adsorption von Wasserstoff auf einer Ruthenium(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche wurde bisher nur wenig in der Literatur erwähnt. Ku und Mitarbeiter [79] fanden überhaupt keinen Hinweis auf die Adsorption von Wasserstoff bei Temperaturen über 80 °C. Larson und Dickinson [82] nahmen bei der Untersuchung der Zersetzung von Ameisensäure auf Ru(10 $\bar{1}0$) auch einige Wasserstoffdesorptionsspektren auf. Sie berichten (leider ohne Abbildung) von zwei schwach aufgelösten Peaks nach Wasserstoffadsorption bei 100 K. Bei niedrigen Bedeckungen erhalten sie einen Peak bei 380 K, der sich mit zunehmender Bedeckung auf 533 K (!) verschiebt. Nach Sättigung dieses Zustands erscheint ein zweiter Peak, der sich mit steigender Bedeckung nach tieferen Temperaturen verschiebt und bei der Sättigung bei 245 K liegt.

Im Gegensatz dazu liegt zur Adsorption von Wasserstoff auf der Ruthenium-(0001)-Oberfläche eine ganze Reihe von Arbeiten vor, so daß Vergleichswerte zu den in dieser Arbeit gemessenen Daten verfügbar sind. Im einzelnen wurde die basale Fläche eingehend mit Thermodesorptionsspektroskopie [35,51], Austrittsarbeitsmessungen [51], Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie [62], Elektronenenergieverlustspektroskopie [8,34], sowie der Beugung von sehr langsamen Elektronen (VLEED) [85,86] untersucht.

4.3.1. Thermodesorptionsspektroskopie

Abb. 36 zeigt eine Serie von Thermodesorptionsspektren nach verschiedenen Wasserstoffdosen. Die angegebenen Dosen sind korrigierte Werte, d.h. die Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers für Wasserstoff (ca. 0,5) ist darin bereits berücksichtigt. Die Adsorptionstemperatur betrug immer 100 K; die Aufheizrate war 8 K/s. Man erkennt insgesamt vier Desorptionenzustände, welche mit α , β_1 , β_2 , und β_3 bezeichnet werden.

Bei sehr kleinen Dosen füllt sich zunächst der β_3 -Zustand auf, dessen Peakmaximum zuerst bei 400 K liegt und sich mit steigender Belegung auf 350 K verschiebt. Der β_3 -Zustand ist bereits nach 0,3 ... 0,4 L Wasserstoff gesättigt; der Bedeckungsgrad entspricht dann der Hälfte der Sättigungsbedeckung. Die relativ starke Verschiebung des Peakmaximums mit der Bedeckung läßt auf eine Kinetik zweiter Ordnung schließen.

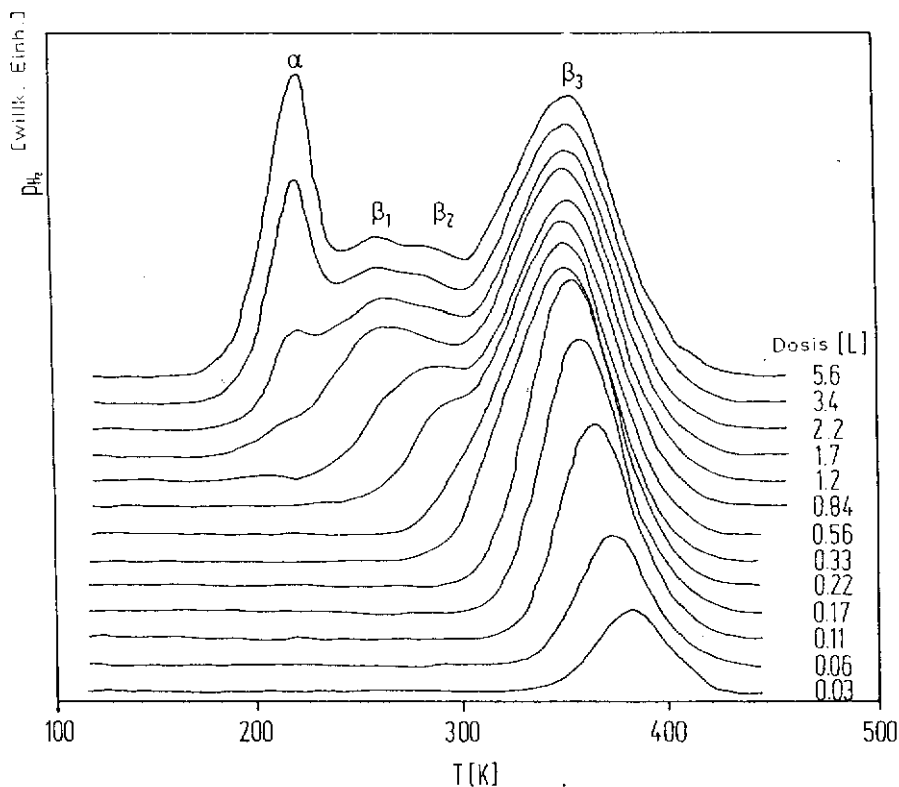


Abb. 36 : Thermodesorptionsspektren von H_2 auf einer $Ru(10\bar{1}0)$ -Fläche nach verschiedenen H_2 -Dosen

Weiteres Gasangebot führt zum Herauswachsen des β_2 -Zustands, der sich zuerst als Schulter bei 300 K zeigt und dessen Peakmaximum sich mit wachsender Bedeckung bis 280 K verschiebt, wo dieser Zustand nach ca. 3 L gesättigt ist. Zusammen mit dem β_2 -Zustand wächst ein weiterer β_1 -Zustand heraus, dessen Maximum bei 260 K liegt. β_1 - und β_2 -Zustand sind nicht immer deutlich aufgelöst. Zusammen entsprechen sie einem Viertel der Sättigungsbedeckung.

Schließlich bildet sich bis zur endgültigen Sättigung nach 20 L noch der relativ scharfe α -Zustand mit einem Peakmaximum bei 220 K aus, dessen Lage sich praktisch nicht mit der Bedeckung ändert. Scharfe Desorptionszustände finden sich z.B. auch bei der Wasserstoffadsorption auf Ni(110) [28] oder Rh(110) [39]. In den aufgeführten Literaturzitate werden diese Zustände nicht wie die übrigen als β -, sondern als α -Zustände bezeichnet. Diese Unterscheidung soll hier ebenfalls gemacht werden, obwohl der Wasserstoff in allen drei Zuständen atomar gebunden vorliegt (Adsorptionsexperimente mit Wasserstoff und Deuterium beweisen dies). Die Bezeichnung " α -Zustand" wird sonst häufig für molekular gebundene Spezies verwendet.

Die Integrale der Thermodesorptionsspektren wurden in Bedeckungsgrade umgerechnet, wobei der Sättigungsstruktur der Bedeckungsgrad zwei zugeordnet wurde. Auf diese Kalibrierung wird später ausführlicher eingegangen. Trägt man den absoluten Bedeckungsgrad gegen die Wasserstoff-Dosis des jeweiligen Thermodesorptionsspektums auf, so ergibt sich die Kurve in Abb. 37, deren Steigung ein Maß für den Haftkoeffizienten ist. Der Wert des Haftkoeffizienten läßt sich nach Umrechnen der Einheiten der beiden Achsen explizit berechnen (1L Wasserstoff entspricht $1,44 \cdot 10^{19}$ Moleküle/m²; Bedeckungsgrad "eins" entspricht $8,6 \cdot 10^{18}$ Atome/m²). Da sowohl der Bedeckungsgrad als auch die Dosis mit Fehlern behaftet sind, kann der aus beiden Größen berechnete Haftkoeffizient nur mit einem Fehler von ungefähr 10 % angegeben werden.

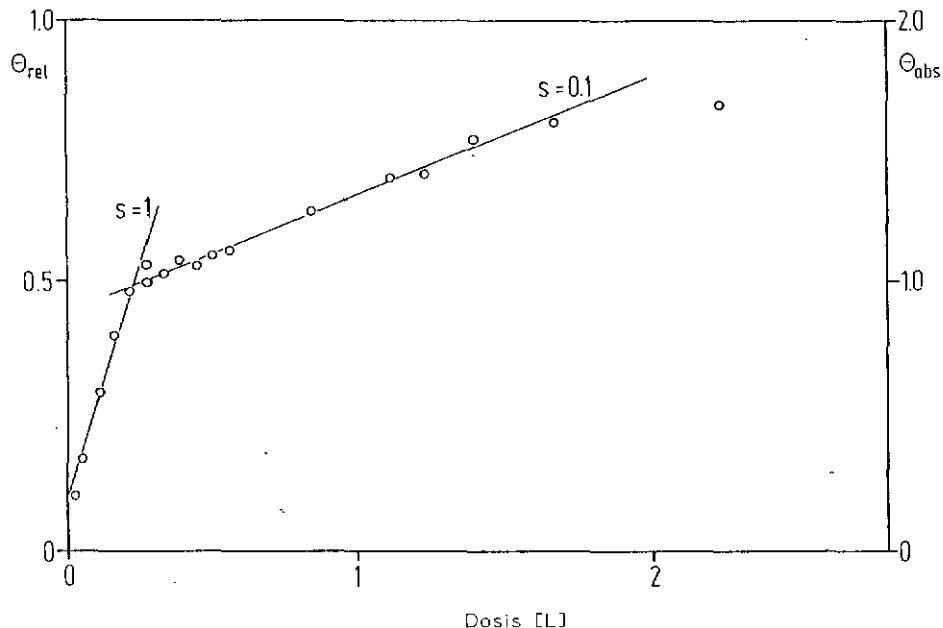


Abb. 37 : Wasserstoff-Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der Dosis

Die Kurve in Abb. 37 zeigt zwei fast lineare Bereiche: Für den β_3 -Zustand, d.h. im Bedeckungsgradbereich kleiner als eins hat der Haftkoeffizient den Wert eins; bei Erreichen des β_2 -Zustands nimmt der Haftkoeffizient fast schlagartig ab (man kann von einem Knick in der Kurve sprechen) und beträgt dann im β_2 - und β_3 -Zustand konstant 0,1. Erst nach Überschreiten des Bedeckungsgrades 1,5, also mit Erreichen des α -Zustands, nimmt der Haftkoeffizient noch weiter ab (er beträgt zu Beginn dieses Zustands ca. 0,03).

Die Thermodesorptionsspektren wurden hinsichtlich der Desorptionsenergie analog wie die Kohlenmonoxid-desorptionsspektren ausgewertet (der Unterschied in der Desorptionsordnung spielt bei der Kurvenformanalyse keine Rolle). Zusätzlich wurde noch eine Auswertung des β_3 -Zustands nach zweiter Ordnung (aus Peaktemperatur und Integral) vorgenommen, welche innerhalb der Fehlergrenzen zu gleichen Ergebnissen führt. Abb. 38 faßt die Resultate der Kurvenformanalyse zusammen.

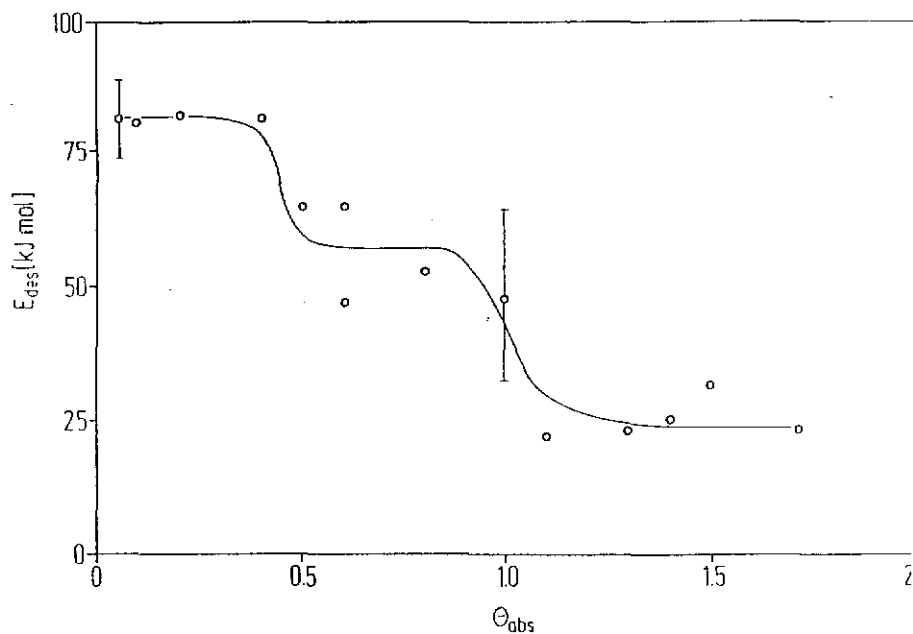
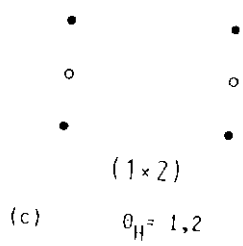
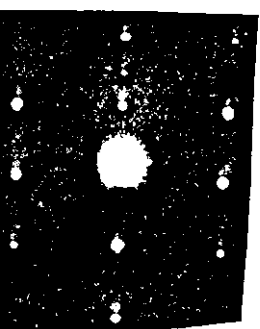
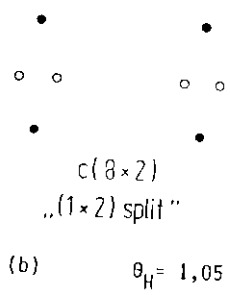
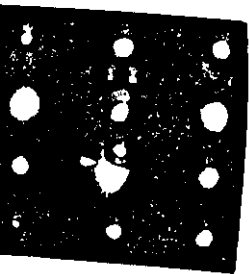
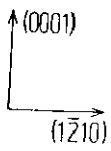
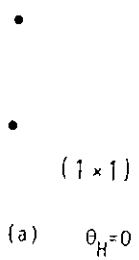
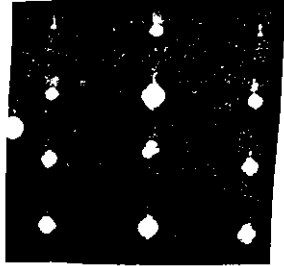


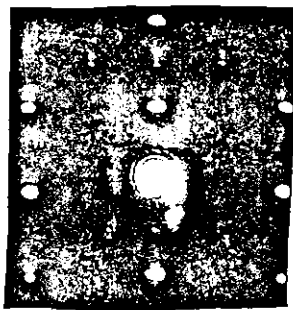
Abb. 38 : H_2 -Desorptionsenergien in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

Die anfängliche Desorptionsenergie im β_3 -Zustand beträgt 80 ± 8 kJ/mol. Sie bleibt bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,5 (β_3 -Zustand halb besetzt) konstant, nimmt dann auf 40 ± 8 kJ/mol ab und bleibt bei diesem Wert bis zum Bedeckungsgrad 1,0. Dann erfolgt mit Beginn des β_2 -Zustand ein weiterer Abfall der Desorptionsenergie auf 20 ± 15 kJ/mol. Der Fehler der Desorptionsenergien ist relativ groß (vermutlich wegen der geringen Pumpgeschwindigkeit des Systems für Wasserstoff), so daß genauere Angaben über den Verlauf der Desorptionsenergie innerhalb der Zustände nicht gemacht werden können. Aus demselben Grund läßt sich auch über die Desorptionsenergie im α -Zustand mit dieser Auswertemethode keine Aussage machen (nimmt man jedoch eine Desorption erster Ordnung für diesen Zustand an, so kann man durch einfaches Einsetzen der Peaktemperatur in die Gleichung (2) die Desorptionsenergie 40 kJ/mol erhalten). Die Abnahme der Desorptionsenergie innerhalb des β_3 -Zustands ist aber trotz der Fehlerbreite deutlich zu erkennen. Die Punkte in der Abb. 38 zeigen innerhalb dieses Zustandes einen stufenförmigen Verlauf (Stufe bei Bedeckungsgrad 0,5); die Fehlerbalken lassen sich aber auch mit einem kontinuierlicheren Verlauf vereinbaren.

4.3.2. LEED-Untersuchungen

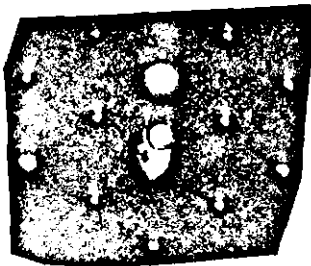
Bei der Adsorption bei 100 K wurden folgende Änderungen im Beugungsbild beobachtet (Abb. 39 a-f):





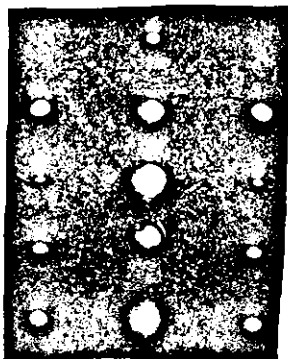
(1x2) und c(2x2)

(d) $\theta_H = 1,3$



c(2x2)

(e) $\theta_H = 1,5$



(1x1)-2H

(f) $\theta_H = 2,0$

Abb. 39 : Photographien und schematische Darstellungen der Beugungsbilder einer $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ -Fläche bei unterschiedlichen Wasserstoff-Bedeckungsgraden; Elektronenenergie 90 - 120 eV

Das LEED-Bild der reinen Oberfläche zeigt scharfe Reflexe auf einem dunklen Hintergrund (Abb. 39 a). Diese (1x1)-Struktur bleibt auch nach Adsorption von geringen Mengen Wasserstoff erhalten. Erst nach ca. 0,3 L zeigt sich eine schwache (1x2)-Struktur, deren Reflexe in $[1\bar{2}10]$ -Richtung aufgespalten sind (Abb. 39 b). Es handelt sich eigentlich um eine $c(8x2)$ -Struktur, bei der einige Reflexe fehlen. Interessant ist, daß die Größe der Aufspaltung praktisch unabhängig von der Bedeckung ist und auch durch Tempern nicht zu beeinflussen ist. Diese Struktur läßt sich durch die Anwesenheit von Antiphasendomänen einer (1x2)-Struktur deuten, welche um einen halben Gittervektor in (0001)-Richtung gegeneinander verschoben sind. Die mittlere Domänengröße in $[1\bar{2}10]$ -Richtung ist konstant und errechnet sich aus der Größe der Aufspaltung der Reflexe zu 11 \AA .

Mit steigender Bedeckung erscheint eine intensivere "normale", d.h. nicht aufgespaltene (1x2)-Struktur (Abb. 39 c), wobei der Übergang von der ersten zur zweiten Struktur so vor sich geht, daß die Reflexe der einen Struktur langsam verschwinden, während die Reflexe der neuen Struktur gleichzeitig an Intensität gewinnen. Es handelt sich also nicht um ein "Zusammenlaufen" der beiden $c(8x2)$ -Reflexe. Abb. 40 zeigt ein Profil durch diese beiden Reflexe (entlang der $[1\bar{2}10]$ -Richtung) während des Übergangs von einer Struktur zur nächsten.

Fast gleichzeitig zur (1x2)-Struktur wird nun eine $c(2x2)$ -Struktur sichtbar. Beide Strukturen existieren über einen recht großen Bedeckungsgradbereich nebeneinander (Abb. 39 d). Insbesondere gibt es auf der Oberfläche lateral verteilte Stellen, wo die eine oder die andere Struktur überwiegt.

Mit steigendem Bedeckungsgrad wird die (1x2)-Struktur immer schwächer; die $c(2x2)$ -Struktur gewinnt gleichzeitig an Intensität. Nach ca. 2 L ist nur noch die $c(2x2)$ -Struktur zu sehen (Abb. 39 e). Die Intensität der Überstrukturreflexe ist relativ stark; bei Elektronenenergien unter 50 eV reicht sie fast an die Intensität der Substratreflexe heran. Sogar bei Elektronenenergien von 200 ... 300 eV ist die Struktur noch sichtbar. Dies spricht dafür, daß auch Substratome am Zustandekommen dieser Überstruktur beteiligt sind.

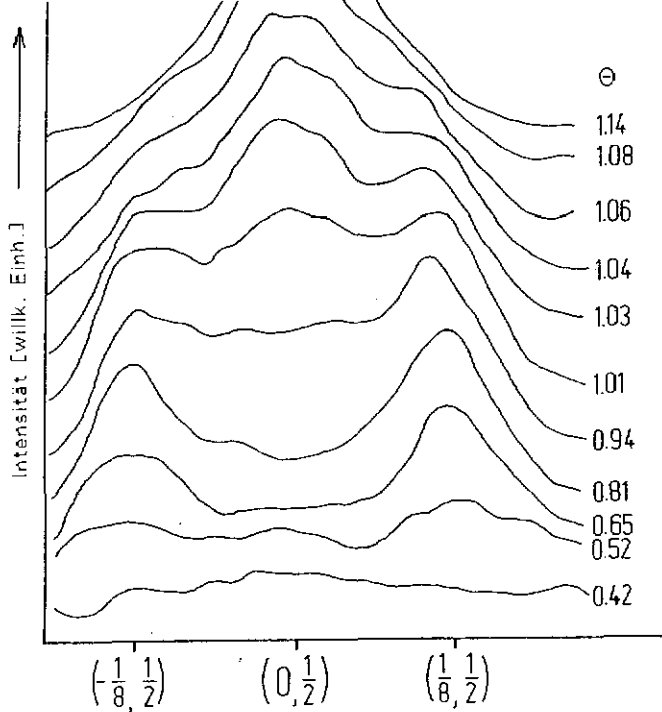


Abb. 40 : LEED-Intensitätsprofil der c(8x2)-Überstruktur entlang der $[\bar{1}\bar{2}10]$ -Richtung

Die Intensität der c(2x2)-Struktur nimmt dann mit fortschreitender Bedeckung immer mehr ab, bis bei der Sättigung wieder eine (1x1)-Struktur vorliegt (Abb. 39 f). Abb. 41 a zeigt die Abhängigkeit der Reflexintensitäten vom Bedeckungsgrad, wie sie aus Video-LEED-Messungen erhalten werden kann. Da die Unterschiede in den Intensitäten der einzelnen Strukturen relativ groß sind, wurde in Abb. 41 b eine Normierung auf die jeweiligen Intensitätsmaxima (= 100%) durchgeführt. Anhand dieser Abbildung wurde die Bedeckungsgradkalibrierung vorgenommen.

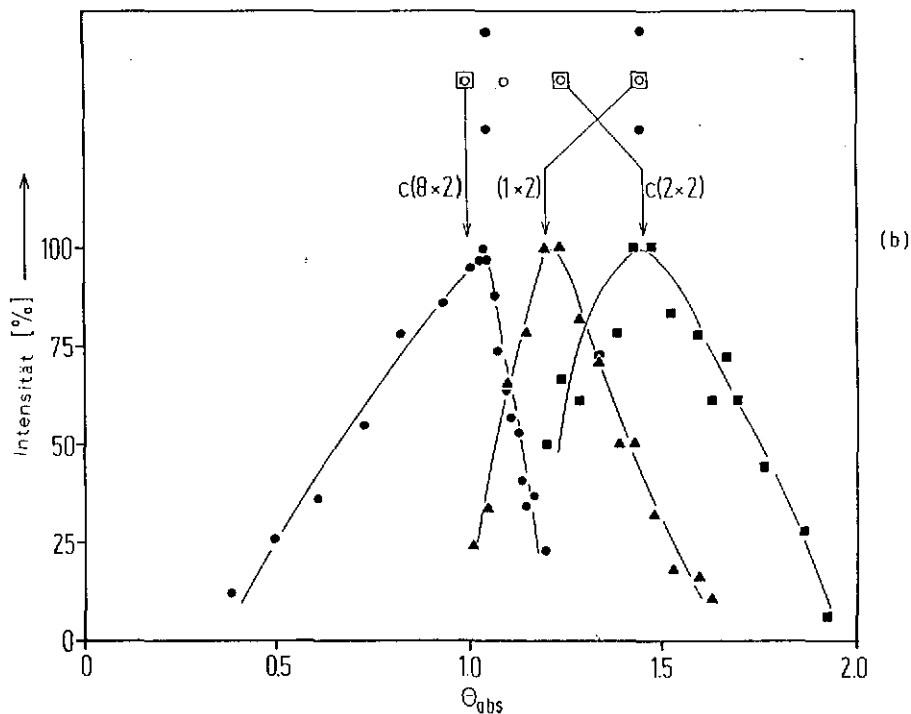
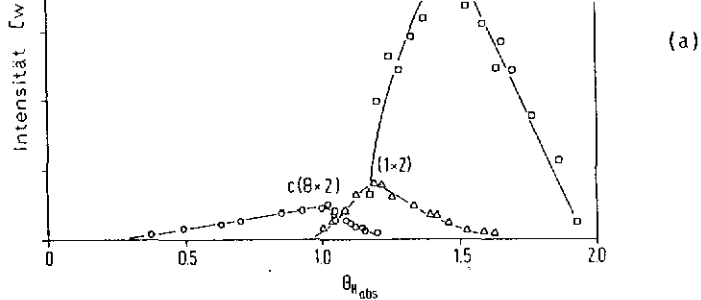


Abb. 41 : Absolute (a) und normierte (b) Intensität der LEED-Überstrukturreflexe in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad

Für die $c(2 \times 2)$ -Struktur kommen absolute Bedeckungsgrade von 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 usw. in Frage. Ein Bedeckungsgrad größer als 1,5 verbietet sich jedoch, da neben der sehr hohen Dichte der Wasserstoffatome bei der Sättigung auch ein physikalisch unmöglicher Anfangshafteffizient größer als eins die Folge wäre. Die Thermodesorptionsspektren zeigen, daß der $c(2 \times 2)$ -Struktur ein relativer Bedeckungsgrad von 0,75 zukommt (β_1 -Zustand) und daß weiterhin bei relativen Bedeckungsgraden von 0,5 (β_3 -Zustand) und 1,0 (α -Zustand) abgeschlossene Zustände vorliegen, welche, wie die LEED-Ergebnisse zeigen, auch geordneten Überstrukturen entsprechen. Daher scheint es naheliegend, für die $c(2 \times 2)$ einen absoluten Bedeckungsgrad von 1,5 zu wählen; jede andere Eichung würde zu Schwierigkeiten bei der Zuordnung von absoluten Bedeckungsgraden bei den restlichen geordneten Phasen führen. Damit ergibt sich bei der Sättigung (1×1)-Struktur) ein Bedeckungsgrad von 2,0, also eine Konzentration von $1,7 \cdot 10^{19}$ Atomen/ m^2 . Dieser Wert ist zwar relativ hoch, doch verglichen mit der Sättigungsbedeckung auf der (0001)-Fläche von Ruthenium ($1,5 \cdot 10^{19} m^{-2}$) erscheint er durchaus als vernünftig. Auch ein Vergleich mit dem Nachbar-element Rhodium, wo sogar eine Wasserstoffbedeckung von $2 \cdot 10^{19} m^{-2}$ gefunden wurde [39], zeigt, daß die hier durchgeführte Eichung sinnvoll ist.

Die Bedeckungsgradkalibrierung erhält ihre Bestätigung durch kürzlich durchgeführte UPS-Untersuchungen [123], welche zeigen, daß in der Elementarzelle der 1×1 -Sättigungsstruktur zwei Wasserstoffatome zu finden sind, d.h. daß hier der Bedeckungsgrad gleich zwei sein muß.

Der $c(2 \times 2)$ -Struktur kommt demnach ein Bedeckungsgrad von 1,5 und der $c(8 \times 2)$ -Struktur ein solcher von 1,0 zu. Die 1×2 -Struktur, die ihre maximale Intensität zwischen diesen beiden Bedeckungsgraden aufweist und fast immer gemeinsam mit der $c(2 \times 2)$ -Struktur zu sehen ist, hat wahrscheinlich auch einen lokalen Bedeckungsgrad von 1,5; dieser wird jedoch nominell nicht ganz erreicht, da die konkurrierende $c(2 \times 2)$ -Struktur stabiler ist und sich die 1×2 -Phase bereits vor Erreichen ihres nominellen Bedeckungsgrades in die $c(2 \times 2)$ -Phase umwandelt.

Zur Kontrolle der Frage, ob die Umwandlung der (1x2)-Struktur in die bedeckungsgradähnliche c(2x2)-Struktur ein aktivierter Prozeß ist, wurden die Beugungsexperimente auch bei höheren Adsorptionstemperaturen durchgeführt. Die Reihenfolge des Erscheinens der Strukturen (erst (1x2), dann c(2x2)) war bei jeder Temperatur dieselbe, was zeigt, daß offensichtlich nur der Bedeckungsgrad strukturentscheidend ist. Die bei 100 K gefundene c(8x2)-Struktur war bei höheren Temperaturen (150 K, 180 K, 200 K, 220 K) nicht mehr vorhanden. Bei Temperaturen oberhalb der Desorption des α -Zustands (180 K) war als Sättigungsstruktur zuerst die c(2x2)-, bei noch höheren Temperaturen (200 K) die (1x2)-Struktur zu sehen. Bei Adsorptionstemperaturen über 220 K konnten keinerlei Überstrukturen mehr beobachtet werden.

4.3.3. Austrittsarbetsänderung

Die Abb. 42 zeigt die Änderung des Kontaktpotentials (entsprechend der Änderung der Austrittsarbeit) der Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche mit der Wasserstoffdosis. Die Austrittsarbeit nimmt zunächst fast linear zu, die Kurve wird dann flacher und erreicht nach 0,7 L ein Maximum bei 420 meV. Daran schließt sich ein langsamerer Abfall auf 240 meV bei der Sättigung (20 L) an. In diesem abfallenden Bereich kommt es zur Ausbildung eines flachen Minimums (1,8 L; 360 meV) und eines flachen Maximums (2,2 L; 380 meV) Die angegebenen Werte der Austrittsarbeiten haben eine Fehlerbreite von ca. 20 meV.

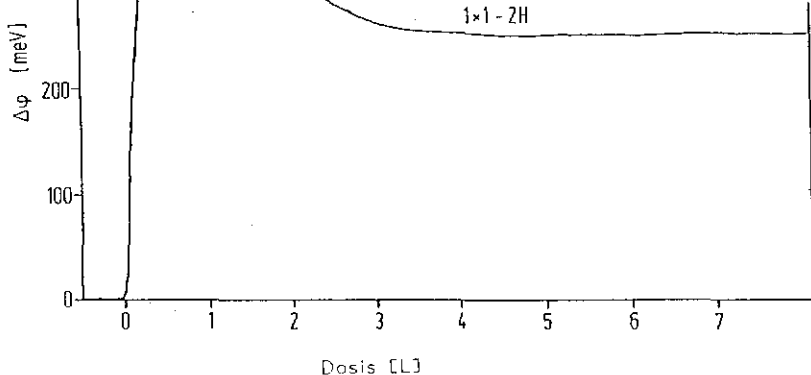
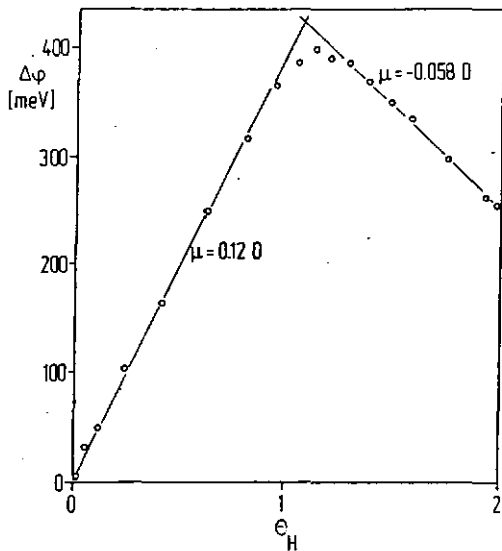
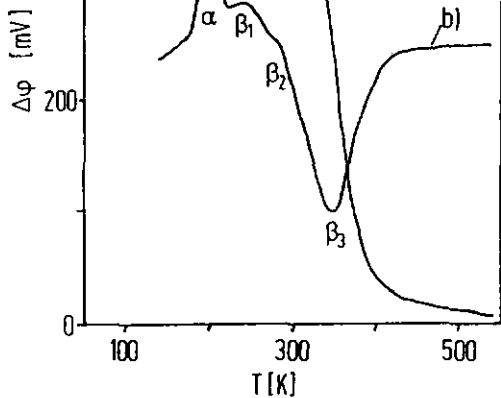


Abb. 42 : Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der H_2 -Dosis; die Intensitätsmaxima der LEED-Überstrukturen sind markiert

Die maximale Austrittsarbeitsänderung (+420 meV) ist auch ein sehr empfindliches Maß für die Sauberkeit der Probe; schon geringe Verunreinigungen (z.B. durch Adsorption von Kohlenmonoxid aus dem Restgas) bewirken eine drastische Verringerung dieses Wertes. Die Auftragung der Austrittsarbeit gegen den Bedeckungsgrad (erhältlich aus Abb. 37) zeigt ein ähnliches Bild (Abb. 43). Die Austrittsarbeit nimmt zunächst fast linear zu und erreicht das erste Maximum bei einem Bedeckungsgrad von 1,1. Das zweite Maximum wird bei einem Bedeckungsgrad von 1,5 erreicht.

Abb. 43 : Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Bedeckungsgrad bei der Adsorption (100 K)

Da in Abb. 43 der Abschattungseffekt des Kelvin-Schwingers (der zu Fehlern bei Dosisangaben und -vergleichen führt) unberücksichtigt bleibt, wurde zusätzlich über zwei Desorptionsexperimente eine zweite Bedeckungsgrad-Austrittsarbetsänderungs-Relation bestimmt (analog wie bei den Kohlenmonoxid-Messungen) : Es wurden nach einer Sättigungsbelegung mit Wasserstoff zwei Desorptionsexperimente mit gleicher Heizrate durchgeführt. Beim ersten Mal wurde die Änderung der Austrittsarbeit gegen die Temperatur aufgezeichnet (Abb. 44a); beim zweiten Mal wurde ein herkömmliches Thermodesorptionsspektrum (p_H gegen T) aufgenommen. Nun wurde zu verschiedenen Temperaturwerten aus der ersten Auftragung der Wert von $\Delta\varphi$ und aus der zweiten Auftragung der Bedeckungsgrad (erhältlich durch Integration von der Hochtemperaturseite aus bis zur entsprechenden Temperatur) entnommen und beide Werte gegeneinander aufgetragen (Abb. 44 c)



Änderung der Austrittsarbeit bei der Desorption in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und vom Bedeckungsgrad (c); Kurve (b) ist die erste Ableitung von Kurve (a)

Es fällt auf, daß sich die Austrittsarbeit bei der Desorption (Abb. 42) etwas anders als bei der Adsorption (Abb. 41) verhält: Das Maximum bei einem Bedeckungsgrad von 1,5 tritt nicht mehr auf. Die beiden Desorptionsspektren ($\Delta\varphi = f(T)$ und $p_{H_2} = f(T)$) sind sehr ähnlich. In beiden Fällen lassen sich die vier Zustände α , β_1 , β_2 und β_3 deutlich erkennen. Differenziert man die $\Delta\varphi$ -Kurve, so erhält man einen dem Thermodesorptionsspektrum völlig analogen Kurvenverlauf (Abb. 44 b); die Maxima und Minima stimmen gut überein. Wegen der Umkehr des Vorzeichens der Austrittsarbeit erscheinen in der differenzierten Kurve der α -, β_1 und der β_2 -Zustand als Minima.

Die resultierende Auftragung der Austrittsarbeit gegen den Bedeckungsgrad (Abb. 42 c) zeigt zwei fast lineare Bereiche. Bis zum Bedeckungsgrad 0,8 (β_3 -Zustand) steigt die Austrittsarbeit linear an, sie erreicht beim Bedeckungsgrad 1,1 ein Maximum und fällt dann ab, wobei der Abfall vom Bedeckungsgrad 1,3 bis zur Sättigung linear ist. Es läßt sich in dieser Auftragung kein Unterschied zwischen α , β_1 - und β_2 -Zustand beobachten.

Die Auftragung legt die Vermutung nahe, daß der Wasserstoff an zwei verschiedenen Plätzen auf der Oberfläche adsorbieren kann; ein Platz erhöht, der andere erniedrigt die Austrittsarbeit. In Analogie zur Nomenklatur in der Arbeit von Feulner und Menzel [51], die ein ähnliches Verhalten des Wasserstoffs auf der Ruthenium(0001)-Fläche beobachten, sollen diese beiden Plätze mit N und P bezeichnet werden (N = Erhöhung, P = Erniedrigung der Austrittsarbeit).

Der β_3 -Zustand wäre also mit der Besetzung der N-Plätze verbunden. Aus der Abb. 42 b erhält man aus der Steigung für den N-Zustand ein Dipolmoment von + 0,12 Debye pro adsorbiertem Atom Wasserstoff (negatives Ende des Dipols zeigt von der Oberfläche weg). Die Steigung ist fast über den gesamten Bedeckungsbereich konstant, was zeigt, daß kaum Depolarisation auftritt; die Dipolmomente der einzelnen adsorbierten Wasserstoffatome addieren sich einfach.

Nach Besetzung der N-Plätze im β_3 -Zustand werden dann im β_2 -, β_1 - und α -Zustand die P-Plätze besetzt. Es errechnet sich hier ein Dipolmoment von $-0,058$ Debye je Wasserstoffatom (positives Ende des Dipols zeigt von der Oberfläche weg).

Feulner und Menzel [51] deuten dieses Verhalten bei der Ruthenium(0001)-Oberfläche als Adsorption an zwei unterschiedlichen Plätzen auf der Fläche. Da die Austrittsarbeit eine sehr empfindliche Größe ist, die nicht nur vom Adsorptionsplatz, sondern auch von anderen Faktoren (z.B. Bindungslänge, Relaxation oder Rekonstruktion des Substrats) abhängt, muß eine Zuordnung des Adsorptionsplatzes allein durch $\Delta\varphi$ -Messungen mit Vorsicht betrachtet werden. So kommen Lindroos und Koautoren [86] zu dem Schluß, daß die Adsorption von Wasserstoff auf der Ruthenium(0001)-Fläche nur an einer Stelle stattfindet und daß die Umkehr der Austrittsarbeit durch eine Änderung der Bindungslänge zu erklären ist.

Bei der vorhergegangenen Diskussion ist im Auge zu behalten, daß sich das Gesagte auf die Desorption von Wasserstoff bezieht. Für die Adsorption kann man, da der Abschattungseffekt des Kelvinschwingers bei der H_2 -Adsorption eine geringere Rolle als bei der CO-Adsorption spielt, die Maxima und Minima der $\Delta\varphi$ -Kurve (Abb. 43) mit den Intensitätsmaxima der LEED-Überstrukturen korrelieren. Dem ersten Maximum ($+420$ meV) entspricht die $c(8 \times 2)$ -Struktur, dem Minimum die (1×2) -Struktur und dem zweiten Maximum die $c(2 \times 2)$ -Struktur. Der anschließende Abfall der Austrittsarbeit auf den Sättigungswert entspricht dem Verschwinden der $c(2 \times 2)$ - bzw. dem Erscheinen der (1×1) -Sättigungsstruktur.

Für den β_3 -Zustand wurden einige Isothermen aufgenommen (Abb. 45) und daraus isostere Adsorptionswärmen berechnet. Hier zeigt sich (Abb. 46) wie bei der Desorptionsenergie ein Abfall von 86 ± 10 kJ/mol bei $\Theta = 0,26$ auf 71 ± 9 kJ/mol bei $\Theta = 0,74$. Die Desorptionsenergie und die Adsorptionswärme stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, so daß auf eine nicht-aktivierte Adsorption geschlossen werden kann, wie dies im übrigen auch schon der Anfangshafteffizient von eins erwarten läßt.

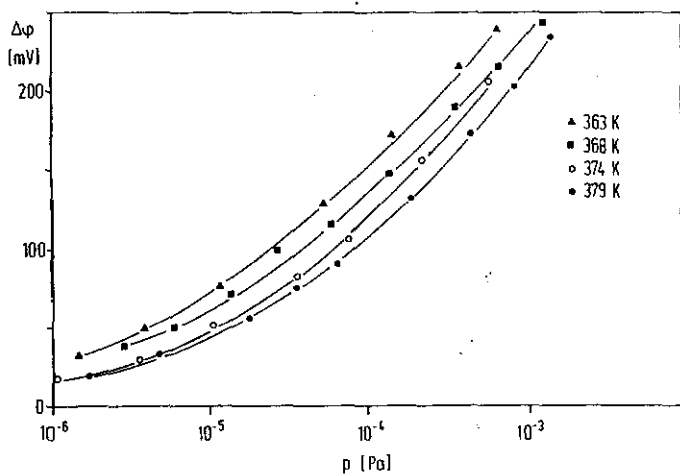


Abb. 45 : H_2 - Isothermen

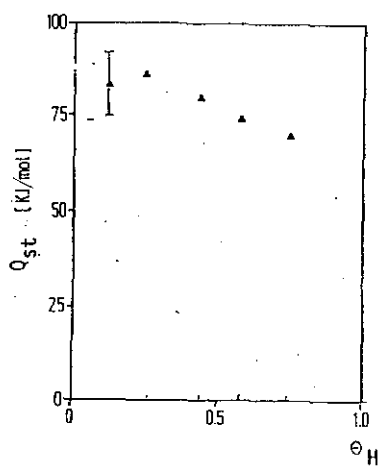


Abb. 46 : Isostere Adsorptionswärmen in Abhängigkeit vom Wasserstoff-Bedeckungsgrad

4.3.4. Elektronenenergieverlustspektroskopie

Es wurden Elektronenenergieverlustspektren von der Oberfläche bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden an Wasserstoff gemessen. Die Spektren wurden in zwei verschiedenen Streuebene aufgenommen: Einmal war die Streuebene entlang der $[1\bar{2}10]$ -Richtung, also parallel zu den Oberflächenatomreihen, gerichtet; das andere Mal war sie senkrecht dazu entlang der $[0001]$ -Richtung orientiert (Abb. 47). Neben Messungen in spekularer Richtung wurde auch in Winkeln zwischen 5° und 50° in nicht-spekularer Richtung gemessen, wobei die Änderung des Winkels durch Drehen der Probe geschah.

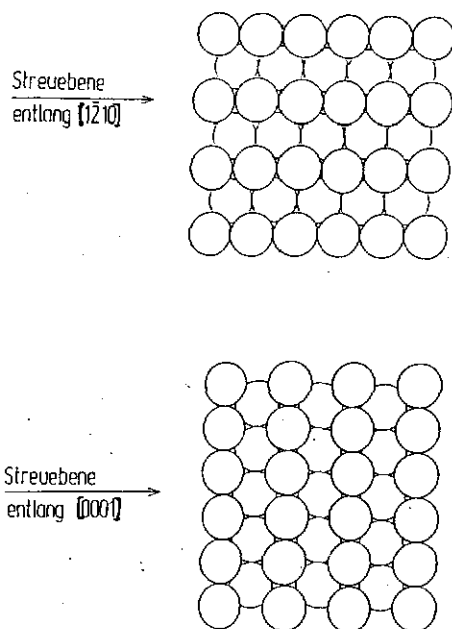


Abb. 47 : Die beiden Streuebene beim EELS-Experiment

Die Intensität der Verlustbanden von Wasserstoff ist generell sehr gering. Obwohl der primäre Strahl Zählraten bis zu 10^5 Hz ergab, war die Addition von mehreren Spektren für eine vernünftige Auswertung unerlässlich. Typischerweise wurden 50 bis 100 Spektren aufaddiert, wobei die Spektrenweite ca. 300 meV betrug.

Für die Verlustintensitäten ist die Primärenergie der Elektronen ein wichtiger Parameter. Mißt man die Intensität der elastisch gestreuten Elektronen als Funktion der Primärenergie, so ergibt sich ein Bild wie in Abb. 48. Deutlich ist eine Schwelle zu sehen, ab der die Intensität stark abnimmt. Unterhalb dieser Schwelle sind noch zwei Minima zu erkennen, die relativ scharfen Resonanzen entsprechen (logarithmische Intensitätsachse!). Die Schwellenenergie entspricht dem Herauswachsen des (01)-Reflexes. Bei kleineren Energien ist der einzig mögliche Reflex der (00)-Reflex, dessen Intensität gemessen wird. Die Resonanzen unterhalb dieser Energie entsprechen der Streuung der Elektronen in Oberflächenzustände.

Die Reflektivitätskurven ändern sich nicht wesentlich, wenn man die Oberfläche mit Wasserstoff belegt. Bei Primärenergien, welche den eben erwähnten Oberflächenresonanzen entsprechen, sind die Verlustbanden des Wasserstoffs erfahrungsgemäß besonders intensiv [33]. Wahrscheinlich beruht dies darauf, daß mit der Streuung in Oberflächenzustände die Verweildauer und damit die Wechselwirkungsdauer der Elektronen mit dem Adsorbat erhöht wird. Deshalb wurden die nachfolgenden Experimente ausschließlich in der Nähe von Primärenergien gemessen, die diesen Oberflächenzuständen entsprechen. Diese Energien sind natürlich von der Streurichtung und vom Einfallswinkel abhängig und wurden vor jedem Streuexperiment neu ermittelt.

Abb. 48 : Reflektivität der reinen (a) und der wasserstoffbedeckten (b) Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche als Funktion der Energie

Abb. 49 zeigt eine Spektrenserie entlang der [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung, alle Spektren wurden 20° weg von der spekularen Richtung aufgenommen. Bei Bedeckungsgraden kleiner als 1,0 beobachtet man nur zwei Verluste: Einen recht intensiven bei 106 meV und einen breiten und ziemlich schwachen Verlust bei etwa 145 meV. Die Lage der Verluste ändert sich nur wenig mit der Bedeckung.

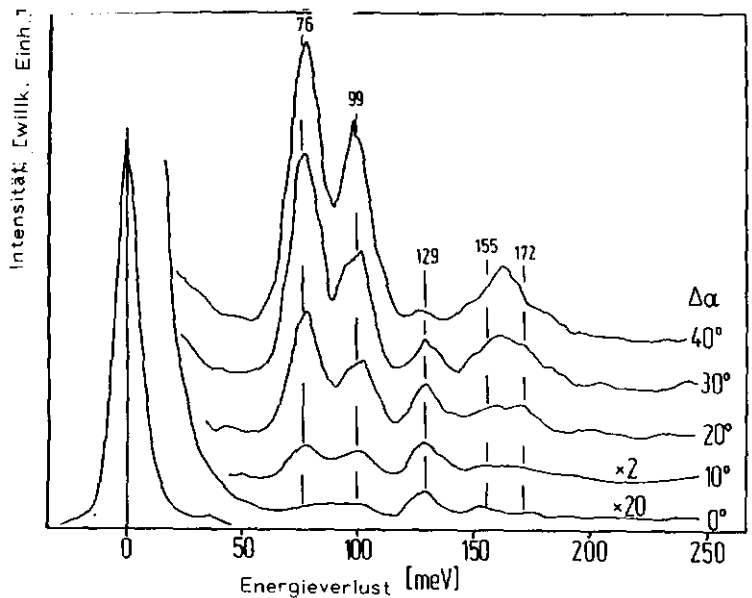
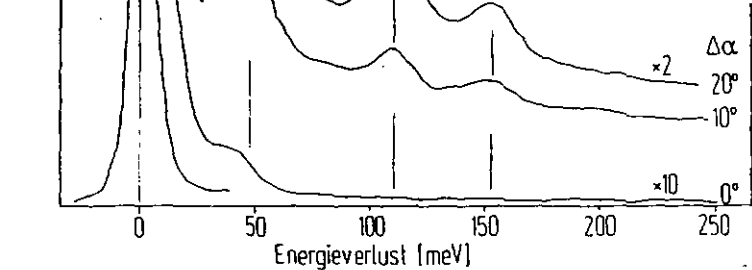
Abb. 49 : EEL-Spektren bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden; Streuebene parallel zur $[\bar{1}\bar{2}10]$ -Richtung

Wird der Bedeckungsgrad 1,0 überschritten, so erscheint zusätzlich eine sehr intensive Bande bei 40 meV. Diese Energie ist sehr gering für eine Wasserstoff-Schwingung. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dieser Verlust durch die Anregung eines Oberflächenphonons entsteht; in diesem Fall ist die Energie aber wiederum relativ hoch. Bis zum Bedeckungsgrad 1,5 ändert sich wenig in den Spektren. Eine Verschiebung der Energien der vorhandenen Verluste liegt praktisch innerhalb der Fehlergrenzen.

Oberhalb vom Bedeckungsgrad 1,5 verschwindet der Verlust bei 40 meV wieder. Neben den Verlusten bei 105 und 150 meV, die nur wenig ihre Lage ändern, erscheinen jetzt bis zur Sättigungsbelegung noch drei weitere Verluste bei 77, 130 und 165 meV. Damit scheint bei der Sättigung im Vergleich zu Bedeckungsgraden unter 1,5 eine weitere Wasserstoffspezies vorzuliegen.

Abb. 50 a und Abb. 50 b zeigen Verlustspektren von der (1x2)- bzw. der (1x1)-2H-Struktur in Abhängigkeit vom Analysatorwinkel. Es wird deutlich, daß praktisch alle Verluste sehr wenig dipolaktiv sind; lediglich die Banden bei 129 meV (Abb. 50 b) und 40 meV (Abb. 50 a) sind in den spekularen Spektren schwach zu erkennen.

Dreht man die Probe um 90° und mißt senkrecht zu den Reihen in [0001]-Richtung, so ergeben sich Spektren wie in Abb. 51. Die Primärenergie war hier geringer (ca. 3,9 eV) und entsprach wiederum den Oberflächenresonanzen. Was die Lage der Verlustpeaks angeht, sind die Spektren mit den in Abb. 47 gezeigten vergleichbar. Allerdings sind die Intensitätsverhältnisse oft sehr unterschiedlich. Am meisten fällt aber auf, daß bestimmte Verlustschwingungen nicht mehr nachgewiesen werden. So sieht man unterhalb des Bedeckungsgrades 1,0 nur noch einen einzigen Verlust bei 150 meV; die Schwingung bei 106 meV fehlt. Im Bedeckungsgradbereich zwischen 1,0 und 1,5 tritt wiederum die intensive Bande bei 40 meV auf. Bei der Sättigungsbelegung entfallen gegenüber dem Spektrum, welches in [1 $\bar{2}$ 10]-Richtung aufgenommen wurde, neben dem Verlust bei 100 meV auch der bei 77 meV.



(b)

Abb. 50 : EEL-Spektren der (1x2)-Struktur (a) und der (1x1)-2H-Struktur (b) bei unterschiedlichen Analysatorwinkeln ; Streuebene parallel zur $[12\bar{1}0]$ -Richtung

Abb. 51 : EEL-Spektren bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden; Streuebene parallel zur [0001]-Richtung, Nachweisrichtung 20° außerhalb spekulär

In Tabelle 2 sind noch einmal alle Verlustenergien zusammengefaßt, welche bei der Adsorption von Wasserstoff auf der Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche beobachtet werden.

Strahlebene	$\theta_H \leq 1$	$1 < \theta_H < 1,5$	$\theta_H = 2,0$
parallel zu $[1\bar{2}10]$	105	106	96
	142	148	152
		42	
			77
			130
			168
parallel zu $[0001]$	150	100	
		151	151
		41	
			131
			165

Tabelle 2 : Verlustenergien (in meV) bei der Adsorption von Wasserstoff auf einer Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche

Die EELS-Messungen wurden in geringem Umfang auch mit Deuterium durchgeführt. Abb. 51 zeigt einen Vergleich der Verlustspektren der Sättigungsstrukturen von Deuterium und Wasserstoff bei sonst gleichen Bedingungen. Im wesentlichen verschieben sich die Frequenzen der beobachteten Banden um den Faktor $1/\sqrt{2}$.

Interessant ist, daß die niederenergetische Bande im Bedeckungsgradbereich zwischen 1,0 und 1,5 als einzige keine Frequenzverschiebung zeigt, wenn Deuterium statt Wasserstoff adsorbiert ist. Auch dieses Verhalten wäre mit der Annahme einer Phononenanregung vereinbar.

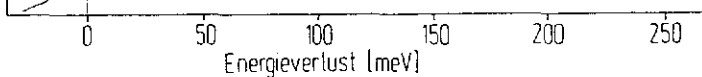


Abb. 52 : EEL-Spektren der (1x1)-2H (a) und der (1x1)-2D Phase ; Streuebene parallel zur $[1\bar{2}10]$ -Richtung, Nachweisrichtung 20° außerhalb spekulär

Die EELS-Messungen in beiden Streuebenen weisen darauf hin, daß unterhalb eines Wasserstoff-Bedeckungsgrades von 1,5 nur ein Adsorptionsplatz vorliegt. Erst bei der Sättigung kommt ein weiterer Platz dazu.

Mögliche Adsorptionsplätze sind in Abb. 53 dargestellt. Neben zwei linearen und zwei Brückenplätzen, die alle C_{2v} -Symmetrie haben, sind vor allem die beiden dreizähligen Adsorptionsplätze zu beachten, da Wasserstoff in allgemeinen einen Adsorptionsplatz hoher Koordination bevorzugt [25]. Es gibt auf der $(10\bar{1}0)$ -Oberfläche zwei unterschiedliche dreizählige Plätze, welche als fcc- und als hcp-artig bezeichnet werden, je nachdem, ob unterhalb des Platzes ein weiteres Rutheniumatom sitzt (hcp) oder nicht (fcc). Es gibt von diesen dreizähligen Plätzen im übrigen doppelt soviel wie Ruthenium-Oberflächenatome. Die drei Atome, welchen diese Plätze bilden, liegen nicht alle in der Oberfläche. So kann man streng genommen nur von "quasi-dreifach" koordinierten Adsorptionsplätzen sprechen. Der fcc-Platz liegt etwas tiefer in der Oberfläche als der hcp-Platz.

Koordination	Anzahl (N=Anzahl der Oberflächenatome)	Symmetrie
einfach (linear, 1. Lage)	N	C_{2v}
einfach (linear, 2. Lage)	N	C_{2v}
zweifach (Brücke, 1. Lage)	N	C_{2v}
zweifach (Brücke, 2. Lage)	N	C_{2v}
dreifach (hcp-artig)	N	C_s
dreifach (fcc-artig)	N	C_s

Abb. 53 : Mögliche Adsorptionsplätze auf einer $Ru(10\bar{1}0)$ -Fläche

Aufgrund von Überlegungen zu den LEED-Überstrukturen kann beim Bedeckungsgrad von 1,0 nur ein dreizähliger Platz für die Adsorption in Frage kommen. Dieser dreizählige Platz sollte, da er C_s -Symmetrie hat, in $(\bar{1}\bar{2}10)$ -Richtung drei Verluste und in (0001) -Richtung zwei Verluste erzeugen (Abb. 54). Allerdings beobachtet man nur zwei Verluste in $(\bar{1}\bar{2}10)$ -Richtung, welche der A' -Mode (145 meV) und der antisymmetrischen A'' -Mode (106 meV) entsprechen. Die antisymmetrische Mode fehlt erwartungsgemäß, wenn die Streuebene parallel zur Symmetrieebene liegt. Die symmetrische Mode ist wahrscheinlich die Valenzschwingung, da sie auch, allerdings sehr schwach, in spekularer Richtung zu sehen ist (vgl. Abb. 50 a).

Die zweite symmetrische A' -Mode ist in keiner Streurichtung zu sehen; vielleicht ist sie zu wenig intensiv oder wird von einer anderen Verlustbande überdeckt. Da der Verlust bei 145 meV relativ breit ist und außerdem in der (0001)-Streurichtung bei deutlich höherer Energie beobachtet wird, liegt die Vermutung nahe, daß die gesuchte Schwingung in diesem Energiebereich liegen könnte.

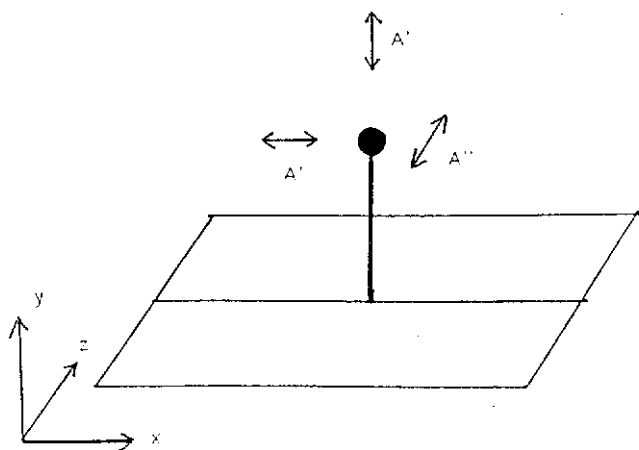


Abb. 54 : Schwingungsmoden eines H-Atoms auf einem Adsorptionsplatz mit C_s - Symmetrie

Die Schwingung bei 40 meV, welche in einem Bedeckungsgradbereich zwischen 1,0 und 1,5 auftritt und ihr Maximum bei $\theta = 1,2$ (also bei der maximalen Intensität der (1x2)-Struktur) hat, kann schlecht zugeordnet werden. Die Messungen mit Deuterium weisen darauf hin, daß es sich nicht um einen wasserstoffinduzierten Verlust handelt, denn dann müßte sich eine deutliche Frequenzverschiebung zeigen. Daher muß auf die Anregung einer Oberflächen-Gitterschwingung (Phonon) geschlossen werden. Falls die Schwingung einem Oberflächenphonon entspricht, so ist ihre Frequenz sehr hoch (zum Vergleich: Phononenenergien beim System Ni(110)/H : 8 ... 16 meV [136]). außerdem ist die Tatsache, daß ein Phonon nur in einem bestimmten Bedeckungsgradbereich auftritt, schwer zu verstehen.

Wird die Schwingung aber einer Wasserstoffmode zugeordnet (ungeachtet der Ergebnisse der Deuterium-Messungen), so ergibt sich das Problem, daß dies die einzige Schwingung einer neuen Wasserstoffspezies sein müßte, denn es treten zusammen mit ihr keine weiteren zusätzlichen Verluste auf. Außerdem liegt die Frequenz so tief, daß dafür allenfalls ein vierfach koordinierter Wasserstoff in Frage käme, was auf dieser Oberfläche nur durch eine ausgeprägte Rekonstruktion zu erreichen wäre.

Die zusätzlichen Verluste, welche bei der Sättigung erscheinen, können relativ leicht zugeordnet werden. Drei Verluste in der einen und zwei in der anderen Richtung lassen nur einen Adsorptionsplatz mit C_2 -Symmetrie zu, also einen quasi-dreizähligen Platz. Die Symmetrieebene dieses Platzes liegt parallel zu der des ersten dreizähligen Platzes. (Vgl. Arbeit von Ibach und Koautoren beim Ni(110), wo die Symmetrieebenen der beiden Adsorptionsplätze senkrecht zueinander stehen [6,135]). Die Schwingung, welche nur in einer Richtung gesehen wird (77 meV), entspricht der antisymmetrischen A''-Mode. Die beiden anderen (130 und 160 meV) entsprechen den symmetrischen A'-Moden. Die dipolaktivere von beiden Moden sollte der Valenzschwingung zuzuordnen sein. Hinsichtlich dieser Eigenschaft kann jedoch kein Unterschied zwischen den Moden festgestellt werden (beide sind in der [0001]-Streurichtung gleichermaßen wenig dipolaktiv). Da bei der basalen Fläche die höherenergetische Schwingung der Valenzschwingung zugeordnet wird [34], liegt es nahe, die Schwingung bei 165 meV mit der senkrechten Mode zu korrelieren. Damit ergibt sich folgendes Bild der Zuordnung (Tabelle 3).

Tabelle 3 : Zuordnung der Schwingungen von Wasserstoff auf einer Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche

4.3.5. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

In den UP-Spektren der Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche konnten nach Wasserstoffadsorption keine Zusatzemissionen festgestellt werden (Abb. 55). Die mit He(II)-Strahlung aufgenommenen Spektren zeigten überhaupt keinen Unterschied zu Spektren der reinen Fläche. Die He(I)-Spektren weisen geringe Änderungen im Bereich der d-Elektronen auf.

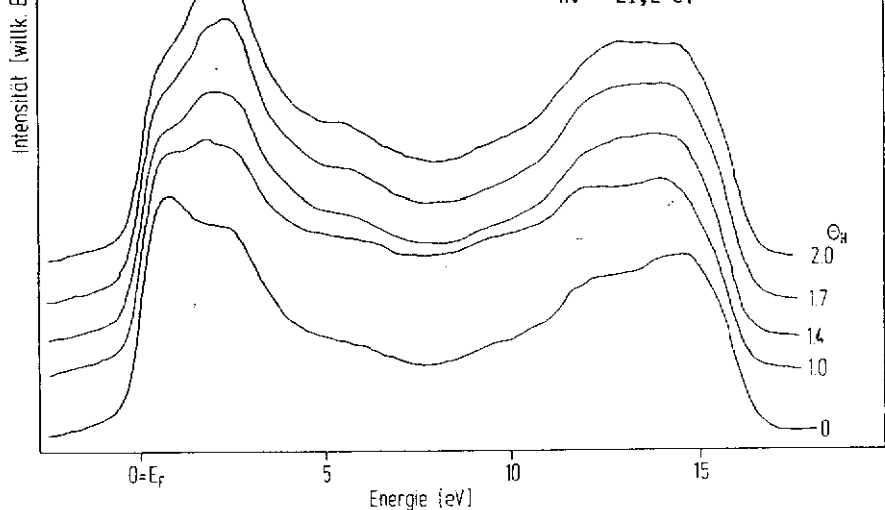


Abb. 55 : UP-Spektren einer $Ru(10\bar{1}0)$ -Fläche mit unterschiedlichem Wasserstoffbedeckungsgrad

Eine ausführlichere winkelaufgelöste UP-Untersuchung der (1×1) -Sättigungsstruktur mit Synchrotronstrahlung wurde vor kurzem von Schwarz und Koautoren durchgeführt [123]. Sie erhalten zwei deutliche Zusatzemissionen nach der Wasserstoffadsorption. Diese liegen zwischen 4,5 eV und 11 eV unterhalb der Fermienergie. Überraschenderweise zeigt nur die niederenergetischere der beiden Zusatzemissionen Dispersion.

Die Tatsache, daß zwei Zusatzemissionen gefunden werden, bedeutet, daß sich in der (1×1) -Elementarzelle zwei Wasserstoffatome befinden und damit der Sättigungsbedeckungsgrad 2,0 beträgt.

4.3.6. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse zur Wasserstoff-Adsorption

Die Adsorption von Wasserstoff auf einer Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche läßt sich in drei Abschnitte untergliedern, die im folgenden nacheinander zusammenfassend präsentiert werden sollen. Außerdem werden Strukturmodelle der geordneten Phasen aufgestellt.

a) Wasserstoffbedeckungsgrad kleiner als 1,0

Im Bedeckungsgradbereich unterhalb 1,0 wird im Thermodesorptionsspektrum nur der β_3 -Zustand aufgefüllt. Die vollständige Sättigung dieses Zustandes geht mit der maximalen Intensität der $c(8 \times 2)$ -Struktur einher. Im EEL-Spektrum zeigt sich, daß nur ein Adsorptionsplatz im gesamten Bedeckungsgradbereich besetzt wird. Dieser eine Platz muß quasi-dreifach koordiniert sein, denn nur damit ist der Aufbau einer $c(8 \times 2)$ Überstruktur mit einem Bedeckungsgrad von 1 zu erklären. Wie aus Abb. 51 deutlich wird, sind allein diese Plätze doppelt so häufig wie die Oberflächenatome vorhanden. Würde man z.B. einen Brückenplatz wählen, so könnte man beim Bedeckungsgrad 1 lediglich eine (1×1) -Struktur aufbauen; eine Alternative ist nicht möglich.

Abb. 56 zeigt ein Strukturmodell für diese LEED Phase. Der Radius der Wasserstoffatome wurde mit 0,5 Å angenommen. Die Atome sind in Doppelreihen in den Rillen der Oberfläche angeordnet, wobei nur jede zweite Rille besetzt ist. Diese lokale (1×2) -Struktur kann in zwei energetisch völlig äquivalenten Domänen vorliegen, die um einen halben Gittervektor der Überstruktur in $[0001]$ -Richtung gegeneinander verschoben sind. Damit erklärt sich die Aufspaltung der LEED-Reflexe zur $c(8 \times 2)$ -Struktur. Die Größe der Aufspaltung ist interessanterweise unabhängig vom Bedeckungsgrad und zeigt damit an, daß die mittlere Domänengröße in $[1\bar{2}10]$ -Richtung konstant bleibt (4 Rutheniumatomdurchmesser = 10,6 Å).

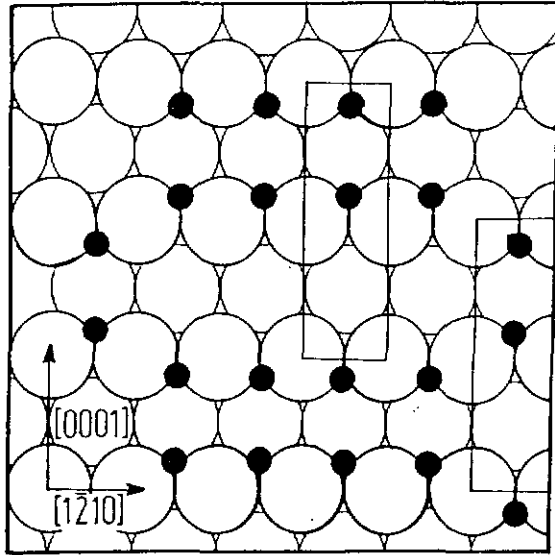


Abb. 56 : Strukturmodell der $c(8 \times 2)$ -Phase ; offene Kreise mit dicker bzw. dünner Umrandung repräsentieren Ruthenium-Oberflächenatome bzw. Atome der zweiten Lage; gefüllte Kreise repräsentieren adsorbierte Wasserstoff-Atome

Die Besetzung des dreizähligen Platzes ist mit einer Erhöhung der Austrittsarbeit verbunden, d.h. der Oberflächendipol zeigt mit seinem negativen Ende von der Oberfläche weg. Das Dipolmoment für ein adsorbiertes Wasserstoffatom errechnet sich nach der Helmholtz-Gleichung zu 0,12 D.

Die Frage nach der Art des quasi-dreizähligen Platzes läßt sich nicht eindeutig beantworten. Auf der Ru(0001)-Fläche werden, wie durch VLEED-Messungen gezeigt werden konnte [85,56], ausschließlich fcc-artige Plätze besetzt. Auch Rechnungen favorisieren für Ruthenium und die meisten anderen Übergangsmetalle eindeutig den fcc-artigen Platz [98]. Diese Ergebnisse können jedoch nicht unbedingt auf die "offenere" $(10\bar{1}0)$ -Fläche übertragen werden: hier ist zu berücksichtigen, daß der fcc-Platz deutlich tiefer in der Oberfläche liegt als der hcp-Platz.

Die EEL-Spektren zeigen, daß bis zu einem Bedeckungsgrad von 1,5 gleich-artige Adsorptionsplätze eingenommen werden, was die Besetzung von benachbarten dreizähligen Plätzen erfordert. Dies erscheint aber für fcc-artige Plätze aus sterischen Gründen (Abstand benachbarter fcc-Plätze : $0,6 \text{ \AA}$) sehr unwahrscheinlich. Daher kann für die Wasserstoffadsorption in diesem Bedeckungsgradbereich nur der hcp-artige dreizählige Platz in Betracht kommen.

Die Adsorption scheint bei Bedeckungsgraden $< 0,5$ zunächst ungeordnet zu erfolgen; die Adsorptionswärme beträgt in diesem Bereich 80 kJ/mol . Sie nimmt jedoch relativ stark ab, wenn die halbe Monolage erreicht ist, offensichtlich eine Folge der abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Adteilchen. Diese Wechselwirkungen sind auch dafür verantwortlich, daß erst jetzt die Ausbildung der ersten LEED-Phase beginnt. Der Haftkoeffizient wird durch die Erniedrigung der Adsorptionswärme nicht beeinflußt; er beträgt im gesamten Submonolagenbereich konstant 1,0.

b) Bedeckungsgrad zwischen 1,0 und 1,5

Wenn der Bedeckungsgrad 1 überschritten wird, zeigen sich am System $\text{Ru}(10\bar{1}0)/\text{H}$ sehr interessante Eigenheiten. Es scheinen zwei energetisch nicht sehr unterschiedliche Phasen zu existieren, welche einem Bedeckungsgrad von 1,5 entsprechen.

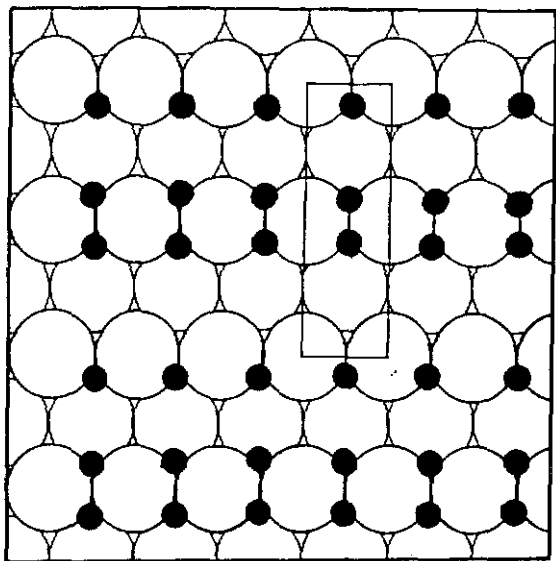
Bei Bedeckungsgraden wenig größer als 1,0 bildet sich zunächst eine (1×2) -Struktur, deren Reflexe deutlich intensiver als die der vorhergegangenen $c(8 \times 2)$ -Struktur sind. Im Thermodesorptionsspektrum verursacht diese Phase den β_2 -Zustand, der zunächst nur als Schulter zu sehen ist. Der Haftkoeffizient nimmt fast schlagartig auf einen Wert von nur noch 0,1 ab, bleibt aber dann innerhalb des gesamten Bedeckungsgradbereichs unterhalb 1,5 konstant.

Die (1x2)-Struktur hat ihre maximale LEED-Intensität bei einem Bedeckungsgrad von 1,2, was darauf hinweist, daß sich diese Struktur nicht vollständig ausbildet, sondern lediglich in (1x2)-Inseln höherem lokalen Bedeckungsgrad vorliegt. Es handelt sich wahrscheinlich um eine Struktur, die im voll ausgebildeten Zustand einem Bedeckungsgrad von 1,5 entspricht und deren Strukturmodell in Abb. 57 a dargestellt ist.

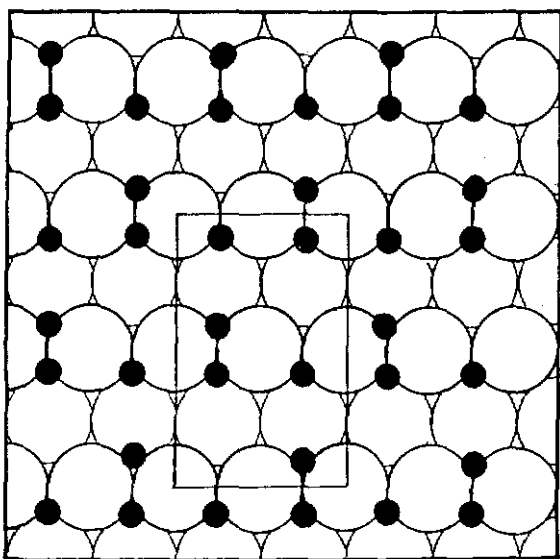
Eine (1x2) Struktur dieses Bedeckungsgrades wird relativ häufig bei diagonalen Flächen der 8. Nebengruppe gefunden, z. B. bei Ni(110) [77,128], Pd(110) [100] oder Co(10 $\bar{1}$ 0) [42]. In all den genannten Fällen ist die Oberfläche dabei rekonstruiert. Inwieweit dies bei der Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche auch der Fall ist, läßt sich nur schwer sagen. Die Überstrukturreflexe sind zwar nicht sehr intensiv (ca 5 % der Grundgitterintensität), die Struktur ist aber auch nicht vollständig ausgebildet. Einen Hinweis auf die Rekonstruktion könnte in der Verlustbande bei 40 meV in den EEL-Spektren zu sehen sein, die dann mit einem Oberflächenphonon zu identifizieren wäre.

Mit dem Erscheinen der (1x2)-Phase erniedrigt sich die Austrittsarbeit der Oberfläche; beim Bedeckungsgrad 1,2 zeigt sich ein flaches Minimum in der $\Delta\varphi$ - Θ -Kurve.

Die (1x2)-Struktur wird von einer c(2x2)-Struktur abgelöst, die ihr Intensitätsmaximum bei $\Theta_H = 1.5$ hat. In einem großen Bedeckungsgradbereich liegen beide Strukturen nebeneinander vor, ein Hinweis auf ihre ähnliche Energie. Die Reflexe dieser Struktur sind außergewöhnlich intensiv, ca 40 % der Grundgitterintensität. Dies und die Tatsache, daß die Struktur selbst bei Elektronenenergien von 300 eV noch zu sehen ist, läßt auf eine Rekonstruktion der Oberfläche in dieser Phase schließen. Da die Halbwertsbreiten der LEED-Überstrukturreflexe sowohl der (1x2)- als auch in der c(2x2)-Phase über den gesamten Bedeckungsgradbereich ihrer Existenz konstant sind, kann man folgern, daß die beiden Phasen als Inseln vergleichbarer Größe auf der Oberfläche vorliegen. Der Übergang von der (1x2)- zur c(2x2)-Phase geht demnach nicht kontinuierlich vor sich, sondern geschieht so, daß die Anzahl der c(2x2)-Inseln auf Kosten der (1x2)-Inseln wächst (Phasenübergang 1. Ordnung).



(a)



(b)

Abb. 57 : Strukturmodelle der (1×2) (a) und der $c(2 \times 2)$ -Phase (b)

Das Strukturmodell in Abb. 57 b läßt wiederum nur einen Adsorptionsplatz (hcp-artig) für alle Wasserstoffatome zu. Die Rekonstruktion (im Strukturmodell nicht gezeichnet) könnte ähnlich wie beim W/(100) gefunden [60], eine sog. "up-down"-Rekonstruktion sein, wo jedes zweite Oberflächenatom etwas aus der Oberfläche herausgehoben ist. Die Rekonstruktion bedingt auch eine Verringerung der Symmetrie der Oberfläche, unter anderem ist die Spiegelebene des Adsorptionsplatzes verschwunden, was dessen Symmetrie auf C_1 erniedrigt. Somit greifen nun die Auswahlregeln für Dipolstreuung nicht mehr, und alle Schwingungen können in allen Streurichtungen nachgewiesen werden. Der mittlere Abstand zwischen den Wasserstoffatomen ist in der $c(2 \times 2)$ -Struktur etwas größer als in der (1×2) -Struktur, was ein Grund für ihre etwas günstigere Energie sein könnte.

Die Austrittsarbeit steigt beim Ausbilden der $c(2 \times 2)$ -Struktur wieder leicht an und erreicht ein flaches Maximum bei $\Theta_H = 1.5$.

Die Adsorptionswärme (welche der gemessenen Desorptionsenergie entsprechen dürfte) liegt in dieser Struktur bei weniger als 40 kJ/mol, wobei die Fehlerbreite relativ groß ist.

Die $c(2 \times 2)$ -Struktur bildet sich zunehmend zurück, wenn der Bedeckungsgrad 1,5 überschritten wird. Da die Hintergrundintensität im LEED-Beugungsbild nicht zunimmt, ist die Ausbildung einer geordneten Überstruktur sehr wahrscheinlich. Das EEL-Spektrum zeigt nun zusätzliche Schwingungen, was auf die Benutzung eines weiteren unterscheidbaren Adsorptionsplatzes hindeutet; dieser muß wiederum C_2 -Symmetrie haben. Das Strukturmodell (Abb. 58) zeigt 2 Wasserstoffspezies auf hcp und fcc-artigen Plätzen der Oberfläche. Die Rekonstruktion ist nicht mehr vorhanden; der Verlustpeak bei 40 meV fehlt. Die Struktur ist mit der Sättigungsstruktur von Wasserstoff auf der Ruthenium(0001)-Fläche vergleichbar; auch dort sind die Oberflächenatome symmetrisch von drei Wasserstoffatomen umgeben.

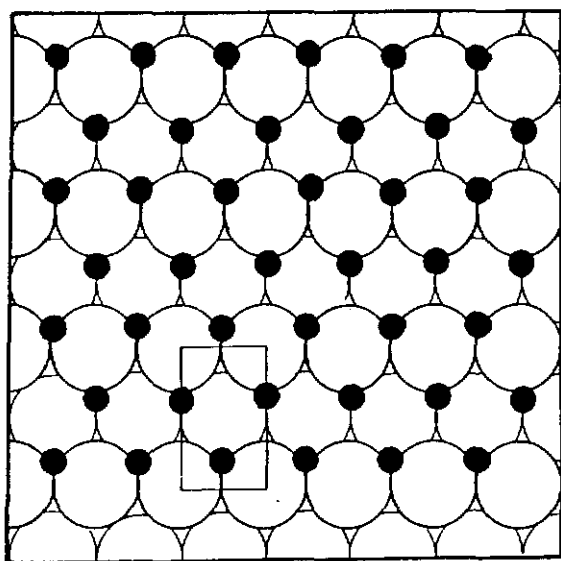


Abb. 58 : Strukturmodell der (1×1) -2H Phase

Die Austrittsarbeit nimmt im Bedeckungsgradbereich oberhalb 1,5 wieder langsam ab, bis sie bei der Sättigung einen Wert von 240 meV erreicht.

Die Austrittsleistungsänderung bei der Desorption entspricht nicht ganz der Umkehrung der Adsorption. Man kann während der Desorption lediglich zwei Bereiche unterscheiden, in denen die Austrittsarbeit linear mit der Bedeckung zu- oder abnimmt: Unterhalb $\Theta = 1,0$ besitzt das adsorbierte Wasserstoffatom ein Dipolmoment von 0,12 D; oberhalb $\Theta = 1,0$ beträgt das Dipolmoment - 0,058 D, d.h. die (1×2) - und $c(2 \times 2)$ -Phasen machen sich in der Desorption nicht durch ein Austrittsleistungsminimum bzw. maximum bemerkbar. Die Unterschiede zwischen Adsorption und Desorption sind verständlich; denn einerseits liegen bei der Desorption diese Phasen nur noch in einer ungeordneten Modifikation vor, deren $\Delta\varphi$ sich von der geordneten Struktur unterscheiden kann; andererseits kann auch das Gleichgewicht $c(2 \times 2) = (1 \times 2)$ verschoben bzw. in den der ungeordneten Phasen überhaupt nicht mehr vorhanden sein.

Auch die Breite der β_2 - und β_1 - Zustände im Thermodesorptionsspektrum läßt auf eine kompliziertere Desorptionskinetik schließen.

Fläche	Ru(10 $\bar{1}0$)	Co(10 $\bar{1}0$)	Ni(110)	Rh(110)	Pd(110)	Ir(110)	Pt(110)
						(1x2) _r	(1x2) _r
Gitterenergie [eV]	6,62	4,39	4,44	5,75	3,94	6,93	5,85
Oberflächen- atomdichte [10 ¹⁸ m ⁻²]	8,7	9,8	11,4	9,8	9,4	9,6	9,2
E _{des} [kJ/mol]	80	70	90	77	107	96	55
s ₀	1,0	1,0	0,9	0,98	0,94	0,96	0,46
Adsorptionsplatz	quasi-dreifach koordiniert						
Δφ _{max} [meV]	+ 420	+ 207	+ 510	+ 930	+360	+ 300	+ 170
Δφ bei der Sättigung (falls <> Δφ _{max})	+ 280	+ 150				- 140	- 500
θ _{max}	2,0	1,5	1,5	2,0	1,5	2,3	
Sättigungskonzentration [10 ¹⁹ H-Atome/m ²]	1,7	1,5	1,7	2,0	1,4	2,2	
LEED-Phasen θ = 0,33		(Str.)	(2x3)	(1x3)			
0,5		c(2x4)	c(2x4)	(1x2)			
(r : rekonstr.) 0,66			c(2x6)	(1x3)			
1,0	c(8x2)	(2x1)	(2x1)		(2x1)		(1x4) _r
(Str. : Streifen) 1,2	(1x2)						
1,5	c(2x2) _r	(1x2) _r	(1x2) _r	(1x2)	(1x2) _r		
2,0	(1x1)			(1x1)			
Literatur	diese Arbeit	[42,43]	[28,38] [46]	[29,39]	[11,19]	[20] [67,101]	[44]

Tabelle 4 : Zusammenstellung experimenteller Daten bei der Wasserstoff-Adsorption auf digonalen Flächen der Elemente der 8. Nebengruppe

Im folgenden sollen die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse am System Ru(10 $\bar{1}$ 0)/H diskutiert werden und in eine vergleichende Übersicht über die Wasserstoffadsorption auf Metallen der 8. Nebengruppe einge-
reicht werden (Tabelle 5).

Die Energetik der Wasserstoff-Adsorption

Wasserstoff adsorbiert auf Ru(10 $\bar{1}$ 0) wie auf praktisch allen Übergangsmetalloberflächen dissoziativ. Die beobachtete Adsorptionswärme entspricht der Differenz aus der Bildung von zwei Ruthenium-Wasserstoff-Bindungen und der Dissoziationsenergie eines Wasserstoffmoleküls (435 kJ/mol). Damit errechnet sich die Energie der Ruthenium-Wasserstoff-Bindung zu

$$E_{\text{Ru-H}} = 0,5 (E_{\text{diss}} + E_{\text{ad}}) = 0,5 (435 + 80) = 257 \text{ kJ/mol}$$

Diese Metall-Wasserstoff Bindungsenergie findet sich mit einer Schwankung von ca \pm 20 kJ/mol bei allen Übergangsmetalloberflächen, wobei die Art des Metalls und oft auch die genaue Fläche keinen großen Einfluß haben. So liegt der Wert für die Bindungsenergie von Wasserstoff auf der basalen Ruthenium-Fläche ebenfalls bei 256 kJ/mol [124]. (Eine andere Arbeit von Feulner und Menzel [51] kommt zu einem etwas höheren Wert von 276 kJ/mol). Dies liegt wahrscheinlich daran, daß das Wasserstoffatom unabhängig von der spezifischen Fläche einen hochkoordinierten Adsorptionsplatz besetzt und auch bei weniger "offenen" Flächen dank seiner geringen Größe ziemlich "tief" in die Oberfläche eindringen kann. Die Bindungsenergie von ca. 250 kJ/mol ist z.B. vergleichbar der Bindung im Chlor-Molekül (242 kJ/mol); jedoch ist zu bedenken, daß an der Bindung der Oberfläche zu einem Wasserstoffatom mehrere Oberflächenatome (meist drei) beteiligt sind und sich deshalb ein relativ großer Wert für die Gesamtbindungsenergie ergibt.

Die oben genannte Energiegleichung gibt gleichzeitig eine untere Grenze für die nicht-aktivierte Wasserstoff-Adsorption an: Liegt die Bindungsenergie Metall-Wasserstoff unter 217 kJ/mol, so ist keine positive Adsorptionswärme mehr zu erwarten, wenn man vom molekularen Wasserstoff ausgeht. Theoretisch wäre es aber denkbar, daß solch schwächer gebundene Wasserstoffatome stabil sein könnten, wenn eine genügend große Aktivierungsenergie die Bildung und Desorption von molekularem Wasserstoff verhindert.

Der Adsorptionsplatz des Wasserstoffs

Wasserstoff bevorzugt, wie wiederholt betont, im allgemeinen hochkoordinierte Adsorptionsplätze. Der bei der Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)- und auch der Ruthenium(0001)-Fläche [8,85] beobachtete dreizählige Adsorptionsplatz wird bei vielen anderen Flächen der 8. Nebengruppe gefunden (z.B. Fe(110) [16], Co(10 $\bar{1}$ 0) [43], Ni(110) [136], Rh(110) [84], Pd(110) [127], Pt(111) [7]). Daneben gibt es sogar noch Fälle einer vierfachen Koordination (Pd(100) [100] und Ni(100) [2]). Nur an Wolfram (110) und (100) wurde bisher auch zweifach koordinierter Wasserstoff gefunden [12,138]. Zur Aufklärung des Adsorptionsplatzes werden meist EELS-Messungen oder I-V-LEED-Kurven herangezogen.

Das 1s-Orbital des Wasserstoffatoms ist kugelsymmetrisch und kann deshalb eine Bindung aufbauen, ohne daß dazu eine spezielle Orientierung notwendig wäre (wie dies beim Kohlenmonoxid-Molekül der Fall ist). Deshalb bietet der höchst-koordinierte Platz einem Wasserstoffatom den größtmöglichen Gewinn an Bindungsenergie; das 1s Orbital kann mit den Orbitalen von möglichst vielen Metallatomen überlappen. Im Gegensatz dazu spielt die lokale Geometrie für die Bindung des Kohlenmonoxids eine wichtigere Rolle, und die Bindung kann sich auf eine geringere Zahl von Metallatomen konzentrieren (linear- oder brücken-gebundene Plätze). Dies führt häufig zu einem Adsorptionsplatz von höherer lokaler Symmetrie (C_{2v} , C_{3v} , C_{4v}).

Während bei der Bindungsenergie keine großen Unterschiede zwischen den Übergangsmetallen zu finden sind, treten die Unterschiede in den Anfangshaftkoeffizienten sehr deutlich zu Tage. Allgemein zeigt sich ein Trend, daß die "offenen" Flächen meist Anfangshaftkoeffizienten nahe eins besitzen (Co(10 $\bar{1}$ 0) [42], Ni(110) [108], Rh(110) [39], Ir(110) [68]) während die "glatteren" Flächen erheblich niedrigere Werte aufweisen (Ru(0001): 0,25 [124], Co(0001): 0,045 [171], Ir(111): 0,007 [44], Pt(111): 0,01 - 0,1 [111]). Dies bedeutet, daß bei den zuerst genannten Flächen die Adsorption nicht aktiviert ist, während bei den zuletzt genannten Flächen offenbar eine deutliche Aktivierungsbarriere der Adsorption im Spiel sein kann. Modellrechnungen für verschiedene Nickel-Flächen von Truong und Mitarbeitern [133] kommen zu dem Ergebnis, daß die Dissoziation von Wasserstoff nur auf der (110)-Fläche keine Aktivierungsenergie benötigt; auf der (111)- und der (100)-Fläche hingegen ergeben sich Aktivierungsbarrieren von 13,4 bzw. 11,7 kJ/mol. Diese Zahlen stimmen gut mit den von Robota und Mitarbeitern [120] experimentell bestimmten Aktivierungsenergien (Ni(110): 0 kJ/mol; Ni(111): 10 kJ/mol) überein.

Poelsema und Koautoren [111,112] fanden bei der Untersuchung einer Platin(111)-Fläche, daß der Haftkoeffizient sehr stark durch die Anwesenheit von kristallographischen Fehlern, wie Stufen oder Defekten, bestimmt wird. Auf einer Platin(111)-Fläche, die extrem wenig Fehler enthielt, fanden sie Werte für s_0 unter 0,0001. Offenbar kann die Dissoziation eines Wasserstoffmoleküls auf solchen dichtgepackten Flächen vorzugsweise an einer "rauen" Stelle der Oberfläche vor sich gehen. Die offenen Flächen ermöglichen deshalb durch ihre immanente Rauigkeit eine besonders leichte Dissoziation. Ihre Bestätigung findet diese Hypothese durch Adsorptionsmessungen mit Wasserstoff-Molekularstrahlen von Rendulic [117].

Das Phänomen der Rekonstruktion des Substrats tritt besonders bei der Wasserstoffadsorption auf "offenen" Flächen auf. Der adsorbierte Wasserstoff verändert die elektronische oder geometrische Situation der Oberflächenatome so stark, daß diese aus ihrer ursprünglichen Lage ausgelenkt werden und neue Gleichgewichtsplätze einnehmen. Dies kann senkrecht zu der Oberfläche ("Relaxation") oder auch in seitliche Richtung ("Rekonstruktion") geschehen. Man unterscheidet im letzteren Fall zwischen einer displaziven Rekonstruktion, bei der die Bindungslängen nur wenig geändert werden (z.B. eine "pairing row"-Rekonstruktion, bei der benachbarte Oberflächenatomreihen abwechselnd einen größeren und einen kleineren Abstand als im unrekonstruierten Fall haben) und einer Rekonstruktion, welche einen Massentransport einschließt (z.B. eine "missing row"-Rekonstruktion, bei der jede zweite Oberflächenatomreihe fehlt und die Oberfläche quasi aus Mikrofacetten von dichter gepackten Flächen besteht).

Eine genaue Bestimmung der Position der Substratome (und auch der Adsorbatome) kann z.B. durch den Vergleich von gemessenen mit theoretisch berechneten LEED I-V-Kurven erfolgen [97]. Je mehr derartige Untersuchungen gemacht wurden, desto klarer wurde, daß Relaxations- und Rekonstruktionsprozesse bei Wasserstoffadsorption eher die Regel als die Ausnahme sind. Das relativ kleine Wasserstoffatom kann sehr tief in die Oberfläche eindringen und so die elektronische und geometrische Struktur des Substrats erheblich stärker beeinflussen als andere Adsorbate (z.B. Kohlenmonoxid) [23].

Viele Oberflächen sind schon in unbelegtem Zustand deutlich relaxiert oder rekonstruiert, d.h. die Lage der obersten Atomschichten weicht vom Volumenwert mehr oder weniger deutlich ab. Für die Ruthenium($10\bar{1}0$)-Fläche liegt eine derartige Messung noch nicht vor; die geometrisch vergleichbare ($10\bar{1}0$)-Fläche des Rheniums zeigt allerdings eine sehr starke Relaxation (Abstand 1.-2. Lage 17 % kleiner als im Volumen!). Dies könnte ähnlich drastische Effekte auch für die Ruthenium-

fläche vermuten lassen. Die Adsorption von Wasserstoff auf einer reinen relaxierten Oberfläche führt dann häufig zu einem mehr oder weniger starken Abbau dieser Relaxation.

Daneben kann aber auch eine Relaxation oder Rekonstruktion durch Wasserstoff erst induziert werden. So wurde eine ganze Reihe von rekonstruierten Wasserstoff-Phasen gefunden, die vor allem bei hohen Bedeckungsgraden auftreten, z.B. bei Ni(110), Co(10 $\bar{1}$ 0) und Pd(110) (1x2)-Rekonstruktionen bei einem Bedeckungsgrad von 1,5 [23]. Die Rekonstruktion des Substrats macht sich in besonders intensiven LEED-Überstruktur-Reflexen bemerkbar. Zudem sind die I-V-Kurven der Grundgitter-Reflexe deutlich beeinflusst.

Bei der hier untersuchten Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche ist die c(2x2)Struktur mit großer Wahrscheinlichkeit rekonstruiert, wobei eine "up-down"-Rekonstruktion ähnlich wie beim W(100) angenommen werden kann. Genauere Ergebnisse, auch über die Größe der Auslenkung der Substratatome, kann jedoch nur eine I-V-LEED-Kurvenanalyse liefern.

Es ist bemerkenswert, daß bei der Wasserstoffadsorption auf der Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche die Intensität der Grundgitterreflexe stark vom Wasserstoff-Bedeckungsgrad abhängt, d.h. daß z.B. die Lage eines Bragg-Minimums sich bis zu 10 eV verschiebt, wenn man den Bedeckungsgrad von 0 auf 2 erhöht. Dabei können visuell keine zusätzlichen Minima oder Maxima in den I-V-Kurven festgestellt werden. Dieses Verhalten kann mit einer kontinuierlichen Relaxation oder wahrscheinlicher mit einer kontinuierlichen Aufhebung der Relaxation erklärt werden. Die Position der Substrat-Atome ist demnach auch schon bei relativ kleinen Bedeckungsgraden von adsorbiertem Wasserstoff beeinflusst.

An einigen Metalloberflächen wurden Rekonstruktionen auch schon bei kleinen Wasserstoffbedeckungen gefunden (Ni(110)-"Streifen-Phase" [129]). Im Gegensatz zu den bei recht großen Wasserstoff-Konzentrationen gefundenen "lokalen Rekonstruktionen" werden diese Erscheinungen als "weitreichende" Rekonstruktionen bezeichnet. Die Wirkung des Wasserstoffatoms geht hier offenbar deutlich über seinen unmittelbaren Adsorptionsplatz hinaus.

Zahlreiche Wasserstoffüberstrukturen ohne Rekonstruktion lassen sich allein über laterale Wechselwirkungen zwischen benachbarten H-Atomen deuten. Die H-H-Wechselwirkung ist bei hohen Bedeckungsgraden immer abstoßend, was sich in einer deutlichen Verringerung der Adsorptionswärme auf praktisch allen Übergangsmetallen zeigt, sobald der Bedeckungsgrad 0,5 überschritten wird.

Generell kann man die Wechselwirkung der adsorbierten Wasserstoffatome nicht als immer nur abstoßend oder immer nur anziehend charakterisieren. Sicherlich werden bei höheren Bedeckungsgraden die abstoßenden Kräfte immer mehr überwiegen, jedoch ist insbesondere bei kleinen Bedeckungsgraden oftmals das gleichzeitige Auftreten von anziehenden Wechselwirkungen auf den nächsten Nachbarn bei gleichzeitiger abstoßender Wechselwirkung auf den übernächsten Nachbarn festzustellen. Diese Wechselwirkungen über relativ große Entfernungen werden als "indirekte" Wechselwirkungen bezeichnet. Das Wasserstoffatom erzeugt so starke Störungen in den Elektronenbändern des Metalls, daß diese "durch das Metall" weitergeleitet auch auf entferntere Plätze Auswirkungen haben können. Theoretische Arbeiten [17] kommen zu dem Schluß, daß bei einem H-H-Abstand von $6 - 7 \text{ \AA}$ diese indirekten Wechselwirkungen immerhin noch bis zu 5 kJ/mol betragen können.

Betrachtet man die LEED-Überstrukturen von Wasserstoff bei kleinen Bedeckungsgraden auf verschiedenen Übergangsmetallen, so lassen sich relativ wenig völlig gleichartige Strukturen finden. Interessant ist aber, daß bei diesen Strukturen der Wasserstoff immer sehr inhomogen verteilt vorliegt, was durch das Vorliegen von anziehenden oder abstoßenden Kräften allein nicht zu erklären ist. So erscheinen auf Ni(110) und Rh(110) bereits bei einem Bedeckungsgrad von 0,33 Überstrukturen, bei denen der Wasserstoff in linearen (Rh) bzw. Zick-zack-Ketten (Ni) entlang der Oberflächenatomreihen angeordnet ist, welche einen Abstand von 3 Gittervektoren senkrecht zu den Oberflächenatomreihen haben. Auch bei den anderen Strukturen auf diesen Oberflächen macht sich eine anisotrope Verteilung bemerkbar. Immer findet man in einer Richtung meist dicht gepackte Einzel- oder Doppelreihen, während in

der dazu senkrechten Richtung der Abstand sehr viel größer ist. Beispiele dafür sind die dem Bedeckungsgrad von 0,5 entsprechenden $c(2 \times 4)$ Strukturen beim $\text{Co}(10\bar{1}0)$ [42] und $\text{Ni}(110)$ [108] sowie die (1×2) -Struktur beim $\text{Rh}(110)$ [39].

Beim hier untersuchten $\text{Ru}(10\bar{1}0)/\text{H}$ System werden unterhalb einer Monolage keine Überstrukturen beobachtet, ein Zeichen dafür, daß die Oberfläche etwas "glatter" ist als die zum Vergleich herangezogenen $\text{fcc}(110)$ -Flächen, was die Bildung einer geordneten Wasserstoffphase offensichtlich erschwert.

Die bei $\Theta_{\text{H}} = 1,0$ beobachtete $c(8 \times 2)$ Struktur zeigt eine deutliche Anisotropie. Interessanterweise wird bei keiner Fläche beim Bedeckungsgrad 1 eine (1×1) Überstruktur gefunden. Die isotrope Verteilung entspricht keinem Zustand der niedrigsten Energie. $\text{Co}(10\bar{1}0)$, $\text{Ni}(110)$ sowie $\text{Pd}(110)$ bilden bei diesem Bedeckungsgrad (2×1) - 2H Strukturen aus.

Wenn der Bedeckungsgrad den Wert 1 überschreitet, führt dies bei den eben genannten drei Flächen zur Rekonstruktion. Es entsteht in allen Fällen eine (1×2) -Struktur, deren Bedeckungsgrad 1,5 entspricht. Dies bedeutet die Sättigung an Wasserstoff.

Die Tatsache, daß gerade bei den genannten Flächen Rekonstruktion eintritt, kann mit der im Vergleich zum Rest der 8. Nebengruppenelemente geringeren Gitterenergie erklärt werden. Christmann [23] gibt als Schwellenwert für die Rekonstruktion 482 kJ/mol (5 eV/Atom) an. $\text{Rh}(110)$ zeigt erwartungsgemäß keine Rekonstruktion, da seine Gitterenergie bei 555 kJ/mol liegt. Auch für das Ruthenium (Gitterenergie 638 kJ/mol) wäre nach dieser Regel keine Rekonstruktion zu erwarten, jedoch kommt hier noch dazu, daß die $(10\bar{1}0)$ Fläche eines hcp Gitters doch deutlich "flacher" als eine $(110)\text{fcc}$ -Fläche ist und damit schon im nicht-rekonstruierten Zustand eine verhältnismäßig geringe Oberflächenenergie besitzt, die durch eine Rekonstruktion kaum zu verkleinern wäre. Dies gilt im besonderen Maße natürlich für die dichtest gepackten Flächen (hcp (0001) und $\text{fcc}(111)$), bei denen in keinem Fall eine Rekonstruktion beobachtet werden konnte.

Eine Besonderheit tritt bei den schweren Platinmetallen auf, die schon im reinen Zustand rekonstruiert vorliegen (Ir(110)-(1x2) und Pt(110)-(1x2)). Die Gitterenergie dieser Metalle ist mit 669 kJ/mol und 567 kJ/mol so hoch, daß die Oberfläche schon in unbelegtem Zustand ihre Energie durch Rekonstruktion minimalisiert. Die Rekonstruktion wird durch Wasserstoffadsorption nicht aufgehoben; bei der Pt(110)-Fläche verstärkt adsorbierter Wasserstoff sogar die ursprünglich vorhandene Rekonstruktion, wie neueste Arbeiten von Rieder und Conrad [118] zeigen. Weitere Wasserstoff-induzierte Überstrukturen konnten bis auf eine Ausnahme [118] auf den erwähnten Flächen nicht gefunden werden. Interessant wäre ein Vergleich mit der Os(10 $\bar{1}$ 0) Fläche (Gitterenergie 772 kJ/mol); jedoch liegen zu dieser Fläche keine experimentellen Daten vor.

Eine Relaxation bzw. Aufhebung der Relaxation durch Wasserstoff ist jedoch für alle Flächen wahrscheinlich. Eine unbelegte Fläche mit freien Valenzen hat eine etwas andere energetisch günstigste Gleichgewichtslage der obersten Atomschichten als eine mit Wasserstoff belegte Fläche, deren Valenzen abgesättigt sind und die im gewissen Maße der elektronischen Struktur im Volumen eines Kristalls ähnlicher sein kann. Erreicht der Wasserstoffbedeckungsgrad höhere Werte und rekonstruiert die Fläche nicht, so überwiegen die abstoßenden Kräfte zwischen den H-Atomen, und es wird eine möglichst gleichmäßige Verteilung der adsorbierten Teilchen angestrebt. Deutlich sichtbar ist dies bei den Sättigungsstrukturen von Ru(10 $\bar{1}$ 0) und Rh(110) [39]. In beiden Fällen beobachtet man eine (1x1)-2H Phase. Auch auf Flächen anderer Symmetrie ist dieses Verhalten zu erkennen. Die dicht gepackten Flächen Ru(0001) [85] und Pt(111) [9] zeigen ebenfalls eine (1x1)-Struktur bei Sättigung; Pd (111) [49,50] und Ni(111) [27] zeigen Sättigungsstrukturen, die hexagonale Symmetrie besitzen ($c(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ bzw. $c(2 \times 2)$). In der ersten Struktur bildet der Wasserstoff eine Art "hexagonal dichteste Packung". Die $c(2 \times 2)$ Struktur beim Ru(10 $\bar{1}$ 0) kann ebenfalls als eine Art verzerrte hexagonale Struktur aufgefaßt werden. Sie besteht aus einer wabenförmigen Grundstruktur analog der $c(2 \times 2)$ -Phase beim

Ni(111); die "Waben" sind mit einem zusätzlichen Wasserstoffatom gefüllt, welches allerdings nicht genau in der Mitte sitzt. Die deutliche Relaxation bzw. Rekonstruktion bei dieser Struktur könnte mit der Position des "zusätzlichen" H-Atoms zusammenhängen.

Austrittsarbeitsänderung während der H-Adsorption

Die Austrittsarbeitsänderung bei der Wasserstoffadsorption zeigt bei den Metallen der 8. Nebengruppe keinen ganz einheitlichen Verlauf. In den meisten Fällen (Ausnahme Pt(111) [30]) steigt $\Delta\varphi$ zunächst an, d.h. der adsorbierte Wasserstoff besitzt ein Dipolmoment mit dem negativen Ende von der Oberfläche wegzeigend. Dieses Verhalten ist sehr verständlich, denn aufgrund der höheren Elektronegativität des Wasserstoffs (2,2) im Vergleich zu den Übergangsmetallen (1,4 ... 1,6) wird etwas Elektronendichte ($\sim 1/10$ Elementarladung) auf das adsorbierte Atom übergehen.

Die maximale Austrittsarbeitsänderung ist je nach Metall und Fläche recht unterschiedlich. Sie ist auf den "glatten" Flächen meist etwas niedriger als bei den "offeneren" Flächen. Werte zwischen 65 meV (Fe(100) [16]) und 930 meV (Rh(110) [39]) wurden gefunden. Bei einigen Oberflächen erfolgt ab einer bestimmten Bedeckung wieder eine Abnahme der Austrittsarbeit (Ir(110) [141], Pt(110) [44], Ni(111) [27], Ru(0001) [51], Co(10 $\bar{1}$ 0) [42]). Das Auftreten eines zweiten Maximums wie beim Ru(10 $\bar{1}$ 0) wird allerdings bei keinem anderen Metall gefunden.

Die Interpretation des $\Delta\varphi$ - θ Verlaufs ist schwierig, da die Austrittsarbeit von mehreren Faktoren abhängt. Neben dem Oberflächendipolmoment, welches durch eine Übertragung von Ladung vom Metall auf das adsorbierte Teilchen vergrößert wird, spielt auch die Relaxation und Rekonstruktion des Substrats eine Rolle. Es ist z.B. nicht zu erwarten, daß eine negative Steigung in der $\Delta\varphi$ - θ -Kurve einer teilweise positiv polarisierten Wasserstoffspezies entspricht, so daß in solchen Fällen (welche meist bei hohen Bedeckungsgraden auftreten) der Einfluß des Substrats entscheidend sein dürfte.

In den vergangenen Jahren wurde wiederholt über eine sogenannte "sub-surface" Wasserstoff-Spezies berichtet, d.h. H-Atome können in oberflächen-nahe Bereiche des Volumens eindringen und dort sorbieren. Für Palladium ist dies schon länger bekannt [1].

Als Zwischenstufe zwischen auf der Oberfläche adsorbiertem und im Volumen gelöstem Wasserstoff fanden Behm und Mitarbeiter [11] z.B. auf der Pd(110)-Fläche eine Wasserstoff-Spezies, welche sich dicht unterhalb der Oberfläche befindet und deshalb als sog. "subsurface"-Wasserstoff bezeichnet wurde. Diese Zwischen-Spezies kann mit einigen Untersuchungsmethoden, die stark oberflächenspezifisch sind, nicht mehr nachgewiesen werden, während für andere, etwas tiefer wirkende Methoden, die Spezies weiterhin detektierbar bleibt [59].

Einen derartigen "subsurface" Wasserstoff wurde in der Literatur auch für das System Ru(0001)/H diskutiert. Hofmann und Menzel [62] berichten, daß eine Wasserstoffschicht, welche auf der basalen Fläche auf 250 ... 300 K erwärmt wird, in den Photoelektronenspektren keine Zusatzemissionen mehr hervorruft, während ein anschließendes Thermodesorptionsexperiment beweist, daß noch 0,5 ML Wasserstoff von der Oberfläche desorbieren können. Dies wird mit der Diffusion des Wasserstoffs von Oberflächen- auf "subsurface" Plätze erklärt. Eine Reihe von nachfolgenden Arbeiten (EELS [34] und VLEED [52]) kommen jedoch zu Ergebnissen, die gegen diese Hypothese sprechen.

Was die hier untersuchte Ru(10 $\bar{1}$ 0) Fläche angeht, so konnte mit keiner der verwendeten Methoden ein Hinweis auf "subsurface" Wasserstoff gewonnen werden, dessen Anwesenheit auf einer "offeneren" Fläche eigentlich wahrscheinlicher erscheint als auf der relativ "glatten" (0001)-Fläche.

Die Beweglichkeit des Wasserstoffs auf dem Substrat wird durch die Diffusionsenergie und den präexponentiellen Faktor der Diffusion quantitativ beschrieben. Messungen dieser Größen konnten am vorliegenden System nicht durchgeführt werden, wobei die Richtungsabhängigkeit dieser Größen sicherlich von großen Interesse wäre (Diffusion bevorzugt parallel zu den Oberflächenreihen?). Die Ergebnisse der laser-induzierten Thermodesorptions-Untersuchungen von Mak und Mitautoren [88,89] über Wasserstoffdiffusion auf der basalen Rutheniumfläche sind jedoch in erster Näherung auch für die hier untersuchte Fläche als Anhaltspunkt anzusehen. Die Autoren erhalten eine Aktivierungsenergie der Diffusion von 17 kJ/mol bei einem Faktor von $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, welche sich in gute Übereinstimmung mit Vorhersagen der Theorie des Übergangszustands bringen läßt, wenn man Diffusion von einem dreizähligen Platz zum nächsten über einen zweizähligen Platz annimmt. Interessanterweise hängen die Diffusionsparameter bei der Wasserstoffdiffusion - ganz im Gegensatz zur CO-Diffusion (S. 74 ff.) - nicht vom Bedeckungsgrad ab, d.h. abstoßende Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen (die z.B. die Diffusion von CO erleichtern) machen sich hier nicht bemerkbar. Die Autoren kommen dann zu dem Schluß, daß die bedeckungsgradabhängigen Erscheinungen auf der Ru(0001)-Fläche (z.B. die beiden Thermodesorptions-Zustände) nicht auf laterale Wechselwirkungen, sondern auf unterschiedliche Adsorptionsplätze zurückzuführen sind.

Die Diffusionsbarriere ist für ein Wasserstoffatom offensichtlich deutlich kleiner als für ein CO-Molekül, was darauf hinweist, daß durch die Kugelsymmetrie des Wasserstoff-Orbitals das Atom bei der Diffusion immer noch eine relativ gute Überlappung mit Orbitalen der Oberfläche erhalten kann und damit eine relativ starke Bindung bestehen bleibt. (Vgl. die Situation beim CO). Damit liegt auch bei den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Adsorptionstemperaturen von um 100 K das Adsorbat noch in einem mobilen Zustand vor. Unterstützt wird diese

Aussage durch eine Berechnung von Christmann [24], der für die mittlere Verweildauer τ eines Wasserstoffatoms auf einem Adsorptionsplatz bei 100 K und einer Diffusionsenergie von 16 kJ/mol einen Wert von nur 20 μ sec erhält.

Mate und Somorjai [90] nennen für bei der Adsorption von Wasserstoff auf einer Rh(111)-Flächen keinen definierten Adsorptionsplatz, sondern sehen den Wasserstoff als strukturlosen "Nebel" an. In ihrem Modell überlappen sich die Potentialkurven der einzelnen adsorbierten Atome und bilden Energiebänder, in denen der Wasserstoff über die gesamte Oberfläche delokalisiert ist. Die Verlustenergien in den EEL-Spektren werden als Anregungen in diese Energiebänder gedeutet.

Kinetik der Wasserstoffadsorption und -desorption

Wasserstoff adsorbiert auf praktisch allen Übergangsmetallen dissoziativ. Beim Thermodesorptionsexperiment findet man sehr häufig eine Kinetik 2. Ordnung für nicht allzu große Bedeckungsgrade. Dies bedeutet, daß bei der Desorption die Rekombination zweier Wasserstoffatome geschwindigkeitsbestimmend ist. Beim hier untersuchten Ru(10 $\bar{1}$ 0)/H-System zeigt der β_3 -Zustand ($\Theta = 0 \dots 1$) in den TD-Spektren deutlich eine derartige Kinetik (Verschiebung des Peakmaximums zu niedrigeren Temperaturen bei höherer Bedeckung). Die Kinetik des β_2 - und β_1 -Zustand läßt sich nicht eindeutig bestimmen, da beide Zustände oft nur schlecht aufgelöst sind. Dagegen ist das scharfe Peakmaximum des α -Zustandes nicht vom Bedeckungsgrad abhängig und deutet so auf eine Kinetik erster Ordnung hin. Bei höheren Bedeckungsgraden ändert sich offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Desorption. Erklärt wird dies durch die Annahme, daß bei einem hohen Wasserstoffbedeckungsgrad nicht mehr die Rekombination von zwei Wasserstoffatomen, sondern die Anzahl der Desorptionsplätze (z.B. das Ende von Wasserstoff-Zick-Zack-Ketten auf der Oberfläche) geschwindigkeitsbestimmend wird.

Auch andere Systeme, wie Ni(110)/H [28] und Rh(110)/H [39], zeigen eine solche Kinetik bei hohen Wasserstoffbedeckungen (α -Zustände), wobei die Situation beim Ni(110)/H-System sicherlich durch die dort bei hohen Bedeckungsgraden stattfindende Rekonstruktion zusätzlich beeinflusst wird. Auf dichtgepackten Flächen (z.B. Ru(0001) [51], Pt(111) [30]) findet sich eine derartige Kinetik (α -Zustände) bei vergleichbarem Bedeckungsgraden nicht, was die oben gegebene Erklärung unterstützt. Die Wasserstoffadsorption auf Ru(10 $\bar{1}$ 0) erfolgt, wie der Haftkoeffizientenverlauf deutlich macht, über einen Vorläuferzustand. Eine direkter Nachweis des "precursors" konnte nicht erbracht werden; man kann jedoch annehmen, daß es sich dabei um molekularen Wasserstoff handelt. Bis zu einem Bedeckungsgrad von 1,0 reicht die Lebensdauer des Vorläuferzustands aus, um jedem auf die Oberfläche treffendem Molekül eine Dissoziation und Adsorption zu ermöglichen (Haftkoeffizient 1).

Interessant ist das schlagartige Absinken des Haftkoeffizienten auf 0,1, wenn der Bedeckungsgrad θ überschritten wird. Vielleicht hängt es mit der Tatsache zusammen, daß ab diesem Bedeckungsgrad keine benachbarten dreifach-kooordinierten fcc-Plätze mehr zur Verfügung stehen und die Dissoziation nun an anderen, ungünstigeren Stellen stattfinden muß. Da der Haftkoeffizient jedoch auch im Bereich von $\theta = 1,0 \dots 1,5$ konstant bleibt, ist die Anwesenheit eines Vorläuferzustandes weiterhin gegeben. Erst mit Überschreiten des Bedeckungsgrades 1,5 sinkt der Haftkoeffizient mit abnehmender Anzahl der Adsorptionsplätze immer mehr ab. Nach der Theorie des Übergangszustands errechnet sich der Frequenzfaktor bei einer rekombinativen Desorption wie folgt:

$$v = \frac{kT}{h} \frac{f^\ddagger}{f_{ad}^2} \times$$

(f^\ddagger , f_{ad} : Zustandssummen des molekularen Übergangszustands bzw. des adsorbierten Wasserstoffatoms)

Für den Transmissionskoeffizient α wird bei der Wasserstoffdesorption meist 0,1 eingesetzt [87]; für f_{ad} werden bei einer immobilen Adsorption nur die Anzahl der freien Adsorptionsplätze eingesetzt. Damit errechnet sich für eine rekombinative Desorption aus einer immobilen Adsorbatphase heraus ein präexponentieller Faktor von $0,5 \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{Atom})$. Nimmt man dagegen eine mobile Wasserstoff-Phase auf der Oberfläche an (was aufgrund der relativ geringen Diffusionsbarriere gerechtfertigt ist), berücksichtigt also bei f_{ad} zwei Freiheitsgrade der Translation, so errechnen sich Werte um $0,001 \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{H-Atom})$.

Der am hier vermessenen System gefundene Wert ($0,05 \text{ cm}^3/(\text{s} \cdot \text{H-Atom})$) sowie praktisch alle Daten auf vergleichbaren Flächen [25] liegen in diesem Bereich, was ein weiterer Hinweis auf die hohe Mobilität der Wasserstoffatome auf der Oberfläche ist.

4.4. Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf einer Ruthenium(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche

Die Koadsorption der beiden Gase Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf der Ruthenium(10 $\bar{1}0$)-Fläche wurde in dieser Arbeit nicht so vollständig untersucht wie die Adsorption der einzelnen Gase allein. Es wurden vor allem Thermodesorptionsmessungen durchgeführt, die durch einige Austrittsarbeits- und LEED-Untersuchungen ergänzt wurden. Es kam bei den Untersuchungen weniger auf eine systematische Variation aller Parameter (Wasserstoffbedeckung, Kohlenmonoxidbedeckung, Adsorptionstemperatur, etc.) an als auf die Antwort auf die Frage, ob kooperative oder displazive (konkurrierende) Koadsorption vorliegt.

Weiterhin ist bei jedem Koadsorptionsexperiment natürlich von Interesse, ob es zu einer Reaktion der beteiligten Gase miteinander oder wenigstens zur Bildung eines Komplexes kommt, welcher als Vorstufe zu einem solchen Reaktionsprodukt betrachtet werden kann.

In der Großtechnik können Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu verschiedenen Produkten umgesetzt werden. Je nach Katalysator, Temperatur und Druck bilden sich entweder Methanol, höhere Alkohole, Methan oder längerkettige Kohlenwasserstoffe (Fischer-Tropsch-Synthese). Während die Methanolsynthese technische Bedeutung besitzt, werden die anderen Produkte der Kohlenmonoxid-Hydrierung wirtschaftlicher durch andere Prozesse gewonnen. Ruthenium ist unter großtechnischen Bedingungen (300 atm, 200 °C) ein guter Katalysator für die Bildung von langkettigen Paraffinen. Andere Katalysatoren (z.B. Palladium) führen zur Bildung sauerstoffhaltiger Produkte.

Einkristallobersflächen von Metallen der 8. Nebengruppe zeigen ein ähnliches katalytisches Verhalten wie die entsprechenden polykristallinen Trägerkatalysatoren in der Technik [70]. Aus thermodynamischen Gründen kann eine Katalyse-Produktbildung jedoch erst bei Drücken oberhalb 1 Torr in detektierbarer Menge erfolgen, so daß spezielle "Hockdruck"-Rezipienten für solche Messungen notwendig sind. Kelley und Goodman [70] untersuchten die Methan-Bildungsgeschwindigkeit aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf diversen Einkristall-

Oberflächen bei verschiedenen Temperaturen und Drücken. Bei 650 K und 120 Torr entsteht beispielsweise auf der Ru(0001)-Fläche pro Sekunde und Oberflächenatom ein Methanmolekül. Langkettigere Alkane sind erst bei deutlich höheren Drücken zu erwarten.

Für den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Reaktion gibt es verschiedene Vorschläge [128]. Viele Autoren nennen die dissoziative Adsorption sowohl von Wasserstoff als auch von Kohlenmonoxid als den ersten Schritt der Reaktion. Eine Folge von Hydrierungen durch adsorbierte Wasserstoffatome führt zu verschiedenen Oberflächenspezies (z.B. CH_x , OH), von denen das Carben (CH_2) als Monomer in der anschließenden Polymerisierung fungiert. Die Kettenabbruchreaktion (Addition von H oder OH, Abspaltung von H) bestimmt, ob als Endprodukt ein Paraffin, Alkohol oder Olefin gebildet wird.

4.4.1. Adsorption von Kohlenmonoxid und nachfolgende Adsorption von Wasserstoff (Ru(10 $\bar{1}$ 0)/CO/H₂)

Einer Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche, welche mit Kohlenmonoxid teilweise belegt war ($\Theta_{\text{CO}} = 0,05 \dots 1,2$), wurden unterschiedliche Dosen Wasserstoff angeboten. Danach wurde ein Wasserstoff-Thermodesorptionsspektrum aufgenommen. Die gleichzeitige Erfassung der Masse 28 war nicht möglich, so daß das Experiment wiederholt werden mußte, um anschließend ein Kohlenmonoxid-Thermodesorptionsspektrum zu erhalten. Abb. 59 a und Abb. 59 b zeigen exemplarisch das Ergebnis einer solchen Meßreihe (unterschiedliche CO-Dosen voradsorbiert und nachfolgende Adsorption von jeweils 2 L Wasserstoff):

Die Thermodesorptionsspektren des Kohlenmonoxids sind im Vergleich zur nicht mit Wasserstoff nachbelegten Fläche unverändert. Insbesondere tritt kein zusätzlicher Desorptionszustand auf, welcher auf die Bildung eines Oberflächenkomplexes zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid schließen ließe. Auch die Intensitäten der CO-TD-Signale sind unverändert, was einen CO-Teilchenverlust infolge einer eventuell vor dem TD-Experiment abgelaufenen Reaktion ausschließt.

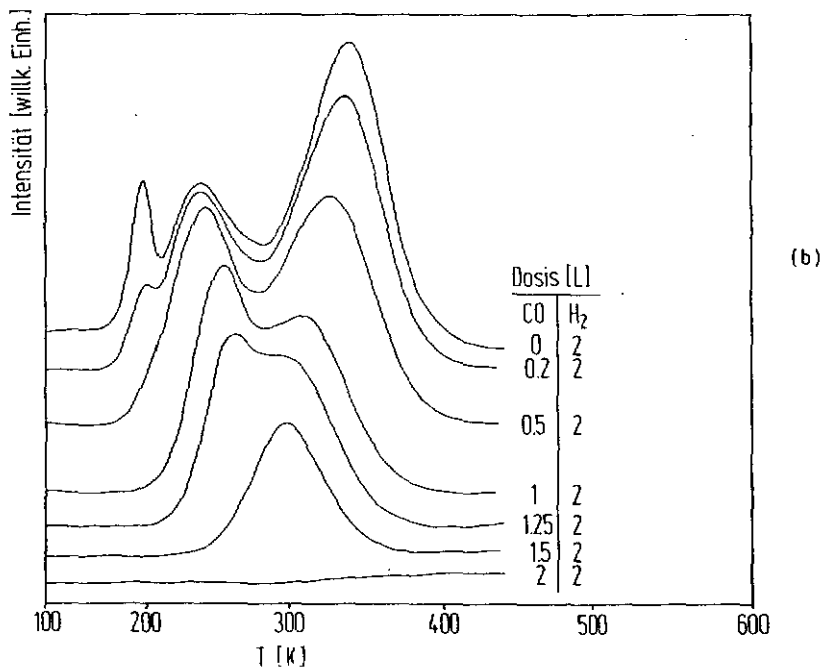
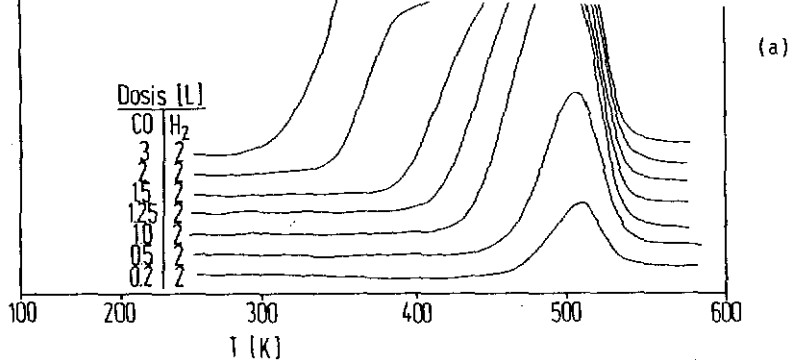


Abb. 59 : CO - (a) und H₂ - Desorptionsspektren (b) nach der Adsorption von verschiedenen Dosen CO und nachfolgender Adsorption von 2 L Wasserstoff

Demgegenüber werden die Wasserstoff-Thermodesorptionsspektren deutlich von voradsorbiertem Kohlenmonoxid beeinflusst, da die Sättigungsbedeckung an Wasserstoff wesentlich von der voradsorbierten Menge CO abhängt. In Abb. 60 ist die maximal nachadsorbierbare Wasserstoffmenge ($\Theta_H(\max)$) gegen die voradsorbierte Kohlenmonoxidmenge (Θ_{CO}) aufgetragen. Zunächst sinkt $\Theta_H(\max)$ linear mit Θ_{CO} . Dabei werden, wie die Thermodesorptionsspektren in Abb. 59 a zeigen, vor allem der α - und der β_3 -Zustand stärker reduziert als der β_1 - und β_2 -Zustand, welche bei geringer CO-Vorbelegung sogar etwas stärker gefüllt sind als bei der Adsorption von Wasserstoff auf der reinen (10 $\bar{1}0$)-Oberfläche allein.

Übersteigt der CO-Bedeckungsgrad den Wert 0.5, so wird die Wasserstoffaufnahme stärker unterdrückt als bei kleineren CO-Vorbedeckungen, d.h. ein CO-Molekül blockiert jetzt die Wasserstoffadsorption offenbar effektiver. Die Steigung der Kurve in Abb. 60 hat bis $\Theta_{CO} = 0.5$ den Betrag 1,6, d.h. ein voradsorbiertes CO-Molekül verhindert in diesem Bedeckungsgradbereich die Adsorption von 1,6 H-Atomen.

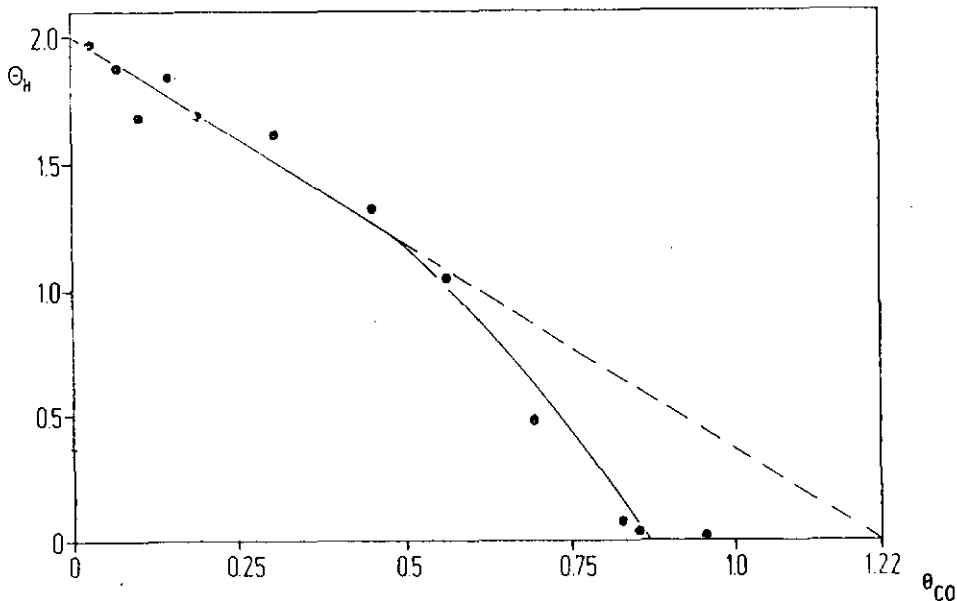


Abb. 60 : Abhängigkeit der maximal adsorbierten Wasserstoffmenge von der voradsorbierten CO-Bedeckung

Oberhalb $\Theta_{\text{CO}} = 0,5$ nimmt der Betrag der Steigung deutlich zu; ein CO-Molekül vermag dann die Adsorption von 3,5 H-Atomen zu blockieren. Ab $\Theta_{\text{CO}} = 1,0$ schließlich wird kein Wasserstoff mehr adsorbiert, obwohl die Sättigung für Kohlenmonoxid noch nicht erreicht ist.

Die Zahlenwerte der Steigungen (1,6 bzw. 3,5 H-Atome pro CO-Molekül) sind pauschale Werte, die weder Aussagen über den Adsorptionsplatz der einzelnen Spezies noch über die Ursachen der Blockierung der Wasserstoff-Adsorption durch voradsorbiertes CO (sterische oder elektronische Faktoren) zulassen.

Die Thermodesorptionsspektren des Wasserstoffs wurden hinsichtlich der Desorptionsenergie des β_3 -Zustands ausgewertet. Es ergab sich für eine CO-Vorbelegung von $\Theta_{\text{CO}} = 0,5$ eine Desorptionsenergie von ca. 33 kJ/mol, also ein Wert, der deutlich unter der Desorptionsenergie von Wasserstoff auf der reinen Rutheniumfläche liegt (80 kJ/mol). Voradsorbiertes CO verändert also die elektronische Struktur der verbleibenden Wasserstoff-Adsorptionsplätze; offensichtlich ist die Elektronendichte des Metalls in der Umgebung eines adsorbierten CO-Teilchens im Vergleich zur reinen Oberfläche verringert, was die Bindungsenergie eines dort adsorbierten Wasserstoffatoms verkleinert.

LEED- und EELS-Untersuchungen wurden am Ru(10 $\bar{1}$ 0)/CO/H₂-System nicht durchgeführt.

Zusammenfassung

Die Daten lassen sich verstehen, wenn man annimmt, daß Kohlenmonoxid die Adsorption von Wasserstoff sowohl geometrisch als auch elektronisch beeinflusst: Einerseits blockiert CO durch seine Anwesenheit Adsorptionsplätze des Wasserstoffs, reduziert also die für Wasserstoffadsorption verfügbare Fläche (geometrischer Einfluß). Andererseits verändert voradsorbiertes CO aber auch die verbleibenden Adsorptionsplätze, was sich in einer deutlich niedrigeren Wasserstoff-Bindungsenergie im Vergleich zur reinen Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche bemerkbar macht (elektronischer Einfluß, sog. "Ligandeneffekt"). Eine Verdrängung von

CO durch Wasserstoff findet nicht statt. Mit den hier verwendeten Untersuchungsmethoden können keine Reaktionen zwischen den beiden Gasen und auch keine Komplexe zwischen ihnen nachgewiesen werden.

4.4.2. Adsorption von Wasserstoff und nachfolgende Adsorption von Kohlenmonoxid (Ru(10 $\bar{1}$ 0)/H₂/CO)

Einer Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche, welche mit Wasserstoff teilweise vorbelegt war ($\Theta_H = 0,2 \dots 2,0$), wurden unterschiedliche Dosen Kohlenmonoxid angeboten. Danach wurden wie oben beschrieben zwei TD-Experimente durchgeführt.

Abb. 61 a und Abb. 61 b zeigen (exemplarisch für die gemessenen TD-Serien), daß die CO-Thermodesorptionsspektren in ihrer Lage zwar unverändert sind, die Menge an adsorbiertem Kohlenmonoxid durch die Wasserstoff-Voradsorption jedoch reduziert wird (Vgl. Ru(10 $\bar{1}$ 0)/CO-TD-Spektren). Wie Abb. 62 zeigt, ist hier aber im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Ru(10 $\bar{1}$ 0)/CO/H₂ (umgekehrte Dosierreihenfolge) der Rückgang nicht so stark. Die Anfangssteigung der Kurve in Abb. 60 zeigt, wie schon erwähnt, daß ein CO-Molekül die Adsorption von 1,6 H-Atomen blockiert. Demgegenüber sind mehr als drei voradsorbierte H-Atome notwendig (Betrag der Anfangssteigung der Kurve in Abb. 62: 0,29), um die Adsorption eines CO-Moleküls zu verhindern. Bei höheren Wasserstoff-Vorbelegungen ($\Theta_H > 1,5$) blockiert der Wasserstoff die CO-Adsorption deutlich effektiver: vier voradsorbierte H-Atome verhindern dann die Adsorption von drei CO-Molekülen.

Interessant ist, daß selbst nach der Sättigung der Oberfläche mit Wasserstoff noch Kohlenmonoxid bis zu einem Bedeckungsgrad von $\Theta_{CO} = 0,5$ adsorbiert werden kann. Der Haftkoeffizient des Kohlenmonoxids liegt bei einer Wasserstoffvorbelegung von $\Theta_H = 0,5$ immer noch bei dem Wert eins wie bei der nicht mit Wasserstoff vorbelegten Fläche. Bei noch größeren Θ_H nimmt er jedoch ab. Bei Wasserstoffsättigung beträgt der Wert für den Anfangshaftkoeffizienten von Kohlenmonoxid immer noch 0,4.

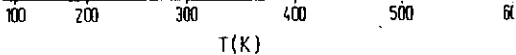


Abb. 61 : H_2 - (a) und CO - Desorptionsspektren (b) nach der Adsorption von 2 L Wasserstoff und nachfolgender Adsorption von unterschiedlichen Dosen Kohlenmonoxid .

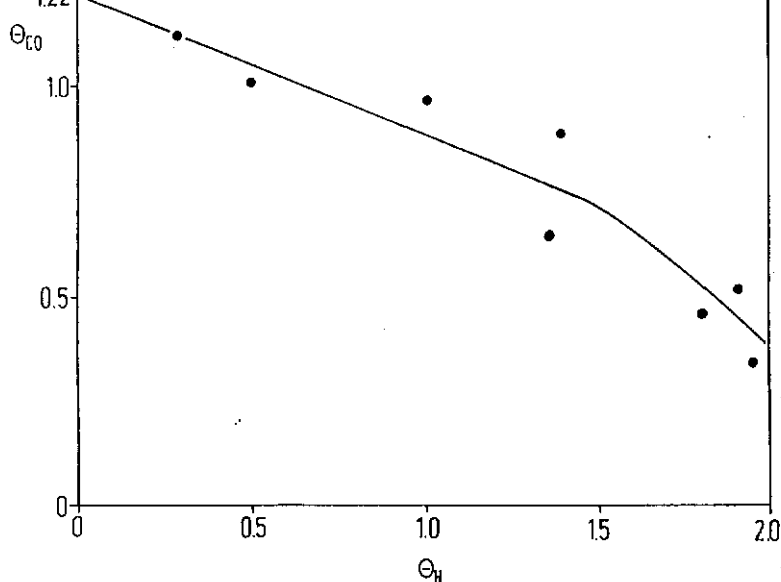


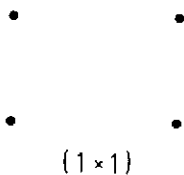
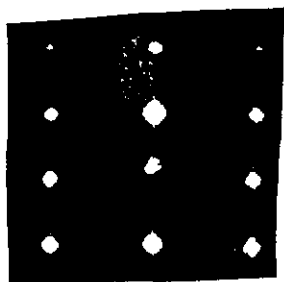
Abb. 62 : Abhängigkeit der maximal adsorbierten Kohlenmonoxidmenge von der voradsorbierten Wasserstoffbedeckung

Wasserstoff wird zwar durch nachadsorbiertes Kohlenmonoxid nicht von der Oberfläche verdrängt: die TD-Spektren zeigen jedoch, daß er auf Plätze mit geringerer Desorptionsenergie verschoben wird. Insgesamt können drei zusätzliche Wasserstoff-Desorptionszustände identifiziert werden, welche ihr jeweiliges Peakmaximum bei 166, 191 und 216 K haben (γ_1 , γ_2 und γ_3). Bei Wasserstoffsättigung und anschließender CO-Sättigung wird 1/3 bis 1/4 des gesamten Wasserstoffs in den γ_1 -Zustand gedrängt. Die Desorptionsenergie des am stärksten gebundenen Wasserstoffs (β_3 -Zustand) reduziert sich bei 1.5 L CO-Nachbelegung auf 32 kJ/mol.

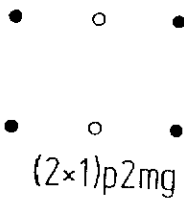
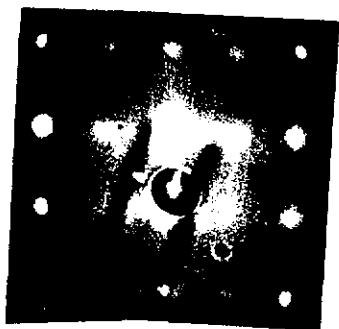
Die Wasserstoff-typischen LEED-Muster werden ebenfalls durch die CO-Nachadsorption wesentlich beeinflusst. Nach der Adsorption von 20 L Wasserstoff ergibt sich zunächst, wie vorher beschrieben eine (1x1)-Struktur bei sehr geringer Untergrund-Intensität. (Abb. 63 a). Nach Adsorption von 20 L CO entsteht eine (2x1)p2mg- Struktur, deren Untergrund allerdings deutlich aufgehellt ist (Abb. 63 b).

Durch schrittweise Desorption der Wasserstoffzustände und Abkühlen auf 100 K erfährt das Beugungsbild (Beobachtungstemperatur immer 100 K) folgende Änderungen:

Erwärmt man den Kristall auf 206 K, so wandelt sich die $(2 \times 1)_{p2mg}$ -Struktur in eine (4×1) -Phase um. Anlassen auf 220 K führt zu einer (3×2) -Struktur (Abb. 63 c), welche interessanterweise weder bei der CO - noch bei der H_2 -Adsorption allein vorkommt. Weiteres Tempern auf 270 K erzeugt eine (3×1) -Struktur, die mit einer $c(2 \times 2)$ -Struktur überlagert ist (Abb. 63 d), diese Struktur geht schließlich beim Tempern auf 370 K in eine $c(2 \times 8)$ -Struktur über (Abb. 63 e). Es ist wichtig, daß bis zu diesem Zeitpunkt noch kein Kohlenmonoxid desorbiert ist; lediglich der Wasserstoff-Bedeckungsgrad wird bei dieser Prozedur mehr und mehr durch Desorption der γ -Zustände vermindert.



(a)



(b)

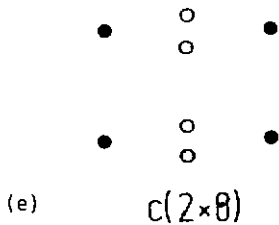
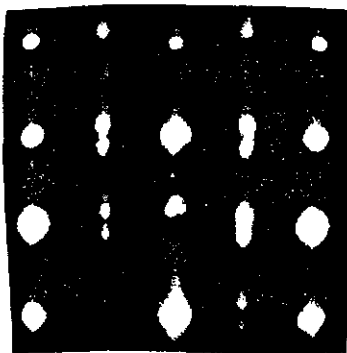
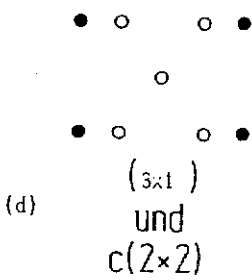
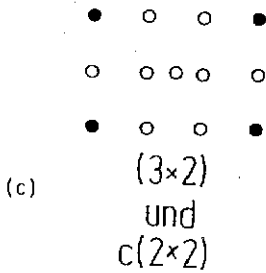
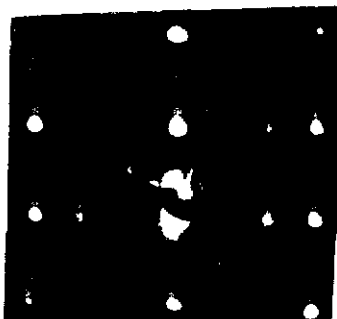


Abb. 63 : Photographien und schematische Darstellungen der LEED-Beugungsbilder einer mit 20 L Wasserstoff und nachfolgend mit 20 L Kohlenmonoxid belegten $Ru(10\bar{1}0)$ -Oberfläche nach dem Tempern auf verschiedene

Offensichtlich herrscht zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf der Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche konkurrierende Adsorption. Wasserstoff und Kohlenmonoxid besetzen jeweils arteigene Inseln, in denen zumindest Kohlenmonoxid ähnliche geordnete Phasen ausbildet wie es dies tut, wenn es allein auf der Oberfläche vorliegt. Das vorsichtige Erwärmen und die damit verbundene Verringerung der Wasserstoff-Konzentration bewirkt, daß sich die Kohlenmonoxidmoleküle auf der Oberfläche immer mehr ausbreiten können, daß also die Inselgröße bei gleichbleibender Anzahl an Adteilchen immer weiter zunehmen kann, was einer Verringerung der mittleren CO-CO-Abstände entspricht. Entsprechend dem jeweils herrschenden lokalen CO-Bedeckungsgrad bilden sich nacheinander die verschiedenen CO-LEED-Phasen, die schon auf der reinen Oberfläche beobachtet werden.

Während bei diesem Experiment der absolute CO-Bedeckungsgrad, bezogen auf die gesamte Oberfläche, konstant 0,5 bleibt, nimmt der lokale Bedeckungsgrad in den CO-Inseln immer mehr ab (von 1,0 [(2x1) p_2 mg-Phase] auf 0,5 [c(6x2)-Phase]), erkenntlich an den entsprechenden Überstrukturen. Dieser lokale Bedeckungsgrad in den Inseln ist für die Überstrukturen verantwortlich.

Eine Ausnahme macht die (3x2)-Struktur, die nur bei der Koadsorption beobachtet werden kann. Es scheint so, als ob die (3x1)-Struktur in den CO-Inseln von der c(2x2)-Struktur in den Wasserstoff-Inseln beeinflusst würde. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß die Rekonstruktion, welche in der c(2x2)-Wasserstoff-Struktur vorliegt, noch bis in die CO-Inseln weiter wirkt, also nicht an den Rändern der Wasserstoff-Inseln aufhört. Eine weitere Interpretation wäre die (zumindest teilweise) "Durchdringung" von Wasserstoff- und CO-Inseln in einer Art kooperativer Adsorption innerhalb der Kohärenzweite des Elektronenstrahls.

In den UP-Spektren macht sich die Kompression der CO-Moleküle durch den Wasserstoff im Koadsorptionsexperiment ebenfalls bemerkbar. Abb. 64 zeigt, daß die Zusatzemissionen der CO-Orbitale nach Adsorption von 20 L CO auf einer mit Wasserstoff gesättigten Ruthenium-Oberfläche im Vergleich zu den Ergebnissen am Ru(10 $\bar{1}$ 0)/CO-System deutlich

(um 0,8 eV) nach höheren Energien hin verschoben sind: Die Emission für das 5σ und 1π Orbital erscheint dann bei 8,6 eV und die für das 4σ Orbital bei 11,7 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Bei Tempern auf 373 K, wobei nur der Wasserstoff, nicht aber das CO desorbiert, stellen sich die Werte von 7,8 eV bzw. 11,1 eV des Ru(10 $\bar{1}0$)/CO-Systems wieder ein.

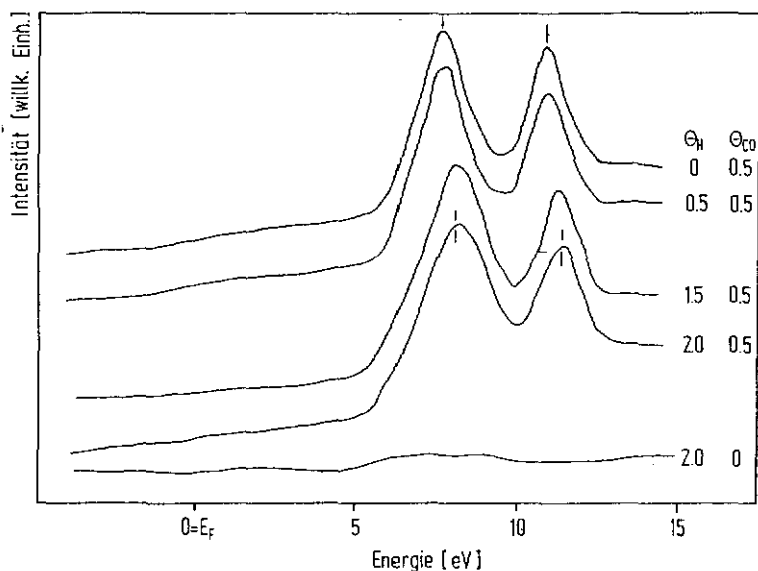


Abb. 64 : UP-Spektren einer mit 20 L Wasserstoff und nachfolgend mit 20 L Kohlenmonoxid belegten Ru(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche nach dem Tempern auf verschiedene Temperaturen

Abb. 65 zeigt, daß auch die $\Delta\phi$ -Kurve bei der CO-Adsorption von der Wasserstoff-Vorbelegung beeinflusst wird: Während auf der reinen Oberfläche eine Bedeckung von 0,5 CO eine Austrittsarbeitserhöhung von 700 meV verursacht, nimmt die Austrittsarbeit bei der Adsorption derselben Menge CO auf der vorher mit Wasserstoff gesättigten Ober-

fläche nur um 380 meV zu. Dieses Verhalten ist leicht zu verstehen, wenn man annimmt, daß das durch den Wasserstoff komprimierte CO (wie auf der reinen Oberfläche bei größeren Bedeckungsgraden der Fall) nicht linear, sondern gekippt vorliegt und daher die Rückbindung durch die schlechtere Überlappung der Metall-d-Orbitale mit den π^* -Orbitalen des CO weniger ausgeprägt ist. Weniger Rückbindung ist gleichbedeutend mit geringerer Elektronendichte am CO und damit kleinerem Dipolmoment. Weiterhin hat die Kompression eine größere Depolarisation zur Folge, was das Dipolmoment pro adsorbiertem CO-Molekül ebenfalls erniedrigt. Daneben spielt auch die Tatsache eine Rolle, daß weniger d-Elektronen für die Besetzung der π^* -Orbitale des CO zur Verfügung stehen, da diese schon für die Bindung der Wasserstoffatome benötigt werden. Die genannten Faktoren verschwinden erwartungsgemäß nach der Desorption des Wasserstoffs (welche eine Austrittsarbeitserhöhung (!) zur Folge hat), wie in Abb. 66 zu sehen.

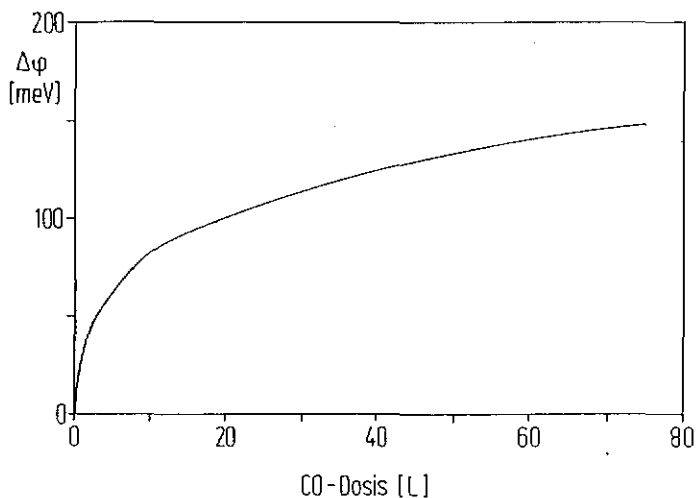


Abb. 65 : Änderung der Austrittsarbeit bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf eine mit Wasserstoff gesättigte $Ru(10\bar{1}0)$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der CO-Dosis

Abb. 66 : Änderung der Austrittsarbeit beim Aufheizen einer mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid gesättigten Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur

Auch in den EEL-Spektren findet sich kein Hinweis auf die Bildung eines Komplexes zwischen CO und H₂ (etwa eine C-H- oder eine H-O-Schwingung). Abb. 67 zeigt EEL-Spektren einer zuerst mit Wasserstoff und danach mit Kohlenmonoxid gesättigten Oberfläche nach dem Tempern auf verschiedene Temperaturen. Die Frequenzlage der CO-Schwingungen entspricht dem lokalen Bedeckungsgrad der CO-Inseln; die Abweichung von den Werten auf der reinen Oberfläche betragen höchstens 10 meV. Die Verlustschwingungen der H-Atome sind sehr schlecht aufgelöst. Es können daher keine eindeutigen Angaben über deren Anzahl und Lage gemacht werden.

0 50 100 150 200 250
Energieverlust [meV]

Abb. 67 : EEL-Spektren einer mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid gesättigten Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche nach dem Tempern auf verschiedene Temperaturen

Bei Systemen mit kooperativer Koadsorption konnten dagegen mit EELS-Messungen adsorbierte Komplexe anhand von zusätzlichen, deutlich verschobenen C-O Streckfrequenzen nachgewiesen werden. Ein Beispiel ist das Ni(100)/H₂/CO-System, wo die nur bei Koadsorption auftretende Schwingung bei 1800 cm⁻¹ dem Σ -Komplex zugeordnet werden [96].

Zusammenfassend läßt sich aufgrund der durchgeführten Messungen sagen, daß bei der Koadsorption von CO und H₂ auf der Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche im wesentlichen konkurrierende Adsorption vorliegt. Die Adsorbate bilden Inseln, die sich nicht oder nur wenig mischen. Dabei ist das stärker gebundene CO in der Lage, Wasserstoff auf ungünstigere Adsorptionsplätze zu verschieben, was umgekehrt nicht der Fall ist. Eine Reaktion oder ein Komplex CO-H₂ als Reaktionsvorstufe konnte nicht gefunden werden.

Während sich die Kohlenmonoxidmoleküle in den Inseln ähnlich verhalten wie auf der reinen Ruthenium-Fläche, gilt dies für die Wasserstoffatome nur mit Einschränkung. Interessanterweise läßt sich durch Nachadsorption von Kohlenmonoxid auf eine mit Wasserstoff gesättigte Fläche die lokale Dichte in den Wasserstoffinseln vergrößern. Dies bedeutet, daß die Wasserstoffatome auf energetisch ungünstigere Plätze ausweichen müssen. Die Dichte der Wasserstoffatome ist in diesen Inseln extrem hoch. Bei maximaler CO-Nachadsorption ($\theta_{\text{CO}} = 0,5$) ergibt sich ein lokaler Wasserstoff-Bedeckungsgrad von 4,0 ! Dennoch desorbiert dieser hochverdichtete Wasserstoff bei Temperaturen um 100 K noch nicht. Über den Adsorptionsplatz der Wasserstoffatome bei diesem Bedeckungsgrad können nur Vermutungen angestellt werden. Theoretisch kann der quasi-dreifach koordinierte Platz auch jetzt noch beibehalten werden; es wären dann alle hcp- und fcc-artigen Plätze besetzt, was einer verzerrt hexagonal dichtesten Packung an H-Atomen entspräche (Abb. 68). Auch auf eine mit Wasserstoff gesättigte Ni(100)-Fläche kann noch CO bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,5 nachadsorbiert werden, wobei in diesem Fall viele Daten (z.B. Auftreten eines Σ -Zustands) auf kooperative Koadsorption hinweisen. Goodman und Mitarbeiter [56] glauben, daß der sehr hohe Gesamtbedeckungsgrad, der dann auf der Fläche vorliegt, die Verhältnisse auf realen Katalysatoren bei höheren Temperaturen und Drücken widerspiegeln könnte. Interessanterweise läßt sich eine erst mit Wasserstoff und dann mit Kohlenmonoxid gesättigte Ni(100)-Fläche, welche bei 100 K ein c(2x2)-

LEED-Bild zeigt, durch Temperaturerhöhung auf 150 K ohne Desorption einer adsorbierten Spezies in eine andere Struktur umwandeln ($C(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$) [107]. Bei dieser aktivierten Umordnung ändern sich zwar die Adsorptionsplätze, aber nicht die Bedeckungsgrade der Adteilchen, wie durch TDS- und EELS-Messungen festgestellt werden konnte [96].

Beim Erhöhen der Temperatur über 120 K setzt die Desorption mit den drei γ -Zuständen ein. Diese Zustände sind bei einer Temperatur von 200 K bereits desorbiert. Dann liegt der lokale Bedeckungsgrad des Wasserstoffs nur noch bei 2,0.

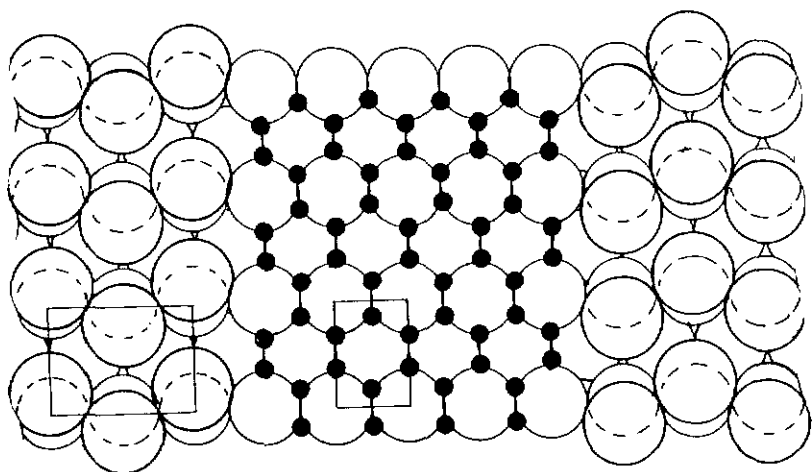


Abb. 68 : Strukturvorschlag für eine mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid gesättigte Ru(101̄0)-Oberfläche ($\Theta_H=2,0$; $\Theta_{CO}=0,5$), bestehend aus (1) 4H- und (2) 1/2p2mg CO-Inseln

Offenbar können die energetisch sehr ungünstigen Adsorptionsplätze der γ -Zustände nicht durch direkte Adsorption von gasförmigem molekularem Wasserstoff gefüllt werden. Der Teil der Wasserstoffdesorptionsspektren oberhalb 200 K (nach der Desorption der γ -Zustände) ähnelt den TD-Spektren von Wasserstoff von einer reinen Ruthenium-Oberfläche, was dadurch verständlich wird, daß nun praktisch aus Wasserstoff-Inseln desorbiert wird, die der $\text{Ru}(10\bar{1}0)/\text{H}_2$ -(1x1)-Sättigungsphase entsprechen. Da die Potentialtopftiefe der adsorbierten Wasserstoff-Atome durch die koadsorbierten CO-Moleküle verringert wird (laterale Wechselwirkungen), ergibt sich eine geringere Desorptionsenergie als bei der Desorption von der reinen Oberfläche.

Ob bei zwei Adsorbaten kooperative oder konkurrierende Koadsorption eintritt, hängt in starkem Maße von den Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle untereinander ab. Sind die Wechselwirkungen zwischen adsorbierten gleichen Teilchen (hier: $\epsilon_{\text{CO-CO}}$ und $\epsilon_{\text{H-H}}$) größer als die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Teilchen ($\epsilon_{\text{H-CO}}$), so ist eine Segregation in Inseln, d.h. konkurrierende Adsorption, zu erwarten. Das Verhalten ist vergleichbar mit dem Auftreten einer Mischungslücke bei chemisch unterschiedlichen Stoffen.

Im umgekehrten Fall (Wechselwirkung zwischen verschiedenartigen Teilchen größer als zwischen gleichartigen Teilchen) ist eine kooperative Adsorption, eine Art "Durchmischung" der Phasen, zu erwarten, vergleichbar der Bildung einer Lösung zweier chemisch ähnlicher Stoffe. Im ersten Fall, der offensichtlich auch bei der Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf einer $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ -Oberfläche vorherrscht, koexistieren Domänen des jeweiligen Adsorbats A und B auf der Oberfläche, in welchen sich die jeweils charakteristische Struktur ausbildet. Die resultierende Oberfläche zeigt eine Überlagerung der Strukturelemente der Domänen. Aus den beobachteten Überstrukturen in den Beugungsbildern läßt sich schließen, daß die Domänen größer als die Kohärenzweite des LEED-Elektronenstrahls ($\sim 50 \text{ \AA}$) sind.

Bei der Koadsorption treten keine wesentlich neuen Erscheinungen auf (d.h. Erscheinungen, die nicht auch bei der Adsorption der reinen Gasen zu beobachten wären). Beispiele dafür sind die konkurrierende Koadsorption von CO und H₂ auf Ru(0001) [106] oder O₂ und CO auf Pd(111) [45].

Liegt kooperative Adsorption vor, so können Phänomene beobachtet werden, die weder bei der Adsorption des einen noch des anderen Gases allein zu beobachten sind. Es werden bei der Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf einigen Oberflächen in den jeweiligen Thermodesorptionsspektren zusätzliche sog. Σ -Zustände beobachtet, die sowohl beim Wasserstoff- als auch im Kohlenmonoxid-TDS bei der gleichen Temperatur auftreten. Die Ursache dafür wird in der Bildung eines Komplexes zwischen den beiden adsorbierten Gasen gesehen. Auch neue LEED-Überstrukturen, wie z.B. beim System Pd(110)/H₂/CO gefunden [32], sind ein Hinweis auf kooperative Adsorption.

Die Größe der jeweiligen Adsorptionswärme entscheidet darüber, welches Adsorbat vom anderen verdrängt wird. Kohlenmonoxid wird allgemein stärker gebunden als Wasserstoff, so daß häufig Wasserstoff durch nachfolgend adsorbiertes Kohlenmonoxid verdrängt wird, während andererseits Kohlenmonoxid Adsorptionsplätze für Wasserstoff effektiv blockiert. Ein Beispiel dafür ist neben dem hier untersuchten System auch Fe(100) [12].

Im Hinblick auf eine katalytische Reaktion ist dem Fall der kooperativen Adsorption besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Während eine Reaktion der adsorbierten Spezies miteinander bei der konkurrierenden Koadsorption nur an den Domänengrenzen erfolgen kann, ist die Reaktion bei kooperativer Koadsorption wesentlich leichter möglich, da keine Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend sind. Oftmals liegt mit einem Oberflächenkomplex schon eine Zwischenstufe zum aktivierten Komplex vor, so daß die Aktivierungsenergiebarriere nur relativ gering ist (Σ -Zustand). Bei Untersuchungen im Ultrahochvakuum wurde allerdings bisher kein Reaktionsprodukt zwischen koadsorbiertem CO und H₂ gefunden, eine Folge der niedrigen Drücke, welche eine Produktbildung thermodynamisch ungünstig machen.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf einer Ruthenium(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche mit verschiedenen Methoden (TDS, LEED, $\Delta\phi$, UPS, EELS) untersucht. Die Ergebnisse liefern ein umfassendes Bild der Wechselwirkung der beiden Gase mit der Metallfläche. Im Vergleich mit anderen Übergangsmetallsystemen lassen sich viele Parallelen, aber auch einige interessante Unterschiede finden.

Kohlenmonoxid adsorbiert molekular auf der Oberfläche. Im Thermodesorptionsspektrum werden insgesamt 3 Desorptionszustände (β_1 , β_2 und β_3) beobachtet. Die Desorptionsenergie beträgt im β_3 -Zustand 150 kJ/mol und nimmt im β_2 -Zustand auf 100 kJ/mol ab.

Der maximale Bedeckungsgrad (Quotient aus Anzahl der adsorbierten Teilchen und Anzahl der Oberflächenatomen) beträgt 1,22, was einer Konzentration von $1 \cdot 10^{19}$ Molekülen/m² entspricht.

Der Haftkoeffizient ist fast bis zur Sättigung konstant und hat den Wert eins, was auf eine ausgeprägte "Precursor"-Kinetik hinweist.

Es werden während der Adsorption bei 100 K fünf geordnete Adsorbatstrukturen beobachtet. Bis zu einem Bedeckungsgrad von 1 paßt sich das Adsorbat der Substratgeometrie an. Die Strukturen ($p(3 \times 1)$, " $c(2 \times 8)$ ", (3×1) und $(2 \times 1)p2mg$) entstehen im wesentlichen durch abstoßende Wechselwirkungen der CO-Moleküle untereinander. Bei der Sättigung beobachtet man eine inkommensurable Struktur (Matrixschreibweise $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$), in der sich die Adsorbatteilchen nicht mehr der vorgegebenen rechteckigen Substratgeometrie anpassen und eine verzerrt hexagonal dichteste Packung ausbilden.

Bis zu einem Bedeckungsgrad von eins liegt das Molekül ausschließlich linear gebunden vor ("on top"-Platz), wobei ab einem Bedeckungsgrad von 0,5 schon eine leichte Verkipfung aus der Oberflächennormalen wahrscheinlich ist. Bei der Sättigung werden dann neben "on-top"- auch Brückenplätze auf der Oberfläche besetzt.

Die Austrittsarbeit wird durch die Adsorption von Kohlenmonoxid erhöht. Der maximale Wert von $\Delta\varphi$ beträgt (bei der Sättigung) 1,13 eV. Das Oberflächendipolmoment eines adsorbierten Moleküls bei einem kleinen Bedeckungsgrad errechnet sich zu 0,36 D, wobei das negative Ende des Dipols von der Oberfläche weg zeigt.

Es lassen sich Strukturmodelle für die geordneten Phasen aufstellen (Abb. 33 bis 35), welche mit allen gefundenen Ergebnissen im Einklang stehen.

Das Verhalten der Ru(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche gegenüber Kohlenmonoxid zeigt viele Gemeinsamkeiten zu den ebenfalls digonalen (110)-Flächen der fcc-Übergangsmetalle der 8. Nebengruppe. Der größte Unterschied besteht im relativ hohen Sättigungsbedeckungsgrad (1,22), der von keiner der symmetrieäquivalenten Flächen erreicht wird. Dies ist eine Folge der sehr kleinen Oberflächenatomdichte der Rutheniums (nur $8,6 \cdot 10^{18}$ Atome/m²).

Wasserstoff adsorbiert dissoziativ auf der Ruthenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche. Im Thermodesorptionsspektrum können vier Zustände unterschieden werden (α , β_1 , β_2 und β_3). Der β_3 -Zustand zeigt deutlich eine Kinetik zweiter Ordnung und besitzt bei niedrigen Bedeckungsgraden eine Desorptionsenergie von 80 kJ/mol.

Der maximale Bedeckungsgrad beträgt 2,0, was einer Konzentration von $1,7 \cdot 10^{19}$ Wasserstoffatome/m² entspricht. Der Haftkoeffizient ist im β_3 -Zustand konstant und hat dort den Wert 1, ein Hinweis auf eine Kinetik über einen Vorläufer-Zustand.

Während der Adsorption können vier verschiedene geordnete Adsorbatstrukturen beobachtet werden (c(8x2), (1x2), c(2x2) und (1x1)), deren Bedeckungsgrade mit den Thermodesorptionszuständen korreliert werden können. Interessant ist, daß die (1x2) und die c(2x2) Phase energetisch etwas unterschiedliche Strukturen gleichen Bedeckungsgrades darstellen. Bei Bedeckungsgraden von 1,0 ... 1,2 ist die (1x2)-Struktur stabiler, bei etwas höheren Bedeckungsgraden (1,3 ... 1,5) liegt vor allem die c(2x2) Struktur vor.

Eine leichte Rekonstruktion ist nur mit der $c(2 \times 2)$ Struktur verknüpft, wahrscheinlich eine Art "up-down"-Rekonstruktion.

Die Austrittsarbeitänderung spiegelt ebenfalls die Bildung der geordneten Phasen wider. In der $c(8 \times 2)$ Phase nimmt $\Delta\varphi$ zunächst bis auf einen Wert von 420 meV zu, um anschließend wieder zu fallen und bei der (1×1) -Struktur den Endwert von 300 meV zu erreichen. Die (1×2) und die $c(2 \times 2)$ -Struktur machen sich in diesem Bereich durch das Auftreten eines flachen Minimums bzw. Maximums bemerkbar.

Die Wasserstoffatome adsorbieren auf der Ruthenium($10\bar{1}0$)-Oberfläche an quasi-dreifach-koordinierten Plätzen. Auf der Oberfläche gibt es zwei Arten dieser Plätze, welche mit fcc- und hcp-artig bezeichnet werden. Bis zu einem Bedeckungsgrad von 1,5 ($c(2 \times 2)$ -Struktur) werden nur die hcp-artigen Plätze besetzt. Bei der Sättigungsstruktur ((1×1)) sind hingegen gleich viele hcp- wie fcc- Plätze von Wasserstoffatomen besetzt.

Es lassen sich Strukturmodelle aufstellen, die mit allen Ergebnissen vereinbar sind. (Abb. 55 bis Abb. 57). Beim Vergleich mit symmetrieäquivalenten Flächen fällt neben der hohen Adsorbatkonzentration (nur beim Rh(110) wurde eine noch höhere Wasserstoffbedeckung beobachtet) auch das Fehlen einer ausgeprägten Wasserstoff-induzierten Rekonstruktion auf. Letztes ist auf die vergleichsweise hohe Gitterenergie des Rutheniums zurückzuführen.

Bei der Koadsorption der beiden Gase Kohlenmonoxid und Wasserstoff auf der Ruthenium($10\bar{1}0$)-Oberfläche konnten keine Hinweise auf die Bildung eines Oberflächenkomplexes oder gar einer Reaktion zwischen den beiden Molekülen gefunden werden. Auf der Oberfläche bilden sich Inseln der jeweiligen Adsorbatart, die ähnliche Eigenschaften wie die jeweiligen Adsorbate allein auf der Oberfläche haben. Kohlenmonoxid blockiert die nachfolgende Adsorption von Wasserstoff stärker als Wasserstoff im umgekehrten Fall. Die Koadsorption der beiden Gase auf der Ruthenium($10\bar{1}0$)-Oberfläche ist somit ein Beispiel für konkurrierende Adsorption.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Alefeld und J. Völkl (Hrsg.), "Hydrogen in Metals", Topics in Applied Physics Vol. 28/29, Springer (1978)
- [2] S. Andersson, Chem. Phys. Letters **55** (1978) 185
- [3] S. Andersson, Solid State Com. **21** (1977) 75
- [4] W. Andreoni und C.M. Varma, Phys. Rev. B **23** (1981) 437
- [5] B.J. Bandy, M.A. Chesters, P. Hollins, J. Pritchard und N. Sheppard, J. Mol. Struc. **80** (1982) 203
- [6] S.R. Bare, P. Hofmann und D.A. King, Surf. Sci. **144** (1984) 347
- [7] M.A. Baró, H. Ibach und H.D. Bruchmann, Surf. Sci. **88** (1979) 384
- [8] M.A. Barteau, J.Q. Broughton und D. Menzel, Surf. Sci. **133** (1983) 443
- [9] I.P. Batra, J.A. Barker und P.J. Auerbach, J. Vac. Sci. Tech. **2** (1984) 943
- [10] E. Bauer und F. Bonczek, Surf. Sci. **53** (1975), 87
- [11] R.J. Behm, V. Penka, M.G. Cattania, K.Christmann und G. Ertl, J. Chem. Phys. **78** (1983) 7486
- [12] J.B. Benziger und R.J. Madix, Surf. Sci. **115** (1982) 271
- [13] G.B. Blanchet, N.J. DiNardo und E.W. Plummer, Phys. Rev. Letters **40** (1978) 1463
- [14] G. Blyholder, J. Chem. Phys. **68** (1964) 2772
- [15] H.P. Bonzel und T.E. Fischer, Surf. Sci. **51** (1975) 213
- [16] F. Boszo, G. Ertl, M. Grunze und M. Weiss, Appl. Surf. Sci. **54** (1976) 365
- [17] M.E. Bridge, C.M. Comrie und R.M. Lambert, J. Catal. **58** (1979) 28
- [18] N.R. Burke, Surf. Sci. **58** (1976) 349
- [19] M.G. Cattania, V. Penka, R.J. Behm, K. Christmann und G. Ertl, Surf. Sci. **126** (1983) 382
- [20] D.V. Chakarov und T.S. Marinova, Surf. Sci. **204** (1988) 147
- [21] C.-M. Chan und W.H. Weinberg, Appl. Surf. Sci. **1** (1978) 377
- [22] M.A. Chesters, G.S. McDougall, M.E. Pemble und N. Sheppard, Surf. Sci. **164** (1985) 425

- [23] K. Christmann, Zeitschr. f. Physik. Chem. N. F. **154** (1987) 145
- [24] K. Christmann : "Hydrogen Sorption on Pure Metal Surfaces" in "Hydrogen Effects in Catalysis, Fundamentals and Practical Applications", Z. Paál und P.G. Menon (Hrsg.), Marcel Dekker, Inc. New York, Basel (1988) 3 - 55
- [25] K. Christmann, "Interaction of Hydrogen with Solid Surfaces" Surf. Sci. Rep. **9** (1988) 1 - 163
- [26] K. Christmann, Mol. Phys. **66** (1989) 1
- [27] K. Christmann, R.J. Behm, G. Ertl, M.A. Van Hove und W.H. Weinberg, J. Chem. Phys. **70** (1979) 4168
- [28] K. Christmann, F. Chehab, V. Penka und G. Ertl, Surf. Sci. **152/153** (1985) 356
- [29] K. Christmann, M. Ehsasi, W. Hirschwald und J.H. Block, Chem. Phys. Letters **131** (1986) 192
- [30] K. Christmann, G. Ertl und T. Pignet, Surf. Sci. **54** (1976) 356
- [31] H. Conrad, G. Ertl, J. Koch und E.E. Latta, Surf. Sci. **43** (1974) 462
- [32] H. Conrad, G. Ertl und E.E. Latta, J. Catal. **35** (1974) 363
- [33] H. Conrad, M.E. Kordesch, W. Stenzel, M. Sunjić und B. Trninic-Radja, Surf. Sci. **178** (1986) 578
- [34] H. Conrad, R. Scala, W. Stenzel und R. Unwin, J. Chem. Phys. **81** (1984) 6371
- [35] L.R. Danielson, M.J. Dresser, E.E. Donaldson und J.T. Dickinson, Surf. Sci. **71** (1978) 599
- [36] H.L. Davis und D.M. Zehner, J. Vac. Sci. Tech. **17** (1980) 190
- [37] A.A. Deckert, J.L. Brand, M.V. Arena und S.M. George, Surf. Sci. **208** (1989) 441
- [38] N.J. DiNardo und E.W. Plummer, Surf. Sci. **150** (1985) 89
- [39] M. Ehsasi und K. Christmann, Surf. Sci. **194** (1988) 172
- [40] M. Ehsasi und K. Christmann, in Vorbereitung
- [41] W. Erley, H. Wagner und H. Ibach, Surf. Sci. **80** (1979) 612
- [42] K.-H. Ernst und K. Christmann, Verh. DPG **2** (1987) O-119

- [43] K.-H. Ernst und K. Christmann, *Verh. DPG* **2** (1988) O-2.1
- [44] J.R. Engstrom, W. Tsai und W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 3104
- [45] G. Ertl und J. Koch in "Adsorption-Desorption Phenomena", F. Ricca (Hrsg.) Academic Press, New York (1972) 345
- [46] G. Ertl und D. Küppers, *Ber. Bunsenges.* **75** (1971) 1017
- [47] G. Ertl und J. Küppers: "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie Weinheim (Bergstraße) 2. Aufl. (1985)
- [48] W. Espe : "Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik", Bd. 1, VEB d. Verlag der Wissenschaften (1960) 187
- [49] T.E. Felter und R.H. Stulen, *J. Vac. Sci. Tech.* **A3** (1985) 1566
- [50] T.E. Felter, S.M. Foiles, M.S. Daw und R.H. Stulen, *Surf. Sci.* **171** (1986) L 379
- [51] P. Feulner und D. Menzel, *Surf. Sci.* **154** (1985) 465
- [52] P. Feulner, H. Pfnür, P. Hofmann und D. Menzel, *Surf. Sci.* **173** (1986) L 576
- [53] H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach und S. Lehwald, *Appl. Phys.* **13** (1977) 147
- [54] J.C. Fuggle, T.E. Madey, M. Steinkilberg und D. Menzel, *Surf. Sci.* **52** (1975) 521
- [55] S. Gnass, private Mitteilung
- [56] D.W. Goodman, J.T. Yates, Jr. und T.E. Madey, *Surf. Sci.* **93** (1980) L 135
- [57] K. Harrison, R.N. Lambert und R.H. Prince, *Surf. Sci.* **176** (1986) 530
- [58] K. Hauffe und S.R. Morrison : "Adsorption", Walter de Gruyter, Berlin, New York (1974)
- [59] J.-W. He und P.R. Norton, *Surf. Sci.* **195** (1988) L 199
- [60] P. Heilmann, K. Heinz und K. Müller, *Surf. Sci.* **89** (1979) 84
- [61] P. Hofmann, J. Gossler, A. Zartner, M. Glanz und D. Menzel, *Surf. Sci.* **161** (1985) 303
- [62] P. Hofmann und D. Menzel, *Surf. Sci.* **152/153** (1985) 382

- [63] B.W. Holland und D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* **36** (1973) 488
- [64] H. Hopster und H. Ibach, *Surf. Sci.* **77** (1978) 101
- [65] H. Ibach und D.L. Mills: "Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations", Academic Press, New York (1982)
- [66] H. Ibach, S. Lehwald und B. Voigtländer, *J. Electr. Spec. Rel. Phen.* **44** (1987) 263
- [67] D.E. Ibbotson, T.S. Wittrig und W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 4885
- [68] D.E. Ibbotson, T.S. Wittrig und W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* **110** (1981) 294
- [69] S.I. Ishi, Y. Ohno und B. Viswanathan, *Surf. Sci.* **161** (1985) 349
- [70] R.D. Kelley und D.W. Goodman, *Surf. Sci.* **123** (1982) L 743
- [71] D.A. King, *Surf. Sci.* **47** (1975) 384
- [72] D.A. King, *Surf. Sci.* **64** (1977) 43
- [73] D.A. King, *J. Electron. Spectr.* **29** (1983) 11
- [74] M. Kiskinova, *Surf. Sci.* **182** (1987) 150
- [75] M. Kiskinova und M. Tikhov, *Surf. Sci.* **194** (1988) 379
- [76] P.J. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids* **5** (1958) 78
- [77] G. Kleinle, V. Penka, R.J. Behm, G. Ertl und W. Moritz, *Phys. Rev. Letters* **58** (1987) 148
- [78] G.R. Knox (Hrsg.), "Organometallic Compounds of Ruthenium and Osmium", Chapman & Hall, London, New York (1985)
- [79] R. Ku, N.A. Gjostein und H.P. Bonzel, *Surf. Sci.* **64** (1977) 465
- [80] H. Kuhlenbeck, M. Neumann und H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **173** (1986) 194
- [81] R.M. Lambert, *Surf. Sci.* **49** (1975) 325
- [82] L.A. Larson und J.T. Dickinson, *Surf. Sci.* **84** (1979) 17
- [83] P.K. Leavitt, P.J. Schmitz, J.S. Dyer, J.A. Polta und P.A. Thiel, *Langmuir* **5** (1989) 679
- [84] K. Lehnberger, M. Michl, W. Oed, H. Landskron, W. Nichtl, K. Heinz und K. Müller, *Verh. DPG (VI)* **24** (1989) O-12.7

- [85] M. Lindroos, H. Pfnür, P. Feulner und D. Menzel, Surf. Sci. **180** (1987) 237
- [86] M. Lindroos, H. Pfnür und D. Menzel, Surf. Sci. **192** (1987) 421
- [87] R.J. Madix, G. Ertl und K. Christmann, Chem. Phys. Letters **62** (1979) 38
- [88] C.H. Mak, J.L. Brand, B.G. Koehler und S.M. George, Surf. Sci. **191** (1987) 108
- [89] C.H. Mak, J.L. Brand, B.G. Koehler und S.M. George, Surf. Sci. **188** (1987) 312
- [90] R.A. Marbrow und R.M. Lambert, Surf. Sci. **67** (1977) 489
- [91] C.M. Mate und G. Somorjai, Phys. Rev. B **34** (1986) 7417
- [92] D.W. McKee und F.J. Norton, J. Phys. Chem. **68** (1964) 481
- [93] D.W. McKee und F.J. Norton, J. Catalysis **8** (1967) 240
- [94] D. Menzel : "Desorption Phenomena" in "Interactions on Metal Surfaces", Topics in Applied Physics Vol. 4, R. Gomer (Hrsg.), Springer, Berlin (1975), 101 - 142
- [95] D. Menzel : "Thermal Desorption" in "Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV", Springer Series in Chemical Physics, R. Vanselow und R. Howe (Hrsg.), Springer, Berlin (1982), 389 - 406
- [96] G.E. Mitchell, J.L. Gland und J.M. White, Surf. Sci. **131** (1983) 167
- [97] K. Müller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90** (1986) 184
- [98] J.P. Muscat, Surf. Sci. **110** (1981) 389
- [99] K. Nakamoto : "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, 4. Aufl. (1986)
- [100] H. Niehus, C. Hiller und G. Comsa, Surf. Sci. **173** (1986) L 599
- [101] B.E. Nieuwenhuys und G.A. Somorjai, Surf. Sci. **72** (1978) 8
- [102] C. Nyberg und C.G. Tengstål, Solid State Com. **44** (1982) 251
- [103] T.W. Orent und R.S. Hansen, Surf. Sci. **67** (1977) 325
- [104] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber und N.C. MacDonald : "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Physical Electronics Industries

- [105] H. Papp, Ber. Bunsenges. **86** (1982) 555
- [106] D.E. Peebles, J.A. Schreifels und J.M White, Surf. Sci. **116** (1982) 117
- [107] H.C. Peebles, D.E. Peebles und J.W. White, Surf. Sci. **125** (1983) L 85
- [108] V. Penka, K. Christmann und G. Ertl, Surf. Sci. **136** (1984) 307
- [109] H. Pfnür, P. Feulner, H.A. Engelhardt und D. Menzel, Chem. Phys. Letters **59** (1978) 481
- [110] H. Pfnür und D. Menzel, J. Chem. Phys. **79** (1983) 2400
- [111] B. Poelsema, L.K. Verheij und G. Comsa, Surf. Sci. **152/153** (1985) 496
- [112] B. Poelsema, K. Lenz, S.L. Bernasek, L.K. Verheij und G. Comsa, Surf. Sci. **189/190** (1987) 431
- [113] B. Poelsema, L.K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. Letters **49** (1982) 1731
- [114] P.A. Redhead, Vacuum **12** (1962) 203
- [115] P.D. Reed, C.M. Comrie und R.M. Lambert, Surf. Sci. **59** (1976) 33
- [116] P.D. Reed, C.M. Comrie und R.M. Lambert, Surf. Sci. **64** (1977) 603
- [117] K.D. Rendulic, Appl- Phys. **A 47** (1988) 55
- [118] K.H. Rieder und H. Conrad, private Mitteilung
- [119] W. Riedl und D. Menzel, Surf. Sci. **163** (1985) 39
- [120] D. Rieger, R.D. Schnell und W. Steinmann, Surf. Sci. **143** (1984) 157
- [121] H.J. Robota, W. Vielhaber, M.C. Lin, J. Segner und G. Ertl, Surf. Sci. **155** (1985) 101
- [122] B. Roop, S.A. Costello, D.R. Mullins und J.M. White, J. Chem. Phys. **86** (1987) 3003
- [123] E. Schwarz, K.-H. Ernst, H. Neuber und K. Christmann, Bessy-Jahresbericht (1988) 299
- [124] H. Shimizu, K. Christmann und G. Ertl, J. Catal. **61** (1980) 412
- [125] E. Shincho, C. Egawa, S. Naito und K. Tamaru, Surf. Sci. **149** (1985) 1

- [126] E. Shincho, C. Egawa, S. Naito und K. Tamaru, Surf. Sci. **155** (1985) 153
- [127] M. Skottke, R.J. Behm, G. Ertl, V. Penka und W. Moritz, J. Chem. Phys. **87** (1987) 6191
- [128] H.H. Storch, N. Golumbie und R.B. Anderson : "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses", John Wiley and Sons, Inc., New York (1951)
- [129] T.N. Taylor und P.J. Estrup, J. Vac. Sci. Tech. **11** (1974) 244
- [130] J.L. Taylor und W.H. Weinberg, J. Vac. Sci. Tech. **15** (1978) 590
- [131] G.E. Thomas und W.H. Weinberg, J. Chem. Phys. **70** (1979) 1437
- [132] J.C. Tracy und P.W. Palmberg, Surf. Sci. **14** (1969) 274
- [133] J.C. Tracy und P.W. Palmberg, J. Chem. Phys. **51** (1969) 4852
- [134] T.N. Truong, G. Hancock und D.G. Truhlar, Surf. Sci. **214** (1989) 523
- [135] M.L. Umland, Science **179** (1973) 567
- [136] B. Voigtländer, S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. **208** (1989) 113
- [137] G. Wedler : "Adsorption", Verlag Chemie, Weinheim (1970)
- [138] R.F. Willis, W. Ho und E.W. Plummer, Surf. Sci. **80** (1979) 593
- [139] H. Wohlgemuth, private Mitteilung
- [140] E.A. Wood, J. Appl. Phys. **35** (1964), 1306
- [141] J.T. Yates, Jr., P.A. Thiel und W.H. Weinberg, Surf. Sci. **84** (1979) 427