

Kapitel 5

Anwendbarkeit auf andere Systeme

In diesem Kapitel soll ein Überblick über weitere Projekte gegeben werden, die sich aufgrund konkreter Fragestellung im Rahmen dieser Arbeit ergeben haben. Dabei standen Einzelaspekte im Fokus des Interesses, eine umfassende Behandlung fand daher nicht statt. Mit diesen Messungen kann die Anwendbarkeit der SFG-Spektroskopie auf verschiedene Systeme demonstriert und zugleich die Wirksamkeit der Pd-Modellkatalysatoren unter Beweis gestellt werden. Im Speziellen sind dies die Adsorption von Ethen bzw. die Koadsorption und Reaktion von Ethen mit Wasserstoff auf den verschiedenen Pd-Modellkatalysatoren sowie die Adsorption von Wasser und Koadsorption mit CO auf Pd(111).

5.1 C₂H₄

In der Gasphase ist Ethen (C₂H₄) ein planares Molekül. Beide Kohlenstoffatome sind sp² hybridisiert und bilden σ -Bindungen zu den peripheren Wasserstoffatomen aus. Der Winkel, der durch die CH-Bindungen aufgespannt wird, beträgt 120°. Die beiden CH₂-Gruppen sind untereinander über eine starke σ -Bindung und eine schwächere π -Bindung gebunden. Der Gleichgewichtsabstand der Kohlenstoffbindung beträgt 1,33 Å.

Die Adsorption von Ethen auf Pd geht mit einer Modifikation der Geometrie, der elektronischen Struktur und der Schwingungsfrequenzen des Moleküls einher. Die Adsorption und deren Auswirkungen wurden bereits in der Vergangenheit auf Pd-Oberflächen verschiedener kristallographischer Orientierungen sowie auf Al₂O₃-getragenen Pd-Nanopartikeln experimentell mit unterschiedlichsten Spektroskopietechniken untersucht und auch theoretisch behandelt [163–175].

Prinzipiell kann die Bindung des Ethens an Palladium in zwei unterschiedlichen Konfigurationen erfolgen. Bei der einen erfolgt die Bindung über π -Elektronen an ein Pd-Atom (on-top-Geometrie). Die Adsorptionsenergie beträgt ca. 60–65 kJ/mol [174, 175]. Die CC-Achse ist parallel zur Oberfläche

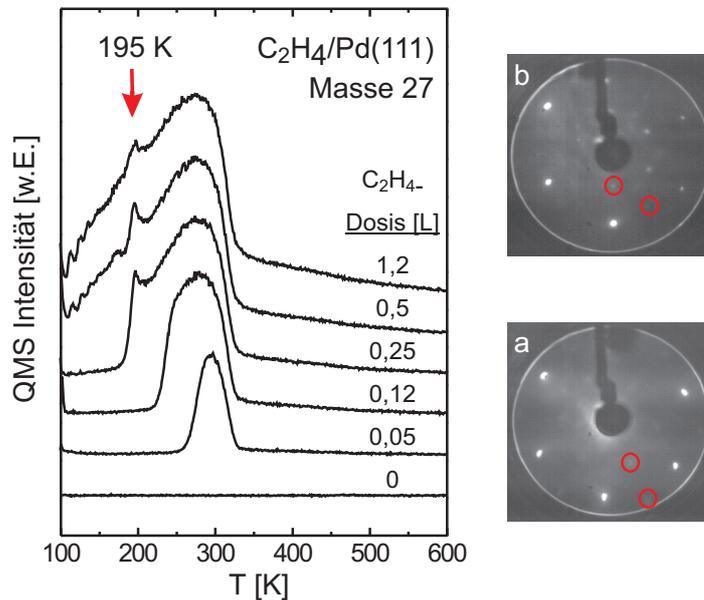


Abbildung 5.1: TDS-Serie zur Ethenadsorption auf Pd(111). Bei 195 K ist ein Peak zu beobachten, der aus einer abrupten Phasenumwandlung resultiert. Eine langreichweitige Ordnung ist bei der Dosierung von 0,2 L auszumachen (Bild a). Kurz vor der Phasenumwandlung ordnet sich die Adsorbatschicht und es ist eine $c(2 \times 2)$ oder $c(4 \times 4)$ -Ordnung zu erkennen (Bild b), welche bei höheren Temperaturen wieder verschwindet.

ausgerichtet [171]. Ferner wird die Geometrie des Moleküls nur geringfügig beeinflusst, insbesondere weisen die CH-Bindungen keinen bzw. nur einen sehr geringen Winkel gegenüber der Substratoberfläche auf. Diese Spezies wird als primäres Intermediat für die Hydrierungsreaktion angesehen [176]. Die zweite Bindungskonfiguration, die sog. di- σ -Geometrie, geht mit einer Rehybridisierung der Kohlenstoffatome zu einer sp^3 -Konfiguration einher. Die Bindung zum Substrat erfolgt dabei über zwei σ -Bindungen an zwei Pd-Atomen in bridge-Geometrie. Diese Spezies ist mit ca. 80-85 kJ/mol wesentlich stärker am Pd gebunden [174, 175]. Die Rehybridisierung hat außerdem zur Folge, dass die CH-Bindungen nicht mehr parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Diese Spezies wird als nicht-aktiv für die Hydrierungsreaktionen angesehen (*spectator species*).

Wird die Pd(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 100 K mit Ethen belegt, so ergibt sich bei geringer Dosierung im Desorptionsspektrum ein Peak um 300 K, welcher sich mit zunehmender Dosierung leicht erhöht und zu niedrigeren Temperaturen ausdehnt. Dieser Peak wird der Desorption der Monolage zugeschrieben, eine Multilagenadsorption findet unter UHV-Bedingungen bei Temperaturen von 90 K und darüber nicht statt. Aufgrund der unter-

schiedlichen Bindungsstärke, wird die Desorption bei tiefen Temperaturen der Desorption von π -gebundenem Ethen zugeordnet, die bei höherer Temperatur der Desorption von di- σ -gebundenem Ethen [164]. Bei kleineren Dosierung ergibt sich darüber hinaus eine schwache Ordnung des Adsorbats. Das LEED-Bild in Abb. 5.1 a deutet auf eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur hin. In der Literatur wird auch von einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ berichtet [175]. Bei höherer Dosierung ist keine Ordnung mehr zu erkennen. Wird die Probe geheizt, ist neben einer geringfügigen Desorption auch eine Reorganisation des Ethens auf der Oberfläche zu beobachten, was dem LEED-Bild in Abb. 5.1 b zu entnehmen ist. Das LEED-Bild deutet auf eine (2×2) -Struktur hin, wenngleich auch eine (4×4) -Struktur beobachtet wurde [177]. Ähnliche Ordnungsphänomene während des Aufheizens wurden bereits für Pd(110) [169] beobachtet. Die langreichweitige Ordnung verschwindet jedoch abrupt bei 200 K. Dies ist genau die Temperatur, bei der auch der kleinere Phasenumwandlungspeak im Desorptionsspektrum zu erkennen ist. Dieser kleine Peak ist auch bei den Ethen-Desorptionsspektren für die oxidgetragenen Pd-Nanopartikel bei gleicher Temperatur zu beobachten (siehe Abb. 5.3). Auch für Pd(100) wurde von einem ähnlichen Peak bei 235 K berichtet, er wurde hier jedoch lediglich einer schwächer gebundenen Spezies zugeordnet [170]. Bei höheren Temperaturen verstärkt sich die Desorption des Ethens, bevor ab 300 K keine Ethendesorption mehr auftritt.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass nur ein Teil des Ethens während der Aufheizens desorbiert. Der Rest dehydriert bei Temperaturen zwischen 250 K und 450 K schrittweise zu C_2H_x ($x=1-3$) und schließlich Kohlenstoff [169, 178, 179], was ebenfalls aus den zugehörigen H_2 -TDS-Messungen hervorgeht. Es werden zusätzliche Wasserstoffpeaks bei 300 K und 410 K (Pd(111)) bzw. 305 K, 400 K und 450 K (Pd/Al₂O₃/NiAl(110), siehe Abb. 5.3) beobachtet, die der schrittweisen Dehydrierung der Kohlenwasserstoffspezies und der simultanen rekombinativen Desorption der Wasserstoffatome zugeordnet werden. Umstritten ist einerseits der Umfang der Dehydrierung, andererseits die Bildung einer Ethylidin-Spezies (C_2H_3) während des Aufheizens als intermediäres Produkt. Die in der Literatur genannten Konversionsraten für Ethen zu Ethylidin während des Aufheizens reichen von 0% bis nahezu 100% [169, 171–173, 175]. Eine eindeutige Aussage kann auch mit diesen Messungen nicht getroffen werden. Zwar wird eine nennenswerte Dehydrierung im TDS festgestellt (siehe Abb. 5.3) und Ethylidin als intermediäre Spezies erscheint wahrscheinlich, eine spektroskopische Identifizierung ist unter diesen Umständen jedoch nicht gelungen. Diese gelang nur durch Aufheizen bei einem Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar Ethen auf 300 K. Dies ist in Einklang mit vielen Studien, welche eine Bildung von Ethylidin beobachten, wenn Ethen bei 300 K angeboten wird. Dabei bildet sich eine geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus [180] und es ist ein charakteristischer CH-Streckschwingungspeak bei 2870 cm^{-1} zu beobachten (siehe Abb. 5.2 und [163]).

Bevor auf die SFG-Spektren des Ethens eingegangen wird, sollen zunächst die zugehörigen Frequenzen sowie die Symmetrie des adsorbierten Ethen-Moleküls diskutiert werden. Die Bindung an das Substrat hat eine Herabsetzung der Symmetrie von D_{2h} auf C_{2v} zur Folge. Aufgrund der Metalloberflächen-

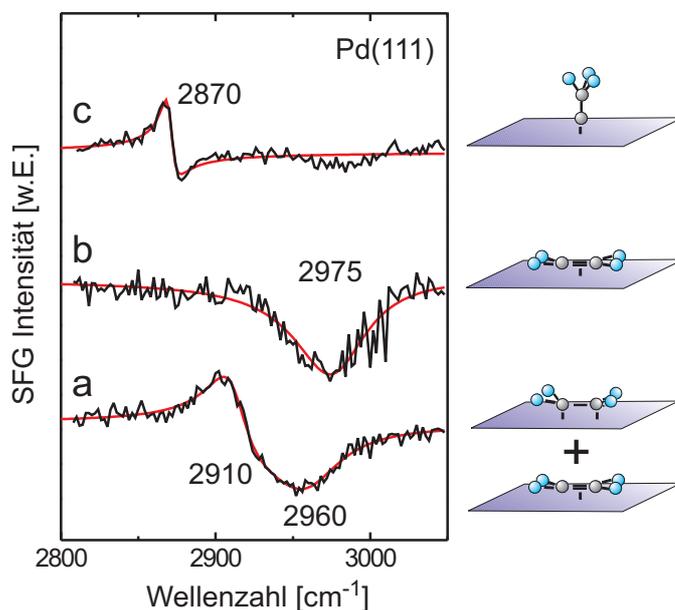


Abbildung 5.2: SFG-Spektren von π - und di- σ -gebundenem Ethen bzw. Ethylidin. a) Dosierung von 2,5 L Ethen bei 100 K, b) Ethenadsorption bei 100 K nach Vordosierung von 1 L Wasserstoff, c) Heizen der Probe von 100 K bis auf 300 K bei $5 \cdot 10^{-7}$ mbar Ethen. Spektrum aufgenommen bei 300 K ohne Hintergrunddruck.

auswahlregel können nur Schwingungsmoden angeregt werden, die ein dynamisches Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche aufweisen. Diese Schwingungen müssen für den SFG-Prozess gleichzeitig IR- als auch Raman-aktiv sein. Die Frequenzen der CH-Biege- und Pendelschwingungen (unter 1500 cm^{-1}) sind für eine Detektion mit dem gegebenen experimentellen Aufbau zu gering. Die Frequenzen der CH-Streckschwingungen liegen jedoch in einem zugänglichen Bereich, wenngleich die zugehörigen IR-Momente im Vergleich zu den Biegeschwingungen weitaus geringer sind. Aufgrund der Symmetrierauswahlregel kann nur die totalsymmetrische Schwingung beobachtet werden [176]. Die Bindung des Ethens zum Pd-Substrat hat eine Verschiebung der CH-Streckschwingungsfrequenzen gegenüber der Gasphase zu kleineren Werten hin zur Folge. Außerdem weist di- σ -gebundenes Ethen aufgrund der stärkeren Bindung zum Substrat niedrigere Frequenzen als π -gebundenes auf. Da die CH-Bindungen aufgrund der di- σ -Bindungen außerdem einen Winkel gegenüber der Oberfläche aufweisen und daher sich bei den Normalschwingungen das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche - wenn auch nur gering - ändert, können diese mit der SFG-Spektroskopie detektiert werden. Andere Verhältnisse sind für die π -gebundene Spezies gegeben. Geht man von einer absoluten planaren Geometrie aus, dürften diese Schwingungsmoden aufgrund der

Metalloberflächenauswahlregel und der fehlenden Anregbarkeit weder für die IR-Absorptions- noch für die SFG-Spektroskopie zugänglich sein. Denkbar ist jedoch ein kleines Dipolmoment aufgrund eines nominellen Ladungstransfers zwischen Substrat und Ethenmolekül während der Schwingung. Daher kann auch eine π -Komponente beobachtet werden.

Bei der Dosierung von Ethen bei niedrigen Temperaturen (80 K bis 110 K) auf Pd wurde in früheren Veröffentlichungen von einer ausschließlichen π -Bindung der Ethens auf Pd ausgegangen [169, 173, 180]. Neuere Publikationen legen hingegen eher eine di- σ -Bindung [165, 175] bzw. eine Koexistenz beider Spezies nahe [38, 168, 181]. In den SFG-Spektren ergeben sich Hinweise auf letztere Annahme. Das in Abb. 5.2 a dargestellte SFG-Spektrum für Ethen auf Pd(111) zeigt einen deutlichen Peak bei 2910 cm^{-1} , der der di- σ -Spezies zugeschrieben wird. Eine genauere Peakanalyse erlaubt die Diskriminierung einer zweiten Spezies mit einer veränderten Linienform bei 2960 cm^{-1} . Diese wird aufgrund der erhöhten Frequenz π -gebundenem Ethen zugeschrieben. Anzumerken ist jedoch, dass diese Resonanz nur sehr schwach ausgeprägt ist und auch die veränderte Linienform nicht eindeutig zu erklären ist.

Beim Erhitzen der Probe bei einem Hintergrunddruck von Ethen von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar ist die Bildung einer Ethylidin-Spezies zu beobachten, was sich in einer scharfen Resonanz bei 2870 cm^{-1} bemerkbar macht (siehe Abb. 5.2 c). Diese Frequenz stimmt mit denen in der Literatur genannten überein [38, 176, 182]. Versuche, die Adsorption von Ethen bzw. Ethylidin auf den Pd-Nanopartikeln mittels SFG-Spektroskopie zu untersuchen, scheiterten an der zu geringen Signalstärke bzw. am nicht-konstanten Hintergrundsignal des NiAl(110) in diesem Frequenzbereich. Hierfür wird auf IRAS-Messungen verwiesen [36, 38].

Die Hydrierung von Ethen zu Ethan auf Pd folgt dem sog. *Horiuti-Polanyi*-Mechanismus, nach dem H_2 dissoziativ und Ethen molekular auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren, nachfolgend schrittweise die ungesättigten Kohlenstoffatome hydriert werden und schließlich Ethan desorbiert [183]. Diese Reaktion lässt sich sowohl unter UHV- als auch unter Hochdruckbedingungen verfolgen, wobei unter UHV-Bedingungen von einer höheren Aktivität der Pd-Nanopartikel gegenüber der Pd(111)-Oberfläche ausgegangen wird [184]. Daher wurden zunächst Koadsorptionsexperimente unter UHV-Bedingungen durchgeführt.

Wird die Pd(111)-Oberfläche zunächst mit Wasserstoff belegt und nachfolgend Ethen dosiert, deuten sowohl die TDS- als auch die SFG-Spektren auf eine modifizierte Ethenadsorption hin. Im SFG-Spektrum verschwindet die Resonanz bei 2910 cm^{-1} (di- σ -gebundenes Ethen), und es ist nur noch eine π -Komponente bei 2970 cm^{-1} zu beobachten (siehe Abb. 5.2 b und [165]). Anscheinend wird die Adsorption π -gebundenen Ethens auf on-top-Plätzen von Wasserstoff in *subsurface*- und hollow-Plätzen nur geringfügig bzw. gar nicht beeinflusst, wohingegen die di- σ -Bindung des Ethens stark gestört wird. Auch im Desorptionsspektrum ist die der di- σ -gebundenen Ethen zugeschriebenen Flanke deutlich vermindert (nicht gezeigt). Experimente auf den Al_2O_3 -getragenen Pd-Nanoteilchen haben ein ähnliches Ergebnis. Bei der Dosierung von $1,5\text{ L } C_2H_4$ ergibt sich ein ähnlicher Desorptionsspeak wie auf Pd(111) (Abb. 5.3). Sättigt man den Partikel zuvor mit Wasserstoff (Pd-Hydrid-Bildung),

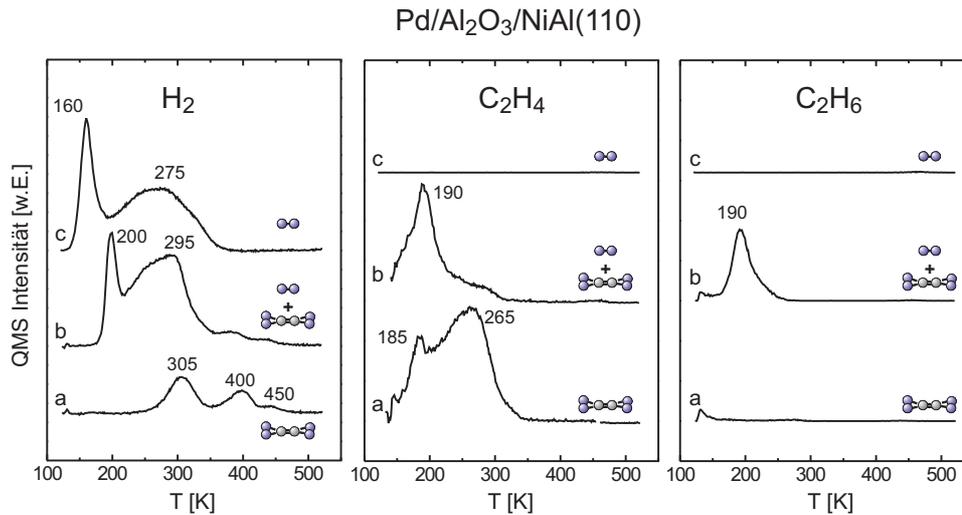


Abbildung 5.3: TDS-Spektren zur Koadsorption von H₂ und C₂H₄ auf Al₂O₃-getragenen Pd-Nanoteilchen: Dargestellt sind die Desorptionsspektren für H₂, C₂H₄ sowie C₂H₆ nach Dosierung von a) 1,5 L C₂H₄ bei 120 K, b) 50 L H₂ und nachfolgend 1,5 L C₂H₄ bei 120 K sowie c) 50 L H₂ bei 120 K.

kann im Desorptionsspektrum eine Verstärkung des π -Anteils sowie eine massive Schwächung des di- σ -Anteils beobachtet werden. Zudem setzt die H₂-Desorption erst bei einer Temperatur von 200 K ein. Ethen hat demnach ähnlich wie CO eine stabilisierende Wirkung auf das Pd-Hydrid bzw. hindert Wasserstoff an der rekombinativen Desorption bei niedrigen Temperaturen.

Außerdem ist die Hydrierung des Ethens zu Ethan (C₂H₆) während des TDS-Durchgangs zu beobachten, was Abb. 5.3 b zu entnehmen ist. Dabei ist für die Pd-Nanopartikel eine im Vergleich zu Messungen auf Pd(111) höhere Reaktionswahrscheinlichkeit zu beobachten [165, 184]. Der zusätzliche Freiheitsgrad der H-Volumendiffusion bzw. das begrenzte Volumen der Nanopartikel könnte wiederholt der Grund für unterschiedliche Aktivität unter UHV-Bedingungen sein. Wird die Pd(111)-Oberfläche mit Wasserstoff gesättigt und nachfolgend Ethen dosiert, so ist bei tiefen Temperaturen der Wasserstoff an *subsurface*- und Oberflächenplätzen gebunden. Während des Aufheizens im TDS-Durchgang kann dieser ab Temperaturen von 125 K weiter in das oberflächennahe Volumen diffundieren, eine leichte repulsive Wechselwirkung zwischen Ethen und Wasserstoff sollte diesen Effekt noch weiter verstärken. Erst wenn durch die Desorption von Ethen freie Areale auf der Oberfläche vorhanden sind, kann der Wasserstoff wieder diese besetzen und ab Temperaturen von 275 K desorbieren. Eine Reaktion zwischen Ethen und Wasserstoff setzt jedoch eine Koexistenz beider Spezies auf der Oberfläche voraus, welche bei diesem Desorptionsverhalten nicht gegeben ist. Im Gegensatz zum Einkristall hat der Wasserstoff bei den Nanoteilchen nicht die Möglichkeit einer

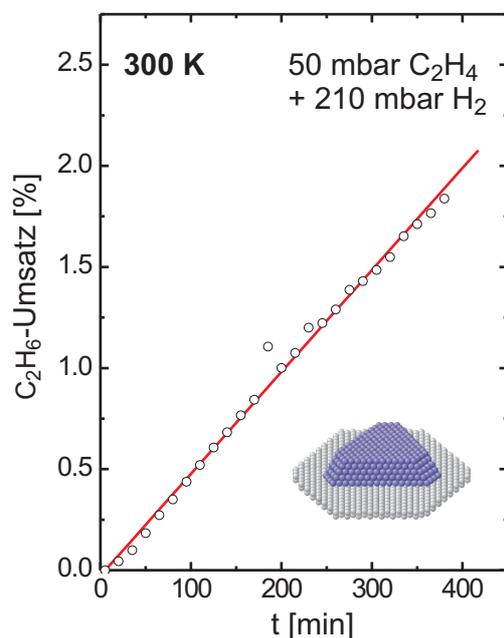


Abbildung 5.4: C_2H_4 -Hydrierung auf Al_2O_3 -getragenen Pd-Nanopartikeln bei 300 K. Aufgetragen ist die Konversion von C_2H_4 zu C_2H_6 gegen die Reaktionszeit.

Volumendiffusion. Aufgrund der im Vergleich zu Pd(111) erhöhten Wasserstoffkonzentration innerhalb des Pd-Partikels, wird ein Teil des Wasserstoffs bereits bei geringeren Temperaturen an die Oberfläche verdrängt. Die thermische Energie bei 190 K reicht für eine Reaktion zu Ethan aus, und es kann nachfolgend desorbieren. Ein zusätzliches Indiz für diesen Mechanismus ist die verstärkte Ethanbildung, wenn zuvor im Nanoteilchen ein Pd-Hydrid gebildet wurde. Aufgrund der dadurch sehr viel höheren Verfügbarkeit des Wasserstoffs wird die Reaktion begünstigt. Die unterschiedliche Aktivität des Pd(111) und der oxidgetragenen Pd-Nanoteilchen unter UHV-Bedingungen ist demnach lediglich auf das Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein beider Spezies bei der Reaktionstemperatur von 200 K zurückzuführen. Das begrenzte Volumen sorgt für eine hohe Wasserstoffverfügbarkeit bei den Pd-Nanopartikeln.

Ein weiterer Beleg für diese These ist die vergleichbare Aktivität der Hydrierungsreaktion unter Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen (ab 10 mbar, ab 300 K). Da unter diesen Bedingungen auf der Oberfläche ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption beider Spezies gegeben ist, ist das gleichzeitige Vorhandensein auf der Katalysatoroberfläche und damit die Hydrierung des Ethens garantiert. Strukturelle Effekte spielen demnach unter diesen Bedingungen keine Rolle mehr. Als Beispiel ist die Ethenhydrierung auf Al_2O_3 -getragenen Pd-Nanoteilchen bei 300 K in Abb. 5.4 gezeigt. Aufgetragen ist der Ethanumsatz gegen die Reaktionszeit für ein Gasgemisch aus 50 mbar C_2H_4 und 210 mbar H_2 . GC-Messungen auf Pd(111) ergaben eine vergleichbare Aktivität. *in-situ*-SFG-Messungen konnten während der Reaktion keine Resonanzen im CH-Bereich auflösen (siehe [20]), was auf die äußerst geringe Konzentration und auf das geringe Dipolmoment zurückzuführen ist.

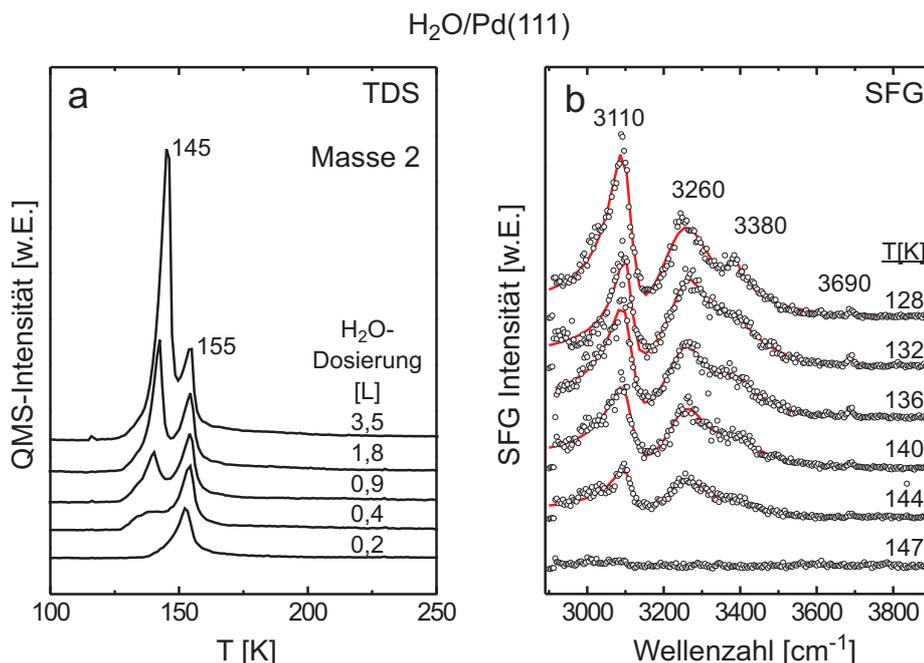


Abbildung 5.5: a) TDS-Spektren von H_2O auf $\text{Pd}(111)$. Die Dosierungen sind angegeben. b) SFG-Heizserie einer polaren kristallinen Eisschicht auf $\text{Pd}(111)$.¹

5.2 H_2O

Die Adsorption von Wasser bzw. die Eisbildung auf Kristalloberflächen bei niedrigen Temperaturen ist von fundamentalem Interesse und wurde in den vergangenen Jahrzehnten ausführlich von verschiedenen Gruppen untersucht. Ein Überblick über die wichtigsten Artikel zu diesem Thema finden sich in den Review-Artikeln von *Thiel und Madey* sowie *Henderson* [185, 186]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Fragestellungen untersucht. Zum Einen wurde das Adsorptionsverhalten von Wasser und die Bildung von kristallinem Eis auf $\text{Pd}(111)$ untersucht. Motiviert wurden diese durch Arbeiten der Gruppe um *Shen*, die von einem Wachstum eines sog. ferroelektrischen Eises unter UHV-Bedingungen auf $\text{Pt}(111)$ berichten und dieses mittels SFG-Spektroskopie nachweisen konnten [187–189]. Zum Anderen ergaben frühere Messungen an $\text{Pt}(111)$ eine wasserinduzierte Verschiebung der CO-Schwingungsbanden [55]. Aus diesem Grunde wurden außerdem Experimente zur Koadsorption von H_2O mit CO auf $\text{Pd}(111)$ durchgeführt.

In Abb. 5.5 sind Desorptionsspektren von Wasser auf $\text{Pd}(111)$ nach Dosierung verschiedener Mengen bei 120 K gezeigt. Bei niedrigen Dosierungen von unter

¹Aufgrund von Kontaktproblemen können die Werte der angegebenen Temperatur um 5–10 K zu klein sein, was ein Vergleich der Desorptionstemperatur der H_2O -Multilage mit Messungen anderer Autoren nahe legt.

0,3 L ist ein Peak bei 155 K zu beobachten, der der Desorption der Wassermolnolage entspricht. Bei höheren Dosierungen bildet sich ein zusätzlicher Peak bei niedrigeren Temperaturen heraus, der der Multilage zugeordnet wird. Das Desorptionsverhalten des Multilagenpeaks weist eine Desorptionsordnung von nahe null auf, was auf die belegungsunabhängige Position der ansteigenden Flanke sowie auf das zu höheren Temperaturen schiebenden Maximum mit zunehmender Belegung zurückzuführen ist.

Das Eiswachstum auf der Oberfläche hängt stark von der Dosierrate und -temperatur ab [190]. Bei Temperaturen von unter 130 K und hohen Dosieraten ist ein amorphes Wachstum zu beobachten (*(porous) amorphous solid water*). Eine Rekristallisierung zu einer polykristallinen Eisschicht kann durch Heizen auf 155 K erreicht werden. Weist die Gitterkonstante des Substrats einen geeigneten Wert für ein konsumierbares Wachstum auf, kann unter Verwendung niedriger Dosierraten und Temperaturen von 140 K ein epitaktisches kristallines Wachstum der Eisschicht erreicht werden [191]. Dabei geht der Bildung der ersten Eislage eine Diffusion der H_2O -Moleküle und H_2O -Clustern voraus, bevor sich eine hexagonale Bienenwabenstruktur herausbildet [192]. Von den mehr als zehn bekannten kristallinen Phasen von Eis ist nur die I_h -Phase unter UHV-Bedingungen stabil [193]. Die Existenz dieser Phase für das epitaktische Wachstum wird weiterhin durch LEED-Untersuchungen und durch Experimente mit Helium-Streuung bestätigt [194, 195]. Diese Kristallstruktur hat zwar eine feste Anordnung der Wassermoleküle zur Folge, diese können sich jedoch innerhalb dieser Struktur in sechs verschiedenen Konfigurationen anordnen. Da die Wassermoleküle dabei zufällig orientiert sind, löschen sich alle Dipole innerhalb der Eisschicht aus, es existiert daher kein übergeordneter Dipol. Aufgrund dieser Tatsache ist normalerweise kein SFG-Signal der Eisschicht zu erwarten, da hierbei - wie beim amorphen Eis - die Auswahlregeln für den SFG-Prozess verletzt werden. *Su et al.* konnten jedoch für eine Eisschicht auf Pt(111) ein deutliches SFG-Signal beobachten und führten dies auf eine substratinduzierte Polarisierung der I_h -Eisschicht zurück. Das SFG-Signal nahm dabei mit der Schichtdicke zu.

Dieses spezielle Eiswachstum konnte in dieser Arbeit auch auf Pd(111) reproduziert werden und mittels SFG nachgewiesen werden. Nach einer Dosierung von 10 L H_2O bei 140 K bei einer Dosierrate von 0,1 ML/s, konnten im Bereich der OH-Streckschwingungen deutlich mehrere sehr starke Resonanzen detektiert werden. Die Signalstärke der Resonanzen ist hierbei vergleichbar mit der intensivsten on-top-CO-Resonanz einer (2x2)-Struktur. Eine Kurvenanpassung konnte (mindestens) vier Resonanzen auflösen. Ähnliche Frequenzen wurden bereits bei schwingungsspektroskopischen Untersuchungen mit Hilfe verschiedener Methoden beobachtet [187, 194, 196, 197]. Bei der Resonanz bei 3110 cm^{-1} handelt es sich um die symmetrische Streckschwingung der OH-Gruppen im Wassermolekül, die nicht im Kristallgitter gebundene OH-Gruppe auf der Oberfläche der Eisschicht ist bei 3690 cm^{-1} zu erkennen. Für die dazwischenliegenden Resonanzen werden verschiedene Schwingungen in Betracht gezogen. Wird die Eisschicht aufgeheizt, so bleibt die Form des Spektrums insgesamt erhalten, es desorbiert jedoch ein Teil des Eises und es ist ein sich abschwächendes Signal zu verzeichnen, bevor ab 147 K keine Re-

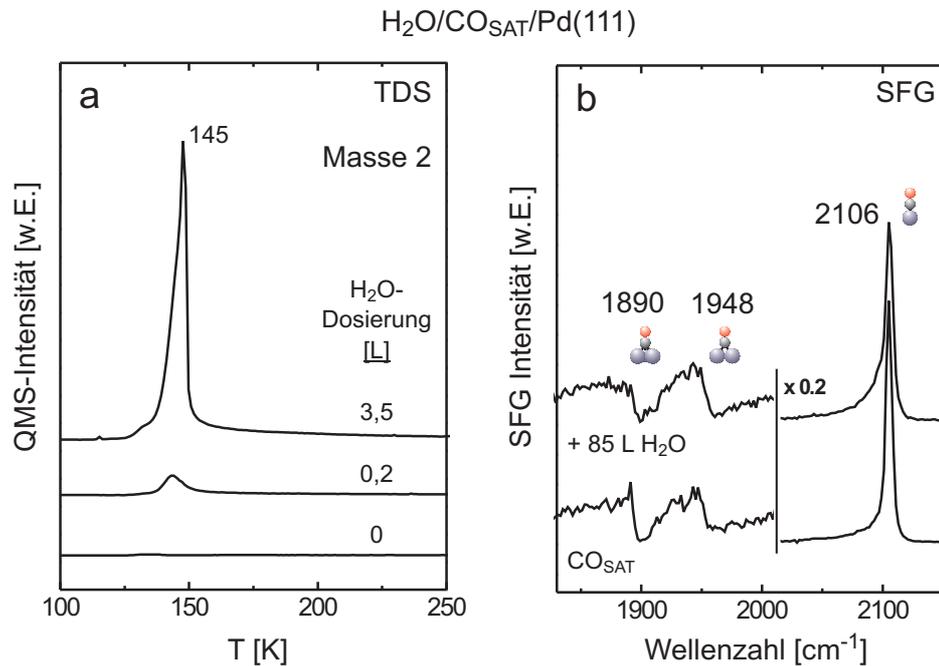


Abbildung 5.6: a) H₂O-TDS-Spektren einer mit CO gesättigten Pd(111)-Oberfläche. Ein Multilagenwachstum von Eis ist zu beobachten b) Korrespondierende SFG-Spektren zeigen keinen Einfluss der dicken Eisschicht auf die Schwingungsfrequenzen des darunterliegenden CO-Adsorbats.

sonanzen mehr aufzulösen sind. Hervorzuheben ist, dass amorphes Eis kein bzw. nur ein äußerst schwaches Signal zwischen 3000 cm⁻¹ und 3400 cm⁻¹ zur Folge hat, jedoch die Resonanz der freien OH-Gruppe bei 3690 cm⁻¹ meist zu beobachten ist. Aus diesem Grund wird analog zu [187] von einem polaren Wachstum der Eisschicht bei 140 K und niedrigen Dosieraten der I_h-Eisphase ausgegangen.

Weiterhin wurde das Koadsorptionsverhalten von CO und H₂O mittels TDS und SFG unter UHV-Bedingungen untersucht. Die Experimente legen nahe, dass bei Temperaturen zwischen 90 K und 150 K keine CO-Adsorption auf einer Eisschicht erfolgt. Bei der Umkehrung der Dosierreihenfolge ist jedoch die Koexistenz beider Moleküle auf der Oberfläche zu beobachten, was durch die Existenz eines H₂O-Multilagenpeaks (Abb. 5.6 a) und eines regulären CO-Desorptionspeaks bestätigt wird. Demnach wächst eine Eisschicht auf der CO-bedeckten Oberfläche. Selbst von einer mehr als 40 ML-dicken Eisschicht wird das CO-Schwingungsspektrum erstaunlicherweise kaum bzw. gar nicht beeinflusst, was in Abb. 5.6 b ersichtlich ist. Wird zunächst eine CO-Struktur präpariert und nachfolgend 85 L H₂O bei 120 K dosiert, so ist keine Veränderung bis auf eine leichte Verbreiterung und Schwächung der on-top-Resonanz zu beobachten, eine Frequenzverschiebung findet nicht statt. Dies ist erstaunlich, da ei-

ne Koadsorption von Wasser auf einer mit CO vorbelegten Pt(111)-Oberfläche eine Rotverschiebung der on-top-CO-Resonanz um 15 cm^{-1} zur Folge hat [55]. Die Gründe für die unterschiedlichen Auswirkung sind evtl. in unterschiedlichen Koadsorptionsgeometrien für die Oberflächen begründet. Eine Bindung beider Spezies an die Oberfläche könnte im Falle von Pt(111) für die veränderte on-top-Frequenz aufgrund der veränderten elektronischen Struktur des Substrats verantwortlich sein. Im Falle des Pd(111) ist eine Adsorption *auf* der CO-Adsorbatschicht wahrscheinlich, was eine geringere Wechselwirkung mit dem CO zur Folge hat. Dies hängt vermutlich mit der Entkopplung der Schwingungen des CO und des Wassers aufgrund der unterschiedlichen Frequenzen zusammen. Ein mechanisches Analogon stellt dabei ein System zweier gekoppelter Federn dar, die unterschiedliche Federkonstanten und somit unterschiedliche Frequenzen aufweisen. Ein Energieübertrag von einer Schwingung auf die andere findet nicht statt. Diese Versuche demonstrieren, dass eine kleinere Wasseradsorption während der langen SFG-Messzeiten von CO-Spektren keine gravierenden Auswirkungen hat. Zumeist wurden aber alle Experimente über 150 K durchgeführt, um generell eine Wasseradsorption zu vermeiden.

Messungen zur Adsorption von Wasser auf den Al_2O_3 -getragenen Pd-Partikeln wurden nicht durchgeführt. Hierzu sei auf eine Veröffentlichung von *Tzvetkov et al.* verwiesen, die die Adsorption von Wasser auf Al_2O_3 mittels HR-XPS, UPS, TDS und $\Delta\phi$ -Messungen untersuchten [198].

