

1 Einleitung

„Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“ *W. Ostwald (1901)*

1.1 Motivation

1.1.1 Heterogene Katalyse

Auf Grund der großen industriellen Bedeutung ist die Entwicklung und Anwendung von Katalysatoren Gegenstand intensiver Forschung. Prominente Beispiele von heterogen katalysierten Reaktionen sind die zuerst von Haber realisierte Synthese von Ammoniak (NH_3) aus Wasserstoff (H_2) und Stickstoff (N_2) an Eisen sowie die im Abgaskatalysator an fein verteilten Platin-Rhodium-Partikeln ablaufende Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid.

Der im industriellen Prozess verwendete Katalysator für die Ammoniaksynthese besteht hauptsächlich aus Eisen und kleinen Mengen Kalium, Aluminium und Kalzium als Promotoren [Ert99]. Als mögliche Alternative hat sich erst in den letzten Jahren die Verwendung von Ersatzkatalysatoren auf der Basis von geträgerten Rutheniumteilchen in Gegenwart von Caesium herauskristallisiert [Ert99]. Ruthenium ist auch im Hinblick auf die CO-Oxidation von Interesse. Während die (001)-Oberfläche eines Ruthenium-Einkristalls für die CO/CO₂-Konversion unter Hochdruckbedingungen innerhalb der Gruppe der Platinmetalle die höchste Effizienz aufweist [Ped86, Ped91], ist sie im Ultrahochvakuum (UHV) am inaktivsten. Es wird angenommen, daß es unter Hochdruckbedingungen als Folge der hohen O-Bedeckung zur Ausbildung katalytisch aktiver RuO₂(110)-Domänen kommt [Ove00], während unter UHV-Bedingungen die Präparation von Sauerstoff-Bedeckungen $\theta_{\text{O}} > 0.5 \text{ ML}$ ¹ aus kinetischen Gründen schwierig ist [Sta96].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Prozessen auf der (001)-Oberfläche eines Ruthenium-Einkristalls. Es wird gezeigt, daß es durch die Verwendung ultrakurzer Laserpulse möglich ist, die CO/CO₂-Konversion, ausgehend von $\theta_{\text{O}} = 0.5 \text{ ML}$, obwohl im thermischen Gleichgewicht nicht möglich [Kos92], auch

¹wobei 1 ML dem Bruchteil der Substratome in der obersten Lage entspricht

unter UHV-Bedingungen zu initiieren und ihren Mechanismus zu studieren [Bon99, Hes00b].

Als Folge der Komplexität von Katalysatoren ist die Ursache ihrer Aktivität sowie der Mechanismus der katalysierten Reaktionen, in vielen Fällen nicht geklärt. Andererseits würden eine vollständige Charakterisierung des Katalysators und ein mikroskopisches Verständnis der ablaufenden Reaktionen es prinzipiell ermöglichen, maßgeschneiderte Katalysatoren zu entwerfen. In der Regel wird daher versucht, diese Informationen auf *indirektem* Wege durch Untersuchungen zur makroskopischen Kinetik und Thermodynamik zu erhalten, indem klassische spektroskopische Methoden verwendet werden. Durch Modellierung der Kinetik der an der Reaktion beteiligten Elementarschritte können dann, wie im Falle der Ammoniaksynthese erfolgreich gezeigt wurde [Apa94, Sto94], Einblicke in den mikroskopischen Mechanismus und die zugrunde liegende Dynamik erhalten werden.

Der *direkte* Zugang zur Dynamik setzt die Verwendung komplizierter experimenteller Methoden voraus, wie sie z.B. für zeitaufgelöste Messungen ultraschneller Prozesse und Untersuchungen von Modellkatalysatoren im UHV notwendig sind. Dieser Zugang führt allerdings in der Regel zu experimentellen Bedingungen, die sich erheblich von denen unterscheiden, die in der industriellen Katalyse angetroffen werden. So ist die Anwendung von Standard-Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik auf Gasdrücke $\leq 10^{-6}$ mbar angewiesen, während katalytische Prozesse in der Praxis bei Atmosphärendruck oder sogar noch höheren Drücken ablaufen. Ziel ist daher die Entwicklung experimenteller Methoden, die, wie die in dieser Arbeit verwendete Methode der optischen Summenfrequenz-Erzeugung (“Sum-Frequency Generation”, SFG), eine Überwindung der sogenannten „Drucklücke“ (“pressure gap”), also den Übergang von UHV-Bedingungen zu Bedingungen, unter denen „reale“ katalytische Reaktionen ablaufen, erlauben. Andererseits ist offensichtlich, daß nur durch einen fundamentaleren Zugang direkte Informationen über mikroskopische Prozesse und Reaktionsmechanismen erhalten werden können. Auf diese Weise ist es außerdem möglich, neue Konzepte zu entwickeln und Vergleiche mit den Ergebnissen theoretischer Modelle durchzuführen.

Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, Informationen über Elementarprozesse zu erhalten, die katalytischen Oberflächenreaktionen zugrunde liegen. Diese umfassen neben den Elementarschritten chemischer Reaktionen u.a. die Wechselwirkungen und den Energietransfer zwischen den adsorbierten Atomen und Molekülen bzw. mit der Oberfläche. Voraussetzung für solche Untersuchungen ist eine möglichst vollständige Charakterisierung und Kontrolle des untersuchten Systems und die Durchführung von Experimenten unter wohldefinierten Bedingungen.

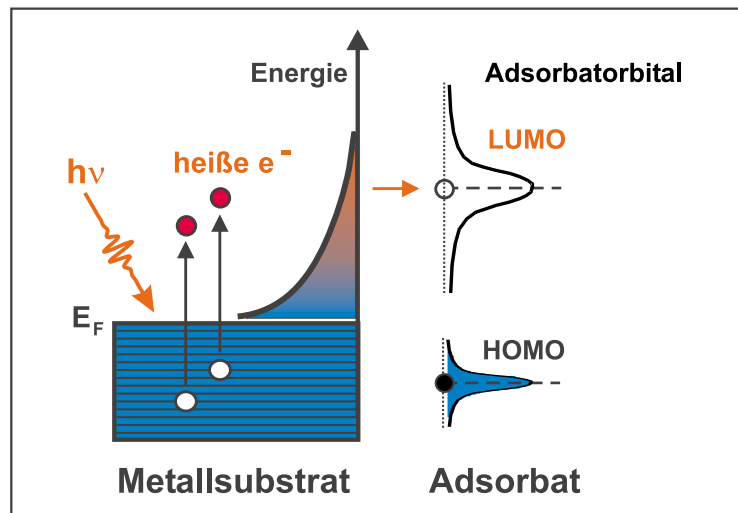


Abbildung 1.1: Elektronendynamik und elektronenvermittelte Anregung des Adsorbats. Bestrahlung des Metallsubstrats führt zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren. Die resultierende „heiße“ Elektronenverteilung kann durch transiente Besetzung eines Adsorbatorbitals (LUMO) eine Oberflächenreaktion auslösen.

1.1.2 Femtochemie an Metalloberflächen

Für chemische Reaktionen ist die Bewegung von Molekülen auf der ps- bis fs-Zeitskala² von herausragender Bedeutung, da die Lebensdauer des Übergangszustandes in diesem Bereich liegt. Laserstrahlung ist das wichtigste Hilfsmittel, um die Abfolge dieser Vorgänge, die ultraschnelle Dynamik, zu verstehen. Während die Anwendung ultrakurzer Laserpulse in der Flüssigkeits- und Gasphasenchemie bereits weit verbreitet ist [Zew00], wird sie jetzt zunehmend auch im Bereich der Oberflächenchemie eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß die optischen Anregungsmechanismen und Möglichkeiten der Energiedissipation an Metalloberflächen vielfältiger sein können als in der Gasphase oder Flüssigkeit [Cav93]. So können z.B. photochemische Prozesse an Oberflächen häufig über „heiße“ Substratelektronen vermittelt werden [Dai95]. In Abb. 1.1 ist dieser elektronenvermittelte Anregungsmechanismus schematisch dargestellt. Die Photoabsorption im Metallsubstrat erfolgt unter Bildung von Elektron-Loch-Paaren. Streuung der „naszenten“ angeregten Elektronen führt zur Erzeugung von Sekundärelektronen und der Ausbildung einer thermalisierten Elektronenverteilung höherer Temperatur innerhalb der optischen Eindringtiefe (typischerweise 10–100 Å bei $h\nu < 10$ eV). Diese ist der mittleren freien Weglänge der „heißen“ Elektronen vergleichbar und ermöglicht im Prinzip den Transport der photoangeregten Elektronen an die Oberfläche. Die „heißen“ Elektronen können an der

²1 ps = 1×10^{-12} s, 1 fs = 1×10^{-15} s

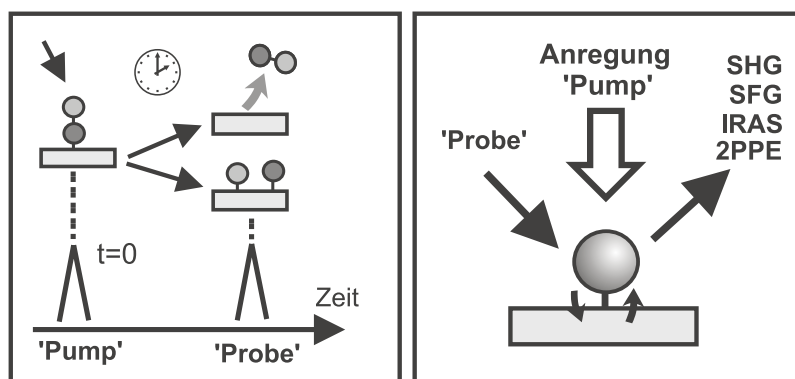


Abbildung 1.2: Methoden der zeitaufgelösten Spektroskopie an Oberflächen auf der Grundlage der Pump-Probe-Spektroskopie: Ein ultrakurzer Laserpuls (“Pump”) löst eine Oberflächenreaktion aus. Änderungen des Adsorbat-/Substratsystems werden zu späteren Zeiten mit Hilfe eines zweiten ultrakurzen Laserpulses (“Probe”) abgefragt (siehe Text).

Oberfläche kurzzeitig ein Molekülorbital des Adsorbats (LUMO³) besetzen und auf diese Weise eine Oberflächenreaktion initiieren. Nach dem augenblicklichen Stand der Forschung ergeben sich für die Femtosekundenchemie an Metalloberflächen folgende Fragestellungen:

- Wie erfolgt die Wechselwirkung photoangeregter Substratelektronen bzw. -phononen mit den verschiedenen Freiheitsgraden des Adsorbats?
- Was sind die elementaren Schritte einer Oberflächenreaktion? Was ist der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus?
- Können die verschiedenen Mechanismen und Zeitskalen des Energietransfers zwischen Adsorbat und Substrat ausgenutzt werden, um das Ergebnis einer Reaktion zu steuern und möglicherweise neue Reaktionswege zu erschließen?

Zur Klärung dieser Fragen soll im Rahmen dieser Arbeit ein Beitrag geleistet werden. Einblicke in diese Prozesse können erhalten werden, indem man die Bindungsbildung bzw. den Bindungsbruch mit fs-Laserpulsen initiiert und die Ausbeute an Reaktionsprodukten mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert. Auf diese Weise können z.B. Informationen über den Anregungsmechanismus und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von Oberflächenreaktionen erhalten werden. Möchte man allerdings eine chemische Reaktion auf ihrem Weg von den Reaktanten zu den Produkten direkt mitverfolgen, sind molekulspezifische Methoden notwendig. An Oberflächen stehen dafür prinzipiell die in Abb. 1.2 dargestellten Methoden zur Verfügung. Sie beruhen auf einer Kombination der

³“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”

Pump-Probe-Technik mit einer zum Teil molekulspezifischen Abfragemethode. Dabei wird eine Oberflächenreaktion zunächst mit Hilfe eines intensiven (ultrakurzen) Laserpulses (“Pump”) ausgelöst und anschließend mit Hilfe eines zweiten Laserpulses (“Probe”) abgefragt.

Wie auf der rechten Seite von Abb. 1.2 zu sehen, gibt es verschiedene Methoden, um Änderungen des Adsorbat-/Substratsystems nach Anregung mit einem Pump-Puls abzufragen. So wurden die zeitaufgelöste IR-Absorptionsspektroskopie (“Infrared Reflection Absorption Spectroscopy”, IRAS) und die Frequenzverdopplung (“Second Harmonic Generation”, SHG) in früheren Untersuchungen verwendet, um den Energieaustausch und die Dynamik der CO-Desorption auf Übergangsmetallen zu studieren [Pry92, Ger93a, Cul93]. Mit Hilfe der Zwei-Photonen-Photo-Emission (2PPE) konnte erst vor kurzem die Dissoziationsdynamik der Cs–Cu-Bindung durch zeitaufgelöste Analyse von Änderungen in der elektronischen Struktur der Oberfläche untersucht werden [Pet00]. Während IRAS als lineare optische Methode durch den großen Hintergrundbeitrag zum Signal (bei geringer Absorption durch die Adsorbatschicht) benachteiligt ist, fehlen SHG und 2PPE die Möglichkeit, adsorbatspezifische Spektren während einer Oberflächenreaktion aufzunehmen. In den zeitaufgelösten Experimenten unter CO-Desorptionsbedingungen wurde daher IR-VIS-SFG auf Grund ihrer Oberflächen- und Adsorbatspezifität als Abfragemethode verwendet. Die Verwendung breitbandiger IR-Pulse (mit einer Halbwertsbreite von typischerweise $\sim 100\text{ cm}^{-1}$) erweist sich hierbei als Vorteil, da SFG-Spektren ohne Durchstimmen der IR-Frequenz erhalten werden können.

1.2 Gegenstand der Arbeit

Für Untersuchungen ultraschneller Prozesse an Oberflächen mit Hilfe von Ultrakurzpulslasern steht in der Abteilung Physikalische Chemie des Fritz-Haber-Instituts ein Lasersystem auf der Grundlage eines verstärkten Ti:Sa-Lasers zur Verfügung. Mit Hilfe dieses Systems können u.a. fs-Pulse im mittleren Infrarot erzeugt und damit die Schwingungsdynamik chemisorbierter Moleküle untersucht werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, Informationen über Elementarprozesse zu erhalten, die Oberflächenreaktionen zugrunde liegen. Dazu wird die fs-Dynamik der CO-Oxidation und der H₂-Bildung, die Schwingungsdynamik von CO unter Desorptionsbedingungen und die Dynamik der Wechselwirkung zwischen adsorbierten CO-Molekülen auf dem Modellkatalysator Ru(001) untersucht. Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf den Mechanismus der CO-Oxidation und der H₂-Bildung und die Zeitskala des Energietransfers zwischen Adsorbat und Substrat und zwischen den adsorbierten Molekülen.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: In Kap. 2 werden die für das Verständnis der fs-laserinduzierten Prozesse an Oberflächen notwendigen Mo-

delle und die theoretischen Grundlagen der SFG-Spektroskopie und Schwingungsdynamik vermittelt. In Kap. 3 wird der experimentelle Aufbau vorgestellt und in den Kap. 4–7 werden die Ergebnisse zur SFG-Spektroskopie der C–O-Streckschwingung behandelt. Dabei hat Kap. 4 die Empfindlichkeit der Methode und die Bedeckungs- und Temperaturabhängigkeit der C–O-Streckschwingung zum Thema. Kapitel 5 behandelt die Ergebnisse zur Anregung „heißer“ Banden der C–O-Streckschwingung, Kap. 6 die Delokalisierung von Schwingungsenergie innerhalb der Adsorbatschicht und Kap. 7 die Ergebnisse zur zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie. Kapitel 8 befaßt sich mit der Erweiterung der herkömmlichen IR-VIS-SFG-Spektroskopie zur IR-IR-VIS-SFG-Spektroskopie. In den Kap. 9 und 10 schließlich werden die Ergebnisse zur fs-Dynamik der CO-Desorption/Oxidation und der H₂-Bildung vorgestellt und mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert.