

3. CO-Oxidation auf Pt(111)

3.1 Einführung - Literatur und Motivation

Zunächst soll ein kurzer Überblick über den Wissensstand zur Oxidation von CO auf Pt(111) präsentiert werden. Dabei soll es nicht um eine vollständige Zusammenfassung der Literatur zu diesem Thema gehen, was anhand der Fülle von Veröffentlichungen auch schwer möglich wäre, sondern das Augenmerk soll vielmehr auf die Punkte gelenkt werden, die dazu führten, daß diese Reaktion zuerst zum Gegenstand der Untersuchungen gemacht wurde.

Der heterogen katalysierten Oxidation von CO zu CO₂ kommt in der Katalyse- und Oberflächenforschung die Rolle einer Modellreaktion zu. Zahlreiche Phänomene wurden an dieser Reaktion untersucht: vom Einfluß des Substrats, von Defekten oder äußeren Parametern wie Druck oder Temperatur [26] bis hin zu nichtlinearen Effekten wie dem Auftreten von Hysteresen und Oszillationen der Reaktionsrate [27]. Damit ist sie die wohl am besten untersuchte und verstandene heterogen katalysierte Reaktion überhaupt. Das liegt nicht zuletzt an der relativen Einfachheit der Reaktion im Vergleich zu anderen katalytischen Prozessen. Zudem hat die Untersuchung der CO-Oxidation auch praktische Vorteile. Die Komponenten sind leicht zu erhalten und erlauben eine Vielzahl von Untersuchungen mit Isotopenmarkierungen. Darüber hinaus hat die Umwandlung vom Umweltgift CO zu weniger schädlichem CO₂ durch die Entwicklung der Abgaskatalyse speziell bei Autos auch ein technisches Interesse geweckt [28].

Von den Pt-Flächen als Substrat zeigt die dichtestgepackte (111)-Fläche das einfachste Verhalten, da hier keine Rekonstruktionen und keine Ratenoszillationen bei niedrigen Drücken auftreten. Die Reaktion verläuft nach einem LANGMUIR-HINSHWOOD-Mechanismus [29-33], bei dem beide Reaktionspartner auf dem Katalysator adsorbiert vorliegen müssen, damit es zur Reaktion kommen kann. Sauerstoff adsorbiert auf Pt(111) oberhalb 100 K dissoziativ [34]. Das Reaktionsprodukt CO₂ bleibt nicht auf dem Substrat haften, sondern desorbiert sofort [35-37]. Das Reaktionsschema ist demnach wie folgt:



Ein leerer Adsorptionsplatz wird durch ein * dargestellt, die chemisorbierten Spezies erhalten den Index ad. Weiterhin wird meistens eine sog. *mean-field*-Näherung vorgenommen. Das heißt, es werden keine lokalen Effekte berücksichtigt, sondern es wird angenommen, daß die Reaktion auf der gesamten Oberfläche zwischen regellos verteilten Teilchen abläuft. Aus LEED-Messungen [38] ist jedoch bekannt, daß Sauerstoffatome unterhalb einer kritischen Temperatur T_k aufgrund einer attraktiven Wechselwirkung in Inseln aggregieren. Das bedeutet, daß die Sauerstoffatome nicht zufällig verteilt sind, sondern in Abhängigkeit von Temperatur und Bedeckungsgrad eine gewisse Ordnung aufweisen. Nach Experimenten von GLAND und KOLLIN [39] gibt es Hinweise darauf, daß die Oxidation von CO nur an den Rändern von diesen Sauerstoffinseln stattfindet. Schon früher fanden BARTEAU und MADIX [3] bei der CO-Oxidation auf Pt(100)-(5x20) eine halbzahlige Reaktionsordnung in bezug auf die Sauerstoffbedeckung, was sie ebenfalls mit einer Reaktion an den Rändern von O-Inseln deuteten. Nach Untersuchungen von AKHTER und WHITE [40] schien die CO-Oxidation auf Pt(111) jedoch völlig einheitlich zu verlaufen und es gab keinen Hinweis auf die Bevorzugung der Inselränder.

Es gibt jedoch verschiedene Hinweise darauf, daß die Verteilung der Sauerstoffatome einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, denn mehrere Autoren berichten von Unterschieden in der Reaktivität in Abhängigkeit von der Präparation der Sauerstoffphase [3, 41-43]. Die Autoren versuchten unterschiedliche Sauerstoffverteilungen herzustellen und fanden bei der Begasung mit CO unterschiedliche Reaktionsraten. Dabei wurde von einer Gruppe festgestellt, daß ungeordnete Sauerstoff-Phasen reaktiver sind, als geordnete [41], während eine andere Gruppe aus ihren Ergebnissen schlußfolgerte, daß unkoordinierte Sauerstoffatome eine geringere Reaktivität aufweisen als solche mit O-Nachbarn [43].

Darüber hinaus scheint es einen Einfluß von Stufen und Defekten auf die Reaktion zu geben [44, 45]. Der Einfluß von sogenannten aktiven Zentren auf heterogen katalysierte Prozesse wurde schon von TAYLOR beschrieben, der der Ansicht war, daß eine Oberfläche keine einheitliche katalytische Aktivität aufweist, sondern daß die Aktivität von Strukturdefekten der Oberfläche bestimmt

ist [2]. Für die Dissoziation von NO auf Ru(0001) konnten z.B. monoatomare Stufen als aktive Zentren mit dem STM identifiziert werden [46].

Die Aufklärung der geschilderten Effekte und Diskrepanzen ist durch makroskopische Methoden kaum möglich. Hier war die Vermutung, daß eine Untersuchung mit dem STM Klarheit verschaffen könnte. Das erste Ziel der Untersuchungen war, exakte Aussagen über den Ort der Reaktion zwischen den koadsorbierten Spezies machen zu können, d.h. die Rolle der Sauerstoffinseln und -ränder zu klären. In diesem Zusammenhang sollte die Frage des Einflusses der Sauerstoffverteilung auf die Reaktion nach Gl. 3.3 im allgemeinen angegangen werden. Darüber hinaus sollte die Existenz von aktiven Zentren bei der CO-Oxidation auf Pt(111) geklärt werden.

3.2 Experimentelles

3.2.1 Ausführung der Experimente

Die Experimente zur CO-Oxidation erfolgten alle in der gleichen Weise als Titrationsexperimente: die Pt(111)-Oberfläche wird mit Sauerstoff vorbedeckt (siehe unten), anschließend wird nach Einstellen einer konstanten Temperatur ein definierter CO-Partialdruck als Hintergrunddruck in der UHV-Kammer eingestellt. Die CO-Moleküle adsorbieren auf dem Platinkristall und reagieren mit Sauerstoff zu CO₂. Da das Reaktionsprodukt bei den Reaktionstemperaturen nicht auf der Pt-Fläche haften bleibt, sondern augenblicklich desorbiert [35-37], können die frei werdenden Adsorptionsplätze durch CO aus der Gasphase besetzt werden. Sauerstoff wird im Lauf der Reaktion verbraucht (titriert), und die Reaktion ist vollständig, wenn kein Sauerstoff mehr auf der Oberfläche vorliegt.

Zum einen hat diese Vorgehensweise gegenüber Experimenten unter stationären Bedingungen den Vorteil, daß die Zahl der zu berücksichtigenden Parameter bei der Modellbildung kleiner ist, da z.B. die dissoziative Adsorption von Sauerstoff nicht betrachtet werden muß. Zum anderen wird die Ausführung von Experimenten unter stationären Bedingungen im vorliegenden Fall erschwert, da der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf Pt(111) schnell mit der Temperatur abnimmt. Während der Anfangshaftkoeffizient bei 90 K noch etwa 0,3 beträgt, nimmt er bis 110 K auf 0,1 und bis 300 K auf 0,05 ab [33, 47]. Um die für stationäre Messungen benötigte O-Bedeckung aufrecht zu erhalten, hätte ein hoher

Sauerstoffpartialdruck in der Kammer eingestellt werden müssen. Da aber während der STM-Messungen aus Gründen der Schwingungsdämpfung die UHV-Kammer nur von einer Ionengetterpumpe gepumpt wird, und diese nur einem begrenzten Hintergrunddruck standhält, konnten nur besagte Titrationsexperimente durchgeführt werden. Frühere Experimente zeigten auch, daß Sauerstoff aus der Gasphase die Auflösung der Wolframspitze negativ beeinflusst. Außerdem zeigt die Tunnelspitze einen Abschattungseffekt, der sich auf Sauerstoff stärker auswirkt als auf CO, da letzteres eine sehr viel höhere Oberflächenbeweglichkeit besitzt. Es wird zu diskutieren sein, inwieweit das Verhalten der Reaktion unter stationären Bedingungen den hier gezeigten Ergebnissen gleicht.

3.2.2 Generierung der (2×2) -O-Struktur

Die Vorbedeckung mit atomarem Sauerstoff wird in zwei Schritten vollzogen. Da der Haftkoeffizient mit sinkender Temperatur stark zunimmt, wird Sauerstoff bei Temperaturen niedriger als 100 K dosiert. Der molekular adsorbierte Sauerstoff wird anschließend durch Heizen auf Temperaturen von etwa 200 K dissoziiert. Hierbei kommt es zur Ordnung der entstehenden O-Atome in einer (2×2) -Struktur. Überschüssiger molekularer Sauerstoff desorbiert. Mit einer Dosis von 5 L ($1\text{L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ torr} \times 1\text{s}$) erreicht man eine nahezu vollständige (2×2) -O-Struktur. Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß eine wirklich vollständige Sauerstoffbedeckung schwierig zu generieren ist. Es verbleiben immer kleine unbedeckte Bereiche auf dem Substrat. Eine mögliche Erklärung ist, daß bei tiefen Temperaturen auch Fremdgase (H, CO, H₂O) adsorbieren, die entweder ebenfalls einen Teil der Adsorptionsplätze beanspruchen oder mit Sauerstoff sogar reagieren. Beim Heizen zur Dissoziation des Sauerstoffs desorbieren die Fremdgase oder Reaktionsprodukte und hinterlassen unbesetzte Plätze.

3.3 Qualitative Beobachtungen

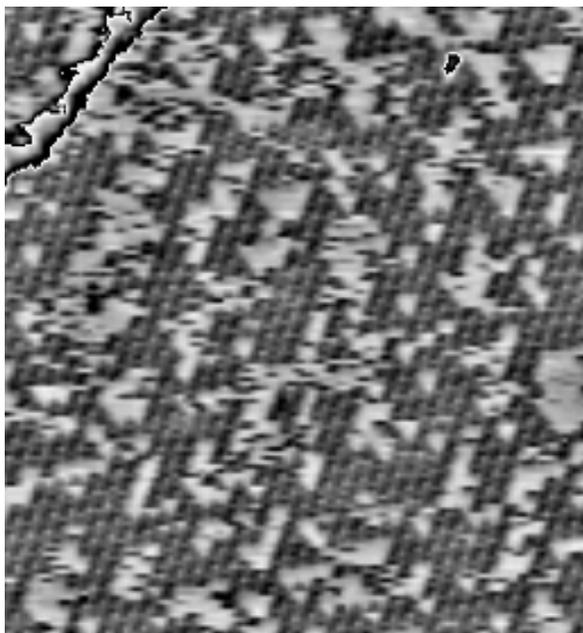
Abb. 3-1 zeigt den Reaktionsablauf, wie er mit dem STM beobachtet wurde, beispielhaft an einer ersten, von WINTERLIN durchgeführten Messung. Die anderen im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Experimente sind qualitativ äquivalent. Es ist das zeitliche Verhalten eines Ausschnitts der Pt(111)-Oberfläche der Größe $180 \times 170 \text{ \AA}^2$ dargestellt. In der linken oberen Ecke liegt eine monoatomare Stufe vor. Zu Beginn ($t = 0$) befindet sich lediglich Sauerstoff in atomarer Form auf der Fläche. Der Bedeckungsgrad beträgt etwa 70% des maximal möglichen Wertes von $\Theta = 0,25^{(*)}$. Es treten dunklere Bereiche mit hexagonaler Struktur und hellere Bereiche auf, in denen z.T. kurze, dunkle, waagerechte Striche zu beobachten sind. Bei den dunkleren Bereichen handelt es sich um (2×2) -O-Inseln, wobei die hexagonale Struktur der Anordnung der Sauerstoffatome entspricht. Bei der Abbildung von Sauerstoff als dunkle Spezies handelt es sich um einen elektronischen Effekt, der von LANG [48] theoretisch vorhergesagt wurde. Die helleren Bereiche sind unbedeckte Pt-Fläche. Die waagerechten Striche deuten darauf hin, daß hier mobile Sauerstoffatome vorhanden sind [22]. Die Sauerstoffatome liegen auf der Oberfläche nicht statistisch verteilt vor, sondern aggregieren aufgrund einer lateralen attraktiven Wechselwirkung in Inseln. Dieses ist der Ausgangszustand.

Dann wurde ein CO-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Kammer eingestellt und *in situ* der Zustand des Ausschnitts verfolgt. Der Anfangshaftkoeffizient von CO auf Pt(111) beträgt in etwa 0,9 und ist nur schwach von der Substrat-Temperatur abhängig [49]. Die Präadsorption von Sauerstoff hat keinen merklichen Einfluß auf den Haftkoeffizienten, lediglich die Sättigungsbedeckung von CO nimmt ab [50], so daß nach etwa 30s jedes Oberflächenatom einen Stoß mit CO erlitten hat. Durch die Adsorption von CO kommt es zu einer Kompression der Sauerstoffinseln; die vorher ziemlich gezackten Ränder glätten sich und mobiler Sauerstoff auf der freien Fläche ist nach $t = 140$ s verschwunden. Hierbei ist zunächst offen, ob die mobilen Sauerstoffatome infolge Reaktion verschwinden oder in den Inseln zusammengepreßt werden. Die Inseln werden größer und ihre Zahl verringert sich. Es scheint, als ob die Sauerstoffinseln nun

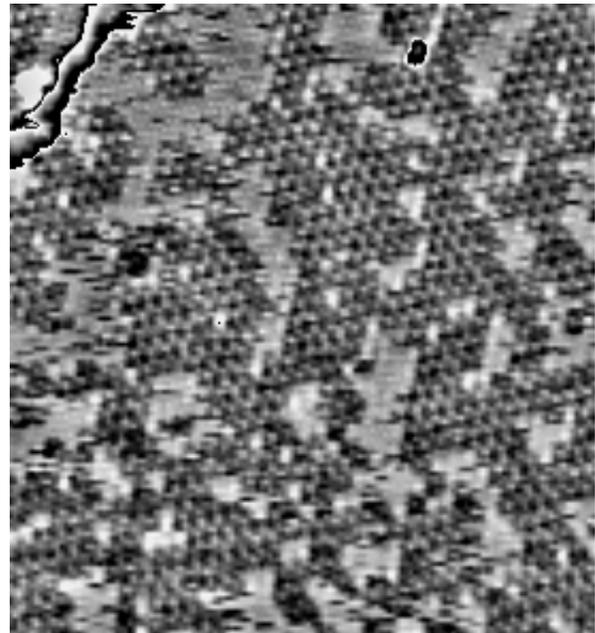
(*) In der Literatur existieren zwei verschiedene Definitionen des Bedeckungsgrades, die beide in der vorliegenden Arbeit verwendet werden. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird der relative Bedeckungsgrad, der auf die maximale Bedeckung normiert ist, mit einem kleinen θ gekennzeichnet, während der absolute Bedeckungsgrad, der auf die Zahl der Substratome an der Oberfläche normiert ist, durch ein großes Θ dargestellt wird.

etwas heller abgebildet werden als vor der Adsorption von CO. Dieses kann darauf zurückzuführen sein, daß CO auch innerhalb der (2×2) -O-Inseln adsorbiert und das Erscheinungsbild der (2×2) -Struktur damit verändert. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß sich der Zustand der Tunnelspitze durch Adsorption von CO auf den Wolfram-Atomen geändert hat, was zu anderen Abbildungseigenschaften führen kann.

Die weitere Adsorption von CO führt dazu, daß in den Bereichen auf der Oberfläche, die nicht mit Sauerstoff bedeckt sind, eine streifenförmige Struktur sichtbar wird ($t = 290$ s). Es handelt sich hierbei um die $c(4 \times 2)$ -Struktur von CO [51]. Im Lauf der Reaktion, die auf den Terrassen und nicht z.B. nur an den Stufen stattfindet, werden die mit Sauerstoff bedeckten Bereiche kleiner und die mit CO bedeckten größer. Es hat den Anschein, als ob Sauerstoff von CO "weggefressen" wird. Nach 2020s sind alle Sauerstoffatome verschwunden, es verbleibt die $c(4 \times 2)$ -Struktur von CO. Das heißt, die Reaktion verläuft anscheinend vollständig. Wichtig ist, daß die Reaktion augenscheinlich nur an den Inselrändern der Sauerstoffbereiche stattfindet. Die Inseln werden vom Rand her "aufgefressen". Dieser Eindruck muß jedoch noch quantitativ bestätigt werden.



$t = 0$ s



90 s

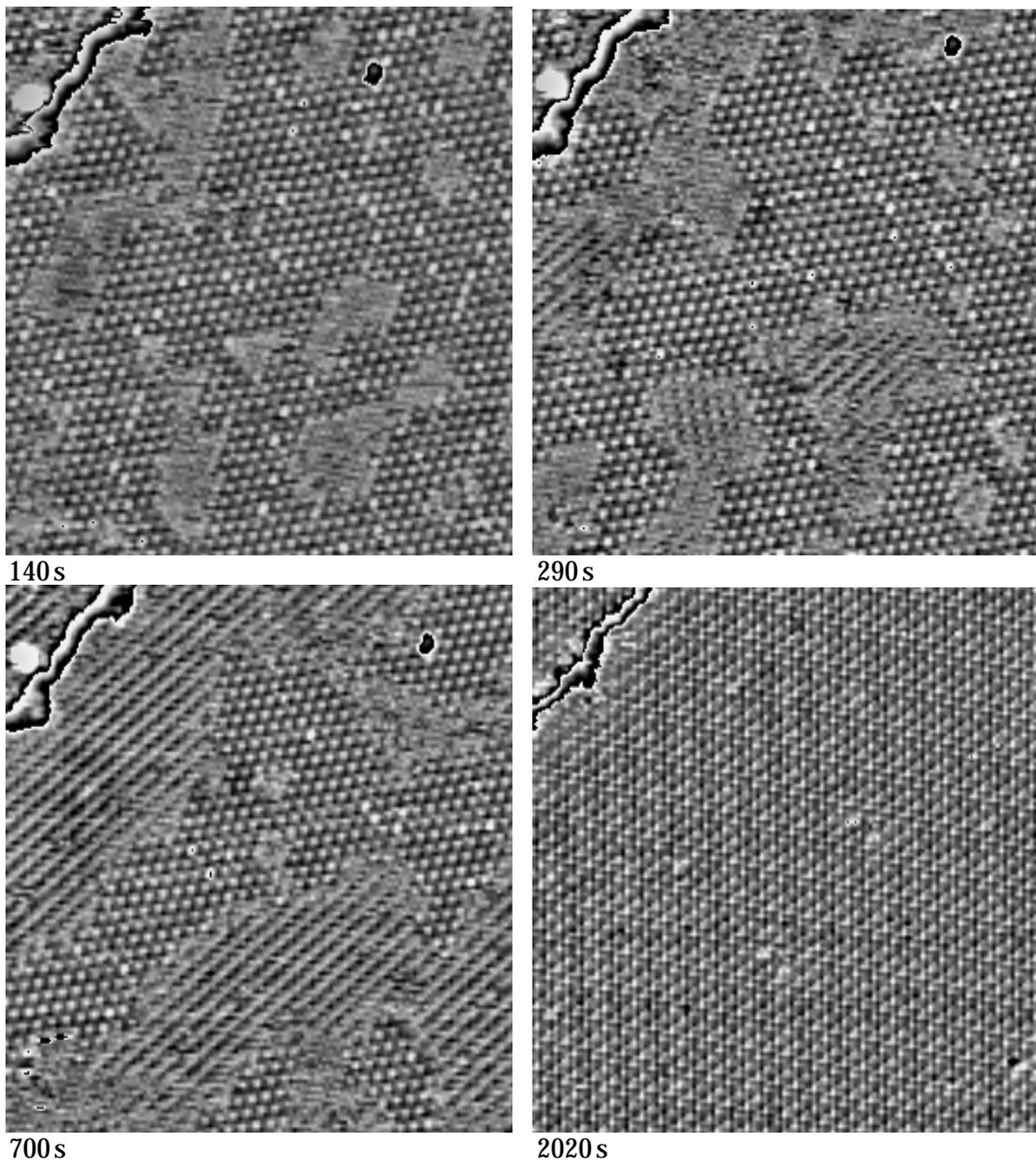


Abb. 3-1: Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden STM-Aufnahmen eines $180 \times 170 \text{ \AA}^2$ großen Ausschnitts einer Pt(111)-Oberfläche bei $T=247 \text{ K}$. Bei $t = 0$ ist nur atomar adsorbierter Sauerstoff (hexagonale (2×2) -Struktur) adsorbiert, und ein CO-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ wird in der UHV-Kammer eingestellt. Im Lauf der Zeit wird der Sauerstoff durch das adsorbierende CO titriert. CO ist an der streifenförmigen $c(4 \times 2)$ -Struktur erkennbar. Das Reaktionsprodukt CO_2 desorbiert augenblicklich und ist daher nicht sichtbar. $U=0,5 \text{ V}$; $I=0,8 \text{ nA}$ (nach [52]).

Die Messung hat gezeigt, daß die *in situ*-Verfolgung der Pt-katalysierten CO-Oxidation auf atomarer Ebene möglich ist. Es wurden zusammenfassend folgende Beobachtungen gemacht:

- Die Reaktion findet auf den Terrassen statt und nicht z.B. nur an Stufen.
- Es kommt anfänglich zu einer Kompression der O-Inseln.
- Dabei verschwinden die mobilen Sauerstoffatome.
- Die Reaktion verläuft augenscheinlich nur am Rand der Sauerstoffinseln, denn innerhalb einer Sauerstoffinsel tauchen keine neuen CO-Bereiche auf.
- Die Reaktion verläuft vollständig.

In den folgenden Kapiteln werden diese Beobachtungen näher ausgeführt. Dabei soll es zunächst darum gehen, den Einfluß der Tunnelspitze auf die Reaktion zu untersuchen (Kapitel 3.4). Anschließend wird die Reaktion quantitativ ausgewertet, um die Frage zu klären, ob sie wirklich nur an den Sauerstoff-Inselrändern stattfindet (Kapitel 3.5). Prinzipiell wäre denkbar, daß die Reaktion auch innerhalb der Sauerstoffbereiche abläuft, die entstehenden "Löcher" jedoch infolge der Kompression durch CO wieder verschwinden. Nach der Bestimmung kinetischer Parameter (Kapitel 3.6) wird die CO-Oxidation mit Hilfe von MONTE-CARLO-Methoden modelliert (Kapitel 3.7-3.9) und schließlich werden die gewonnenen Ergebnisse unter Verwendung von zusätzlichen Messungen bei Raumtemperatur (Kapitel 3.10) in bezug auf die CO-Oxidation unter "realen" Bedingungen diskutiert (Kapitel 3.11).

3.4 Der Einfluß der Tunnelspitze

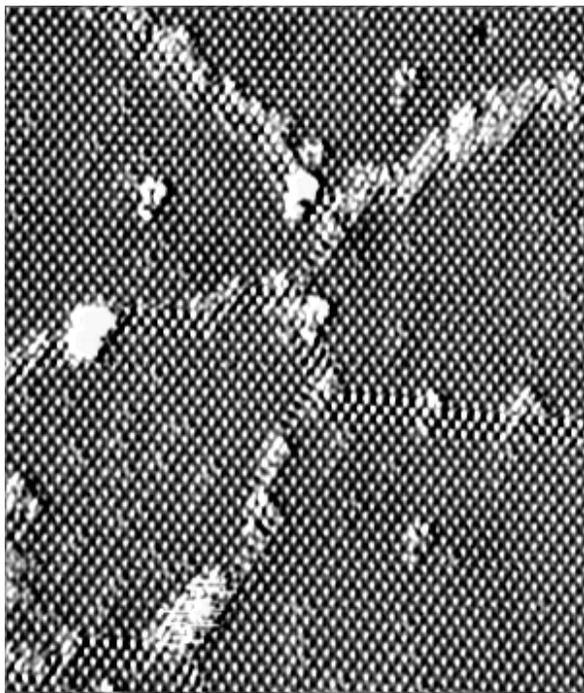
Der Einfluß der Meßmethode auf das Untersuchungsobjekt muß bekannt sein, um die Beobachtungen richtig deuten zu können. Bei der Rastertunnelmikroskopie ist die Beeinflussung des Systems auf mehrere Arten möglich: durch das elektrische Feld zwischen der Tunnelspitze und der Probe, durch inela-

stische Anteile beim Tunneln und schließlich durch die abschirmende Wirkung der Spitze auf adsorbierende Gase.

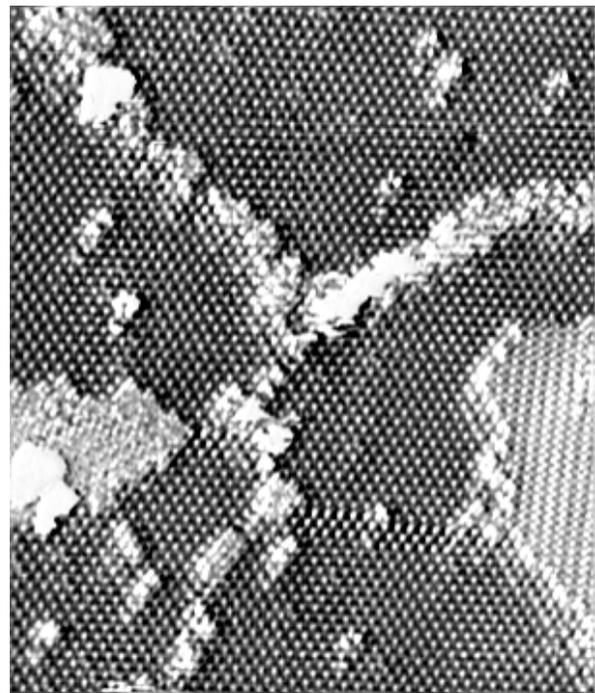
Alle diese Effekte sind nicht konstant, sondern können bei verschiedenen Messungen variieren. Das liegt vor allem daran, daß sich die "Konfiguration" der Spitze laufend verändert. Das "äußerste, tunnelnde Atom" kann unkontrolliert wechseln und es handelt sich dabei nicht zwingend um ein Element des Spitzenmaterials. Die Spitzenkonfiguration hat aber entscheidenden Einfluß auf das Abbildungsverhalten.

Generell läßt sich sagen, daß der Einfluß der Tunnelspitze umso größer wird, je geringer der Abstand zwischen Spitze und Probe ist. Ein kleiner Abstand tritt bei kleiner Spannung und großem Strom (entsprechend einem kleinen Tunnelwiderstand) auf. Dabei kann z.B. die spitzeninduzierte Dissoziation von adsorbierten Molekülen oder das Verschieben von Adteilchen auftreten. Leider ist es jedoch nicht möglich, einfach bei kleinem Strom und höherer Spannung zu messen, da hierbei eine atomare Auflösung schwerer zu erreichen ist und bei allzu hohen Spannungen ($> 2\text{ V}$) das elektrische Feld wiederum zu groß wird. Es wurde daher bei mittleren Tunnelparametern ($U \approx 0,3 - 0,7\text{ V}$; $I \approx 0,2 - 8\text{ nA}$) gemessen. Die Stärke der Beeinflussung wurde durch folgendes Experiment abgeschätzt:

Eine Reaktion wurde *in situ* verfolgt, bis etwa die Hälfte der Sauerstoffatome abreagiert war. Anschließend wurde das CO-Ventil geschlossen, so daß der Partialdruck innerhalb weniger Sekunden auf einen Wert kleiner als $1 \cdot 10^{-9}$ mbar absank. Dann wurde das STM innerhalb von etwa 2 Minuten über einen makroskopisch anderen Bereich der Pt(111)-Fläche plaziert und ermittelt, wie weit die Reaktion hier im Vergleich zum ursprünglich abgerasterten Bereich fortgeschritten war. Dabei ist die Zeitspanne von 2 Minuten gering gegenüber der gesamten Reaktionszeit.



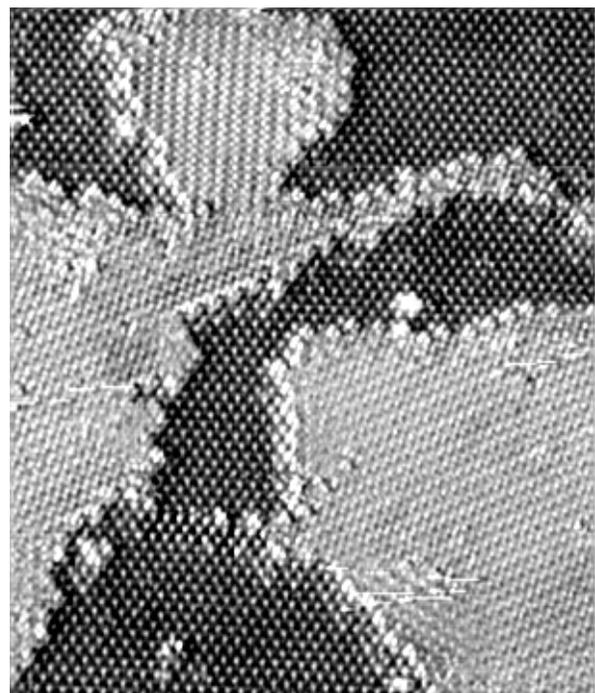
a 100 s



b 500 s



c 1350 s



d 1950 s

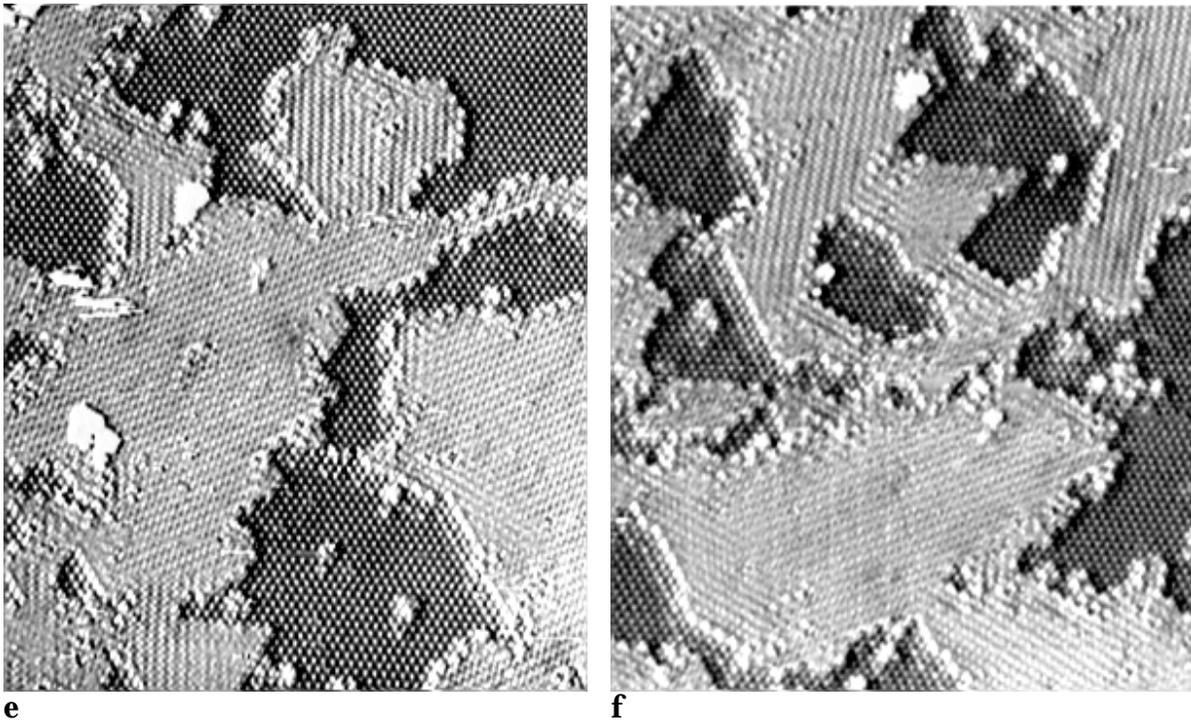


Abb. 3-2 a-d: Serie von STM-Aufnahmen eines $250 \times 330 \text{ \AA}^2$ großen Ausschnitts der anfänglich (a) fast vollständig ($\Theta_O \approx 0,25$) mit Sauerstoff bedeckten Pt(111)-Oberfläche bei 244 K und einem Hintergrunddruck CO von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Der Sauerstoff reagiert mit adsorbierendem CO zu CO_2 , das sofort desorbiert. Die frei werdenden Bereiche werden durch CO besetzt (streifenförmige $c(4 \times 2)$ -Struktur). **e:** gleicher Ausschnitt wie d, auf $333 \times 440 \text{ \AA}^2$ vergrößert, $p_{\text{CO}} = 0$. **f:** makroskopisch andere Stelle, etwa 2 min nach e. $U = 0,35 \text{ V}$; $I = 0,3 \text{ nA}$.

Abb. 3-2 zeigt das Ergebnis dieses Experiments. Im Unterschied zur Messung in Kapitel 3.3 ist hier der anfängliche O-Bedeckungsgrad größer. Die Pt(111)-Fläche ist fast vollständig mit Sauerstoff bedeckt ($\Theta_O \approx 0,25$), der anhand des dunklen hexagonalen Musters zu erkennen ist. In Abb. 3-2a treten zusätzlich grauweiße Bereiche auf. Diese sind bei näherer Betrachtung entlang von Domänengrenzen der (2×2) -O-Struktur orientiert. Da sie mit der Zeit anwachsen, kann man davon ausgehen, daß es sich hierbei um CO handelt. In Abb. 3-2b tritt dann auch die bekannte streifenförmig erscheinende $c(4 \times 2)$ -Struktur auf.

Offenbar beginnt die Reaktion an den sog. Antiphasengrenzen der (2×2) -O-Struktur, wenn die Fläche vollständig mit Sauerstoff bedeckt ist. In Kapitel 3.8.2 wird noch näher auf diesen Befund eingegangen.

Nachdem in Abb. 3-2d in etwa die Hälfte des Sauerstoffs abreagiert ist, wurde die weitere CO-Zufuhr gestoppt. Abb. 3-2e zeigt einen etwas größeren Ausschnitt des

gleichen Flächenbereiches. Anschließend wurde an einer makroskopisch anderen Stelle weitergemessen. Der Vergleich der Abb. 3-2f und Abb. 3-2e läßt erkennen, daß die Reaktion in beiden Fällen ungefähr gleich weit fortgeschritten ist. Außerdem ist die Form der CO- und O-Bereiche vergleichbar. Daraus kann man die Folgerung ableiten, daß die CO-Oxidation unter den herrschenden Bedingungen nicht wesentlich durch die Tunnelspitze beeinflusst wird, so daß die *in situ* gemachten Beobachtungen charakteristisch für die Reaktion auf der gesamten Oberfläche sind.

Diese Methode zur Abschätzung des Spitzeneinflusses wurde unter anderen Bedingungen wiederholt und ergab jeweils ähnliche Ergebnisse. Das gilt jedoch nur für genügend große CO-Partialdrücke. Offenbar muß gewährleistet sein, daß die gesamte Oberfläche während der Reaktion mit CO gesättigt ist, damit ein Abschirmungseffekt der Spitze auf das adsorbierende Gas vernachlässigt werden kann.

3.5 Quantitative Auswertung

3.5.1 Auswerteverfahren

Bevor die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der Bilder präsentiert werden, sollte die Methodik der Bildauswertung dargestellt werden. Die in Abb. 3-1 gezeigten STM-Aufnahmen stellen nur einen kleinen Teil einer Serie dar. Insgesamt handelt es sich um 29 Bilder, die den stets gleichen Flächenausschnitt und die Entwicklung, die auf ihm stattfindet, zeigen. Die Bilder stellen jedoch keine zeitliche Folge von Momentaufnahmen dar, vielmehr ist ein Bild an sich schon eine zeitliche Entwicklung. Die Fläche wird mit einer Zeilenfrequenz f_x (Zeilen horizontal aufgetragen) und einer Bildfrequenz f_y abgerastert. Bei der Aufnahme eines Bildes von oben nach unten ist daher der obere Teil eines Bildes "älter" als der untere Teil. Behandelt man die Aufnahme als Schnappschuß, so mittelt man über eine Zeit von der Größe der Aufnahmedauer. Dieses ist nur sinnvoll, wenn zum einen die beobachteten Strukturen klein gegenüber dem abgerasterten Flächenbereich sind, und zum anderen die Zeitkonstante des betrachteten Prozesses klein gegenüber der Aufnahmedauer ist. In diesem Fall kann man die Sauerstoffatome auf jedem Bild abzählen und als Funktion der

Zeit auftragen, wobei zwischen zwei Bildern eine Zeit von $1/f_y$ vergeht. Damit erhält man den Konzentrationsverlauf einer Spezies als Funktion der Zeit und kann durch Differentiation die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration bestimmen.

Anfangs wurden in den Bildern die Sauerstoffatome noch einzeln abgezählt. Da das bei einer Vielzahl an Bildern ein sehr umfangreiches und zeitaufwendiges Unterfangen ist, wurde ausgenutzt, daß Sauerstoffatome überwiegend in Sauerstoffinseln auftreten. Die Sauerstoffinseln wurden als Ganzes eingefärbt, und anschließend wurde der Flächeninhalt dieser markierten Bereiche mit Hilfe des Programmes *NIH Image 1.60/ppc* berechnet. Dieses Programm ermöglichte auch die Berechnung des Umfangs der Sauerstoffinseln, so daß man damit gleichzeitig eine Maßzahl für die Randlänge hatte. Der ermittelte Flächeninhalt und die Randlänge konnten nach Kalibrierung in eine Anzahl von Sauerstoffatomen umgerechnet werden.

3.5.2 Fehlerbetrachtung

Reaktionszeit

Bei der quantitativen Auswertung der STM-Aufnahmen als Funktion der Zeit wird das erhaltene Bild als Momentaufnahme zu einem Zeitpunkt t behandelt und nicht als zeitliche Entwicklung. Der obere Bereich eines von oben nach unten aufgenommenen Bildes ist daher "älter" als der untere Bereich. Der Absolutfehler bei der Zeitangabe beträgt demnach die Hälfte der Aufnahmedauer eines Bildes.

Bestimmung der Adsorbatmenge

Die Festlegung der Genauigkeit der ermittelten Werte für die Bedeckungen ist etwas schwierig. Ein kleiner Teil der Bilder wurde sowohl manuell (Abzählen der Atome) als auch rechnerisch (Bestimmung der Größe der durch die Atome bedeckten Fläche) ausgewertet. Dabei ergab sich, daß die Methoden ähnliche Werte mit einer Abweichung von nur ca. 2% hervorbringen.

Allerdings ist die Bestimmung der bedeckten Flächenanteile nicht immer eindeutig durchführbar, da die Entscheidung, ob ein bestimmter Bereich von Sauerstoff belegt ist oder ob es sich um einen Defekt oder eine Verschmutzung handelt, nicht immer eindeutig ist. Daher ist die Bestimmung des Flächenanteils mit einem Fehler behaftet. Da jedoch nur die Rate, also die Differenz von Sauerstoffbedeckungen aufeinanderfolgender Aufnahmen, betrachtet wird und

Defekte von der Reaktion nicht beeinflußt werden, macht sich dieser Effekt nur als additive Konstante bemerkbar, die bei der Differenzenbildung verschwindet. Bei der *in situ*-Verfolgung eines Flächenteils kommen aber zusätzlich noch Drifterscheinungen hinzu. Zum einen führt ein thermisches Ungleichgewicht dazu, daß sich der Bereich unterhalb der Tunnelspitze langsam verschiebt, zum anderen gibt es bei den Piezos auch den Effekt des "Nachdriftens", d.h. eine an den Piezo angelegte Spannung führt nicht sofort zu der entsprechenden Auslenkung, sondern die Auslenkung wird asymptotisch erreicht. Es wurde daher versucht, auf den STM-Aufnahmen nur die Bereiche auszuzählen, die während der gesamten Messung vom STM erfaßt wurden. Das ist jedoch nicht immer einfach, da hierzu markante Punkte wie Stufen oder Defekte notwendig sind, die sich infolge der Reaktion nicht verändern und als Orientierungshilfe dienen können. Durch die mehrmalige Auswertung verschiedener Serien wurde festgestellt, daß der Fehler bei der Bestimmung der Adsorbatbedeckung mit etwa 5% veranschlagt werden kann.

Statistischer Fehler

Aufgrund der geringen Größe des beobachteten Bereiches unterliegen die Meßergebnisse starken statistischen Schwankungen. Es werden hier kinetische Gleichungen aus einer abzählbaren Menge an Teilchen abgeleitet. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in zwei aufeinanderfolgenden Bildern erfolgt z.B. anhand einer Anzahl von Reaktionsereignissen in der Größenordnung von 100. Diese Zahl nimmt mit zunehmender Zeit ab. Die statistische Genauigkeit der Zahl der Reaktionsereignisse $\rho(R)$ ist $1/\sqrt{\rho(R)}$. Das bedeutet, daß eine statistische Auswertung, wie sie hier beschrieben wird, zum Ende einer Reaktion an ihre Grenzen stoßen kann.

3.5.3 Ergebnisse - Das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz

In Abb. 3-1 und 3-2 wurde der qualitative Verlauf der Reaktion gezeigt. Es entstand der Eindruck, als ob die Reaktion zwischen Sauerstoff und CO nur an den Rändern der Sauerstoffinseln abläuft, weil die Sauerstoffinseln allmählich kleiner wurden, jedoch keine durch Reaktion entstandenen Löcher innerhalb der Inseln zu erkennen waren. Es wäre aber denkbar, daß die Reaktion überall gleich-

förmig verläuft, daß Löcher innerhalb der Sauerstoffinseln jedoch nicht zu sehen sind, weil sie unmittelbar nach einem solchen Reaktionsereignis aufgrund der Kompression der Inseln wieder verschwinden. Das sollte quantitativ überprüft werden. Die betrachtete Reaktion läßt sich durch Gl. (3.3) beschreiben:



Das Konzentrations-Zeit-Gesetz in bezug auf die Sauerstoffbedeckung ist nach einem *mean-field*-Ansatz durch Gl. (3.4) gegeben.

$$-\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = k \cdot \theta_{\text{O}}^m \cdot \theta_{\text{CO}}^v \quad (3.4)$$

Abb. 3-3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffbedeckung der in Abb. 3-1 gezeigten Reaktionssequenz.

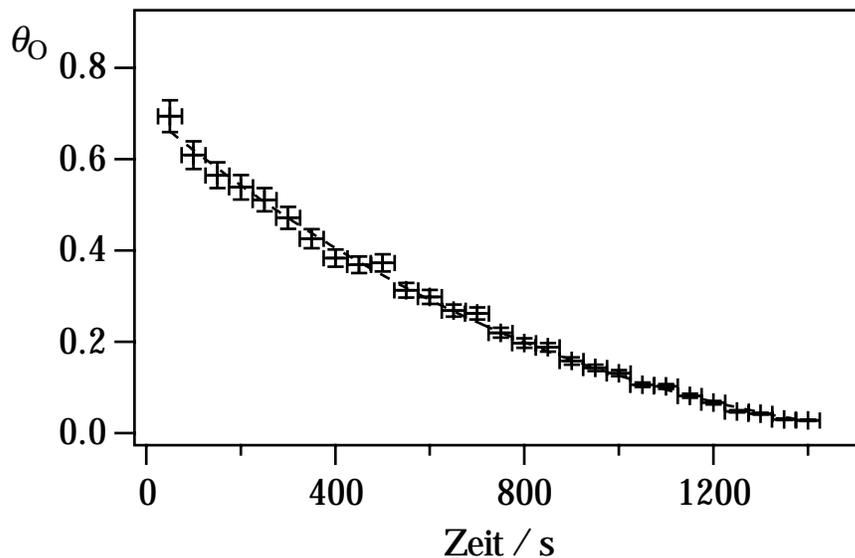


Abb. 3-3: Sauerstoffbedeckungsgrad in den STM-Aufnahmen der Reaktionssequenz aus Abb. 3-1 als Funktion der Zeit.

Durch Differenzenbildung der Sauerstoffbedeckung zwischen zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Bildern wurde die Reaktionsrate bestimmt. Kohlenmonoxid ist während der Messung in sehr großem Überschuß vorhanden, was sich nicht zuletzt in dem Auftreten der streifenförmigen $c(4 \times 2)$ -Struktur äußert, die erst bei höheren CO-Bedeckungen gebildet wird [51]. Daher kann im Geschwindigkeitszeitgesetz die Konzentration an CO in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einbezogen werden und man erhält nach Gl. (3.5) aus einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Rate gegen die Sauerstoffbedeckung (Abb. 3-4) die Reaktionsordnung m in bezug auf Sauerstoff.

$$-\frac{d\theta_O}{dt} = k \cdot \theta_O^m \quad (3.5)$$

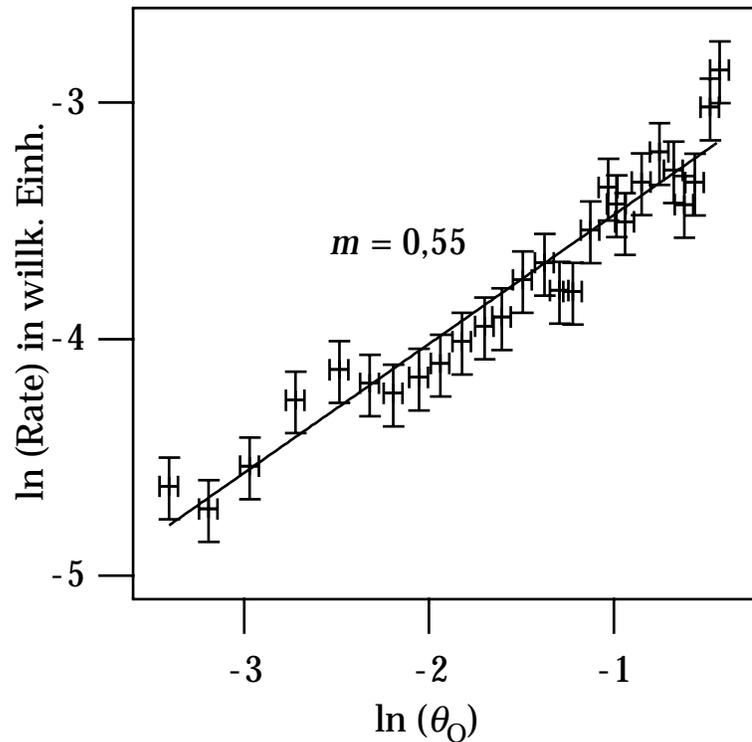


Abb. 3-4: Doppeltlogarithmische Auftragung der Abnahme der Sauerstoffbedeckung gegen den Bedeckungsgrad für die Sequenz aus Abb. 3-1. Die Steigung der Geraden von 0,55 gibt die Reaktionsordnung wieder.

Die Reaktionsordnung beträgt etwa 1/2. Dieses war für eine Reaktion, die nur an den Rändern von Sauerstoffinseln abläuft, zu erwarten, da die Randlänge (der Umfang) einer Insel proportional zur Wurzel aus der Größe (dem Flächeninhalt) der Insel und damit der Anzahl der sie bildenden Sauerstoffatome ist. Bei der Anwesenheit von Inseln ist demnach die Randlänge proportional zur Wurzel aus dem Bedeckungsgrad. Das gilt jedoch nur für glatte Inselränder, während bei ausgefransten Rändern eine Proportionalität zur Wurzel der Inselgröße nicht mehr gegeben ist (siehe Kapitel 3.7.3.2).

In die Proportionalitätskonstante fließt die Inselgrößenverteilung ein. Man kann sich leicht vorstellen, daß für einen bestimmten Bedeckungsgrad eine große Insel eine kleinere Randlänge hervorbringt als viele kleine Inseln. Demnach sollte die Reaktionsgeschwindigkeit von den Anfangsbedingungen abhängen. Wenn man eine "offene" Sauerstoffverteilung erzeugt, das heißt eine, die über eine große Zahl kleiner Lücken verfügt, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit höher sein als

im Fall einer Verteilung bei sonst gleichem Bedeckungsgrad, die wenige große Löcher besitzt. Über die experimentelle Verifizierung dieses Effekts wird in Kapitel 3.7.5 gesprochen.

Allerdings gilt die gemessene Reaktionsordnung von $1/2$ nicht über den gesamten Bereich der möglichen Sauerstoffbedeckungen von $\theta = 0 - 1$, sondern nur dann, wenn tatsächlich unabhängige Sauerstoffinseln vorliegen. Geht man von einer fast vollständigen Bedeckung mit Sauerstoff aus, so bilden sich zu Anfang der Reaktion kleine CO-Bereiche in den Lücken der Sauerstoffphase. Die reaktive Phasengrenze zwischen CO und O ist klein. Mit zunehmender Reaktion wachsen die CO-Bereiche auf Kosten der Sauerstoffbereiche, und die Phasengrenze nimmt in ihrer Länge zu. Die Folge ist, daß die Reaktion schneller wird, weil mehr reaktiver Rand zur Verfügung steht. Dann durchläuft die Randlänge ein Maximum und nimmt wieder ab, da nun die Sauerstoffbereiche und damit auch die reaktive Randlänge immer kleiner werden. Die Folge ist, daß die Rate ebenfalls sinkt. Sowohl Randlänge als auch Rate durchlaufen als Funktion des Sauerstoffbedeckungsgrades ein Maximum. Demnach kann die Rate keine einfache Potenzfunktion des Bedeckungsgrades sein. Daß sich in Abb. 3-4 der Logarithmus der Rate als Funktion des Logarithmus der Bedeckung dennoch über den gesamten Bereich durch eine Gerade annähern läßt, liegt daran, daß im Experiment das Maximum in der Reaktionsrate bzw. Randlänge bereits überschritten ist. Die Reaktion wurde begonnen, als die Sauerstoffbedeckung jenseits des kritischen Bedeckungsgrades lag, bei dem die Randlänge mit zunehmender Reaktion schon wieder zu sinken beginnt. Wäre die Reaktion mit einem höherem Anfangsbedeckungsgrad gestartet worden, würde die Auftragung in Abb. 3-4 einen komplizierteren Verlauf zeigen, der in Kapitel 3.7.3.2 bei der Simulation der CO-Oxidation mit Hilfe von MONTE-CARLO-Verfahren tatsächlich gefunden wird.

Ergebnis ist, daß ein *mean-field*-Ansatz, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit lediglich eine Funktion der Bedeckungsgrade darstellt, in diesem Fall nicht anwendbar ist. Man muß vielmehr die lokale Struktur, d.h. die lokale Verteilung der Atome berücksichtigen. Ein Geschwindigkeitsgesetz, das während des gesamten Verlaufs der Reaktion Gültigkeit besitzen sollte, ist hier

$$-\frac{d\theta_O}{dt} = k \cdot L \quad (3.6)$$

wobei L die Länge der Phasengrenze zwischen CO und O darstellt, (die durch makroskopische Messungen nicht zugänglich ist). In Abb. 3-5 ist die auf die Länge L normierte Rate als Funktion der Zeit aufgetragen (ausgefüllte Quadrate).

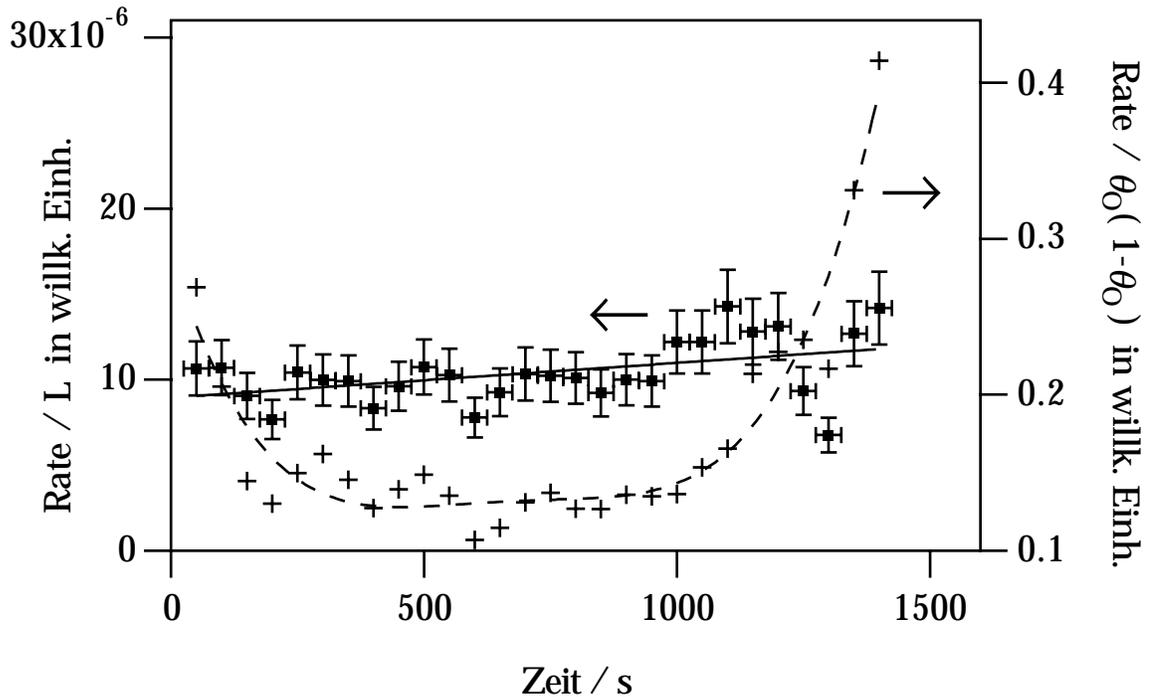


Abb. 3-5: Rate der Abnahme der Sauerstoffbedeckung als Funktion der Zeit für die Reaktionssequenz in Abb. 3-1. Die Rate wurde auf die Randlänge L der Sauerstoffinseln (linke Ordinate) und auf die Rate, die sich aus einem einfachen LH-Mechanismus nach Gl. 3.7 ergeben würde (rechte Ordinate), normiert.

Nach Gl. 3-6 sollte sich bei diesem Auftrag für eine Reaktion am Rand der O-Inseln eine Konstante ergeben, was auch annähernd der Fall ist. Daß die auf L normierte Rate einen leichten Anstieg im Verlauf der Zeit zeigt, liegt daran, daß sich die mittlere Koordinationszahl der O-Atome und somit die Reaktivität des Randes ändert. Auf diesen Effekt wird in Kapitel 3.7.4 ausführlich eingegangen.

Zum Vergleich ist in Abb. 3-5 die Rate auch nach einem *mean-field*-Ansatz normiert worden. Diesem liegt die oftmals für die CO-Oxidation verwendete Ratengleichung 3.7 zugrunde.

$$-\frac{d\theta_O}{dt} = k \cdot \theta_O \cdot \theta_{CO} = k \cdot \theta_O \cdot (1 - \theta_O) \quad (3.7)$$

Die Rate sollte danach proportional zum Produkt der CO- und O-Bedeckung sein. Die CO-Bedeckung wurde dabei durch die nicht mit Sauerstoff bedeckte Fläche

approximiert, was unter den Bedingungen eines großen CO-Überschusses sinnvoll ist. Der Auftrag in Abb. 3-5 (Kreuze) macht deutlich, daß die Annahme regellos verteilter Reaktionsspezies keine Gültigkeit besitzt, da sich keine Konstante ergibt, sondern ein komplexerer zeitlicher Verlauf.

Es ist festzuhalten, daß die quantitative Auswertung der STM-Bilder ein Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz liefert, daß aufgrund von Beobachtungen atomarer Prozesse entstanden ist. Die Reaktion verläuft tatsächlich nur an den Rändern der Sauerstoffinseln. Die Randlänge ist hierbei die charakteristische Größe, die das lokale Verhalten der Reaktion bestimmt und mit makroskopischen Messungen nicht zugänglich ist. Ein *mean-field*-Ansatz, nach dem die Rate proportional zur Bedeckung von CO und O ist, liefert falsche Ergebnisse.

Es bleibt zum Schluß zu klären, warum in der Literatur die Ansicht vertreten wurde, daß die Reaktion zwischen O und CO einheitlich verläuft. Die Aussage geht auf Messungen von AKHTER und WHITE [40] zurück, die die Rolle der Sauerstoffinseln klären sollten. Es wurde zunächst ^{16}O adsorbiert, der Inseln bilden sollte. Dann wurde ^{18}O nachdosiert, der sich um die bestehenden ^{16}O -Inseln legen sollte, so daß eine Verteilung wie in einem Spiegelei vorliegen sollte. Die anschließende Reaktion mit C^{16}O sollte anfänglich bevorzugt $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ hervorbringen, wenn die Reaktion nur am Rand der O-Inseln stattfinden würde. Ein solcher Befund konnte jedoch nicht festgestellt werden. Es bildeten sich äquivalente Mengen C^{16}O_2 und $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, d.h. ^{16}O und ^{18}O reagierten mit gleicher Wahrscheinlichkeit, so daß auf eine regellose Reaktion geschlossen wurde. Der Grund für die Diskrepanz zum hier vorliegenden Ergebnis liegt in der Annahme von AKHTER und WHITE, daß die Sauerstoffatome unterhalb 450 K auf Pt(111) immobil sind. Nur in diesem Fall bleibt die anfänglich eingestellte $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Separation erhalten. Diese Annahme ging auf Messungen zur makroskopischen Diffusion von O auf Pt(111) von LEWIS und GOMER [53] zurück. Mittlerweile konnte aber von WINTTERLIN *et al.* [54] mittels STM-Messungen gezeigt werden, daß die Mobilität von Sauerstoff auf Pt(111) etwa bei 200 K einsetzt, und auch die hier gezeigten Messungen verdeutlichen, daß bereits bei 247 K eine völlige Durchmischung der ^{16}O - und ^{18}O -Atome nach wenigen Minuten erfolgt sein sollte.

Es soll an dieser Stelle aber schon erwähnt werden, daß die genannten Autoren analoge Messungen auch für die Wasserstoff-Oxidation bei 135 K durchgeführt haben. In diesem Fall war die Annahme der vollständigen Immobilität von Sauerstoff gerechtfertigt. Sie fanden auch hier keine Bevorzugung von O-

Inselrändern, was die in Kapitel 4 noch aufzuzeigenden STM-Messungen zur Wasserstoff-Oxidation auf Pt(111) bestätigen werden.

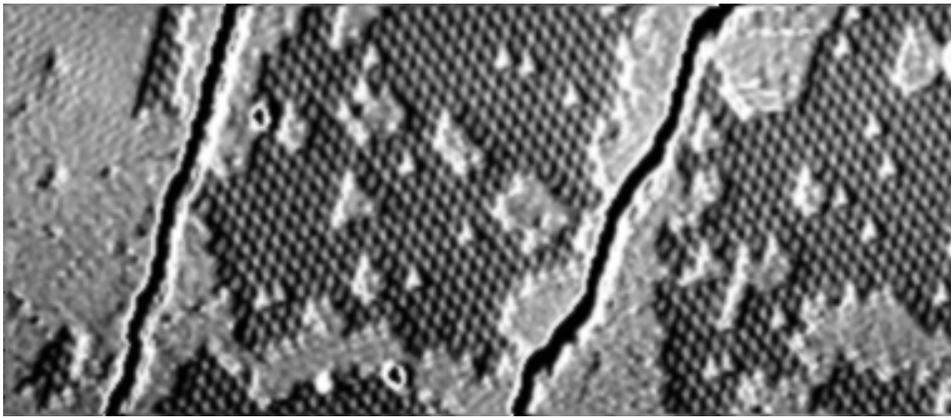
3.6 Temperaturabhängigkeit der CO-Oxidation

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß mit dem Rastertunnelmikroskop kinetische Messungen erfolgreich durchgeführt werden können. Zudem hat man mit dieser Methode Zugang zu Informationen, die durch makroskopische Messungen verwehrt bleiben. Aufbauend auf diesen Resultaten sollte die Temperaturabhängigkeit der CO-Oxidation untersucht werden. Die Motivation besteht darin, daß bei der Bestimmung der kinetischen Parameter ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz zu Grunde gelegt werden muß. Bei makroskopischen Messungen fließen aber meist keine lokalen Effekte in das Geschwindigkeitsgesetz ein, sondern es wird ein *mean-field*-Ansatz verwendet. Da aufgrund der besonderen Meßmethode hier lokale Effekte Berücksichtigung finden, können kinetische Größen wie die Aktivierungsbarriere erhalten werden, die direkt aus dem atomar sichtbaren Reaktionsmechanismus hervorgehen.

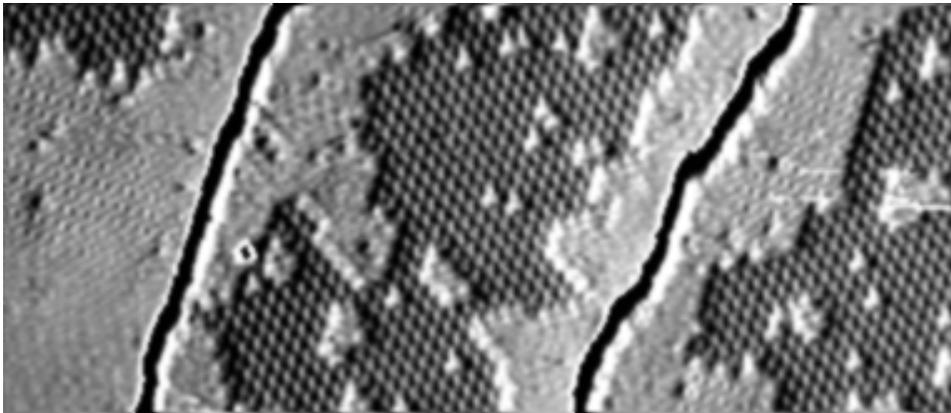
Die Vorstellung ist, daß man bei Kenntnis des Ablaufs der Reaktion auf atomarer Ebene evtl. auch Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und die Bedeutung der kinetischen Parameter machen kann. Dazu wurde die Reaktion in einem Temperaturbereich von 237 bis 274 K untersucht. Die höchste Temperatur wird durch die Grenzen des Temperatur-variablen STM bestimmt. Die Reaktion verläuft hier bereits so schnell, daß die maximale Rastergeschwindigkeit des STM gerade noch ausreicht, um genügend Bilder des Reaktionsablaufs für eine quantitative Auswertung zu bekommen.

Für die Untersuchung der Reaktion bei noch höheren Temperaturen wurde das Hochgeschwindigkeits-STM verwendet. Die Ergebnisse zu diesen Experimenten sollen jedoch separat in Kapitel 3.10 behandelt werden.

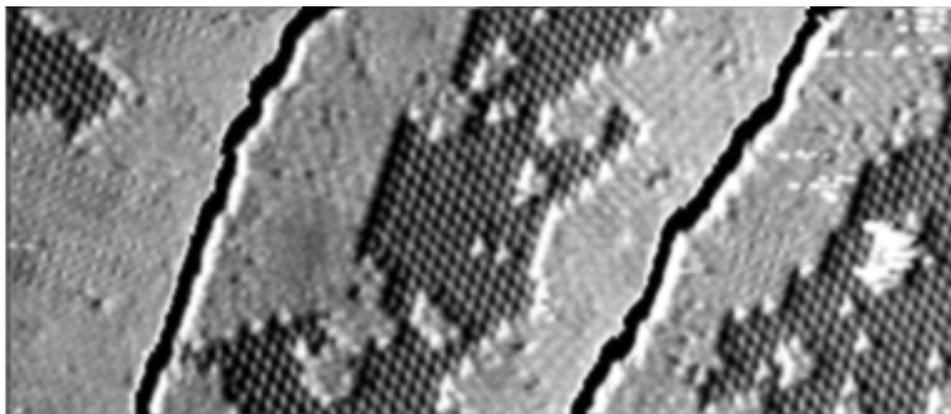
Abb. 3-6 zeigt als Beispiel eine Reaktionssequenz bei 264 K, die *in situ* mit dem STM aufgenommen wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist deutlich höher als in den Sequenzen aus Abb. 3-1 und 3-2. Es dauert hier nur noch 400 s, bis der gesamte Sauerstoff abreagiert ist, während in den genannten Experimenten bei 245 K hierzu etwa 2000 s erforderlich waren.



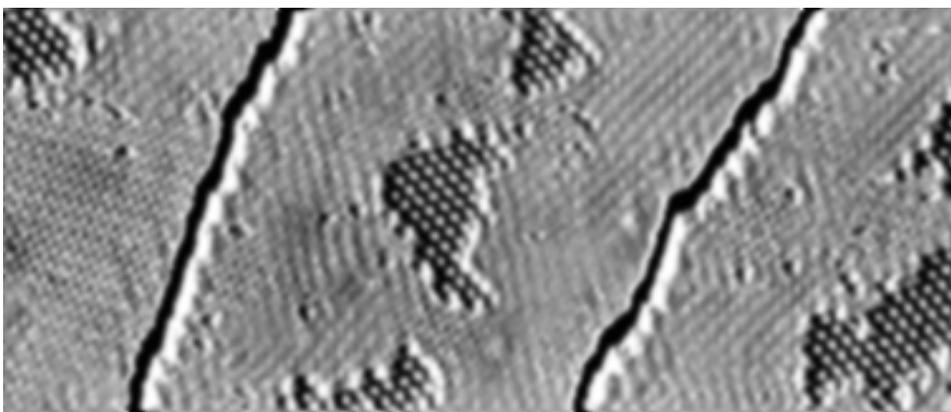
113 s



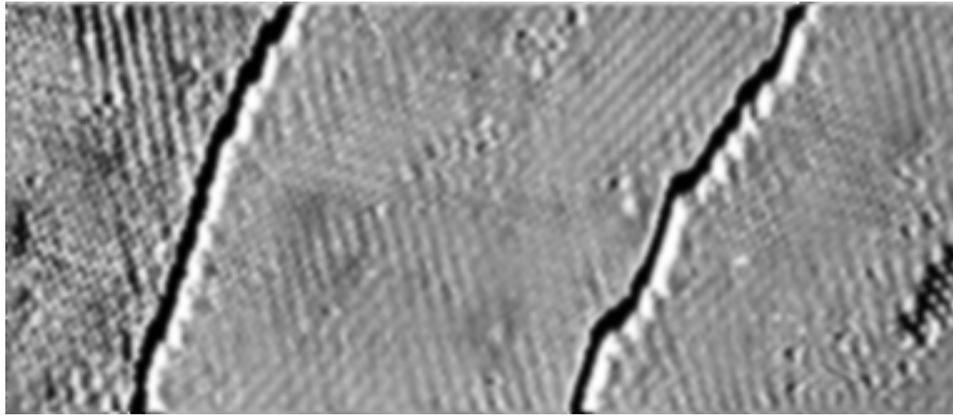
163 s



225 s



325 s



400 s

Abb. 3-6: Serie von STM-Aufnahmen dreier Terrassen, die durch zwei monoatomare Stufen (dicke, schwarze Linien) getrennt sind. Der zu Anfang adsorbierte Sauerstoff (dunkle, hexagonale Struktur) wird bei 263 K durch adsorbierendes CO ($p_{\text{co}} = 4 \cdot 10^{-7}$ mbar) abreagiert. Das Produkt CO_2 desorbiert augenblicklich und die frei werdenden Plätze werden durch CO besetzt (helle, teilweise streifenförmige Struktur). $400 \times 200 \text{ \AA}^2$; $U = -0,53 \text{ V}$; $I = 0,3 \text{ nA}$.

Es sind drei Terrassen zu erkennen, die durch monoatomare Stufen (schwarze Linien) getrennt sind. Die Bilder wurden künstlich von der linken Seite beleuchtet, um den Kontrast zu erhöhen. Sauerstoff wird wieder als dunkles hexagonales Muster und CO als hellere Bereiche abgebildet. Der Zeitnullpunkt wird durch den Beginn der CO-Dosierung bestimmt. Die Reaktion verläuft von den Stufen in Richtung der Terrassen. Das erweckt den Anschein, als ob die Stufen eine höhere Reaktivität aufweisen. Dies muß jedoch nicht der Fall sein. In Kapitel 3.5 wurde gezeigt, daß die Reaktion zwischen O und CO nur an den Inselrändern von CO abläuft. Weitere Messungen haben ergeben, daß in der Nähe von Stufen oftmals nur wenig Sauerstoff vorhanden ist, so daß hier die Reaktion beginnen kann. Abb. 3-7 zeigt ein Beispiel. Man erkennt deutlich, daß an der Stufe, die durch den Pfeil markiert ist, nur wenig Sauerstoff vorliegt, während auf den Terrassen der Sauerstoff dichter gepackt ist.

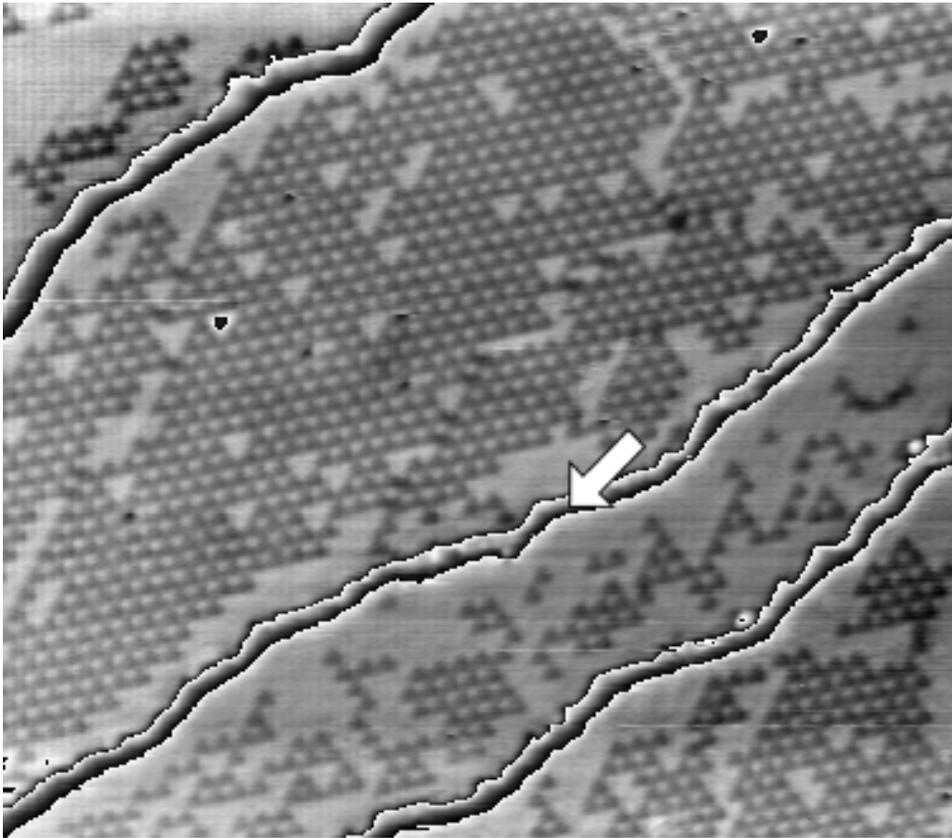


Abb. 3-7: Sauerstoffverteilung (dunkle Punkte in hexagonaler Anordnung) an monoatomaren Stufen (Pfeil) bei 250 K.

Aus den Experimenten wurde deutlich, daß die Reaktion innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls qualitativ gleich abläuft:

- Sauerstoff und Kohlenmonoxid reagieren an den Phasengrenzen.
- Der Beginn einer Reaktion innerhalb einer Sauerstoffinsel konnte nicht beobachtet werden.
- Die Reaktion verläuft vollständig.

Die erhaltenen Bilderserien wurden, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, ausgewertet. In Abb. 3-8 sind die auf die Randlänge der Sauerstoffinseln normierten Raten als Funktion der Zeit wiedergegeben. Sie sind in etwa konstant. Allerdings fällt hier sofort eine Gemeinsamkeit auf: Alle Kurven zeigen einen leichten Anstieg mit zunehmender Zeit. Dieses Verhalten, das schon in Kapitel 3.5.3 beobachtet wurde, ist damit anscheinend auf einen realen Effekt zurückzuführen, der in Kapitel 3.7.4 differenzierter betrachtet werden soll.

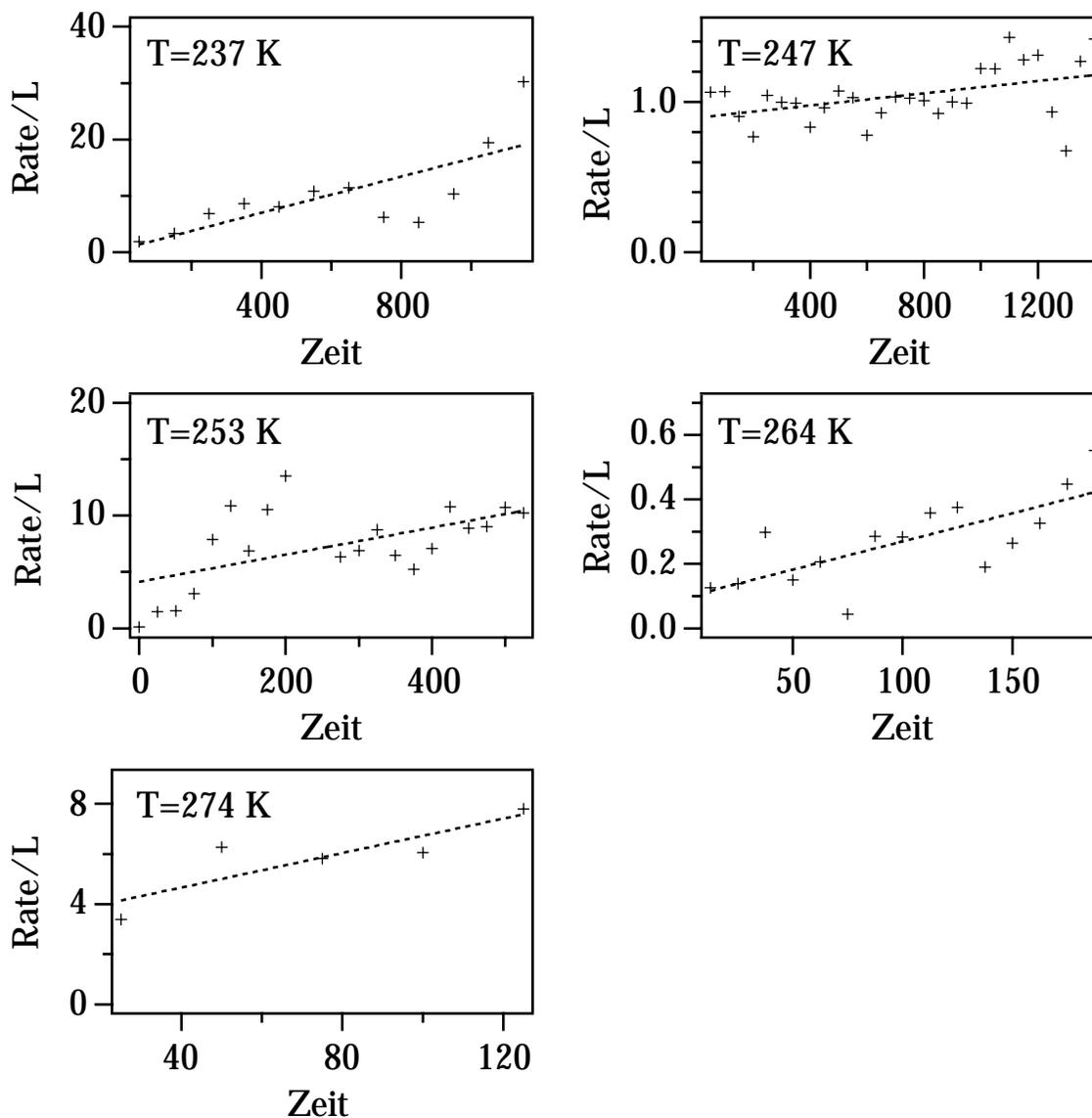


Abb. 3-8: Auf die Randlänge von Sauerstoffinseln normierte Raten als Funktion der Zeit. Die Raten sind die Abnahmen der Sauerstoffbedeckungsgrade in Reaktionssequenzen, die bei verschiedenen Temperaturen *in situ* mit dem STM verfolgt wurden.

Um kinetische Parameter zu erhalten, die mit makroskopischen Daten verglichen werden können, wurden aus Abb. 3-8 für verschiedene Temperaturen Werte der Raten bei jeweils derselben Randlänge L ermittelt und auf makroskopische Dimensionen umgerechnet. Diese sind in Abb. 3-9 in Form eines ARRHENIUS-Diagramms aufgetragen.

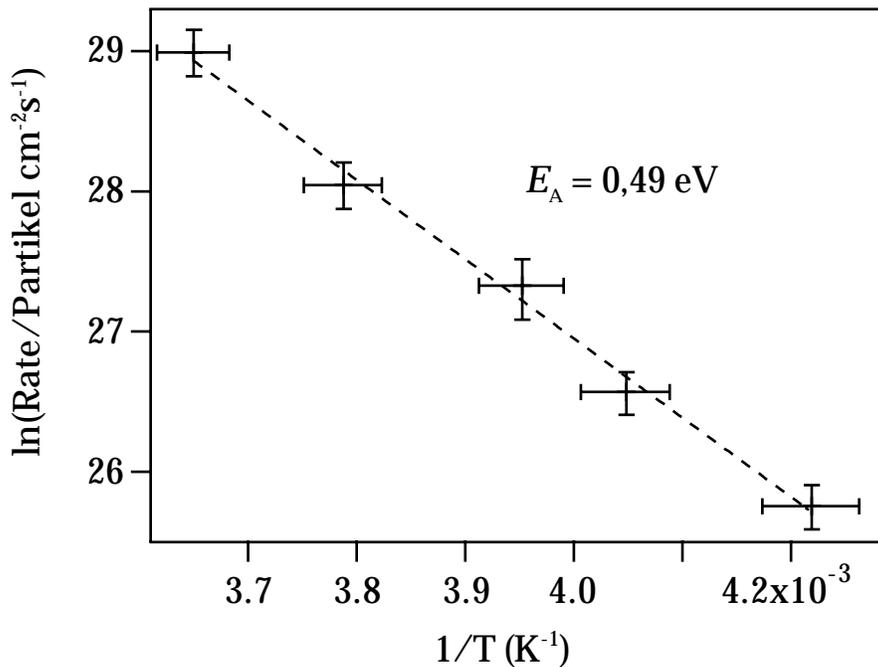


Abb. 3-9: *ARRHENIUS-Auftragung der Reaktionsraten aus Abb. 3-8 bei jeweils derselben Randlänge, umgerechnet auf makroskopische Dimensionen. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Aktivierungsenergie.*

Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 0,49 eV ($47,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und ein präexponentieller Faktor von $3 \cdot 10^{21} \text{ Teilchen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Im Vergleich hierzu wurde aus makroskopischen Messungen, in denen eine O-bedeckte Pt(111)-Fläche einem CO-Molekularstrahl ausgesetzt wurde, eine Aktivierungsenergie von 0,51 eV ermittelt [33]. Der dabei gefundene präexponentielle Faktor kann nicht direkt mit dem obigen Wert verglichen werden, da er aufgrund eines *mean-field*-Ansatzes abgeleitet wurde und somit eine andere Dimension besitzt. Man kann ihn jedoch in eine äquivalente Größe umrechnen, wenn man für das entsprechende Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Gesetz durchschnittliche O- und CO-Konzentrationen annimmt. Diese wurden auf jeweils 10^{14} bis $10^{15} \text{ Teilchen} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschätzt. Es ergibt sich ein Wert für den präexponentiellen Faktor von 10^{22} bis $10^{24} \text{ Teilchen} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Damit sind die makroskopischen Werte in überraschend guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen. Dieses Ergebnis hätte man erwartet, wenn jeweils das gleiche Modell zur Bestimmung der Werte angenommen wurde. Da das nicht der Fall ist, ist die Übereinstimmung zunächst unklar. Die Ursache könnte sein, daß die Raten in den makroskopischen Messungen zu Beginn der Reaktion und jeweils für gleiche Bedeckungen gemessen wurden. Unter Umständen lagen unter diesen Bedingungen jeweils ähnliche

Randlängen vor, so daß die Anwendung eines *mean-field*-Ansatzes in diesem Fall zu keinem großen Fehler geführt hat.

Trägt man in dem ARRHENIUS-Plot die normierten Raten r/L gegen die Temperatur auf, erhält man einen präexponentiellen Faktor von

$$k_0 = 5 \cdot 10^7 \frac{\Delta \text{O - Atome}}{\text{O - Randatome} \cdot \text{s}} \quad (3.8)$$

ΔO -Atome ist dabei die Änderung der Zahl an Sauerstoffatomen aufeinanderfolgender Bilder, also die Reaktionsrate. Man kann den präexponentiellen Faktor so interpretieren, daß $5 \cdot 10^7$ mal in der Sekunde ein CO-Molekül versucht, mit einem O-Atom am Rand zu reagieren, denn im Grenzfall unendlich hoher Temperatur spielt die Aktivierungsbarriere keine Rolle, und die Zahl der Reaktionsereignisse wird nur durch den präexponentiellen Faktor bestimmt. Die physikalische Bedeutung dieses Wertes ist jedoch unklar. Wird die Reaktion durch den Sprung eines Reaktanden in Richtung des anderen initiiert, so erwartet man präexponentielle Faktoren in der Größenordnung von Adsorbatschwingungen (10^{13} s^{-1}) [55-57]. In diesem Fall ist der gefundene Wert zu niedrig. Einen ebenfalls im Vergleich zu den Erwartungen zu niedrigen Wert fanden FAIR und MADIX [35] bei der CO-Oxidation auf Pt[9(111)x(100)]. Möglicherweise steht damit in Zusammenhang, daß für den präexponentiellen Faktor der Diffusion von CO auf Pt(111) ebenso ungewöhnlich niedrige Werte gemessen wurden. NEKRYOLA und HARRISON [58] fanden mittels RAIRS einen präexponentiellen Faktor von $10^{8,5} \text{ s}^{-1}$ für die Diffusion von CO von einem Brücken- auf einen *top*-Platz und einen Wert von $10^{9,2} \text{ s}^{-1}$ für den umgekehrten Prozeß. REUTT-ROBEY *et al.* [59, 60] ermittelten mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie einen Wert von $8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Diese ungewöhnlich niedrigen Werte sind mit dem hier gefundenen vergleichbar. Eine Erklärung für die Abweichung von dem erwarteten Wert in der Größenordnung von 10^{13} s^{-1} steht jedoch noch aus. Im Gegensatz zu den genannten Methoden wurde mit Methoden, welche die Diffusion von CO über größere Entfernungen erfassen, ein präexponentieller Faktor in der Größenordnung von 10^{13} s^{-1} gefunden [61-63]. Es besteht hier noch ein großer Bedarf an der Aufklärung der Befunde und Interpretation der Parameter auf atomarer Skala.

3.7 MONTE-CARLO-Simulationen

Die Rolle der Sauerstoffverteilung

3.7.1 Einführung

In den vorausgegangenen Kapiteln wurden die Befunde der mikroskopischen Verfolgung der Oxidation von CO auf Pt(111) vorgestellt. Es konnten direkte Schlüsse aus dem Ablauf der Reaktion gezogen werden. Die Reaktion verläuft offensichtlich bevorzugt an den Phasengrenzen zwischen O und CO, und aus temperaturabhängigen Messungen konnten die kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie, präexponentieller Faktor) bestimmt werden. Es bleiben aber noch folgende Fragen offen:

Warum reagiert Sauerstoff in Inseln nicht mit CO, obwohl aus spektroskopischen Daten bekannt ist, daß sich CO auch innerhalb der Sauerstoffdomänen aufhält?

Warum ist die auf die Randlänge der Inseln normierte Rate zeitlich nicht konstant, sondern zeigt einen leichten Anstieg im Lauf der Reaktion?

Diese Fragen können nicht direkt mit Hilfe von STM-Messungen beantwortet werden. Um die Befunde besser verstehen zu können, wurden zusätzlich MONTE-CARLO-Simulationen durchgeführt. Die Anwendung von MONTE-CARLO-Techniken auf dynamische Prozesse wird im Anhang beschrieben. Hier sind auch die Algorithmen der verschiedenen verwendeten Modelle im einzelnen aufgeführt.

3.7.2 Literatur

In der Vergangenheit sind zahlreiche Arbeiten mit Computer-Simulationen veröffentlicht worden, die sich mit Reaktionen ähnlich der CO-Oxidation beschäftigen. Einige behandeln Modellreaktionen, bei denen zwei Spezies A und B₂ nach einem LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus miteinander reagieren, wobei A molekular und B₂ dissoziativ adsorbiert. In anderen Arbeiten wird die CO-Oxidation auch direkt modelliert. Der Grund für die Vielzahl an Veröffentlichungen ist, daß diese scheinbar so einfache Reaktion aufgrund eini-

ger Besonderheiten ziemlich komplexes Verhalten zeigen kann. So bewirkt ein wachsender Bedeckungsgrad von CO im stationären Fall, daß die weitere Adsorption von Sauerstoff inhibiert wird und es zu einem kinetischen Phasenübergang kommt. Seit den Arbeiten von ZIFF, GULARI und BARSHAD [64], die kinetische Phasenübergänge in einem sehr einfachen Modell einer irreversiblen Oberflächenreaktion (ZGB-Modell oder *Monomer-Dimer-Modell*) untersuchten, sind unterschiedliche Einflüsse wie Desorption [65, 66], Diffusion [67], Variation des Haftkoeffizienten [68], Adsorption heißer Teilchen [69], laterale Wechselwirkung [70, 71] oder auch Substrateffekte [72-74] an diesem oder ähnlichen Modellen [75-82] studiert worden. Die Modelle sind allerdings auf die vorliegenden Messungen nicht anwendbar, da sie zum einen für stationäre Messungen ausgelegt sind und zum anderen auf Annahmen beruhen, die den experimentellen Beobachtungen nicht gerecht werden.

Bei den vorliegenden Messungen spielt die Verteilung der Adsorbatteilchen eine entscheidende Rolle. In einigen Arbeiten wurden auch die Auswirkungen von Adsorbatinseln auf die Reaktion mit Hilfe von MONTE-CARLO-Simulationen untersucht [83-85]. Die Vielzahl der Arbeiten beschäftigt sich jedoch auch hier mit stationärem Verhalten, während nur wenige Modellierungen von Titrationsexperimenten, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, veröffentlicht sind. Bezüglich der Modellierung von Titrationsexperimenten sind die Arbeiten von SILVERBERG und BEN-SHAUL [86-89] zu erwähnen. Sie untersuchten den Einfluß der Inselbildung auf die Reaktion in einem Modell, in dem die aggregierende Spezies eine koordinationsabhängige Reaktivität aufweist. Diesen Ansatz findet man auch in anderen Arbeiten [85]. Aufgrund der experimentellen Befunde wurde dieser Ansatz als sinnvoll erachtet. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Modell wurde nach dem Vorbild der Arbeiten von SILVERBERG und BEN-SHAUL entwickelt. Im Gegensatz zu den genannten Modellen konnte hier allerdings auf experimentelle Ergebnisse zurückgegriffen werden, so daß durch Vergleich zwischen Simulation und Experiment das Modell stetig verbessert werden konnte.

3.7.3 Das erste Modell

3.7.3.1 Die Form der Phasengrenze

Zunächst wurde versucht, mit einem möglichst einfachen Modell die Beobachtungen mit dem STM zu reproduzieren. Fortwährende Verbesserungen führten schließlich dazu, daß das Modell die Reaktion so wiedergibt, wie es die STM-Aufnahmen zeigen. Die einzufügenden Verbesserungen geben so Auskunft über reale physikalische Effekte. Im Lauf des folgenden Kapitels soll die Vorgehensweise anhand des ersten Modells verdeutlicht werden.

Das Modell

Das Modell besteht aus einem hexagonalen Gitter mit 100×100 Adsorptionsplätzen und periodischen Randbedingungen. Die Adsorptionsplätze sind jeweils identisch und können entweder mit einem O-Atom oder einem CO-Molekül besetzt werden. Es werden zur Vereinfachung lediglich (1×1) -Strukturen der Komponenten betrachtet. Zu Beginn wird die Oberfläche mit Sauerstoff vorbelegt, der aufgrund lateraler Wechselwirkung unterhalb einer kritischen Temperatur Inseln bildet. Anschließend kann CO adsorbieren, die Komponenten können diffundieren und reagieren. Die Desorption der Reaktanden wird vernachlässigt, da die Simulation zunächst nur für Temperaturen bis etwa 300 K gültig sein soll. Das durch Reaktion entstehende Produkt CO_2 desorbiert augenblicklich und hinterläßt zwei freie Adsorptionsplätze. Eine detaillierte Beschreibung des Modells ist im Anhang A.2 gegeben. Im folgenden werden lediglich die für die Betrachtungen notwendigen Schritte behandelt.

Startphase

Der Ausgangszustand der Experimente ist Sauerstoff, der aufgrund lateraler Wechselwirkungen in Form von Inseln angeordnet ist. Hierzu wird ein einfaches Gittergasmodell gewählt, das in der Vergangenheit erfolgreich zur Simulation von Phasenübergängen in Adsorbatsystemen Verwendung gefunden hat. Referenz [90] gibt hierzu einen Überblick. Es wird ein kanonisches Ensemble betrachtet, in dem die Zahl der Teilchen konstant bleibt und das System mit einem Wärmebad im thermischen Gleichgewicht steht.

Die Generierung von O-Inseln wird durch den KAWASAKI-Algorithmus erreicht [91]. Dazu wird die Modellfläche zunächst statistisch mit Sauerstoff belegt. Anschließend können die Sauerstoffatome unter dem Einfluß einer attraktiven Nächste-Nachbarn-Wechselwirkung ε diffundieren. Die Wechselwirkungsenergie soll dabei in erster Näherung als additiv angenommen werden, d.h. zwei O-

Nachbarn binden ein betrachtetes O-Atom doppelt so fest wie nur ein O-Nachbar. Bei der Diffusion aggregiert der Sauerstoff infolge der lateralen Wechselwirkung in Clustern. Die Aggregation entspricht dem Weg des Systems in Richtung thermodynamischen Gleichgewichts (BOLTZMANN-Verteilung). Die Übergangswahrscheinlichkeit $w(\sigma \rightarrow \sigma')$, das heißt, die Wahrscheinlichkeit eines Sprunges für ein beliebiges O-Atom von einem Platz σ auf einen (freien) Nachbarplatz σ' ist gegeben durch:

$$w(\sigma \rightarrow \sigma') = \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{\Delta E}{2k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta E}{2k_B T}\right)} \quad (3.9)$$

$\Delta E = E(\sigma') - E(\sigma)$ ist die Energieänderung, die mit dem Platzwechsel verbunden ist. Ist n die Zahl der Nachbarn des betrachteten O-Atoms vor dem Sprung und n' die Zahl nach dem Sprung, ergibt sich eine Energieänderung durch den Platzwechsel von $\Delta E = \varepsilon \cdot (n' - n)$. Damit ist nach Gl. 3.9 das Anheften eines O-Atoms an eine bestehende Insel wahrscheinlicher als die Ablösung. Die Größe und Verteilung der entstehenden Inseln wird durch den Quotienten aus Wechselwirkungsenergie ε und Temperatur bestimmt.

Die Wechselwirkungsenergie wurde zunächst auf 50 meV geschätzt. Dieser Wert liegt in der Größenordnung von O-O-Wechselwirkungsenergien auf Übergangsmetallen [22] und ist geeignet, eine Inselverteilung zu generieren, die der während der Reaktion im Experiment beobachteten nahe kommt. In Kapitel 3.7.4 wird dann ein besserer Wert entwickelt.

Reaktionsphase

Sobald die Verteilung der Sauerstoffatome keine erkennbaren Veränderungen mehr zeigt, kann CO aus der Gasphase adsorbieren und mit Sauerstoff reagieren. Dieser Prozeß stellt die eigentliche Simulation der Reaktion dar. Dabei soll das zeitliche Verhalten des Modells dem zeitlichen Verhalten eines realen Experiments entsprechen. Hierzu wurden Übergangswahrscheinlichkeiten auf der Grundlage der Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der mikroskopischen Prozesse (Diffusion, Reaktion) definiert. Für eine detaillierte Auseinandersetzung mit der Problematik der Verknüpfung von Simulations- mit Realzeit sei auf den Anhang A.1 verwiesen. Ist $E_A(\sigma \rightarrow \sigma')$ die Aktivierungsenergie für einen beliebigen mikroskopischen Übergang, der den Zustand σ in den Zustand σ' überführt, dann gilt:

$$w(\sigma \rightarrow \sigma') = k \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

k gibt die reziproke charakteristische Zeitkonstante für den Prozeß wieder. In der Simulation wird die Übergangswahrscheinlichkeit des betrachteten Prozesses auf die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller für eine Konfiguration möglichen Elementarschritte normiert, damit die verschiedenen Prozesse wie Adsorption, Diffusion und Reaktion in einem korrekten zeitlichen Verhältnis zueinander stehen. Die Simulation verläuft also derart, daß ein Adsorptionsplatz zufällig ausgewählt wird und die für die gegebene Konfiguration möglichen Prozesse aufgelistet werden. Ein Prozeß wird dann gemäß seiner Wahrscheinlichkeit ausgewählt und eine neue Konfiguration erzeugt.

Die reziproken Zeitkonstanten k_i der einzelnen Elementarschritte wurden aus Literaturwerten von Aktivierungsbarrieren und präexponentiellen Faktoren und den in dieser Arbeit bestimmten Parametern berechnet (siehe Anhang A.2). Dabei taucht das Problem auf, daß die CO-Diffusion im Vergleich zu allen anderen Schritten sehr schnell verläuft. Normiert man die Zeitkonstanten der Einzelschritte auf die Summe aller möglichen Prozesse, dann sind alle Übergangswahrscheinlichkeiten mit Ausnahme der für die CO-Diffusion extrem niedrig. Der Rechner ist hauptsächlich damit beschäftigt, neue Verteilungen der CO-Moleküle zu berechnen und die Rechenzeit für die Simulation wird extrem groß. Da während der Simulation die CO-Bedeckung ohnehin immer sehr groß ist, ist eine hohe Beweglichkeit der CO-Moleküle nicht erforderlich. Daher wurde die CO-Diffusion künstlich verlangsamt. Jedes Mal, wenn ein CO-Molekül mit einem freien Nachbarplatz zufällig ausgewählt wurde, macht das Molekül einen Sprung mit der Wahrscheinlichkeit eins. Die Zeitkonstante der CO-Diffusion taucht also nicht in der Normierung der Übergangswahrscheinlichkeiten auf.

Es wird zunächst angenommen, daß ein CO-Molekül nur auf leeren Adsorptionsplätzen adsorbiert. Die Adsorption innerhalb der Sauerstoffinseln ist verboten, obwohl experimentell nachgewiesen ist, daß CO einen Adsorptionsplatz in der (2×2) -O-Einheitszelle besetzen kann. (Da hier mit (1×1) -Strukturen gerechnet wurde, müßte CO also einen O-Adsorptionsplatz besetzen können, um diesem Effekt Rechnung zu tragen.) Hierdurch wird erzwungen, daß die Reaktion zwischen Sauerstoff und CO nur an den Phasengrenzen zwischen den Reaktionspartnern, also an den Inselrändern von Sauerstoff, stattfindet. Diese grobe Vereinfachung der Realität wird im Zuge der Erweiterung und Verbesserung des Modells aufgehoben.

3.7.3.2 Ergebnisse des ersten Modells

Die Simulationen sind eng an das Experiment in Abb. 3-1 angelehnt. Die äußeren Parameter wie Temperatur ($T = 247 \text{ K}$) und CO-Partialdruck ($p_{\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) stimmen überein. In Abb. 3-10 ist das Ergebnis der ersten Simulation gezeigt. Es ist nur ein Ausschnitt von 50×50 Adsorptionsplätzen der Gesamtfläche dargestellt. Die kleinen Punkte stellen freie Adsorptionsplätze dar, Sauerstoff wird durch einen dunklen, CO durch einen hellen Kreis wiedergegeben. Damit CO überhaupt adsorbieren kann, ist ein Sauerstoff-Anfangsbedeckungsgrad von $\theta_{\text{O}} < 1$ gewählt worden. Die anfänglichen Sauerstoffbereiche werden allmählich durch CO "weggefressen", bis am Ende die Fläche nur noch mit CO bedeckt ist (nicht gezeigt). Die Reaktion findet nur am Rand von O-Inseln statt, da aufgrund der Beschränkungen in der Simulation CO nicht in Sauerstoffbereiche eindringen kann. Dabei zeigt sich, daß die O-Inseleränder während der Reaktion stark ausgefranst sind. Im Experiment treten dagegen glatte Ränder auf, wie ein Vergleich mit Abb. 3-2 oder 3-6 zeigt. Sie verlaufen dort bevorzugt entlang der dichtgepackten Reihen von Sauerstoff.

Man erkennt hier also schon qualitativ, daß das zu Grunde gelegte Modell die Realität nicht ausreichend nachzeichnet. Auch quantitativ ergeben sich Unterschiede zwischen Modell und Reaktion. Da vorausgesetzt wurde, daß die Reaktion nur am Rand der Inseln stattfindet, ergibt die Auftragung der auf die Randlänge normierten Reaktionsrate als Funktion der Zeit, wie zu erwarten, eine Konstante (Abb. 3-11). Der beim Experiment in Abb. 3-8 auftretende Anstieg der normierten Rate als Funktion der Zeit wird aber nicht festgestellt.

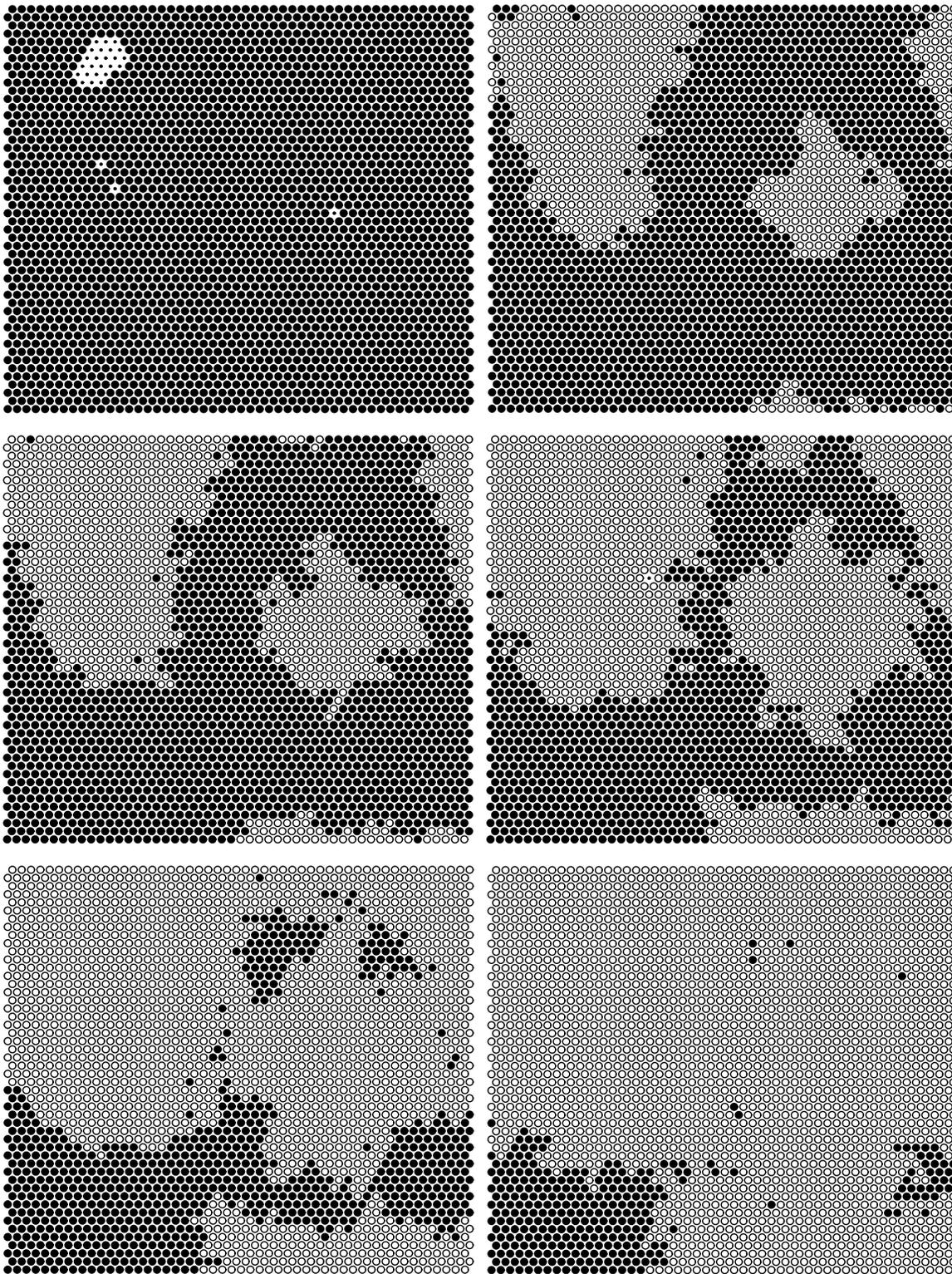


Abb. 3-10: Schnappschüsse der MONTE-CARLO-Simulation des ersten Modells. Es ist ein Ausschnitt von 50×50 Adsorptionsplätzen der Gesamtfläche abgebildet. Kleine, schwarze Punkte repräsentieren unbesetzte Plätze, schwarze Kreise O-Atome, weiße Kreise CO-Moleküle. Der Anfangsbedeckungsgrad beträgt $\theta_{\text{O}} = 0,99$; $T = 247 \text{ K}$; $p_{\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$.

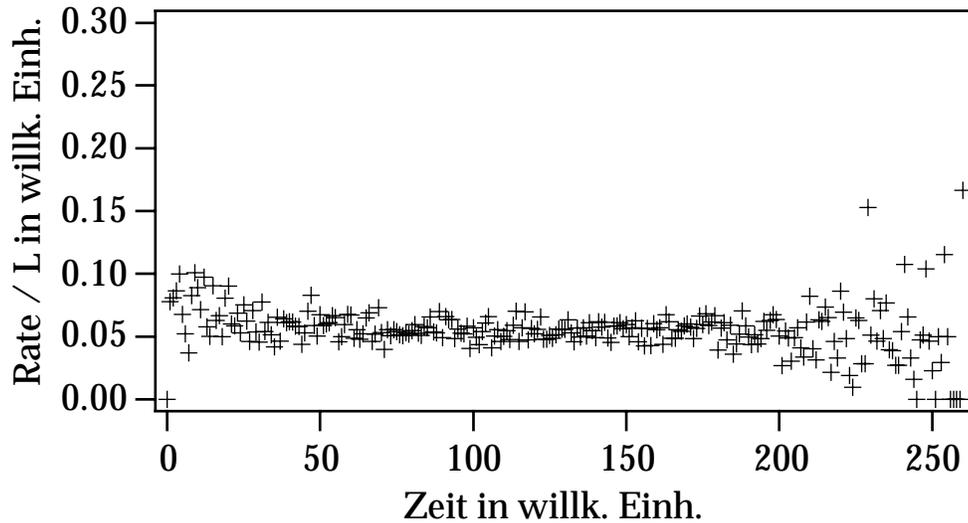


Abb. 3-11: Auf die Randlänge L der Sauerstoffinseln normierte Reaktionsrate als Funktion der Zeit für die in Abb. 3-10 gezeigte Simulation.

In Abb. 3-12 ist die doppeltlogarithmische Auftragung der Rate gegen den Sauerstoffbedeckungsgrad gezeigt. Der Verlauf ist komplex, wie schon in Abschnitt 3.5.3 besprochen. Die Randlänge der O-Inseln durchläuft als Funktion der Zeit ein Maximum und ebenso die hierzu proportionale Rate. Man kann aber auch hier die Funktion bei kleinen Sauerstoffbedeckungsgraden durch eine Gerade angleichen, die die Reaktionsordnung in bezug auf Sauerstoff beim Vorliegen unabhängiger Inseln wiedergibt. Die Steigung der Geraden und damit die Reaktionsordnung beträgt 0,8. Dieser Wert weicht vom experimentell gefundenen Wert von 0,55 ab, obwohl in beiden Fällen die Reaktion an den Rändern stattfindet. Die Ursache hierfür ist die Form der O-Inselränder. Da die Ränder in der Simulation stark zerfrant sind, ist die Randlänge einer Insel nicht mehr proportional zur Wurzel aus der Inselgröße. Der Zusammenhang lautet vielmehr

$$-\frac{d\theta_O}{dt} \sim L \sim \theta_O^m \quad (3.11)$$

wobei m einen Wert zwischen 0,5 und 1 (in diesem Fall 0,8) besitzt.

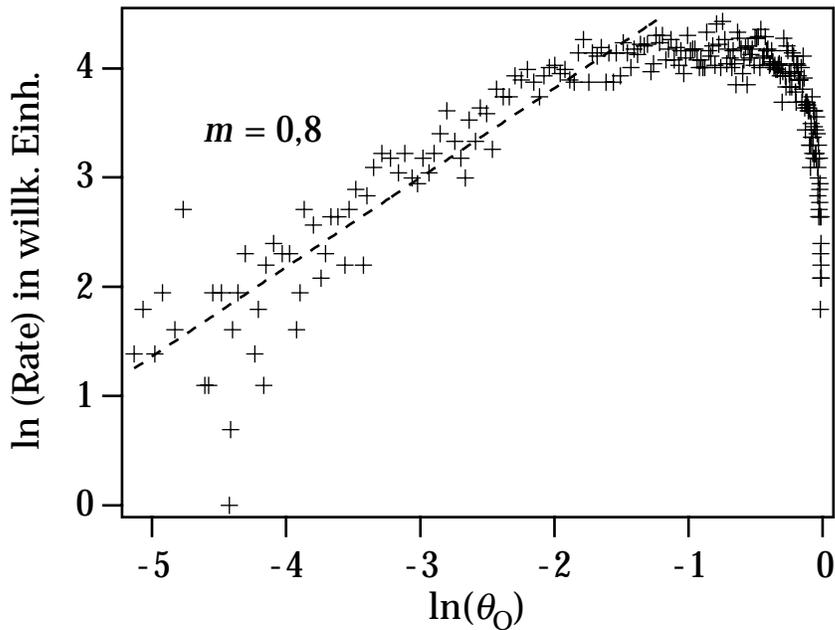


Abb. 3-12: *Doppeltlogarithmische Auftragung der Reaktionsrate gegen den O-Bedeckungsgrad für die in Abb. 3-10 gezeigte Simulation. Die Steigung der gestrichelten Geraden für kleine O-Bedeckungen ergibt die Reaktionsordnung in bezug auf die Sauerstoffbedeckung.*

Man kann somit festhalten: Simulation und Experiment stimmen dahingehend nicht überein, daß die Inselränder von Sauerstoff während der Reaktion unterschiedliche Formen aufweisen. Während im Experiment glatte Ränder zu erkennen sind, treten in der Simulation zerfranste Phasengrenzen auf.

3.7.4 Das zweite Modell

3.7.4.1 Koordinationsabhängigkeit der Reaktivität

Das Auftreten glatter Reaktionsfronten im Experiment kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen ist es denkbar, daß Vorsprünge an den Inseln besonders reaktiv sind. Diese könnten, wenn sie im Lauf der Reaktion entstehen, besonders schnell durch Reaktion wieder vernichtet werden. Das Ergebnis wäre, daß die stabileren, weniger reaktiven Randpartien entlang dichtgepackter Sauerstoffreihen das Aussehen der Inseln bestimmen würden. Das Auftreten glatter Ränder wäre auf einen kinetischen Effekt zurückzuführen.

Zum anderen ist es auch denkbar, daß aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen CO und O die Sauerstoffatome in den Inseln immer den kleinstmöglichen Kontakt mit der umgebenden CO-Phase einzustellen versuchen. Entsteht irgendwo in der O-Insel infolge der Reaktion ein Vorsprung, dann werden die dortigen Sauerstoffatome durch die CO-Moleküle zusammengeschoben. Ein solcher Effekt wäre thermodynamischer Natur. Allerdings müßte dann die Umorientierung der Sauerstoffatome (die durch die Diffusionsgeschwindigkeit gegeben ist) schneller erfolgen als die Reaktion.

Beide Effekte spielen bei der CO-Oxidation eine Rolle, wie sich zeigen wird. Zuerst soll auf die erhöhte Reaktivität von Vorsprüngen in O-Inseln eingegangen werden. Mit einem solchen Ansatz läßt sich die CO-Oxidation qualitativ gut reproduzieren. Dabei kann vor allem eine Erklärung für den experimentell gefundenen Anstieg in der normierten Rate gefunden werden. Allerdings kann die CO-O-Repulsion nicht vernachlässigt werden, worauf in Kapitel 3.8 näher eingegangen werden soll.

Vorsprünge an Inselrändern sind nichts anderes als niedrigkoordinierte Sauerstoffatome, also Atome mit wenigen Sauerstoffnachbarn, die in einem verbesserten Modell reaktiver sein sollten als höher koordinierte. Das ist sinnvoll, wenn man bedenkt, daß sich die Sauerstoffatome untereinander anziehen (was sich in der Ausbildung von Inseln äußert). Atome mit vielen Nachbarn befinden sich in einem tieferen Potentialminimum, aus dem sie zur Reaktion mit CO herausgeholt werden müssen, als niedriger koordinierte. Das heißt, die Aktivierungsbarriere für die Reaktion mit einem CO-Molekül ist um so höher, je mehr Sauerstoffnachbarn das betrachtete O-Atom durch die attraktive Wechselwirkung an sich bindet. Abb. 3-13 verdeutlicht die Verhältnisse.

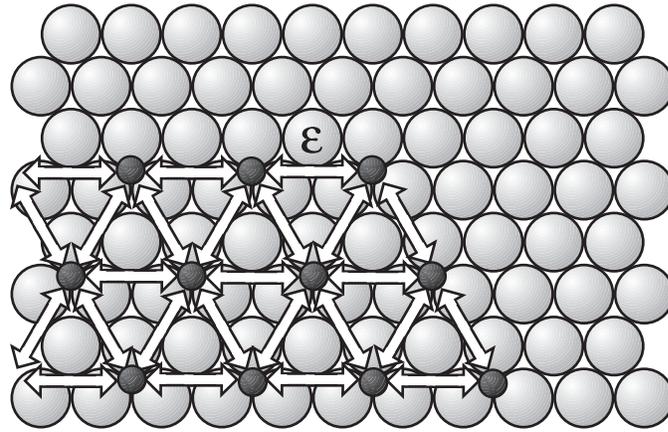
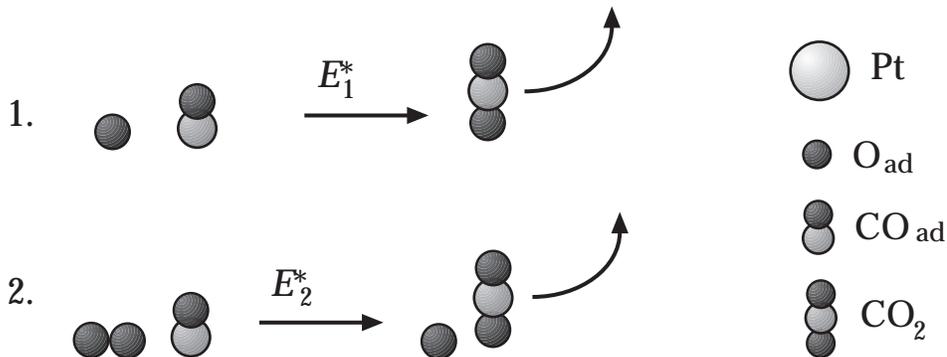
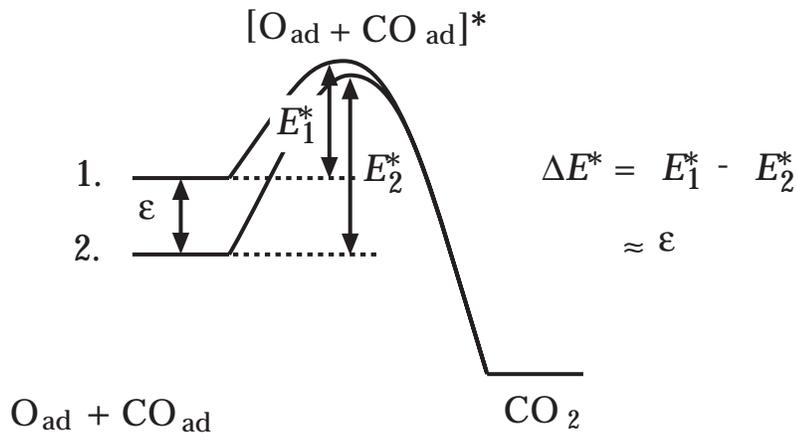
a**b****c**

Abb. 3-13: Schematische Darstellung der im Modell der koordinationsabhängigen Aktivierungsenergien auftretenden Größen. **a:** Insel einer (2×2) -O-Struktur auf Pt(111). Die Pfeile geben die Paarwechselwirkungsenergie ε zwischen benachbarten Sauerstoffatomen wieder. **b:** Reaktion für 1. ein unkoordiniertes Sauerstoffatom, 2. für ein O-Atom mit einem O-Nachbarn. **c:** Potentielle Energie als Funktion der Reaktionskoordinate der in b dargestellten Reaktionen. Die Änderung der Aktivierungsbarriere infolge Koordination ist eng mit der Paarwechselwirkungsenergie verknüpft.

Die Änderung der Aktivierungsenergie ΔE^* infolge eines O-Nachbarn ist nach den obigen Überlegungen eng mit der Wechselwirkungsenergie ε verbunden. Die beiden Größen sind identisch, wenn die benachbarten Sauerstoffatome lediglich den Ausgangszustand der Reaktion beeinflussen, jedoch keinen Einfluß auf den Übergangs- oder Endzustand ausüben. In erster Näherung wird daher der Unterschied in der Aktivierungsenergie ΔE^* eines Atoms mit n O-Nachbarn im Vergleich zum unkoordinierten Fall gleich $n\varepsilon$ gesetzt. Diese Vorgehensweise findet sich auch in ähnlichen Modellen in der Literatur wieder [85-89]. In Kapitel 3.7.4.3 wird der Unterschied der Größen ΔE^* und ε noch diskutiert.

Die Reaktivität eines Sauerstoffatoms ist demnach eine Funktion der Koordinationszahl. Die Reaktionsrate r_n der O-Atome mit n Nachbarn ist durch einen ARRHENIUS-Term gegeben, der die Reaktionsbarriere E_A für ein unkoordiniertes O-Atom enthält, erweitert mit einem Term, der die zusätzliche Aktivierung durch die Wechselwirkung mit benachbarten O-Atomen beschreibt:

$$r_n = k \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{n \cdot \Delta E^*}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

$$\Delta E^* \approx \varepsilon \quad (3.13)$$

k hat die Bedeutung einer Geschwindigkeitskonstanten.

Das Modell wird also dahingehend verändert, daß die O-Atome nun eine Koordinationsabhängigkeit in der Reaktionswahrscheinlichkeit zeigen - die übrigen Schritte bleiben unverändert.

3.7.4.2 Ergebnisse des zweiten Modells

Das Ergebnis der Simulation ist in Abb. 3-14 gezeigt. Nach der Startphase zur Erzeugung der Verteilung der O-Atome läuft die Reaktion zwischen CO und O nun derart ab, daß glatte Ränder gebildet werden, die bevorzugt entlang dichtgepackter Reihen verlaufen. Ein Vergleich mit Abb. 3-2 zeigt, daß die Simulation den Reaktionsverlauf qualitativ gut wiedergibt.

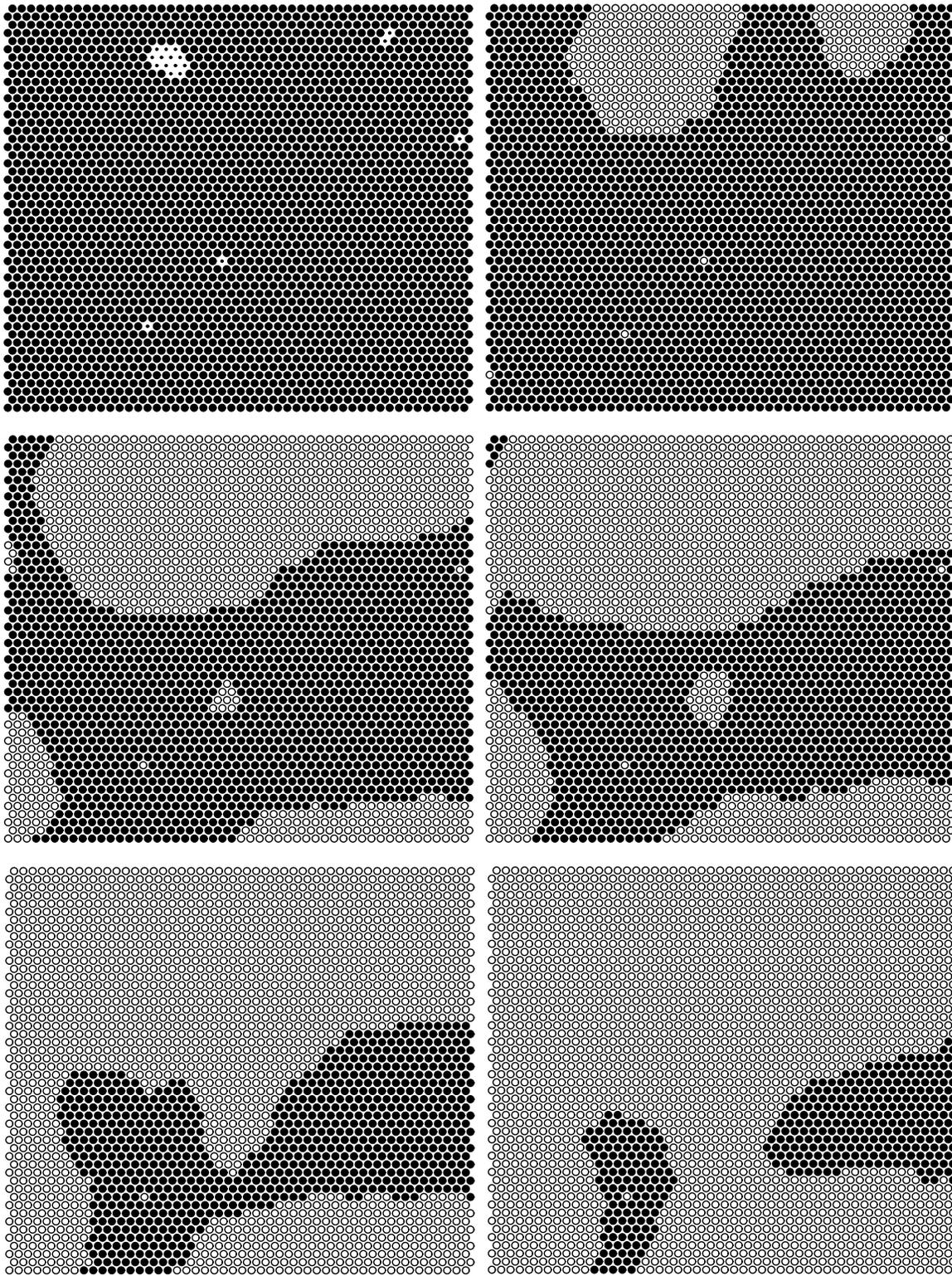


Abb. 3-14: Schnappschüsse der MONTE-CARLO-Simulation des zweiten Modells. Es ist die zeitliche Entwicklung eines Ausschnitts mit 50×50 Adsorptionsplätzen gezeigt. Kleine schwarze Punkte repräsentieren freie Adsorptionsplätze, schwarze Kreise mit O und weiße Kreise mit CO besetzte Plätze. $\theta_{\text{O}}^{\text{ini}} = 0,99$; $T = 247 \text{ K}$; $p_{\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$.

In Abb. 3-15 ist das quantitative Verhalten des Modells wiedergegeben. In der doppeltlogarithmischen Auftragung der Rate gegen die Bedeckung erhält man nun für niedrige Sauerstoffbedeckungen eine Reaktionsordnung von etwa $1/2$, wie es das Experiment fordert.

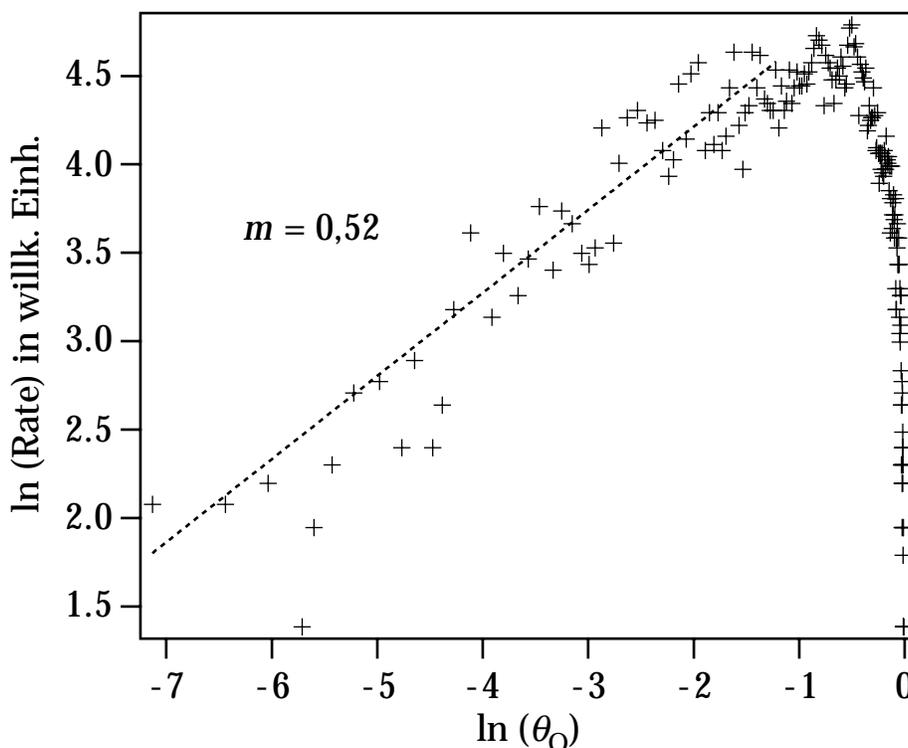


Abb. 3-15: *Doppeltlogarithmische Auftragung der Reaktionsrate als Funktion des O-Bedeckungsgrades für die Simulation von Abb. 3-14. Für kleine Sauerstoffbedeckungen läßt sich die Funktion durch eine Gerade anpassen (gestrichelte Line), deren Steigung die Reaktionsordnung m beim Vorliegen von unabhängigen O-Inseln wiedergibt.*

Interessant ist der zeitliche Verlauf der auf die Randlänge L normierten Rate in Abb. 3-16. Man kann deutlich erkennen, daß sich die normierte Rate über große Zeiträume nur wenig ändert. Die starken Schwankungen der Werte zum Ende der Reaktion sind die Folge einer abnehmenden Zahl an Reaktionsereignissen und damit statistisch bedingt. Im Unterschied zum ersten Modell wird aber hier - wie im Experiment - ein leichter zeitlicher Anstieg verzeichnet. Durch das Modell liegt aber nun eine Erklärung für dieses Verhalten vor. Wenn sich die Reaktivität des Randes verändert, so muß sich die Form des Randes ändern, da die Reaktivität - wie gefordert - nur durch die Art der Koordination der Sauerstoffatome bestimmt wird. Man kann somit folgern, daß im Lauf der Reaktion der Anteil an reaktiven (also niedrig koordinierten) Sauerstoffatomen

zunimmt, während der Anteil an weniger reaktiven (höher koordinierten) Atomen abnimmt. Dies ist qualitativ darauf zurückzuführen, daß die Krümmung eines Randes zunimmt, wenn die Größe der Insel im Lauf der Reaktion abnimmt. Mit zunehmender Krümmung passen weniger O-Nachbarn um ein betrachtetes Atom, die Koordinationszahl nimmt ab. Anhand von Abb. 3-17 wird dieses Verhalten quantitativ verifiziert. Es ist der Anteil der Sauerstoffatome mit drei, vier und fünf Nachbarn als Funktion der Zeit für ein Experiment und die Simulation gezeigt. Der Anteil an O-Atomen mit fünf Nachbarn nimmt tatsächlich kontinuierlich ab, während der Anteil mit drei Nachbarn zunimmt. Dies gilt für Experiment und Simulation.

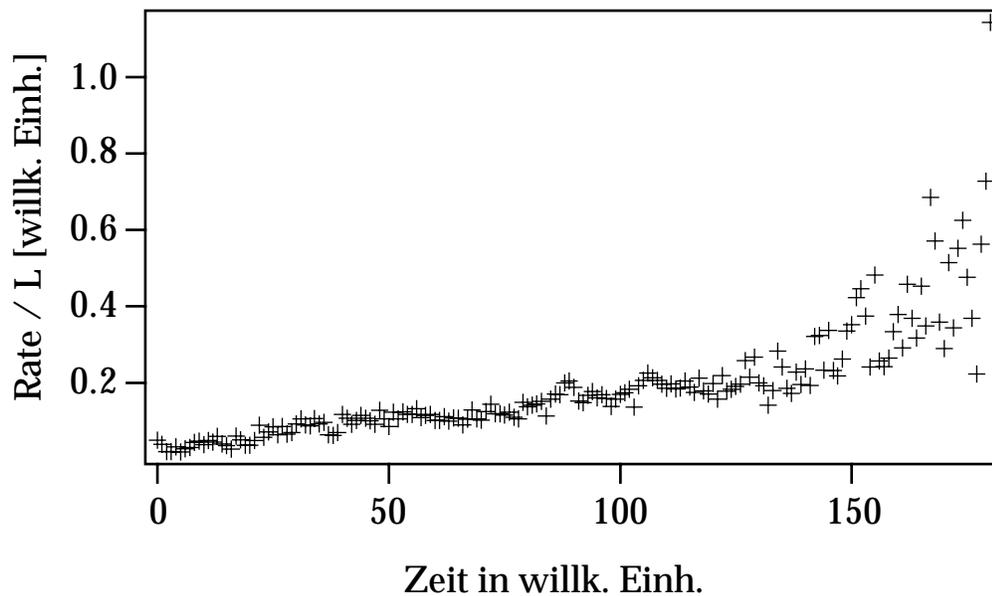
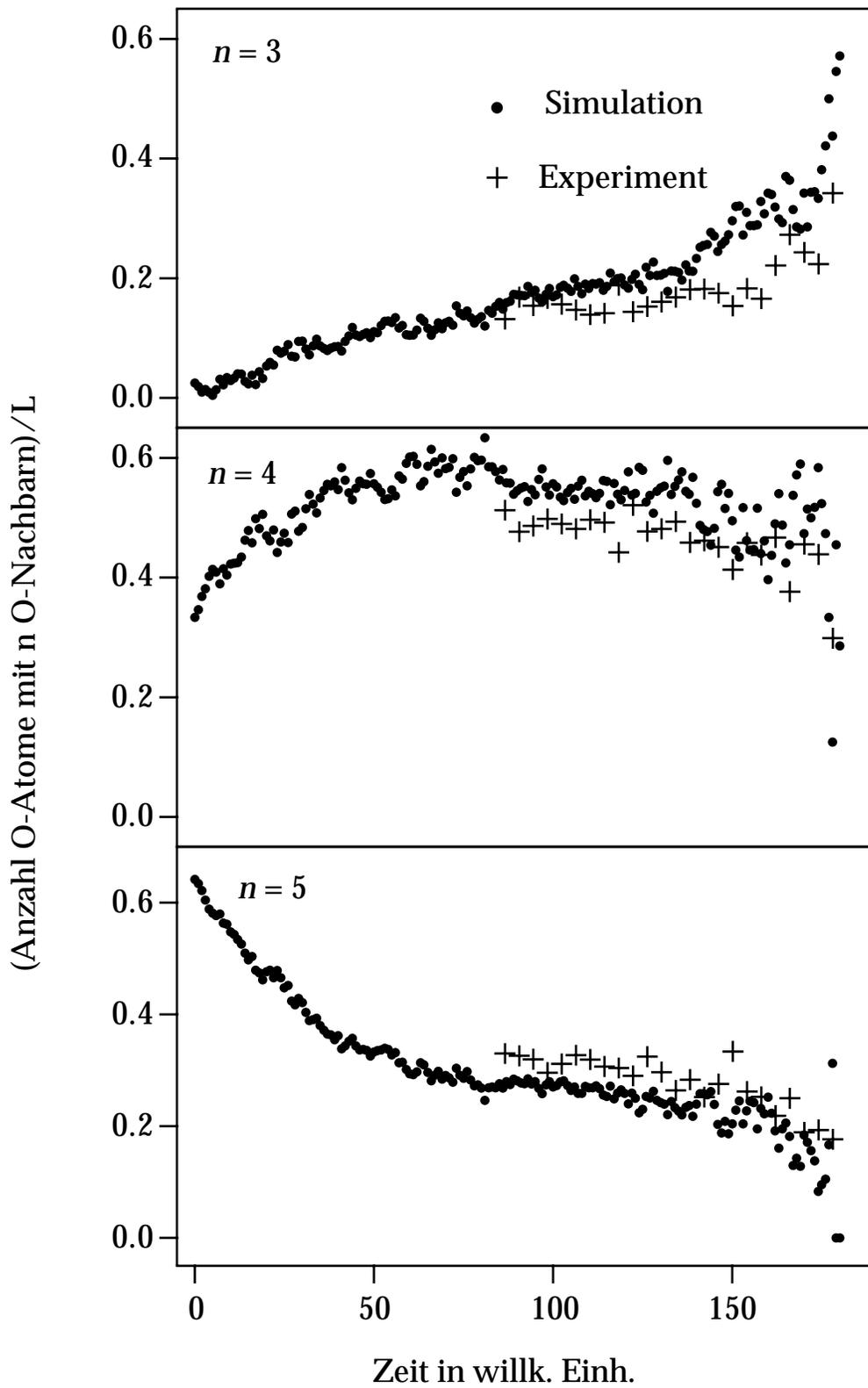


Abb. 3-16: Auf die Randlänge L der Sauerstoffinseln normierte Reaktionsrate als Funktion der Zeit für die in Abb. 3-14 gezeigte Simulation.

Abb. 3-17: Anteil der O-Atome mit n ($n = 3, 4, 5$) O-Nachbarn am Rand der Sauerstoffinseln als Funktion der Zeit für die Simulation aus Abb. 3-14 und das Experiment aus Abb. 3-1.



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch Einführung einer koordinationsabhängigen Reaktivität der Sauerstoffatome zum einen das Auftreten glatter Phasengrenzen während der Reaktion bewirkt werden konnte, und zum anderen auch eine plausible Erklärung für den experimentell gefundenen zeitlichen Anstieg der normierten Reaktionsrate gegeben werden konnte.

Die weitgehende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment kann dafür verwendet werden, die zuvor abgeschätzte Änderung der Aktivierungsenergie ΔE^* infolge Sauerstoff-Koordination mit Hilfe des Modells zu berechnen. Die gesamte Reaktionsrate ist durch die Summe der Raten nach Gl. 3.12 gegeben:

$$r_i = k \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \cdot \sum_n \left[p_{n,i} \cdot \exp\left(\frac{n\Delta E^*}{k_B T}\right) \right] \quad (3.14)$$

$p_{n,i}$ ist der Anteil der Sauerstoffatome in der Konfiguration i mit n Nachbarn. Es gilt:

$$\sum_n p_{n,i} = 1 \quad (3.15)$$

Die Rate trägt den Index i , da sie nur für eine spezielle Konfiguration i gültig ist. Sobald sich die Zahl der Atome mit n Nachbarn infolge Reaktion, Diffusion o.ä. ändert, wird eine neue Konfiguration gebildet und eine neue Rate mit den entsprechenden Werten von $p_{n,i}$ muß berechnet werden. Das Verhältnis zweier Raten für zwei verschiedene Konfigurationen 1 und 2 kann aus den experimentellen Daten leicht bestimmt werden. Wenn die Werte für $p_{n,1}$ und $p_{n,2}$ bekannt sind, ist die einzige unbekannte Größe ΔE^* , die numerisch ermittelt werden kann.

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{\sum_n p_{n,2} \cdot \exp\left(\frac{n\Delta E^*}{k_B T}\right)}{\sum_n p_{n,1} \cdot \exp\left(\frac{n\Delta E^*}{k_B T}\right)} \Rightarrow \Delta E^* \quad (3.16)$$

Die Koordinationszahlen $p_{n,i}$ erhält man durch Auszählen von zwei unterschiedlichen STM-Bildern mit deutlich unterschiedlichen Raten r_1 und r_2 . Auf diese Weise wurde ein Wert von $\Delta E^* = -25 \text{ meV}$ ermittelt.

3.7.4.3 Bedeutung und Einfluß der Größen ΔE^* und ε

Wie oben erwähnt, stimmen ΔE^* und ε überein, wenn benachbarte Sauerstoffatome keinen Einfluß auf den End- und den Übergangszustand der Reaktion haben, sondern lediglich auf den Ausgangszustand. Der Einfluß der O-Nachbarn auf den Endzustand ist zu vernachlässigen, da das Produkt CO_2 infolge Desorption fast augenblicklich die Oberfläche verläßt. Der Einfluß auf den Übergangszustand kann jedoch bedeutend sein. So kann die im Experiment beobachtete zunehmende Reaktivität der O-Atome infolge abnehmender Koordination auch auf einen Einfluß von O-Nachbarn auf den Übergangszustand der Reaktion zurückzuführen sein. Anhand der vorliegenden Daten läßt sich nicht entscheiden, wie groß der Einfluß von O-Nachbarn auf den Übergangszustand der Reaktion ist. Daher wurde hier nur auf den Anfangszustand eingegangen. Ergebnisse in der Literatur weisen jedoch unter Umständen auf eine Beeinflussung des Übergangszustandes hin. Aus Schwingungsspektren von CO_2 als Reaktionsprodukt der CO-Oxidation ist bekannt, daß bei der Desorption ein Teil der Reaktionswärme als Schwingungsanregung im Molekül verbleibt und nicht infolge thermischer Equilibrierung vollständig an das Substrat abgegeben wird [92-96]. Diese Beobachtung wurde auch bei kalorimetrischen Untersuchungen zur CO-Oxidation gemacht [97]. Dieser Anteil der Reaktionswärme ändert sich mit der O-Bedeckung, so daß die Autoren auf eine Änderung der Energie des Übergangszustandes infolge der Koordination schließen. Da ein solcher Aspekt hier nicht berücksichtigt wurde, sind die energetischen Verhältnisse unter Umständen komplizierter als in Abb. 3-13 dargestellt.

Im vorigen Abschnitt wurde für ΔE^* ein Wert von -25 meV bestimmt. Damit ist der Wert für die Wechselwirkungsenergie von derselben Größenordnung. Auf Ru(0001) wurde die Paarwechselwirkungsenergie von Sauerstoffatomen im Abstand einer doppelten Gitterkonstante durch statistische Auswertung von atomar aufgelösten Sprungereignissen zu -43 meV bestimmt [98]. Die Wechselwirkungsenergie bestimmt die Verteilung der Sauerstoffatome bei gegebener Temperatur. Ist die Energie viel größer als die thermische Energie kT , so liegen alle Teilchen in Form von Aggregaten vor. Ist dagegen die Energie viel kleiner, treten die Teilchen (bei kleinem Bedeckungsgrad) vereinzelt auf. Aus dem Vergleich der O-Verteilungen auf Pt(111) mit denen auf Ru(0001) folgt nun, daß der Betrag der Paarwechselwirkungsenergie von Sauerstoff auf Pt(111) tatsächlich eher kleiner ist als auf Ru(0001), so daß ein Wert in der Größenordnung von -25 meV auf Pt(111) mit den Ergebnissen konsistent ist.

Es stellt sich aber nun die Frage, warum das Modell die STM-Daten so gut reproduzieren kann, obwohl die eingesetzten Werte für die Paarwechselwirkung und die Koordinationsabhängigkeit der Aktivierungsenergie möglicherweise doppelt so groß sind wie die tatsächlichen Werte. Zu Beginn wurde in Kapitel 3.7.3 eine Paarwechselwirkungsenergie von -50 meV in der Simulation verwendet, weil dieser Wert die O-Verteilung *während der Reaktion* bei gegebener Temperatur qualitativ richtig wiedergegeben hat. Man konnte in Kapitel 3.3 anhand von Abb. 3-1 jedoch erkennen, daß die O-Verteilung zu Beginn der Reaktion von derjenigen während der Reaktion abweicht. Die Ursache hierfür ist, daß es infolge der Repulsion zwischen O und adsorbierendem CO zu einer zusätzlichen Kompression der O-Atome kommt. Effektiv wird also die Anziehung zwischen den O-Atomen am Rand durch die Repulsion mit CO noch verstärkt. Das bedeutet, daß durch die Vernachlässigung der CO-Repulsion in der Simulation ein effektiv höheres Wechselwirkungspotential verwendet werden mußte, um der Sauerstoffverteilung während der Reaktion gerecht zu werden. Betrachtet man jedoch nur Sauerstoffverteilungen bei unterschiedlichen Temperaturen unter diesem erhöhten Potential, dann stimmen diese in der Simulation und im Experiment nicht überein. Somit kompensierte der überhöhte Wert der Paarwechselwirkungsenergie die vernachlässigte CO-O-Repulsion. Das heißt aber auch, daß die CO-O-Repulsion nicht länger vernachlässigt werden kann, wenn im folgenden der verbesserte Wert für die Paarwechselwirkungsenergie in den Rechnungen herangezogen wird. Dies wird in Kapitel 3.8 gezeigt.

3.7.5 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluß der Sauerstoffverteilung auf die CO-Oxidation im Temperaturbereich bis 274 K behandelt. Wie dargestellt wurde, findet die Reaktion zwischen CO und O am Rand der Sauerstoffinseln statt. Dabei zeigen die O-Randatome keine konstante Reaktivität, sondern mit zunehmender Reaktionszeit steigt die Reaktivität an. Durch Auszählen der STM-Bilder konnte festgestellt werden, daß die mittlere Koordinationszahl der O-Atome während der Reaktion abnimmt. Da die Sauerstoffatome einer attraktiven lateralen Wechselwirkung unterliegen, wurde ein Modell entwickelt, demzufolge die Aktivierungsbarriere für die CO-Oxidation eine Funktion der Koordination der Sauerstoffatome darstellt. Dabei ist die Aktivierungsbarriere für ein höher koordiniertes O-Atom gegenüber einem niedriger koordinierten erhöht, da ersteres aufgrund der attraktiven Wechselwirkung mit einer größeren Anzahl an Nachbarn energetisch tiefer liegt. Das Modell war geeignet, die experimentellen

Befunde zu erklären. Zusätzlich konnte aus den experimentellen Daten ein Wert für die Koordinationsabhängigkeit der Aktivierungsbarriere ermittelt und eine Abschätzung für die O-O-Paarwechselwirkungsenergie gegeben werden.

Aus den Ergebnissen folgt, daß die Rate der CO-Oxidation eine Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen der Sauerstoffphase zeigen sollte, vorausgesetzt die Präparation erfolgt unter Bedingungen, unter denen die Beweglichkeit der Sauerstoffatome eingeschränkt ist ($T < 200\text{ K}$). Je nach Randlänge der Inseln und Koordination der Sauerstoffatome sollten sich Unterschiede in der Reaktionsrate ergeben. Allerdings sind die Effekte nicht sehr groß, wie die Experimente gezeigt haben. In der Literatur sind einige Einflüsse der Präparation auf die Reaktionsrate beschrieben [41-43], die auch von den Autoren auf Unterschiede in den O-Verteilungen zurückgeführt werden. Aus den STM-Experimenten ergibt sich jedoch, daß für die in der Literatur beobachteten Effekte andere Ursachen verantwortlich gemacht werden müssen.

So wurden von ZAERA *et al.* [43] zwei Sauerstoffphasen bei 350 K auf unterschiedliche Weise generiert, die dann unterschiedliches Verhalten zeigten, wobei niedrig koordinierte O-Atome weniger reaktiv sein sollen als höher koordinierte. Dies steht im Widerspruch zu den hier gezeigten Ergebnissen. Die STM-Messungen, vor allem die Messungen mit dem Hochgeschwindigkeits-STM in Kapitel 3.10 zeigen weiterhin, daß die Sauerstoffatome der verschiedenen präparierten Phasen bei 350 K so mobil sind, das sich nach wenigen Sekunden das thermodynamische Gleichgewicht in der O-Phase einstellt, so daß keine Unterschiede in den O-Verteilungen bestehen sollten. Die Unterschiede in den Reaktionsraten müssen daher auf andere Ursachen zurückgeführt werden, die hier nicht bekannt sind. Zu erwähnen ist, daß die Ergebnisse der genannten Autoren weitere signifikante Unterschiede zu den hier gezeigten Ergebnissen aufweisen. So konnten ZAERA *et al.* z.B. unterhalb von 300 K keine Reaktion zwischen CO und O feststellen, während sämtliche hier vorgestellte Messungen unterhalb von 300 K durchgeführt wurden.

YOSHINOBU *et al.* [41] generierten unterschiedliche CO-O-Koadsorbatphasen und nahmen TD-Spektren von CO₂ auf. Dabei zeigten sich mehrere CO₂-Desorptionspeaks, die den unterschiedlich präparierten Phasen zugeordnet werden konnten. Die Autoren kamen zu dem Schluß, daß eine ungeordnete Sauerstoffbedeckung eine höhere Reaktivität zeigt als eine geordnete - im Einklang mit den vorliegenden Ergebnissen. Allerdings sind die von den Autoren beobachteten Effekte eher auf die unterschiedlichen von CO besetzten Plätze zurückzuführen als auf die Sauerstoffverteilungen. Während in der

geordneten O-Phase nur *top*-CO-Moleküle vorliegen, können in der ungeordneten Phase auch andere Plätze besetzt werden, die nach den noch zu präsentierenden Ergebnissen in Kapitel 3.8 eine höhere Reaktivität aufweisen. Dieser Effekt übertrifft in seiner Größe den Einfluß der O-Verteilung.

Für das hier beobachtete Verhalten der O-Atome konnten keine entsprechenden makroskopischen Ergebnisse in der Literatur gefunden werden. Dafür sind zwei Ursachen zu nennen:

Zum einen ist der Effekt auf die Rate, der hier festgestellt wurde, sehr klein. Zum anderen erweist sich eine makroskopische Bestätigung als schwierig. Es müßte hierzu gelingen, O-Phasen mit deutlich unterschiedlichen Konfigurationen zu bilden, die stabil sind und sich nicht bei der Meßtemperatur infolge Diffusion der O-Atome wieder in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts ändern. Eine entsprechende Messung steht daher noch aus.

3.8 Der Einfluß von CO

Bislang wurde hauptsächlich der Einfluß der Sauerstoffverteilung auf die Reaktion behandelt. In den folgenden Kapiteln soll die Rolle von CO näher betrachtet werden. Dabei gilt es, vor allem die Frage zu beantworten, warum die Reaktion zwischen CO und O in dem betrachteten Temperaturbereich ausschließlich an den Rändern der Sauerstoffinseln abläuft, obwohl bekannt ist, daß CO auch innerhalb der O-Inseln adsorbieren kann. Dazu werden zunächst Simulationen mit den neuen, im letzten Kapitel gewonnenen Parametern durchgeführt.

3.8.1 Einführung einer CO-O-Repulsion

Das Ergebnis des letzten Abschnitts war, daß die Änderung der Aktivierungsbarriere bei der CO-Oxidation durch ein benachbartes Sauerstoffatom 25 meV beträgt. Für den Betrag der Paarwechselwirkungsenergie zwischen zwei O-Atomen ergab sich ein Wert in derselben Größenordnung. Eine Simulation mit diesen Werten für ε und ΔE^* , die ansonsten unverändert bleibt, zeigt jedoch ein vom Experiment abweichendes Verhalten. Die O-Inseln sind zu Beginn der Reaktion aufgrund der niedrigeren Paarwechselwirkungsenergie nicht mehr so kompakt. Da die Reaktion nun an vielen kleinen diffusen Inseln beginnt, ergibt sich ein vom Experiment abweichendes Bild.

Aus diesem Grund muß eine Repulsion zwischen O und CO in das Modell eingefügt werden, die auch experimentell in Kapitel 3.3 beobachtet wurde. Leider ist aus der Literatur kein Wert für diese Größe bekannt. Für die Simulation wurde daher einfach der Wert für die O-O-Wechselwirkung - allerdings mit positivem Vorzeichen - für die CO-O-Repulsion benutzt. Auf diese Weise läßt sich das experimentelle Verhalten recht gut reproduzieren. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-18 gezeigt. In dieser Simulation wurde die Beschränkung, daß CO nur auf freien Plätzen adsorbieren kann, aufgehoben. Daher tritt ein neuer Adsorptionsplatz auf, der von einem CO und einem O gemeinsam besetzt werden kann. Er ist als grauer Kreis dargestellt. Diese Neuerung hat zunächst keinen Einfluß, da weiterhin nur Sauerstoff-Randatome zur Reaktion befähigt sind, sie wird jedoch im folgenden Kapitel wichtig. Die auf die Randlänge der O-Inseln normierte Rate zeigt, wie zu erwarten, auch bei dieser Simulation einen leichten Anstieg mit der Zeit und die Reaktionsordnung ist für niedrige Sauerstoffbedeckungen etwa 1/2.

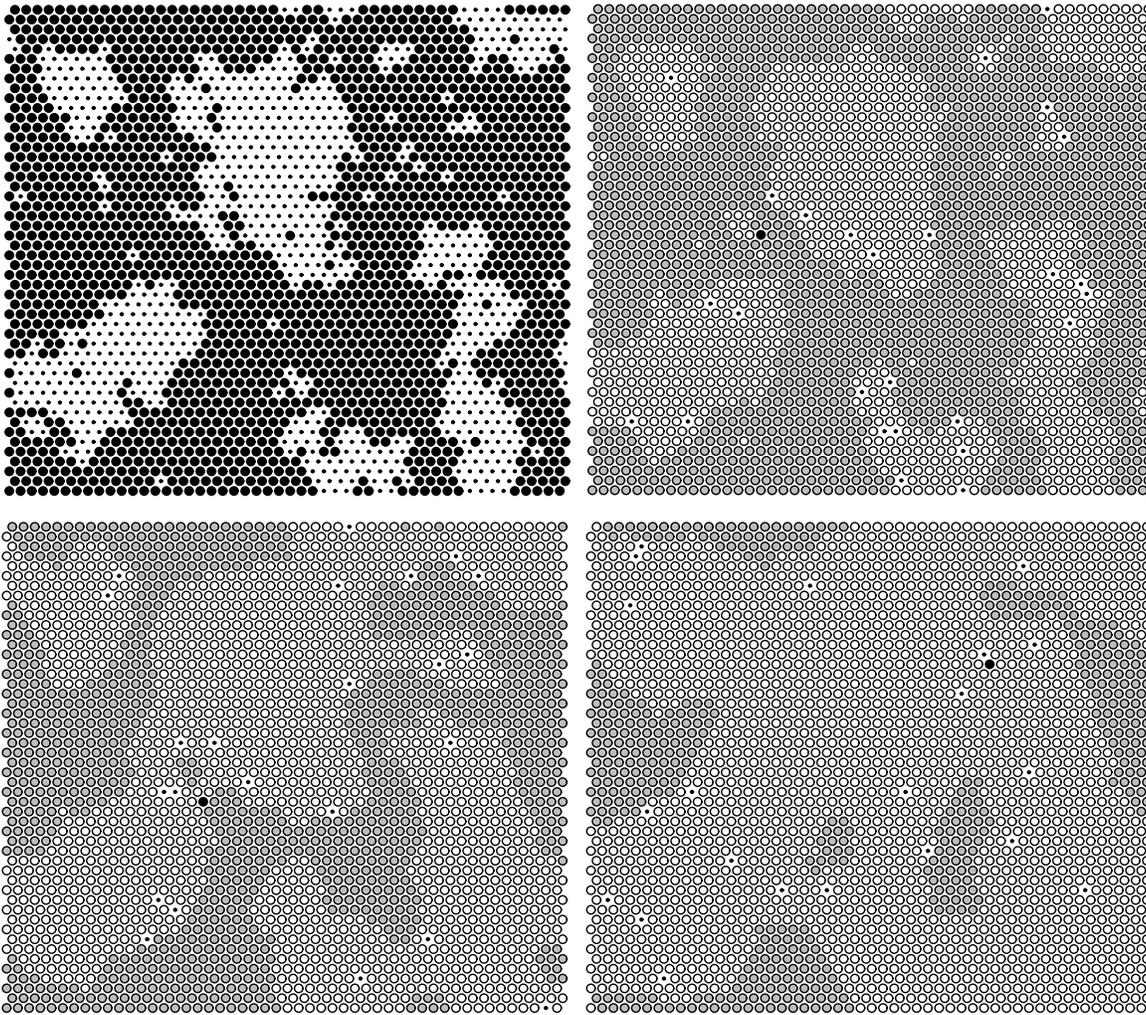


Abb. 3-18: Schnappschüsse einer MONTE-CARLO-Simulation. Schwarze Punkte geben unbesetzte Adsorptionsplätze an, auf Plätzen mit einem schwarzen Kreis befindet sich ein O-Atom, mit einem weißen Kreis ein CO-Molekül, graue Plätze sind mit je einem O und CO besetzt. $\theta_O^{ini} = 0,7$; $T = 247 \text{ K}$; $p_{CO} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$.

3.8.2 Warum reagieren CO und O nur an den Inselrändern ?

Aus spektroskopischen Messungen und TD-Spektren ist bekannt, daß man auf eine gesättigte (2×2)-O-Struktur leicht 0,25 ML CO adsorbieren kann [49, 99]. Das entspricht genau der Menge an O in einer gesättigten (2×2)-O-Struktur. Es stellt sich daher die Frage, warum CO und Sauerstoff in den O-Inseln bei den untersuchten Temperaturen (237 – 274 K) nicht reagieren.

Zur Beantwortung dieser Frage soll zunächst angenommen werden, daß sie doch reagieren. In Kapitel 3.7.4 über die koordinationsabhängige Reaktivität von Sauerstoff wurde folgender Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit gewählt:

$$r_n = k \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{n \cdot \Delta E^*}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

Dabei ist r_n die Rate der Sauerstoffatome mit n Nachbarn, wobei n einen Wert zwischen 0 und 5 annehmen kann, entsprechend der Koordination des betrachteten Sauerstoffatoms am Rand einer Insel. Es soll nun die Gleichung auf $n = 0 - 6$ erweitert werden. Das heißt, Sauerstoffatome im Innern einer Inseln haben eine geringe Wahrscheinlichkeit zur Reaktion. In Abb. 3-19 ist das Ergebnis einer Simulation mit der beschriebenen Erweiterung an reaktiven Spezies gezeigt. CO kann sich auf der Fläche frei bewegen. Aufgrund der Repulsion zwischen O und CO bevorzugt CO eher einen freien Platz als einen mit O besetzten Platz. Da während der Reaktion aber ohnehin die Fläche mit CO nahezu gesättigt ist, erweist sich dieser Effekt als hinfällig.

Man erkennt, daß trotz der geringen Reaktionswahrscheinlichkeit der sechsfach koordinierten O-Atome die Reaktion innerhalb der O-Inseln zu oft startet. Das Ergebnis ist, daß sich die Inseln nicht mehr so gleichförmig wie zuvor vom Rand her auflösen. Quantitativ folgt eine Reaktionsordnung in der Sauerstoffbedeckung von etwa 0,7, und nicht wie zuvor von 0,5. Demnach ist die Erweiterung auf Reaktionen innerhalb von Sauerstoffinseln nicht gerechtfertigt. Da am Verhalten des Sauerstoffs nichts geändert worden ist, folgt aber, daß die Ursache für die ausbleibende Reaktion in O-Inseln nicht auf den Sauerstoff zurückzuführen ist, sondern CO dafür verantwortlich gemacht werden muß.

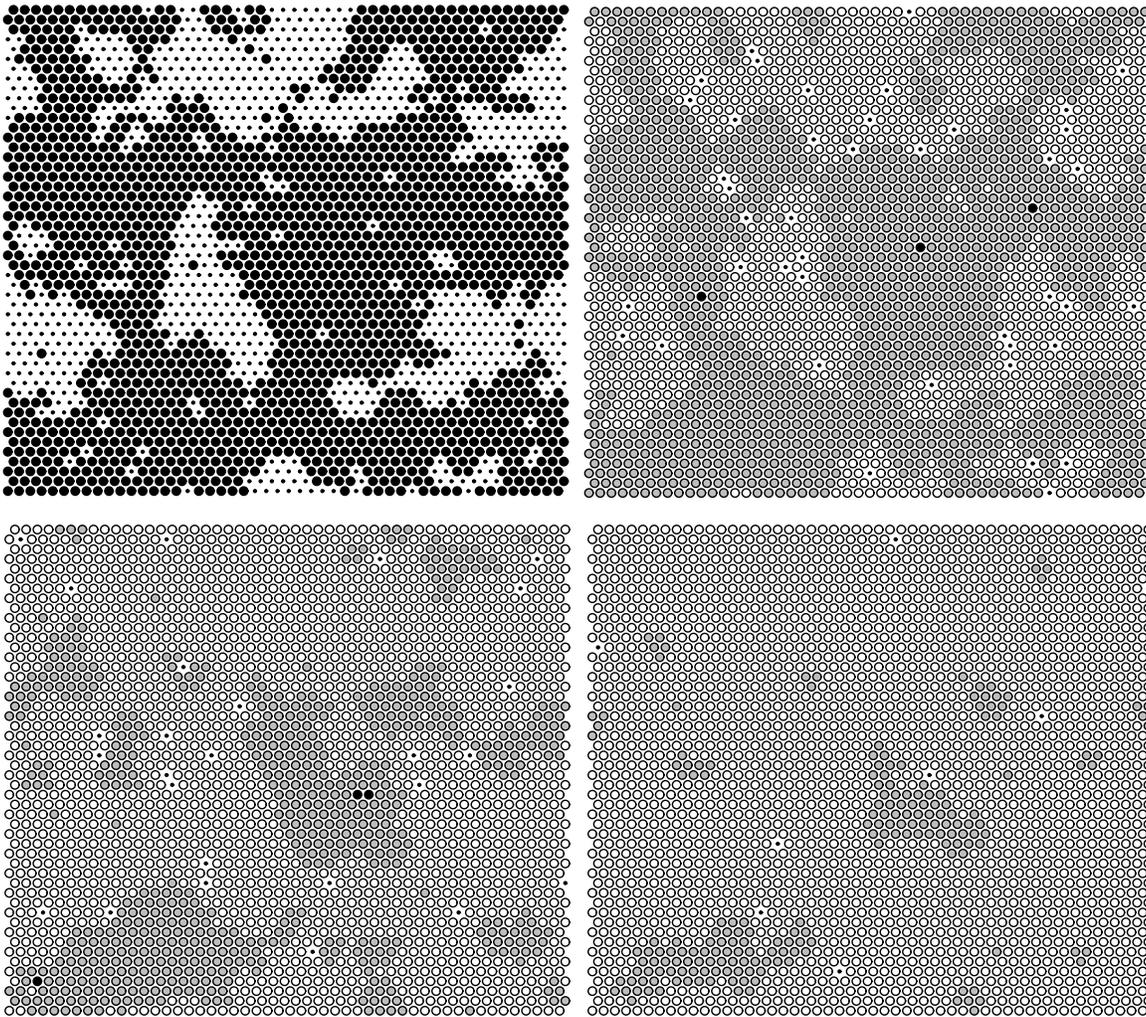


Abb. 3-19: Schnappschüsse einer MONTE-CARLO-Simulation. Schwarze Punkte repräsentieren unbesetzte Adsorptionsplätze, schwarze Kreise mit O, weiße Kreise mit CO und graue Kreise mit O und CO besetzte Plätze. Die Reaktion zwischen O und CO kann nun auch innerhalb einer O-Insel stattfinden. $\theta_O^{ini} = 0,7$; $T = 247 \text{ K}$; $p_{CO} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$.

In Abb. 3-20 sind die Strukturen gezeigt, die O und CO auf Pt(111) bei großen Bedeckungen, wie sie im Experiment vorliegen, bilden. Sauerstoff adsorbiert, wie bereits mehrfach erwähnt, in einer (2×2) -Struktur und besetzt dreifache fcc-Lochplätze [100]. CO bildet eine $c(4 \times 2)$ -Struktur, bei der die Hälfte der Moleküle auf *top*-Plätzen, die andere Hälfte auf Brückenplätzen vorliegen [51, 101].

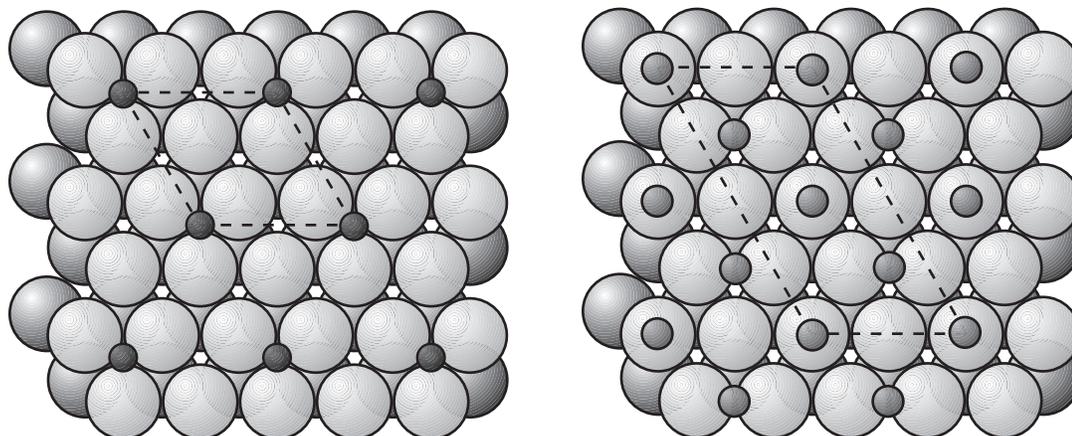


Abb. 3-20: links: (2×2) -O-Struktur; rechts: $c(4 \times 2)$ -CO-Struktur auf Pt(111). Die Elementarzellen sind jeweils gestrichelt markiert. Zur weiteren Erklärung siehe auch Abb. 3-21.

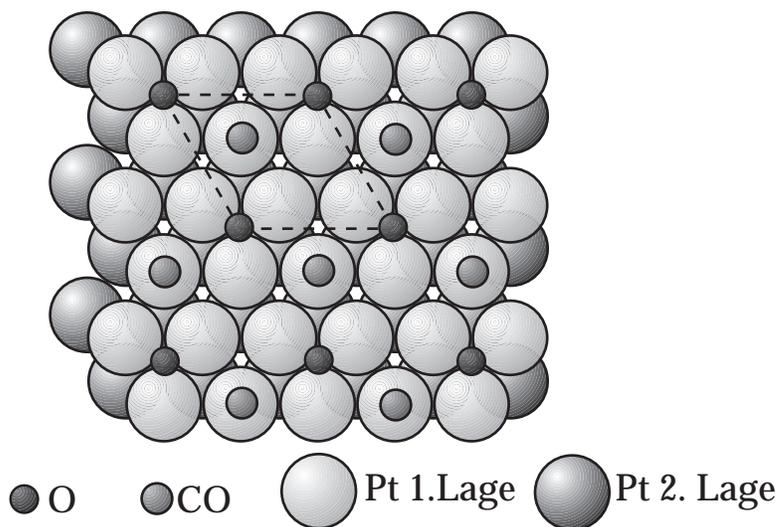


Abb. 3-21: (2×2) -Mischstruktur von CO und O auf Pt(111). Die Elementarzelle ist gestrichelt eingezeichnet. Im Gegensatz zur reinen CO-Struktur besetzt CO hier nur *top*-Plätze.

Die Mischstruktur, die CO und O unter Koadsorption bilden, ist eine (2×2) -Struktur [102] (Abb. 3-21). Im Gegensatz zur reinen CO-Phase werden hier nur *top*-Plätze besetzt. Das läßt die Vermutung aufkommen, daß *top*-CO in dem untersuchten Temperaturbereich nicht reaktiv ist und nur Brücken-CO reagiert. Eine solche Erklärung ist allerdings zu einfach; sie enthält aber einen verwertbaren Ansatz, wie im folgenden an zwei Punkten gezeigt werden soll.

Reaktion an den Antiphasengrenzen

In Kapitel 3.6 wurde gezeigt, daß die Reaktion zwischen Sauerstoff und CO bei einer vollständig mit O bedeckten Oberfläche an den Antiphasengrenzen der (2×2) -O-Struktur beginnt. In Abb. 3-22 ist eine solche Antiphasengrenze vergrößert dargestellt. Man erkennt, daß sie bevorzugt entlang der dichtgepackten Sauerstoffreihen verläuft. Dabei macht sie an manchen Stellen einen "Knick". Ein solcher ist mit dem Pfeil markiert. Bei genauer Betrachtung fällt auf, daß die Reaktion nicht überall an der Antiphasengrenze initiiert wird, sondern nur an den genannten Knicken. In Abb. 3-23 ist ein Modell dieses Knickes gezeigt. Man erkennt, daß CO innerhalb der (2×2) -O-Struktur ausschließlich *top*-Plätze besetzt. Dieses gilt auch für den Bereich der Antiphasengrenze, mit Ausnahme der Bereiche, in denen ein Knick auftritt. Hier können die CO-Moleküle dichter gepackt werden als in der (2×2) -O-CO-Struktur. Durch die repulsive Wechselwirkung der lokal dichter gepackten CO-Moleküle können auch andere als *top*-Plätze besetzt werden (weiße Kreise).

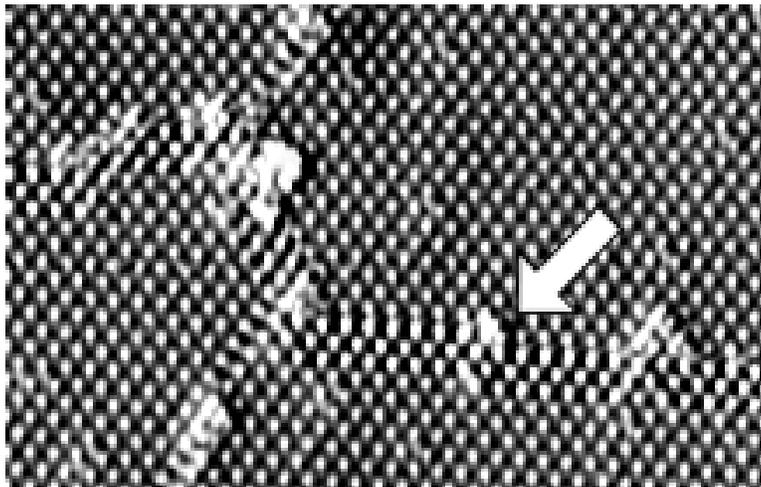


Abb. 3-22: Vergrößerte Darstellung der in Abb. 3-2a gezeigten Sauerstoff-Antiphasengrenzen. Diese verlaufen bevorzugt entlang dichtgepackter Sauerstoffreihen. Der Pfeil markiert einen "Knick" einer Antiphasengrenze. An solchen Punkten setzt die Reaktion mit CO ein.

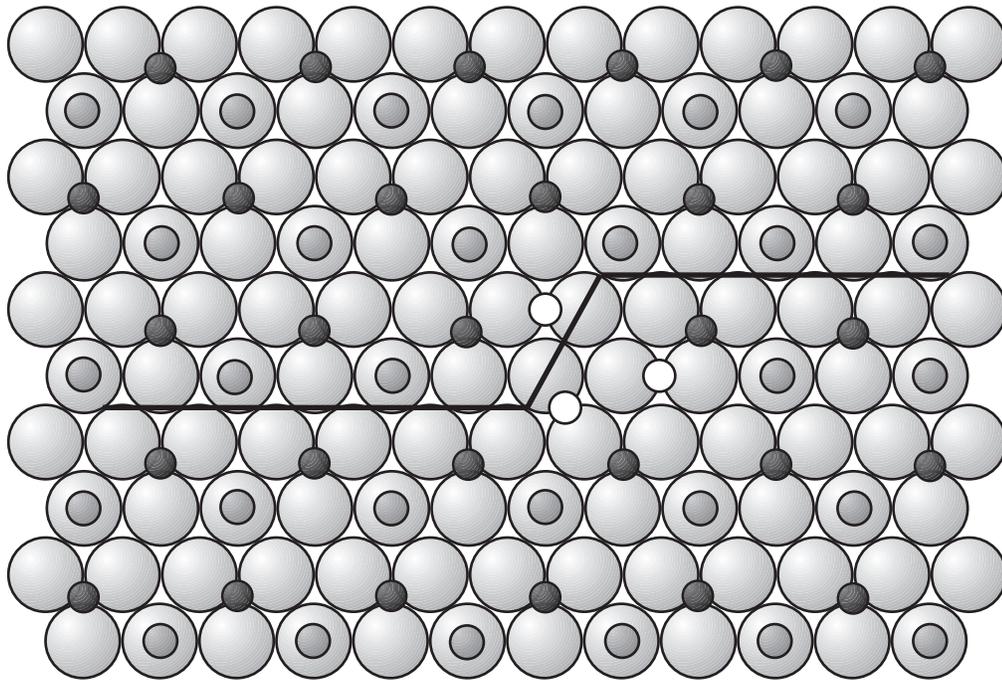


Abb. 3-23: Schematische Darstellung einer Sauerstoffantiphasengrenze (nachgezeichnet durch schwarze Linie). Sauerstoff ist durch einen dunklen kleinen Kreis dargestellt. Zusätzlich wurde CO in die (2×2) -O-Struktur eingefügt (graue Kreise). Die CO-Moleküle können innerhalb der Sauerstoffstruktur nur isolierte top-Plätze besetzen. Lediglich an den "Knicken" der Antiphasengrenze ist lokal eine höhere Besetzung mit CO möglich. Durch die dabei auftretende repulsive Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen werden auch reaktive Brückenplätze in der Nähe von O-Atomen besetzt (weiße Kreise), die innerhalb der (2×2) -O-Struktur nicht besetzt werden.

Als Ergebnis soll festgehalten werden: Isolierte top-CO-Moleküle innerhalb der (2×2) -Mischstruktur sind nicht reaktiv.

Der Reaktionsweg $CO + O$

ALAVI *et al.* [103] haben mittels *ab initio* DFT-Rechnungen den Weg niedrigster Energie für die Reaktion zwischen CO und O ermittelt. Dabei gehen sie von der gemischten (2×2) -O-CO-Struktur aus und bewegen das CO-Molekül auf dem Weg geringster Energie in Richtung auf das Sauerstoffatom. Das Sauerstoffatom und die oberste Pt-Lage können nach jedem Schritt relaxieren. In Abb. 3-24 ist der Weg grob nachgezeichnet. Durch diese Prozedur errechneten sie den Übergangszustand und die Aktivierungsenergie für die Reaktion. Die potentielle Energie des Systems ist für die verschiedenen Schnappschüsse des Reaktionsweges in Abb. 3-25 dargestellt.

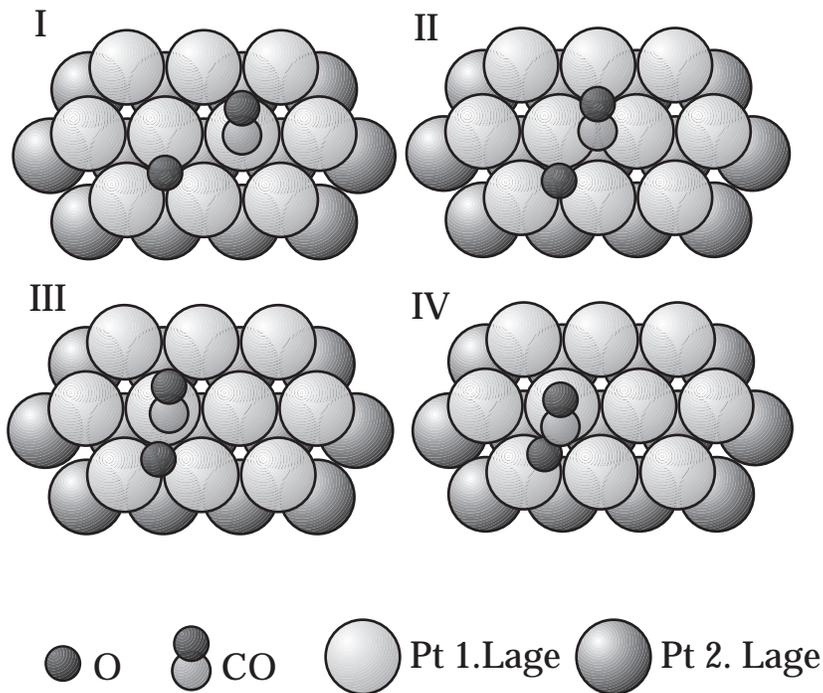


Abb. 3-24: Schnappschüsse des Reaktionsweges für ein *top*-CO innerhalb einer gemischten (2×2) -O-CO-Struktur nach DFT-Rechnungen von ALAVI et al. [103]. Zur Verdeutlichung wurde nur ein Reaktionspaar eingezeichnet.

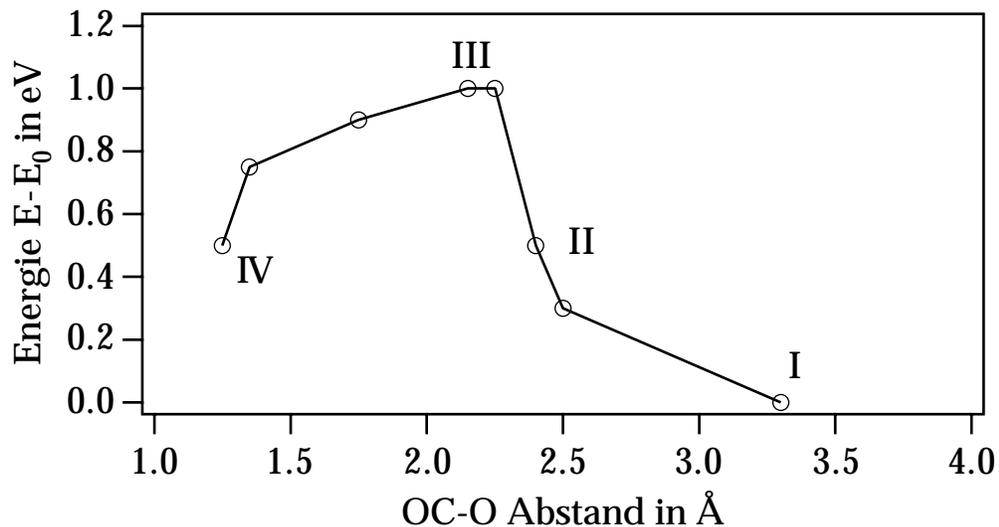


Abb. 3-25: Energiediagramm für die in Abb. 3-24 gezeigten Konfigurationen. Die Energie wurde auf den Ausgangszustand, die gemischte (2×2) -O-CO-Struktur, bezogen. (Nach [103]).

Sie erhielten dabei einen Wert von ca. 1eV für die Aktivierungsenergie. Dieser ist doppelt so hoch, wie der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert (0,49eV). Allerdings verläuft der Reaktionsweg des CO-Moleküls von dem *top*-Platz über den benachbarten Brückenplatz. Durch Repulsion zwischen CO und O lockert

sich im Zustand II, bei dem das CO-Molekül auf dem Brückenplatz sitzt, die Pt-O-Bindung und das System erreicht einen Zustand, der 0,5 eV oberhalb des Ausgangszustands liegt. Das bedeutet, daß die Aktivierungsbarriere für die Reaktion zwischen dem CO auf dem Brückenplatz und dem angrenzenden O-Atom nur noch etwa 0,5 eV beträgt - in sehr guter Übereinstimmung mit dem hier gezeigten Ergebnis. Die Aktivierungsbarriere für die Reaktion zwischen einem *top*-CO und Sauerstoff ist also doppelt so hoch wie für den in Abb. 3-24II gezeigten Zustand mit CO auf einem angrenzenden Brückenplatz. Diese Brückenplätze sind jedoch innerhalb der (2 × 2)-CO-O-Struktur nicht besetzt. Am Rand von Sauerstoffinseln kann es aber bei einem hohen Bedeckungsgrad von CO infolge starker CO-CO-Repulsion zu einem Zusammendrängen der CO-Moleküle an den O-Rand kommen. Dabei werden auch diejenigen reaktiven Brückenplätze besetzt, für die die Aktivierungsbarriere um 0,5 eV niedriger liegt. Abb. 3-26 zeigt eine schematische Darstellung, in der einer der besagten reaktiven Plätze durch einen Kreis markiert ist.

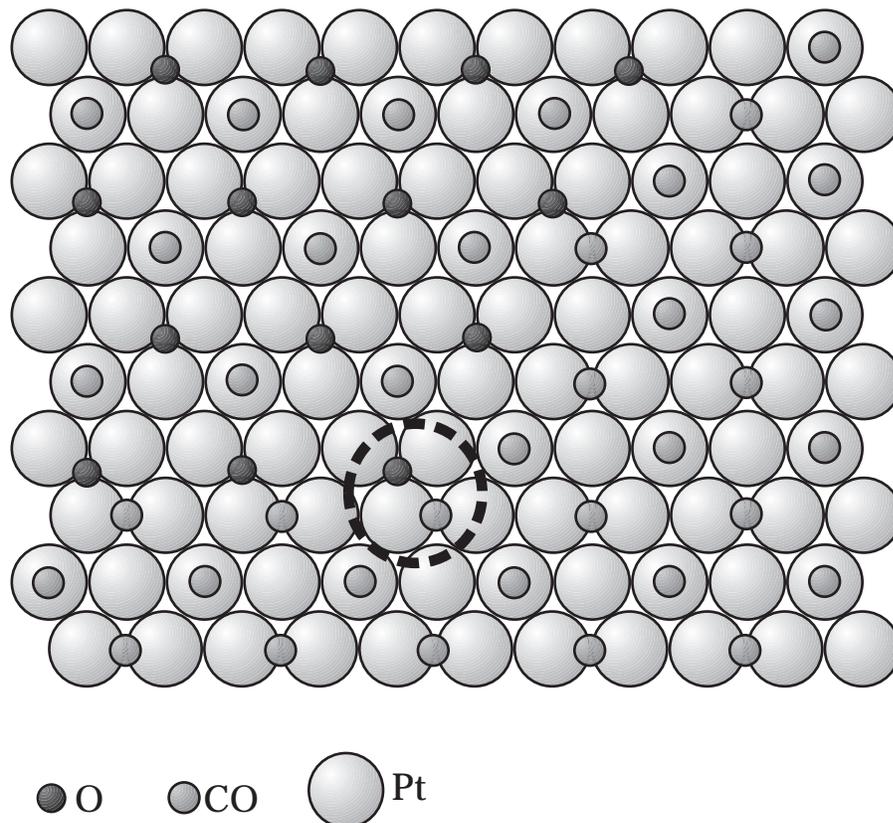


Abb. 3-26: Schematische Darstellung der Adsorbatverteilung während der Reaktion zwischen O und CO. Am Rand der Sauerstoffinseln können infolge stark repulsiver Wechselwirkungen zwischen den CO-Molekülen besonders reaktive Plätze von CO (durch gestrichelten Kreis markiert) besetzt werden.

Diese Überlegungen werden durch den Befund gestützt, daß die Reaktion zwischen CO und O zu Beginn, wenn die CO-Bedeckung noch klein ist, nicht stattfindet. In Abb. 3-1 wurde gezeigt, daß die Zugabe von CO zu einer Kompression von Sauerstoff führt. Anfänglich sind die Sauerstoffatome in diffusen Inseln angeordnet, außerdem treten vereinzelt mobile Sauerstoffatome auf. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 3.7.4 sind niedrig koordinierte O-Atome sehr reaktiv, so daß die Zugabe von CO zu einer anfänglich hohen Reaktionsrate führen müßte, da zu Beginn viele niedrig koordinierte O-Atome vorliegen. Zählt man aber in den ersten STM-Bildern die in Inseln angeordneten O-Atome (die mobilen Sauerstoffatome lassen sich schwer abzählen), so erkennt man, daß ihre Zahl nicht abnimmt, sondern anfänglich sogar zunimmt. Nach den Ergebnissen dieses Kapitels läßt sich das jedoch erklären: CO adsorbiert aus der Gasphase und besetzt zuerst ausschließlich *top*-Plätze, da diese gegenüber den Brückenplätzen energetisch bevorzugt sind [104, 105]. In diesem Zustand findet keine Reaktion statt, da die Aktivierungsbarriere zu hoch liegt. Es kommt lediglich aufgrund der Repulsion zwischen O und CO zu einer Komprimierung der O-Atome in den Inseln. Dabei werden auch die vorher mobilen O-Atome in den Inseln fixiert, so daß die Zahl der in Inseln angeordneten O-Atome steigt. Mit anwachsender CO-Adsorption werden nun auch die Brückenplätze besetzt. Die zunehmende Bedeckung und damit einhergehende Repulsion zwischen den CO-Molekülen [97, 106, 107] zwingt diese, auch die energetisch ungünstigsten Brücken-Plätze am Rand der O-Inseln zu besetzen. Dadurch wird die Pt-O-Bindung gelockert und es kommt zur Reaktion.

3.9 Diskussion des Reaktionsablaufs

Nach den Ergebnissen des letzten Kapitels treten bei der Oxidation von CO auf Pt(111) je nach Bedeckungsgrad unterschiedliche Aktivierungsenergien auf. Dies wurde in der Vergangenheit tatsächlich von verschiedenen Gruppen beschrieben [33, 39, 42]. Aus makroskopischen Messungen wie TDS und Molekularstrahl-experimenten wurden Aktivierungsbarrieren für hohe Bedeckungen von $49 - 68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für niedrige Bedeckungen von $101 - 167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ gefunden. Diese Werte stehen im Einklang mit den hier vorgestellten Werten von $0,5 \text{ eV}$ ($48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) für die reaktive CO-Brückenspezies und 1 eV ($96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) für *top*-CO.

In das bestehende Bild fügen sich auch Messungen ein, in denen besonders hohe CO-Bedeckungen ($0,25 < \theta_{\text{CO}} < 0,62$) in Koadsorption mit Sauerstoff generiert wurden [50]. Dabei ist die Reaktivität der Koadsorbatphase direkt mit der Menge an zusätzlichem CO verbunden.

Ebenso wurde vielfach bei Titrationsmessungen eine anfängliche Induktionsphase beobachtet [33, 43, 99], die auch in den hier gezeigten Messungen auftrat. Als Ursache wurde im vorigen Kapitel die allmählich anwachsende CO-Bedeckung genannt, in der erst bei Erreichen hoher Bedeckungsgrade die reaktiveren Plätze besetzt werden. Wie zu erwarten, verkürzt sich die Induktionsphase mit zunehmender Temperatur und verschwindet schließlich, da die Desorption der CO-Moleküle zunehmend eine Rolle spielt und dichte CO-Phasen nicht mehr erzeugt werden können, auf der anderen Seite *top*-CO-Moleküle aber zunehmend die Aktivierungsbarriere überwinden können. Somit fügen sich die Ergebnisse dieser Arbeit in die bestehenden Messungen ein.

In Kapitel 3.8.2 wurden die an Sauerstoffatome angrenzenden CO-Moleküle auf einem Brückenplatz als reaktive Spezies bei hohen Bedeckungen vorgeschlagen. In diesem Zusammenhang soll abschließend eine noch ungeklärte Beobachtung angeführt werden. In den STM-Aufnahmen fast aller Reaktionssequenzen tauchten an den Sauerstoff-Inselrändern kleine, als Erhöhung (weiß) abgebildete Spezies auf. Je nach Zustand der Tunnelspitze und der Tunnelparameter sind sie mehr oder weniger gut zu erkennen. Abb. 3-27 zeigt ein besonders deutliches Beispiel. Sie sind entlang der CO-Reihen orientiert und haben eine eindimensionale periodische Struktur mit einem Abstand vom $2\sqrt{3}$ -fachen der Pt-Gitterkonstanten. Sie treten ausschließlich am Rand auf, wo die Reaktion stattfindet. Eine eindeutige Zuordnung ist anhand der STM-Daten nicht möglich, aber es könnte sich um besonders reaktive CO-Spezies handeln. In Schwingungsspektren wurden während der Reaktion ebenfalls noch unidentifizierte CO-Spezies bei 1770 cm^{-1} [99] bzw. 1750 cm^{-1} [50] (*top*-CO 2107 cm^{-1} , Brücken-CO 1870 cm^{-1}) beobachtet, die auch unter diesen Gesichtspunkten betrachtet werden sollten.

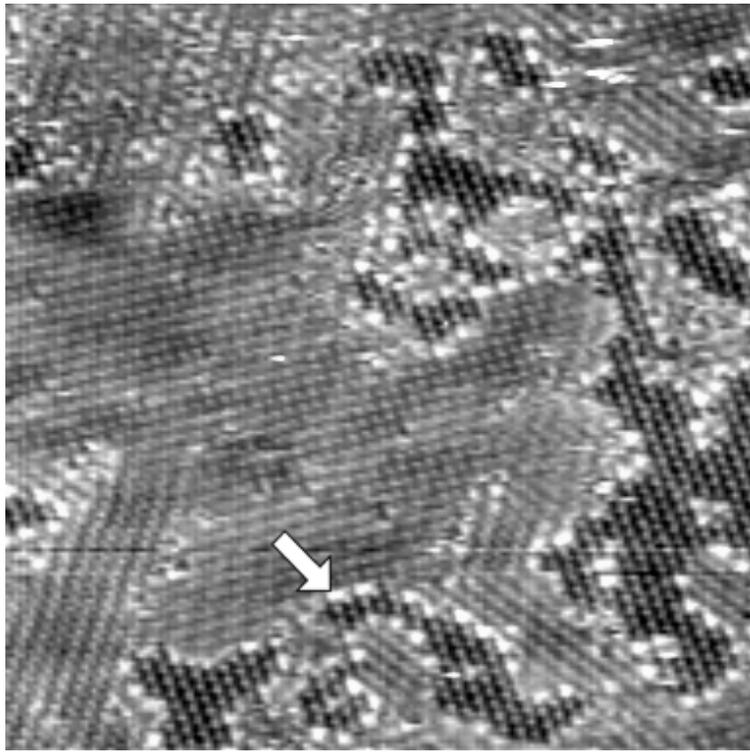


Abb. 3-27: STM-Aufnahme einer *in situ* verfolgten Reaktion zwischen präadsorbiertem Sauerstoff (dunkle, hexagonale Struktur) und aus der Gasphase adsorbierendem CO (hellere, z.T. streifenförmige Struktur). An der Phasengrenze zwischen diesen Strukturen treten periodisch kleine Erhöhungen auf (durch einen Pfeil gekennzeichnet), die mit besonders reaktiven CO-Spezies in Verbindung gebracht werden. $T = 236 \text{ K}$; $p_{\text{CO}} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$; $240 \times 240 \text{ \AA}^2$; $U = -0,34 \text{ V}$; $I = 0,1 \text{ nA}$.

3.10 Messungen bei Raumtemperatur

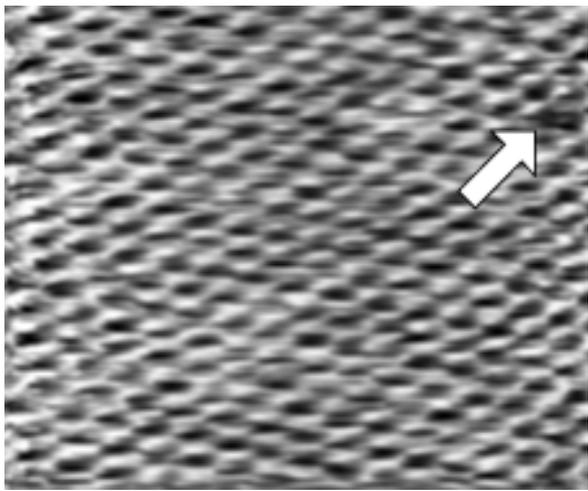
Nachdem das Verhalten der Reaktion unterhalb von 274 K gut charakterisiert wurde, sollte untersucht werden, ob es bereits qualitative Veränderungen im Reaktionsablauf gibt, wenn die Temperatur um etwa 25 K erhöht wird. Besonders die Rolle der Sauerstoffinseln war von Interesse, denn mit zunehmender Temperatur sollten zum einen die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten an Bedeutung verlieren, zum anderen die CO-Moleküle innerhalb der O-Inseln an Reaktivität gewinnen.

3.10.1 Experimentelles

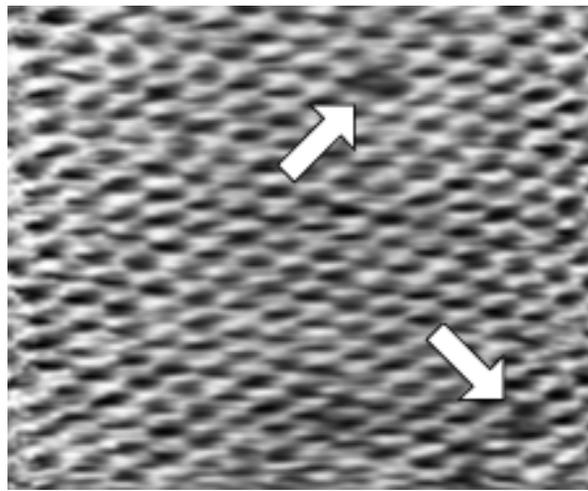
Bei Raumtemperatur verläuft die Reaktion zwischen CO und O bereits so schnell, daß sie mit dem bislang verwendeten STM nicht mehr zeitlich verfolgt werden kann. Daher wurde das in Kapitel 2.2 vorgestellte Hochgeschwindigkeits-STM verwendet. Die Bildrate betrug 8 Hz, so daß die Datenaufnahme auf Video erfolgte. Ziel war, einen "Film" der CO-Oxidation auf Pt(111) zu bekommen. Die Messungen wurden wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben als Titrationsexperimente durchgeführt; das heißt, Sauerstoff wurde präadsorbiert und mit CO, das aus der Gasphase angeboten wurde, abreagiert. Wie in Kapitel 3.2.2 bereits beschrieben, ist der Haftkoeffizient von Sauerstoff auf Pt(111) bei Raumtemperatur sehr klein. Es stand zwar ein Manipulator zur Verfügung, der mittels flüssigem Stickstoff abgekühlt werden konnte, um den Haftkoeffizienten zu erhöhen, aber dabei wurden Fremdgase mitadsorbiert, die beim Aufwärmen des Manipulators den Basisdruck verschlechterten. Die Kühlung konnte aber aus Gründen der Schwingungsentkopplung während der STM-Messungen nicht aufrecht erhalten werden. Daher wurde die Oberfläche über die Adsorption von NO₂ mit Sauerstoff belegt. Bei 300 K adsorbiert NO₂ dissoziativ unter Bildung von NO und O auf Pt(111) [108, 109]. Der Anfangshaftkoeffizient ist mit 0,97 sehr hoch. Durch Heizen auf 400 K kann das NO vollständig entfernt werden und man erhält eine komplette (2 × 2)-O-Struktur.

3.10.2 Ergebnisse

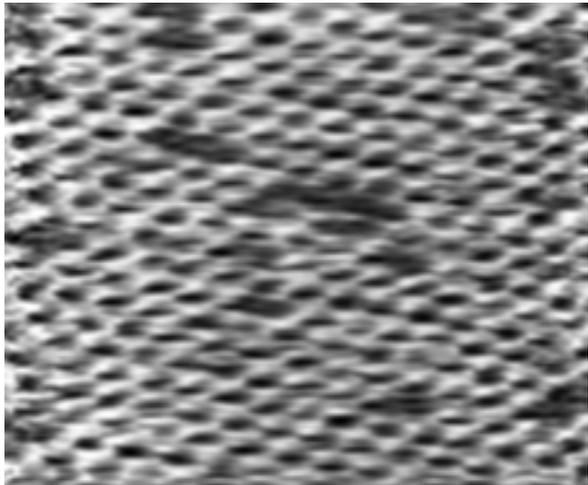
Es wurden Messungen bei verschiedenen CO-Partialdrücken durchgeführt. Abb. 3-28 zeigt Ausschnitte aus einem Videofilm einer Messung bei $p_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Wie gewohnt, ist die (2 × 2)-O-Struktur anhand des hexagonalen Musters zu erkennen. Die Sauerstoffatome erscheinen im vorliegenden Fall heller als das Substrat, da die Bilder nicht wie zuvor im *constant current mode* sondern im *constant height mode* aufgenommen wurden. Es handelt sich somit um Bilder, in denen der vorzeichenbehaftete Strom aufgenommen wurde ($U < 0$). Die Aufnahmen in Abb. 3-28a und b wurden direkt hintereinander aufgenommen, die Bildrate betrug 8 Hz. In Abb. 3-28a erkennt man am rechten Rand eine Sauerstoffleerstelle. In Abb. 3-28b ist sie verschwunden, dafür treten zwei weitere in Erscheinung (siehe Pfeile). Man erkennt daran, daß die Diffusion bereits so schnell ist, daß man die Bewegung eines einzelnen "Loches" im Abstand von 0,125 s nicht mehr verfolgen kann.



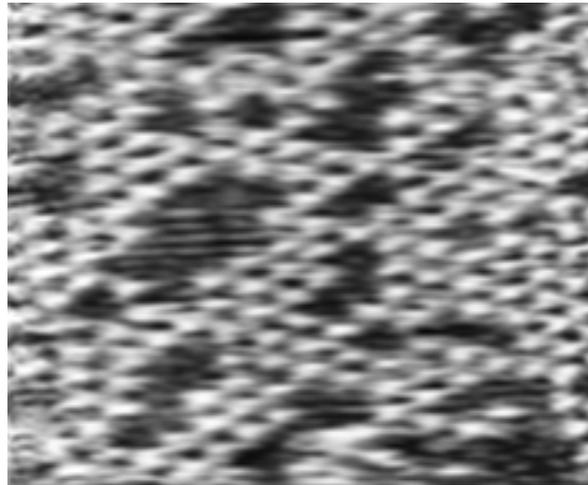
a 106,625 s



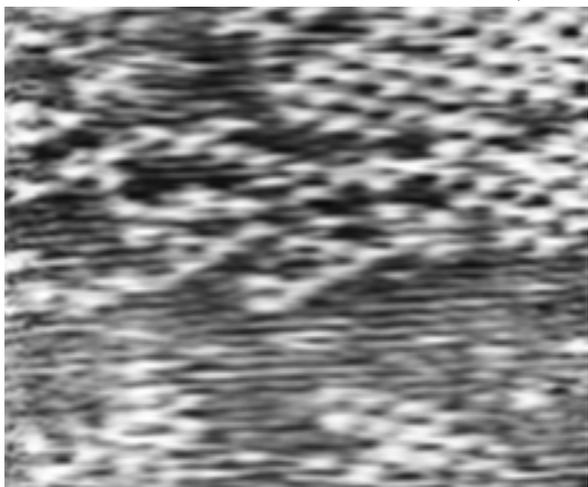
b 106,75 s



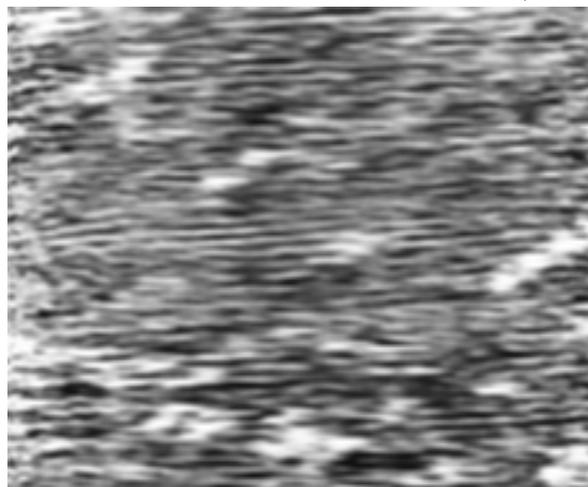
c 168,625 s



d 223,875 s



e 263,75 s



f 282,75 s

Abb. 3-28: *In situ* mit dem Hochgeschwindigkeits-STM verfolgte Reaktion zwischen präadsorbiertem Sauerstoff (helle hexagonale Struktur) und aus der Gasphase adsorbierendem CO (nicht aufgelöst). Der Zeitnullpunkt wird durch den Beginn der CO-Dosierung bestimmt. Der Sauerstoff wird im Lauf der Reaktion zu CO_2 umgesetzt, das augenblicklich desorbiert. $\Theta_{\text{O}}^{\text{ini}} = 0,25$; $T = 300 \text{ K}$; $p_{\text{CO}} = 1,33 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$; $U = -0,02 \text{ V}$; $\bar{I} = 10 \text{ nA}$; $120 \times 100 \text{ \AA}^2$.

Mit zunehmender Zeit treten immer mehr Sauerstoffleerstellen auf. Diese bewegen sich sehr schnell und bilden kurzzeitig kleine Agglomerate. Offenbar reagiert der Sauerstoff allmählich ab, wobei es keine Bildung von O-Inseln und Bevorzugung der Ränder gibt. Nach etwa 283s ist in Abb. 3-28f der gesamte Sauerstoff schließlich nahezu verschwunden. CO konnte während der Messung nicht direkt beobachtet werden. Die in den Bildern auftretenden horizontalen Streifen sind auf Schwingungen des STM zurückzuführen.

In Abb. 3-29 ist die Zahl der Sauerstoffatome eines Teils der Bilder als Funktion der Zeit aufgetragen. Man erkennt, daß die Reaktion erst nach ca. 2 Minuten beginnt. Das entspricht etwa der Zeit, die benötigt wird, um bei dem gegebenen Druck eine Monolage an CO zu erzeugen. Anschließend verläuft die Reaktion immer schneller. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß sich zunächst eine hohe CO-Bedeckung aufbauen muß, bevor die Reaktion stattfindet. Die beobachteten Effekte sind demnach nicht charakteristisch für die Reaktion unter den bisher betrachteten Bedingungen anfänglich hoher CO-Bedeckungen.

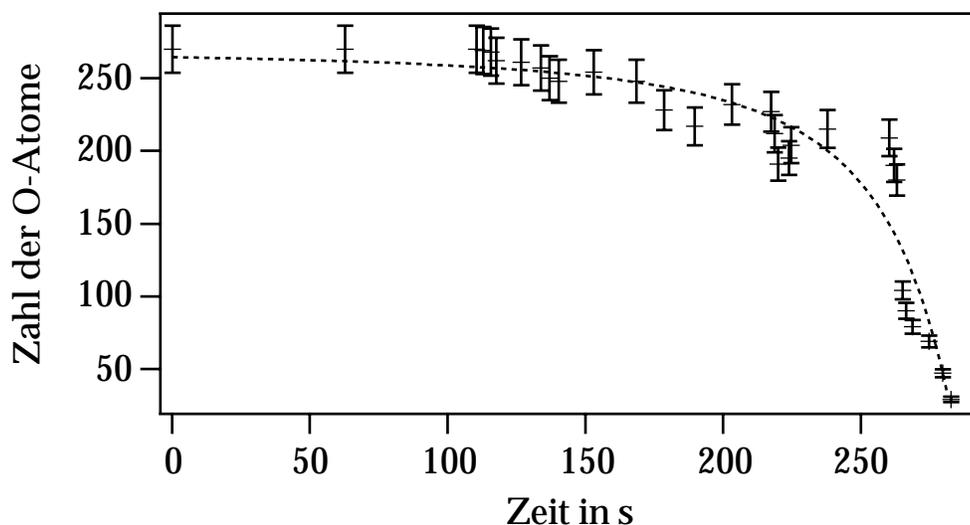
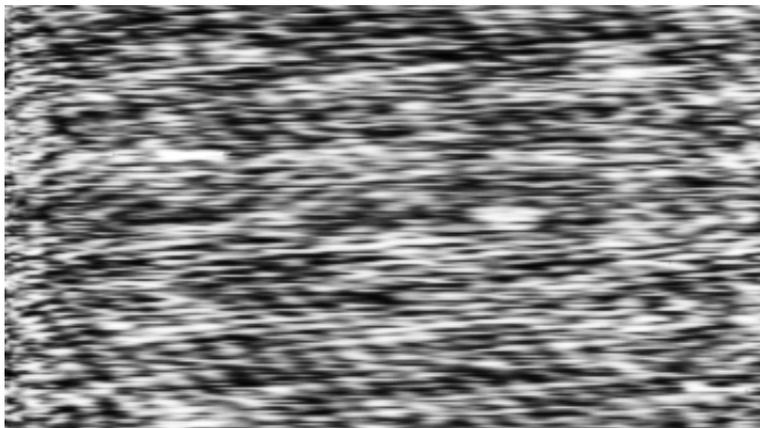
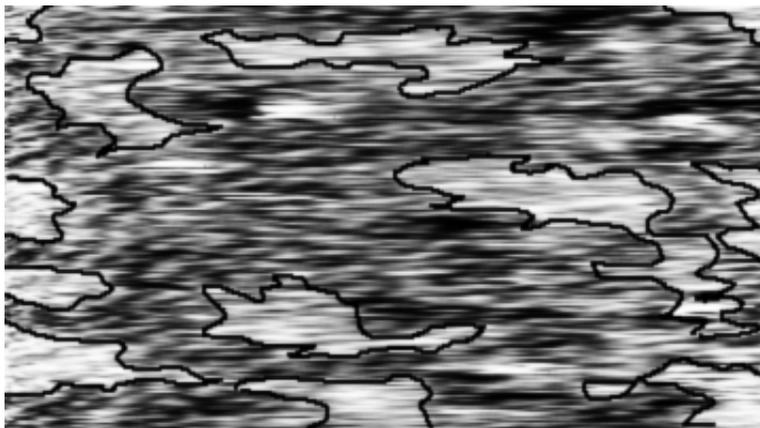


Abb. 3-29: *Zahl der Sauerstoffatome als Funktion der Zeit für das in Abb. 3-28 gezeigte Experiment. Die gestrichelte Linie dient nur der besseren Übersichtlichkeit.*

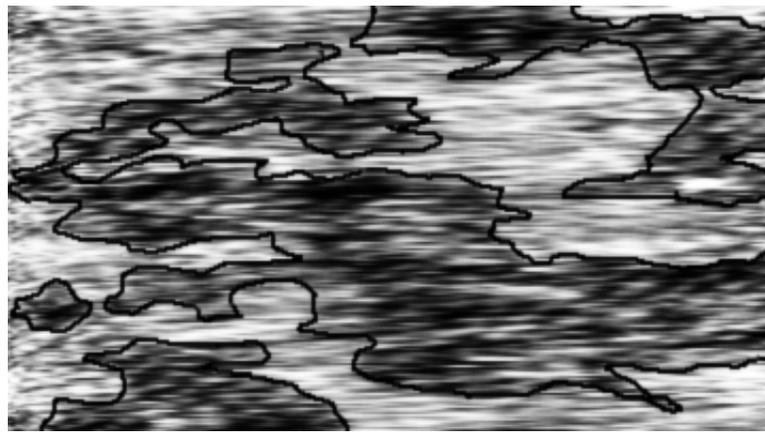
Daher wurde der CO-Partialdruck um das hundertfache erhöht ($1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar). Bei diesem Druck beträgt die Zeit, die benötigt wird, um eine Monolage CO zu adsorbieren nur etwa 1s. Durch den hohen CO-Partialdruck wurde unglücklicherweise auch die Auflösung der Tunnelspitze negativ beeinflusst, so daß die folgenden Aufnahmen von schlechterer Qualität sind. Da bei der Bearbeitung und beim Ausdrucken der Kontrast der Bilder zusätzlich verschlechtert wird, sind in Abb. 3-30 die mit Sauerstoff bedeckten Bereiche zur besseren Erkennung schwarz umrandet. Das Reaktionsgeschehen weicht von der vorigen Messung ab. Die Reaktion setzt fast augenblicklich ein, und es sind - wie in den Messungen mit dem Tieftemperatur-STM - O-Inseln zu erkennen. Diese werden dunkel abgebildet ($U > 0$). Sie sind diffuser als bei den Tieftemperatur-Experimenten. Im Lauf der Reaktion lösen sie sich vollständig auf.



5,5 s



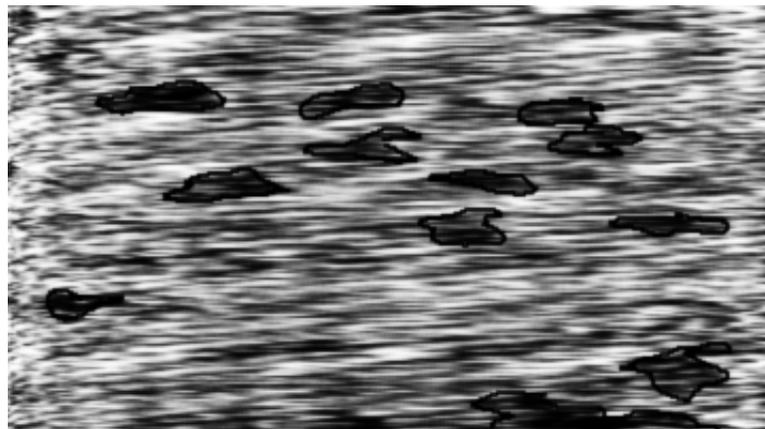
15,875 s



17,75 s



21,5 s



28,875 s

Abb. 3-30: STM-Aufnahmen einer *in situ* verfolgten Reaktion zwischen präadsorbiertem Sauerstoff und aus der Gasphase adsorbierendem CO. Bei dem hohen Hintergrunddruck von CO ($1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar) ist eine atomare Auflösung sehr schwierig zu erlangen, so daß Sauerstoff nur in Form von dunklen Bereichen abgebildet wird. Diese sind zur Verdeutlichung schwarz umrandet und lösen sich im Verlauf der Reaktion auf, da das Reaktionsprodukt CO_2 augenblicklich desorbiert. $T = 300 \text{ K}$; $\approx 180 \times 100 \text{ \AA}^2$; $U = 0,39 \text{ V}$; $\bar{I} = 10 \text{ nA}$.

Der zeitliche Verlauf der Sauerstoffbedeckung in Abb. 3-31 unterscheidet sich stark von dem in Abb. 3-29, ist aber vergleichbar mit den Experimenten bei tieferen Temperaturen. Auf eine detailliertere Auswertung mußte verzichtet werden, da die Randlänge in den STM-Aufnahmen nicht eindeutig bestimmt werden kann. Qualitativ läßt sich jedoch festhalten, daß die Reaktion auch bei 300 K noch das bei tieferen Temperaturen beobachtete Verhalten zeigt: die Bildung von O-Inseln, die im Verlauf der Reaktion verschwinden. Dies gilt aber nur für genügend hohe CO-Partialdrücke, wie die Messung bei $1,3 \cdot 10^{-8}$ mbar zeigt. Anderenfalls ist eine Kompression der Sauerstoffatome in Inseln nicht mehr gegeben. Die interatomare Wechselwirkung zwischen den O-Atomen reicht bei dieser Temperatur nicht mehr aus, um O-Inseln zu erzeugen.

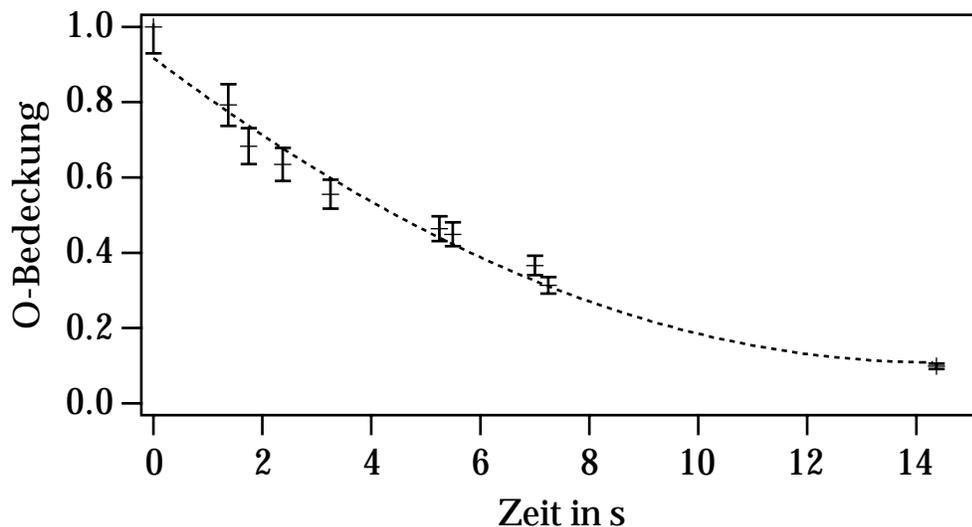


Abb. 3-31: Sauerstoffbedeckung als Funktion der Zeit für das Experiment in Abb. 3-30. Die Meßwerte wurden zur besseren Übersicht mit einer gestrichelten Kurve unterlegt.

3.11 Diskussion - Die CO-Oxidation unter "realen" Bedingungen

Das letzte Kapitel sollte einen Ausblick auf die CO-Oxidation bei höheren Temperaturen geben. Es wurde gezeigt, daß das qualitative Verhalten bei 300 K nur dann noch dem bei tieferen Temperaturen entspricht, wenn die CO-Bedeckung während der Reaktion genügend groß ist. Nur so ist die Bildung von Sauerstoffinseln noch gewährleistet. Mit ansteigender Temperatur verliert aller-

dings zum einen die CO-O-Repulsion an Bedeutung, zum anderen spielt die CO-Desorption eine zunehmende Rolle. In TD-Spektren erstreckt sich der CO-Desorptionspeak für Pt(111) von 320 bis 490 K [49, 110]. Mit zunehmender Desorption wird die Generierung hoher CO-Bedeckungen schwieriger, so daß die Reaktion ein anderes Verhalten zeigt. Dieses unterschiedliche Verhalten ist in Abb. 3-28 qualitativ reflektiert. ZAERA *et al.* [43] ermittelten in Molekularstrahl- und IR-Messungen entsprechend, daß die Reaktion oberhalb von 400 K unter den hier herrschenden UHV-Bedingungen (begrenzter CO-Druck) nur durch die Adsorptionsrate von CO bestimmt wird.

Dennoch sind die Beobachtungen in dieser Arbeit auch für Experimente unter "realen" Bedingungen von Bedeutung. Unter den dort herrschenden hohen Partialdrücken kann der CO-Bedeckungsgrad auch bei höheren Temperaturen wieder Werte annehmen, wie sie für die hier durchgeführten Tieftemperatur-UHV-Experimente typisch sind. So wurden von HOEBINK *et al.* [111] bei Titrationsmessungen von O-bedeckten Pt-Folien zwischen 300 und 400 K und bei einem CO-Partialdruck von etwa 100 Pa Hinweise für das Vorhandensein von separaten O- und CO-Bereichen gefunden. Diese zeigen zudem eine sehr geringe Reaktivität - in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zur reaktiven Phasengrenze in Kapitel 3.5.3.

SU *et al.* [106, 112] kamen bei spektroskopischen Messungen zur CO-Oxidation unter atmosphärischen Drücken zu dem Ergebnis, daß eine inkommensurable CO-Phase hoher Bedeckung wesentlich reaktiver ist als *top*-CO-Moleküle. Dies wurde auch in Kapitel 3.8.2 bei der Bestimmung der reaktiven CO-Spezies geschlußfolgert. Diese Autoren fanden ebenfalls Hinweise auf die Reaktion an Sauerstoffinseln.

HARDACRE *et al.* [113] untersuchten die CO-Oxidation unter stationären Bedingungen im Bereich 300 bis 400 K auf Pt(111) bei einem Gesamtdruck von etwa 10 mbar. Sie fanden eine starke Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Gaszusammensetzung, d.h. von den Partialdrücken der Komponenten. Die Autoren führten die Beobachtungen auf Änderungen in den Pt-CO- und Pt-O-Bindungsstärken infolge lateraler Wechselwirkungen zurück. Der Einfluß der lateralen Wechselwirkung auf die Aktivierungsbarriere wurde in den Kapiteln 3.7.4 und 3.8.2 besprochen.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß die hier ermittelten Ergebnisse keineswegs nur unter exotischen Bedingungen gültig sind, die nur in Modellsystemen eine Rolle spielen. Es sollte deutlich geworden sein, daß die mit dem

STM auf atomarer Ebene unter definierten Bedingungen erhaltenen Beobachtungen auch auf andere Systeme übertragbar sind.

3.12 Zusammenfassung

Die CO-Oxidation auf Pt(111) wurde im Bereich von 237 bis 300 K mittels STM *in situ* auf atomarer Ebene verfolgt. Die Experimente wurden als Titrationsexperimente durchgeführt, in denen präadsorbierte Sauerstoffatome mit CO aus der Gasphase abreagiert wurden. Aufgrund attraktiver Wechselwirkung bildet Sauerstoff auf Pt(111) Adsorbatinseln. Durch Adsorption von CO kommt es aufgrund einer Repulsion zwischen CO und O zu einer Kompression dieser Inseln. Durch die atomar aufgelöste Reaktion konnte die in der Literatur unbeantwortete Frage geklärt werden, ob die Reaktion zwischen koadsorbiertem Sauerstoff und CO einheitlich oder nur an den Rändern der O-Inseln stattfindet. Durch Abzählen der Sauerstoffatome in den STM-Aufnahmen einer Reaktionssequenz konnte eine Ratengleichung aufgestellt werden, nach der die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Randlänge der auftretenden Sauerstoffinseln ist. Die Reaktion zwischen den chemisorbierten O-Atomen und CO-Molekülen findet demnach in dem untersuchten Temperaturbereich nur an den Rändern der Sauerstoffinseln statt, obwohl CO auch innerhalb von O-Inseln adsorbieren kann. Durch MONTE-CARLO-Simulationen konnte ein Grund für dieses Verhalten gefunden werden: Innerhalb der Sauerstoffstruktur steht jeweils ein *top*-Adsorptionsplatz pro O-Atom für CO zur Verfügung. Für die Reaktion der CO-Moleküle auf diesen Adsorptionsplätzen ist die Aktivierungsenergie vergleichsweise hoch. Auf der freien Pt(111)-Oberfläche können die CO-Moleküle wesentlich dichter gepackt werden. Bei hohen Bedeckungen kommt es infolge einer stark repulsiven Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen zur Besetzung besonders reaktiver Adsorptionsplätze am Rand von Sauerstoffinseln. Für die Moleküle auf diesen Plätzen ist die Aktivierungsenergie um die Hälfte des Wertes in den Inseln reduziert. Daraus resultiert eine Bevorzugung der Reaktion am Rand von O-Inseln.

Weitere MONTE-CARLO-Rechnungen ergaben, daß die Sauerstoffatome am Rand keine konstante Reaktivität aufweisen. Vielmehr hängt die Reaktivität von der Koordination mit Sauerstoffnachbarn ab. Je mehr O-Nachbarn ein gegebenes O-Atom dabei besitzt, desto weniger reaktiv ist es. Aus den experimentellen Daten

konnte eine quantitative Größe für die Änderung der Aktivierungsbarriere infolge Koordination ermittelt werden. Ebenso war es möglich, eine Abschätzung für die Paarwechselwirkungsenergie von O-Atomen auf Pt(111) zu geben.

Zudem wurden die kinetischen Parameter der Reaktion (Aktivierungsbarriere und präexponentieller Faktor) durch quantitative Auswertung von Reaktionssequenzen bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Die Werte stimmen mit makroskopischen Messungen überein, basieren aber im Unterschied zu anderen Daten nur auf der Statistik der entsprechenden atomaren Prozesse. Für ihre Herleitung waren keine Modellannahmen notwendig; die atomare Verteilung der Reaktanden konnte direkt berücksichtigt werden. Mit diesen Experimenten ist es zum ersten Mal gelungen, makroskopische Reaktionsraten aus atomaren Prozessen abzuleiten.