

1. Einleitung

1.1 Motivation - Kinetik auf atomarer Ebene

In der Chemie ist die Aufklärung des Mechanismus einer Reaktion von großer Bedeutung. Dabei steht meistens die experimentelle Bestimmung der Reaktionskinetik am Anfang. Damit ist für eine Reaktion $A + B \rightarrow C + D$ das Aufstellen eines Geschwindigkeitsgesetzes der Form

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (1.1)$$

gemeint, das durch Verfolgen der zeitlichen Änderung der Konzentration einer oder mehrerer Komponenten und Variation der Anfangskonzentrationen erhalten werden kann. Die eckigen Klammern sollen dabei die Konzentrationen der Komponenten angeben und die Exponenten a und b sind die Reaktionsordnungen in bezug auf die Komponente A bzw. B. Anhand der ermittelten Reaktionskinetik können nun Vermutungen bezüglich des Mechanismus der Reaktion angestellt werden. So legt eine Reaktion mit $a = b = 1$ in Gl. 1.1 eine bimolekulare Reaktion nahe, bei der ein Molekül der Sorte A und eines der Sorte B in einem Stoßprozeß eine Reaktion miteinander eingehen. Es ist jedoch zu beachten, daß aus den kinetischen Daten Kriterien abgeleitet werden können, die jeder vorgeschlagene Mechanismus erfüllen muß. Die Kriterien können aber niemals einen Mechanismus beweisen [1]. Aus dem Reaktionsmechanismus kann ein Geschwindigkeitsgesetz abgeleitet werden, aber aus dem Geschwindigkeitsgesetz kein Mechanismus.

Es wäre daher wünschenswert, wenn man den Molekülen bei der Reaktion "zusehen" könnte, um direkte Aussagen über den Mechanismus machen zu können.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von Reaktionen an Metalloberflächen als Grundlage der heterogenen Katalyse. Hier kommt zum allgemeinen Nicht-Eindeutigkeitsproblem der Kinetik als spezielle Schwierigkeit der Einfluß lokaler Effekte hinzu. Viele heterogen katalysierte Reaktionen zeich-

nen sich dadurch aus, daß sie bevorzugt an sogenannten aktiven Zentren des Katalysators ablaufen [2]. Diese können z.B. Stufenkanten oder Defekte sein. Daneben kann die atomare Verteilung der Reaktionspartner eine wichtige Rolle spielen. In den wenigsten Fällen werden die Moleküle statistisch auf der Oberfläche verteilt vorliegen. Aufgrund von lateralen Wechselwirkungen der Partikel kann es z.B. zu einer Phasenseparation kommen. Die lokale Struktur kann einen enormen Einfluß auf das Geschwindigkeitsgesetz haben. So beobachteten BARTEAU und MADIX für die CO-Oxidation auf Pt(100)-(5x20) eine Reaktionsordnung von 1/2 in bezug auf die Sauerstoffbedeckung [3]. Dieses kann dadurch begründet sein, daß die Reaktion zwischen O und CO nur an den Rändern von O-Inseln abläuft. Nichtganzzahlige Reaktionsordnungen findet man aber auch bei Reaktionen, die gleichzeitig auf verschiedenen Reaktionswegen ablaufen, so daß die gebrochene Reaktionsordnung einen Mittelwert darstellt [4].

Um eine eindeutige Ursache festmachen zu können, wäre es daher wünschenswert, wenn man die lokalen Effekte bei der Reaktion berücksichtigen könnte.

1.2 Stand der Forschung

Die Charakterisierung von Oberflächenreaktionen beschränkt sich bis heute überwiegend auf klassische, Oberflächen-integrierende Methoden wie TDS, AES, LEED und Molekularstrahltechniken, die nur globale (makroskopische) Ergebnisse liefern. Mit LEEM oder PEEM [5] lassen sich zwar lokale Effekte sichtbar machen, doch erreicht man mit ihnen keine atomare Auflösung. Daher blieben lokale Phänomene in kinetischen Modellen wie z.B. dem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus^(*) weitgehend unberücksichtigt.

Die Beobachtung chemischer Reaktionen auf atomarer Ebene ist seit langem ein Traum vieler Chemiker. Ein wichtiger Schritt in diese Richtung wurde durch die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM) von BINNIG und ROHRER vollzogen [6]. Dieses erlaubt die atomare Auflösung sowohl von Festkörperoberflächen als auch von Adsorbatstrukturen. Die vorherigen Arbeiten mit dem STM zu Beginn dieser Doktorarbeit behandelten überwiegend nur die statische

^(*) siehe Kap. 3.1

Struktur von adsorbatbedeckten Oberflächen, z.B. die relative Orientierung von Adsorbatteilchen innerhalb geordneter Phasen [7]. Es gab nur wenige Untersuchungen zu dynamischen Prozessen [8, 9]. Der Grund liegt in der geringen zeitlichen Auflösung des STM. Die Betrachtung schneller Prozesse wird durch die Rastergeschwindigkeit limitiert, die von der mechanischen Eigenfrequenz des STM abhängig ist und normalerweise nur Bildraten in der Größenordnung von einem Bild pro 10s erlaubt. Infolge von Drifterscheinungen können aber auch keine beliebig langsamen Prozesse verfolgt werden. Dynamische atomare Prozesse sind daher nur in den wenigen Fällen untersucht worden, bei denen die Atombewegungen relativ langsam sind. Beispiele sind die Bewegungen von Metallatomen entlang von atomaren Stufen oder die Diffusion von N-Atomen auf einer Ru(0001)-Oberfläche [10]. Zu den wenigen chemischen Prozessen, die auch in ihrer Dynamik mittels STM verfolgt wurden, zählt die Oxidation von Methanol auf Cu(110) [8] und die Reaktion zwischen NH_3 und Sauerstoff auf Ni(110) [9]. Bei diesen Systemen sind allerdings Rekonstruktionen beteiligt: Der Reaktand Sauerstoff führt zu einer Strukturänderung des Metallsubstrats, die bei der Abreaktion des Sauerstoffs wieder aufgehoben wird. Diese Rekonstruktionen sind der Grund, warum die Reaktionen überhaupt mit dem STM verfolgt werden konnten. Sie immobilisieren den Sauerstoff und verlangsamen die Reaktion, die damit einer Untersuchung mit dem STM zugänglich wurde. Der Nachteil ist jedoch, daß die Reaktionsmechanismen eher für die Rekonstruktion als für die adsorbierten Teilchen charakteristisch sind. Referenz [11] gibt einen Überblick über die mittels STM untersuchten Reaktionen.

Mit FIM lassen sich Prozesse ebenfalls atomar auflösen, hier ist man jedoch auf Systeme beschränkt, bei denen sich das Substrat zu dünnen Spitzen ausziehen läßt, und die dem hohen elektrischen Feld standhalten.

1.3 Gegenstand der Arbeit

Wie bereits erwähnt, wird die Untersuchung von chemischen Reaktionen auf Metalloberflächen durch das sehr kleine Zeitfenster erschwert, das mit dem STM zugänglich ist. Aus diesem Grund ist in der Abteilung *Physikalische Chemie* des *Fritz-Haber-Instituts* ein STM für variable Temperaturen entwickelt worden. Es befindet sich in einer UHV-Kammer und kann zwischen 60 und 300K betrieben

werden. Dadurch können dynamische Oberflächenprozesse so eingestellt werden, daß sie sich auf einer Zeitskala abspielen, die für das STM zugänglich ist. Durch Temperaturvariation sind darüber hinaus die kinetischen Parameter der Prozesse zugänglich.

Desweiteren steht ein Hochgeschwindigkeits-STM zur Verfügung, mit welchem das zugängliche Zeitfenster etwa um zwei Größenordnungen erweitert wurde, so daß auch schnellere Prozesse bei Raumtemperatur verfolgt werden können.

In der vorliegenden Doktorarbeit soll anhand einfacher Oberflächenreaktionen untersucht werden, inwieweit mit dem STM kinetische Messungen auf atomarer Skala durchführbar sind. Hierfür wurden folgende Systeme ausgewählt:

CO-Oxidation auf Pt(111) (Kap. 3)

H-Oxidation auf Pt(111) (Kap. 4)

Es handelt sich um Reaktionen, in denen keine adsorbatinduzierte Rekonstruktion der Metalloberfläche auftritt, so daß die Ergebnisse direkt für die Reaktanden charakteristisch sind. Es ist somit anzunehmen, daß die Resultate viel allgemeingültiger auch für "reale" katalytische Reaktionen sind.

Die Wahl der untersuchten Systeme wurde natürlich hauptsächlich durch die Grenzen der Apparatur und Meßmethode bestimmt. So konnten nur Reaktionen gewählt werden, die in dem zugänglichen Temperaturbereich mit einer Geschwindigkeit ablaufen, die mit den vorhandenen Mikroskopen faßbar war. Darüber hinaus dürfen die Reaktionen auch nicht zu "kompliziert" sein. Das bedeutet, daß eine hohe Zahl von Komponenten, Zwischenprodukten und Produkten unter Umständen schwierig mit dem STM unterschieden werden kann. In dieser Arbeit sollen anhand der aufgezählten Systeme die Möglichkeiten und Grenzen reaktionsdynamischer Untersuchungen auf Oberflächen mittels STM aufgezeigt und diskutiert werden.

Neben den experimentellen Methoden wurden auch MONTE-CARLO-Simulationen angewendet. Sie gestatten, Prozesse mit einer großen Anzahl von Teilchen auf mikroskopischer Ebene zu simulieren, was sie vor allem in Kombination mit STM-Experimenten interessant macht. Durch das Experiment gewinnt man Informationen über mikroskopische Abläufe, die direkt in MONTE-CARLO-Rechnungen einfließen können. Durch direkten Vergleich der Simulation mit dem Experiment kann das aufgestellte Modell fortwährend verbessert werden. Aus diesem Grund erschien es sinnvoll, die experimentellen Ergebnisse mit Hilfe von MONTE-CARLO-Rechnungen nachzuvollziehen.