

# Kapitel 2

## Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der verwendeten Messtechniken erläutert. Dabei soll auf eine tiefe und eingehende Betrachtung verzichtet werden, um anschaulich die wichtigsten Prinzipien zu verdeutlichen. Falls für diese Arbeit spezielle Details oder Sonderfälle von Relevanz sind, werden diese gesondert beziehungsweise schon im theoretischen Teil behandelt. Im zweiten Teil werden elementare Oberflächenprozesse erläutert, die bei den Experimenten eine Rolle spielen können. Soweit sinnvoll, wird dabei auf theoretische Konzepte zurück gegriffen. Anschließend erfolgt eine kurze physikalische Betrachtung über die Erzeugung von Molekularstrahlen, da das Adsorptionsverhalten von den Eigenschaften der auftreffenden Teilchen abhängen kann.

### 2.1 Messmethoden

In dieser Arbeit wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Messtechniken verwendet, die im Anschluss näher erläutert werden sollen. Dies sind Massen- und Infrarot-Spektroskopie. Mit Hilfe der Massenspektroskopie können die Reaktionsprodukte und -produkte, mit Hilfe der Infrarotspektroskopie (Infrarot Reflexions-Absorptions-Spektroskopie *IRAS*) Adsorbate auf einer Oberfläche untersucht und nachgewiesen werden. Ferner wurden zur Charakterisierung der Probe Elektronenstreuung (Low Energy Electron Diffraction *LEED*) und Elektronenspektroskopie (Auger Electron Spectroscopy *AES*) eingesetzt. Obwohl Photonenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy *XPS*) ähnliche elektronische Parameter misst, wird diese Methode eingehender behandelt, auch wenn sie nur bei einem kleinen Teil der Experimente eingesetzt wurde. Als gute Übersicht über die jeweiligen Methoden bieten sich folgende Artikel respektive Bücher an: zu *IRAS* [33–36], zu *XPS* [37,38], zu Massenspektroskopie [39], zu *LEED* [40] und zu *AES* [41].

#### 2.1.1 Infrarot-Spektroskopie

Die *IR*-Spektroskopie verwendet die Wechselwirkung zwischen infraroter elektromagnetischer Strahlung und dem veränderlichen Dipolmoment eines Moleküls. In der Regel wird der Intensitätsschwächung der Infrarotstrahlung bei Durchgang durch ein Medium

als Messgröße verwendet. Man spricht von Absorptionsspektren. Durch die vielfältigen Einsatzgebiete ist die Entwicklung dieser Methode heute weit fortgeschritten. Bei der Untersuchung von Oberflächenadsorbaten hat sie sich dabei als sehr wertvoll heraus gestellt, unter anderem weil durch einen geschickten experimentellen Aufbau Adsorbate von Gaspartikeln unterschieden werden können. Es lassen sich damit insbesondere Aussagen über die Natur der Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung, den Bindungsplatz und intermolekulare Wechselwirkungen treffen.

## Theorie

Wie in den anderen Kapiteln wird nur ein intuitives Verständnis der wichtigen Phänomene vermittelt werden, da eine eingehende quantenmechanische Behandlung des Themas weit über den Rahmen der für diese Arbeit wichtigen Fragen hinaus geht. Es sei auf eingängige Lehrbücher zu diesem Thema verwiesen (zum Beispiel [42]). Prinzipiell sei nur gesagt, dass es wichtig ist, die Wellenlänge der Infrarotstrahlung ( $> 1 \mu\text{m}$ ) als groß gegen die Schwingung im Molekül zu betrachten. Dies ist bei der Wechselwirkung mit Molekülen gegeben. Dadurch lässt sich die Dipolnäherung anwenden. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung, die Kern- und Elektronenbewegungen voneinander mathematisch getrennt behandelt, kann die Anregung von Vibrationen von rein elektronischen separiert werden. Es zeigt sich, dass sich das molekulare Dipolmoment bei einer Anregung ändern muss, um einen Nachweis mittels Infrarotabsorption zu ermöglichen. Insbesondere ist auch ein statischer Dipol ohne veränderliches Dipolmoment nicht anregbar. So ist zu beachten, dass symmetrische Schwingungen wie die Streckung entlang der  $\text{CO}_2$ -Molekülachse nicht infrarotaktiv sind. Die Wahrscheinlichkeit zur Anregung einer Schwingung entlang der Normalkoordinate  $Q_k$  zwischen den Quantenzahlen  $\nu_k$  und  $\nu'_k$  beschreibt das folgende Matrixelement:

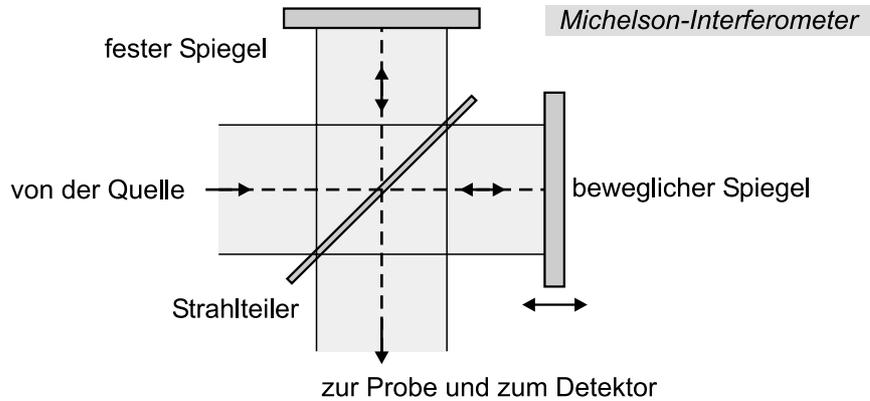
$$\langle \nu'_k | \vec{\mu} | \nu_k \rangle = \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle \nu'_k | Q_k | \nu_k \rangle \quad (2.1)$$

Die Größe  $(\partial \vec{\mu} / \partial Q_k)_0$  wird als dynamisches Dipolmoment entlang der Normalkoordinate  $Q_k$  bezeichnet.  $\vec{\mu}$  entspricht dem klassischen Dipolmoment. Es sei angemerkt, dass sich bei Experimenten mit Festkörpern und Flüssigkeiten auch Phononen mit Infrarotspektroskopie nachweisen lassen.

## Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie FTIR

Um die einzelnen Anregungen im Probenbereich getrennt beobachten zu können, wurden ursprünglich alle mit einem Gitterspektrometer getrennten Wellenlängen nacheinander monochromatisch gemessen. Mit der Entwicklung des Fourier-Transform-Infrarotspektrometers [35, 43–46] konnte die für die Aufnahme eines Spektrums notwendige Zeit dadurch reduziert werden, dass gleichzeitig alle Wellenlängen aufgenommen werden. Dabei wird die intensive Infrarotstrahlung zum Beispiel mit einem SiC-Stab erzeugt. Die eigentliche

Aufnahmegröße ist die Gesamtintensität über die Wegstrecke des verfahrbaren Spiegels eines Michelson-Interferometers (siehe Bild 2.1).

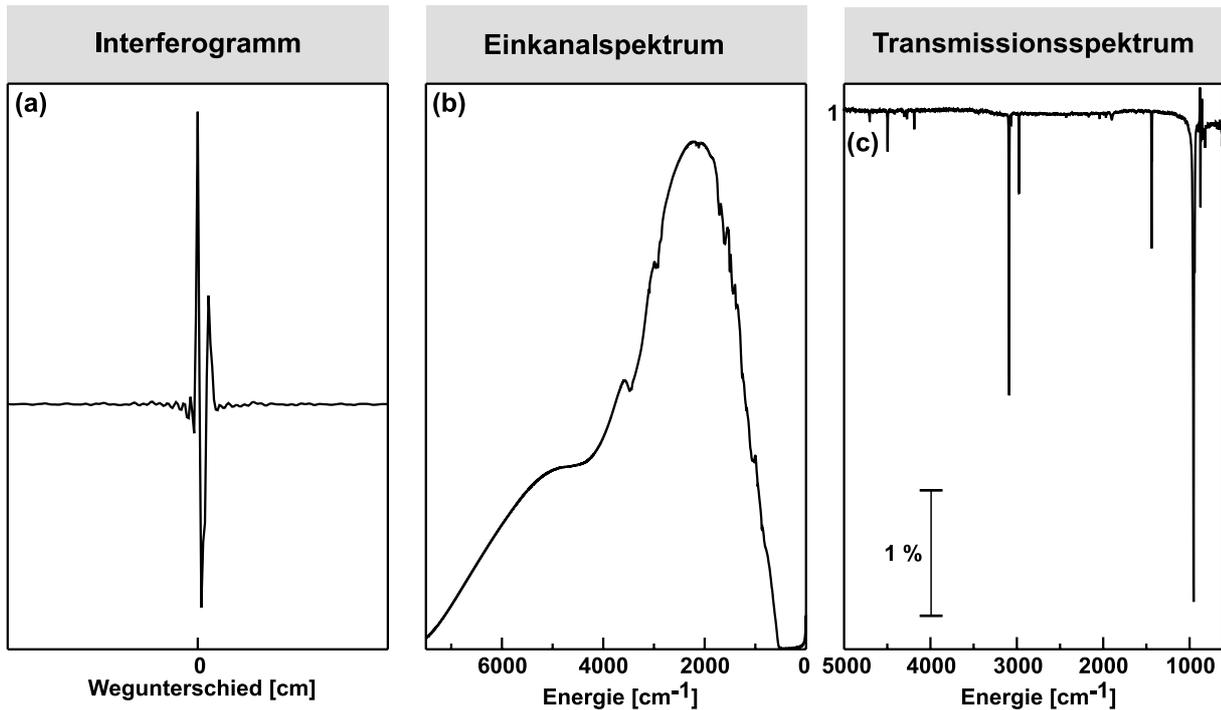


**Abbildung 2.1:** Aufbau eines Michelson-Interferometers.

Verschwindet die Wegdifferenz zwischen den beiden Armen, interferieren alle Wellenlängen konstruktiv. Durch Verschieben des einen Armes gilt diese Bedingung nicht mehr – es kommt zum typischen Interferenzbild wie in Abbildung 2.2 gezeigt. Im Prinzip sollte das Messsignal symmetrisch um den Mittelpunkt sein. Dies wird durch Phasenverschiebungen wegen elektronischer Anregungen und optischer Fehler im Spektrographen verhindert und während der Auswertung durch eine Phasenkorrektur berücksichtigt. Das gesuchte Spektrum  $S(\tilde{\nu})$  (mit  $\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$ ) aufgetragen über die Wellenlänge ergibt sich durch Fouriertransformation des Interferogramms  $I(x)$ , wobei  $x$  der Wegunterschied im Michelson-Interferometer ist:

$$S(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I(x) e^{-2\pi i \tilde{\nu} x} dx \quad (2.2)$$

Aus diesem Grund werden Infrarot-Spektren meist über die Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  [Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ] aufgetragen und nicht über die Wellenlänge  $\lambda$  (über  $E = h\nu$  entspricht dies einer Energie). Die Aufnahme eines diskreten Spektrums (an festen Spiegelpositionen) führt in Kombination mit der Anwendung einer schnellen Fourier-Transformation (*FFT Fast Fourier Transformation*) zu einer praktisch in Echtzeit ablaufenden Spektrenberechnung. Der zeitlimitierende Faktor ist in der Regel die Genauigkeit bei der Ortsbestimmung des verfahrbaren Spiegels. Das resultierende Spektrum wird Einkanalspektrum genannt, weil in ihm noch alle Informationen der Messapparatur (optische Elemente, Detektor) und vor allem der Lichtquelle enthalten sind. Es ist daher üblich, zunächst ein Leerkanalspektrum aufzunehmen, das alle Informationen des „leeren Probenraumes“ enthält. Durch die Division des Probenspektrums durch den Leerkanal erhält man ein Transmissionspektrum, das im Idealfall nur Informationen über die Probe beinhaltet. Deshalb ist vor allem auf die Stabilität der Messapparatur während der beiden Messungen zu achten, um die Abweichungen zum Beispiel durch veränderte Abstrahlung des Glühwendels zu minimieren. Die gesamte Vorgehensweise wird in Abbildung 2.2 verdeutlicht.



**Abbildung 2.2:** Verarbeitung des Messsignal zum Spektrum: (a) gemessenes Interferogramm; (b) Fouriertransformierte davon und (c) Differenzspektrum aus zwei Einkanalspektren mit typischen Transmissionsminima. Dies entspricht Absorptionsmaxima, weshalb in dieser Arbeit sowohl von Minima wie Maxima gesprochen wird.

Das Auflösungsvermögen  $\Delta\tilde{\nu}$  ist aufgrund der Fouriertransformation durch den maximalen Wegunterschied  $x_{max}$  der Interferometerarme gegeben:

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2x_{max}} \quad (2.3)$$

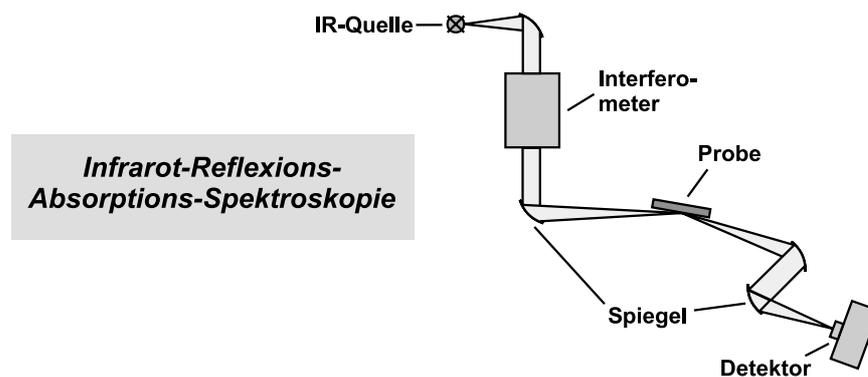
### Infrarotspektroskopie an Oberflächen

In der Nähe einer Oberfläche können die Absorptionseigenschaften eines Moleküls stark von der Wechselwirkung mit dieser abhängen [33, 34]: zum einen durch direkte Beeinflussung etwa durch die chemische Bindung, zum anderen aber auch dadurch, dass die Infrarotstrahlung selbst mit der Oberfläche wechselwirkt. Als prominentestes Beispiel ist hier die Metalloberfläche heraus zu heben, auch weil sie für diese Arbeit von großer Bedeutung ist.

Alle Parallelkomponenten der Dipole bezüglich der Oberfläche verschwinden durch induzierte dynamische Gegendipole im Metall. Daraus folgt die sogenannte Oberflächenauswahlregel für Metalle, die besagt, dass nur Schwingungen entlang der Normalkomponente  $Q_k$  bezüglich der Oberfläche beobachtbar sind  $(\partial\mu_{\perp}/\partial Q_k)_0 \neq 0$  (*metal surface selection rule MSSR*). Dabei ist die große Wellenlänge der infraroten Strahlung entscheidend dafür, dass auch dünne dielektrische Schichten wie in den später beschriebenen Experimenten keine Rolle spielen. Die Beeinflussung durch die Metalloberfläche geht aber noch

weiter: die elektromagnetische Strahlung kann im Allgemeinen in einen s- (senkrecht zur Einfallsebene) und in einen p-polarisierten (parallel) Teil zerlegt werden. Der Feldvektor des s-polarisierten Teils ist vor wie nach der Reflexion parallel zur Oberfläche orientiert, weshalb man hiermit keine beobachtbaren Schwingungen in Adsorbaten anregen kann. Es ist daher sinnvoll, mit p-polarisiertem Licht zu arbeiten. Dadurch erhöht sich die maximale Absorption der Banden um einen Faktor 2, zum anderen reduziert sich das relative Rauschen um den Faktor  $\sqrt{2}$ .

Zieht man jetzt zusätzlich die schon beschriebene Oberflächenauswahlregel in Betracht, kann ein Absorptionsquerschnitt für Moleküle an Oberflächen bei Einfall von p-polarisiertem Licht definiert werden. Es zeigt sich durch die Anwendung der Fresnel'schen Formeln für Transmission und Reflexion an Oberflächen, dass die Absorption nahe  $90^\circ$  maximal wird, das heißt bei streifender Einfallsgometrie. Der bei den Messungen in dieser Arbeit verwendete Aufbau ist in Abbildung 2.3 zu sehen.



**Abbildung 2.3:** Schematische Zeichnung des Strahlengangs im *IR*-Spektrometer bei streifendem Einfall p-polarisierten Lichtes.

In den vorliegenden Experimenten wurde ein System aus einem planaren Metallträger, der an der Oberfläche eine etwa  $5 \text{ \AA}$  dicke Oxidschicht besitzt, untersucht. Darauf befinden sich die Metallpartikel, die hauptsächlich die Adsorbate tragen. Wie schon gezeigt, führt die große Wellenlänge der Infrarotstrahlung dazu, dass das Verhalten im Wesentlichen durch die Metallunterlage bestimmt wird. Das bezieht sich auf die Auswahlregeln sowie auf die Erhöhung der Reflektivität durch das Metall. Es lassen sich Phononen des Aluminiumoxidfilms bei etwa  $870 \text{ cm}^{-1}$  [47] beobachten. Diese Phononen lassen sich als Fuchs-Kliwer-Phononen in dünnen dielektrischen Filmen deuten [48]. Im Prinzip sind es longitudinale Volumenschwingungen, die im Falle eines Dünnschichtsystems im Gegensatz zu Volumenkrystallen infrarotaktiv sein können [49, 50]. Durch das Auftreten dieser Phononen, deren Lage stark von der Dicke der Schicht und auch von der Adsorbatbedeckung abhängt [51], ist eine Messung von Molekülschwingungen unterhalb von  $870 \text{ cm}^{-1}$  schwierig.

## Einflüsse auf Lage und Intensität der Absorptionsmaxima

Die Adsorption von Molekülen führt in der Regel zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima gegenüber der Gasphase. Die wichtigsten Gründe speziell in Hinblick auf die Adsorption an Metallen sind:

- Die beschriebene Kopplung der Adsorbatschwingungen an das Metallsubstrat bewirkt in erster Linie, dass Schwingungen parallel zur Unterlage nicht beobachtbar sind. Da in dieser Arbeit Metallpartikel untersucht wurden, die sich auf einer metallgetragenen Oxidschicht befinden, sollte der Einfluss des Metallpartikels von der Metallunterlage getrennt werden. Durch die Dicke der Oxidschicht von etwa 5 Å macht sich diese in den folgenden Überlegungen nicht bemerkbar. Senkrecht zu den steilen Seitfacetten der Partikel orientierte Dipole werden durch die Metallunterlage weitgehend unsichtbar, wobei horizontale sichtbar sein sollten. Allerdings kann es natürlich auch zu einer Gegendipolbildung im Partikel selbst kommen. Dabei sollte aber beachtet werden, dass Metallpartikel ab einer Größe von etwa 2 nm [52] eine effektive Abschirmung herstellen können. Für die Experimente lässt sich also sagen, dass hauptsächlich Schwingungen auf der Deckfacette zu beobachten sind, die senkrecht zu dieser orientiert sind.
- Durch die Kopplung an die Unterlage verschieben sich die Schwingungsfrequenzen der veränderlichen Dipole aus drei Gründen:
  - Im rein mechanischen Bild wird ein Ende des Moleküls auf der Oberfläche festgehalten. Dadurch ändert sich die effektive Masse und somit die Schwingungsfrequenz. Natürlich kann auch die neu hinzu gekommene Substrat-Adsorbatschwingung infrarotaktiv sein, wenngleich sie im Falle der Pd-C-Schwingung unterhalb des im IR-Spektrometer messbaren Bereichs liegt.
  - Das Substrat kann durch die Adsorbate polarisiert werden, wodurch eine zusätzliche Wechselwirkung mit den Dipolen (und damit Verschiebung des Maximums) zustande kommt.
  - Erfolgt die Bindung des Adsorbats an die Oberfläche chemisch, so ändert sich die elektronische Struktur des Moleküls und damit auch die Eigenschaften des dynamischen Dipols. Es lassen sich aus der Lage der Absorptionsmaxima Rückschlüsse auf die Art und Stärke der Bindung treffen, insbesondere auch auf den Bindungsplatz. Im Allgemeinen führt bei Übergangsmetallen eine stärkere Bindung zum Beispiel durch eine höhere Koordination (Anzahl der Substrat-Molekülbindungen) zu kleineren Schwingungsfrequenzen des Moleküldipols. Auch die Koordination des Bindungsmetallatoms spielt eine Rolle.
- Die Umgebung des Adsorbatmoleküls hat ebenfalls Einfluss auf die Lage der Absorptionsmaxima. Hierbei sind zwei Effekte zu unterscheiden:

- Die dynamischen Dipole sowohl der adsorbierten Moleküle als auch der Bild-dipole können bei dichten Belegungen an der Oberfläche miteinander koppeln. Quantenmechanische Überlegungen zeigen, dass sich durch die Kopplung die Absorptionsmaxima zu höheren Frequenzen verschieben.
- Durch ein benachbartes Molekül wird die elektronische Struktur des angeregten Moleküls verändert. Zum Beispiel kann es zu einer Konkurrenz um die Metallelektronen kommen. Die Richtung der Verschiebung ist im Allgemeinen nicht vorhersagbar.

Eine Trennung dieser beiden Effekte kann durch Isotopenaustauschexperimente gelingen, weil der letztgenannte Effekt unabhängig von der Schwingungsfrequenz des Adsorbats ist.

- Die Intensität des Absorptionsmaximums kann ebenfalls von der Belegung der Adsorbatmoleküle abhängen. Der für die Intensität verantwortliche Streuquerschnitt  $\sigma$  vermindert sich durch Kopplung mit den Nachbarn, was zu einem nichtlinearen (das heißt langsameren) Anstieg der Intensität mit der Anzahl der Absorber führt. Insbesondere sei angemerkt, dass strenge Linearität nur für sehr geringe Bedeckungen gilt. Die Abschätzung der Bedeckung anhand der Intensität ist deshalb nur dort *ohne* Kalibrierung anhand bekannter Bedeckungen möglich.
- Eine Grundschiwingung kann mit einem Oberton einer anderen Schwingung koppeln, sofern sie ähnliche Frequenzen ( $\Delta\tilde{\nu} \lesssim 10 \text{ cm}^{-1}$ ) und die gleiche Symmetrie besitzen. Dieses Phänomen wird *Fermi-Resonanz* genannt. Dadurch wird Intensität von der niederfrequenten Schwingung auf die höherfrequente übertragen. Man spricht von „Intensitätsleihen“. Die Intensitätsverhältnisse ändern sich zwischen den Absorptionen zum Teil drastisch. Insbesondere werden oft irrtümlich Adsorptionsplätze – zum Beispiel bei hohen Belegungen – identifiziert, die aber nur durch eine Verschiebung der ursprünglichen Schwingung hin zu einem Oberton einer anderen Schwingung zustande kommen [33, 53].

## 2.1.2 Massenspektroskopie

### Statische Massenspektroskopie

Das sogenannte „statische Massenspektrometer“ nutzt die Kombination von quasistatischen elektrischen und magnetischen Feldern zur Massenseparation. Dazu werden die zu untersuchenden Moleküle zunächst ionisiert, um anschließend aufgrund der unterschiedlichen Beeinflussung je nach Impuls und kinetischer Energie in den Feldern eine andere Flugbahn im Analysatorbereich zu beschreiben. Mit Hilfe eines Analysatorspalts am Ende des Spektrometers können also durch mechanisches Verschieben alle Verhältnisse  $q/m$  ( $q$ : Ladung des Ions,  $m$ : Masse) durchfahren werden (bei anderen Konstruktionen wird das elektrische Feld kontinuierlich verändert). Prinzipieller Nachteil des statischen Massenspektrometers ist lediglich der große apparative Aufwand insbesondere bei der Messung

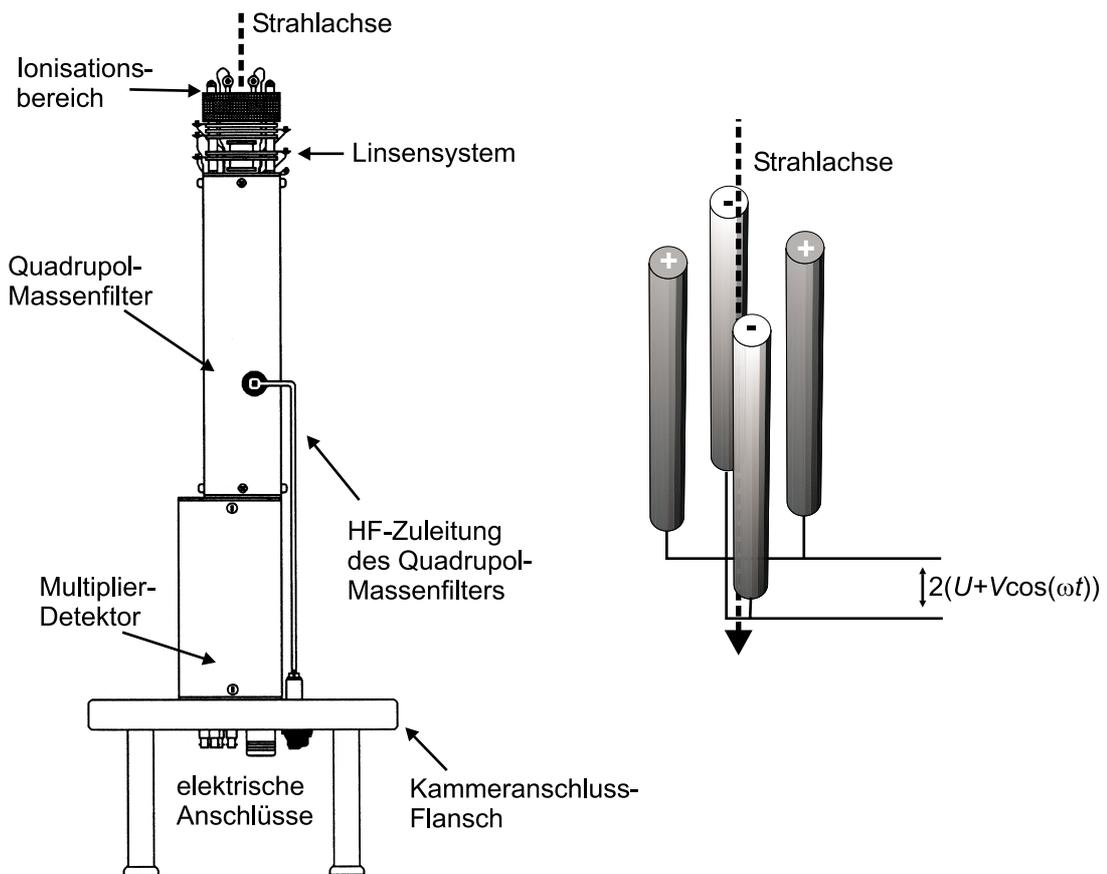
hoher Massen – das Auflösungsvermögen  $\Delta m/m$  und auch das Signal-Rausch-Verhältnis genügen durchaus heutigen Anforderungen.

### Dynamische Massenspektroskopie

Um kleinere Abmessungen zu erreichen, wurden schon früh für den Einsatz bei Weltraummissionen und bei komplexen Ultrahochvakuum-Apparaturen sogenannte „dynamische Massenspektrometer“ entwickelt. Hier sollen nur Quadrupolmassenfiltern beschrieben werden, die im Rahmen der gezeigten Experimente verwendet wurden. Die Entwicklung geht auf Paul und Steinwedel [54] zurück und benutzt zur Massenseparation kein Magnetfeld, sondern lediglich ein zeitlich periodisches elektrisches Quadrupolfeld, das durch vier lange zylindrische Elektroden von kreuzweise gleicher Polung gebildet wird (siehe Abbildung 2.4). Die Flugbahnen von Ionen der spezifischen Ladung  $q/m$  in diesem Feld berechnet sich durch die Lösung der *Mathieuschen Differentialgleichungen*. Dabei existiert bei gegebenem Feld immer nur eine Lösungsbahn, die stabil ist. Alle anderen Bahnen führen exponentiell aus dem Bereich der Elektroden heraus. Deshalb ist es für die Separation sehr wichtig, möglichst lange Elektroden zu verwenden. Eintrittsort und Anfangsgeschwindigkeit spielen hingegen weitgehend keine Rolle bei der Analyse der spezifischen Ladung. Zur Messung verschiedener spezifischer Ladungen wird in der Regel die Frequenz des elektrischen Feldes konstant gehalten und die Feldstärke geändert. Abbildung 2.4 zeigt eines der beiden verwendeten Massenspektrometer (für Details siehe Kapitel 3.2). Die Detektion der separierten Ionen geschieht in der Regel mit einem Elektronenvervielfacher – speziell hier mit dem so genannten *Channeltron*.

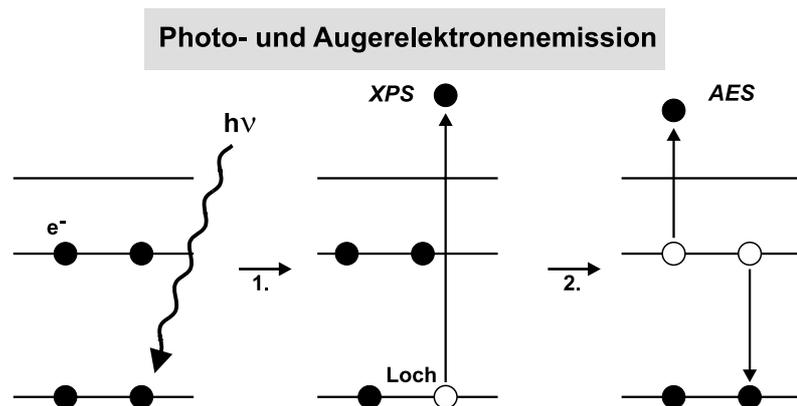
### 2.1.3 XPS und AES

Trifft elektromagnetische Strahlung ausreichender Energie auf Materie, kann es zu einem Photoionisationsprozess kommen – Elektronen werden durch die Wechselwirkung mit den Photonen aus den betroffenen Atomen entfernt. Je nachdem, ob Valenzelektronen mit einer Gasentladungslampe oder Elektronen aus tieferen Schalen mit einer Röntgenröhre beziehungsweise Synchrotronstrahlung entfernt werden, spricht man von Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (*UPS*) oder Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (*XPS*). Neben dem beschriebenen direkten Ionisationsprozess zeigt Abbildung 2.5 einen weiteren Prozess für die Emission von Elektronen, der bei dem Auffüllen des entstehenden Lochs möglich ist. [55, 56]. Dabei können schwächer gebundene Elektronen emittiert werden – man spricht vom *Augerprozess* oder allgemein von der Auger Elektronenspektroskopie (*AES*). Speziell *AES* kann auch mit hochenergetischen Elektronen statt Photonen durchgeführt werden, auch wenn die dabei induzierten Schäden in der Probe deutlich größer werden. Vorteil ist die apparative Kombination mit einer *LEED*-Optik. Mit einem Instrument können damit Informationen über die Kristallstruktur im reziproken Raum mit der chemischen Analyse der Probe verbunden werden. Das kombinierte Gerät wird sehr häufig zur vereinfachten Charakterisierung verwendet, um den apparativen Aufwand gering zu



**Abbildung 2.4:** Schematische Zeichnung des stationären Massenspektrometers Extrel. Auf der rechten Seite ist ein Quadrupolmassenfilter dargestellt.

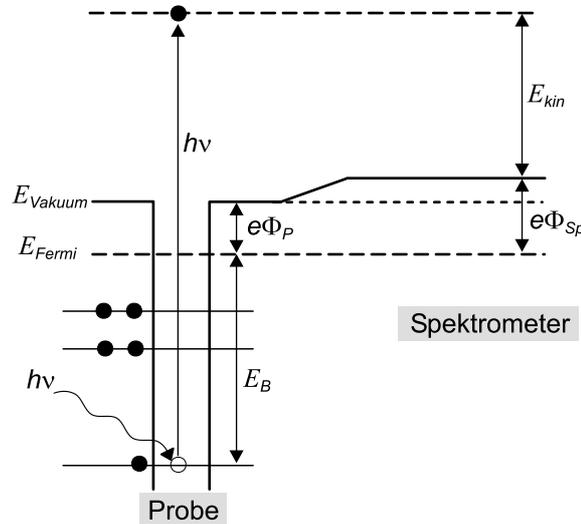
halten.



**Abbildung 2.5:** Darstellung der Emissionsprozesse von Photoelektronen bei XPS und AES.

Die hier gezeigten XPS-Messungen wurden mit einer Röntgenröhre durchgeführt, die monochromatisiertes Licht liefert, dafür aber bei weitem nicht an die Intensität moderner Synchrotronstrahlungsquellen heran reicht und außerdem über lediglich zwei verschiedene

Photonenenergien verfügt (Mg  $K\alpha$ - und Al  $K\alpha$ -Linie). Die emittierten Elektronen werden mit Hilfe eines hemisphärischen Analysators energieselektiert gemessen.



**Abbildung 2.6:** Energetische Darstellung des Emissionsprozesses. Einstrahlung von Röntgenstrahlung der Energie  $h\nu$  führt zur Emission von Elektronen der Bindungsenergie  $E_B$ . Gemessen wird aber die kinetische Energie  $E_{kin}$ , die unter anderem durch die Austrittsarbeit des Spektrometers  $e\Phi_{Sp}$  modifiziert ist.

Das vereinfachte Energieniveauschema des Emissionsprozesses zeigt Abbildung 2.6. Die gemessene kinetische Energie  $E_{kin}$  der Elektronen ist nicht nur durch die Bindungsenergie  $E_B$  im Atom und die Energie der eingestrahelten Photonen  $h\nu$  gegeben, sondern wird auch durch die Austrittsarbeit des Spektrometers  $e\Phi_{Sp}$  modifiziert:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - e\Phi_{Sp} \quad (2.4)$$

Im Allgemeinen ist  $\Phi_{Sp}$  bekannt oder kann anhand tabellierter, sich im experimentellen Rahmen nicht verschiebender scharfer Absorptionsmaxima (zum Beispiel Al 2p) oder der Fermikante festgelegt werden. Dadurch vereinfacht sich die Messung erheblich.

Zu beachten ist allerdings, dass die Bindungsenergie des austretenden Elektrons  $E_B$  nicht einfach die Lage des Rumpfniveaus ist, sondern die Differenz zwischen den Gesamtenergie  $E_i^N$  vor und  $E_f^{N-1}$  nach der Ionisation:

$$E_B = E_f^{N-1} - E_i^N \quad (2.5)$$

$N$  steht hier für die Anzahl der Elektronen. Besonders sensitiv reagiert die Bindungsenergie auf die lokale Ladungsverteilung am Ort des emittierenden Atoms. Diese Abhängigkeit macht man sich zunutze, um mit Hilfe von *XPS* chemische und geometrische Modifikationen zu messen. Im Übrigen gelten die obigen Überlegungen weitgehend auch für *AES*.

Es ist zu berücksichtigen, dass sich das System nach der Ionisation zeitweilig nicht mehr im Grundzustand befinden muss, sondern auch angeregte Zustände besetzt sein

können. Dadurch sieht man im Spektrum häufig noch sogenannte „shake-up-Linien“, die durch die erhöhte kinetische Energie der Elektronen nach der gleichzeitigen Abregung der Zustände bewirkt wird (damit wird eine verringerte Bindungsenergie „gemessen“). Auch die Photonen der Röntgenröhre können zusätzliche Linien aufgrund dieses Phänomens besitzen [57]. So existiert zwischen 4 und 7 eV neben dem Mg K $\alpha$ -Hauptmaximum Linien mit einer Intensität von etwa 8% der Gesamtintensität [58]. Ein weiterer Effekt betrifft die Reaktion des Systems unmittelbar nach der Emission. Das entstehende Loch wird von den übrig gebliebenen Elektronen abgeschirmt – das System relaxiert. Die Gesamtenergie des Endzustandes wird dadurch abgesenkt und die beobachtbaren Linien verschieben sich. Dazu kann das emittierte Elektron in Metallen Plasmonen anregen, die in charakteristischen Abständen neben dem Hauptmaximum zu Nebenmaxima führen („Plasmonen-Verlustlinien“).

### Einflüsse auf die Lage der Absorptionsmaxima

Abhängig von der chemischen Umgebung ändern sich die Energien der Atomorbitale. Dies wird als *chemische Verschiebung* bezeichnet und ist ein Beitrag des Anfangszustandes. Davon zu unterscheiden sind sogenannte Endzustandsbeiträge wie etwa durch die schon erwähnte Relaxation der Restelektronen. Zur Trennung werden üblicherweise verschiedene Auger- und Rumpfelektronen gemessen, da deren Abhängigkeit vom Anfangs- und Endzustand im Allgemeinen unterschiedlich ist [59, 60].

Ein spezielles Beispiel für eine chemische Verschiebung ist die Modifikation der Bindungsenergie an Oberflächen (*surface core level shift*). Die Atome dort haben meist eine geringere Koordination als Volumenatome [37]. Die Richtung der Energieverschiebung lässt sich nicht allgemein vorhersagen, sondern muss anhand der Lage und der Breite der beteiligten Bänder ermittelt werden. So verschieben sich die Niveaus bei schweren Übergangsmetallen zu tieferen Energien, bei leichten zu höheren [61]. Erklärt wird dies durch ein schmaleres d-Band der Oberflächenmetallatome aufgrund der geringeren Koordination. Um Ladungsneutralität zu gewährleisten, muss sich die Lage des Bandes verschieben. Die Abweichung kann bis zu ein eV betragen. Bei Verbindungen verschiedener Atome kann die Verschiebung relativ zum reinen Element noch wesentlich größer werden (zum Beispiel Al2p metallisch – oxidisch:  $\Delta E_B \approx 2 \text{ eV}$ ).

Auch die endliche Anzahl von Umgebungsatomen wie zum Beispiel in den behandelten Metallpartikeln hat einen Einfluss auf die Lage der Banden. Es werden im Allgemeinen steigende Bindungsenergien mit abnehmender Partikelgröße beobachtet [62, 63]. Dies kann sowohl auf den Anfangs- wie auf den Endzustand zurück geführt werden:

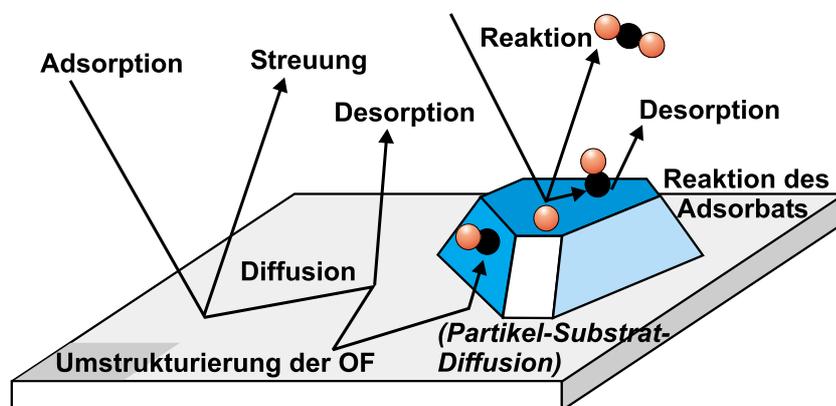
- Für den Anfangszustand können folgende Parameter bei kleinen Partikeln veränderlich sein: (a) das Verhältnis zwischen Oberflächen- und Volumenatomen, (b) die elektronische Struktur des Metalls durch die geringe Anzahl der beteiligten Atome, (c) das Substrat beeinflusst den Metallpartikel, insbesondere dessen elektronische Struktur und (d) die schon erwähnte Bandveränderung an der Oberfläche tritt auf,

die durch die unterschiedliche Koordination der Atome auch größenabhängig sein kann.

- Der Endzustand kann hauptsächlich bei sehr kleinen Partikeln aus Metallatomen dadurch beeinflusst werden, dass es zu einem Metall-Isolator-Übergang kommt. Auf der Zeitskala der Emission ( $\sim 10^{-17}$  s) bildet sich deshalb eine sich nicht sofort neutralisierende Gegenladung im Partikel. Die Coulomb-Wechselwirkung bremst dabei das emittierte Elektron. Dieser Effekt kann prinzipiell auch in der Oxidschicht vorkommen. Allerdings zeigt sich experimentell, dass es im hier behandelten System keine makroskopischen Aufladung des Oxids gibt. Die bereits beschriebene Coulomb-Wechselwirkung aufgrund der Umordnung der Atomhülle ist meist wichtiger. Endzustandeffekte werden im weiteren nicht berücksichtigt.

## 2.2 Verhalten von Adsorbaten an einer Oberfläche

Die heterogene Katalyse ist eine katalytische Reaktion unter Beteiligung sowohl einer festen wie einer gasförmigen Phase. Deshalb muss bei Experimenten zur heterogenen Katalyse das gesamte Spektrum der Wechselwirkungen zwischen Gasen und Oberflächen betrachtet werden. Abbildung 2.7 zeigt dies für das Beispiel des verwendeten getragenen Metallpartikelsystems.



**Abbildung 2.7:** Darstellung der verschiedenen Prozesse, die auf einem getragenen Partikelsystem beim Zusammenspiel zwischen Gasphase und Oberfläche eine Rolle spielen können.

In den folgenden Abschnitten werden die verschiedenen Prozesse unter Berücksichtigung der für die Arbeit relevanten Gase Methanol, Kohlenmonoxid und Sauerstoff näher erläutert. Dabei sollen Streuprozesse während der Besprechung der Adsorption behandelt werden. Rekonstruktionen der Oberfläche aufgrund der Adsorption von Gasen wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt, obwohl sie bei den gezeigten Experimenten nicht beobachtet wurde. Zunächst sollen die verschiedenen Prozesse grundsätzlich voneinander getrennt werden; das Verhalten der verwendeten Gase wird anschließend in Kapitel 2.2.5 erläutert.

### 2.2.1 Adsorption und Desorption

Trifft ein Molekül aus der Gasphase auf eine feste Oberfläche, können bis zu einer vollständigen chemischen Bindung verschiedene Prozesse und Reaktionswege ablaufen:

#### Streuung

Auftreffende Teilchen können einerseits direkt elastisch, das heißt ohne Energieverlust und unter Wahrung der elastischen Streubedingungen, oder inelastisch gestreut werden. Bei letzterem wird Impuls und Energie auf das Substrat übertragen beziehungsweise von diesem aufgenommen. Im Allgemeinen führt die inelastische Streuung zu einer Erwärmung der Probe. Dieser Effekt ist bei den hier verwendeten Flüssigkeiten zu vernachlässigen. Allerdings führen hohe Teilchengeschwindigkeiten häufig zu einer geringeren Haftwahrscheinlichkeit [29, 64].

#### Trapping

Wenn das eintreffende Teilchen eine der Probe vergleichbare Temperatur (kinetische Energie) hat, kann es zum sogenannten *Trapping* kommen, das heißt zu einem Einfangen des Gasmoleküls ohne chemische Bindung an der Probe. Der Zustand wird mit einer physikalischen oder van-der-Waals-Bindung erklärt. Es ist zu bemerken, dass die kinetische Energie des Teilchens in der Nähe der Oberfläche durch die Wechselwirkung mit der Probe beeinflusst wird. Dieser Effekt ist besonders dann von Relevanz, wenn schnelle Teilchen auf die Oberfläche treffen, da diese zum Einfangen abgebremst werden müssen. Wichtige Parameter für die Einfangwahrscheinlichkeit sind daneben vor allem der Einfallswinkel, die Masse, Form und Anregung des Moleküls.

#### Adsorption

Adsorption geschieht in der Regel aus einem getrappten Zustand. Der Zustand bildet ein Reservoir an Teilchen, aus dem heraus eine chemische Bindung an die Oberfläche zustande kommen kann. Da dieser sogenannte *precursor-Zustand* weitgehend unabhängig vom Substrat ist, kann durch ihn auch eine Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Bindungsplätzen stattfinden (siehe Diffusion). Außerdem sorgt er für einen Angleich der Teilchen- an die Probenoberfläche sowie eine erhöhte Verweildauer der Teilchen. Dadurch steigt die Haftwahrscheinlichkeit deutlich. Neben dem Einfangverhalten spielt auch die Energetik eine Rolle, das heißt die Stärke der chemischen Bindung und die Form des Potentials bei Annäherung an die Oberfläche. Dabei sind die bereits vorhandenen Adsorbate besonders zu berücksichtigen. Aus experimentellen Gründen wird in der Regel auf eine Beschreibung der Energetik verzichtet. Man benutzt zur Formulierung der Adsorptionskinetik die phänomenologische Größe des Haftkoeffizienten  $S(\theta)$ , der den Anteil der haftenden Moleküle  $dN_x^{ad}$  der Spezies  $x$  relativ zu den auftreffenden Molekülen  $dN_x$

beschreibt.

$$S(\theta) = \frac{dN_x^{ad}}{dN_x} = S_0 f(\theta) \quad (2.6)$$

$S_0$  ist der Anfangskoeffizient, das heißt der Koeffizient bei zunächst leerer Oberfläche.  $f(\theta)$  ist eine Funktion, die die Abhängigkeit vom Grad der Bedeckung  $\theta$  beschreibt. Die mikroskopische Deutung für diese Größe ist die Anzahl der bei der Adsorption benötigten freien Plätze und die Abhängigkeit von schon auf der Oberfläche vorhandenen Bedeckungen. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die verwendeten Größen nur phänomenologischer Natur sind und keine direkte physikalische Bedeutung haben. Für die praktische Berechnung und Ermittlung von momentanen Bedeckungen auf der Oberfläche ist diese allerdings sehr nützlich.

## Desorption

Die Kinetik der Desorption kann durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden, der die notwendige Aktivierung des adsorbierten Moleküls beschreibt und direkt die Anzahl der desorbierenden Moleküle  $dN_x$  liefert:

$$\frac{dN_x}{dt} = (N_x)^n \nu_x^{des} \exp\left(\frac{-E_x^{des}}{k_B T}\right) \quad (2.7)$$

Die Aktivierungsenergie  $E_x^{des}$  und die Versuchsfrequenz  $\nu_x^{des}$ , die neben der Desorptionsordnung  $n$  von der Bedeckung  $N_x$  abhängen kann, ergeben damit relativ einfach die Anzahl der desorbierenden Teilchen. Allerdings können in komplizierteren Ansätzen auch Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten, Inselbildung, Rekombination und Ähnliches berücksichtigt werden, was teilweise über die Ordnung  $n$  der Desorption in die Formel eingebaut worden ist. Gemessen wird das Verhalten typischerweise mittels Thermodesorptionsspektroskopie (*TDS*), wodurch man anhand der Desorptionstemperatur und des Verhaltens bei langsamer Erhöhung der Proben temperatur Rückschlüsse auf die physikalischen Prozesse bei der Desorption ziehen kann [65–67].

### 2.2.2 Diffusion

Auch hier ist zwischen verschiedenen Prozessen zu unterscheiden, die zwar prinzipiell gleichen Gesetzen gehorchen, aber aus praktischen Erwägungen voneinander getrennt werden sollten. Es sind Diffusion zwischen gleichartigen Bindungsplätzen, zwischen zwei unterschiedlichen und in das Volumen zu nennen.

#### Diffusion zwischen energetisch gleichen Bindungsplätzen

Die Beschreibung der Diffusion zwischen Bindungsplätzen mit gleicher Adsorptionsenergie ist sehr einfach durch einen Aktivierungsenergieansatz mit lediglich einer Potenzialbarriere möglich:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{RT}\right) \quad (2.8)$$

$D_0$  ist ein Vorfaktor, der stark vom betrachteten System abhängen kann,  $E_{diff}$  die Aktivierungsenergie und  $R$  die allgemeine Gaskonstante. Die mittlere Diffusionstrecke  $\bar{x}$  nach der Zeit  $t$  ergibt sich damit zu:

$$\bar{x} = \sqrt{Dt} \quad (2.9)$$

Diese Gleichung ist besonders dann von Relevanz, wenn abgeschätzt werden soll, ob ein eingefangenes Molekül während der Residenzzeit (Zeit, während der es nicht desorbiert) einen festen Bindungsplatz erreichen kann.

### Diffusion zwischen energetisch unterschiedlichen Bindungsplätzen

Anhand der verwendeten Proben lässt sich dieser Prozess gut verdeutlichen. CO adsorbiert bei Temperaturen oberhalb etwa 70 K nicht auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche, dagegen auf Pd bis etwa 500 K. Ein auf die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche auftreffendes Molekül kann aber dort getrappt werden und von dort bis zu einem Pd-Atom diffundieren, sofern die Residenzzeit im eingefangenen Zustand lang genug ist. Die Bindungsenergien sind im Allgemeinen so gering, dass die Diffusion bei den experimentellen Bedingungen von Substrat zu Pd sehr schnell ist. Dieser Effekt führt zu einem zusätzlichen Fluss an Adsorbaten im Vergleich zu einer Einkristall-Metalloberfläche bei gleichen Umgebungsgasdruckverhältnissen.

Natürlich kann es auch „normale“ Diffusion adsorbierter Moleküle zwischen verschiedenen Oberflächenbindungsplätzen *einer* Unterlage geben. Die Beschreibung dieses Effektes ist ähnlich dem der Diffusion zwischen gleichen Plätzen, modifiziert lediglich durch zusätzliche Barrieren. Im Rahmen dieser Besprechung soll es genügen, auf die unterschiedliche Diffusion zwischen adsorbierten Spezies und getrappten hinzuweisen.

### Volumendiffusion

Prinzipiell ist auch die Diffusion der Adsorbate in das Volumen des Substrats möglich. Mathematisch lässt sich das äquivalent zu der Diffusion zwischen unterschiedlichen Bindungsplätzen formulieren. Dieser Prozess hängt sehr stark von den beteiligten Substanzen ab, weil die Diffusion in das Volumen im Allgemeinen eine große Umordnung der Kristallstrukturen fordert. Deshalb wird dieser Mechanismus hauptsächlich bei kleinen Atomen beobachtet (zum Beispiel Wasserstoffeinlagerung in Metallen).

## 2.2.3 Reaktive Prozesse

Dieser Abschnitt soll sowohl die Umwandlung einer adsorbierten Spezies beinhalten wie auch die Reaktion von zwei Adsorbaten zu einer neuen Molekül.

### Zerfall von Adsorbaten

Wie alle der vorher beschriebenen Prozesse benötigt der Zerfall der Adsorbate eine Aktivierungsenergie. Der wesentliche Unterschied ist lediglich, dass je nach Anzahl der Zerfallsprodukte eine höhere Zahl von Oberflächenplätzen benötigt wird als das Adsorbat vorher

besetzt hat. Dadurch kann speziell bei hohen Belegungen der Oberfläche die Zersetzung von Molekülen stark unterdrückt sein, auch wenn sie energetisch möglich wäre.

### Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus

Der sogenannte Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus (*LH*) [68] beschreibt eine Reaktion von zwei *Adsorbaten*, die aufgrund der Bindung mit dem Substrat geänderte Reaktionsbedingungen haben (zum Beispiel niedrigere Potenzialbarrieren). Im Falle der CO-Oxidation sorgt der Katalysator für die dissoziative Adsorption von molekularem Sauerstoff. Dies ermöglicht die anschließende Reaktion zu einer bei den betrachteten Reaktionsbedingungen sehr schnell desorbierenden Spezies ( $\text{CO}_2$ ). Es verbleiben nach der Reaktion zwei freie Oberflächenplätze. Die *LH*-Reaktion lässt sich vereinfacht wie folgt schreiben:  $A_{ad} + B_{ad} \rightarrow AB_{gas}$ . Die Aktivierung der Reaktion kann wie üblich mit einem Arrhenius-Ansatz mathematisch formuliert werden:

$$\frac{dN_{AB}}{dt} = \nu_{rea} \exp\left(-\frac{\Delta E_{rea}}{k_B T}\right) N_A N_B \quad (2.10)$$

Die Reaktionskonstante hängt dabei von der momentanen Bedeckung der Reaktanden  $N_A$  und  $N_B$  ab. Details über die experimentell wichtige CO-Oxidation und Methanol-Zersetzung finden sich in Kapitel 2.2.5.

### 2.2.4 Oberflächenrekonstruktionen

Unter hohen Gasdrücken kann es bei einigen Substrat-Adsorbatsystemen zu Oberflächenumstrukturierungen kommen [69–72]. Speziell sei die CO-Oxidation auf Pt(100)-Oberflächen genannt. Grund ist die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat, die zu einer energetischen Bevorzugung einer anderen Oberflächenstruktur führt. Die Umordnung der Oberfläche kann zu anderen Bindungsplätzen und vor allem zu einer anderen Reaktionskinetik führen. Dadurch können zum Teil Oszillationen der katalytischen Aktivität beobachtet werden [73, 74]. Da dieses Phänomen bei den hier untersuchten Pd-Partikeln nicht beobachtet wurde, soll der Effekt lediglich erwähnt werden.

### 2.2.5 Spezielle Adsorbate

Die für die Arbeit wichtigsten Adsorbate auf Palladium und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Methanol. Darüber hinaus existieren Zwischenprodukte wie Methoxygruppen und Verunreinigungen wie Wasser. Die Reaktionskinetiken sollen kurz anhand der relevanten Prozesse besprochen werden.

#### Sauerstoff

Sauerstoff kann prinzipiell sowohl an die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche als auch an Palladium binden. Die Bindung an die Pd-Partikel ist dabei – mit geringen Abweichungen hauptsächlich

an den Ecken und Kanten – wie die an die Pd(111)-Einkristalloberfläche [75]. Da die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche aber bereits sauerstoffterminiert ist und bei – im Vergleich zu den experimentellen – höheren Temperaturen oxidiert wurde, ist eine Bedeckungserhöhung durch einer chemische Bindung zu vernachlässigen. Dagegen ist Trapping oder eine physikalische Bindung möglich (siehe Kapitel 2.2.1). Bei der Adsorption von Sauerstoff an Pd(111) sind drei verschiedene Temperaturbereiche zu unterscheiden:

- Bei Temperaturen bis etwa 120 K adsorbiert O<sub>2</sub> auf Pd(111) molekular und dissoziativ [76].
- Oberhalb dieser Schwelle dissoziieren alle O<sub>2</sub>-Moleküle [76]. Es werden also zwei benachbarte Oberflächenplätze für die Adsorption benötigt. Aus diesem Grund existieren auch bei reiner Sauerstoffatmosphäre weiterhin freie Oberflächenplätze, die für die Adsorption anderer Gase zur Verfügung stehen. Die Sättigungsbedeckung von Sauerstoff liegt bei  $\theta_{\text{O}}^{\text{max}} = 0,25$  [77]. Die Bedeckung  $\theta$  ist die Größe, die das Verhältnis zwischen Adsorbatmolekülen und Oberflächenatomen angibt:

$$\theta_{\text{Adsorbat}} = \frac{N_{\text{Adsorbat}}}{N_{\text{OAtom}}} \quad (2.11)$$

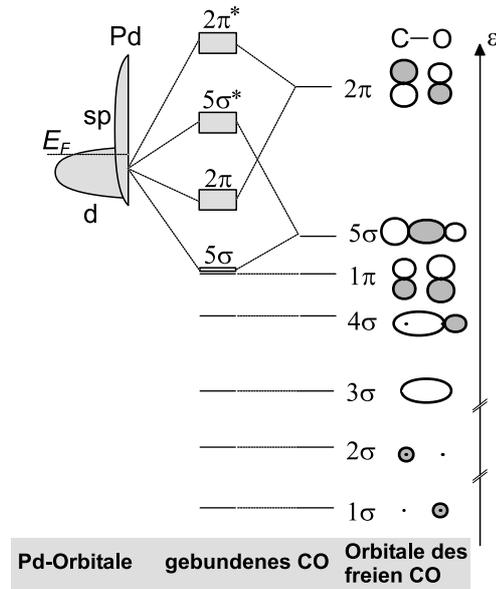
Die genaue Koordination des O-Atoms ist bisher ungeklärt [76], theoretische Arbeiten gehen aber von Adsorption in Muldenplätzen aus (fcc) [78].

- Oberhalb von 300 K steigt die haftende Menge Sauerstoff. Dies kann mit einer Aufnahme des Sauerstoffs in den NiAl-Kristall erklärt werden (das heißt eine zusätzliche Oxidation des Kristalls). Allerdings sei angemerkt, dass es widersprüchliche Annahmen über den Reaktionsweg gibt: Einerseits wird die Aufnahme in das Volumen des Palladiums [79,80], andererseits wird bei getragenen Partikeln aber auch eine weitere Oxidation der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche [81,82] diskutiert – siehe dazu auch Kapitel 4.3.

Sauerstoff desorbiert erst bei etwa 750 K von Pd(111) [69,80]. Die Metallpartikel bleiben aber bis zu dieser Temperatur nicht stabil auf der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche. Deshalb wurden keine Experimente bei diesen Temperaturen durchgeführt. Eine nähere Besprechung der Desorption unterbleibt aus diesem Grund. Diffusion spielt jedoch eventuell eine Rolle. Zwar wird die Diffusion von Sauerstoff im Allgemeinen als langsam gegen der von CO angesehen [83], trotzdem zeigen Experimente bei hohen Temperaturen ( $\sim 450$  K), dass sie noch „schnell“ gegen die Reaktion ist und daher nicht vernachlässigbar ist [84]. Exakte Aussagen über Potenzialbarrieren und Sprungraten lassen sich aber noch nicht finden.

## Kohlenmonoxid CO

Der Prozess der Adsorption von CO ist weit besser beschrieben. Die Ursache hierfür ist die sehr gute Zugänglichkeit mittels Infrarotspektroskopie, die Aufschluss insbesondere über die Bindungsgeometrien und -plätze liefert. Die Bindung an Übergangsmetalle wie Palladium wird durch das *Blyholder-Modell* erklärt [85]. Abbildung 2.8 zeigt die Art der chemischen Bindung anhand eines Energieniveauschemas.



**Abbildung 2.8:** Energieniveauschema von chemisorbiertem CO an einem Übergangsmetall

Die  $5\sigma$ - und  $2\pi$ -Orbitale des CO spalten durch die Wechselwirkung mit dem nah benachbarten metallischen d-Band auf. Zusätzliche Beiträge kommen durch die s- und p-Bänder des Metalls hinzu. Dabei werden je zwei bindende und antibindende Niveaus ausgebildet. Ein Teil davon befindet sich über dem Fermi-niveau, was zu einer teilweisen Entleerung des  $5\sigma$ -Niveaus (*donation*) und einer Rückgabe (*back-donation*) in das antibindende leere  $2\pi$ -Niveau führt. Die Lage des metallischen d-Bandes kann somit die Bindungsstärke auf den verschiedenen Übergangsmetallen erklären. CO adsorbiert in senkrechter Geometrie, dabei erfolgt die Bindung über den Kohlenstoff. Es hängt vom jeweiligen Metall und dem Grad der Bedeckung ab, ob CO über ein (*terminal, on-top*), zwei (*brückengebunden, bridge*) oder drei (*muldengebunden, hollow*) Metallatome gebunden ist. Die verschiedenen Bindungsplätze lassen sich im Infrarotspektrum voneinander unterscheiden. Im Allgemeinen verringert sich die CO-Schwingungsfrequenz mit zunehmender Koordination [33, 86]. Die Stärke der Verschiebung variiert, in seltenen Ausnahmen ist sogar die umgekehrte Richtung beobachtet worden. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen relativen Größe folgender Effekte (vergleiche Kapitel 2.1.1):

- Die Schwingungsfrequenz wird durch die mechanische Kopplung an das starre Substrat erhöht.
- Durch den Ladungsübertrag in das antibindende  $2\pi$ -Orbital wird die Bindung geschwächt. Damit verringert sich die Frequenz, genauso wie
- durch induzierte Polarisierungseffekte im Substrat.

Die Desorption von CO hängt nicht zuletzt vom Bindungsplatz und der Struktur der Oberfläche (das heißt des Partikels) ab. Umfangreiche *TDS*-Messungen zeigen verschiedene Desorptionstemperaturen zwischen 200 – 500 K (wichtigstes Maximum bei 480 K),

die den unterschiedlichen Bindungsplätzen beziehungsweise Defekten zugeordnet werden können [81]. Dabei ist zu beachten, dass die Sättigungsbedeckung bis etwa 370 K bei  $\theta_{\text{CO}}^{\text{max}} = 0,5$  liegt [29], also doppelt so hoch ist wie die von Sauerstoff. Deshalb adsorbiert auf einer mit CO gesättigten Oberfläche praktisch kein Sauerstoff mehr (*Vergiftung*). Dies wird durch Verdrängungseffekte noch erhöht.

Dichtefunktionalrechnungen für getragene Pd-Partikel zeigen, dass Muldenplätze unabhängig von der Partikelgröße bevorzugt werden. Allerdings kann es an den Ecken und Kanten der Partikel spezielle Bindungsplätze geben, an denen die Bindungsstärke erhöht ist. Dadurch sollten gerade bei niedrigen Umgebungsdrücken die Kantenplätze zuerst bevölkert werden und wie Defektplätze auf Einkristallen wirken [87–89].

### Methanol CH<sub>3</sub>OH

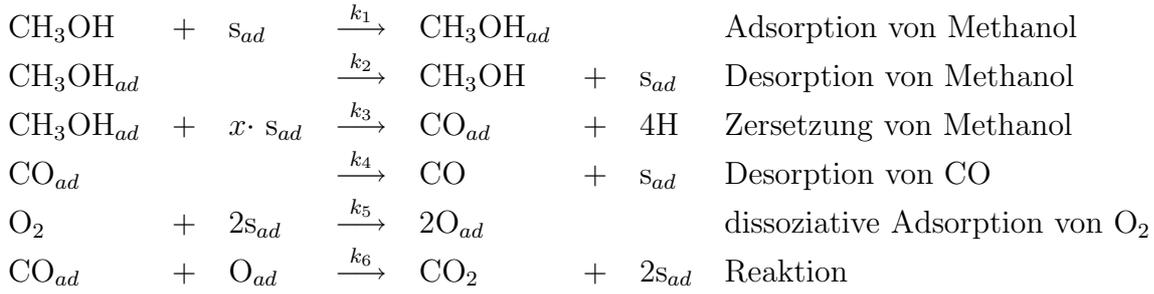
Methanol (CH<sub>3</sub>OH) und Methoxy (CH<sub>3</sub>O) binden sowohl an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als auch an Palladium. Da aber beide Moleküle oberhalb von 200 K (abhängig von der Bedeckung) sehr rasch desorbieren beziehungsweise dissoziieren [90], sind die Konzentrationen unter Reaktionsbedingungen (das heißt  $T \approx 450\text{K}$ ,  $p \approx 10^{-6}\text{mbar}$ ) vernachlässigbar und insbesondere nicht infrarotspektroskopisch messbar. Unterhalb der Schwelltemperatur lässt sich allerdings sowohl chemisch gebundenes CH<sub>3</sub>OH als auch physikalisch gebundenes in Vielfachlagen nachweisen ( $T \leq 150\text{K}$ ). Allgemein wird angenommen, dass Methanol durch Abgabe des freien Elektronenpaares des O an Pd bindet [91–93]. Die Bindungsenergie ist dabei schwach, was sowohl experimentell [94] wie theoretisch [95, 96] (0,37 – 0,5 eV) ermittelt wurde. Die theoretischen Berechnungen sagen ein terminal gebundenes Molekül voraus, wobei die Methoxygruppe in einen Muldenplatz wechselt. Da Methanol bei geringen Temperaturen dissoziiert, spielt die Bindungsgeometrie bei den reaktiven Experimenten dieser Arbeit weitgehend keine Rolle.

Die Desorption von Methanol wird systematisch in dieser Arbeit besprochen. Diffusion wird wegen der geringen Desorptionstemperatur und den kleinen Bedeckungen bei den experimentellen Bedingungen als sehr schnell angesehen. Untersuchungen sind dazu nicht erfolgt.

### Reaktionen

Die **CO-Oxidation** stellt die wichtigste und bestuntersuchte Reaktion in der Heterogenkatalyseforschung dar (zum Beispiel [29, 97]). Sie folgt dem schon beschriebenen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH). Um das System gleich auf den zu besprechenden Prozess der **Methanol-Oxidation** zu erweitern, werden die relevanten Schritte eingefügt:

Die freien Oberflächenplätze  $s_{ad}$  werden dabei mit einbezogen. Die  $k_i$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse (beschrieben durch einen Arrhenius-Ansatz), wobei der CO<sub>2</sub>-Desorptionsschritt weggelassen wird, weil er wesentlich schneller als die anderen ist. Die Zersetzung von Methanol zu CO wird als ein Schritt betrachtet, auch wenn er



**Tabelle 2.1:** Reaktionsgleichungen

über Zwischenschritte erfolgt. Diese sind aber sehr schnell. Außerdem wird in diesem einfachen Schema die Möglichkeit des Aufbrechens der C–O-Bindung nicht berücksichtigt. Für kinetische Simulationen (*mean-field-Simulationen*), werden die obigen Gleichungen in gekoppelte Differentialgleichungen übersetzt, die die zeitliche Entwicklung der Bedeckungen beschreiben:

$$\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = 2k_5 S_{\text{O}_2} - k_6 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (2.12)$$

$$\frac{d\theta_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = k_1 S_{\text{CH}_3\text{OH}} - k_2 \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} - k_3 \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (2.13)$$

$$\frac{d\theta_{\text{CO}}}{dt} = k_3 \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} - k_4 \theta_{\text{CO}} - k_6 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}} \quad (2.14)$$

Die Haftkoeffizienten  $S_x$  müssen experimentell bestimmt werden, die Flüsse  $F_x$  sind durch den Gasdruck  $p_x$  auf der Probe, die Masse der Teilchen  $m_x$  und die Temperatur des Strahls gegeben (*kinetische Gastheorie*). Sie sind in den Ratenkonstanten  $k_1$  und  $k_5$  enthalten ( $k_{1,5} = F_{\text{O}_2, \text{CH}_3\text{OH}} / N_{\text{Pd}}$ ):

$$F_x = \frac{p_x}{\sqrt{2\pi m_x k_{\text{B}} T}} \quad (2.15)$$

Die Größe  $r_{\text{CO}_2} = k_6 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{O}}$  bezeichnet die Rate der  $\text{CO}_2$ -Produktion und kann direkt mit den Mitteln der Molekularstrahltechnik in absoluten Zahlen gemessen werden. Da sowohl die  $\text{CO}_2$ -Produktion als auch die CO-Desorption und  $\text{O}_2$ -Adsorption hinreichend bekannt sind und an gleichartigen Proben bestimmt wurden [64], ist es wesentlich einfacher die fehlenden Geschwindigkeitskonstanten ( $k_1, k_2, k_3$ ) zu ermitteln.

Die **Umwandlung** adsorbierter Spezies lässt sich prinzipiell ebenfalls mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben. Durch die in diesem Fall große Anzahl an Zwischenprodukten kompliziert sich die Beschreibung enorm, wobei die Gleichgewichtsbedeckung dieser Zwischenprodukte sehr gering ist. Daher werden hier nur die möglichen Umwandlungspfade des adsorbierten Methanol aufgelistet. Abbildung 2.9 zeigt diese.

Da die meisten Zerfallswege der adsorbierten Methoxy-Gruppe nicht beobachtet werden oder sehr schnell sind, ist fest zu halten, dass der dominante Weg der Zerfall zu CO ist. Es lässt sich aber auch der C–O-Bindungsbruch beobachten.  $\text{CH}_x$ -Spezies als Zwischenprodukte und stabile Adsorbate können ebenso wie reiner Kohlenstoff nachgewiesen werden.

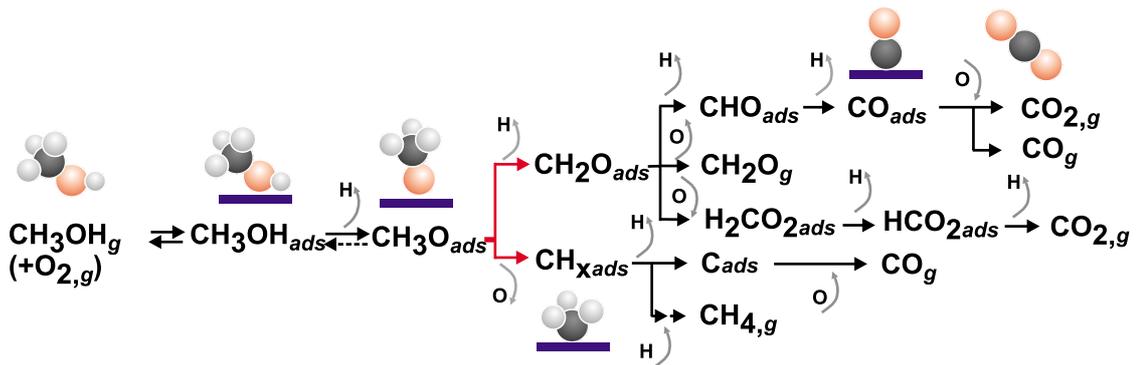


Abbildung 2.9: Reaktionspfade für adsorbiertes Methanol in der Anwesenheit von Sauerstoff.

## 2.3 Molekularstrahlen

Entweder setzen die beschriebenen Messmethoden aus apparativen oder messtechnischen Gründen Ultrahochvakuumbedingungen (*UHV*) voraus oder aber die Verwendung unter diesen Bedingungen verbessert das Signal-Rauschverhältnis erheblich. Da andererseits Effekte untersucht werden sollen, die erst bei höheren Drücken auftreten könnten und den Übergang von *UHV*-Einkristall- zu Realkatalysatormessungen darstellen, werden Molekularstrahlen verwendet. Hiermit erreicht man in einem definierten Probenvolumen einen geeignet hohen Druck, während andererseits die Umgebung weitgehend unter *UHV*-Bedingungen bleibt. Dies soll aber nicht die einzige Motivation zur Verwendung von Strahlen sein.

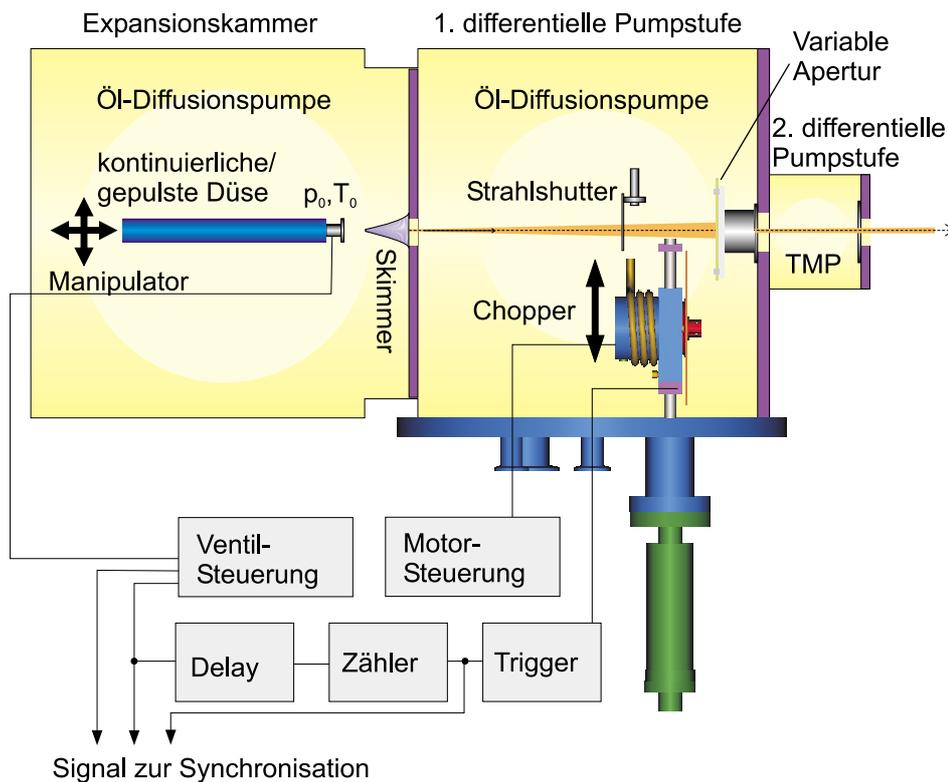
Wie sich in den folgenden Erläuterungen zeigen wird, kann der Fluss der Teilchen sehr rasch durch regelbare Düsen verändert werden. Dadurch wird es möglich, transientes Verhalten zu beobachten, das heißt anders ausgedrückt, die Übergänge zwischen unterschiedlichen Adsorbatbedeckungen an einer Oberfläche auf sehr kurzen Zeitskalen. Dabei hilft die hohe Pumpgeschwindigkeit der Kammer.

Will man elementare Oberflächenprozesse untersuchen, ist es besonders wichtig, dass die Moleküle auf ihrem Weg von der Probe zum Analyseinstrument (das heißt hier das Massenspektrometer) nicht die Informationen der Oberfläche verlieren (die so genannten *Einfachstreubedingungen* [98]). Hohe Drücke und die damit verbundene Stöße in der Gasphase verändern die physikalischen Eigenschaften der Teilchen, weshalb die Benutzung von Strahlen einen weiteren Vorteil beinhaltet. Als Informationen seien beispielhaft Energieübertragungen während der Stoßprozesse an der Oberfläche oder die Winkelverteilung desorbierender Moleküle genannt.

Der vielleicht wichtigste Grund zur Verwendung von Molekularstrahlen ist aber, dass man über die bekannten Strahleigenschaften und eine leichte Messung der Flüsse mit Hilfe des Strahlmonitors (vergleiche Kapitel 3.2) praktisch jederzeit „abzählen“ kann, wie viele Moleküle an der Oberfläche haften. Dieser Vorteil darf nicht unterschätzt werden, zumal viele Parameter (zum Beispiel die Desorptionsenergie von CO auf Pd) sehr sensitiv von der Bedeckung abhängen.

Grundsätzlich werden zwei verschiedene Strahltypen unterschieden, die sich in der Praxis hauptsächlich durch die Geschwindigkeitsverteilungen der Strahlteilchen kennzeichnen lassen. Zur näheren Erläuterung der apparativen Anordnung der Strahlquellen siehe Kapitel 3.2. Eine ausführliche Beschreibung der physikalischen Phänomene findet sich in [99].

### 2.3.1 Überschallquellen



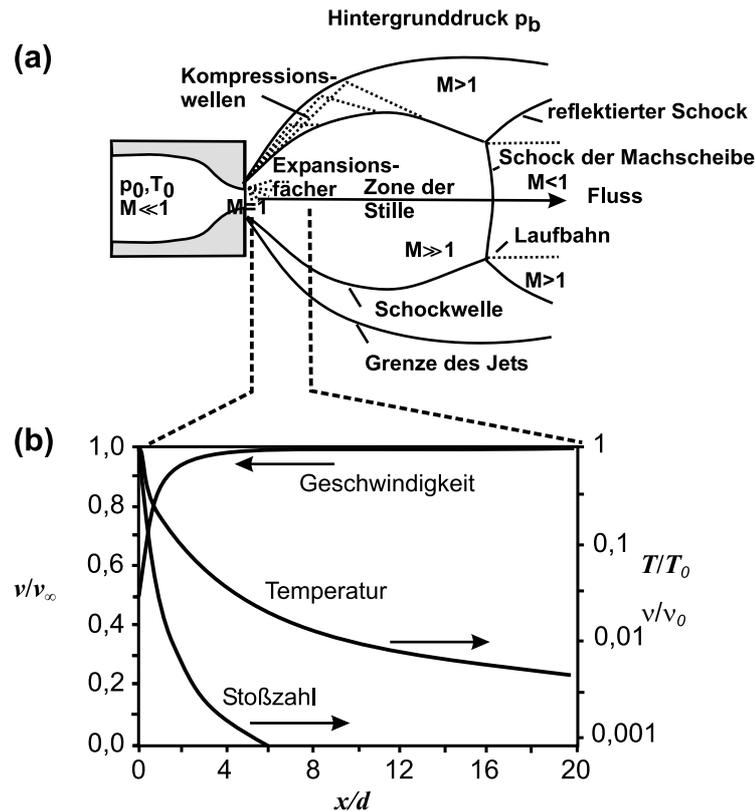
**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung der verwendeten Überschallstrahlquelle.

Bild 2.10 zeigt den konstruktiven Aufbau der hier verwendeten Überschallstrahlquelle. Prinzipiell wird zunächst über eine Düse Gas in ein Expansionsvolumen entlassen. Auf dem weiteren Weg bis in die Messkammer wird der Strahl anschließend geeignet mit Blenden und Choppern modifiziert, wobei das Umgebungsvolumen mit Öldiffusionspumpen abgepumpt wird. Dabei ist zu beachten, dass der apparative Aufwand, insbesondere die Größe der Pumpen, hauptsächlich durch physikalische Gegebenheiten bedingt wird, die im Folgenden näher erläutern werden.

Eine Überschallexpansion tritt nur auf, wenn bestimmte Strömungsverhältnisse in der Düse vorhanden sind: durch häufige Stöße gleicht sich die kinetische Energie der Moleküle weitgehend an, so dass zum einen die Geschwindigkeitsverteilung sehr schmal wird, zum anderen Stöße innerhalb des Strahls praktisch verschwinden. Physikalisch ausgedrückt lautet die grundlegende Bedingung zur Erreichung dieser Strömungsbedingungen wie folgt:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \ll 1, \quad (2.16)$$

wobei  $Kn$  die *Knudsenzahl* ist,  $\lambda$  die *freie Weglänge* der Gasteilchen und  $d$  der Durchmesser der Düsenöffnung. Experimentell werden diese Verhältnisse leicht durch Vordrücke von etwa 1–2 bar erreicht, wodurch die freie Weglänge geeignet reduziert ist.



**Abbildung 2.11:** (a) Geschwindigkeitsverteilung einer Überschallexpansion direkt hinter der Düse;  $M = v/v_c$  ist die sogenannte *Machzahl*, die das Verhältnis der momentanen Geschwindigkeit  $v$  zur Schallgeschwindigkeit  $v_c = \sqrt{\gamma p/\rho}$  angibt, mit  $\gamma$  dem Adiabatenkoeffizienten,  $p$  dem Druck und  $\rho$  der momentanen Dichte des Gases. Dies gilt streng nur für ein ideales Gas; (b) Entwicklung der Geschwindigkeit, Temperatur und Stoßzahl direkt hinter der Düse,  $d$ : Düsendurchmesser.

Wie Abbildung 2.11 zeigt, fällt die Temperatur durch den sinkenden Druck bei der Expansion sehr rasch ab. Damit „frieren“ die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade ein. Einhergehend verringert sich auch die Anzahl der Stöße, wohingegen die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen schon nach wenigen Düsendurchmessern praktisch Schallgeschwindigkeit erreicht hat. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung kann dabei näherungsweise wie folgt angenommen werden:

$$\frac{dN}{dv} = c_d v^3 \exp\left(-\frac{m(v-v_0)^2}{2k_B T}\right), \quad (2.17)$$

$v_0$  ist dabei die mittlere Geschwindigkeit,  $T$  die momentane Temperatur der Strahlteilchen – die deutlich unterhalb der Düsentemperatur liegt (vergleiche Abbildung 2.11) –  $m$  die Masse der Teilchen und  $c_d$  ein Normierungsfaktor. Dadurch lässt sich die kinetische Energie sehr leicht allein über die Temperatur einstellen. Für kontrollierte Bedingungen sind diese Strahlen also hervorragend geeignet, wenn sie auch den Nachteil des hohen apparativen Aufwands durch die erforderliche Pumpleistung und des geringen erreichbaren Intensität  $I_0$  haben, die sich näherungsweise folgendermaßen berechnen lässt:

$$I_0 = c_n \kappa \pi^{-1} \frac{dN}{dt}, \quad (2.18)$$

mit dem gasartabhängigen *Peaking-Faktor*  $\kappa$  ( $\kappa \simeq 1 - 2$ ) und einem Normierungsfaktor  $c_n$ .

Im Rahmen dieser Arbeit ist zu beachten, dass Gasgemische die Berechnung erschweren, da die Stöße im Vordruckbereich nun zwischen Teilchen unterschiedlicher Masse stattfinden. Dadurch gleichen sich nicht mehr die kinetischen Energien, sondern nur noch die Geschwindigkeiten an. Man verwendet Trägergase mit ähnlichen Massen, in dieser Arbeit Argon ( $m_{Ar} = 40$  amu) als Träger für Methanol ( $m_{CH_3OH} = 32$  amu), um die kinetische Energie von Methanol nicht zu stark zu erhöhen. Zur näheren Erläuterung des Aufbaus und der Modulationsmöglichkeiten sei auf [64] verwiesen. Dort wird unter anderem gezeigt, wie durch die Synchronisation der gepulsten Düse und des rotierbaren Choppers (im Wesentlichen eine rotierbare Scheibe mit Schlitzern unterschiedlicher Größe) sich die Pulsform vom kontinuierlichen Betrieb zum Beispiel für Haftkoeffizientmessungen bis hin zu Kurzeitpulsen im  $\mu$ s-Bereich verändern lässt.

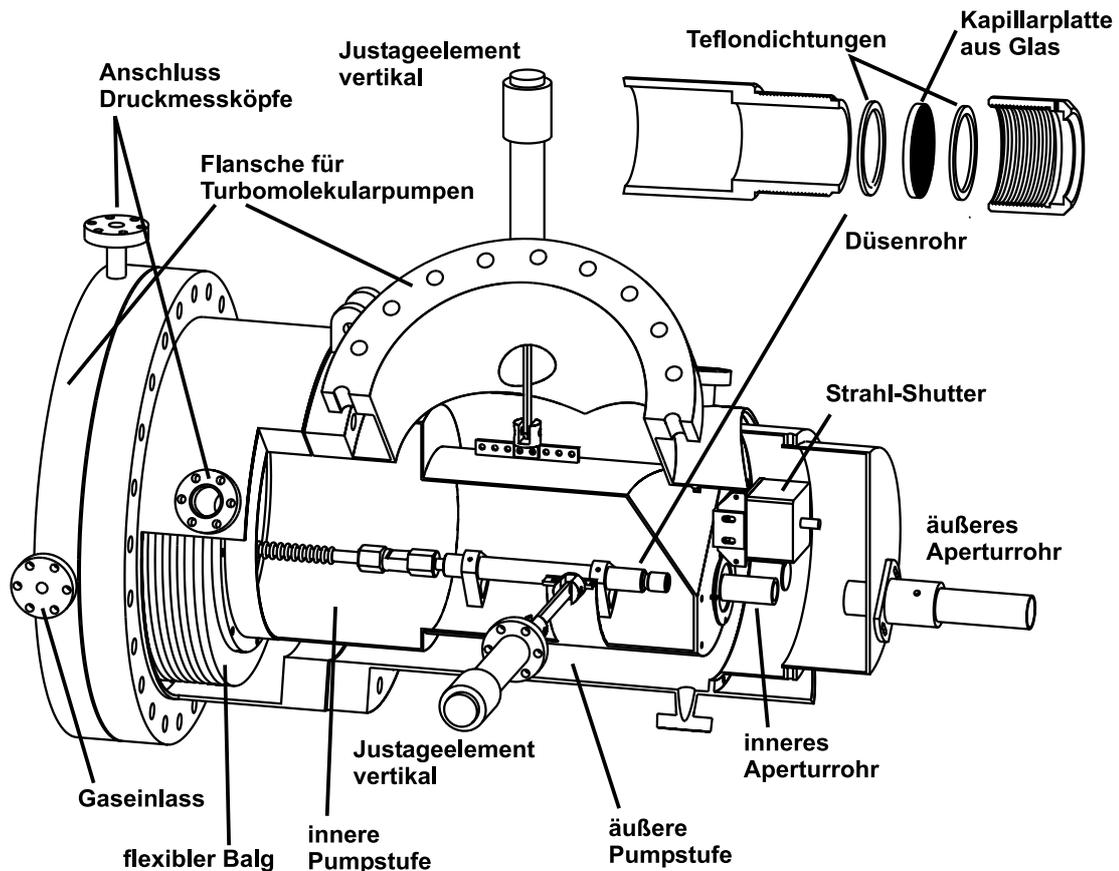
### 2.3.2 Effusivquellen

Im Gegensatz zur Überschallexpansion arbeiten die hier verwendeten Effusivstrahlen mit wesentlich geringeren Vordrücken. Dies führt zu einem kleineren apparativen Aufwand, speziell bei der Wahl der Pumpen. Andererseits muss als Nachteil in Kauf genommen werden, dass die mittlere freie Weglänge der Strahlteilchen so groß wird, dass praktische keine Stöße mehr untereinander zu einem Ausgleich der Geschwindigkeiten sorgen können. Die Bedingung für den Effusivstrahl lässt sich wie folgt formulieren:

$$Kn = \frac{\lambda}{d} \gg 1, \quad (2.19)$$

Typische Werte für die freie Weglänge liegen zwischen  $10^{-4} - 10^{-1}$  m bei Vordrücken von  $10^{-3} - 1$  mbar, wodurch das Gas praktisch nur noch mit den Gefäßwänden stößt (die sogenannte *Knudsen-Strömung*). Dadurch ergibt sich eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung, die aufgrund der vernachlässigbaren Abkühlung bei höheren Temperaturen liegt, das heißt eine größere Breite besitzt:

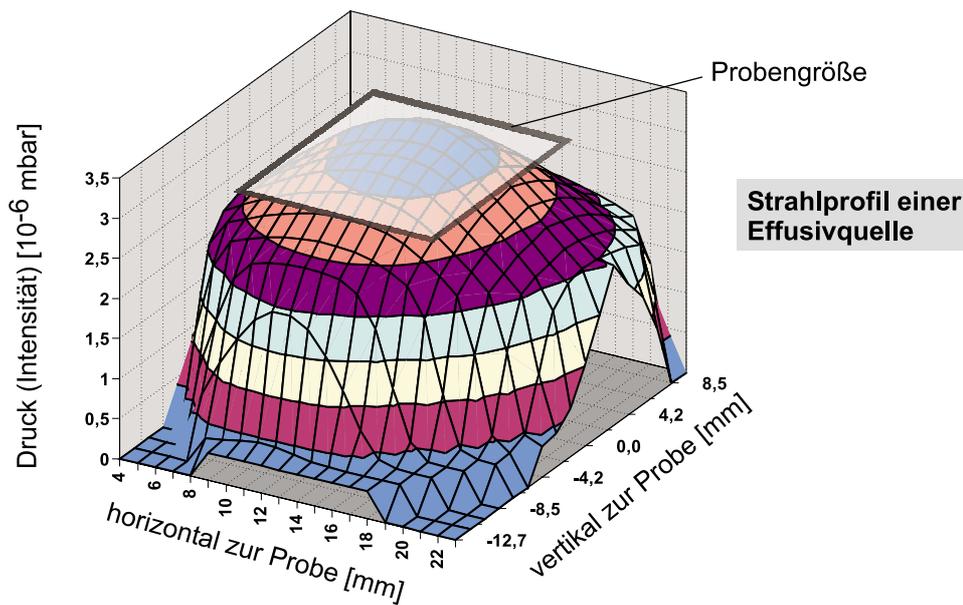
$$\frac{dN}{dv} = c_d v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad (2.20)$$



**Abbildung 2.12:** Schematische Zeichnung einer der beiden Effusivstrahlquellen. Besonders herausgehoben ist die Glaskapillarplatte.

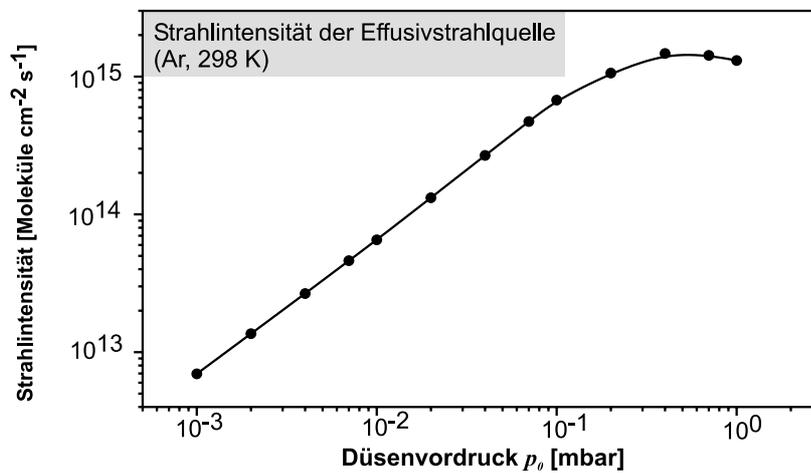
Die Teilchen treten in einer breiten Cosinus-Verteilung aus, weshalb ein apparativer Trick notwendig ist, um eine gerichtete Strahlquelle zu erzeugen und den Umgebungsdruck wie erwünscht möglichst gering zu halten. Man erreicht dies neben dem Einsatz von Aperturen durch eine Platte von Glaskapillaren, durch die das Gas in die Kammer eingelassen wird. Die Röhrchen haben eine Länge, die unterhalb der freien Weglänge liegen sollte (hier:  $50\ \mu\text{m}$ ). Durch die dichte Anordnung der Glaskapillaren wird das Strahlprofil homogenisiert. Bild 2.12 zeigt die apparative Anordnung, Bild 2.13 das erzeugte Strahlprofil am Ort der Probe, die eine Abmessung von etwa  $11 \times 10\ \text{mm}$  besitzt. Es ergibt sich eine Druckvariation über der Probe von etwa 6%.

Die schon erwähnten Strömungsbedingungen in diesem Strahltyp haben außerdem eine praktische Konsequenz. Zum einen zeigt sich, dass der Fluss linear mit dem Vordruck steigt, solange kaum Stöße zwischen den Teilchen stattfinden. Eine große Variation der Druckbedingungen ist somit möglich. Bild 2.14 zeigt die gemessene Abhängigkeit mit einem Argon-Teststrahl. Besonders anzumerken ist hier, dass der Intensitätsanstieg mit dem Vordruck oberhalb eines Flusses von  $10^{15}\ \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  durch Streuverluste die Linearität verliert und sogar in Sättigung geht. Diese Intensität ist trotz reduzierter Pumpleistung deutlich höher als beim Überschallstrahl. Zum anderen verhalten sich alle Gasarten gleich.



**Abbildung 2.13:** Gemessenes Strahlprofil am Ort der Probe mit Testgas Argon bei 0,1 mbar Vordruck.

Das heißt, dass bis auf den Einfluss der Masse die Flüsse nur durch die Temperatur des eingeleiteten Gases bestimmt sind. Kalibrierungsmessungen mit dem inerten Testgas Argon werden also möglich.



**Abbildung 2.14:** Abhängigkeit des Strahlflusses vom Vordruck im Effusivstrahl. Die Werte sind mit dem Strahlmonitor in der Mitte der Probenposition gemessen worden.

Die Modulation der Strahlen geschieht mit einem Shutter in der äußeren Apertur (siehe Abbildung 2.12) und mit einem pneumatischen Ventil, wodurch sich kurze Verschlusszeiten erreichen lassen. Der Fluss wird mit Hilfe von Flussreglern konstant gehalten, so dass auch Messungen im Bereich von Stunden bei konstanten Druckverhältnissen durchgeführt werden können.