

Kapitel 4

Diffusion von Schwefel auf Pt(111) unter Koadsorption von CO

Nachdem in den letzten Kapiteln die diffusive Bewegung von Sauerstoff auf Ru(0001) bei Raumtemperatur analysiert wurde, sollen in diesem Kapitel Ergebnisse einer temperaturvariablen Messung, und zwar am Koadsorbatsystem Schwefel und Kohlenmonoxid auf Pt(111), vorgestellt werden. Nach einer Motivation der Wahl dieses Systems werden zunächst einige aus der Literatur bekannte Fakten zu den Systemen S/Pt(111) und CO/Pt(111) zusammengestellt und die verwendete Apparatur sowie die Probenpräparation beschrieben. Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse erfolgt zweckmäßig im Rahmen der von EYRING entwickelten *Theorie des Übergangszustandes*, deshalb werden im darauffolgenden Abschnitt einige Aspekte dieser Theorie, speziell im Hinblick auf die Diffusion, dargelegt und auf die Ergebnisse der Diffusionsmessungen bezogen, bevor im letzten Abschnitt auf das Mischungsverhalten von Schwefel und Kohlenmonoxid auf Pt(111) eingegangen wird.

4.1 Einführung

Das Koadsorbatsystem Schwefel/Kohlenmonoxid auf Pt(111) ist aus mehreren Aspekten interessant. Die ursprüngliche Motivation für diese Arbeiten war folgende. Es ist bekannt, daß die CO-Moleküle auf Pt(111) einander abstoßen, für Schwefel auf der anderen Seite wird eine leicht attraktive Wechselwirkung in der Literatur diskutiert [100]. So entstand, stimuliert durch die Arbeiten über das System N/O/Ru(0001) als Beispiel einer regulären binären Mischung [83], die Idee, daß das System S/CO/Pt(111) bei genügend tiefen Temperaturen Entmischung zeigen und daß vielleicht sogar die Kinetik dieser Entmischung mit dem STM beobachtbar sein könnte. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird dies eingehend diskutiert werden.

Darüberhinaus ist ein solches Experiment auch aus chemischer Sicht interessant, stellt doch die

Diffusion einen der Elementarschritte der heterogenen Katalyse dar. Bei den meisten Reaktionen auf Oberflächen, zumindest bei solchen nach dem LANGMUIR–HINSHELWOOD–Mechanismus, ist davon auszugehen, daß die adsorbierten Reaktanten auch die Diffusion der jeweils anderen Spezies beeinflussen; die Diffusion in Koadsorbatsystemen dürfte somit bei heterogen katalysierten Reaktionen sehr häufig anzutreffen sein. Für eine Untersuchung von Diffusion in einem Koadsorbatsystem bietet sich das System S/CO/Pt(111) geradezu an, denn aus chemischer Sicht kann das System CO/Pt(111) als eines der bestuntersuchten gelten. Der Grund dafür dürfte einerseits in der technischen Relevanz liegen; die CO–Oxidation mit Hilfe von Platin in Autoabgaskatalysatoren ist eine der technisch wichtigsten heterogen katalysierten Reaktionen überhaupt. Andererseits ist CO eines der einfachsten — und am besten verstandenen — Moleküle, und genauso ist die CO–Oxidation eine der — bezüglich der Komplexität der Reaktanten — einfachsten bimolekularen Reaktionen mit verschiedenen Reaktanten. Damit bietet sich die CO–Oxidation auch als chemische „Modellreaktion“ an, um in den Ablauf heterogen katalysierter chemischer Reaktionen prinzipiell bessere Einsicht zu gewinnen [101, 102]. Platin wird dabei (wegen seiner katalytischen Aktivität) sehr oft als Substratmaterial verwendet; und die Wahl fiel im vorliegenden Fall auf die (111)–Fläche wegen der hohen Symmetrie und der Tatsache, daß sie nicht rekonstruiert.

Auch der Einfluß von Schwefel auf die Adsorption von CO ist recht gut untersucht. Dies hat wiederum zwei Ursachen: Einerseits ist auch das Verhalten von Schwefel im Zusammenhang mit heterogen katalysierten Reaktionen allgemein und der CO–Oxidation im Besonderen von technischer Relevanz, da Schwefel häufig ein Katalysatorgift darstellt, d.h. die Anwesenheit von Schwefel beeinflußt oft schon in geringen Mengen die Reaktion erheblich. Andererseits steht Schwefel im Periodensystem der Elemente genau unter Sauerstoff, d.h. seine Valenzelektronenkonfiguration ist der des Sauerstoffs ähnlich; es ist also wahrscheinlich, daß sich Schwefel in seiner Wechselwirkung sowohl mit dem Substrat als auch mit dem koadsorbierten CO ähnlich wie dieser verhält. Damit kann man erwarten, durch Untersuchungen am S/CO–Koadsorbatsystems, die man in dieser Form mit dem O/CO–Koadsorbatsystem wegen der Reaktivität nicht machen kann, Rückschlüsse auch auf strukturelle Aspekte der CO–Oxidation ziehen zu können.

4.2 Experimentelles

4.2.1 Zum System CO/Pt(111)

Kohlenmonoxid chemisorbiert auf der (111)–Fläche von Platin molekular mit einer Adsorptionsenergie auf der freien Fläche von ca. 1.4 eV [103, 104]. Der bevorzugte Adsorptionsplatz der

CO-Moleküle ist der einfach koordinierte on-top-Platz, der bei Bedeckungen von $\Theta < 0.17$ ML ausschließlich eingenommen wird; bei höheren Bedeckungen adsorbiert ein Teil der CO-Moleküle auf die energetisch ca. 60...70 meV höher liegenden [105, 106] Brückenplätzen [103, 107]. Die Desorption der CO-Moleküle von der reinen Pt(111)-Fläche erfolgt bei Temperaturen zwischen ca. 350 K und 500 K; die Bindung an Kristalldefekte wie z.B. Stufen ist etwas größer, so daß die Desorptionstemperatur von an Defekten gebundenem CO bei etwa 550 K liegt.

Bei CO-Bedeckungen bis $\Theta = 0.33$ findet man ein diffuses $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -LEED-Muster; bei Temperaturen von $T < 100$ K spalten sich die diffusen Überstrukturspots bei Bedeckungen von $\Theta = 0.17$ und $\Theta = 0.33$ auf in je drei einzelne scharfe Spots [103], was jedoch mit der vorliegenden Apparatur nicht beobachtet werden konnte, weil die Probe für die LEED-Experimente nicht tief genug gekühlt werden konnte. Bei höheren Bedeckungen bildet sich eine $c(4 \times 2)$ -Struktur mit einer maximalen Bedeckung von $\Theta = 0.5$ ML. Eine weitere Erhöhung der Bedeckung führt zu einer quasi-kontinuierlichen Kompression dieser $c(4 \times 2)$ -Struktur in [110]-Richtung [104], die durch Bildung periodischer „schwerer“ Translationsdomänenwände (Domänenwände mit höherer lokaler Bedeckung als in den umliegenden Strukturen) verursacht wird [105, 108]. Die maximal erreichbare Bedeckung liegt bei $\Theta \approx 0.7$ ML.

Der Haftkoeffizient ist bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0.17$ fast konstant und liegt für Temperaturen zwischen 100 K und 300 K bei etwa 0.8. Danach nimmt er annähernd linear ab; bei Komplettierung der $c(4 \times 2)$ -Struktur ist er fast Null, so daß die erwähnten Kompressionsstrukturen nur mit sehr hohen CO-Dosen zu erreichen sind.

Das chemisorbierte CO stellt, wie die relativ geringe Adsorptionsenergie schon vermuten läßt, eine hochmobile Spezies dar. Bei 90 K, der tiefsten mit dem hier verwendeten STM erreichten Temperatur, sind die CO-Moleküle noch zu mobil, um einzeln vollständig abgebildet zu werden. Die Aktivierungsenergie für die Diffusion der CO-Moleküle auf den on-top-Plätzen auf den Terrassen des Kristalls wird in der neueren Literatur mit $E_d \approx 150 \dots 200$ meV angegeben [106, 109]. Der Vorfaktor für die Sprungfrequenz liegt mit rund 10^9 s⁻¹ relativ niedrig; bei einer Diffusionsbarriere von 150 meV erhält man damit bei 90 K eine mittlere Aufenthaltsdauer auf einem on-top-Platz von rund einer viertel Sekunde, was erklärt, daß die einzelnen Moleküle im STM nicht oder nur als Striche abgebildet werden.

4.2.2 Zum System S/Pt(111) und zur Koadsorption mit CO

Zur Adsorption von Schwefel auf Pt(111) wurde mit H₂S dosiert. Dieses dissoziiert auf der Oberfläche bei mehr als 185 K vollständig in H und S, der Anfangshafthoeffizient liegt dabei bis 500 K nahe bei 1. Der Wasserstoff desorbiert bei Temperaturen von mehr als ca. 210 K sofort molekular, [110], und der stark gebundene Schwefel bleibt zurück. Mit der Dosierung von H₂S kann eine maximale Schwefelbedeckung von $\Theta_S = 0.33$ erzielt werden; für höhere Bedeckungen bis zur Maximalbedeckung von $\Theta_S = 0.43$ muß mit molekularem Schwefel (z.B. über eine elektrochemische Trockenzelle) dosiert werden. Für die vorliegende Arbeit waren kleine Schwefelbedeckungen interessant, so daß die experimentell einfachere Methode der H₂S-Dosierung verwendet werden konnte.

Schwefel besetzt bei Bedeckungen von $\Theta_S \leq 0.33$ ausschließlich fcc-Plätze [111]. Über die Adsorptionsenergie gibt es in der Literatur keine Daten. Allerdings liegt die Desorptionstemperatur bei über 1200 K, so daß man eine Adsorptionsenergie von mehr als 4 eV abschätzen kann; auf der dichtgepackten (0001)-Fläche von Rhenium, einem Pt in vielen Eigenschaften ähnlichen 5d-Übergangsmetall, wurde für Schwefel eine Adsorptionsenergie von 4.3 eV gemessen [112]. Bei einer Bedeckung von $\Theta_S = 0.25$ bildet Schwefel eine (2×2) -Überstruktur; das LEED-Muster dieser Überstruktur findet man schon bei deutlich geringeren Bedeckungen [113], woraus auf die Existenz von Inseln und eine attraktive Wechselwirkung zwischen den S-Atomen geschlossen wurde [100]. Erhöht man die Bedeckung, so findet man bei Temperaturen bis ca. 800 K Koexistenz von (2×2) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Strukturen; bei einer Bedeckung von $\Theta_S = 0.33$ bildet sich schließlich eine reine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur.

In der Literatur gibt es auch zur Diffusion von Schwefel auf Pt(111) keine quantitativen Angaben. Die recht hohe Adsorptionsenergie läßt jedoch auch eine relativ große Aktivierungsenergie vermuten; wiederum für Re(0001) wurde eine Diffusionsbarriere von ca. 0.8 eV abgeschätzt [114]. Es wurde jedoch festgestellt, daß die Diffusion isolierter S-Atome auf Pt(111) bei Raumtemperatur zu schnell ist, um mit konventionellem STM verfolgt werden zu können [111].

Bei einer kombinierten LEED/TPD/ESDIAD¹-Untersuchung der Koadsorption von CO auf einer mit Schwefel vorbelegten Pt(111)-Fläche [100] wurde festgestellt, daß jedes Schwefelatom die drei Platinatome, mit denen es direkt koordiniert ist, für die Adsorption von CO blockiert. Dies bedeutet, daß eine Koadsorption von CO auf einer mit Schwefel vorbelegten Pt(111)-Fläche nur dort möglich ist, wo die lokale Schwefelbedeckung kleiner oder gleich 1/4 ist, d.h. wo der Schwefel

¹electron stimulated desorption ion angular distribution; Desorption durch Anregung mit Elektronen und Messung der Winkelverteilung der desorbierten Teilchen

höchstens in einer (2×2) -Struktur koordiniert ist; höhere lokale Schwefelbedeckungen blockieren die Adsorption von CO vollständig, was auch in [115, 116] gefunden wurde. Die Adsorptionsenergie von CO fällt mit steigender Schwefelbedeckung [115]. Gleichzeitig sinkt der Haftkoeffizient; der Anfangshaftkoeffizient von CO ist auf einer vollständig mit einer (2×2) S-Struktur bedeckten Fläche noch halb so groß wie auf einer unbedeckten Fläche [100]. Die maximale CO-Bedeckung sinkt von ca. 0.7 ML auf der freien Pt(111)-Fläche auf 0.25 ML auf der (2×2) S-Pt(111)-Fläche.

Darüberhinaus wurde in [117] festgestellt, daß die Dosierung von CO auf eine (2×2) S-Pt(111)-Fläche bei Raumtemperatur eine Kompression des Schwefels in die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bewirkt; die freiwerdende Fläche wird dann von CO besetzt. Dieser Befund gab den Anstoß, für ein Experiment zur Untersuchung der Dynamik der Entmischung des Koadsorbatsystems CO+S auf Pt(111) zu verwenden.

4.2.3 Der verwendete experimentelle Aufbau

Die Messungen am Koadsorbatsystem CO/S/Pt(111) wurden mit einem temperaturvariablen STM des sogenannten *beetle*- oder BESOCKE-Typs [56] durchgeführt, das von R. SCHUSTER und J. WINTERLIN aufgebaut wurde; eine detaillierte Beschreibung findet sich in [85]. Die Probe kann über eine Kupferlitze durch einen He-Durchflußkryostaten gekühlt werden, die tiefste erreichbare Temperatur lag bei diesen Messungen bei ca. 90 K. Gleichzeitig kann die Probe von der Rückseite durch die Strahlung eines Wolframfilamentes geheizt werden; über die Stärke dieser Strahlung wird die Temperatur der Probe eingestellt. Nach oben wird der Temperaturbereich für die Messungen durch die Curietemperatur der Piezokeramiken begrenzt, die bei ca. 550 K liegt.

Die Temperaturmessung geschieht über ein an der Rückseite des Kristalls angepunktetes Ni-NiCr-Thermoelement, wobei Eiswasser als Referenz benutzt wurde. Der absolute Fehler der Temperaturmessung wurde durch Vergleich der Desorptionstemperaturen von Xe und H₂O mit Literaturwerten auf maximal 5 K abgeschätzt [118]; dieser Fehler dürfte über die Toleranz der Thermoelemente selbst (Zusammensetzung, mechanische Beanspruchung etc.) hinaus in erster Linie daher rühren, daß sich zwischen der Vorder- und der Rückseite des Kristalls aufgrund des Aufbaus (Kühlung von der Seite durch den Probenhalter, Heizung direkt von hinten) ein Temperaturgradient einstellen kann. Die Reproduzierbarkeit der Temperaturen und damit auch der Fehler der Temperaturdifferenzen dürfte sehr viel besser sein, da stets unter den gleichen Bedingungen gekühlt und geheizt wurde; Temperaturdifferenzen dürften daher auf einige Zehntel Kelvin korrekt sein.

Das UHV-System, welches den STM-Aufbau beherbergt, ist im Rahmen der Dissertation von T. GRITSCH [119] entworfen und gebaut worden. Es besteht aus einer kupfergedichteten Edelstahlkammer, die von einer Turbomolekularpumpe (*Leybold-Heraeus Turbovac 150*) mit vorgeschalteter Öldiffusions- und Drehschieberpumpe gepumpt wird. Während der STM-Messungen wird die Kammer mit einem UHV-Schieber (*VAT*) geschlossen, die mechanischen Pumpen werden abgeschaltet, um Schwingungen zu vermeiden, und die Kammer wird nur durch eine Ionengetterpumpe (*Leybold-Heraeus NIZ 3S*) gepumpt. Zusätzlich ist in die Kammer noch eine Titansublimationspumpe eingebaut. Die gesamte Kammer wird auf pneumatisch gefederten Füßen (*Newport XL-A*) gelagert, um die Übertragung von Gebäudeschwingungen auf das Meßsystem zu minimieren.

Für die Analyse und Probencharakterisierung stehen ein 4-Gitter-LEED-System, ein Augerelektronen-Spektrometer mit CMA² (beide *Varian*) und ein Quadrupol-Massenspektrometer (*Leybold-Heraeus Quadrivac Q-100*) zur Verfügung. Die Totaldruckmessung erfolgt mittels eines Ionisationsmanometers (*Varian*), der Basisdruck in dieser Kammer liegt bei ca. 3×10^{-11} Torr.

Zur Präparation wird die Probe in einem L-Manipulator gehalten. Dort kann sie durch eine Elektronenstoßheizung auf über 1200 K geheizt oder mit einer Sputterkanone (*Varian*) gesputtert werden.

4.2.4 Die Präparation der Probe

Der Pt(111)-Kristall wurde zunächst bei Raumtemperatur mit Ar⁺-Ionen 5...10 min bei einem Ar-Druck von etwa 2×10^{-5} Torr gesputtert, die Beschleunigungsspannung betrug dabei 1000 V. Anschließend wurde er ebenfalls 5...10 min lang auf ungefähr 1000 K geheizt, um die durch den Argonbeschuß entstandenen Schäden der Kristallstruktur auszuheilen. Die restlichen Kohlenstoffkontaminationen wurden durch Oxidation in 2×10^{-7} Torr O₂ bei einer Temperatur von 725 K beseitigt. Nach dieser Prozedur waren im AES keine Verunreinigungen mehr zu erkennen.

Zur Adsorption von Schwefel wurde H₂S bei 430 K dosiert. Der Haftkoeffizient liegt bei dieser Temperatur immer noch bei ≈ 0.5 , das H₂S dissoziiert und der Wasserstoff desorbiert sofort, wie schon oben erwähnt. Bei einer Temperatur von 430 K ist die Beweglichkeit von Schwefel auch hoch genug, um die Einstellung des thermischen Gleichgewichtes der Schwefelschicht innerhalb weniger Sekunden zu garantieren. Die Kontrolle der Bedeckung kann über AES erfolgen. Zwar liegt der 152 eV-Peak von Schwefel über dem 150 eV-Peak vom Platin, das Höhenverhältnis des

²cylindrical mirror analyzer

151 eV–Pt+S– und des 237 eV–Pt–Peaks ist jedoch bis zu $\Theta_S = 0.33$ linear zur Schwefelbedeckung [120]. Da es jedoch mit dem verwendeten STM möglich ist, die Probe tief genug zu kühlen, um die Bewegung der Schwefelatome „einzufrieren“, kann die Schwefelbedeckung zuverlässiger durch Auswertung der STM–Bilder bestimmt werden.

Zur Dosierung von CO wurde die Probe stets auf 210 K eingekühlt. Die Kalibrierung der CO–Bedeckung stellte sich als etwas komplizierter heraus, da an der verwendeten Kammer keine quantitativ auswertbaren Thermodesorptionsspektren aufgenommen werden können. Eine Kalibrierung über AES ist auch nicht ausreichend zuverlässig, da die CO–Moleküle durch Elektronenbeschuß desorbieren können. Da auch das „Einfrieren“ der CO–Moleküle im STM nicht möglich war, blieb nur die Kalibrierung über die entstehenden LEED–Muster und einen Vergleich mit Literaturwerten. Da die in [103] berichtete Aufspaltung der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ –Überstrukturspots mit dem benutzten LEED–System nicht aufgelöst wurden und der Übergang zwischen der $c(2 \times 4)$ – und den daraus komprimierten Strukturen kontinuierlich ist, bleibt als zuverlässigster Anhaltspunkt für eine Kalibrierung der Bedeckung das Koexistenzgebiet zwischen der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ – und der $c(2 \times 4)$ –Struktur. Diese Koexistenz (vgl. auch Abb. 4.4) ist bei Dosen von 0.85 ± 0.05 L zu sehen. Legt man die Bedeckungs/Dosis–Daten aus [103] zugrunde, so erhält man damit den in Abb. 4.1 dargestellten Zusammenhang zwischen der Dosis und der Bedeckung der (vorher sauberen) Pt(111)–Fläche.

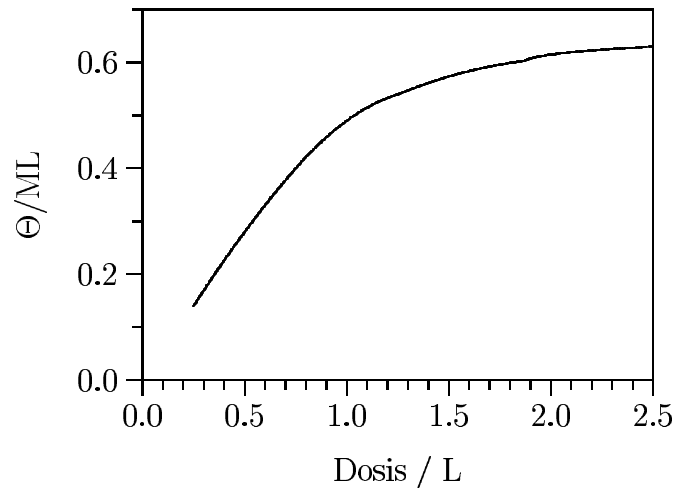


Abbildung 4.1: Kalibrierungskurve der CO–Bedeckung gegen die Dosis für den verwendeten Pt(111)–Kristall und den verwendeten experimentellen Aufbau.

Die Dosis wurde dabei mit dem Totaldruckmanometer der Kammer nach $D = (p_{CO} - p_B) \cdot \Delta t$ gemessen, wobei p_{CO} der Gesamtdruck bei Einlaß von Kohlenmonoxid ist und p_B der Basisdruck, der von der Adsorption in der Kammer herrschte; Δt ist die Zeit, über die CO eingelassen wurde. Der Druck wurde dabei so gewählt, daß die Zeit Δt lang gegen die zum Öffnen und Schließen des Leak–Ventils, über das das CO eingelassen wurde, benötigte Zeit war; die üblichen Einlaßzeiten lagen zwischen 30 und 90 Sekunden, die CO–Partialdrücke zwischen 5×10^{-9} Torr und 2×10^{-8} Torr. Die Reproduzierbarkeit der Dosen dürfte unter diesen Bedingungen bei etwa 5% liegen; ein direkter Vergleich mit Dosiswerten aus der Literatur dürfte allerdings schwierig sein, da die Empfindlichkeit

des Manometers auf CO nicht einberechnet wurde. Daher sind die Dosiswerte immer auch über die Kalibrierkurve Abb. 4.1 in Bedeckungen umgerechnet, die dann absolut mit einem Fehler von ca. 10% bis 15%, bedingt durch die Unsicherheit in der Dosierung (Ablesefehler bei der Druckmessung ca. 2%, Zeitmessung ca. 3% sowie der Zeitraum zwischen dem Öffnen bzw. Schließen des Ventils und dem Erreichen des Enddruckes ca. 3%) und die Toleranz der Kalibrierkurve, behaftet sind.

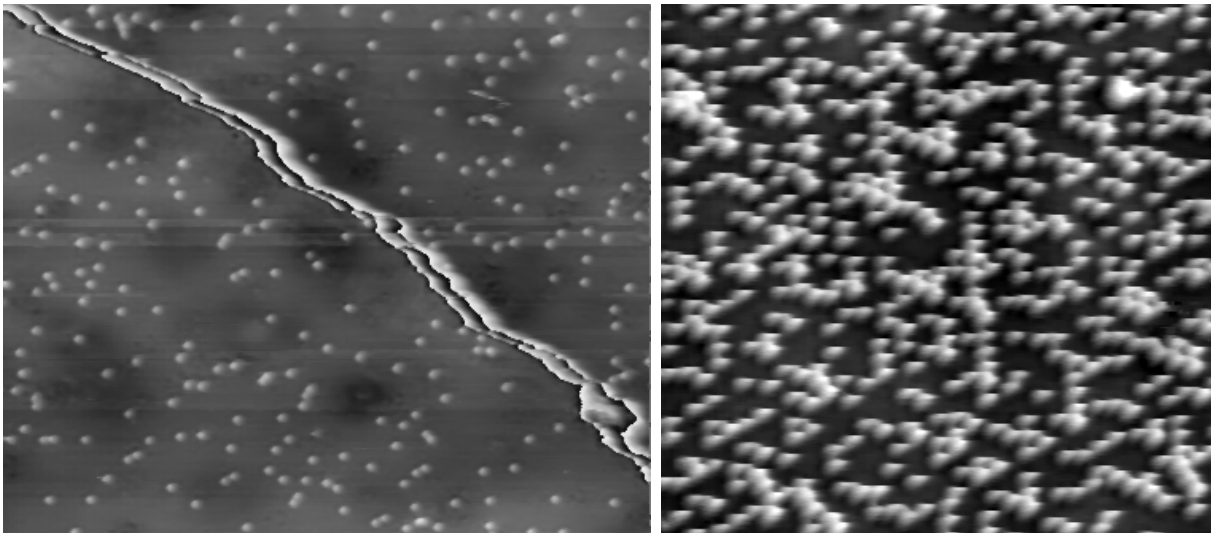
4.3 Messung der Diffusion von S auf Pt(111) bei Koadsorption von CO

4.3.1 Die Abbildung von S und CO auf Pt(111) im STM

In diesem Abschnitt werden einige STM-Messungen hinsichtlich der Struktur und der Abbildung der einzelnen Adsorbate dargestellt. Bevor das Verhalten des Koadsorptionssystems untersucht wird, sollen dazu zunächst die einzelnen Adsorbate auf der Pt(111)-Oberfläche charakterisiert werden.

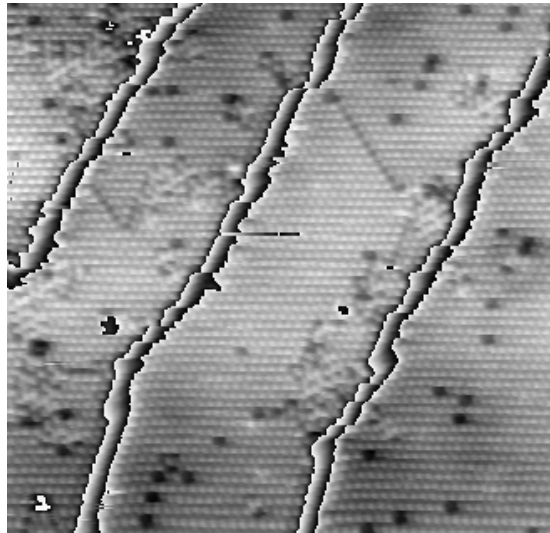
Die **Schwefelatome** auf Pt(111) werden, anders als Sauerstoff, der auf Pt(111) wie auch auf Ru(0001) als Vertiefung abgebildet wird, als Erhebungen abgebildet. In Abb. 4.2 sind einige STM-Bilder von Schwefel auf Pt(111) bei verschiedenen S-Bedeckungen dargestellt. Die Ordnung der Überstruktur ist noch bei einer Bedeckung von 0.12 ML relativ schlecht; man vergleiche etwa die Bilder von Sauerstoff auf Ru(0001) bei ungefähr der gleichen Bedeckung in Abb. 3.19 auf Seite 55. Schwefel zeigt auf Pt(111) auch bei Temperaturen bis zu 215 K keine Tendenz zur Inselbildung, obwohl die Mobilität dann schon so hoch ist, daß jedes Atom während der Beobachtung mehrere Dutzend Sprünge vollführt; allenfalls eine leichte Tendenz zur Bildung von Ketten aus einigen Schwefelatomen mit einem $2a_0$ -Abstand ($a_0 = 2.775 \text{ \AA}$ sei in diesem Kapitel die Gitterkonstante von Platin) ist zu bemerken. Dies ist auch konsistent mit einem recht diffusen LEED-Muster, das bei einer solchen Bedeckung auftritt. Damit kann man abschätzen, daß eine attraktive Wechselwirkung der Schwefelatome untereinander deutlich kleiner ist als die der Sauerstoffatome auf Ru(0001), wenn überhaupt eine attraktive Wechselwirkung existiert. Die geordneten Strukturen bei höheren Bedeckungen, wie etwa die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur in Abb. 4.2(c), sind also eher die Folge einer relativ starken Repulsion über den einfachen Gitterabstand.

Im Gegensatz zu den Schwefelatomen sind die **Kohlenmonoxidmoleküle** noch bei den tiefsten mit dem verwendeten STM-Aufbau erreichten Temperaturen zu mobil, um einzeln abgebildet zu werden. Dennoch kann man sie abbilden, wenn sie in Domänen einer Überstruktur „gepinnt“ sind. Abb. 4.3 zeigt ein STM-Bild der Pt(111)-Fläche, die mit ca. 0.36 ML CO bedeckt ist, bei



(a) $\Theta_S = 0.013$, $350 \times 350 \text{ \AA}^2$
 $U_T = 0.5 \text{ V}, I_T = 0.3 \text{ nA}, T = 172 \text{ K}$

(b) $\Theta_S = 0.13$, $160 \times 150 \text{ \AA}^2$
 $U_T = -0.5 \text{ V}, I_T = 3 \text{ nA}, T = 185 \text{ K}$



(c) $\Theta_S = 0.33$, $240 \times 240 \text{ \AA}^2$
 $U_T = -0.12 \text{ V}, I_T = 0.3 \text{ nA}, T = 175 \text{ K}$

Abbildung 4.2: S-Atome auf Pt(111) bei unterschiedlichen Bedeckungen. In (a) und (c) sind jeweils mehrere Terrassen abgebildet, die durch monoatomare Stufen getrennt sind; jede Terrasse wurde mit einer eigenen Grauskala eingefärbt. Bei den größerflächigen flachen Vertiefungen, die in (a) zu sehen sind, handelt es sich wahrscheinlich um tieferliegende Defekte des Pt-Kristalls, die eine leichte Verzerrung der Oberfläche bewirken.

einer Temperatur von 157 K. Die dunklen Dreiecke wie auch die großen weißen Erhebungen sind Kontaminationen aus dem Restgas (dieses Bild entstand mehrere Stunden nach der Präparation). Das CO wird hier in inselartigen Strukturen abgebildet; drei davon sind durch die schwarzen Kreise markiert. Ein Merkmal dieser Strukturen ist, daß die Korrugation, mit der die CO-Moleküle

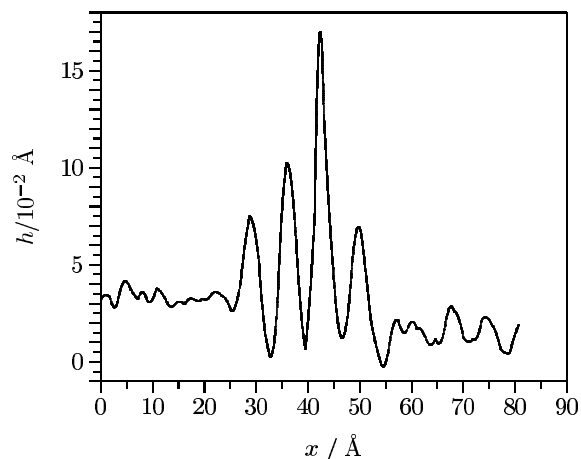
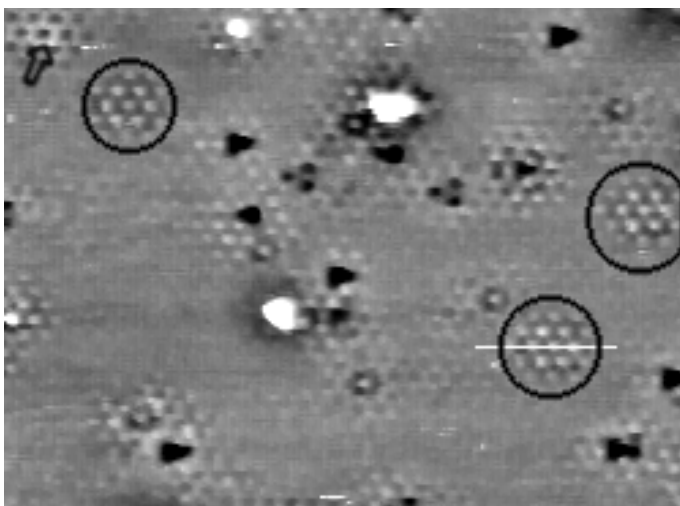


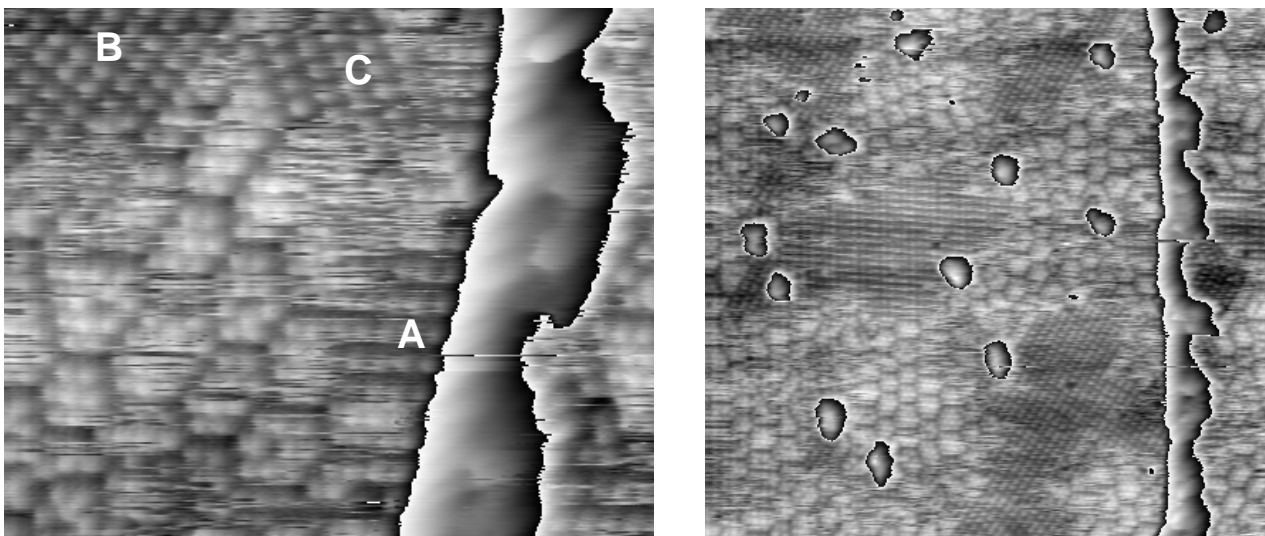
Abbildung 4.3: Ausschnitt (ca. $210 \times 165 \text{ \AA}^2$) einer mit ca. 0.3 ML CO bedeckten Pt(111)-Fläche, daneben Schnitt entlang der eingezeichneten weißen Linie. $I_T = 3 \text{ nA}$, $U_T = -240 \text{ mV}$, $T = 157 \text{ K}$. Weitere Erläuterungen im Text.

abgebildet werden, von innen nach außen abnimmt, so daß die „Inseln“ sehr diffus begrenzt scheinen. Der Schnitt entlang der weißen Linie zeigt diese Abnahme der Korrugation sehr deutlich. Eine solche Abbildung ist typisch für sehr schnell fluktuierende Domänen; im STM wird dann quasi eine „Aufenthaltswahrscheinlichkeit“ abgebildet. Die Zentren der Domänen werden mit hoher Korrugation abgebildet, da dort die Teilchen relativ stark blockiert sind; die weiter am Rand liegenden Teile der Domänen sind nicht immer besetzt, bzw. besetzen die dort befindlichen Adsorbatteilchen auch Plätze, die nicht zur Domänenstruktur gehören. In einigen Fällen werden die CO-„Inseln“ auch als Gitter von Vertiefungen abgebildet (s. Pfeil links oben in Abb. 4.3), also quasi invertiert; der Grund dafür ist nicht klar.

In dem gezeigten Bild muß die Bewegung der CO-Moleküle sehr schnell sein, da die einzelnen Moleküle nicht einmal als Striche abgebildet werden, wie es der Fall wäre, wenn ihre Sprungfrequenz in der Größenordnung der Zeilenfrequenz (in diesem Fall 5 Hz) liegen würde. Außerdem klingt die Korrugation entlang der schnellen Rasterrichtung genauso schnell ab wie entlang der langsamen Rasterrichtung, was bedeutet, daß der Unterschied zwischen den Rasterfrequenzen, die immerhin fast 3 Größenordnungen auseinander liegen, klein sein muß gegen den Unterschied zwischen den Rasterfrequenzen und der Sprungfrequenz. Das ist konsistent mit den Daten aus [109], wonach die Sprungfrequenz bei dieser Temperatur in der Größenordnung von 3 kHz liegt.

Die Längskalibrierung der Piezokeramiken ist (hauptsächlich wegen der Drift) nicht exakt genug, um Strukturen damit direkt vermessen zu können. Ein wichtiger Anhaltspunkt für die Bestimmung der Struktur wäre, ob die Struktur gegen das Grundgitter rotiert ist. Nun ist das

Grundgitter in Abb. 4.3 nicht aufgelöst. Einen Hinweis geben jedoch die als Dreiecke abgebildeten Kontaminationen. Solcherart abgebildete Adsorbate besetzen meist dreifach koordinierte Plätze (denn diese haben dreizählige Symmetrie), d.h. die fcc- oder hcp-Plätze (die Kontaminationen besetzen offenbar beide); jede der Kanten des Dreiecks liegt dann aus Symmetriegründen in Richtung einer dichtgepackten Richtung. Dies bedeutet, daß die Reihen der CO-Strukturen in Abb. 4.3 um 30° gegen die dichtgepackten Reihen des Substrates verschoben sind; nach dem Abstand zwischen den Teilchen kommt dann für eine kommensurable Struktur nur eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in Frage, wie sie auch das LEED zeigt.



(a) $120 \times 100 \text{ \AA}^2$, $I_T = 0.1 \text{ nA}$, $U_T = -0.5 \text{ V}$, $T = 93 \text{ K}$.

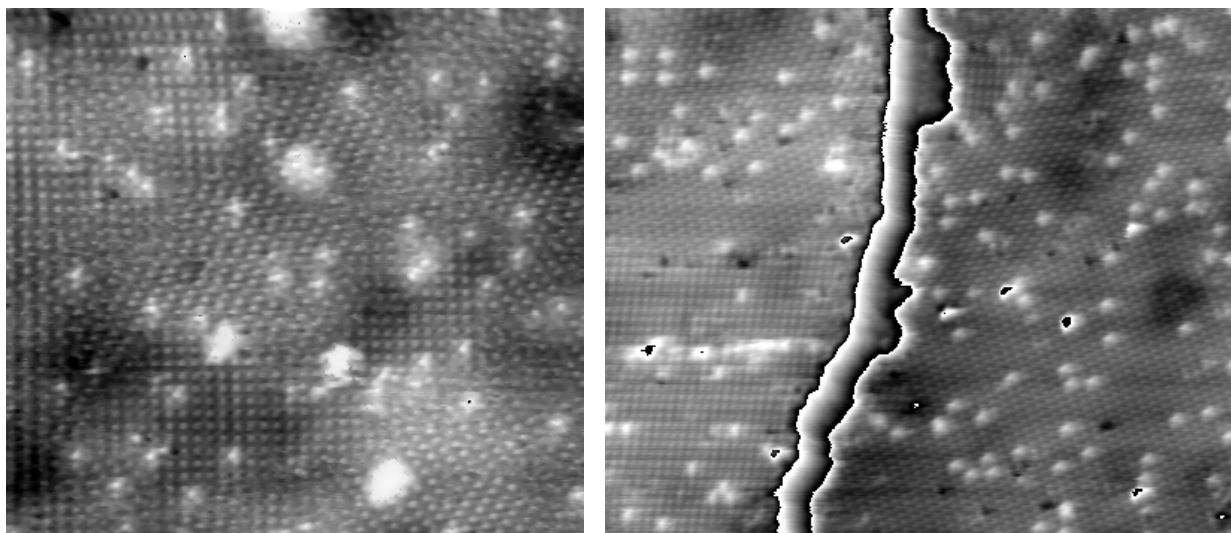
(b) $330 \times 330 \text{ \AA}^2$, $I_T = 0.1 \text{ nA}$, $U_T = -0.5 \text{ mV}$, $T = 93 \text{ K}$.

Abbildung 4.4: Koexistenz von $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - und $c(2 \times 4)$ -Struktur von CO. $\Theta_{CO} \approx 0.42$. Die strukturlosen Erhebungen im rechten Bild sind Kontaminationen, wahrscheinlich Wasser.

Erhöht man die CO-Dosis, so erhält man, wie in Abb. 4.4 zu sehen bei einer Bedeckung von ca. 0.4 ML eine Koexistenz der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ - mit der $c(2 \times 4)$ -Struktur. Das weiße Rechteck in Abb. 4.6 auf S. 100 zeigt eine Elementarzelle dieser $c(2 \times 4)$ -Struktur in einem Strukturmodell; die CO-Moleküle besetzen dabei je zur Hälfte on-top- und (energetisch ungünstigere) Brückenplätze. Im STM werden meist nur die CO-Moleküle einer Koordination abgebildet, dies wird weiter unten ausführlicher diskutiert werden. Hier soll zunächst nur etabliert werden, daß diese Struktur rechteckig abgebildet wird. Es gibt drei verschiedene Rotationsdomänen, die in beiden Bildern in Abb. 4.4 auch alle drei zu erkennen sind; in der Abbildung sind sie mit A,B und C markiert. Interessanter ist jedoch die Tatsache, daß sich dazwischen relativ regelmäßige Inseln der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -Struktur bilden. Nach den STM-Bildern zu urteilen, gehören benachbarte Inseln immer

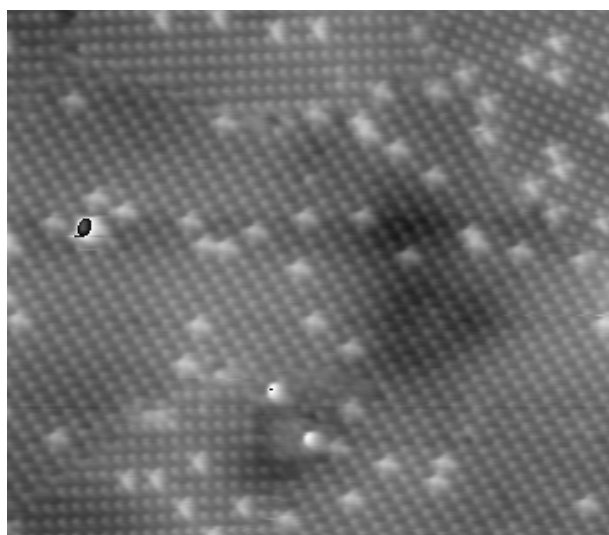
zu unterschiedlichen Translationsdomänen. Besonders an den Grenzen zur $c(2 \times 4)$ -Struktur werden diese Inseln sehr streifig dargestellt; die dort befindlichen CO-Moleküle sind also offenbar bei 93 K, wo diese Bilder entstanden und die ungefähr die tiefste mit dem verwendeten Aufbau erreichte Temperatur ist, noch sehr mobil, und es gibt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen beiden Strukturen. Möglicherweise sind diese Inseln der Grund für die z.B. in [103] beobachtete Aufspaltung der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstrukturspots im LEED. Es könnte sein, daß sich zwischen den Inseln noch auf dem Brückenplatz koordiniertes CO befindet, das im STM nicht abgebildet wird; dies könnte den Unterschied zwischen den verschiedenen LEED-Mustern bei $\Theta_{CO} = 0.17$ (dort würde sich möglicherweise kein CO zwischen den Inseln befinden) und bei $\Theta_{CO} = 0.33$ erklären. Diese Frage soll hier jedoch nicht weiter diskutiert werden, da die Struktur von CO auf Pt(111) nicht das Thema der hier vorgestellten Arbeiten ist und darüberhinaus Strukturuntersuchungen mit dem STM nur begrenzt aussagekräftig sind.

Erhöht man die CO-Dosis weiter, so verschwinden die Inseln der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur. Zur voll ausgebildeten $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur wurden im Rahmen dieser Arbeit keine STM-Messungen durchgeführt, da diese Struktur bereits anderweitig charakterisiert wurde [118, 121]. Hier wurde sie daher nur unter Koadsorption von Schwefel untersucht. In Abbildung 4.5 sind drei Bilder dieser Struktur gezeigt, wobei jeweils 0.012 ML Schwefel voradsorbiert wurden. Es stellt sich heraus, daß die Größe der Domänen mit der CO-Dosis steigt, wie ein Vergleich der beiden linken Bilder in Abb. 4.5 zeigt (man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe), die bei gleicher Temperatur, jedoch nach Adsorption unterschiedlicher CO-Dosen aufgenommen wurden; die Domänen, die sich nach Adsorption einer höheren CO-Dosis bilden, sind deutlich größer. Es handelt sich bei den Domänenwänden also offenbar um sogenannte *leichte* Domänenwände, d.h. die lokale Bedeckung in den Wänden ist kleiner als in der geordneten Struktur. d.h. die gesamte CO-Bedeckung ist etwas kleiner als 0.5 ML abzüglich des Platzes, der durch den Schwefel blockiert wird. Dieser Effekt ist auch relativ unabhängig von der Temperatur, wie auf den beiden rechten Bildern in Abb. 4.5 zu sehen ist, die bei gleicher CO-Dosis, jedoch unterschiedlichen Temperaturen gemessen wurden und die Domänen von ungefähr gleicher Größe zeigen. Darüberhinaus kann man feststellen, daß die Lage der Schwefelatome offenbar nicht mit den CO-Inseln korreliert, d.h. es ist keine Tendenz der Schwefelatome auszumachen, etwa bevorzugt Inselränder zu besetzen oder zu vermeiden, bzw. entsprechend keine Tendenz der CO-Moleküle (die ja um mehrere Größenordnungen mobiler sind), die Schwefelatome bevorzugt in Inselränder oder -mitten einzubauen. Daher dürften die obigen Überlegungen auch für die Adsorption von CO ohne Schwefel-Vorbelegung gelten.



(a) 1.0 L CO. $200 \times 220 \text{ \AA}^2$, $I_T = 1 \text{ nA}$, $U_T = 0.5 \text{ V}$, $T = 172 \text{ K}$, $\Theta_{CO} \approx 0.43 \text{ ML}$.

(b) 1.5 L CO. $330 \times 330 \text{ \AA}^2$, $I_T = 0.1 \text{ nA}$, $U_T = -0.5 \text{ V}$, $T = 174 \text{ K}$, $\Theta_{CO} \approx 0.45 \text{ ML}$.



(c) 1.5 L CO. $220 \times 220 \text{ \AA}^2$, $I_T = 0.3 \text{ nA}$, $U_T = -0.5 \text{ V}$, $T = 198 \text{ K}$, $\Theta_{CO} \approx 0.45 \text{ ML}$.

Abbildung 4.5: Die $c(2 \times 4)$ -Struktur von CO bei unterschiedlichen CO-Dosen. Im linken Bild wurde 1.0 L CO dosiert, in den rechten beiden 1.5 L. Die Schwefelbedeckung betrug jeweils 0.012 ML.

Innerhalb der $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur wird der Schwefel immer noch, wie auch ohne CO, als Erhebung abgebildet. Die Korrugation durch die Schwefelatome ist dabei deutlich größer als die durch die CO-Moleküle, wodurch man sie gut unterscheiden kann. Bei näherer Betrachtung stellt man fest (vgl. insbesondere Abb. 4.5(c); Abb. 4.7 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt einer solchen Struktur), daß der Schwefel nicht in der Mitte der vier Erhebungen, die die Elementarzelle der Struktur bilden, abgebildet wird, sondern nur in der einen Richtung mittig, in der anderen jedoch

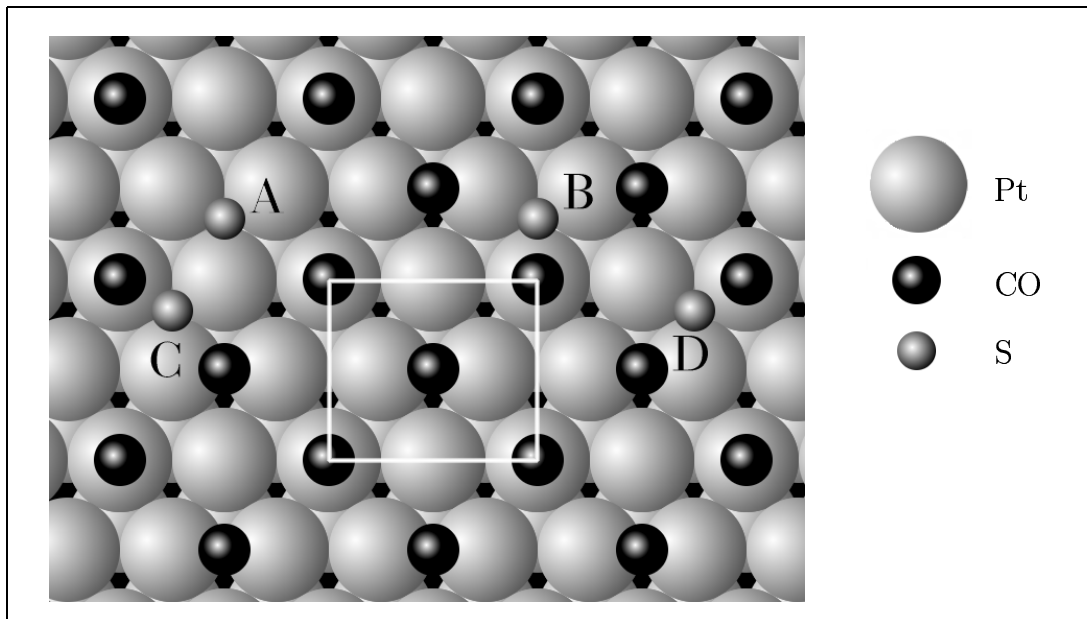


Abbildung 4.6: Strukturmodell für die $c(2 \times 4)$ -CO/S-Struktur. Dargestellt sind die Platinatome der ersten und zweiten Lage, CO-Moleküle und Schwefelatome. Das weiße Rechteck zeigt eine Elementarzelle der $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur. Die Buchstaben A bis D markieren Schwefelatome auf den vier verschiedenen fcc-Plätzen innerhalb dieser Elementarzelle. Bei A ist das Brücken-CO-Molekül entfernt, da es sich mit dem Schwefelatom überschneiden würde.

deutlich außerhalb der Mitte. Dieses Abbildungsverhalten tritt in allen drei Rotationsdomänen und bei allen Messungen, in denen CO überhaupt abgebildet wird, auf; daher ist es mit großer Sicherheit kein von der Tunnelspitze verursachtes Artefakt.

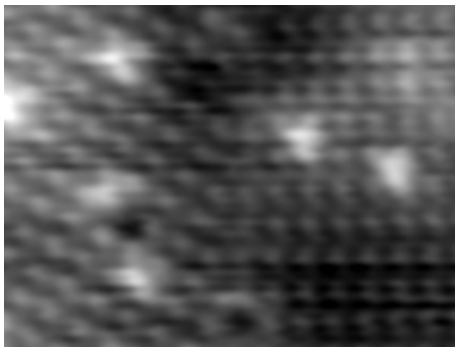


Abbildung 4.7: Abbildung der Schwefelatome innerhalb der $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur. $60 \times 50 \text{ \AA}^2$, $I_T = 0.1 \text{ nA}$, $U_T = -0.5 \text{ V}$, $T = 198 \text{ K}$.

Eine solche Abbildung wird verständlich, wenn man das Strukturmodell der $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur zu Rate zieht, vgl. Abb. 4.6. Die STM-Bilder zeigen eine Störung der CO-Struktur durch den Einbau von Schwefel nur in der unmittelbar betroffenen Elementarzelle. Es ist bekannt, daß Schwefel auch unter Koadsorption von CO nur die fcc-Plätze besetzt [122, 111]. Damit gibt es in der Elementarzelle der $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur vier (genaugenommen drei inäquivalente) verschiedene Plätze für den Einbau von Schwefel; diese sind in Abb. 4.6 durch die Buchstaben A bis D markiert, wobei die Plätze C und D über eine Spiegelebene symmetrisch äquivalent sind. Nun blockiert sehr wahrscheinlich jedes S-Atom die drei mit ihm direkt koordinierten Pt-Atome für die CO-Adsorption [100]. Dies würde bedeuten, daß im Fall A ein CO-Molekül (das auf dem Brückenplatz), im Fall B drei und in den Fällen C und D jeweils zwei CO-Moleküle durch

den Einbau von Schwefel aus der $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur verdrängt werden würden. Damit dürfte der Fall A die energetisch günstigste Variante für den Einbau von Schwefel sein, und das gefundene Abbildungsverhalten ist damit konsistent. Es sei allerdings auch hier noch einmal betont, daß STM keine besonders aussagekräftige Methode zur Strukturbestimmung ist; Streumethoden wie „diffuse-LEED“ [107] wären sicherlich besser geeignet. Für diesen Fall liegen derartige Messungen jedoch noch nicht vor.

4.3.2 Die Messungen zur Diffusion

Für die Messungen zur Diffusion von Schwefel unter Koadsorption von CO wurde nach der Präparation und der Adsorption von S und CO in den gewünschten Mengen die Proben temperatur entsprechend 4.2.4 mittels des Filamentes hinter der Probe eingestellt. Nach einer gewissen Zeit für die Equilibrierung des ganzen Systems wurde dann eine Serie von Bildern aufgenommen, danach wurde die nächste Temperatur eingestellt u.s.w.

Zur Auswertung wurde aus jeweils zwei Bildern das Differenzbild gebildet, wobei darauf geachtet wurde, daß die langsame Rasterrichtung in beiden Bildern dieselbe war, damit alle Teile des Bildes in gleichen Zeitintervallen beobachtet wurden. Wegen der — hauptsächlich thermischen — Driftbewegung der Piezokeramiken sind die Bilder leicht gegeneinander verschoben (bis zu etwa 15 Å) und zusätzlich etwas verzerrt. Bei der Differenzbildung wurde diese Verschiebung und Verzerrung rechnerisch korrigiert. In Abb. 4.8 sind exemplarisch zwei solcher Bilder mit einem zeitlichen Abstand von 145 s zusammen mit dem entsprechenden Differenzbild dargestellt. Auf dem Differenzbild sind sämtliche Hüpfereignisse zwischen den Bildern sehr einfach zu erkennen.

Diese Ereignisse wurden ausgezählt, ebenso wurde die Gesamtzahl der Schwefelatome bestimmt, die sich im Bereich des Differenzbildes befanden. Auf eine exakte Analyse der Sprünge hinsichtlich Richtung und Weite, wie sie für O/Ru(0001) in 3.3 durchgeführt wurde, wurde verzichtet. Für eine solche Analyse muß der beobachtete Ausschnitt relativ klein gewählt werden, damit die verschiedenen Sprungweiten sicher unterschieden werden können; damit wird aber die Gesamtzahl der in einem Bild beobachtbaren Hüpfereignisse relativ klein, womit wiederum der Fehler der daraus bestimmten Sprungraten sehr groß wird. Im Falle der O-Atome auf Ru(0001) wurde dies mit Hilfe der Technik des Video-STM durch eine große Zahl ausgewerteter Bilder kompensiert; hier wurde der exakteren Messung der Sprungraten der Vorrang gegeben.

Zur Auswertung wurde die Wahrscheinlichkeit $p(0)$ herangezogen, ein Teilchen nach einem Beobachtungsintervall auf dem selben Platz vorzufinden. Wenn n_1 die Zahl der gefundenen Hüpf-

eignisse bezeichnet und n_g die Zahl der insgesamt gefundenen Atome, so kann man $p(0)$ mit der experimentell gemessenen Stichprobe n_1 durch $(n_g - n_1)/n_g$ ersetzen. $p(0)$ kann dargestellt werden (vgl. 3.3) als

$$p(0) = e^{\Gamma t_0} \left(1 + \sum_{n=0}^{\infty} w_n(0,0) \frac{(\Gamma t_0)^n}{n!} \right), \quad (4.1)$$

worin Γ wieder die Hüpfrate der Teilchen und t_0 das Beobachtungsintervall sind; für w_n siehe Abschnitt 3.3 und Anhang A.2. Um die Hüpfrate zu ermitteln, muß diese Gleichung invertiert werden; dies kann im Allgemeinen nur numerisch geschehen, hier wurde dazu ein NEWTON-Verfahren gewählt (s. z.B. [123]). Dabei erhebt sich die Frage, wieviele Glieder der Summe einzubeziehen sind, d.h. wie viele Sprünge der einzelnen Teilchen zwischen den Beobachtungen man berücksich-

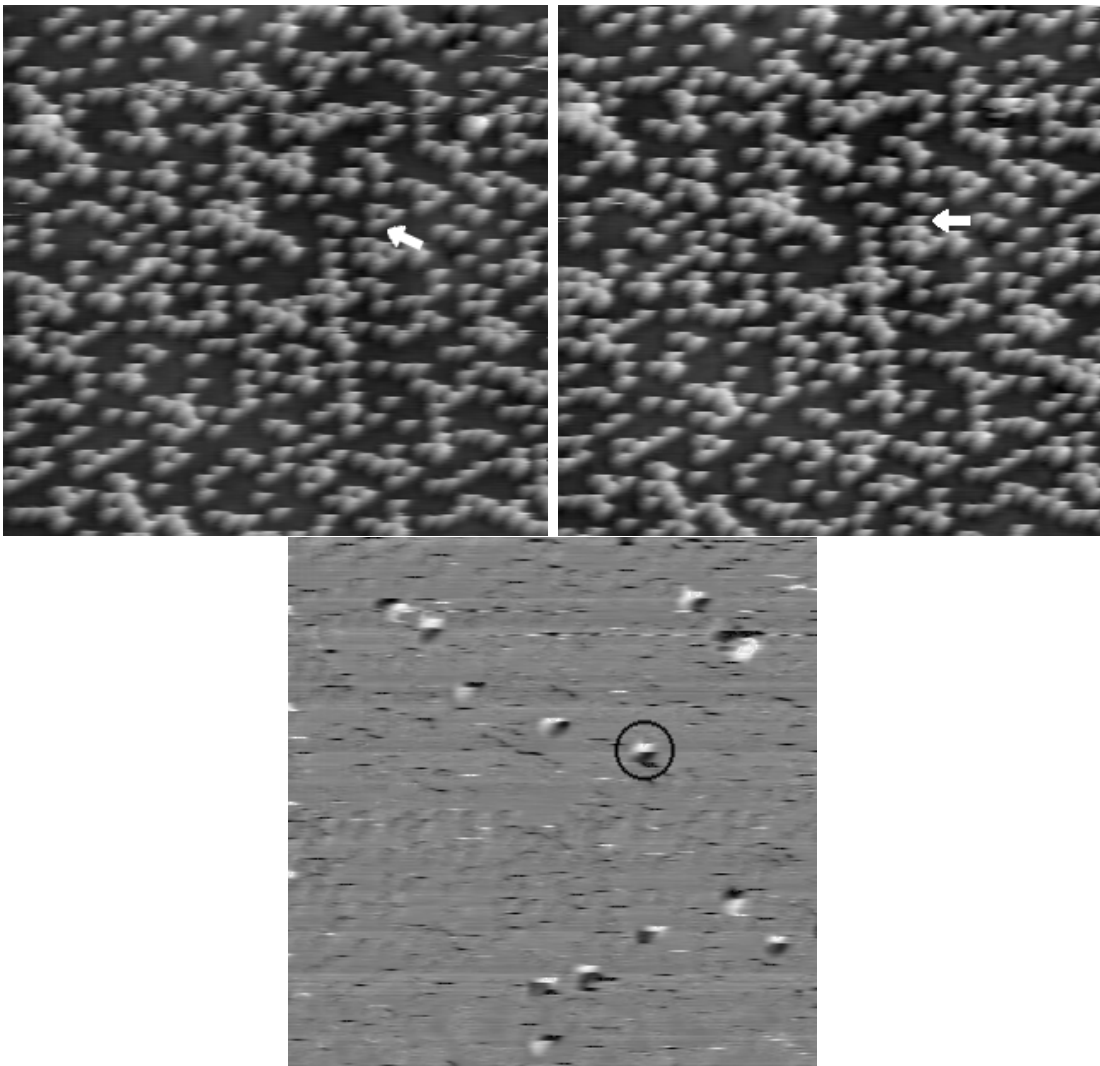


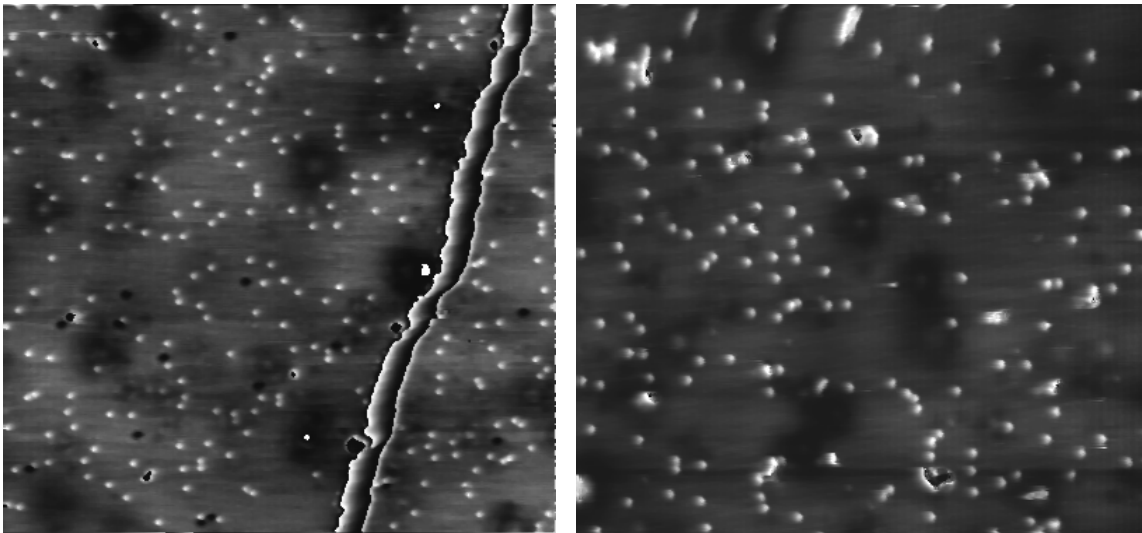
Abbildung 4.8: Zwei Tunnelbilder und das entsprechende Differenzbild zur Auswertung der Teilchenbewegung. $160 \times 150 \text{ \AA}^2$, $U_T = -0.5 \text{ V}$, $I_T = 3 \text{ nA}$, $T = 185 \text{ K}$. Der im Differenzbild gezeigte Ausschnitt ist etwas kleiner, da nur der beide Ursprungsbilder überlappende Teil dargestellt ist. Die beiden Pfeile in den Originalbildern und der Kreis im Differenzbild markieren ein S-Atom, daß zwischen beiden Bildern gehüpft ist.

tigen muß. Da die exakte Positionierung der Bilder gegeneinander sich auch maßgeblich auf die Positionen der Schwefelatome stützt und davon ausgeht, daß der größere Teil von ihnen zwischen den Bildern nicht hüpfert (eine Positionierung mit Hilfe von anderen Bildmerkmalen, wie Stufenkanten oder tieferliegenden Kristallbaufehlern, erwies sich als zu ungenau), muß $p(0) \gtrsim 0.5$ sein, womit sich $\Gamma t_0 \gtrsim 0.74$ ergibt. Wenn man für $p(0) = 0.5$ bei der Inversion nur das erste Glied in der Klammer berücksichtigt, also die Mehrfachsprünge vernachlässigt (in welchem Fall die Inversion allerdings noch analytisch möglich ist), erhält man in der Hüpftrate einen systematischen Fehler von $\approx 4\%$, was dem statistischen Fehler vergleichbar ist. Daher wurde die Summe bis $n = 5$ ausgewertet; der relative systematische Fehler kann mit Hilfe der asymptotischen Form von w_n aus A.2 abgeschätzt werden und ist dann kleiner als 10^{-4} .

Auf diese Weise wurden die Hüpfraten für verschiedene Temperaturen zwischen 160 K und 210 K sowohl für Schwefel allein als auch unter Koadsorption von 0.25 L ($\Theta_{CO} = 0.14$ ML), 0.5 L ($\Theta_{CO} = 0.27$ ML), 0.75 L ($\Theta_{CO} = 0.38$ ML) und 1.0 L CO ($\Theta_{CO} = 0.46$ ML) bestimmt. Abb. 4.9 zeigt STM-Bilder, für die jeweils 0.012 ML Schwefel und verschiedene Dosen CO koadsorbiert wurden. Bis zu einer Dosis von 0.5 L CO, was einer Bedeckung von ca. 0.25 ML entspricht, wird das CO im STM bei den hier untersuchten Temperaturen nicht abgebildet; bei einer Dosis von 0.75 L, entsprechend ca. 0.33 ML, finden sich die schon aus Abb. 4.3 bekannten diffusen $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Strukturen. Bei Dosen von 1.0 L und mehr erhält man die in Abb. 4.5 gezeigten Domänen der $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur.

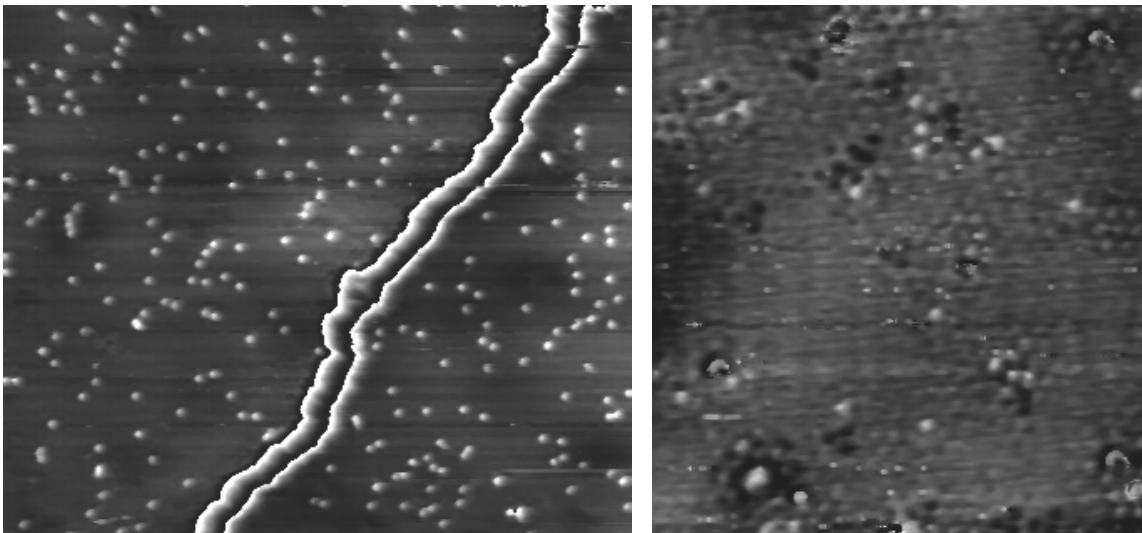
Der Temperaturbereich wird bei diesen Messungen durch den Bereich der Hüpfraten bestimmt, die mit dem verwendeten STM-Aufbau und dieser Auswertungsmethode bestimmbar sind; dieser Hüpfratenbereich liegt zwischen 10^{-5} s^{-1} und 0.01 s^{-1} . Die experimentell gewonnenen Hüpfraten sind in Abb. 4.10 in einem Arrhenius-Plot dargestellt. Für den Fehler der einzelnen Hüpfraten wurde angenommen, daß die Zahl der Hüpfereignisse n_1 mit einem statistischen Fehler von $\sqrt{n_1}$ behaftet ist, da sie eine Stichprobe darstellt; die Zahl n_g der insgesamt beobachteten Atome wurde als fehlerfrei angenommen. Der relative Fehler der Hüpftrate sinkt mit steigender Temperatur; nach unten wird der auswertbare Temperaturbereich dadurch begrenzt, daß die Verweildauer der Schwefelteilchen auf einem Gitterplatz zu groß wird im Vergleich zur für die Messung zur Verfügung stehenden Zeit, die sich über einen Bereich von einigen Minuten bis zu etwa einer Stunde erstreckt.

Die gesamte Schwefelbedeckung betrug in allen Fällen 0.012 ML. Bei einer so geringen Bedeckung ist noch kein gravierender Einfluß der gegenseitigen Wechselwirkung der Schwefelatome (mithin der Schwefelbedeckung) auf die Diffusion zu erwarten, siehe dazu die Diskussion zur Be-



(a) 0 L CO. $340 \times 340 \text{ \AA}^2$, $I_T = 0.1 \text{ nA}$,
 $U_T = -0.5 \text{ V}$, $T = 200 \text{ K}$.

(b) 0.25 L CO. $250 \times 250 \text{ \AA}^2$, $I_T = 0.1 \text{ nA}$,
 $U_T = 0.5 \text{ V}$, $T = 194 \text{ K}$.



(c) 0.5 L CO. $300 \times 300 \text{ \AA}^2$, $I_T = 0.3 \text{ nA}$,
 $U_T = 0.5 \text{ V}$, $T = 191 \text{ K}$.

(d) 0.75 L CO. $100 \times 150 \text{ \AA}^2$,
 $I_T = 0.1 \text{ nA}$, $U_T = -0.5 \text{ V}$,
 $T = 182 \text{ K}$.

Abbildung 4.9: Bilder der mit 0.012 ML Schwefel belegten Pt(111)-Fläche bei Koadsorption verschiedener Dosen CO.

deckungsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in Abschnitt 3.5.1. Dennoch wurde die Auswertung der Hüpfraten sowohl für alle Atome als auch nur für die isolierten S-Atome durchgeführt, wobei als Isolationsentfernung (vgl. Abschnitt 3.3) 3 Gitterkonstanten gewählt wurden. Diese Auswertung der isolierten Atome zeigt das gleiche Ergebnis, lediglich die Streuung der Daten ist wegen der geringeren Zahl der beobachteten Ereignisse größer. Messungen mit höherer Schwefelbedeckung werden noch im Zusammenhang mit dem Mischungsverhalten des Koadsorbatsystems

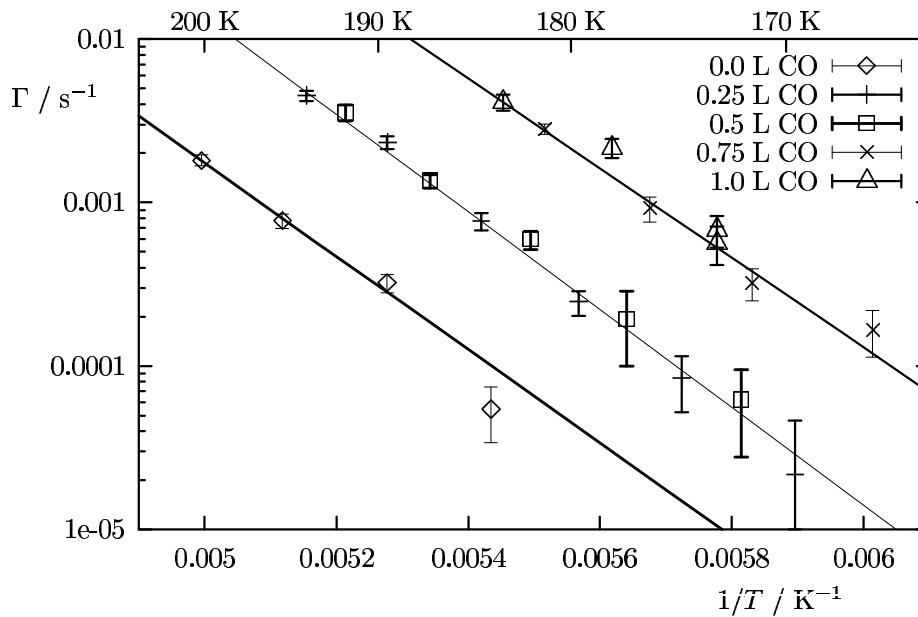


Abbildung 4.10: Arrhenius-Plots für die Hüpfraten von Schwefel unter Koadsorption von CO. Erläuterungen im Text.

S/CO/Pt(111) behandelt werden.

Zunächst ist an den Daten auffällig, daß die Mobilität des Schwefels mit steigender CO-Bedeckung *zunimmt*; die höchste Mobilität weist der in eine $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur eingebaute Schwefel auf! Eine Zunahme der Mobilität könnte zunächst durch repulsive Wechselwirkungen erklärt werden, vgl. Abschnitt 3.5.1. Dann würde man jedoch auch eine Abnahme der Aktivierungsenergie erwarten; diese ist jedoch bei den hier untersuchten CO-Bedeckungen nahezu konstant, wie man schon an den Arrhenius-Plots erkennen kann; die Sprungfrequenzen für die verschiedenen CO-Bedeckungen laufen nahezu parallel; für 0 L, 0.25 L und 0.75 L CO sind noch die Fits an $\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_D/k_B T)$ eingezeichnet. In Abb. 4.11 sind die beiden Fitparameter, Vorfaktor und Aktivierungsenergie, als Funktionen der CO-Bedeckung dargestellt, und man sieht, daß die Aktivierungsenergie tatsächlich bis $\Theta_{CO} \approx 0.4$ ML nahezu konstant ist.

Bei den Vorfaktoren ist in Abb. 4.11 noch kein klarer Trend zu sehen; darüberhinaus sind auch die Fehlerbalken sehr groß. Dies liegt daran, daß (wie allerdings meist bei experimentellen Arrhenius-Plots) aus einem relativ schmalen Intervall für $1/k_B T$ eine Kurve auf 0 extrapoliert wird. In den Arrhenius-Plots selbst ist allerdings sehr deutlich zu sehen, daß die Erhöhung der Mobilität in erster Linie auf eine Vergrößerung des Vorfaktors zurückzuführen ist, da die Kurven der experimentellen Werte für die verschiedenen CO-Bedeckungen weitgehend parallel laufen. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, wurde in einer weiteren Fitprozedur als Aktivierungsenergie

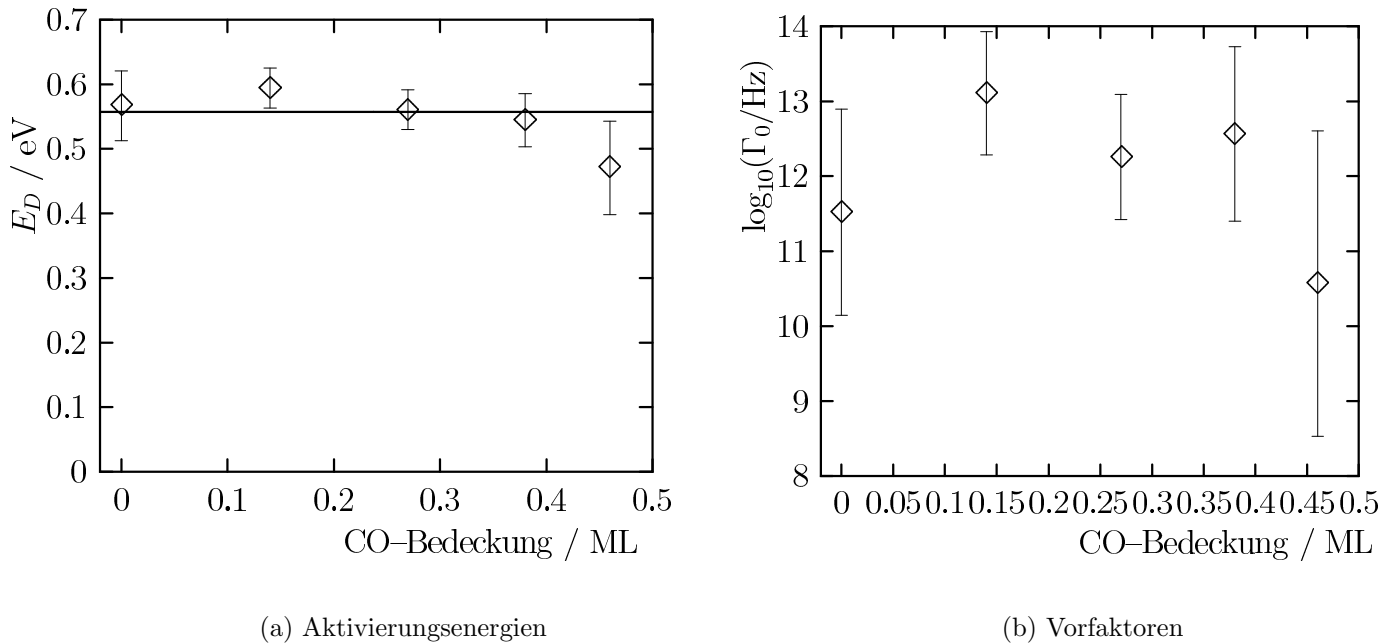


Abbildung 4.11: Aus den Arrhenius-Plots gefittete Aktivierungsenergien und Vorfaktoren.

für alle CO-Bedeckungen das gewichtete Mittel der einzelnen Aktivierungsenergien fest ansetzt, und es wurden nur die jeweiligen Vorfaktoren angefitet; die so gewonnenen Vorfaktoren sind in Abb. 4.12 dargestellt. Dabei wird augenfällig, was auch in den Arrhenius-Plots schon zu sehen war, daß nämlich die Vorfaktoren bei $\Theta_{CO} = 0.14$ ML und $\Theta_{CO} = 0.27$ ML zum einen sowie bei $\Theta_{CO} = 0.38$ ML und $\Theta_{CO} = 0.46$ ML zum anderen nahezu identisch sind. Die Koadsorption von CO bewirkt also eine erhebliche Zunahme des Vorfaktors der Schwefeldiffusivität, und zwar anscheinend nicht kontinuierlich, sondern in Stufen, während die Aktivierungsenergie nur geringfügig variiert. Dies ist ein relativ überraschendes Resultat, dessen Diskussion am besten im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes geschieht. Dazu werden im nächsten Abschnitt einige Grundzüge dieser Theorie dargestellt.

4.4 Diskussion der Ergebnisse der Diffusionsmessungen

Das im letzten Abschnitt gefundene überraschende Resultat, daß unter Koadsorption von CO der Vorfaktor der Schwefeldiffusion um fast zwei Größenordnungen zunimmt (s. Abb. 4.12), während die Aktivierungsenergie nahezu konstant bleibt, soll in diesem Abschnitt diskutiert werden. Ziel dieser Diskussion soll es sein, die Ursache dieses Effektes möglichst einzugrenzen und physikalische Modelle zu dessen Erklärung vorzuschlagen. Dazu werden verschiedene Ansätze verfolgt. Eingangs werden die Ergebnisse im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes diskutiert, wozu ein kur-

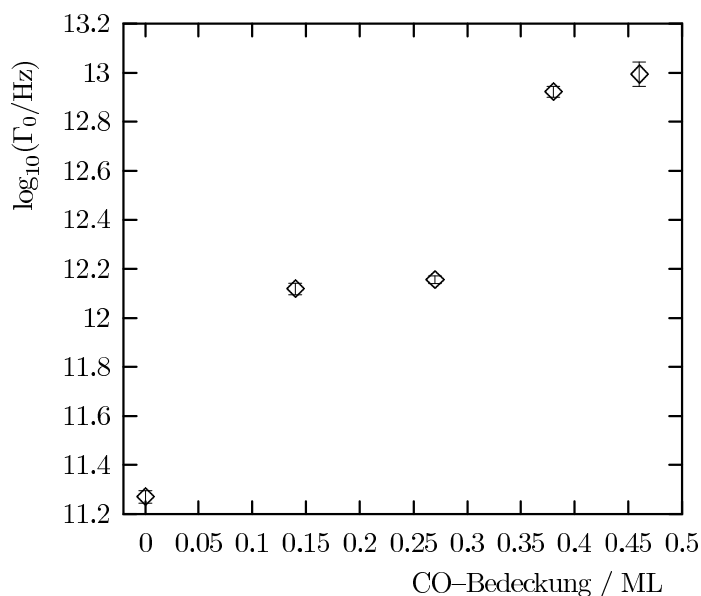


Abbildung 4.12: Vorfaktoren für die verschiedenen CO-Bedeckungen unter Annahme einer konstanten Aktivierungsenergie.

zer Abriss der Grundlagen dieser Theorie gegeben wird. Andere Hinweise ergeben sich aus dem Vergleich mit aus der Literatur bekannten Untersuchungen des Systems Sauerstoff auf W(110) [19], das ein ähnliches Verhalten zeigt. Schließlich werden sich durch eine Diskussion im Hinblick auf den „Kompensationseffekt“ weitere Gesichtspunkte ergeben, die zusammen mit den vorher gewonnenen in der Formulierung physikalischer Modelle zusammengefaßt werden.

4.4.1 Zur Theorie des Übergangszustandes

Die *Theorie des Übergangszustandes* (engl. Transition State Theory, TST) wurde von H. EYRING und Mitarbeitern zur Beschreibung der Kinetik chemischer Reaktionen entwickelt; sie wird heutzutage in jedem Lehrbuch der chemischen Kinetik behandelt, die Darstellung hier folgt im Wesentlichen der in [124]. Diese Theorie geht davon aus, daß ein System auf dem Weg von den Reaktanten zu den Reaktionsprodukten (dieser Weg ist durch die „Reaktionskoordinate“ parametrisiert) einen Sattelpunkt der Potentialhyperfläche überqueren muß, da beide Zustände, sowohl Reaktanten als auch Reaktionsprodukte, wenigstens metastabile Zustände darstellen. Dieser Sattelpunkt stellt ein Energiemaximum auf dem Reaktionsweg dar (s. Abb. 4.13); der Zustand, den das System in diesem Punkt einnimmt, ist der aktivierte oder Übergangszustand. Die TST nimmt nun ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Reaktanten und dem Übergangszustand an. Die Gleichgewichtskonstante, also das Verhältnis der Konzentrationen von Übergangszustand und Re-

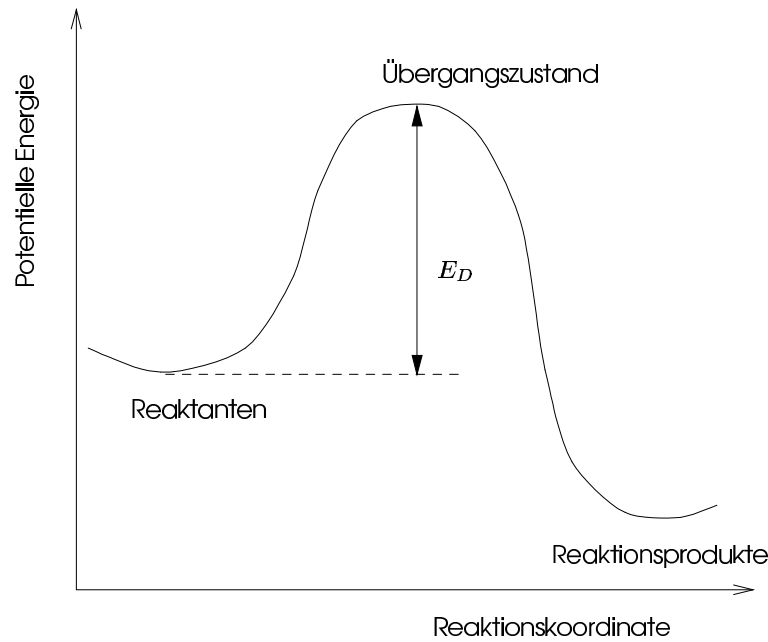


Abbildung 4.13: Potentielle Energie eines Reaktionssystemes als Funktion der Reaktionskoordinate

aktanten, ist dann gegeben durch

$$K^\ddagger = \frac{F_{A^\ddagger}}{F_A} e^{-\frac{E_D}{k_B T}}. \quad (4.2)$$

F_{A^\ddagger} und F_A sind die Zustandssummen des Systems, wobei A der Zustand der Reaktanten und A^\ddagger der Übergangszustand ist; E_D ist die Energiedifferenz zwischen Reaktanten und Übergangszustand.

Nun wird als nächste Voraussetzung angenommen, daß aus der Zustandssumme des aktivierten Komplexes die Bewegung entlang der Reaktionskoordinate abgespalten werden kann, daß man also $F_{A^\ddagger} = F_{A^*} \cdot f^\ddagger$ schreiben kann, worin f^\ddagger die Zustandssumme der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate und F_{A^*} die aus den verbleibenden Freiheitsgraden ist³. Im Folgenden wird diese Bewegung entlang der Reaktionskoordinate als Schwingung angenommen (die Annahme einer Translation führt zum selben Ergebnis). Die Zustandssumme einer Schwingung mit der Frequenz ν ist ganz allgemein

$$f^{vib} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}.$$

Für die in Rede stehende „Schwingung“ im Übergangszustand wird die Frequenz nun sehr klein

³Das bedeutet letztlich, daß die Energieniveaus der Bewegung entlang der Reaktionskoordinate unabhängig von denen der anderen Freiheitsgrade sind.

(respektive das Maximum sehr flach) angenommen, so daß $h\nu/k_B T \ll 1$ ist; damit wird

$$f^* \approx \frac{k_B T}{h\nu}.$$

Die letzte Voraussetzung ist, daß jede Oszillation im Übergangszustand zu einem Reaktionsprodukt führt, daß also bei jeder Auslenkung der „Schwingung“ das System den Potentialberg zur Seite der Reaktionsprodukte „herunterrutscht“. Die *Rate*, mit der die Reaktanten in die Reaktionsprodukte übergehen, ist dann das Produkt aus der Konzentration der Spezies im Übergangszustand mit der Frequenz der Umwandlung ν ; damit erhält man für die Reaktionsrate den Ausdruck

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{F_{A^*}}{F_A} e^{-\frac{E_D}{k_B T}}. \quad (4.3)$$

Es sei hier angemerkt, daß die Darstellung (4.3), die eine Beschreibung eher im Rahmen der statistischen Mechanik darstellt, selbstverständlich auch in thermodynamische Größen umgerechnet werden kann; man erhält

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{k_B}} e^{-\frac{\Delta H^*}{k_B T}},$$

worin ΔS^* und ΔH^* die Entropie- und Enthalpiedifferenzen zwischen den Reaktanten und dem System im Übergangszustand sind. Die Diskussion hier soll aber mehr vom Standpunkt der statistischen Mechanik aus geführt werden.

Für eine Beschreibung der Diffusion im Rahmen dieser Theorie parametrisiert die Reaktionskoordinate den Weg des Teilchens von einem Adsorptionsplatz zum anderen; der Reaktant ist das Teilchen auf seinem Adsorptionsplatz, und den Übergangszustand stellt das Teilchen im Sattelpunkt der Potentialhyperfläche dar. Eine der Voraussetzungen dieser Theorie ist allerdings das Gleichgewicht zwischen dem aktivierten und dem Grundzustand. Für eine Anwendung auf die Diffusion ist diese Voraussetzung in der Tat fraglich, da der Sprungvorgang selbst auf einer Pikosekunden-Zeitskala abläuft, was auch die Zeitskala für eine Equilibrierung durch Stöße ist. Die Abweichungen von diesem Gleichgewicht führen dazu, daß die tatsächliche Rate kleiner ist als die von der TST vorhergesagte [21]; für Na auf Cu(001) konnte abgeschätzt werden [21], daß der Vorfaktor aus der TST etwa fünfmal so groß ist wie der experimentell gemessene.

4.4.2 Diskussion der experimentellen Daten

Nimmt man nun also an, daß man die Diffusion im Rahmen der TST beschreiben kann, so erhält man für den Vorfaktor

$$\Gamma_0 \approx \frac{k_B T}{h} z \frac{F_{A^*}}{F_A} = 2.08 \cdot 10^{10} \text{ Hz / K } z T \frac{F_{A^*}}{F_A}, \quad (4.4)$$

worin z die Koordinationszahl (auf einem hexagonalen Gitter 6) ist. Auf den Diffusionskoeffizienten $D = D_0 \exp(-E_D/k_B T)$ umgerechnet, ergibt sich daraus

$$D_0 = \frac{1}{4} a_0^2 \Gamma_0 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1} T \frac{F_{A^*}}{F_A}.$$

Für eine Abschätzung der Zustandssummen kann man wegen der Tatsache, daß die Diffusionsbarriere E_D deutlich kleiner ist als die Adsorptionsenergie und daher das aktivierte Teilchen noch immer ähnlich stark gebunden ist wie das Teilchen auf dem Gleichgewichtsplatz, eigentlich $F_{A^*}/F_A \approx 1$ annehmen; allerdings muß aus der Zustandssumme des aktivierten Teilchens F_{A^*} ja die Vibration entlang des Diffusionsweges herausgenommen werden, die in F_A noch enthalten ist [28]. Die Zustandssumme einer Schwingung hat die Größenordnung $1 \dots 10^2$ [124]; und tatsächlich liegen die meisten experimentell für den Vorfaktor gefundenen Werte in dem entsprechenden Bereich [28]. Damit ist nach (4.4) für den Vorfaktor der Schwefeldiffusion bei 200 K ein Wert von $\Gamma_0 = 2.4 \cdot 10^{12 \pm 1}$ Hz zu erwarten. Nimmt man für die Energie der frustrierten S–Pt–Translation den aus der Literatur bekannten Wert von 210 cm^{-1} [125], was für frustrierte Translationen ein typischer Wert ist, so ergibt sich für die Zustandssumme dieser Schwingung ein Wert von 1.88; der Vorfaktor wäre dann $\Gamma_0 \approx 2 \cdot 10^{12}$ Hz.

Der tatsächlich gemessene Vorfaktor ist mit ca. $2 \cdot 10^{11}$ Hz (entsprechend rund $4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ungefähr eine Größenordnung kleiner, wobei auch die aus dem Fit abgeschätzte Fehlerbalken etwa eine Größenordnung beträgt. Damit liegt der Vorfaktor für die Diffusion von Schwefel auf Pt(111) in Abwesenheit von CO im Rahmen der Erwartungen nach der TST; eine eventuell vorhandene Abweichung nach unten könnte zum Teil dadurch erklärt werden, daß die Bewegung der S–Atome zwischen zwei fcc–Plätzen über einen hcp–Platz verläuft (vergleiche dazu auch Anhang A.6). Die Koordinationszahl ist in diesem Fall nur $z = 3$, und wenn man annimmt, daß das Teilchen in diesem hcp–Platz equilibriert und von dort mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die drei umliegenden fcc–Plätze weiterspringt, ist die Wahrscheinlichkeit für einen „erfolgreichen“ Sprung, also einen, der nicht auf den ursprünglichen Platz zurückführt, gleich $2/3$; insgesamt würde der Vorfaktor also dadurch auf ein Drittel gesenkt. Darüberhinaus können sich einerseits die Zustandssummen im aktivierten und im Gleichgewichtszustand etwas unterscheiden (d.h. die Entropien sind verschieden), und andererseits sind die Voraussetzungen für die Anwendung der TST nur näherungsweise erfüllt, wodurch ein um etwa eine Größenordnung kleinerer Vorfaktor als von der TST vorhergesagt durchaus plausibel wäre.

Die Beiträge der einzelnen Freiheitsgrade zur Zustandssumme

Durch die Koadsorption von CO wird nun, wenigstens bis zu einer gewissen CO-Bedeckung, der Vorfaktor erhöht. Inwieweit kann man nun aus der TST die Ursache dieses Phänomens eingrenzen? Im Rahmen dieser Theorie bedeutet ein solcher Effekt, daß sich das Verhältnis der Zustandssummen von aktiviertem und nicht aktiviertem Komplex ändert, d.h. daß es in der Zustandssumme des Teilchens im Gleichgewichtsplatz Beiträge gibt, die in der des aktivierten Teilchens nicht vorhanden sind. Dabei muß das System als ganzes betrachtet werden; es kann sich dabei also durchaus um Schwingungen des Substrates oder der CO-Moleküle handeln, die etwa durch ein S-Atom auf dem Gleichgewichtsplatz, also dem fcc-Platz, im Vergleich zum S-Atom im Übergangszustand (d.h. vermutlich auf einem Brückenplatz) gehindert wird. Kann man darüberhinaus noch Aussagen über die Freiheitsgrade treffen, die für eine Erhöhung des Vorfaktors in dem beobachteten Maße verantwortlich sein können? Insgesamt gibt es zu den Zustandssummen mögliche Beiträge aus Translationen, Vibrationen und Rotationen sowie elektronische und Kernbeiträge, deren Größenordnung in dieser Reihenfolge abnimmt. Diese sollen nun einzeln untersucht werden.

Der Beitrag aus Freiheitsgraden der Translation ist auf den ersten Blick recht unklar. Die Schwefelatome besitzen, genauso wie die Substratome, sicher keine solchen Freiheitsgrade. Anders jedoch liegt der Fall bei den CO-Molekülen; da die CO-Beweglichkeit auf der Pt(111)-Fläche sehr hoch ist. Extrapoliert man die Literaturwerte für die Sprungfrequenzen des CO [106, 109] auf 200 K, so erhält man eine Sprungfrequenz von ca. 16000 s^{-1} ; das bedeutet, daß jedes CO-Molekül zwischen zwei Sprüngen eines Schwefelatoms mehrere Millionen mal hüpfen kann (wenn man die gegenseitige Blockierung der CO-Moleküle bei höheren CO-Bedeckungen außer acht läßt), dies würde *für* die Annahme eines translatorischen Freiheitsgrades für das CO sprechen. *Gegen* die Annahme eines translatorischen Freiheitsgrades für die CO-Moleküle kann man geltend machen, daß die Zeitdauern der Sprungvorgänge selbst sich zwischen CO-Molekülen und S-Atomen nicht so stark unterscheiden, so daß man wahrscheinlich nicht von einer freien Bewegung der CO-Moleküle *während des Sprunges eines S-Atoms* reden kann. Die Tatsache, daß der Sprung eines S-Atoms zwischen zwei fcc-Plätzen eventuell über einen hcp-Platz erfolgt, dürfte hierfür nur von untergeordneter Bedeutung sein, da der Unterschied in der Wechselwirkung mit den umliegenden CO-Molekülen zwischen S auf fcc- und S auf hcp-Platz gering sein dürfte, da beide dreifach koordinierte Plätze sind.

In diesem Zusammenhang ist es jedoch interessant, daß die Verringerung der Desorptionstemperatur von CO/Pt(111) durch Schwefel auf eine Blockierung der CO-Bewegung zurückgeführt

wurde [122]. Die monomolekulare Desorption ist, wie auch die Diffusion, ein aktivierter Prozeß, der mit Hilfe der TST beschrieben werden kann. Auch für die Desorptionsrate kann man also eine Beziehung

$$k_{des} = \frac{k_B T}{h} \frac{F^\ddagger}{F_A} e^{-\frac{E_{des}}{k_B T}}$$

aufstellen, worin E_{des} nun die Aktivierungsenergie der Desorption und F^\ddagger der entsprechende aktivierte Zustand sind. In der zitierten Arbeit wurde festgestellt, daß durch Vorbelegung der Pt(111)-Fläche mit einer 2×2 -S-Struktur, also einer Schwefelbedeckung von $\Theta_S = 0.25$ ML, die Desorptionstemperatur von CO um ca. 40 K verringert wird. Als Erklärung dafür konnten elektronische Effekte ausgeschlossen werden; daher wurde diese Verringerung auf strukturelle Effekte zurückgeführt. Es wurde angenommen, daß die adsorbierten CO-Moleküle ohne Schwefel einen translationalen Freiheitsgrad besitzen, der durch den adsorbierten Schwefel stark behindert wird. Damit wird F_A mit präadsorbiertem Schwefel wesentlich kleiner als ohne ihn, und die Desorptionsrate steigt erheblich an, wenn man annimmt, daß die Zustandssumme des aktivierten Komplexes durch den koadsorbierten Schwefel weniger stark beeinflußt wird. Um eine Verringerung der Desorptionstemperatur in dem experimentell festgestellten Maß zu erreichen, mußte eine Erhöhung des Vorfaktors um drei Größenordnungen angenommen werden.

Demnach könnte es also sein, daß durch eine translatorische Bewegung der CO-Moleküle in der Zustandssumme ein multiplikativer Beitrag von etwa 10^2 bis 10^4 verursacht wird (bezogen auf die Bedeckung, also volumenunabhängig); dies ist sehr viel weniger als für eine freie Translation zu erwarten ist, jedoch mehr als der Beitrag einer Schwingung; so könnten eventuell die im Abschnitt 3.3 diskutierten „langen Sprünge“ als Ursache eines solchen Beitrages in Frage kommen. Bezogen auf die Schwefeldiffusion müßte die Argumentation jedoch modifiziert werden; während bei den Desorptionsmessungen festgestellt wurde, daß der Schwefel die Bewegung des adsorbierten CO behindert, ohne daß klar wäre, ob dafür der Schwefel einen bestimmten Platz einnehmen muß, müßte hier diese Behinderung der CO-Bewegung durch Schwefel im Gleichgewichtsplatz (also auf dem fcc-Platz) größer sein als durch Schwefel im Übergangszustand (also wahrscheinlich auf einem Brückenplatz), um einen Effekt in die entsprechende Richtung zu verursachen. Denn wenn man als Näherung annimmt, daß die Zustandssumme der entsprechenden CO-Bewegung von der des Gesamtsystems abgespalten werden kann, so muß das Verhältnis $\tilde{f}_{CO}^*/\tilde{f}_{CO}$ ungefähr von der Größenordnung 10 bis 100 sein; \tilde{f}_{CO} und \tilde{f}_{CO}^* sind dabei die Zustandssummen der CO-Bewegung mit dem Schwefelatom im Gleichgewichtszustand bzw. im aktivierten Zustand. Dieses Verhältnis zwischen \tilde{f}_{CO}^* und \tilde{f}_{CO} wäre sicherlich kleiner als das zwischen den entsprechenden Zu-

standssummen CO-Bewegung mit und ohne Schwefel, was recht gut dazu passen würde, daß bei den Desorptionsexperimenten eine Erhöhung des Vorfaktors von drei Größenordnungen postuliert werden mußte, während bei den hier dargestellten Experimenten knapp zwei Größenordnungen festgestellt wurden. Diese Überlegungen werden am Ende dieses Abschnittes noch einmal aufgegriffen werden.

Die Freiheitsgrade der Rotation dagegen dürften schon durch die Adsorption soweit gehindert sind, daß sie letztendlich Schwingungen bilden. Die Rotation des CO-Moleküls um seine Achse bildet wegen des geringen Trägheitsmomentes keinen nennenswerten Beitrag zur Zustandssumme des Systems.

Alternativ zu den Translationsfreiheitsgraden könnten Schwingungsfreiheitsgrade für den Anstieg des Vorfaktors verantwortlich sein. Bei den Vibrationen kommen prinzipiell Schwingungen des Substrates oder der Adsorbate in Betracht, wobei die betroffenen Schwingungsmoden sehr niederenergetisch sein müssen, um einen Faktor von 100 in der Zustandssumme beitragen zu können; ein harmonischer Oszillator mit einer Schwingungsfrequenz von 210 cm^{-1} (ca. 26 meV; dieser Wert wurde in HREELS-Experimenten für die frustrierte Translation des Schwefels gefunden [125]) liefert, wie oben bereits erwähnt, für die Zustandssumme nur einen Beitrag von 1.88. So kommen eigentlich nur sehr langwellige akustische Substratphononen in Betracht. Andererseits muß bei den Vibrationen möglicherweise die Anharmonizität in Betracht gezogen werden, die durch eine (eventuell sehr kurzreichweitige) Wechselwirkung der auf dem Brückenplatz befindlichen S-Atome mit den benachbarten CO-Molekülen entstehen könnte und die zu einer Veränderung der Zustandssumme (bei gleicher Grundfrequenz) führen könnte. Ob dies jedoch zu einem Effekt von der notwendigen Größe führen kann ist fraglich.

Elektronische Beiträge scheiden wahrscheinlich für den in Rede stehenden Effekt aus; es wäre zu erwarten, daß man bei einem elektronischen Effekt in der Zustandssumme auch eine merkliche Abweichung in der Aktivierungsenergie finden würde, die aber nicht vorliegt. Die Kernbeiträge zur Zustandssumme liegen typischerweise in der Größenordnung 1 und kommen daher für den hier beobachteten Effekt ebenfalls nicht in Betracht.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß aus Sicht der Theorie des Übergangszustandes zur Erklärung des beobachteten Effektes entweder (frustrierte) Translationen der CO-Moleküle oder aber Schwingungsfreiheitsgrade des Gesamtsystems in Frage kommen.

4.4.3 Vergleich mit dem System O/W(110)

Ein dem hier diskutierten ähnlicher Effekt wurde für die Diffusion von O auf W(110) mit FEM und der Methode der Korrelationsfunktionen [18] gefunden [19, 126, 127]. Dort wurde festgestellt, daß bei einer Variation der O-Bedeckung von 0.13 bis etwa 0.25 die Aktivierungsenergie fast konstant bei etwa 550 meV liegt, wogegen der Vorfaktor um fast drei Größenordnungen zunimmt, nämlich von $4.3 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ auf $2.7 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Bei weiterer Erhöhung der O-Bedeckung auf ca. 0.5 ML wächst E_D auf ca. 880 meV, während der Vorfaktor um weitere drei Größenordnungen auf $4.5 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ zunimmt. Trotz mehrerer Versuche konnte dieses Verhalten des Vorfaktors nicht durch Monte-Carlo-Simulationen erklärt werden, weder unter Einbeziehung längerreichweitiger O-O-Paarwechselwirkungen bis zu den drittnächsten Nachbarn noch durch Trio-Wechselwirkungen für drei nächste Nachbarn [128] oder über eine Beeinflussung der Sattelpunktsenergie durch benachbarte O-Atome [129]. Dies deutet darauf hin, daß der Variation des Vorfaktors ein dynamischer Effekt zugrunde liegt, der in Monte-Carlo-Simulationen mit wie auch immer gearteten statischen Wechselwirkungen nicht auftritt. In [127] wird dafür die durch die adsorbierten O-Atome hervorgerufene Gitterverzerrung herangezogen, die bei höheren Bedeckungen aufgehoben werden könnte; direkte Evidenz dafür fehlt jedoch bislang.

Dieser Effekt des Anstiegs des Vorfaktors bei der Sauerstoffdiffusion auf W(110) ist insofern vom Anstieg des Vorfaktors der Schwefeldiffusion auf Pt(111) unter Koadsorption von CO verschieden, als der Vorfaktor für O/W(110) bei den geringen O-Bedeckungen anomal niedrige Werte annimmt. Bei 500 K kann man mit Hilfe der TST einen Vorfaktor von ca. $10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ bis $10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ abschätzen, in relativ guter Übereinstimmung mit den bei hohen Bedeckungen gemessenen Werten, jedoch mehrere Größenordnungen über den Werten für O/W(110) bei geringen O-Bedeckungen. Im Fall S/CO/Pt(111) dagegen findet man ohne CO einen etwas niedrigeren Vorfaktor als nach TST zu erwarten (was aber gut durch die begrenzte Anwendbarkeit der TST erklärt werden kann, s. oben), der mit zunehmender CO-Bedeckung größer wird; während also bei O/W(110) ein *zu kleiner* Vorfaktor vorliegt, muß bei S/CO/Pt(111) ein *zu großer* Vorfaktor erklärt werden. In beiden Fällen scheint es jedoch so zu sein, daß zur Erklärung das Bild eines Teilchens mit statischen Wechselwirkungen nicht ausreicht, sondern daß das gesamte Substrat-Adsorbat-System dynamisch betrachtet werden muß.

4.4.4 Diskussion im Hinblick auf den Kompensationseffekt

Als letzte Frage, die Indizien auf den Mechanismus des in Rede stehenden Effektes liefern könnte, soll nun diskutiert werden, ob die Diffusion von Schwefel auf Pt(111) unter Koadsorption von CO ein „Kompensationseffekt“ erfüllt, wie man es bei vielen Prozessen, die auf einer thermischen Aktivierung beruhen, wie bei der elektronischen Leitung in amorphen Halbleitern, einigen chemischen Reaktionen, thermisch stimulierten Prozessen in Polymeren und auch bei der Diffusion, findet. Was man in diesen Fällen feststellt, ist, daß für Klassen verwandter Prozesse (die dissoziative Adsorption von Methan, Ethan und Propan auf Nickel [130] ist ein Beispiel, die Selbstdiffusion bei gleichartigen Oberflächen, etwa für verschiedene fcc(110)–Metalle ein anderes) die Aktivierungsenergie und der Vorfaktor nicht unabhängig voneinander variieren, sondern daß eine Erhöhung der Rate durch eine Verringerung der Aktivierungsenergie über eine Verringerung des Vorfaktors teilweise kompensiert wird und umgekehrt. Dieses Verhalten ist bekannt unter dem Namen „Kompensationseffekt“ oder MEYER–NELDEL–Regel [131]. Oft ist es sogar so, daß sich die verschiedenen Arrhenius–Plots dieser verwandten Prozesse — wenigstens näherungsweise — in einem Punkt schneiden. Wenn also die Raten der einzelnen Prozesse die Beziehung

$$\ln \Gamma = \ln \Gamma_0 - \frac{E_A}{k_B T}$$

erfüllen, so findet man zwischen den Vorfaktoren und den Aktivierungsenergien näherungsweise einen Zusammenhang

$$\ln \Gamma_0 = \ln \Gamma_{00} + \frac{E_A}{k_B T_C}, \quad (4.5)$$

worin Γ_{00} ein universeller Vorfaktor und T_C die sogenannte „isokinetische Temperatur“ ist. Damit gilt dann für die einzelnen Raten

$$\Gamma = \Gamma_{00} \exp \left(-\frac{E_A}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_C} \right) \right),$$

und bei $T = T_C$ ist die Rate für alle Prozesse gleich (daher der Name „isokinetische Temperatur“).

Wenn die Arrhenius–Parameter der verschiedenen Prozesse die MEYER–NELDEL–Regel erfüllen, so muß also eine Darstellung des Logarithmus der Raten über der Aktivierungsenergie eine Gerade ergeben. Für die gefitteten Daten der Schwefeldiffusion unter Koadsorption von CO auf Pt(111) ist eine solche Auftragung in Abb. 4.14 dargestellt. Die hier gemessenen Daten erfüllen die MEYER–NELDEL–Regel offenbar nicht besonders gut. Legt man dennoch einen Fit durch die Daten, so erhält man eine isokinetische Temperatur von ca. 20 K, also sehr weit außerhalb des untersuchten

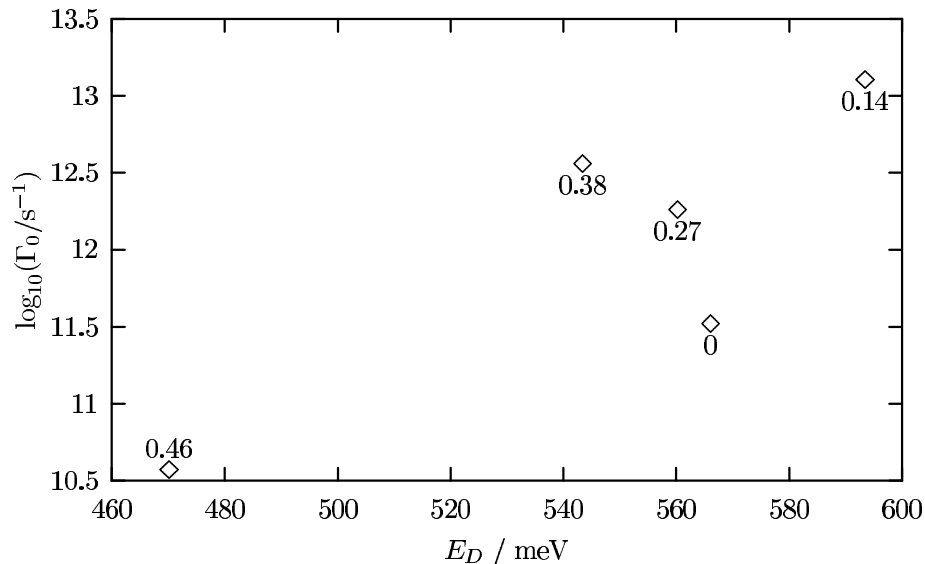


Abbildung 4.14: Darstellung des Logarithmus der Sprungrate über der Aktivierungsenergie für die verschiedenen CO-Bedeckungen. Zu jedem Datenpunkt ist die CO-Bedeckung in ML mit eingetragen.

Temperaturbereiches. Dies wird auch an den ursprünglichen Arrhenius-Plots in Abb. 4.10 deutlich; die Daten liegen relativ gut parallel, so daß ein eventueller Schnittpunkt weit abseits des betrachteten Bereiches liegen muß.

Mikroskopisch ist eine Kompensation zwischen Vorfaktor und Aktivierungsenergie immer dann zu erwarten, wenn die Aktivierungsenergie groß ist gegen die einzelnen Anregungen, die das Teilchen gleichsam „sammeln“ muß, um die Aktivierungsenergie zu überwinden, wie sowohl mit Hilfe analytischer Näherungen [132, 133] als auch durch Molekulardynamik-Simulationen [134] gezeigt werden konnte. Im Falle der Diffusion dürfte es sich bei diesen Anregungen in erster Linie um Phononen handeln (s. dazu auch die Diskussion der mikroskopischen Theorie der Diffusion in 3.3). Dies kann man qualitativ z.B. an (4.3) dadurch erklären [132], daß mit größerer Zahl der nötigen Elementaranregungen im Allgemeinen auch die Zahl der Möglichkeiten steigt, wie sie mikroskopisch realisiert werden können, es wächst also die Zustandssumme im aktivierten Zustand. Anders ausgedrückt, mit steigender Aktivierungsenergie (bzw. im allgemeinen Fall –enthalpie) steigt auch die Aktivierungsentropie; für den quantitativen Zusammenhang (4.5) muß Proportionalität zwischen Aktivierungsenthalpie und –entropie gelten. Für die isokinetische Temperatur T_C findet man, daß die Energie $k_B T_C$ etwas (oft um einen Faktor von 1 bis 3) über der Energie der Anregungen liegt, die die Aktivierung bewirken [135].

Von diesem Standpunkt aus könnte man eigentlich für den hier diskutierten Fall eine Kom-

pensation erwarten, da die Aktivierungsenergie mit ≈ 550 meV mehr als eine Größenordnung über der typischen Energie der Phononen von weniger als 25 meV [136] liegt. Allerdings liefert der „Fit“ an die Daten für $k_B T_C$ einen Wert in der Größenordnung von 1 meV, was deutlich unter den Phononenenergien liegt. Ein möglicher Grund, der gegen den Kompensationseffekt in diesem Fall sprechen würde, könnte sein, daß an der Aktivierung der Diffusion bei verschiedenen CO-Bedeckungen *verschiedene* Elementaranregungen (Phononen oder auch die von GOMER *et al.* in [129] für O/W(110) diskutierten Polaronen, s. oben) beteiligt sind. Dies würde recht gut zu der Hypothese passen, daß die Arrhenius-Parameter durch die jeweilige *lokale* CO-Bedeckung und -Struktur der einzelnen Schwefelatome bestimmt werden; ein S-Atom in einer $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur erfährt möglicherweise andere Anregungen als eines in einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -CO-Struktur oder auf der freien Fläche. Dies wird gleich noch ausführlicher diskutiert werden.

4.4.5 Physikalische Modelle

Welche physikalischen Modelle sind nun kompatibel mit den bis hierher festgestellten Einschränkungen? Dazu ist zunächst, unabhängig vom speziellen mikroskopischen Mechanismus, zu sagen, daß die S-Beweglichkeiten unter CO-Koadsorption von 0.14 ML und 0.27 ML einerseits und 0.38 ML und 0.46 ML andererseits fast identisch sind, was sich im diskontinuierlichen Verlauf des Vorfaktors in Abb. 4.12 äußert. Man könnte annehmen, daß dies mit der Besetzung von on-top- und Brückenplätzen durch die CO-Moleküle in Zusammenhang steht. Allerdings ist bekannt [107], daß bereits ab einer CO-Bedeckung von 0.17 die CO-Moleküle zum Teil Brückenplätze einnehmen, und der Anteil der Brückenplätze steigt *kontinuierlich* mit der Bedeckung. Wenn man nun einfach annimmt, daß die Erhöhung des Vorfaktors dadurch verursacht wird, daß es einen im Vergleich zur normalen Diffusion effektiveren Mechanismus gibt, der z.B. durch ein CO-Molekül auf einem Brückenplatz in einer gewissen Entfernung in Gang gesetzt wird, und daß darüberhinaus die Besetzung der Brückenplätze unabhängig von den Schwefelatomen ist, so würde man einen kontinuierlichen Anstieg des Vorfaktors mit der Zahl der besetzten Brückenplätze, mithin also mit der gesamten CO-Bedeckung, erwarten. Ein entsprechendes Argument gilt für alle Modelle, die davon ausgehen, daß die Struktur des CO unabhängig von der Lage der Schwefelatome ist. Um den sprunghaften Anstieg des Vorfaktors zu erklären, muß man also annehmen, daß die CO-Strukturen mit den Schwefelatomen korrelieren; z.B. wäre es vorstellbar, daß etwa Inseln der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -CO-Struktur an Schwefelatomen gepinnt werden. Dies könnte erklären, warum der Vorfaktor bei $\Theta_{CO} = 0.14$ und 0.27 fast identisch ist. Analog könnten bei höheren Bedeckungen Inseln

der $c(2 \times 4)$ -CO-Struktur an die Schwefelatome gebunden sein, so daß die Schwefelatome bei sehr geringen Schwefelbedeckungen bei $\Theta_{CO} = 0.14$ und 0.27 einerseits und bei $\Theta_{CO} = 0.38$ und 0.46 andererseits jeweils in der gleichen lokalen CO-Umgebung eingebunden sind. Die Tatsache, daß in den STM-Bildern bei $\Theta_{CO} = 0.38$ nur diffuse $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -CO-Inseln abgebildet werden, spricht noch nicht unbedingt gegen diese These, da es durchaus sein könnte, daß die $c(2 \times 4)$ -Domänen bei dieser Bedeckung sehr klein sind oder sehr stark fluktuieren.

Wie könnte nun die mikroskopische Modifizierung des Sprungvorganges der Schwefelatome aussehen? Eine Möglichkeit wäre ein dem von GOMER *et al.* für O/W(110) vorgeschlagenen ähnlicher Mechanismus, daß ein einzelnes Schwefelatom durch die Adsorption auf der Pt(111)-Fläche eine erhebliche Verzerrung des Substratgitters im Bereich der umliegenden Atome verursacht. Beim Sprungvorgang müßte sich diese Gitterverzerrung mitbewegen, was bedeuten würde, daß es eine kollektive Bewegung vieler Teilchen geben müßte, die entropisch ungünstig ist; deshalb wird bei einzelnen Adsorbatteilchen (respektive geringen Bedeckungen) die Diffusion gehemmt. Durch Koadsorption von CO könnte dann diese Gitterverzerrung mehr oder weniger aufgehoben werden, so daß im Ergebnis die Diffusion beschleunigt wird, ohne daß sich die Aktivierungsenergie signifikant ändert. Gegen einen solchen Mechanismus spricht im Falle der Schwefeldiffusion auf Pt(111) allerdings, daß sich der Vorfaktor ohne Koadsorption von CO im Rahmen dessen befindet, was in der Literatur für die Diffusion vieler nichtmetallischer Adsorbate auf hexagonal dichtgepackte Flächen angegeben wird und was man problemlos mit Hilfe üblicher Parameter aus der TST erklären kann. Bei O/W(110) wurde dagegen bei kleinen Bedeckungen ein anomal kleiner Vorfaktor festgestellt. Damit ist ein solcher Mechanismus hier recht unwahrscheinlich.

Eine andere Möglichkeit wäre, daß die Schwingungen der frustrierten Translation der Schwefelatome durch CO auf den umliegenden Plätzen behindert wird. Dies würde den Schwingungsbeitrag der Zustandssumme im Gleichgewichtsplatz verkleinern und damit den gesamten Vorfaktor vergrößern, wenn die Zustandssumme im Übergangszustand gleich bleibt (oder sich zumindest weniger stark ändert). Ein solcher Mechanismus ist jedoch noch weniger wahrscheinlich, denn erstens ist der Beitrag dieser Schwingung zur Zustandssumme zu klein. Die gesamte Zustandssumme aus dieser Schwingung dürfte, wie schon mehrfach erwähnt, etwa bei 2 liegen, so daß dadurch auch nur ein Anstieg um einen Faktor von 2 erklärt werden könnte. Zweitens würde man erwarten, daß auch die Aktivierungsenergie verändert wird, wenn die Wechselwirkung mit den CO-Molekülen den „Potentialtopf“ soweit verzerrt, daß daraus eine signifikante Veränderung der Schwingung resultiert. Nun kann eine gewisse Variation der Aktivierungsenergie nach den Messungen nicht

ausgeschlossen werden, aber um den gesamten Effekt zu erklären, wäre eine Herabsetzung der Diffusionsbarriere um mehr als 60 meV notwendig, und das ist nach den Meßergebnissen sehr unwahrscheinlich. Als drittes Indiz spricht dagegen, daß in diesem Fall die Diffusion immer durch die Substratphononen angeregt würde, womit ein Verhalten gemäß dem Kompensationseffekt zu erwarten wäre, was jedoch nicht gefunden wird. Besonders die ersten beiden Argumente lassen diese Möglichkeit sehr unwahrscheinlich erscheinen.

Als nächstes soll der schon bei den Zustandssummen der Translation kurz angesprochene Mechanismus erörtert werden. Dieser ging davon aus, daß die CO-Moleküle so mobil sind, daß sie einen translatorischen Beitrag in der Zustandssumme verursachen; möglicherweise erfolgt die Bewegung der CO-Moleküle bei Temperaturen zwischen 150 K und 200 K nicht mehr zwischen benachbarten on-top- und Brückenplätzen, sondern durch Sprünge über längere Entfernungen. Nun blockiert ein S-Atom auf einem fcc-Platz ja die drei mit ihm direkt koordinierten Pt-Atome für das CO, was die Bewegung der CO-Moleküle in der Umgebung des S-Atoms relativ stark behindern dürfte. Wenn man nun annimmt, daß diese Blockade der direkt mit dem Schwefel koordinierten Substratome auch für S-Atome auf dem Brückenplatz (also im Übergangszustand) gilt, so wären dann nur zwei Pt-Atome für die CO-Moleküle blockiert; die Behinderung der CO-Bewegung wäre dann durch ein S-Atom im Übergangszustand geringer, so daß das Verhältnis der Zustandssummen aus der CO-Bewegung eine Erklärung für die Erhöhung der Schwefelmobilität liefern könnte. In diesem Modell würden also entropische Kräfte den Vorfaktor der Schwefeldiffusion erhöhen; die Aktivierungsenergie könnte durchaus unverändert bleiben.

Ein solches Modell scheint recht plausibel bei CO-Bedeckungen von weniger als 0.33 ML, wo man auch im STM höchstens sehr schnell fluktuierende $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -CO-Inseln findet; bei höheren Bedeckungen, wo das CO größere $c(2 \times 4)$ -Domänen bildet, scheint die Annahme einer mehr oder weniger freien Translation der CO-Moleküle wenig wahrscheinlich. Hier wäre jedoch vorstellbar, daß in den CO-Inseln korrelierte Schwingungen der CO-Moleküle auftreten (quasi „Adsorbatphononen“). Auch in diesem Fall wäre es vorstellbar, daß ein Schwefelatom auf einem Brückenplatz analog zum obigen Fall wegen der Blockierung von nur 2 Pt-Atomen diese Schwingung weniger stört als eines im fcc-Platz; darüberhinaus könnte es auch sein, daß die „Adsorbatphononen“ besser an die frustrierte Translation des Schwefels koppeln als die Substratphononen, so daß es für das Schwefelatom einfacher ist, die notwendige Energie zu „sammeln“. Dieses letzte Argument würde auch bedeuten, daß die Elementaranregungen, die die Aktivierung des Schwefels bewirken, im Falle der Koadsorption von CO andere sind als auf freiem Platin, weshalb man auch keine

Kompensation im Sinne der MEYER–NELDEL–Regel erwarten würde.

Diese letzten beiden Mechanismen (die frustrierte Translation der CO–Moleküle und die „Adsorbatphononen“), eventuell auch beide zusammen oder eine Mischung aus beiden, haben nach den vorliegenden Erkenntnissen die meiste Wahrscheinlichkeit für sich. Eine endgültige Klärung der eingangs gestellten Frage kann hier jedoch nicht gegeben werden. Dazu genügen STM–Untersuchungen allein sicherlich nicht. Eine Korrelation der CO–Inseln der verschiedenen Strukturen zu den Schwefelatomen bei geringeren CO–Bedeckungen wäre unter Umständen mit einem STM nachweisbar, das tief genug gekühlt werden kann; eine Veränderung der Schwingungen der Adsorbate ist jedenfalls nur mit schwingungsspektroskopischen Methode, wie Infrarot– (IRAS) oder Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) zu beobachten. Solche Daten zum System S/CO/Pt(111) liegen jedoch bislang nicht vor.

4.5 Experimente zum Mischungsverhalten des Koadsorbatsystems S/CO/Pt(111)

Die Experimente zur Diffusion von Schwefel auf Pt(111) unter Koadsorption von CO wurden, wie in der Einleitung zu diesem Kapitel schon kurz dargelegt, motiviert durch Arbeiten am Koadsorbatsystem N/O/Ru(0001) [83], bei denen sich herausstellte, daß sich dieses Koadsorbatsystem ähnlich einer binären Mischung mit einer Mischungslücke verhält. Allerdings konnte dort keine Entmischung beobachtet werden, da eine Komponente, der Stickstoff, nur oberhalb der kritischen Temperatur für die Entmischung hinreichend mobil war; anders ausgedrückt, ist eine Entmischung in diesem System kinetisch gehemmt.

Nun ist aber in der Literatur berichtet worden [117, 137], daß eine 2×2 –S–Struktur auf Pt(111) unter Umständen durch Dosierung von CO in eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ –S–Struktur komprimiert werden kann, wobei der freiwerdende Platz durch CO besetzt wird. Diese Ergebnisse legen nahe, daß das System S/CO/Pt(111) ein geeigneter Kandidat für ein Entmischungsexperiment sein könnte. Die im Rahmen dieser Arbeit dazu durchgeführten Experimente sollen in diesem Abschnitt diskutiert werden. Dazu werden jedoch zum Einstieg zunächst die Ergebnisse aus [83] kurz rekapituliert.

4.5.1 Das Mischungsverhalten des Systems N/O/Ru(0001)

Die Experimente zum System N/O/Ru(0001) wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde (eventuell nach Präadsorption einer gewissen Dosis N) NO dosiert, das bei Raumtemperatur dissoziiert. Sowohl N als auch O besetzen auf Ru(0001) hcp–Plätze (vgl. 3.1.2). Auf den STM–

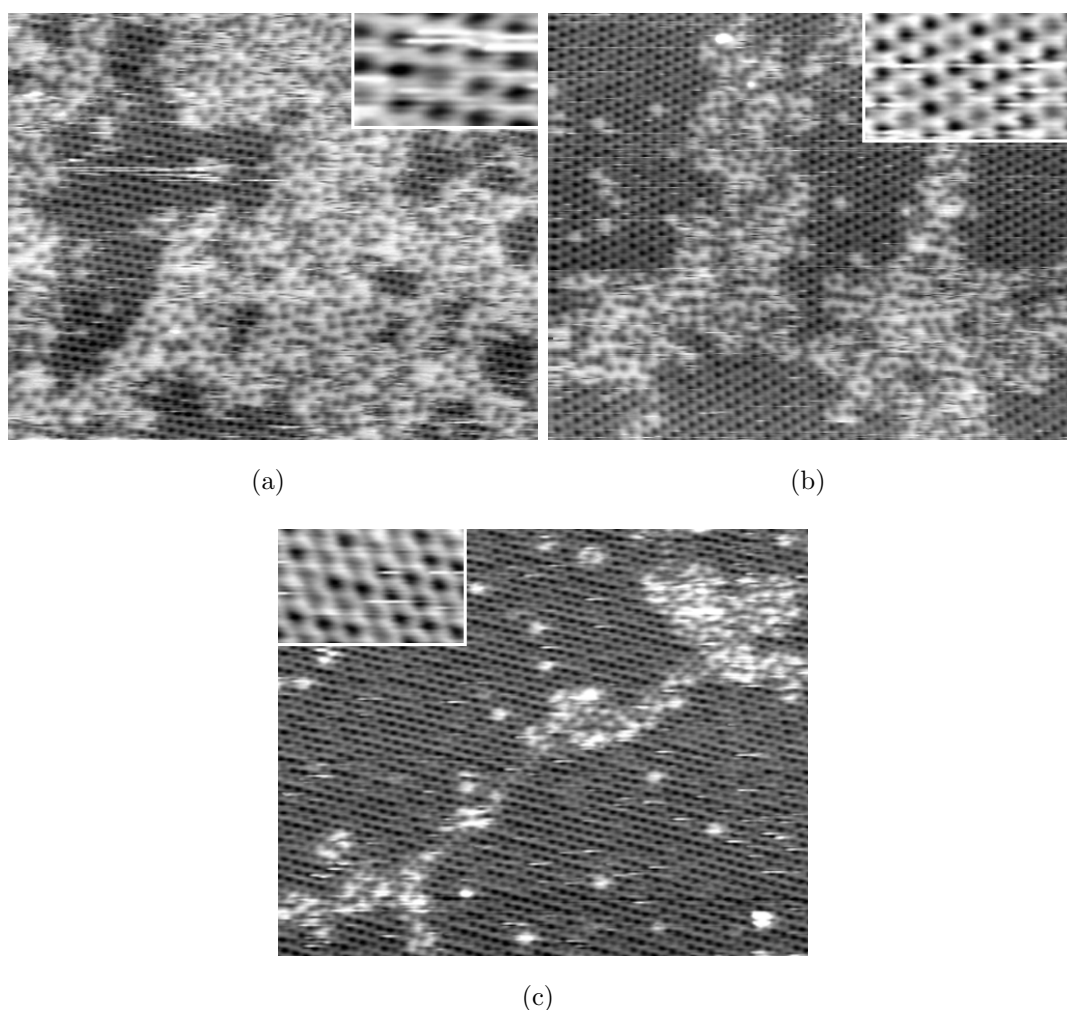


Abbildung 4.15: Ru(0001) nach der Dosierung von 0.3 L NO (a), 0.35 L NO (b) und 0.45 L NO (c). Der Insert zeigt jeweils vergrößerte Ausschnitte der 2×2 -Struktur.

Bildern (Abb. 4.15 zeigt die in [83] veröffentlichten Bilder) erkennt man Inseln der schon aus Kapitel 3 bekannten 2×2 -Struktur und dazwischen eine Phase mit geringerer Dichte. Die Inserts zeigen, daß die 2×2 -Struktur nunmehr aus schwarzen und grauen Merkmalen besteht, also aus verschiedenen tiefen Vertiefungen. Bei den schwarzen (tieferen) handelt es sich um Sauerstoff, bei den grauen (flacheren) um Stickstoff. Es stellt sich also heraus, daß in die 2×2 -O-Struktur auch Stickstoff eingebaut wird. Auf den Flächen zwischen den Inseln erkennt man nur die flachere Spezies, also nur den Stickstoff; der dort vorhandene Sauerstoff ist, wie schon im Kapitel 3 diskutiert, zu mobil für eine Abbildung im für diese Experimente benutzten konventionellen (constant current) STM-Modus.

In Abb. 4.15 ist zu erkennen, daß einerseits mit steigender NO-Dosis die Inseln größer werden, daß aber andererseits auch der Anteil der in die 2×2 -O-Inseln eingebauten Stickstoffatome kontinuierlich steigt, und zwar nicht nur in den Randgebieten der Inseln, sondern auch in den

Zentren. Da sich diese Verteilung auch durch Tempern nicht ändert, handelt es sich um den Gleichgewichtszustand des Systems.

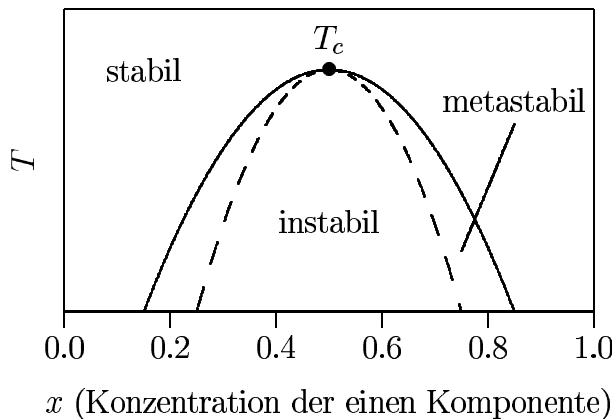


Abbildung 4.16: Schematische Darstellung eines Phasendiagramms eines Systems, das Entmischung zeigt

Es stellte sich heraus, daß sich dieses System sehr gut als zweidimensionale reguläre binäre Mischung beschreiben läßt. Das dreidimensionale Analogon wäre z.B. eine flüssige binäre Mischung im Gleichgewicht mit ihrem Dampf. Die 2×2 -Inseln stellen dabei die dichte Phase, also die Flüssigkeit dar, die sich im dynamischen Gleichgewicht mit der weniger dichten Phase (der „Gittergasphase“) befindet, die also das Analogon zum gesättigten Dampf darstellt.

Die Beschreibung solcher binären Mischungen, gerade auch in der Gittergasnäherung, ist in der Literatur wohlbekannt [138, 139, 99]. Eine binäre Mischung ist (als isotherm–isochores System) bestrebt, ihre freie Energie $F = U - TS$ zu minimieren. Eine Mischung der beiden Komponenten erhöht dabei auf jeden Fall die Entropie; ob diese Mischung tatsächlich stattfindet, hängt dann davon ab, ob der Gewinn an freier Energie durch die Entropiezunahme eventuell von einer Zunahme der inneren Energie kompensiert wird. Wenn man ein solches System als Gittergasmodell mit den zwei Komponenten A und B betrachtet, worin nur additive Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn berücksichtigt werden, so ist die Größe $\omega = E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}$ (E_{XY} sei die Energie eines XY -Nachbarpaars) der „strukturbestimmende“ Parameter; das ist die Energie, die bei einem Austausch eines AA - und eines BB -Paares gegen zwei AB -Paare frei wird. Wenn diese Energie negativ ist (d.h. eine Mischung ist energetisch günstig für das System), so wird dieses System bei allen Temperaturen Mischung zeigen. Ist jedoch ω positiv, so kommt es unterhalb einer kritischen Temperatur T_C zu einer Entmischung beider Komponenten. In Abb. 4.16 ist schematisch ein Phasendiagramm eines solchen Systems gezeigt. x bezeichnet dabei die Konzentration der einen Komponente (etwa A). Oberhalb der kritischen Temperatur ist dieses System in beliebigen Zusammensetzungen mischbar. Unterhalb dieser Temperatur gibt es jedoch Konzentrationen, bei denen ein vollständig gemischtes System keinen stabilen Zustand, d.h. kein Minimum der freien Energie darstellt; bei diesen Konzentrationen entmischt sich das System in Bereiche mit höherer und solche mit niedrigerer Konzentration. Dabei erfolgt diese Entmischung spontan, wenn die ursprüngliche Konzentration in dem in Abb.

4.16 mit „instabil“ bezeichneten Bereich befindet, oder die Entmischung besitzt eine Energiebarriere, dann ist das System bei dieser Konzentration im gemischten Zustand metastabil.

Bei einer isotherm-isochoeren Prozeßführung befindet sich das System im Gleichgewicht mit seinem gesättigten Dampf. Den Dampfdruck der einzelnen Komponenten kann man nun im Gittergasmodell z.B. in der BRAGG–WILLIAMS–Approximation [99, 139] berechnen. Dazu wird das System als vollkommen gemischt angenommen, d.h. es wird die Entropie einer idealen Mischung (also einer rein stochastischen Verteilung der Teilchen) benutzt. Damit ergibt sich für den Dampfdruck [139]

$$\frac{p_A}{p_A^0} = x_A e^{(1-x_A)^2 \frac{z\omega}{2k_B T}}; \quad (4.6)$$

darin ist z die Koordinationszahl des Gitters (im hexagonalen 2D–Gitter 6). In Abb. 4.17 ist der Dampfdruck für verschiedene ω als Funktion der Konzentration aufgetragen. Eine Entmischung setzt in dieser Approximation bei $\omega/k_B T = 2/3$ ein. Die Kurve für $\omega/k_B T = 4/5$ in Abb. 4.17 liegt bereits im Bereich der Entmischung; die Konzentrationen, für die die Kurve gepunktet gezeichnet ist, existieren in der Mischung nicht stabil, daher ist der Dampfdruck in diesem Bereich der der Endpunkte der Bereiche mit stabilen Konzentrationen. Dazu muß allerdings angemerkt werden, daß die BRAGG–WILLIAMS–Approximation im Bereich der Entmischung zusammenbricht, da die Voraussetzung der stochastischen Teilchenverteilung durch Clusterbildung etc. nicht mehr erfüllt ist.

Zur Interpretation der Experimente am System N/O/Ru(0001) wurde nun der „Dampfdruck“ der Stickstoffatome in der dünneren Phase gegen die Konzentration der Stickstoffatome in der Inselphase aufgetragen. Dazu muß der Dampfdruck eines Gittergases berechnet werden; dieser ist definiert als

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V},$$

wobei V hier das zweidimensionale Volumen, also die Fläche, meint. In diesem speziellen Fall muß dabei noch der Tatsache Rechnung getragen werden, daß jedes N–Atom effektiv 4 Gitterplätze blockiert, was zu einer festen 2×2 –Struktur führt. Man erhält letztlich (s. [83])

$$p = -\frac{k_B T}{4} \ln(1 - 4\Theta_N).$$

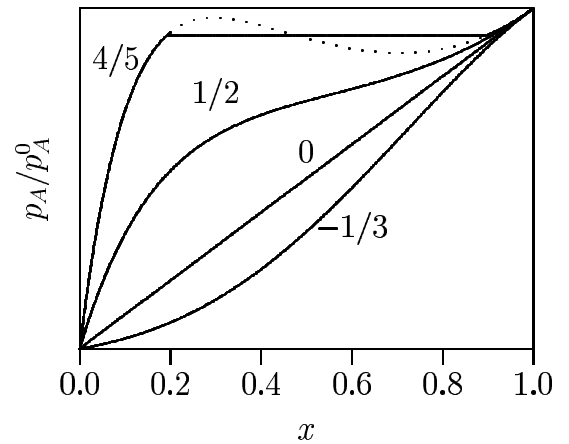


Abbildung 4.17: Dampfdruck einer Komponente einer binären Mischung nach der BRAGG–WILLIAMS–Approximation als Funktion der Konzentration in der Mischung für verschiedene Werte $\omega/k_B T$.

Damit kann man den Dampfdruck der „Gas“phase dadurch bestimmen, daß man die Stickstoffbedeckung durch Auszählen der Atome und Ausmessen der Fläche ermittelt.

Durch einen Fit von Gl. (4.6) an die experimentellen Daten konnte in [83] $\omega \approx 13$ meV bestimmt werden. Dieses System zeigt also prinzipiell Entmischung (die Mischungsenthalpie ist positiv), bei Raumtemperatur befindet man sich jedoch noch oberhalb der kritischen Temperatur. Mit der Kenntnis von ω ist es möglich, aus der Kenntnis der O–O- und der N–N–Wechselwirkung [77] die Wechselwirkung zwischen einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom als leicht attraktiv ($E_{NO} \geq -15$ meV) abzuschätzen.

4.5.2 Motivation für die weiteren Experimente

Da diese Arbeiten am System N/O/Ru(0001) sehr schön einige Phänomene der Gleichgewichtsthermodynamik auf atomarer Skala illustrieren, entstand die Frage, ob auf ähnliche Weise kinetische Phänomene bei der Phasentrennung atomar untersucht werden können. Eine solche Versuchsführung ist in Abb. 4.18 skizziert: Man würde das System oberhalb der kritischen Temperatur (also im gemischten Zustand) präparieren und möglicherweise charakterisieren, bevor man es möglichst schnell in den instabilen (oder auch in den metastabilen) Bereich abkühlt und die Entmischung mit dem STM beobachtet.

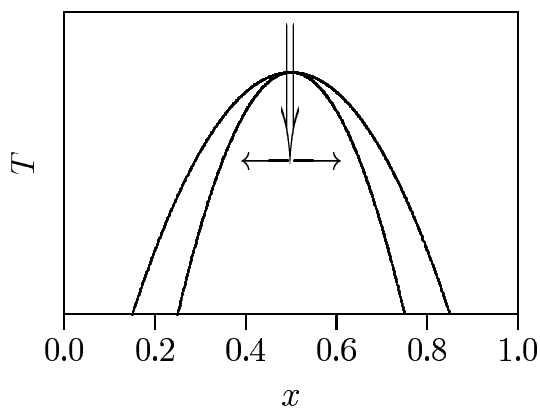


Abbildung 4.18: Schema der Versuchsführung für Experimente zur Kinetik der Entmischung

Das System N/O/Ru(0001) kann jedoch für ein solches Experiment nicht verwendet werden. Der Grund dafür ist, daß die Hüpfaten wenigstens der einen Komponente in einem gewissen Bereich liegen müssen; einerseits muß die Bewegung langsam genug sein, um sie mit dem STM verfolgen zu können, andererseits muß sie schnell genug sein, daß auf einer Zeitskala von Stunden ein Effekt zu beobachten ist. Dies beschränkt letztlich den Temperaturbereich für die Messungen auf ein Intervall von etwa 30–50 K; vgl. die Messungen zur Schwefeldiffusion im vorigen Abschnitt. Die obere Grenze ließe sich durch Verwendung der Video–STM–Technik aus Kapitel 3 hinausschieben; bislang hat der dort verwendete Aufbau jedoch den Nachteil, daß die Temperatur nicht variiert werden kann, was jedoch für solche Experimente ein gravierender Nachteil ist. Die untere Grenze stellt ein prinzipielleres Problem dar. So kann man aus dem ω

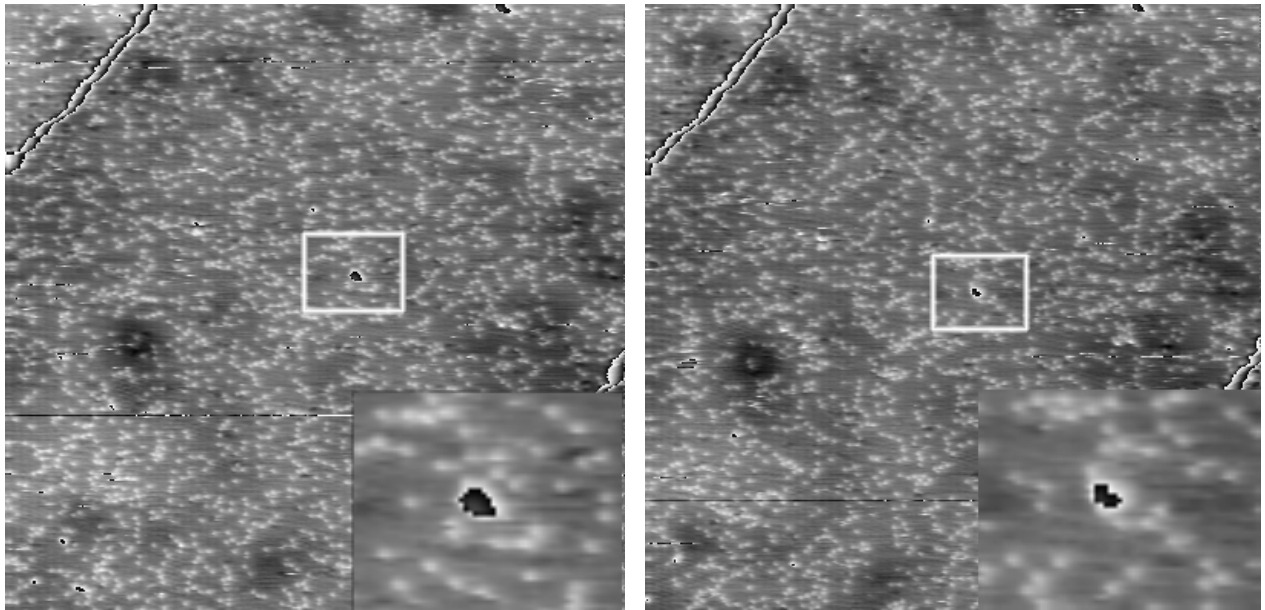
für N/O/Ru(0001) abschätzen, daß die kritische Temperatur in diesem System bei etwa 230 K liegen dürfte. Bei dieser Temperatur wäre jedoch eine eventuelle Entmischung kinetisch stark gehemmt; während die durchschnittliche Verweilzeit der Sauerstoffatome auf einem Platz dann bei etwa 100 s liegt, man also möglicherweise noch einige kinetische Phänomene beobachten könnte (eine Einstellung des thermischen Gleichgewichtes wäre dann zwar fraglich, dies wäre allerdings für kinetische Messungen nicht unbedingt ein Problem), liegt die der Stickstoffatome dann bei ca. 10^5 s, sie sind also praktisch immobil. An diesem System kann man also keine Experimente zur Kinetik einer Entmischung durchführen.

Da die geringere Mobilität des Stickstoffes das Problem darstellte, wurde zunächst versucht, den Stickstoff durch Schwefel zu ersetzen. Die Mobilität des Schwefels (auf Ru(0001)) liegt bei Raumtemperatur etwas über der des Sauerstoffs, wie aus Messungen mit dem Video–STM abgeschätzt werden konnte. Bei den Raumtemperaturmessungen ist dadurch aber nunmehr keine Komponente in der Gasphase mehr zu beobachten, so daß eine quantitative Auswertung über den Dampfdruck wie bei den N/O–Messungen nicht mehr möglich ist. Darüberhinaus findet man aber auch keine klar abgegrenzte Inselphase, so daß nicht einmal eine Bestimmung der Schwefelkonzentration in der Inselphase mit hinreichender Genauigkeit möglich ist. Da also keine Anzeichen für eine positive Mischungsenthalpie zu beobachten waren, erschien eine Weiterführung der Experimente im Tieftemperatur–STM nicht erfolgversprechend.

4.5.3 Experimente zum Phasenverhalten des Systems S/CO/Pt(111)

Als Alternative, bei der eine Segregation schon in der Literatur bei Raumtemperatur berichtet wurde [117, 137], bot sich das System S/CO/Pt(111) an (ein präparierter Pt(111)–Kristall war in der Kammer des Tieftemperatur–STM schon vorhanden). Es stellte sich jedoch heraus, daß eine eventuell vorhandene attraktive Wechselwirkung über eine Entfernung von $2a_0$, die bei O/Ru(0001) zur Stabilisierung von Inseln der 2×2 –Struktur schon bei sehr geringen Bedeckungen geführt hat, bei S/Pt(111) nur sehr schwach sein kann; sie muß jedenfalls deutlich kleiner sein als $k_B T$ bei den tiefsten Temperaturen, bei denen der Schwefel überhaupt noch mobil ist, da sich keine Inselbildung bei S/Pt(111) beobachten läßt; vergleiche dazu etwa die Bilder 4.2(b) und 3.19, die S/Pt(111) und O/Ru(0001) bei etwa gleicher Bedeckung zeigen. Die bei S/Pt(111) zu beobachtenden Überstrukturen sind also sehr wahrscheinlich in der Hauptsache das Ergebnis der repulsiven Wechselwirkungen über kürzere Distanzen.

Untersucht wurde dieses System bei Schwefelbedeckungen von $\Theta_S = 0.012$ ML bis $\Theta_S \approx$



(a) $450 \times 440 \text{ \AA}^2$, $U_T = -0.2 \text{ V}$, $I_T = 0.3 \text{ nA}$,
 $T = 205 \text{ K}$

(b) $450 \times 440 \text{ \AA}^2$, $U_T = -0.2 \text{ V}$, $I_T = 0.3 \text{ nA}$,
 $T = 205 \text{ K}$

Abbildung 4.19: Zwei aufeinanderfolgende Bilder ($\Delta t = 125 \text{ s}$) bei einer Schwefelbedeckung von ca. 0.08 ML und einer CO-Bedeckung von etwa 0.44 ML. Im Insert ist jeweils der weiß umrandete Ausschnitt vergrößert.

0.2 ML, d.h. bis knapp unterhalb der Bedeckung einer 2×2 -Struktur, und bei CO-Dosen bis 1.5 L, was etwa einer halben Monolage (abhängig von der Schwefelbedeckung) entspricht. Der Temperaturbereich für die Untersuchungen erstreckte sich von rund 150 K, wo der Schwefel noch relativ immobil ist, bis ca. 240 K. Bei Vorbelegung mit Schwefel kann die CO-Desorption (abhängig von den Bedeckungen) schon unterhalb 300 K einsetzen [122]; um eine Desorption auszuschließen und eine Versuchsführung mit erhaltenen Gesamtbedeckungen bestmöglich zu garantieren, wurden die Experimente auf dieses Temperaturintervall beschränkt. Darüberhinaus sollte eine Phasentrennung bei tieferen Temperaturen in einem größeren Konzentrationsintervall zu beobachten sein (vgl. das schematische Phasendiagramm in Abb. 4.18), so daß für diese Experimente eigentlich tiefere Temperaturen geeigneter sind, solange die Beweglichkeit der Komponenten (insbesondere also die des Schwefels) hoch genug ist.

In Abb. 4.19 sind zwei aufeinanderfolgende Tunnelbilder (mit einem zeitlichen Abstand von 125 s) gezeigt, die bei einer Temperatur von 205 K aufgenommen wurden. Der Insert zeigt jeweils einen vergrößerten Ausschnitt, die schwarze Erhebung (eine Kontamination) kann dabei als Anhaltspunkt für die Orientierung dienen. Man sieht, daß die meisten Schwefelatome zwischen den

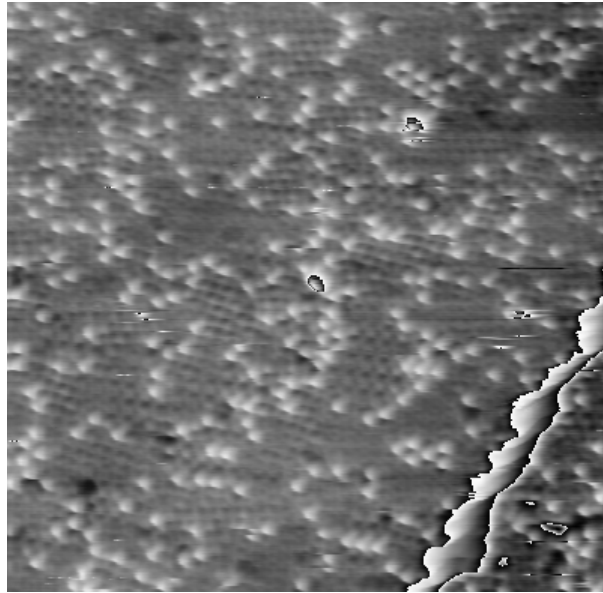


Abbildung 4.20: Kleinerer Ausschnitt bei $\Theta_S = 0.08$ ML und $\Theta_{CO} = 0.44$ ML. $170 \times 170 \text{ \AA}^2$, $U_T = -0.2$ V, $I_T = 0.3$ nA, $T = 191.5$ K

Bildern ihre Position verändert haben. Schon bei dieser Temperatur führt also jedes Schwefelatom während der Messungen (die Messungen zu einer Temperatur dauerten jeweils ca. 1 Stunde) größenordnungsmäßig 100 Sprünge aus, was zumindest zu einer erkennbaren Umstrukturierung führen sollte, wenn der thermodynamische Gleichgewichtszustand aus getrennten Phasen besteht.

Eine Umordnung der Schwefelatome ist jedoch nicht zu erkennen; es ist keine Tendenz des Schwefels zu Inselbildung zu bemerken, allenfalls einige Schwefelketten mit $2a_O$ -Abstand sind zu sehen. Diese finden sich aber auch ohne CO-Koadsorption, wie ein Vergleich mit Abb. 4.8 (dort ist allerdings die Schwefelbedeckung etwas höher; man beachte auch den anderen Maßstab) zeigt.

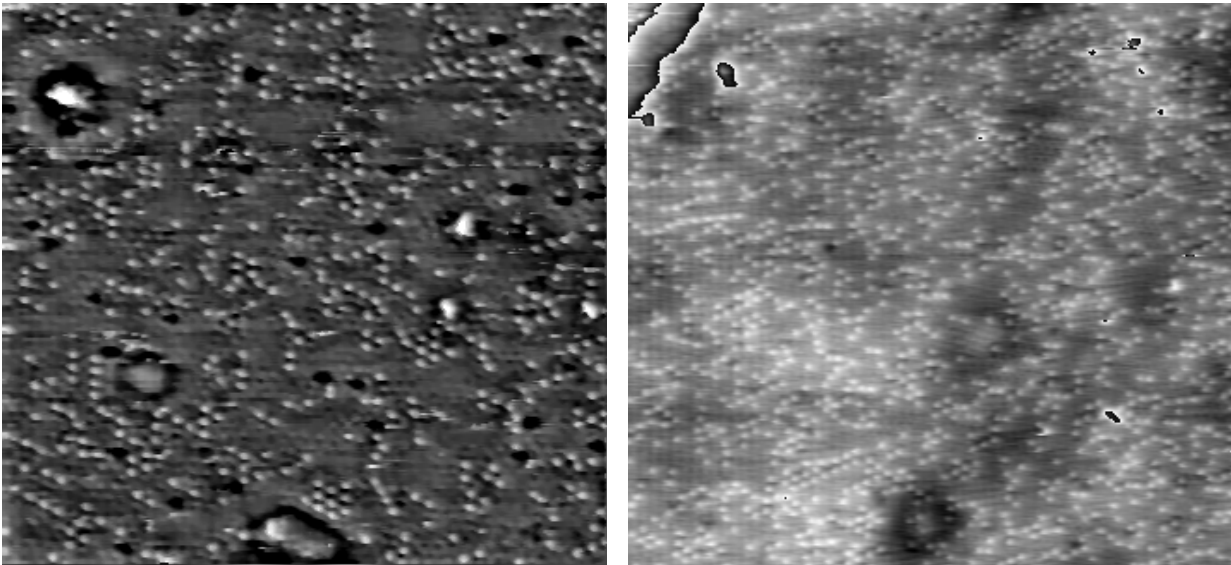
Wenn man allerdings den Abbildungsmaßstab erhöht (also die Auflösung erhöht), so findet man, daß sich die CO-Domänen so bilden, daß die Schwefelatome in erster Linie zwischen den Domänen liegen; dies ist in Abb. 4.20 dargestellt; bei den dort sichtbaren CO-Strukturen handelt es sich um $c(2 \times 4)$ -Domänen, die wegen einer Asymmetrie der Spitze in den verschiedenen Rotationsdomänen verschieden abgebildet werden. Dies könnte bedeuten, daß ein Einbau der Schwefelatome in die $c(2 \times 4)$ -Struktur energetisch ungünstig ist, analog zum Einbau der Stickstoffatome in die 2×2 -O-Struktur auf Ru(0001). Dagegen sprechen die Messungen bei geringeren Schwefelbedeckungen, die zeigen, daß bei größeren $c(2 \times 4)$ -Domänen der Schwefel durchaus eingebaut wird; vgl. Abb. 4.5; eine bevorzugte Lage der Schwefelatome in den Domänengrenzen ist dort nicht auszumachen.

Dies allein ist noch kein Argument gegen eine Phasentrennung. Zum einen ist es möglich, daß

die Beweglichkeit des Schwefels noch immer nicht hoch genug ist, um eine Phasentrennung zu erreichen; dieser Fall der kinetischen Limitierung wird weiter unten diskutiert werden. Daneben ist es aber auch möglich, daß eine Phasentrennung erst bei höheren CO- oder Schwefelkonzentrationen (respektive -bedeckungen) einsetzt als den in Abb. 4.5 gezeigten (vgl. wieder das schematische Phasendiagramm in Abb. 4.18); auch bei einer positiven Mischungsenthalpie sind geringe Konzentrationen immer löslich. Deshalb wurde versucht, durch Variation der Bedeckungen den „Dampfdruck“ so zu variieren, daß eine deutlichere Umordnung zu sehen ist. Mikroskopisch heißt das, daß größere $c(2 \times 4)$ -CO-Domänen erzeugt werden sollten; wenn sich die Schwefelatome tatsächlich mit größerer Wahrscheinlichkeit in den Grenzen als in den Domänen aufhalten, muß dieser Effekt um so besser zu beobachten sein, je größer die Domänen sind. In Abb. 4.21 sind exemplarisch Bilder zweier Messungen dargestellt, in denen die Bedeckungen variiert wurden.

Abb. 4.21(a) zeigt ein Bild einer Messung bei gleicher Schwefelbedeckung wie 4.19, allerdings wurde die CO-Bedeckung etwa halbiert. Man sieht die schon im Abschnitt 4.3.1 besprochenen diffus begrenzten CO-Inseln der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur. Obwohl einige kleinere 2×2 -S-Inseln zu beobachten sind, kann man dennoch nicht von einer Phasentrennung sprechen; schon deshalb nicht, weil für eine klare Phasenseparation die Größe der Domänen deutlich größer als die Randbreite sein muß, die von der Größenordnung der Reichweite der gegenseitigen Wechselwirkungen sein muß, in diesem Fall also etwa $2a_0$. Die Schwefelinseln haben jedoch typische Größen von weniger als $10a_0$, so daß dies noch gut Fluktuationen einer „Gas“phase sein können und es sich nicht unbedingt um eine echte Inselphase handeln muß. Ein Hinweis darauf, ob die Mischungsenthalpie positiv oder negativ ist, könnte möglicherweise dennoch aus der Analyse der Fluktuationen gewonnen werden; wenn tatsächlich bei dieser CO-Bedeckung größere Inseln, also höherenergetische Fluktuationen auftreten als ohne CO, hieße das, daß die Mischungsenthalpie tatsächlich positiv ist, daß allerdings die Fluktuationen noch unterhalb der Nukleationsbarriere liegen. Eine solche sehr aufwendige Analyse der Inselgrößen (die computergestützte Bildauswertung versagt hier) wurde jedoch nicht durchgeführt.

Wenn es sich aber bei den Inseln in Abb. 4.21(a) um unterkritische Keime handelt, könnte eine Kondensation durch eine höhere Schwefelkonzentration bewirkt werden. In Abb. 4.21(b) ist ein Bild aus einer Messung gezeigt, in der gegenüber der in Abb. 4.19 gezeigten die Schwefelbedeckung bei gleicher CO-Dosis erhöht wurde. Eine Kondensation einer S-reicheren Phase ist jedoch nicht zu beobachten. Auch die Größe der CO-Domänen wächst nicht gravierend; zwar ist in Abb. 4.21(b) die Struktur der CO-Domänen nicht so gut aufgelöst wie in 4.20; dennoch kann man



(a) $200 \times 200 \text{ \AA}^2$, $U_T = -0.5 \text{ V}$, $I_T = 0.3 \text{ nA}$,
 $T = 226 \text{ K}$

(b) $270 \times 260 \text{ \AA}^2$, $U_T = -0.2 \text{ V}$, $I_T = 3 \text{ nA}$,
 $T = 224 \text{ K}$

Abbildung 4.21: STM-Bilder bei $\Theta_S = 0.08 \text{ ML}$ und $\Theta_{CO} \approx 0.3 \text{ ML}$ (a) und $\Theta_S = 0.12 \text{ ML}$ und $\Theta_{CO} \approx 0.42 \text{ ML}$ (b)

erkennen (wie es bei einer solchen CO-Dosis auch zu erwarten ist), daß die gesamte nicht mit Schwefel koordinierte Fläche mit CO bedeckt ist. Damit kann man die Größe der CO-Domänen auch auf Abb. 4.21(b) recht gut abschätzen; sie ist nicht deutlich größer als in Abb. 4.19. Von einer deutlichen Phasentrennung kann man also auch hier nicht sprechen.

Bei diesen Beobachtungen stellt sich die Frage, ob eine Phasentrennung unter den vorliegenden Bedingungen kinetisch gehindert sein kann. Die Sprungrate des Stickstoffs bei den Experimenten am System N/O/Ru(0001) war niedriger als die des Schwefels bei vielen der hier vorgestellten Messungen, und auch die Mobilität des Sauerstoffs auf Ru(0001) ist bei Raumtemperatur deutlich niedriger als die des CO auf Pt(111) noch bei 150 K, so daß eine kinetische Hemmung wenig wahrscheinlich ist; jedenfalls müßte bei den Mobilitäten der Komponenten im Verlaufe der einzelnen Messungen eine Umordnung der Schicht zu beobachten sein, wenn der Gleichgewichtszustand wirklich aus getrennten Phasen besteht. Vielleicht liegt jedoch gerade in der hohen Mobilität des CO ein Problem; das CO ist um viele Größenordnungen mobiler als der Schwefel, so daß eventuell die Schwefelatome den Bewegungen der CO-Domänengrenzen nicht folgen können und daher aus kinetischen Gründen eingebaut werden. Ein weiteres Problem, das indirekt mit der Mobilität des CO zu tun hat, könnte darin bestehen, daß die Adsorptionsenergie von CO auf Pt(111) deutlich niedriger ist als die von S/Pt(111) und auch von N/Ru(0001) und O/Ru(0001). Wenn man an-

nimmt, daß die Stärke der Wechselwirkung ungefähr mit der Adsorptionsenergie skaliert, würde dies bedeuten, daß auch die Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen selbst und auch zwischen S und CO auf Pt(111) deutlich schwächer ist als die zwischen N und O auf Ru(0001), darüberhinaus ist die Wechselwirkung zwischen den Schwefelatomen jedenfalls im Vergleich mit $k_B T$ nicht signifikant attraktiv, so daß insgesamt ein ω plausibel erscheint, dessen Betrag so klein ist, daß oberhalb der Mobilitätsgrenze des Schwefels, also über etwa 150 K, die kritische Temperatur (wenn die Mischungsenthalpie überhaupt positiv ist) nicht unterschritten ist.

Bislang wurde nur qualitativ argumentiert; wünschenswert wäre jedoch eine quantitative Auswertung. Eine solche erweist sich jedoch in diesem System als schwierig, wie oben schon angedeutet.

Das Fehlen einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten hat offenbar erhebliche Konsequenzen dahingehend, daß dies zum Fehlen einer Koexistenz zwischen einer dichten und einer „Gittergas“-phase (wie es sie im System O/Ru(0001) gibt) schon bei den Einzelkomponenten führt; damit ist eine Auswertung in Analogie zur Beziehung zwischen Dampfdruck und Konzentration in der dichten Phase an diesem System nicht möglich.

Welche Größe sollte dann anstelle der Zusammensetzung der dichten Phase zur Auswertung des Phasenverhaltens eines Koadsorbatsystems herangezogen werden? In Beugungsexperimenten (z.B. LEED) zur Kinetik des Unordnungs-Ordnungs-Überganges wird eine Veränderung der Domänengröße mit der Zeit über eine Auswertung der Strahlprofile gemessen (z.B. [140]). Man findet dabei, wie auch theoretisch erwartet [141], ein Wachstum der Domänen entsprechend einem Potenzgesetz, $L(t) \sim (t - t_0)^x$, mit einem charakteristischen Exponenten x ; L ist dabei die charakteristische Ausdehnung der Domänen. Über eine solche Auswertung konnte auch durch STM-Experimente schon das Wachstum von Domänen und Strukturen quantitativ untersucht werden [142, 143]. Ein Domänenwachstum wird jedoch, wie oben dargelegt, auf der für diese Experimente zugänglichen Zeitskala nicht beobachtet. Eine Analyse der S-Inselgrößen könnte dennoch einigen Aufschluß über die Thermodynamik des Koadsorbatsystems liefern, wäre aber, wie oben schon erwähnt, auch sehr aufwendig.

Neben der Ausdehnung der Inseln sind noch andere Ordnungsparameter denkbar, die jedoch aus den STM-Daten noch schwieriger auszuwerten sind. Im Fall des Ordnungs-Unordnungs-Überganges von O/Ru(0001) [35] wurde für die Monte-Carlo-Simulationen eine Kombination der Besetzungszahlen der vier Untergitter der 2×2 -Struktur verwendet. Auch bei einer theoretischen Untersuchung des Ordnungs-Unordnungs-Überganges einer zweidimensionalen binären Gittergases [144] wurden als Parameter der langreichweitigen Ordnung Kombinationen der Untergitterbe-

setzungen herangezogen; für die kurzreichweitige Ordnung dagegen wurden im wesentlichen die Zahlen der verschiedenen Nächsten-Nachbar-Paare benutzt. In jedem Fall hängen aber die Ordnungsparameter von der Struktur der geordneten Phase ab; für eine Adaption auf den vorliegenden Fall ergibt sich daraus das Problem, daß nicht klar ist, ob eine geordnete Phase des Schwefels eine 2×2 - oder eher eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur hat; ein Auszählen der Besetzung der Untergitter der CO-Strukturen ist ohnehin nur sehr schwer möglich, da nicht alle CO-Moleküle abgebildet werden. Darüberhinaus ist eine eindeutige Zuordnung auch der Schwefelatome auf die Untergitter über eine Distanz von mehreren hundert Å wegen der Verzerrung der STM-Bilder experimentell sehr schwierig. Auch eine Ermittlung der Zahl der Nächste-Nachbarn-Paare, die vielleicht Aufschluß über die Entwicklung einer kurzreichweitigen Ordnung geben könnte (diese entwickelt sich schneller als die langreichweitige [144] und wäre daher im Falle einer sehr langsamen Kinetik aufschlußreicher als die langreichweitige Ordnung) wird zum einen dadurch erschwert, daß nicht klar ist, welcher Abstand der Nächste-Nachbarn-Abstand sein soll, und zum anderen ist auch hier das Problem, daß nicht alle CO-Moleküle abgebildet werden.

Zusammenfassend muß also gesagt werden, daß eine Phasentrennung im System S/CO/Pt(111) bis zu einer Temperatur von 240 K bei Schwefelbedeckungen von 0.012 ML bis 0.2 ML und CO-Bedeckungen bis 0.5 ML nicht beobachtet werden konnte. Messungen zur Diffusion haben ergeben, daß wenigstens bei Temperaturen über etwa 190 K der Grund wahrscheinlich nicht in einer kinetischen Hemmung liegt, sondern daß eine relativ stochastische Verteilung der Schwefelatome (bei Blockierung der nächsten Nachbarn) weitgehend unabhängig von der CO-Bedeckung der thermische Gleichgewichtszustand des Systems ist, so daß das System entweder keine Mischungslücke zeigt oder aber die kritische Temperatur weit unterhalb der hier beobachteten Temperaturen liegt. Entsprechend konnte auch keine Analyse der Kinetik vorgenommen werden. Der scheinbare Widerspruch zur beobachteten Kompression einer 2×2 -S-Struktur durch Koadsorption von CO [117] kann möglicherweise dadurch erklärt werden, daß die Experimente in [117] unter konstantem CO-Hintergrunddruck, also im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht von CO, durchgeführt wurden, wogegen hier mit konstanter Bedeckung gearbeitet wurde, wo also die Gasphase keinen Einfluß hat.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei Aspekte des Koadsorbatsystems S/CO/Pt(111) mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht: Der Einfluß der Koadsorption von CO auf die Diffusion von

Schwefel auf Pt(111) sowie das thermodynamische Verhalten einer Koadsorbatschicht bei verschiedenen Bedeckungsverhältnissen.

Bei den Diffusionsexperimenten wurde festgestellt, daß die Mobilität des Schwefels durch CO-Koadsorption erheblich erhöht wird; die Sprungrate der Schwefelatome steigt um bis zu zwei Größenordnungen. Die Arrhenius-Plots zeigen, daß dieser Effekt in erster Linie auf einer Erhöhung des Vorfaktors beruht; erst bei einer CO-Dosis von 1.0 L wird die Aktivierungsenergie der Schwefeldiffusion leicht abgesenkt, bei geringeren Dosen bleibt sie praktisch konstant. Die Arrhenius-Plots der Schwefeldiffusion unter Koadsorption verschiedener CO-Dosen zeigen kein Kompensationsverhalten, was darauf hindeutet, daß die Aktivierung des Schwefels mit und ohne CO-Adsorption möglicherweise über verschiedene Elementaranregungen geschieht. Es wurden einige Modelle, die dieses Verhalten erklären könnten, diskutiert.

Durch die Untersuchungen zum thermodynamischen Verhalten des Koadsorbatsystems S/CO/Pt(111) bei verschiedenen Bedeckungen wurde festgestellt, daß dieses System im Temperaturbereich von ca. 190 K bis 240 K gut mischbar ist, d.h. der Betrag der Energiedifferenz bei einer Veränderung der Konfiguration durch den Einbau von Schwefel in die CO-Strukturen ist in diesem Temperaturbereich offenbar deutlich kleiner als $k_B T$. Bei tieferen Temperaturen kann eine kinetische Hemmung einer Entmischung nach den Mobilitätsdaten des Schwefels nicht ausgeschlossen werden, obgleich die Daten keinen Hinweis auf eine Entmischung liefern.