

- [1] Ø. Burrau, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat.-Fys. Medd. 7/14 (1927).  
 [2] F. Hund, Z. Phys. 40, 742 (1927).  
 [3] W. Heitler, F. London, Z. Phys. 44, 455 (1927).  
 [4] W. Heitler, Z. Phys. 46, 49 (1928); 47, 835 (1928).  
 [5] F. London, Z. Phys. 46, 455 (1928); 50, 24 (1928).  
 [6] R. S. Mulliken, Phys. Rev. 32, 186, 761 (1928).  
 [7] F. Hund, Z. Phys. 51, 759 (1928); Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 34, 437 (1928).

- [8] G. Herzberg, Z. Phys. 57, 601 (1929).  
 [9] J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. 25, 668 (1929).  
 [10] L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 14, 359 (1928).  
 [11] E. Hückel, Z. Phys. 60, 423 (1930).  
 [12] J. C. Slater, Phys. Rev. 37, 481 (1931); 38, 1109 (1931).  
 [13] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367, 3225 (1931).  
 [14] E. Hückel, Z. Phys. 70, 204 (1931); 72, 310 (1931).

## Chemische Bindung an Oberflächen<sup>[\*\*]</sup>

Von Gabor A. Somorjai<sup>[\*]</sup>

Adsorbierte Teilchen können an der Oberfläche eines Festkörpers chemisch gebunden werden (Chemisorption). Erst modernste Varianten der Elektronenbeugung und Elektronenspektroskopie ermöglichen nun Einsichten in die Natur solcher Oberflächenverbindungen, denen bei der heterogenen Katalyse sowie bei vielen anderen technisch wichtigen Vorgängen, z. B. Haftung und Schmierung, die Schlüsselrolle zukommt. Die überwiegend lokalisierten Oberflächenbindungen lassen sich mit den kovalenten Bindungen in Clusterverbindungen vergleichen.

### 1. Einleitung

Die Natur der chemischen Bindung zwischen adsorbierten Atomen und/oder Molekülen und der Oberfläche eines Festkörpers ist schon lange Gegenstand intensiver, zumeist jedoch spekulativer Forschungsbemühungen. Bildung und Aufbrechen solcher Bindungen sind steuernde Prozesse in der heterogenen Katalyse und spielen bei Haftung und Schmierung eine wichtige Rolle, um nur einige wichtige Phänomene an Oberflächen herauszugreifen. Erst im letzten Jahrzehnt wurden experimentelle Methoden verfügbar, die es ermöglichen, Oberflächenbindungen auf einer molekularen Ebene zu untersuchen: a) Oberflächenkristallographie durch Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), womit Position, Bindungsabstand und Bindungswinkel der Adsorbate bestimmt werden, und b) elektronenspektroskopische Techniken – Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und Elektronenabsorptionsspektroskopie –, mit denen die elektronische Struktur von Substrat (Sorbent) und Adsorbat und die für die Oberflächenverbindungen charakteristischen Schwingungsfrequenzen studiert werden können. Diese Methoden befinden sich noch in Entwicklung und wurden bisher nur auf einige wenige Adsorbat-Systeme angewandt. Doch schon zeichnet sich als Ergebnis ein Modell für die chemische Bindung an Oberflächen ab. Die Bindung im System Festkörperoberfläche/adsorbiertes Molekül (Atom) erweist sich als an einigen benachbarten Atomen lokalisiert, vorzustellen wie bei einem Cluster. Die adsorbierten Spezies sind an ein oder mehrere nächstbenachbarte Oberflä-

chenatome in einer wohldefinierten Konfiguration gebunden, jeweils der maximalen Bindungsenergie entsprechend. Korrelationen zwischen chemischer Bindung an eine Oberfläche und der Bindung in vielkernigen Clustern wurden gefunden und sollen im folgenden diskutiert werden.

In diesem Fortschrittsbericht werden wir zunächst die Struktur und Ladungsdichte von Festkörperoberflächen betrachten, wie sie bei Untersuchungen durch Elektronenbeugung und Elektronenspektroskopie ermittelt wurden. Diese Eigenschaften einer Oberfläche bestimmen wesentlich die Art der Bindung an die Oberfläche. Danach sei ein Überblick über die Adsorbat-Systeme gegeben, für die bereits Informationen über die Bindung vorliegen.

### 2. Atomare Struktur reiner Festkörperoberflächen

Oberflächenatome befinden sich in einer unsymmetrischen Umgebung. Sie sind zwar umgeben von Atomen in und unter der Oberflächenschicht, es fehlen aber die Atome „über“ ihnen. Diese Umgebung an Oberflächen besitzt geringere Symmetrie als die der Atome im Volumen. Die strukturelle Symmetrieabweichung für die Oberflächenatome kann eine Oberflächen-Rekonstruktion bewirken: Atome in der Oberfläche nehmen neue Gleichgewichtslagen ein, die sich durch eine höhere Symmetrie oder eine größere Überlappung der beteiligten bindenden Orbitale auszeichnen.

#### 2.1. Oberflächen-Rekonstruktion

An reinen Festkörperoberflächen wurden mehrere Arten der Oberflächen-Rekonstruktion beobachtet. Viele Oberflächen weisen atomare Strukturen auf, die sich von dem unterscheiden, was durch eine Projektion der von der Röntgenstreuung her bekannten Volumen-Einheitszelle zu erwarten wäre. Die Oberflächenatome nehmen neue Gleichgewichtslagen ein – etwa durch Heraustreten aus der Ebene oder Zurück-

[\*] Prof. Dr. G. A. Somorjai  
 Materials and Molecular Research Division,  
 Lawrence Berkeley Laboratory and  
 Department of Chemistry, University of California  
 Berkeley, California 94720 (USA)

[\*\*] Nach einem Vortrag bei der Konferenz „A-76: Exploring the Chemical Bond – New Developments“ der Chemical Physics Section der Atomic Physics Division, European Physical Society, in Amsterdam (30. August–1. September 1976).

treten (Kontraktion), so daß sich häufig völlig verschiedene geordnete Oberflächenstrukturen einstellen. Ein Beispiel zeigt Abbildung 1. Das LEED-Bild (a) und das Strukturmodell (b) sind charakteristisch für die Oberflächenstruktur der (100)-Fläche eines Platinkristalls. Diese Oberfläche hat eine  $(5 \times 1)$ -Struktur<sup>[1,2]</sup>. Es gibt zwei zueinander senkrechte Domänen dieser Struktur, im Beugungsbild erscheinen Reflexe der Ordnung  $1/5$ ,  $2/5$ ,  $3/5$  und  $4/5$  zwischen den (0,0)- und (1,0)-Reflexen. Die Oberflächenstruktur erweist sich als stabil zwischen 25°C und dem Schmelzpunkt. Bei hohen Temperaturen können jedoch Verunreinigungen aus dem Kristallinneren zur Oberfläche diffundieren und dort eine Transformation zu einer  $(1 \times 1)$ -Struktur (Abb. 1, c und d) hervorrufen, die dann durch die Verunreinigung stabilisiert wird.

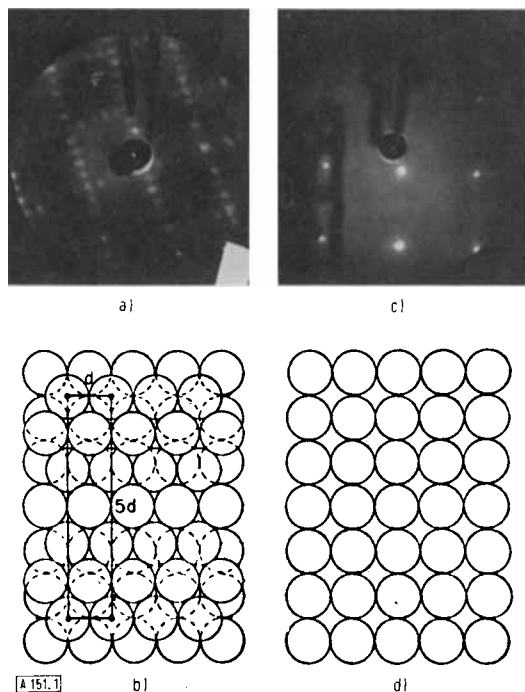


Abb. 1. a) Beugungsbild der Pt(100)- $(5 \times 1)$ -Struktur. b) Schematische Darstellung der (100)-Oberfläche mit hexagonaler Überstruktur. c) Beugungsbild der Pt(100)- $(1 \times 1)$ -Struktur. d) Schematische Darstellung der (100)-Oberfläche.

Vorläufige Rechnungen von Clark et al.<sup>[3]</sup> sowie in unserem Laboratorium stützen ein Modell für die Pt(100)-Fläche mit einer verzerrt-hexagonalen Konfiguration der Oberflächenatome durch Neigung aus der Fläche heraus. Die  $(5 \times 1)$ -Elementarzelle entsteht dabei durch die Koinzidenz der Atompositionen in der Oberfläche – also der verzerrten hexagonalen Schicht – mit denen der unverzerrten Schicht darunter. Die (100)-Flächen der dem Platin im Periodensystem benachbarten Elemente Gold<sup>[4]</sup> und Iridium<sup>[5]</sup> weisen die gleiche Oberflächenrekonstruktion auf. Ihre Oberflächenstruktur stimmt mit der des Platins (vgl. Abb. 1) überein. Die (110)-Kristallflächen dieser drei Elemente sind ebenfalls rekonstruiert<sup>[6]</sup> und besitzen Elementarzellen, die von denen des Volumens abweichen. Andererseits zeigen die (111)-Kristallflächen dieser Metalle genau die Oberflächenstruktur, die der Volumen-Einheitszelle entspricht.

Die Kristallflächen von Halbleitern zeigen überwiegend Rekonstruktion<sup>[7]</sup>. Schon viele mono- und diatomare Halbleiteroberflächen wurden untersucht, und an den meisten wurde eine Umordnung der Oberfläche beobachtet. Häufig treten

auch irreversible Änderungen der Oberflächenstruktur bei erhöhten Temperaturen auf.

Der Abstand zwischen den beiden obersten Atomlagen – also der Zwischengitterabstand in z-Richtung – stimmt für viele Metalloberflächen innerhalb der geschätzten Genauigkeit von 5% mit dem Wert im Volumen überein. Hingegen scheinen die Al(110)-<sup>[8]</sup>, Mo(100)-<sup>[9]</sup> und W(100)-Oberfläche<sup>[10]</sup> eine deutliche Verringerung des Abstandes der obersten Atomlagen (Kontraktion) aufzuweisen, jedoch unter Erhaltung der  $(1 \times 1)$ -Oberflächen-Elementarzelle. Eine einfache Ab- oder Zunahme des Netzebenenabstandes dieser Art wird üblicherweise als „Relaxation“ bezeichnet.

In der oberflächennahen Schicht vieler binärer Festkörper tritt Nicht-Stöchiometrie auf: Die Zusammensetzung der Oberfläche weicht von der des Volumens ab<sup>[7]</sup>. Offenbar ist diese Nicht-Stöchiometrie eine wesentliche Ursache für die Rekonstruktion der polaren Flächen von 3B-5B-Halbleitern wie z. B. Galliumarsenid GaAs. Bei der (111)-Fläche würden im Idealfall alle Galliumatome in der Oberfläche liegen, gebunden jeweils an Arsenatome direkt unter der Oberfläche. Die Umkehrung entspräche der  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Fläche. Es wurde jedoch gefunden, daß die  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Oberfläche bei höheren Temperaturen Arsen verliert und, damit verbunden, eine neue Oberflächenstruktur auftritt, während bei tiefen Temperaturen eine andere Oberflächenstruktur durch Arsen stabilisiert ist<sup>[11]</sup>. Analog dazu wurde bei höheren Temperaturen eine bevorzugte Phosphor-Desorption von der Galliumphosphid- $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ -Oberfläche beobachtet<sup>[12]</sup>. Dagegen zeigt die Galliumarsenid-(110)-Oberfläche, die Gallium- und Arsenatome in gleicher Anzahl enthält, keine Rekonstruktion. Es gibt Hinweise auf eine Nicht-Stöchiometrie von Alkalimetallhalogenid-Kristalloberflächen – auch nach Spalten des Kristalls<sup>[13]</sup>. Für oxidische Oberflächen, etwa von Aluminiumoxid<sup>[14]</sup> oder Vanadium(v)-oxid<sup>[15]</sup>, wurden Änderungen der chemischen Zusammensetzung und Valenz der Oberflächenatome mit dem Auftreten neuer Oberflächen-Elementarzellen in Beziehung gebracht.

Molekülkristalle sind eine große und wichtige Stoffgruppe, die die meisten organischen Festkörper einschließt. Aber erst in jüngster Zeit wurden die Oberflächenstrukturen einiger dieser Stoffe mit Elektronenbeugung untersucht. Es gelang, Eis- und Naphthalinkristalle durch Gasphasenabscheidung aufwachsen zu lassen<sup>[16]</sup> und geordnete Oberflächenstrukturen vieler anderer organischer Kristalle – beispielsweise von Benzol, Trioxan, *n*-Octan, Cyclohexan und Methanol – bei tiefen Temperaturen auf Metallsubstraten herzustellen<sup>[17]</sup>. Phthalocyanin-Kristalle wurden auf Metall-Einkristallflächen aus der Gasphase abgeschieden<sup>[18]</sup>. Die Kristalle dieser schweren und großen Moleküle erfahren eine andere Art der Rekonstruktion. So hat die Oberfläche eines auf Cu(111) aufwachsenden Kupferphthalocyaninkristalls nicht die Struktur irgendeiner einfachen Kristallebene der Volumenstruktur des organischen Kristalls; vielmehr erweist sich, daß das geordnete Metallsubstrat Orientierung und Packung der Phthalocyanin-Monoschicht bestimmt, wodurch dann die Orientierung und Packung der nächsten molekularen Schicht festgelegt wird. Bei großen Molekülen wie Phthalocyanin erfordert die Umordnung in einen stabileren kristallographischen Aufbau molekulare Rotation und Diffusion, die jedoch unter den Aufwuchsbedingungen zu langsam sind. Auf diese Weise werden die Moleküle in einer Oberflächenstruktur eingefroren, die festgelegt ist durch die Struktur des Substrats und der ersten adsorbierten organischen Monoschicht.

## 2.2. Oberflächen-Fehler

Wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, sind Oberflächen realer Festkörper mikroskopisch heterogen und nicht eben. Es treten nebeneinander Gitterplätze mit unterschiedlicher Anzahl nächster Nachbarn auf. Symmetrie und Ladungsdichte an diesen Plätzen mit niedriger Koordinationszahl sind andere als an den Plätzen der ebenen Oberfläche und sind auch jeweils untereinander verschieden. Dadurch könnten große Änderungen in der chemischen Bindung von Adsorbaten an diesen Plätzen hervorgerufen werden. In der Tat wird durch eine wachsende Zahl experimenteller Befunde nahegelegt, daß an Übergangsmetall-<sup>[19, 20]</sup> und Halbleiteroberflächen<sup>[21]</sup> atomare Stufen und Kinken sich wie verschiedene chemische „Einheiten“ verhalten und chemische Bindungen bilden, deren Stärke abweicht von der entsprechenden Bindungen an den Terrassen.

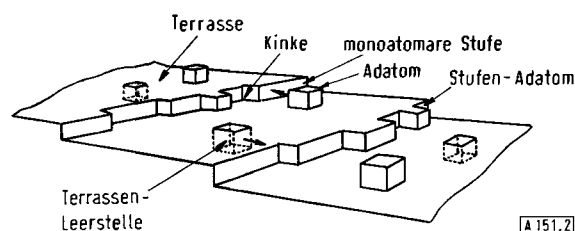


Abb. 2. Modell einer Festkörperoberfläche in atomaren Dimensionen.

Oberflächen mit einer großen Konzentration von stabilen und geordneten Unregelmäßigkeiten (Stufen und Kinken) können durch Schneiden der Kristallflächen längs Richtungen mit hohen Miller-Indices hergestellt werden<sup>[22]</sup>. Auf diese Weise wurden gestufte Oberflächen von Metallen<sup>[23]</sup>, Halbleitern<sup>[24]</sup> sowie Oxiden<sup>[25]</sup> erhalten.

Wesentliche Voraussetzung des Studiums chemischer Bindung an Oberflächen ist die Untersuchung an Festkörperoberflächen mit wohldefinierter Struktur. Dazu werden Einkristalle der verschiedensten Orientierungen verwendet. Kristallflächen mit niedrigen Miller-Indices, z. B. die (111)-, (100)- und (110)-Orientierungen der flächenzentriert kubischen Metalle, haben sicher eine hohe Dichte an Oberflächenatomen und minimale freie Oberflächenenergie. Unter geeigneten Bedingungen können diese Oberflächen so präpariert werden, daß die meisten ihrer Atome in Terrassen liegen. Die Dichte von Stufen oder anderen Fehlern ist hierbei um Größenordnungen kleiner als die gesamte Oberflächendichte (etwa  $10^{15}$  Atome/cm<sup>2</sup>). Beim heutigen Entwicklungsstand werden Untersuchungen zur Struktur und Bindung von Adsorbaten vor allem an atomar ebenen und homogenen Oberflächen, z. B. den schon genannten niedrig-indizierten Flächen kubischer Festkörper, durchgeführt. Eine Einkristallfläche eines reinen Festkörpers ist für solche Experimente am besten geeignet. Wir werden deshalb hier von einer Diskussion der strukturellen Eigenschaften und der Adsorptionscharakteristiken hoch-indizierter Flächen mit großer Konzentration von Oberflächenfehlern absehen.

## 3. Ladungsdichte an reinen Festkörperoberflächen

Betrachten wir eine atomar ebene Oberfläche, an der sich jedes Atom in der gleichen strukturellen Umgebung befindet. Die Oberflächenatome besitzen weniger nächste Nachbarn

als die Atome im Volumen. Daher sind Orbitale, die an der Bindung im Kristallinneren beteiligt sind, an der Oberfläche verfügbar, wo sie einen Anstieg der Ladungsdichte bewirken. Diese lokalisierten, nicht abgesättigten Orbitale werden häufig „dangling bonds“ genannt, die räumliche Verteilung ihrer Ladungsdichte hängt wesentlich von der strukturellen Anordnung (Packung der Atome, Orientierung) der Oberfläche ab. Überschüssige Elektronendichte an Metalloberflächen, die nicht an einem bestimmten Atom lokalisiert ist, verursacht einen induzierten Oberflächen-Dipol. Das Vorhandensein dieses Dipols ist verantwortlich für Unterschiede der Austrittsarbeit von Metallen an den verschiedenen Kristallflächen. Die Bildung des Oberflächen-Dipols kann mit dem sogenannten Jellium-Modell erklärt werden. Aufgrund der Vielteilchen-Coulomb-Wechselwirkungen werden die Elektronen in einem Festkörper von starken Austausch-Korrelationskräften beeinflusst. Im Inneren des Metalls erniedrigt jedes Elektron seine Energie, indem es andere Elektronen abstößt und ein Austausch-„Loch“ erzeugt. Diese abstoßende Wechselwirkung geht verloren, wenn das Elektron aus dem Festkörper austritt, so daß an der Oberfläche eine steile Potentialbarriere entsteht. Im Jellium-Modell wird die positive Ladung der Ionenrümpfe als über das Atomvolumen verschmiert angenommen, dadurch können die Leitungselektronen frei auf die Potentialbarriere an der Oberfläche reagieren. An der Oberfläche aber sind die Elektronen nicht vollständig eingefangen, es besteht für sie auch eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Vakuum. Diese Ladungsverschiebung erzeugt einen Dipol-Effekt, der die selbst-konsistente Potentialbarriere an der Oberfläche verändert; durch den Dipol wird eine zusätzliche elektrostatische Barriere,  $V_{\text{Dipol}}$ , für die Elektronen im Festkörper hervorgerufen. Die gesamte Potentialbarriere ergibt sich somit als  $V_{\text{total}} = V_{\text{Austausch}} + V_{\text{Dipol}}$ . Daraus folgt die Austrittsarbeit  $\phi = V_{\text{Austausch}} + V_{\text{Dipol}} - E_F$ , wobei  $E_F$  die Energie am Fermi-Niveau bezeichnet. Unterschiede der Austrittsarbeit von Kristallfläche zu Kristallfläche sind gut bekannt.

Unebenheiten an Oberflächen, beispielsweise monoatomare Stufen, weisen unterschiedliche Austrittsarbeiten auf, wie kürzlich von Wagner et al. experimentell bestimmt wurde<sup>[26]</sup>. Theoretische Arbeiten geben eine Begründung für den Einfluß von Oberflächenheterogenitäten und -unebenheiten auf die Zustandsdichte am Fermi-Niveau<sup>[27]</sup> und die Winkelverteilung von Ladungsdichten<sup>[28]</sup> an diesen niedrig koordinierten Oberflächenplätzen. Die strukturelle Heterogenität an der Oberfläche bewirkt chemische Heterogenität, also das Vermögen einer Oberfläche, komplexe chemische Umordnungen hervorzurufen, bei denen nebeneinander Bildung und Aufbrechen von chemischen Bindungen unterschiedlicher Stärke an den verschiedenen Plätzen der Oberflächenatome auftreten.

## 4. Methoden zur Untersuchung chemischer Bindung an Oberflächen

### 4.1. Oberflächen-Kristallographie mit dem LEED-Verfahren<sup>[29, 30]</sup>

Abbildung 3 zeigt schematisch eine typische Apparatur für Beugungsexperimente mit niederenergetischen Elektronen. Die Aufrechterhaltung von Ultrahochvakuumbedingungen (Basisdruck ca.  $10^{-9}$  Torr) sichert die Reinheit der Oberfläche. Zurückgestreute Elektronen werden auf einen Fluoreszenz-

schirm nachbeschleunigt, und das dort entstehende Beugungsbild wird durch ein Fenster beobachtet. Der Zustand der untersuchten Oberfläche ist direkt aus dem Beugungsbild ersichtlich. Scharfe Reflexe zeigen Fernordnung ( $200\text{ \AA}$ ) auf der Oberfläche an. Diffuse und große Reflexe lassen auf schlechte Ordnung oder Anwesenheit von adsorbierten Verunreinigungen schließen. Zusatzreflexe, d. h. solche, die unter Fortführung der Volumen-Gitterstruktur in die Oberfläche nicht zu erwarten sind, zeigen entweder eine Umordnung, Rekonstruktion des Gitters im Oberflächenbereich oder geordnete Strukturen von Verunreinigungen an. Elektronenspektroskopie – am häufigsten Auger-Elektronenspektroskopie (vgl. Abschnitt 4.2.1) – dient zum Nachweis von Verunreinigungen bis zu ungefähr einem Prozent einer Monoschicht vor, während und nach Elektronenbeugungsuntersuchungen.

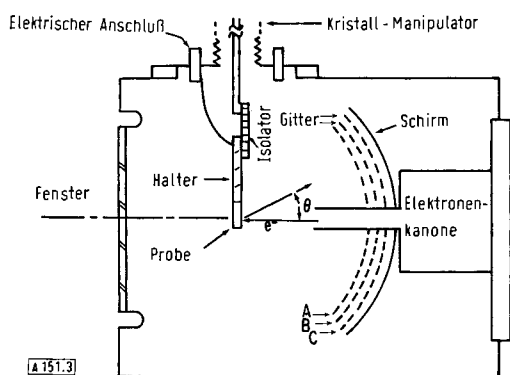


Abb. 3. Gerät zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) mit Nachbeschleunigung. Die Gitter A und C sind zur Abschirmung geerdet. Am Gitter B liegt eine Spannung, die ungefähr dem Beschleunigungspotential der Kanone entspricht, so daß nur der elastisch zurückgestreute Anteil der Elektronen hindurchtreten kann. Diese Elektronen werden dann beschleunigt und treffen auf einen phosphoreszierenden Schirm, der durch ein Fenster betrachtet werden kann.

Elektronenenergien im Bereich von 15 bis  $200\text{ eV}$  bieten die größte Oberflächenempfindlichkeit. Elektronen dieses Energiebereichs durchdringen nur wenige Atomlagen, bevor sie inelastische Stöße erleiden (Absorption) und dem gebeugten (elastisch zurückgestreuten) Anteil des Strahls verlorengehen. Im übrigen werden sie durch das anziehende Coulomb-Potential der Atomkerne stark elastisch gestreut und können sehr verwinkelte Bahnen durchlaufen (Vielfach- oder dynamische Streuung), ehe sie den Kristall verlassen. Diese Überlegungen gelten ganz allgemein, so natürlich auch bei der quantitativen Deutung der mannigfaltigen Methoden der Elektronenspektroskopie.

Wie oben dargelegt, lassen sich der Geometrie des Beugungsbildes direkt die Dimensionen der Oberflächen-Elementarzelle entnehmen. Wir können jedoch auf diese Weise weder die Anordnung von Atomen oder Molekülen in der Basis der Elementarzelle noch Abstände von Atomen senkrecht zur Oberflächebene bestimmen. Diese wesentliche Information ist erst durch Analyse der Abhängigkeit zwischen Reflexintensität  $I$  und Strahlenenergie  $V$ , aus den sogenannten  $I/V$ -Profilen, zu gewinnen. Die  $I/V$ -Profile enthalten ausgeprägte Maxima und Minima, die die verstärkende und auslöschende Interferenz der Elektronenwellen bei der Streuung an den zur Oberfläche parallelen Ebenen anzeigen, wenn die Wellenlänge der Elektronen verändert wird. Seitens der Theorie wurde in den letzten Jahren eine ziemlich vollständige quantenmechanische Beschreibung dieses Streuprozesses entwickelt,

deren Einzelheiten jedoch den Rahmen unserer Diskussion verlassen. Es genügt hier festzuhalten, daß eine genaue Beschreibung der  $I/V$ -Profile im allgemeinen die Berücksichtigung einiger Ordnungen der Vielfachstreuung und der Absorption erfordert, da inelastische Stöße und Einflüsse durch Gitterschwingungen auftreten. Die Intensitäten der gebeugten Strahlen werden durch Photographieren des Fluoreszenzschirms oder andere Methoden zur Bestimmung des elastisch gestreuten Elektronenstroms gemessen<sup>[31]</sup>. Auf der Grundlage eines Streumodells, in das als wesentlicher Parameter die atomare Geometrie eingeht, werden die Intensitäten sodann berechnet. Die jeweils vorausgesetzte Geometrie wird solange variiert, bis zwischen Theorie und Experiment beste Übereinstimmung erreicht ist. Glücklicherweise sind berechnete  $I/V$ -Profile sehr empfindlich gegenüber atomaren Abständen, so daß gute Rechnungen eine Genauigkeit von  $0.1\text{ \AA}$  bei der Bestimmung von Atompositionen ergeben haben. Dieses Verfahren wurde bereits an vielen reinen Oberflächen erprobt und hat auch für atomare und molekulare Adsorbate quantitative Aussagen über die Bindung erbracht. Abwandlungen dieses recht indirekten Auswerte-Verfahrens haben sich bisher nicht als dauerhaft erwiesen.

## 4.2. Elektronenspektroskopische Methoden

Die Methoden der Elektronenspektroskopie, die zur Bestimmung von Zusammensetzung und Bindung an Oberflächen herangezogen werden, können in zwei Gruppen eingeteilt werden: 1. Techniken der Rumpfniveau-Spektroskopie ermöglichen eine chemische Identifizierung anhand der charakteristischen Energiewerte der Atome. Änderungen des chemischen Bindungszustandes an der Oberfläche werden als chemische Verschiebung der Energie der Rumpfniveaus beobachtet. – 2. Techniken der Valenzniveau-Spektroskopie, die auch die chemische Struktur erfassen. Hierbei werden Elektronen aus dem Valenzband oder den bindenden Orbitalen des Oberflächenatoms oder Adsorbats angeregt. Aus ihrer Energie können Aussagen über chemische Bindung und Struktur an Oberflächen gewonnen werden.

### 4.2.1. Rumpfniveau-Elektronenspektroskopie

Von Bedeutung bei Oberflächenuntersuchungen sind vier Prozesse, an denen die Energieniveaus des Atomrumpfes beteiligt sind.

1. Einfallende Röntgenstrahlung regt Elektronen aus Rumpfniveaus ins Vakuum an. Die Energieverteilung der emittierten Elektronen wird gemessen. Dies ist das Prinzip der *Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie* (XPS)<sup>[32]</sup>.

2. Einfallende Elektronen erfahren meßbare Energieverluste durch Anregung von Elektronen des Rumpfes in Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus. Darauf beruht die *Energieverlust-Spektroskopie* (ELS)<sup>[33]</sup>.

3. Nach der Anregung eines Rumpfniveaus durch einfallende Röntgenstrahlung, Elektronen, Ionen etc. findet ein Auger-Prozeß statt. Das Loch im Rumpf wird durch einen Elektronenübergang aus einem besetzten höheren Niveau aufgefüllt und die Übergangsenergie einem anderen Elektron (Auger-Elektron) in demselben oder einem benachbarten Atom übertragen, welches dann emittiert wird. In der *Auger-Elektronen-spektroskopie* wird die Energieverteilung der so emittierten Elektronen beobachtet<sup>[34]</sup>.

4. Nach der Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau durch ein einfallendes Elektron wird das Rumpfloch durch einen Übergang aus einem besetzten hochliegenden Zustand aufgefüllt, und Röntgenstrahlen oder Auger-Elektronen werden emittiert. In der *Auftrittspotential-Spektroskopie* (APS) wird die Ableitung der Intensität dieser Röntgenstrahlen oder Auger-Elektronen in Abhängigkeit von der Primärelektronenenergie gemessen<sup>[35]</sup>. Jeweils an den Schwellenwerten der Primärenergie, an denen die Energie gerade ausreicht, ein Elektron eines Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus ( $E_F$ ) anzuregen, steigt die Intensität der Emission plötzlich an; dies wird in der Ableitungskurve der Emissionsintensität als Signal registriert.

#### 4.2.2. Valenzniveau-Elektronenspektroskopie

Bei der *Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie* (UPS)<sup>[36]</sup> wird ein UV-Photon von einem Valenzelektron absorbiert, dessen Energie dadurch um  $h\nu$  angehoben wird. Das angeregte Elektron kann den Kristall verlassen. Man mißt die Endzustandsenergie  $E_2$ , so daß auch die Energie des Anfangszustandes  $E_1$  bestimmbar ist:  $E_1 = E_2 - h\nu$ . Gegenwärtig werden für Untersuchungen an Oberflächen Photonenenergien von 10 bis 45 eV benutzt.

#### 4.2.3. Elektronen-Absorptionsspektroskopie<sup>[37]</sup>

Energieverluste einfallender Elektronen mit 1 bis 10 eV Energie werden bei dieser Methode mit einer Auflösung von  $\pm 7$  bis 20 meV registriert. Für solche Untersuchungen werden monochromatisierte Primärelektronenstrahlen und Elektronendetektoren sehr hoher Auflösung verwendet. Die Energieverluste in diesem Energiebereich entstehen durch Schwingungsanregungen von Oberflächenbindungen. Auf diese Weise konnten C—C-, C=C-, C≡C-, C—H- sowie M—C-Bindungen nachgewiesen und unterschieden werden. Darüber hinaus waren adsorbierte Wasserstoffatome, deren Streuquerschnitt verglichen mit dem anderer Atome sehr klein ist, und die daher sowohl mit irgendeiner Elektronen-Spektroskopie als auch der LEED-Methode schwer nachzuweisen sind, durch ihre Streck- und Biegeschwingungen relativ zu den Atomen der Festkörperoberfläche (M—H) auffindbar. Neuere Arbeiten von *Ibach et al.* sowie von *Willis et al.* zeigen die hohe Empfindlichkeit dieser Untersuchungsmethode zum Studium der chemischen Bindung an Oberflächen auf.

### 5. Oberflächenkristallographie von Monoschichten adsorbierter Atome

Die strukturelle Asymmetrie und Überschußladung der Atome an der Oberfläche eines Festkörpers haben einen wichtigen Einfluß auf die Struktur des Systems Adsorbat/Substrat. Sind Adsorbate vorhanden, werden Bindungen gebildet, die von den verfügbaren bindenden Orbitalen größtmöglichen Gebrauch machen. Mit kleinen adsorbierten Atomen und Molekülen entstehen so oft dichtest-gepackte Adsorbat-Strukturen, in denen das Adsorbat die hochsymmetrischen Gitterplätze besetzt, die einer Weiterführung der Volumenstruktur entsprechen. Einige Beispiele von Strukturen derartiger Chemisorptionskomplexe werden im folgenden besprochen.

Für die meisten der über 200 bisher untersuchten Oberflächenstrukturen adsorbierter Monoschichten wurde nur die

zweidimensionale Symmetrie des Beugungsbildes ermittelt<sup>[29]</sup>. Daher sind nur Größe und Gestalt der zweidimensionalen Oberflächen-Elementarzellen bekannt. Die Bestimmung der tatsächlichen Positionen der adsorbierten Atome bedarf einer Analyse der Intensität der LEED-Reflexe und wurde erst für wenige Systeme ausgeführt. Fast in allen Fällen handelte es sich dabei um atomare Adsorption und niedrig-indizierte Flächen kubisch-flächenzentrierter Metalle. In der ersten dieser Arbeiten untersuchten *Andersson und Pendry*<sup>[38]</sup> die Adsorption von Natrium auf der (100)-Fläche von Nickel. Sie fanden, daß die Natriumatome vierfach koordinierte Plätze in einem Abstand von 0.87 Å über der obersten Ni-Schicht einnehmen. *Demuth et al.*<sup>[39]</sup> studierten die Überstrukturen von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur auf (100)-Nickel, wo die adsorbierten Atome auch jeweils vierfach koordinierte Plätze besetzen; die Abstände von der Mitte der obersten Nickelschicht betragen 0.9, 1.3, 1.45 bzw. 1.9 Å. Weitere Ergebnisse wurden für die (111)- und (110)-Flächen von Nickel berichtet. Für die Adsorption von Iod auf (111)-Silber geben *Forstmann et al.*<sup>[40]</sup> dreifach koordinierte Plätze 2.5 Å über der obersten Schicht an. Die Adsorption von Sauerstoff auf Wolfram<sup>[41]</sup> und von Stickstoff auf Wolfram<sup>[42]</sup> sowie anderen kubisch-raumzentrierten Metallen wurde ebenfalls untersucht.

Einige grundlegende Beobachtungen scheinen aus diesen Arbeiten hervorzugehen. Chemisorbierte Atome bevorzugen einen Adsorptionsplatz, der ihnen größtmögliche Koordination gewährt. Die Bindungslänge zwischen Substrat und Adsorbat kann – zumindest für die bisher untersuchten Systeme mit starker Chemisorption – recht gut durch die Summe aus Metallradius des Substrats und Kovalenzradius für Einfachbindung des Adsorbats wiedergegeben werden. Dies zeigt Tabelle 1, in der die experimentell bestimmten Bindungslängen und die aus den Summen der Radien vorausgesagten Bindungslängen zusammengestellt sind. In den meisten Fällen bleibt der Unterschied unter der mit 0.1 Å angegebenen Genauigkeit der experimentellen Daten, in keinem Fall übersteigt er zehn Prozent. Dieses Ergebnis deutet an, daß die Chemisorp-

Tabelle 1. Adsorbat-Substrat-Bindungslängen [Å] aus LEED-Experimenten.

Substrat	Adsorbat	Bindungslänge (experimentell)	Lit.	Bindungslänge (vorhergesagt) [18]
Ni(001)	O	1.97	[a]	1.90
	S	2.18	[a]	2.28
	Se	2.27	[a]	2.41
	Te	2.58	[a]	2.61
	Na	3.37	[b]	3.10
Ni(110)	O	1.91	[c]	1.90
	S	2.17	[d]	2.28
Ni(111)	S	2.02	[d]	2.28
Ag(001)	Se	2.80	[e]	2.61
Ag(111)	I	2.75	[f]	2.77
Al(100)	Na	3.52	[g]	3.32
Mo(001)	N	2.02	[h]	2.08
W(110)	O	2.08	[i]	2.05

[a] F. Forstmann, W. Berndt, P. Büttner, Phys. Rev. Lett. 30, 17 (1973).

[b] J. E. Demuth, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, Phys. Rev. Lett. 32, 1182 (1974).

[c] B. M. Hutchins, T. N. Rhodin, J. E. Demuth, Am. Phys. Soc. Meeting, Denver, Colorado, 1975.

[d] M. Van Hove, S. Y. Tong, Phys. Rev. Lett. 35, 1092 (1975).

[e] L. L. Kesmodel, P. C. Stair, G. A. Somorjai, unveröffentlicht.

[f] A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, Surf. Sci. 49, 189 (1975).

[g] J. L. Gland, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 38, 157 (1973); 41, 387 (1974).

[h] J. E. Demuth, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, Electronics Conf., State College, Pennsylvania, 1975.

[i] L. Pauling: The Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1967.

tionsbindung der bisher betrachteten adsorbierten kleinen Atome im wesentlichen kovalenten Charakter hat. Somit sollten Modelle, die auf lokalisierten Oberflächenkomplexen und Clustern basieren, bei der theoretischen Behandlung ihrer Chemisorption anwendbar sein.

Die Adsorbatatome aus Tabelle 1 besetzen durchweg Plätze höchster Symmetrie. Diese Plätze würden auch von den Metallatomen einer weiteren Atomlage eingenommen, wenn der Festkörper durch schichtweisen Aufbau erweitert würde. Der Abstand Adsorbat–Metall ist innerhalb der experimentellen Genauigkeit gleich der Summe der Kovalenzradien beider an der Bindung beteiligter Atome. Jedoch gibt es andere Beispiele von Oberflächenbindungen, die durch einfache chemische Argumentation nicht unmittelbar zu erklären sind. So findet man für Sauerstoff auf (110)-Nickel die beste Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn man annimmt, daß sich die adsorbierten Sauerstoffatome in den Positionen einer Zweifachbrücke zwischen 1.41 und 1.51 Å über der Nickel-schicht befinden<sup>[43]</sup>. Offensichtlich ist dies nicht der am höchsten koordinierte Platz auf der Oberfläche. Die Bevorzugung einer Brückenbindung legt nahe, daß atomarer Sauerstoff über die  $p_x$ - und  $p_y$ -Atomorbitale an zwei benachbarte Nickelatome gebunden wird. Bindungswinkel und Atomabstände entsprechen weitgehend der Erwartung für Verbindungen des Typs  $X_2O$  mit  $X$ =Metall.

Ein anderes Beispiel ungewöhnlicher Bindung wurde kürzlich bei einer Untersuchung zur Adsorption von Wasserstoff auf der (110)-Oberfläche von Nickel entdeckt. Hier bildet sich eine neue Oberflächenstruktur, und eine oberflächenkristallographische Analyse zeigt, daß diese Elementarzelle durch Rekonstruktion der (110)-Fläche des Nickels bei der Chemisorption hervorgerufen wird und nicht durch eine Ordnung des adsorbierten Wasserstoffs<sup>[43]</sup>. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab ein Strukturmodell, in dem die Nickeloberfläche so verzerrt wird, daß dabei die neue  $(1 \times 2)$ -Periodizität entsteht. Dies ist auf einfache Weise zu erreichen, wenn jeweils alternierend eine Reihe der Nickelatome angehoben oder abgesenkt wird, oder durch eine paarweise Verzerrung der Ni-Reihen in der Oberflächenebene. Als optimal erwies sich eine Kompression der Oberflächenschicht um 0.1 Å und eine abwechselnde Verschiebung der Atomreihen in der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung um 0.1 Å.

Auch aus Studien des Systems Titan/Sauerstoff ergab sich ein Beispiel ungewöhnlicher Struktur. Vor kurzem wurde berichtet<sup>[44]</sup>, daß nach der Chemisorption die Sauerstoffatome unter der ersten Schicht von Titanatomen in der (0001)-Oberfläche liegen. Zweifellos werden künftige Untersuchungen mehr Einsicht in Vielfalt und Komplexität der Oberflächenbindung ermöglichen und noch zu vielen unerwarteten Bindungsanordnungen führen.

## 6. Untersuchungen zur Bindung von Kohlenwasserstoffen an Metalloberflächen

### 6.1. Oberflächenkristallographie von Acetylen auf Pt(111)

Acetylen bildet auf der (111)-Oberfläche von Platin eine  $(2 \times 2)$ -Überstruktur. In neueren Experimenten haben wir anhand von LEED-I/V-Profilen des Systems Platin/Acetylen<sup>[45, 46]</sup> zwei verschiedene  $(2 \times 2)$ -Strukturen des adsorbierten Acetylens aufgefunden, die wir kurz als stabilen und metastabi-

len Zustand bezeichnen wollen. Sie wurden als Effekt unterschiedlicher chemischer Bindung gedeutet. Zugabe von  $C_2H_2$  in kleiner Menge  $[1 \text{ L (Langmuir)} = 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}]$  bei Raumtemperatur führt zunächst zur Bildung der metastabilen  $(2 \times 2)$ -Struktur, die sich unter vorsichtigem Erhitzen (bis  $100^\circ\text{C}$ , 1 h) in die stabile  $(2 \times 2)$ -Struktur umwandelt. Beide Strukturen sind durch die gleiche  $(2 \times 2)$ -Oberflächen-Elementarzelle gekennzeichnet und entsprechen gleicher Kohlenstoff-Bedeckung, wie durch Auger-Elektronenspektroskopie gezeigt werden konnte. Dennoch sind sie aufgrund ihrer abweichenden I/V-Profile einfach zu unterscheiden.

Betrachten wir die verschiedenen Arten der Bindung von Acetylen an Platin im Hinblick auf die an der (111)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls verfügbaren Bindungsplätze hoher Symmetrie. Wie in Abbildung 4 dargestellt, unterscheiden wir vier Plätze, zu bezeichnen als: a) einfach  $\pi$ -koordiniert, b) zweifach  $\sigma$ -gebunden, c)  $\mu_2$ -Brücke, d)  $\mu_3$ -Brücke (dreieckige Komplexe). Für jeden Platz sind nur die Metallatome angedeutet, für die eine merkliche Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung zu erwarten ist. Es liegt auf der Hand, diese Oberflächengeometrien unter dem Aspekt struktureller Analogien zu Organometallkomplexen zu diskutieren. In diesem Sinne ist für den einfach koordinierten  $\pi$ -Komplex (a) die Wechselwirkung eines oder beider  $\pi$ -Orbitale des Acetylenmoleküls mit einem einzigen Metallatom der Oberfläche typisch. In der  $\mu_2$ -Brückenposition (c) sind beide  $\pi$ -Orbitale an zwei Oberflächenatome gebunden. Grundsätzlich sollten (a) und (c) geringe Umhybridisierung des  $C_2H_2$ -Moleküls zur Folge haben, weil hauptsächlich ungestörte  $\pi$ -Orbitale beansprucht werden. Andererseits schließt die Di- $\sigma$ -Bindung (b) eine  $sp \rightarrow sp^2$ -Umhybridisierung ein, die Bildung der beiden Kohlenstoff-Metall- $\sigma$ -Bindungen ist begleitet von einer beträchtlichen Änderung der CCH-Winkel (ca.  $120^\circ$ , *cis*). Diese Alternative wurde in der Katalyse-Literatur ernsthaft in Erwägung gezogen. Schließlich zeigt die Dreieck-Struktur (d), häufig beobachtet in dreikernigen Alkin-Metall-Komplexen, eine Art der Bindung, die nur ungenau mit  $\sigma$ - und  $\mu$ -Bindungen beschrieben wird. Wir finden diese Dreiecks-Geometrie als bevorzugte Anordnung in der stabilen  $(2 \times 2)$ -Struktur von Acetylen auf (111)-Platin.

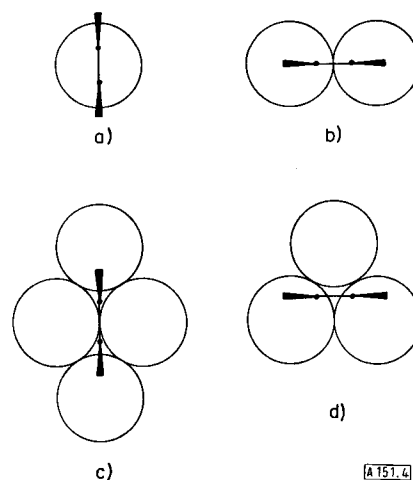


Abb. 4. Schema der verschiedenen hochsymmetrischen Bindungsplätze für Acetylen auf der (111)-Fläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls: a) einfach  $\pi$ -koordiniert; b) zweifach  $\sigma$ -gebunden; c)  $\mu_2$ -Brücke; d)  $\mu_3$ -Brücke.

In Tabelle 2 sind einige Organometallkomplexe aufgeführt, die jene vier Anordnungen enthalten, die wir in Betracht gezogen haben. Es ist anzumerken, daß nur hochsymmetrische Strukturen mit der CC-Achse parallel zur Platinoberfläche untersucht wurden. Große Abweichungen von ebener Anordnung – z. B. „end on“-Bindung wie in Carbonylmetallkomplexen – sind bei chemisorbiertem Acetylen unwahrscheinlich, da sie zu einer minimalen Überlappung bindender Molekülorbitale führen. Außerdem geht aus früheren Untersuchungen hervor, daß eine ziemlich dicht gepackte Schicht planar angeordneter Acetylenmoleküle mit der beobachteten  $(2 \times 2)$ -Elementarzelle übereinstimmt. Die Möglichkeit einer Dissoziation des Acetylens in CH-Fragmente, die an die Oberfläche in einer  $(2 \times 2)$ -Anordnung gebunden sind, wurde aufgrund experimenteller Befunde ausgeschlossen.

Tabelle 2. Bindungsstrukturen und Bindungslängen in einigen Übergangsmetallkomplexen mit Alkinliganden  $\text{RC}\equiv\text{CR}$ .

Verbindung	Koordinationsgeometrie	M—C (Mittelwert) [Å]	$\text{C}\equiv\text{C}$ [Å]
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ [a]	$\pi$ (einfach)	2.04	1.32
$(\text{CO})_6\text{Co}_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ [b]	$\mu_2$ -Brücke	1.97	1.46
$(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)$ [c]	$\sigma$ (zweifach)	2.04	1.29
$(\text{CO})_{10}\text{Os}_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ [d]	$\mu_3$ -Brücke	2.22	1.29

[a] J. O. Glanville, J. M. Stewart, S. O. Grim, J. Organomet. Chem. 7, P 9 (1967).

[b] W. G. Sly, J. Am. Chem. Soc. 81, 18 (1959).

[c] R. S. Dickson, H. P. Kirsch, D. J. Lloyd, J. Organomet. Chem. 101, C 48 (1975).

[d] M. Tachikawa, J. R. Shapley, C. G. Pierpont, J. Am. Chem. Soc. 97, 7172 (1975).

In den Abbildungen 5 und 6 vergleichen wir ausgewählte Ergebnisse für die Di- $\sigma$ -,  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -Strukturen. Auf der (111)-Oberfläche eines kubisch-flächenzentrierten Kristalls (abc-Stapelung) gibt es zwei nicht äquivalente Dreiecksplätze, unterschieden durch die An- oder Abwesenheit (Loch-Platz) eines Atoms in der zweiten Schicht genau unter der Mitte des Dreiecks, das durch die Substratome in der obersten Schicht gebildet wird. Der Loch-Platz entspricht der Position, die bei der Bildung einer zusätzlichen Substrat-Schicht besetzt würde. In den Berechnungen ergibt er sich auch als der Dreiecksplatz, mit dem die beste Übereinstimmung für die Position des  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Moleküls in der Acetylen-Adsorptionsschicht erhalten wird. Der Abstand in z-Richtung von 1.9 Å war mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  Å der Bestwert bei diesen Vergleichen – für alle drei Strukturen und alle Beugungswinkel.

Die Analyse von Abbildung 5 und 6 zeigt, daß die Dreiecksgeometrie in jedem Fall zu besserer Übereinstimmung führt als die  $\mu_2$ -Brücken- oder die Di- $\sigma$ -Anordnung. Der einfach koordinierte  $\pi$ -Komplex kann ebenso gut ausgeschlossen werden. Wir sollten noch auf den Einfluß der Streuung an Wasserstoffatomen hinweisen, der in eine Berechnung für die  $\mu_2$ -Brückenstruktur bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls eingeht.

Die Intensitätsprofile zeigen auch, daß keine bedeutende  $\text{sp} \rightarrow \text{sp}^2$ -Umhybridisierung am Acetylen eintritt. Der CCH-Bindungswinkel ist im adsorbierten Zustand offenbar größer als  $150^\circ$ ; bei Umhybridisierung wäre ein Winkel von  $120^\circ$  zu erwarten. Bei einem z-Abstand von 1.9 Å ergibt sich ein C—Pt-Abstand von 2.2 Å, wenn  $\text{C}_2\text{H}_2$  an dem Dreiecksplatz zentriert ist. Dieser Wert kommt dem für kovalente Bindung vorausgesagten Abstand von 2.16 Å sehr nahe.

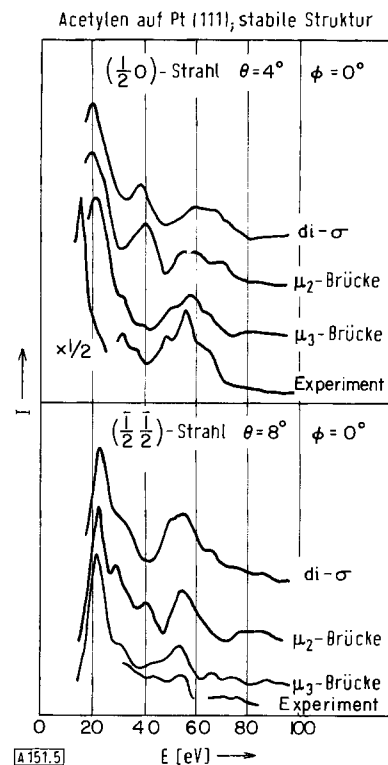


Abb. 5. Vergleich berechneter I/V-Profile der verschiedenen Modell-Geometrien ( $z=1.9$  Å) mit dem Experiment (stabile Acetylen-Überstruktur), gezeigt für zwei Strahlen gebrochener Ordnung.

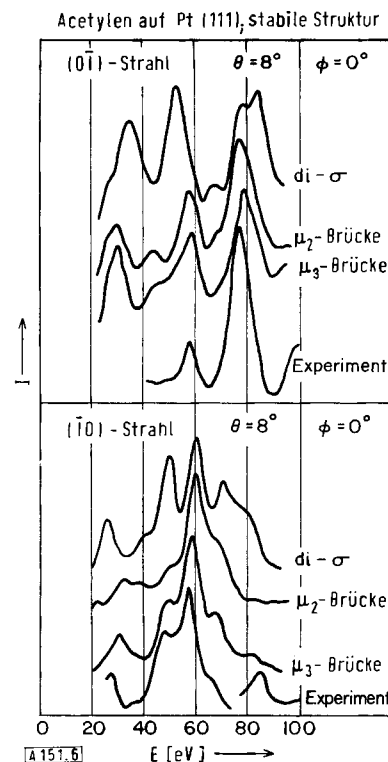


Abb. 6. Vergleich berechneter I/V-Profile der verschiedenen Modell-Geometrien ( $z=1.9$  Å) mit dem Experiment (stabile Acetylen-Überstruktur), gezeigt für zwei Strahlen gerader Ordnung.

Durch eine dynamische Analyse von Intensitätsprofilen der Beugung niederenergetischer Elektronen konnten wir also zwi-

schen verschiedenen Bindungsmodellen für die Chemisorption von Acetylen auf einer Pt(111)-Oberfläche eine Entscheidung treffen. Wir haben gefunden, daß die Bindung des Acetylens auf einem Dreiecksplatz der Pt(111)-Fläche die stabile und bevorzugte Konfiguration repräsentiert. Interessanterweise zeigen dreikernige Alkin-Metall-Cluster eben diese Bindungsgeometrie; auch ist der mittlere C—Pt-Abstand ähnlich dem entsprechenden Abstand im dreikernigen Os-Cluster (Tabelle 2), wobei der Kovalenzradius des Osmiums nur um 0.04 Å kleiner ist als der des Platins. Obgleich wir eine geringe Änderung des C—C-Abstandes nicht feststellen konnten, nehmen wir doch eine C≡C-Bindungsstreckung um etwa 0.1 Å bei der Acetylen-Adsorption an, wie sie durch Röntgen-Strukturanalyse für die Alkin-Metall-Cluster bestimmt wurde.

Weiterhin fanden wir einen vielversprechenden Hinweis darauf, daß eine CCH-Winkeländerung durch solche dynamische Analysen untersucht werden kann, obwohl die Elektronenstreuung an Wasserstoff relativ schwach ist.

## 6.2. Elektronenspektroskopie mit anderen Kohlenwasserstoffen

Bindung und Zerfall von Ethylen auf der (111)-Fläche von Nickel wurden mit der UPS-Methode studiert<sup>[47]</sup>. Das organische Molekül adsorbiert bei 100 K durch Bindung über seine  $\pi$ -Orbitale an der Metalloberfläche. Beim Erwärmen auf 230 K wird C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dehydriert und bildet C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, das durch noch stärkere  $\pi$ -Bindungen an die Nickeloberfläche gebunden ist. Mit UPS konnten die Änderungen in der Bindung durch die aktivierte Dehydrierung als Funktion der Temperatur verfolgt werden. Die Chemisorption beruht hauptsächlich auf  $\pi$ -d-Bindung, so daß eine Umhybridisierung des Moleküls nicht eintreten scheint.

Ähnliche Untersuchungen sind mit auf der (110)-Fläche von Wolfram adsorbiertem C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bekannt<sup>[48]</sup>. Bei 300 K wird das Adsorbat dehydriert, und es entsteht C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, das am Metall durch  $\pi$ -Bindungen fixiert bleibt. Wird die Oberflächentemperatur auf 500 K erhöht, so brechen die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen auf, die zurückbleibenden C<sub>2</sub>-Bruchstücke sind mit UPS anhand ihrer C—C- und C—W-Bindungen nachzuweisen. Bei 1100 K bricht auch die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, und Kohlenstoffatome in ungeordnetem Zustand verbleiben auf der Oberfläche.

Eine der auffallendsten Eigenschaften des Adsorptionsprozesses ist die Existenz von kleinen (Größenordnung kT) Aktivierungsbarrieren auf den Reaktionswegen, die zum Aufbrechen der verschiedenen Bindungen führen. Ein organisches Molekül kann bei hinreichend tiefen Temperaturen auch auf den sehr reaktiven Metalloberflächen unversehrt adsorbiert werden. Bei Temperaturerhöhung läßt sich durch Elektronenspektroskopie das Aufbrechen seiner Bindungen beobachten, das in einfach zu trennenden Stufen abzulaufen scheint.

## 6.3. Ergebnisse der Elektronen-Absorptionsspektroskopie

Schwingungszustände an Oberflächen wurden in hochaufgelösten Spektren der zurückgestreuten Elektronen niedriger Energie nachgewiesen. In einem solchen Experiment wird der Energieverlust einfallender Elektronen durch die Messung der Energieverteilung der Elektronen bestimmt, die an einer Oberfläche oder an Adsorbaten gestreut wurden. *Propst* und *Piper* beobachteten charakteristische Energieverluste nach

der Adsorption einfacher Gase auf W(100)<sup>[49]</sup> und geben für H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O Schwingungsbanden an. Die Auflösung bei diesen Experimenten von 50 meV erlaubte keine Bestimmung von Bandenverschiebungen in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Jedoch schlossen die Autoren aus der Abwesenheit molekularer Schwingungen für stark gebundenes CO auf (100)-Wolfram, daß dieses Molekül dissoziiert.

In neuerer Zeit haben *Ibach et al.*<sup>[50–52]</sup> eine empfindlichere Technik entwickelt und erreichen damit eine Auflösung von  $\pm 7$  meV. Sie konnten bestätigen, daß CO tatsächlich auf Wolframoberflächen dissoziativ adsorbiert. Sowohl an Zinkoxid als auch an Siliciumoberflächen wurden von ihnen „Oberflächenmoden“ der Gitterschwingungen beobachtet. Es gelang überdies, die Schwingungsanregungen von adsorbiertem Sauerstoff auf (111)-Silicium nachzuweisen. Elektronen-Absorptionsspektroskopie wurde auch an Platinoberflächen erprobt. Auf Metalloberflächen wurde Wasserstoff durch die Streckschwingungen seiner Bindungen zu den Metallatomen nachgewiesen. Diese Methode erscheint besonders vielversprechend zur Untersuchung der chemischen Bindung von Wasserstoff an Oberflächen, da sie dieses Atom im adsorbierten Zustand sehr gut erfassen kann. Andere Methoden der Elektronenstreuung versagten beim direkten Nachweis von Wasserstoff, dessen Streuquerschnitt extrem klein ist.

## 7. Untersuchungen zur Bindung von CO an Metalloberflächen

Die Chemisorption von Kohlenmonoxid wurde an vielen Metalloberflächen mit Elektronenspektroskopie untersucht. *Shirley et al.* fanden durch Anregung mit Synchrotronstrahlung, daß CO auf der (111)-Fläche von Platin in einer Brückenstruktur adsorbiert, wobei die Bindung vom Kohlenstoffatom ausgeht, während das Sauerstoffende des Moleküls von der Oberfläche abgewandt ist<sup>[53]</sup>. An der hoch-indizierten (775)-Oberfläche, die eine hohe Konzentration von Kinkenatomen in niedriger Koordination aufweist, fanden *Mason et al.* bei UPS- und XPS-Experimenten, daß CO zwar an den Kinken dissoziiert<sup>[54]</sup>, aber nicht an den Terrassenatomen. Die Konzentration carbidischen Kohlenstoffs entsprach der Konzentration der Kinken und ließ sich auf die Anfangsstadien der CO-Chemisorption zurückführen. Daraus ist zu schließen, daß die Adsorption von CO zunächst unter Dissoziation des Moleküls an Kinken stattfindet. Sind diese durch Kohlenstoff blockiert, chemisorbiert CO dann im molekularen Zustand an den anderen Plätzen der heterogenen Platinoberfläche. Auf Wolframoberflächen adsorbiert CO in mehreren Bindungszuständen, einige davon sind molekular, einige dissoziiert<sup>[55]</sup>.

## 8. Zusammenfassung

Durch LEED- und elektronenspektroskopische Untersuchungen der chemischen Bindung von Adsorbaten an Festkörperoberflächen, im allgemeinen Metallen, wurden einige wichtige Erkenntnisse gewonnen. Die Oberflächenkristallographie hat gezeigt, daß viele kleine atomare Adsorbate (O, S, Se, Na) hochsymmetrische Oberflächenplätze besetzen, in einem Abstand, der einer kovalenten Bindung mit dem nächstbenachbarten Metallatom entspricht. Acetylen bildet  $\pi$ -d-Bindungen, besetzt hochsymmetrische Plätze und hält einen Abstand zur

Oberfläche, der dem in metallorganischen Cluster-Verbindungen gleichkommt. Oberflächenfehler, Stufen und Kinken an Oberflächen vieler Festkörper weisen – verglichen mit denen der Atome in den Terrassen – abweichende Bindungseigenschaften und chemische Reaktivitäten auf. Sowohl die Bindungseigenschaften von Adsorbaten als auch die ausgeprägten Änderungen chemischer Aktivität mit den Koordinationszahlen von Oberflächenatomen deuten auf den überwiegenden Anteil lokalisierter Bindung von Adsorbaten. Bindung an Oberflächen kann als zwischen einem adsorbierten Teilchen und seinen nächstbenachbarten Oberflächenatomen lokalisiert aufgefaßt werden, die Wechselwirkung mit weiter entfernten Metallatomen ist in erster Näherung zu vernachlässigen. Adsorbierte Atome oder Moleküle sind so Teil eines Oberflächenmoleküls oder Oberflächenclusters, der sich aus adsorbiertem Teilchen und nächstbenachbarten Oberflächenatomen zusammensetzt. Daher sind gute Korrelationen zwischen der Chemie mehrkerniger Cluster und chemisorbierter Spezies zu erwarten. Künftige Untersuchungen werden die Gültigkeit dieses physikalischen Bildes der chemischen Bindung an Oberflächen bestätigen.

Eingegangen am 2. September 1976 [A 151]  
Übersetzt von Dr. Jürgen Küppers, München

- [1] G. A. Somorjai, S. Hagstrom, H. B. Lyon, *Phys. Rev. Lett.* 15, 491 (1965).
- [2] G. A. Somorjai, A. E. Morgan, *Surf. Sci.* 12, 405 (1968); *J. Chem. Phys.* 51, 3309 (1969).
- [3] T. A. Clark, R. Mason, M. Tescari, *Surf. Sci.* 30, 553 (1972).
- [4] D. G. Fedak, N. A. Gjostein, *Surf. Sci.* 8, 77 (1967).
- [5] J. T. Grant, *Surf. Sci.* 18, 228 (1969).
- [6] H. P. Bonzel, R. Ku, *J. Vac. Sci. Technol.* 9, 663 (1972).
- [7] L. L. Kesmodel, G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.*, im Druck.
- [8] G. A. Somorjai, M. R. Martin, *Phys. Rev. B* 7, 3607 (1973).
- [9] J. A. Strozier, Jr., D. W. Jepsen, F. Jona in J. M. Blakely: *Surface Physics of Materials*, Vol. I. Academic Press, New York 1975.
- [10] M. A. Van Hove, S. Y. Tong, *Surf. Sci.* 54, 91 (1976).
- [11] J. R. Arthur, *Surf. Sci.* 43, 449 (1974).
- [12] H. H. Brongersma, P. M. Mul, *Surf. Sci.* 35, 393 (1973).
- [13] Vgl. z. B. T. E. Gallon, I. G. Higginbotham, M. Prutton, H. Tokutaka, *Surf. Sci.* 21, 224 (1970) und zitierte Literatur.
- [14] G. A. Somorjai, T. M. French, *J. Phys. Chem.* 74, 2489 (1970).
- [15] L. Fiermans, J. Vennik, *Surf. Sci.* 18, 317 (1969).
- [16] L. E. Firment, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 55, 413 (1976).
- [17] L. E. Firment, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [18] J. Buchholz, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [19] D. W. Blakely, G. A. Somorjai, *Nature* 258, 580 (1975).
- [20] G. A. Somorjai, S. L. Bernasek, W. J. Stekhaus, *Phys. Rev. Lett.* 30, 1202 (1973).
- [21] H. Ibach, K. Horn, R. Dorn, H. Lüth, *Surf. Sci.* 38, 433 (1973).
- [22] G. A. Somorjai, D. W. Blakely, *J. Catal.* 42, 181 (1976).
- [23] J. Perdureau, G. E. Rhead, *Surf. Sci.* 24, 555 (1971).
- [24] M. Henzler, *Surf. Sci.* 19, 159 (1970).
- [25] W. P. Ellis, R. L. Schwoebel, *Surf. Sci.* 11, 82 (1968).
- [26] B. Kralh-Urban, H. Wagner, *Phys. Electronics Conf.*, Madison, Wisconsin, 1976.
- [27] L. L. Kesmodel, L. M. Falicov, *Solid State Commun.* 16, 1201 (1975).
- [28] Y. W. Tsang, L. M. Falicov, *J. Phys. C* 9, 51 (1976).
- [29] G. A. Somorjai, L. L. Kesmodel in M. Kerker: *International Review of Science, Phys. Chem. Ser. 2*, Vol. 7, Surface Chemistry and Colloids. Butterworths, London 1975.
- [30] J. B. Pendry, *J. Phys. Chem.* 77, 2273 (1973); 73, 2283 (1969).
- [31] P. C. Stair, T. J. Kaminska, L. L. Kesmodel, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. B* 11, 623 (1975).
- [32] K. Siegbahn et al.: *ESCA – Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist and Wiksells. Uppsala 1967.
- [33] E. G. McRae, H. D. Hagstrum in N. B. Hannay: *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 6A. Plenum Press, New York 1976.
- [34] Vgl. z. B. C. C. Chang, *Surf. Sci.* 25, 53 (1971); G. A. Somorjai, F. J. Szalkowski, *Adv. High Temp. Chem.* 4, 137 (1971).
- [35] R. L. Park, J. E. Houston, *J. Vac. Sci. Technol.* 11, 1 (1974).
- [36] Vgl. z. B. D. E. Eastman in D. A. Shirley: *Electron Spectroscopy*. North Holland, New York 1972.
- [37] H. Ibach, *J. Vac. Sci. Technol.* 9, 713 (1972).
- [38] S. Andersson, J. B. Pendry, *J. Phys. C* 5, L 41 (1972).
- [39] J. E. Demuth, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* 31, 540 (1973).
- [40] F. Forstmann, W. Berndt, P. Büttner, *Phys. Rev. Lett.* 30, 17 (1973).
- [41] M. Van Hove, S. Y. Tong, *Phys. Electronics Conf.*, State College, Pennsylvania, 1975; *Phys. Rev. Lett.* 35, 1092 (1975).
- [42] A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, *Surf. Sci.* 49, 189 (1975).
- [43] J. E. Demuth, *Progr. Colloid Surf. Sci.*, im Druck.
- [44] H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* 36, 14 (1976).
- [45] P. C. Stair, G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* 41, 391 (1976).
- [46] L. L. Kesmodel, P. C. Stair, R. C. Baetzold, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* 36, 1316 (1976).
- [47] J. E. Demuth, D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* 15, 1523 (1976).
- [48] E. W. Plummer, B. J. Wacławski, T. V. Vorburger, *Chem. Phys. Lett.* 28, 510 (1974).
- [49] F. M. Propst, T. C. Piper, *J. Vac. Sci. Technol.* 4, 53 (1967).
- [50] H. Frotzheim, H. Ibach, S. Lehwald, „Surface Sites of H on W(100)“, noch unveröffentlicht.
- [51] H. Frotzheim, H. Ibach, S. Lehwald, „Surface Vibrations of CO on W(100)“, noch unveröffentlicht.
- [52] H. Frotzheim, H. Ibach, S. Lehwald, „Surface Vibrations of Oxygen on W(100)“, noch unveröffentlicht.
- [53] D. A. Shirley et al., *Phys. Rev. Lett.*, im Druck.
- [54] R. Mason, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [55] T. Yates, N. E. Erickson, S. D. Worley, T. E. Madey in: *The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis*. Plenum Press, New York 1975, S. 75.