

2.6. Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

Allgemeines

Jedes Molekül hat für sich ein charakteristisches Spektrum von Rotations- und Schwingungsanregungen. Deshalb entwickelte sich die Lichtabsorption von Molekülen zu einem der wichtigsten physikalischen Werkzeuge der qualitativen und quantitativen Analyse und findet sich heute nicht nur als Standardmethode in vielen chemischen Laboratorien (IR- oder UV-Absorption), sondern auch in unserem Lebensalltag, z.B. zur Kontrolle der CO-Emission in Autoabgasen (ASU).

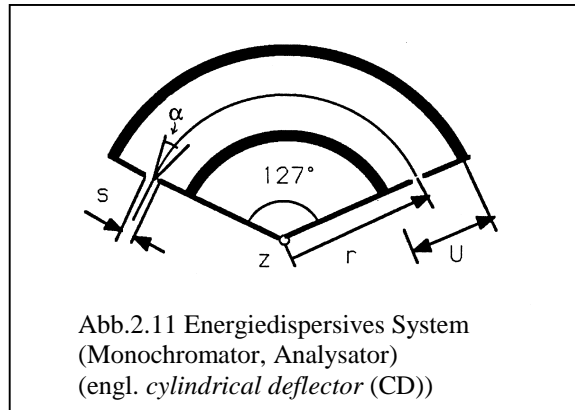
Auch auf Metalloberflächen adsorbierte Moleküle können mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie untersucht werden. So führte Eischens in den 50er Jahren IR-Transmissionsmessungen an Molekülen auf verschiedenen Katalysatormaterialien durch [Eis58,b]. Etwa 15 Jahre später entwickelten Greenler [Gre66] und unabhängig Pritchard [Pri72] die Infrarotreflektionsspektroskopie (IRAS, *infrared reflection absorption spectroscopy*).

Nun kann aber die Anregung von Rotations- und Schwingungsmoden nicht nur mit Hilfe von Photonen, sondern auch von Elektronen erfolgen. Dazu wird bei der von Probst und Piper entwickelten und von Ibach vervollkommneten Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS, *high resolved electron energy loss spectroscopy*) ein monoenergetischer Elektronenstrahl an der Oberfläche reflektiert und Energieverluste der Elektronen detektiert [Iba82].

Während sich IRAS auf die Detektion von intramolekularen Schwingungsmoden in einem Energiebereich von 100 bis 500 meV beschränkt, erstreckt sich im Falle von HREELS der Energiebereich von 15 bis 600 meV. Es ist somit möglich, auch die niederenergetischen Adsorbat-Substrat-Moden, d.h. frustrierte Translationen und Rotationen, zu detektieren. Mit Hilfe der HREEL-Spektren können Aussagen über eine mögliche Dissoziation von Bindungen des adsorbierten Moleküls, die Art des Adsorptionsplatzes, das dynamische Dipolmoment und die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung getroffen werden.

Experimentelles

Die Elektronen werden von einer heißen Wolfram-Haarnadelkathode emittiert, von der Loch-Anode in die richtige Richtung beschleunigt, von einem Linsensystem fokussiert und durchlaufen schließlich den Monochromator. Der danach gebündelte und monochromatische Elektronenstrahl mit einer Halbwertsbreite von etwa 10 meV wird an der Probe reflektiert und anschließend seine Winkel- und Energieverteilung mit Hilfe eines drehbaren Analysators bestimmt. Analysator und Monochromator sind vom



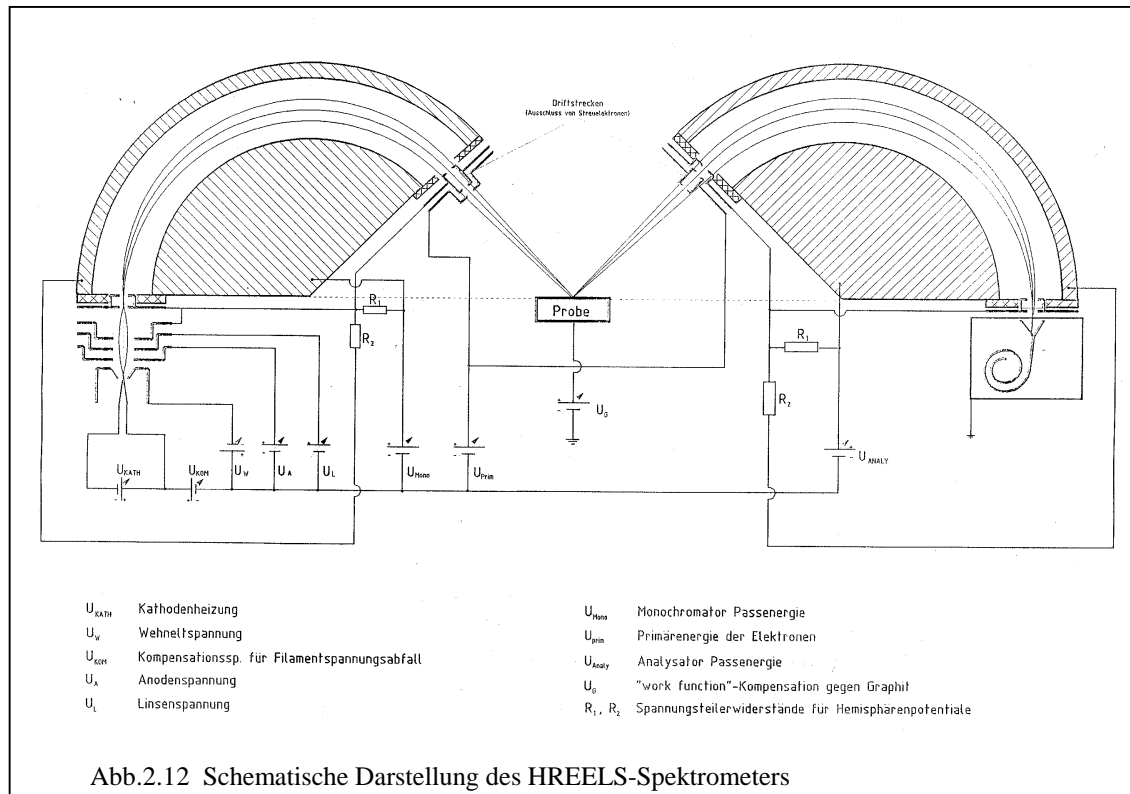
selben Typ. Mit Hilfe eines radialen elektrischen Feldes, produziert durch Anlegen einer Potentialdifferenz an eine äußere und innere Hemisphäre, gelangen nur Elektronen einer bestimmten Energie aus dem System. Die Differenz zwischen maximaler und minimaler Energie der Elektronen ΔE , welche der Auflösung entspricht, ergibt sich nach:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \left(\frac{2,2}{r}\right)s + \left(\frac{4}{3}\right)\alpha^2 + \beta^2$$

Das hier beschriebene und von uns verwandte Spektrometer wurde von Unwin entwickelt [Unw84]. Dabei bezeichnen α bzw. β die Winkelöffnungen parallel bzw. senkrecht zu der Beugungsebene (zur Erklärung von r und s siehe Abb. 2.11). Da eine Lorentz-Kraft durch am Spektrometernaufbau auftretende Ladungen den Elektronenstrahl beeinflussen und so dessen Intensität herabsetzen kann, werden keine magnetisierbaren Materialien verwendet, der Aufbau graphitisiert und durch μ -Metall von der restlichen Kammer abgeschirmt.

Streuprozesse

Der Energieverlust eines gestreuten Elektrons kann aus zwei unterschiedlichen Wechselwirkungsprozessen resultieren: der langreichweitigen Dipol-Streuung und der kurzreichweitigen Impact-Streuung [Iba82].



Im Falle der Dipol-Streuung wechselwirkt der Dipol, der aus dem ankommenden Elektron und seiner Bildladung besteht, mit dem aus einer Molekülschwingung oder Adsorbat-Substrat-Schwingung resultierenden Dipolmoment. Diese Wechselwirkung reicht bis zu ca. 60 Å weit und ergibt sich aus dem Skalarprodukt,

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E},$$

des Dipol-Vektors der Schwingung $\boldsymbol{\mu}$ mit dem elektrische Feld \boldsymbol{E} des ankommenden Elektrons und seiner Bildladung.

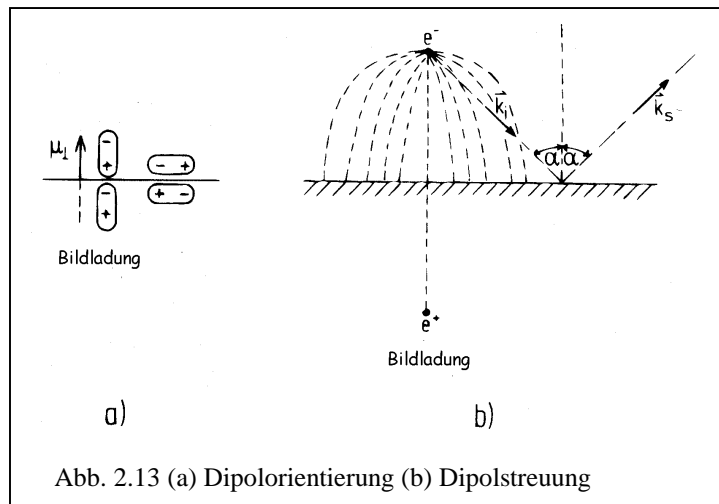
Da das elektrische Feld \boldsymbol{E} immer senkrecht zu der Oberfläche steht, werden nur Schwingungen, deren Dipol ebenfalls senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, detektiert. Ein mit seinem Dipol lateral zu der Oberfläche angeordnetes Molekül erzeugt mit seiner Bildladung einen Quadrupol. Da der Wirkungsquerschnitt eines solchen Quadrupols um ein Vielfaches geringer ist als der eines Dipols und so

vorwiegend die Wechselwirkung des Elektrons mit einem Dipol, nicht aber mit einem Quadrupol detektierbar ist, ergibt sich diese *Dipol-Auswahlregel*.

Charakteristisch für die Dipol-Streuung ist deren schmale Winkelverteilung Θ_s um das Maximum in spekulärer Richtung. Grund dafür ist die lange Reichweite des vom Adsorbat induzierten Dipolfeldes $V(\mathbf{r})$.

$$V(\mathbf{r}) = 2 \left(\frac{pz}{r^3} \right) \cdot e^{(-i\omega t)} + c$$

Das Elektron gelangt mit dem Wellenvektor $\mathbf{k}^{(i)}$ und einer Anfangsenergie E_i an die Oberfläche, wird am Potential $V(\mathbf{r})$ gestreut und verläßt diese mit einer veränderten Energie ($E_f = E_i \pm h\omega$) und einem veränderten Wellenvektor $\mathbf{k}^{(f)}$.



Das Dipolfeld $V(\mathbf{r})$ reicht mit einer charakteristischen Länge in das Vakuum. Berücksichtigt man die sich daraus ergebende Verweildauer eines Elektrons im Dipolfeld $\Delta t = h/E_i \Theta_s$ und der Bedingung für den Wirkungsquerschnitt einer maximalen Schwingungsanregung $\Delta t \omega_0 \sim 1$, so folgt für den Streuwinkel

$$\theta = \frac{h \omega}{2 E_i}$$

Das heißt, für einen Schwingungsverlust bei 100 meV und einer Primärenergie von 2eV ergibt sich eine Abweichung von der spekulären Streurichtung um $1,4^\circ$.

Die kurzreichweitige Impact-Streuung kann aufgrund ihrer breiten Winkelverteilung von der Dipol-Streuung unterschieden werden. Hier wechselwirkt das Elektron mit der Elektronenschale der Substrat- oder Adsorbatatome. Daneben ist auch die Ausbildung einer kurzlebigen negativen Ionenspezies möglich. Da hier die Dipol-Auswahlregel

nicht gilt, werden bei der Impact-Streuung auch Schwingungen parallel zur Oberfläche angeregt. Diese können so auch außerhalb der spekularen Richtung detektiert werden. Eine erfolgreiche winkelabhängige Messung verspricht also zusätzliche Strukturinformationen.

Adsorbatschwingungen

Ein N-atomiges Molekül in der Gasphase besitzt $3N$ Freiheitsgrade: 3 Translations-, 3 Rotations- und $3N-6$ Schwingungsfreiheitsgrade. Ist das Molekül linear wie im Fall von Wasserstoff ergeben sich 2 Rotations- und damit $3N-5$ Schwingungsfreiheitsgrade. Das heißt also, ein Wasserstoffmolekül in der Gasphase besitzt 3 Translations-, 2 Rotations- und einen Schwingungsfreiheitsgrad, den der intramolekularen Streckschwingung. Ist das Molekül auf einer Oberfläche adsorbiert, transformieren alle sechs Moden in Schwingungsmoden. Man spricht von frustrierten Translationen und Rotationen.

Abbildung 2.14 zeigt die möglichen Schwingungsmoden eines linearen zwei-atomigen Moleküls wie Wasserstoff, welches parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche orientiert adsorbiert ist. Es ist offensichtlich, daß sowohl Mode 1 (in Abb. 2.14.a) als auch Mode 1' (in Abb. 2.14.b) jeweils ein schwingendes Dipolfeld erzeugen und somit an ihnen Dipol-Streuung stattfinden kann. Aber auch alle anderen Moden können im HREELS als *dipol erlaubt* beobachtet werden. Dies hängt von der Symmetrie des Adsorptionsplatzes ab (Abb. 2.15). Bestimmt man anhand der vorhandenen Symmetrieelemente die Punktgruppe des Moleküls auf seinem Adsorptionsplatz, können die verschiedenen Schwingungsmoden den irreduziblen Darstellungen dieser Punktgruppe zugeordnet werden (Abb. 2.16).

So kann die Dipol-Auswahlregel genauer mit Hilfe gruppentheoretischer Begriffe formuliert werden. Entscheidend ist danach, daß das Übergangsmatrixelement $\langle \Psi_f | \mu_z | \Psi_i \rangle$ für die Dipolanregung des Schwingungszustandes Ψ_i in den Schwingungszustand Ψ_f totalsymmetrisch ist. Dies ist erfüllt, wenn das Produkt $\Psi_f \Psi_i$ wie die z-Komponente des Dipolvektors μ_z transformiert. Das heißt, ist z.B. μ_z totalsymmetrisch, muß auch das Produkt $\Psi_f \Psi_i$ totalsymmetrisch sein. Da der Schwingungsgrundzustand immer totalsymmetrisch ist, kann also die Dipol-Auswahlregel auch folgendermaßen formuliert werden: Nur Schwingungsmoden, die nach den irreduziblen Darstellungen A, A₁ oder A' transformieren, können als dipolangeregte Schwingungsmoden im HREELS beobachtet werden.

Zusätzliche Schwingungsmoden werden beobachtet, wenn Normalschwingungen zu Obertönen koppeln. Daneben können auch die Schwingungen der Atome oder Moleküle in wohlgeordneten Adsorptionsphasen untereinander koppeln und zusätzlich dipolangeregte Schwingungen induzieren.

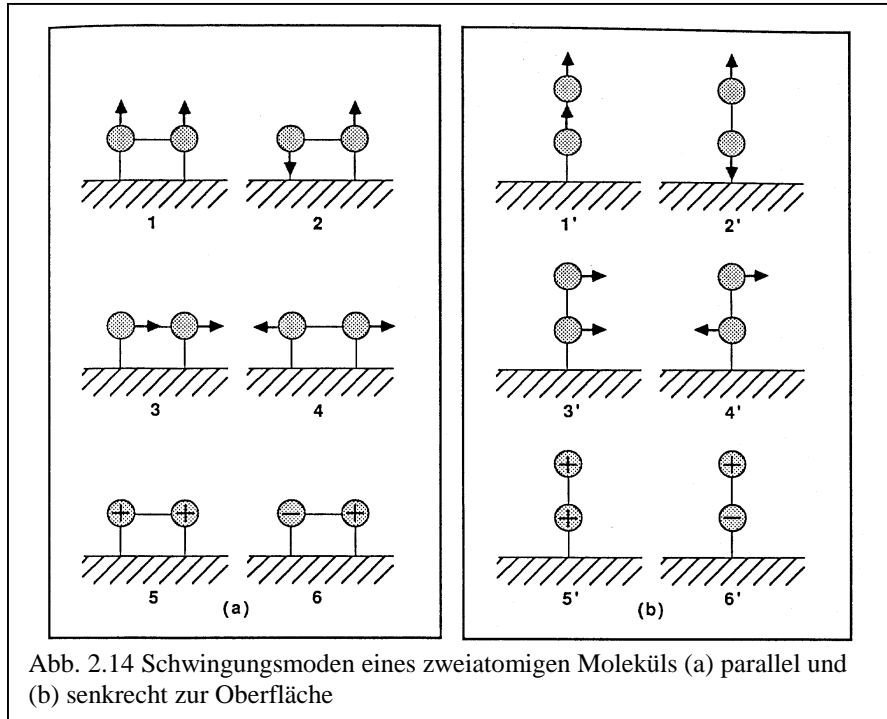


Abb. 2.14 Schwingungsmoden eines zweiatomigen Moleküls (a) parallel und (b) senkrecht zur Oberfläche

Die Schwingungsfrequenz ω ist nach dem Modell des harmonischen Oszillators gegeben mit

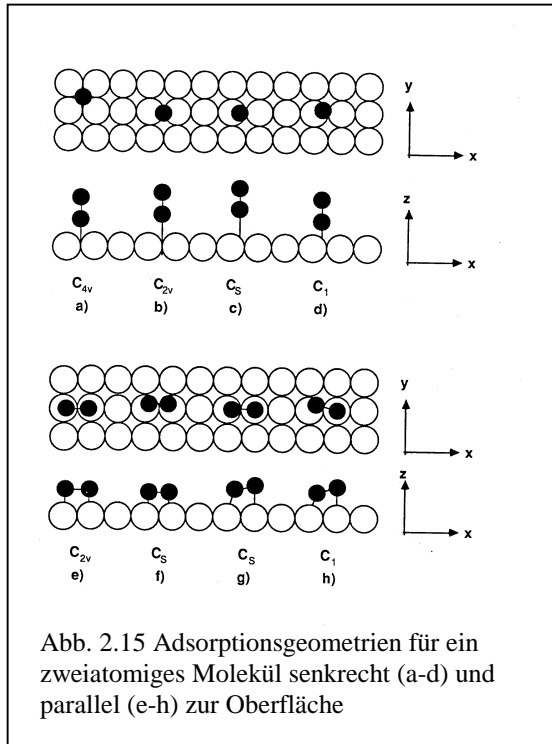
$$\omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2},$$

wobei k die Kraftkonstante der Bindung und m die reduzierte Masse des Moleküls auf seinem Adsorptionsplatz bezeichnet. Die daraus resultierende Abhängigkeit der Frequenz von der Masse bietet die Möglichkeit, mittels verschiedener Isotope die Schwingungen differenziert zu detektieren.

$$\left(\frac{\omega_A}{\omega_B} \right) = \left(\frac{m_B}{m_A} \right)^{1/2}$$

Ersetzt man z.B. ein Wasserstoffatom durch ein Deuteriumatom, reduziert sich die Verlustenergie mit $1/(2)^{1/2} \omega_0$.

Es ist zu beachten, daß die Substratome nicht unbeweglich sind, also auch Volumen- oder Oberflächenphononen angeregt werden können. Koppeln diese mit den Adsorbatschwingungen, kommt es zu Energieverschiebungen. Die maximale Anregungsfrequenz eines Phonons z.B für Nickel liegt bei $\omega_{\max}=36,6$ eV.



C_{4v}	E	$2 C_4$	C_2	$2 \sigma_v$	$2 \sigma_d$	
A ₁	1	1	1	1	1	1', 2'
A ₂	1	1	-1	-1	-1	
B ₁	1	-1	1	1	-1	
B ₂	-1	-1	1	1	1	
E	2	0	-2	0	0	3'+5', 4'+6'

C_{2v}	E	C_2	σ_{xz}	σ_{yz}		
A ₁	1	1	1	1	1, 4	1', 2'
A ₂	1	1	-1	-1	6	
B ₁	1	-1	1	-1	5	5', 6'
B ₂	1	-1	-1	1	2, 3	3', 4'

C_s	E	σ_{xz}		
A'	1	1	1, 4, 5	1', 2', 5', 6'
A''	1	-1	2, 3, 6	3', 4'

C_1	E		
A	1	1 - 6	1' - 6'

Abb. 2.16 Charaktertafeln für die Adsorptionsgeometrien in Abb.2.15