

Untersuchungen zur  
Adsorption von Propen  
und  
Reaktion mit Sauerstoff  
auf der  
 $\text{Au}(110)^*(1\times 2)$ -Oberfläche

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

eingereicht am Fachbereich Biologie, Chemie und Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

von Inga Spreine  
aus Potsdam

Berlin, im Juni 2012



1. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann

2. Gutachter: Prof. Dr. T. Risse

Disputation am: 28.08.2012



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Chemische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1	Das Substrat: Gold . . . . .	11
2.1.1	Die niedrig-indizierten Gold-Einkristall-Oberflächen . . . . .	13
2.1.2	Gold-Sauerstoff-Verbindungen . . . . .	15
2.2	Das Adsorptiv: Sauerstoff . . . . .	16
2.3	Das Adsorptiv: Propen . . . . .	17
2.3.1	Vorkommen und Eigenschaften . . . . .	17
2.3.2	Partialoxidation des Propens . . . . .	18
2.3.3	Propenoxid: Eigenschaften und industrielle Verfahren zu seiner Darstellung . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Physikalisch-Methodische Grundlagen</b>	<b>24</b>
3.1	Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) . . . . .	24
3.1.1	Bestimmung energetischer Größen . . . . .	24
3.1.2	Flußeichung zur Bestimmung von absoluten Bedeckungen . . . . .	26
3.2	Temperaturprogrammierte-Reaktions-Spektroskopie (TPRS) . . . . .	27
3.3	Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) . . . . .	28
3.4	UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) . . . . .	30
3.4.1	Physikalisches Prinzip . . . . .	30
3.4.2	Experimentelle Grundlagen . . . . .	32
3.4.3	Experimentelle Durchführung . . . . .	34
3.4.4	Bestimmung der Austrittsarbeit ( $\Phi$ ) . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Die UHV-Apparatur</b>	<b>37</b>
4.1	Probe und Probenpräparation . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Propen auf Au(110)-(1 × 2)</b>	<b>40</b>
5.1	LEED . . . . .	40
5.2	TDS . . . . .	41
5.2.1	Experimentelle Details . . . . .	41
5.2.2	Ergebnisse . . . . .	42
5.2.3	Bestimmung der Absolutbedeckung . . . . .	47
5.2.4	Diskussion der TDS-Daten . . . . .	48
5.2.5	Propenadsorption auf anderen Metalloberflächen . . . . .	50

5.3	UPS . . . . .	53
5.4	Propen-induzierte Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\Phi$ . . . . .	58
<b>6</b>	<b>Sauerstoff auf Au(110)-(1 × 2)</b>	<b>60</b>
6.1	Sauerstoff-Physisorption . . . . .	61
6.1.1	LEED . . . . .	61
6.1.2	TDS . . . . .	62
6.2	Sauerstoff-Chemisorption . . . . .	65
6.2.1	Methode I: Elektronenbeschuß von O <sub>2</sub> -Multilagen . . . . .	67
6.2.1.1	TDS . . . . .	67
6.2.2	Methode II: Elektronenbeschuß simultan zur O <sub>2</sub> -Begasung	73
6.2.2.1	LEED . . . . .	73
6.2.2.2	TDS . . . . .	74
6.2.2.3	Einfluß der Restgase: CO <sub>2</sub> -Desorption . . . . .	78
6.2.3	Vergleich der Aktivierungsmethoden . . . . .	79
6.3	Diskussion . . . . .	81
<b>7</b>	<b>Propen und Sauerstoff auf Au(110) – (1 × 2)</b>	<b>89</b>
7.1	Präparation des Systems C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O/Au(110) . . . . .	90
7.2	Vorüberlegungen zur TPR-Spektroskopie . . . . .	92
7.3	Desorptions-Reaktions-Verhalten der Adsorptive . . . . .	93
7.3.1	Reversible Propen-Adsorption/Desorption . . . . .	94
7.3.2	Irreversible Propen-Adsorption/Desorption: Fragmentierung	96
7.3.3	Reversible Adsorption/Desorption von Sauerstoff . . . . .	100
7.4	Oberflächenreaktionen zu Partial- und Totaloxidationsprodukten .	102
7.4.1	Bildung von C <sub>3</sub> -Partialoxidationsprodukten . . . . .	102
7.4.2	Totaloxidationsprodukte: CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O sowie CO . . . . .	103
7.5	Die Rolle von reaktivem Kohlenstoff bei der Propenoxidation . . .	106
7.5.1	Experimentelles . . . . .	107
7.5.2	Bildung von CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O sowie CO bei Anwesenheit von re-	
	aktivem Kohlenstoff . . . . .	108
7.5.3	Bildung von C <sub>3</sub> -Partialoxidationsprodukten . . . . .	112
7.6	Zusammenfassende Diskussion . . . . .	115
<b>8</b>	<b>Anhang</b>	<b>123</b>
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>125</b>
	<b>Summary</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>

# 1 Einleitung

Etwa 90% der in der chemischen Industrie verwendeten Prozesse enthalten mindestens einen heterogen katalysierten Schritt [Ert09]. Zahlreiche der zugrundeliegenden Reaktionen sind Gasreaktionen und die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte laufen an der Oberfläche von Festkörperkatalysatoren ab. Ein solcher Katalysator hat die Aufgabe, den Ausgangsstoffen auf dem Wege zu den gewünschten Produkten günstige Reaktionswege mit kleiner Aktivierungsbarriere zu bieten mit der ausdrücklich erwünschten Konsequenz, nicht nur einen hohen Umsatz, sondern auch eine hohe Ausbeute an gewünschtem Produkt zu erreichen, also hohe Aktivität mit hoher Selektivität zu koppeln.

Die Oberflächenchemie hat sich in den letzten 50 Jahren rasant entwickelt und dank der gewonnenen Einsichten in die Details der Reaktionsabläufe auf atomarer Skala und des Einsatzes immer feinerer Methoden ist es inzwischen in vielen Fällen möglich geworden, im obigen Sinne „maßgeschneiderte“ Katalysatoren herzustellen und einzusetzen. Derartige Katalysatoren enthalten in aller Regel nicht mehr nur einen Bestandteil, sondern sind in oft komplizierter Weise aus aktiven kleinen Metallclustern aufgebaut, die auf einem Träger aus oxidischen Materialien (z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dispergiert und zusätzlich mit Spuren weiterer Komponenten versehen sind, die als elektronische oder strukturelle Promotoren fungieren und die Selektivität bzw. Langzeitstabilität der Katalysatoren gewährleisten.

In jedem Falle ist es dabei notwendig bzw. zumindest wünschenswert, das oftmals komplexe Zusammenspiel von Katalysator und Trägermaterial in Abhängigkeit von Druck und Temperatur der Reaktanten möglichst gut zu kennen. Dazu gehört in erster Linie auch das Adsorptions-, Diffusions- und Desorptionsverhalten der Eduktmoleküle auf der Katalysatoroberfläche und die Kenntnis der Anordnung der entsprechenden Moleküle auf der jeweiligen Oberfläche.

Die vorliegende Arbeit wird sich damit beschäftigen, ob und ggf. wie die Partialoxidation von Propen auf einer einkristallinen Goldoberfläche abläuft, die in diesem Fall den Katalysator repräsentiert. Gut bekannt ist, daß Silber mit gleichzeitig angebotenen Sauerstoff die Partialoxidation von Ethen zu Ethenoxid katalysiert, einem wichtigen Zwischenprodukt der chemischen Industrie, das hauptsächlich zu Ethylenglycol sowie einer großen Zahl von Abkömmlingen umgesetzt wird. Durch entsprechende Modelluntersuchungen an Silbereinkristallobereflächen und unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen mit Hilfe oberflächenphysikalischer Untersuchungsmethoden konnten in der Vergangenheit bereits tiefe Einblicke zu-

## 1 Einleitung

mindest in Teilaspekte des Reaktionsablaufs sowie in Details der Wirkungsweise von verschiedenen Additiven (Promotoren) gewonnen werden [SLS98].

Die direkte Partialoxidation des Ethen-Homologen Propen mit Gasphasensauerstoff zur Propenoxid (PO) ist ein Prozeß, der gegenwärtig noch nicht als heterogen katalysierte Reaktion abläuft. Statt dessen gibt es mehrere industrielle Darstellungsverfahren von PO, die aber alle den Nachteil haben, daß recht große Mengen an umweltbelastenden Nebenprodukten entstehen und die PO-Ausbeuten nicht optimal sind bzw. Produktgemische aufwendig getrennt werden müssen. M. Haruta konnte indes zeigen, daß Gold unter bestimmten Reaktionsbedingungen die Propenoxidation zu PO mit hoher Selektivität katalysiert [Har97], [HTH98]. Seitdem gibt es zahlreiche Modelluntersuchungen, um das Adsorptions-, Desorptions- und Reaktionsverhalten von Propen auf Goldoberflächen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff zu studieren. Zum Verständnis der Wirkungsweise eines solchen Katalysators sind Kenntnisse folgender Elementarschritte Voraussetzung: 1) Adsorption (und ggf. Reaktion) von elementarem Sauerstoff mit Au-Einkristalloberflächen; 2) Adsorption (und ggf. Reaktion) von Propen mit der Au-Einkristalloberfläche und 3) Reaktion von Propen mit Sauerstoff-vorbelegten Au-Oberflächen. Alle diese Einzelschritte werden Gegenstand der hier vorgelegten Arbeit sein.

Wegen der großen industriellen Bedeutung solcher Gasphasen-Partialoxidationen gibt es natürlich bereits eine ungeheure Fülle von diesbezüglichen Oberflächenstudien. Erst kürzlich verglich Haruta in einem Übersichtsartikel die Aktivitäten und Selektivitäten verschiedener Kupfer-, Silber- und Goldkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von Propen mit reinem Sauerstoff und mit Gasgemischen aus Sauerstoff und Wasserstoff. Gold erweist sich dabei als der effektivste Katalysator [HH12]. So liegen in der Literatur u.a. Arbeiten von Davis und Goodman [DG00] sowie Friend et al. [DMLF06] vor, in denen die Wechselwirkung von Propen sowie von Propen und Sauerstoff mit den niedrigindizierten Gold-Einkristalloberflächen mit (100)- und (111)-Orientierung untersucht wurde. Hauptsächlich wurden Oberflächenschwingungs-Spektroskopie (HREELS) und Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) eingesetzt, um die Adsorptionsgeometrie von Propen sowie dessen Adsorptions- und Desorptionskinetik zu bestimmen. Auf diesen Flächen adsorbiert Propen bei Temperaturen von etwa 120 K vollständig molekular und bildet eine schwache physisorptive Bindung durch  $\pi$ -d-Wechselwirkungen in nahezu paralleler Ausrichtung der Molekülebene zur Oberfläche aus, die durch die Anwesenheit von O-Atomen auf den Oberflächen teilweise verstärkt wird. Die Reaktion von Propen mit präadsorbierten Sauerstoffatomen führte auf diesen Goldflächen hauptsächlich zu den Totaloxidationsprodukten, eröffnete aber auch Reaktionskanäle, die die Bildung verschiedener Partialoxidationsprodukte wie z. B. Acrolein, Acylsäure, Aceton und sogar Propenoxid ermöglichten, woraus auf die - wenn auch geringe - Aktivität dieser Goldoberflächen geschlossen wurde.



Bei vergleichbaren Untersuchungen auf der Silber(110)-Oberfläche wurde festgestellt, daß Propen durch O-Atome unabhängig von den untersuchten  $C_3H_6/O$ -Belegungsverhältnissen ausschließlich voll oxidiert wird [BM83]. Raten-limitierender Schritt für die Totaloxidation ist die Aktivierung (Dissoziation) der Methyl-CH-Bindung durch Sauerstoff [RMC93]. Dieser Reaktionspfad wird durch Oberflächen-Hydroxyl-Spezies, die durch Adsorption von Wasser auf O-vorbelegter Ag(110)-Fläche gebildet werden, bei der anschließenden Reaktion mit Propen vollständig unterdrückt [RBG97]. Für die Partialoxidation von Propen zu PO, die durch symmetrische Addition eines O-Atoms an die CC-Doppelbindung erfolgen sollte, stellt die Wasserstoff-Abstraktion durch atomaren Sauerstoff eine konkurrierende Reaktion dar, die zu anderen Partialoxidations- sowie den Totaloxidationsprodukten führt.

Das Adsorptions-/Reaktionsverhalten von Gasen auf Festkörpern wird unmittelbar von den geometrischen und elektronischen Strukturen der Oberfläche geprägt. Starke Bindungen des Adsorbats können umgekehrt eine Strukturänderung der Oberfläche hervorrufen. Bekanntes Beispiel für Struktur-Wirkungs-Beziehungen geben die auf Platin-Einkristall-Oberflächen beobachteten strukturabhängig oszillierenden  $CO_2$ -Bildungsraten bei der katalytischen CO-Oxidation [EMW<sup>+</sup>89]. Hier wurde gefunden, daß die  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion der reinen Pt(110)-Oberfläche durch adsorbierendes CO ab einer kritischen Bedeckung vollständig aufgehoben wird - also ein Strukturwechsel der Oberfläche in die nicht-rekonstruierte Form mit  $(1 \times 1)$ -Periodizität auftritt [ $(1 \times 2) \leftrightarrow (1 \times 1)$ ]. Diese Modifikation der Oberfläche besitzt jedoch ein wesentlich höheres  $O_2$ -Adsorptionsvermögen (Sauerstoff-Haftkoeffizienten:  $s_{O_{ad}}^{(1 \times 1)} > s_{O_{ad}}^{(1 \times 2)}$ ), so daß die Oberfläche zunehmend das präadsorbierte CO oxidativ als  $CO_2$  entfernen kann. Wird nun der für die Aufhebung der Rekonstruktion kritische CO-Bedeckungsgrad unterschritten, geht die Oberfläche wieder in den weniger reaktiven  $(1 \times 2)$ -Zustand zurück und der Vorgang wiederholt sich wie zu Beginn. So wechselt die Oberfläche für die Gesamtreaktion periodisch zwischen den beiden Zuständen hoher und niedriger Reaktivität, abhängig von der Sauerstoff-Adsorptionsrate und somit der momentanen Oberflächenkonzentration, die für die CO-Oxidation zur Verfügung steht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Au(110)-Oberfläche ausgewählt, um die Propenadsorption sowie die Wechselwirkung zwischen Propen und Sauerstoff zu untersuchen. Diese Goldfläche zeigt strukturell aufgrund ihrer  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion im Vergleich zu den kristallographisch glatten (100)- und (111)-Orientierungen eine wesentlich höhere a-priori-Heterogenität. Für die Adsorption stehen einerseits schwach-koordinierte Goldatome in der ersten Lage, aber auch Plätze auf dicht-gepackten (111)-Mikrofacetten sowie hochkoordinierte Goldatome in der dritten Atomlage zur Verfügung. Es sollte auch überprüft werden, wie sich die Präadsorption von Sauerstoff auf die Propenadsorption auswirkt und ob diese Fläche strukturell bedingt eine höhere Aktivität bezüglich der Partialoxidation von Propen besitzt.

**Gliederung der Arbeit** In den einführenden Teilen werden zunächst in Kap. 1 das Goldsubstrat sowie die Adsorptive Propen und Sauerstoff vorgestellt und in Kap. 2 die experimentellen Methoden beschrieben, die an der verwendeten UHV-Versuchsapparatur (Kap. 3) für Gasadsorptions- und Reaktionsuntersuchungen auf der einkristallinen  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Gold(110)-Oberfläche zur Verfügung standen. Den apparativen Aufbau und Details zur Probenmontage beschreibt in aller Kürze Kap. 4.

Kap. 5 behandelt dann in sich abgeschlossen Untersuchungen zur Adsorption von Propen auf der reinen Au(110)- $(1 \times 2)$ -Oberfläche, die mittels Elektronenbeugung (LEED), Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS), UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) und Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung ( $\Delta\Phi$ ) charakterisiert wurde. Unmittelbar an die experimentellen Befunde der jeweiligen Methode schließt sich eine Diskussion der Ergebnisse und wenn möglich ein Vergleich mit Befunden aus der Literatur an.

Kap. 6 widmet sich dem Sauerstoff, der auf Goldoberflächen lediglich molekular adsorbiert und zur atomaren Chemisorption aktiviert werden muß. Zur Erzeugung von Sauerstoffatomen wurde die Methode der Aktivierung physisorbierter  $O_2$ -Multilagen durch Elektronenbestrahlung angewendet, die Gottfried [Got03a] in seiner Dissertation vorgestellt hat. Diese Aktivierungsmethode wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit modifiziert, wodurch für Reaktionsuntersuchungen die eingesetzten  $O_2$ -Stoffmengen stark reduziert und die Sauerstoff-Bedeckungsgrade besser eingestellt werden konnten.

Im anschließenden Kap. 7 wird dann untersucht, wie sich die Anwesenheit von Sauerstoffatomen auf die Propen-Adsorption auswirkt und ob die Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff auf der Gold(110)-Oberfläche zu Partialoxidationsprodukten führt.

## 2 Chemische Grundlagen

### 2.1 Das Substrat: Gold

**Vorkommen** Das Symbol Au leitet sich vom lat. *aurum* für Gold ab. Gold wurde schon in vorgeschichtlicher Zeit wegen seiner „goldenen“ Farbe und glänzenden Erscheinung gesammelt, zu Kult- und Kunstobjekten verarbeitet und als Schmuck und Zahlungsmittel genutzt. Es findet sich als sehr edles Metall in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustand, z.B. als goldhaltiger Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), daneben auch gebunden in Form von Telluriden als “Schrifterz” ( $\text{AuAgTe}_4$ ), als “Blättererz” in Verbindung mit Blei, Tellur, Kupfer, Schwefel und Antimon sowie als Calaverit ( $\text{AuTe}_2$ ). Das natürlich vorkommende gediegene Gold ist nie chemisch rein, sondern meist ziemlich stark mit Silber sowie mit kleinen Mengen Kupfer, Platin und anderen Metallen verunreinigt.

**Verwendung** Gold wird heute zur Herstellung von Schmuck, Luxusgegenständen und Münzen verwendet, aufgrund seiner Weichheit häufig in Legierung meist mit Kupfer und Silber. Es findet Verwendung in der Dentaltechnik als Zahnersatz, in der Glas- und Keramikindustrie zur Herstellung dekorativer Überzüge und zum Färben von Gläsern, in der Elektrotechnik für leitende Beschichtungen, in der Elektronik als Trägermetall für Dotierungsstoffe und elektrische Kontaktierung von Halbleitern sowie in der Optik für hochwertige Spiegel und Zonenplatten in UV-Spektrometern. Für Lebewesen sind Gold und seine Verbindungen weder essentiell noch toxisch.

**Eigenschaften** Reines Gold ist ein rötlichgelbes (“goldgelbes”) weiches Metall mit sehr hoher Dichte ( $d = 19.32 \text{ g/cm}^3$ ), dessen Dehn- und Walzbarkeit die aller anderen Metalle übertrifft. Es kristallisiert in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung (fcc), schmilzt bei  $1064.4^\circ\text{C}$  zu einer grün leuchtenden Flüssigkeit und siedet bei  $2660^\circ\text{C}$ . Golddampf oberhalb des Siedepunktes besteht hauptsächlich aus Dimeren  $\text{Au}_2$ . Natürliches Gold besteht zu 100% aus dem Nuklid  $^{197}_{79}\text{Au}$ ; künstliche Nuklide sind  $^{195}_{79}\text{Au}$  (Elektroneneinfang;  $\tau_{1/2} = 183$  Tage),  $^{198}_{79}\text{Au}$  ( $\beta^-$ -Strahler;  $\tau_{1/2} = 2.693$  Tage) und  $^{199}_{79}\text{Au}$  ( $\beta^-$ -Strahler;  $\tau_{1/2} = 3.15$  Tage).

Gold nimmt unter allen Metallen des Periodensystems eine herausragende Stellung ein. Es wird aufgrund seiner hohen Beständigkeit gegen Korrosion als edelstes aller Metalle bezeichnet ( $\varepsilon_0(\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+}) = 1.498 \text{ V}$ ,  $\varepsilon_0(\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+) = 1.692 \text{ V}$

## 2 Chemische Grundlagen

	Cu	Ag	Au
1. IP [eV] [*]	7.726	7.576	9.225
2. IP [eV] [*]	20.292	21.477	20.200
EA [eV] [HL85]	1.228	1.302	2.309
$r_{\text{Atom}}$ elementar [pm]	127.8	144.4	144.2

	Cu <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub>	Au <sub>2</sub>
IE [eV] [+]	7.899	7.656	9.5
EA [eV] [TPHCS92]	0.84	1.35	1.951
Bindungsenergie [kJ/mol] [#]	177	160	225
Bindungslänge [pm] [#]	224	256	248

Tabelle 2.1: Ausgewählte Eigenschaften der 1B-Metalle und ihrer Dimere.

IP: Ionisierungspotential, IE: Ionisierungsenergie, EA: Elektronenaffinität; Quellen: [\*] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables>; [+] <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi>; [#] <http://www.webelements.com>, 24.01.2012

[Lid05]). Gold besitzt unter allen Metallen das positivste Redoxpotential, die größte Pauling-Elektronegativität ( $EN = 2.4$ ), die negativste Elektronenaffinität sowie abgesehen von Zink und Quecksilber die positivste Ionisierungsenergie (vergleiche Tab. 2.1).

Gold kann daher nicht einfach als homolog zu seinen Vorgängern innerhalb der 11. Gruppe (Kupfer und Silber) gesehen werden, denn es zeigt abweichende Oxidationsstufen und -potentiale, Koordinationszahlen und -geometrien. Dieses abweichende Verhalten kann nicht allein mit der Stellung im Periodensystem der Elemente erklärt werden, vielmehr fällt der Beitrag relativistischer Effekte stark ins Gewicht und findet Ausdruck in den Eigenschaften und der Chemie des Goldes. So sind beispielsweise die goldgelbe Farbe des Metalls sowie die Bildung hoher Oxidationsstufen (III, V) darauf zurückzuführen, daß die Goldelektronen besonders hohen relativistischen Effekten mit der Folge einer deutlichen 6s- und schwächeren 6p-Orbitalkontraktion (Energieabsenkung) sowie einer 5d- und 5f-Orbitalexpansion (Energieanhebung) unterliegen.

Die Elektronenkonfiguration des Goldatoms im Grundzustand ist  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$  mit vollständig gefüllter d-Schale, analog zu Cu  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  und Ag  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ . Der Metallatomradius (gemäß oberer Tab. 2.1) nimmt zwar beim Übergang von Cu nach Ag wegen des größeren Kernabstandes der 5s- gegenüber den 4s-Elektronen zu, beim Übergang von Ag nach Au setzt sich dieser Trend wegen der relativistischen 6s-Orbitalkontraktion jedoch nicht fort, Ag und Au besitzen nahezu identische Atomradien. Aus dem gleichen Grund wächst die Elektronenaffinität beim Übergang von Ag nach Au an, was z. B. zur Bildung des Monoanions  $\text{Au}^-$  in Verbindung mit Cs führt. Auch beim Vergleich der ersten Ionisierungspotentiale zeigt sich der Einfluß der Energieabsenkung der 6s-Elektronen dadurch, daß beim Übergang von Ag nach Au diese stark zunimmt, dagegen aber beim Übergang

von Cu nach Ag wegen des zunehmenden Kernabstandes der s-Elektronen leicht abnimmt.

Das zweite Ionisierungspotential erhöht sich umgekehrt beim Übergang von Cu nach Ag wegen der höheren Kernladung im Ag, erniedrigt sich dann aber bei Au wegen der relativistischen 5d-Energieanhebung. Dadurch ist bei Cu und Au die Tendenz zur Ausbildung höherer Wertigkeiten größer als bei Ag. Dies zeigt sich in der stabilsten Oxidationsstufe von Cu, Ag und Au, die +2, +1 und +3 betragen. Innerhalb der Kupfergruppe erhöht sich die maximal erreichbare Oxidationsstufe von +4 bei Kupfer und Silber zu +5 ( $\text{AuF}_5$ ) bei Gold, die Oxidationsstufe  $-1$  ist nur für Gold bekannt.

Alle Goldverbindungen sind jedoch leicht zersetzlich und bei Einwirkung von Reduktionsmitteln zerfallen sie oft auch schon bei leichtem Erhitzen unter Goldabscheidung. Hervorgehoben werden muß noch die Tendenz des Goldes zur Ausbildung starker kovalenter Bindungen, die sich durch die hohe Bindungsenergie im gasförmigen Dimer zeigen (vergleiche untere Tab. 2.1), auch neigt Gold deutlich zur Clusterbildung. So nimmt die Bindungsenergie zwar beim Übergang von  $\text{Cu}_2$  nach  $\text{Ag}_2$  ab, beim Übergang von  $\text{Ag}_2$  nach  $\text{Au}_2$  aufgrund der relativistischen s-Orbitalkontraktion aber wieder stark zu.

### 2.1.1 Die niedrig-indizierten Gold-Einkristall-Oberflächen

Einkristall-Oberflächen bieten aufgrund ihrer auf atomarer Skala relativ einfachen und wohldefinierten Struktur die Möglichkeit, Adsorbateigenschaften und Oberflächengeometrien unter idealen Bedingungen zu studieren. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Adsorption von Propen auf der reinen sowie mit atomarem Sauerstoff vorbelegten Au(110)-Oberfläche werden in den Kapiteln 5, 6 und 7 wiederkehrend mit Ergebnissen ähnlicher Untersuchungen auf den beiden anderen niedrig-indizierten Goldoberflächen (100) und (111) verglichen. Daher werden nachfolgend diese drei Flächen und ihre jeweilige Rekonstruktion kurz vorgestellt.

Gold kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstante von 407.82 pm [MF64]. In Abb. 2.1 sind die durch Schnitte durch den Kristall jeweils parallel zur (100)-, (110)- und (111)-Ebene entstandenen Oberflächen abgebildet, die sich bezüglich einer senkrecht zur Oberfläche stehenden Achse durch 4-fache, 2-fache bzw. 3-fache Rotations-Symmetrie auszeichnen.

Generell besitzen Oberflächen stark asymmetrische Bindungsverhältnisse mit hohen Oberflächenenergien, die mitunter durch Relaxation und Rekonstruktion erniedrigt werden können. Während alle Metalloberflächen relaxieren (Kontraktion bzw. Expansion senkrecht zur Oberfläche), spricht man bei lateraler Bewegung der obersten Atomlagen mit veränderten Periodizitäten von Rekonstruktion.

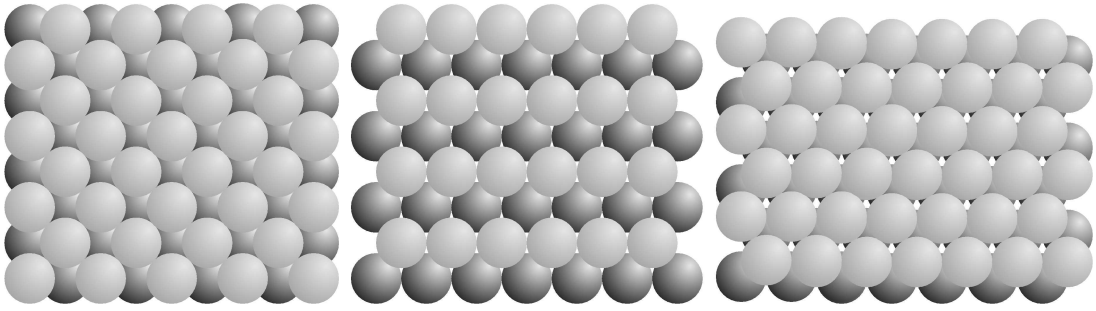


Abbildung 2.1: Kugelmodelle der fcc-Kristalloberflächen.

Sicht von oben auf die niedrig-indizierten, nicht-rekonstruierten fcc-Einkristall-Oberflächen mit (100)-, (110)- und (111)-Orientierung.

Alle drei niedrig-indizierten Goldoberflächen rekonstruieren. Die typische  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion der Au(110)-Oberfläche mit der entsprechenden Oberflächenelementarzelle ist in Abb. 2.2 gezeigt. Sie wird auch als „missing row“-Rekonstruktion bezeichnet, da im Vergleich zur nicht rekonstruierten Oberfläche in der obersten Lage jede zweite Atomreihe parallel zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung fehlt. Dies führt zu einer Verdoppelung der Periodizität in  $[001]$ -Richtung und zur Ausbildung von Gräben mit (111)-Mikrofacetten an beiden Seiten. Die daraus folgende rechteckige Oberflächenelementarzelle der Größe  $2.89 \text{ \AA} \times 8.16 \text{ \AA}$  enthält vier von außen zugängliche Atome, davon vier zu je einem Viertel in der obersten Atomlage, zwei in der zweiten sowie zwei je zur Hälfte in der dritten Lage. Der Abstand zwischen erster und zweiter Lage ist aufgrund von Relaxation um etwa 15% reduziert [MW79], womit sich auch die Grabentiefe verringert.

In einer jüngeren Studie zur Strukturaufklärung dieser Oberfläche zeigten Reis et al. mittels LEED-Analyse in Verbindung mit Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen, daß der Atomabstand zwischen erster und zweiter Lage sogar um 19% reduziert ist. Dies wird durch laterales Ausweichen der Goldatome in der zweiten Lage in Richtung der Grabenmitten (atom pairing) sowie Wellung innerhalb der dritten Goldlage möglich [RNCS10].

Eine weitere Rekonstruktion mit tieferen Gräben und  $(1 \times 3)$ -Periodizität wurde auf der reinen Au(110)-Oberfläche ebenfalls beobachtet, sie geht jedoch oberhalb von etwa 350 K irreversibel in die  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion über, die bis etwa 650 K stabil ist [MW79]. Oberhalb von 650 K finden Ordnungs-Unordnungs-Übergänge statt, die bei etwa 700 K mit dreidimensionaler Aufrauung die zweidimensionale Oberflächenordnung vollständig zerstören.

Die „missing row“-Rekonstruktion der (110)-Fläche findet man auch bei den dem Gold benachbarten 5d-Metallen Iridium und Platin, bei den entsprechenden 4d-Metallen Rhodium, Palladium und Silber tritt sie jedoch nicht auf. Dies weist auf den wichtigen Beitrag der 5d-Elektronen zur Stärkung der Bindungen im Kristall und damit zur Stabilisierung der Rekonstruktion hin [HB87].

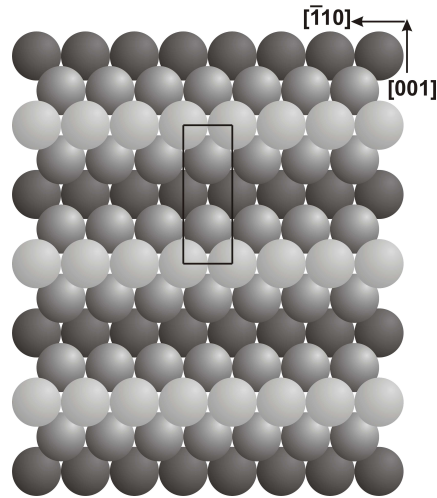


Abbildung 2.2: Die Au(110)- $(1 \times 2)$ -Oberfläche.

Modell der „missing row“-Rekonstruktion mit der rechteckigen Oberflächen-Einheitszelle der Größe  $2.89 \text{ \AA} \times 8.16 \text{ \AA}$ .

Die rekonstruierte Au(100)-Oberfläche ist quasi-hexagonal, leicht gewellt und der nicht-rekonstruierten (111)-Fläche sehr ähnlich. Als  $c(26 \times 68)$ -Rekonstruktion bezeichnet ist sie um 3.85% in der 26-fach- und um 6.47% in der 68-fach-Richtung kontrahiert und enthält so eine um 20% höhere Atomkonzentration als die nicht rekonstruierte Oberfläche [HKS<sup>+</sup>81].

Die hexagonale Au(111)-Oberfläche zeigt die als „Fischgräten“ bezeichnete Rekonstruktion, die durch aneinandergrenzende um  $120^\circ$  gedrehte Domänen entsteht. Die oberste Lage erfährt eine Kontraktion von etwa 4.5%, ist also ebenfalls dichter als die darunterliegende (111)-Lage. Daraus resultiert, daß beispielsweise entlang der [110]-Richtung jedes elfte Goldatom von einem fcc- auf einen hcp-Platz wechselt. Jedes 22. Oberflächengoldatom nimmt dann wieder einen äquivalenten Platz ein, wodurch die Einheitszelle der Fischgräten-Rekonstruktion mit  $(\sqrt{3} \times 22)$  beschrieben werden kann [AGG<sup>+</sup>93], [HKS<sup>+</sup>81].

Die Rekonstruktionen der Oberflächen (100) und (111) beziehen sich jeweils nur auf die erste Atomlage, die zweite Lage ist außer an Defektstellen nicht zugänglich. Die  $(1 \times 2)$ -rekonstruierte (110)-Fläche weist dagegen eine wesentlich höhere Oberflächen-Korrugation auf und damit bezüglich der Gasadsorption verschiedene (einfach, zweifach und dreifach koordinierte) Adsorptionsplätze.

### 2.1.2 Gold-Sauerstoff-Verbindungen

Da in dieser Arbeit in Kapitel 5 auf die Wechselwirkungen von Sauerstoff mit Gold Bezug genommen wird, ist es sinnvoll, insbesondere auf die Au-O-Verbindungen

kurz einzugehen. Gold besitzt von allen Metallen die geringste Tendenz, wasserfreie Oxide zu bilden.

Bekannt ist das Gold(III)-oxid  $\text{Au}_2\text{O}_3$ , dessen Darstellung ausgehend von in wässriger Lösung stabilem Trichlorogold-Hydrat (in HCl-saurer Lösung als  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ ) durch Fällung mit Natriumcarbonat gelingt [SG76]. Der braune Niederschlag enthält viel Kristallwasser, das durch Trocknen über Silicagel weitgehend entfernt werden kann. Wasserfreies, polykristallines  $\text{Au}_2\text{O}_3$  erhält man durch langes Tempern bei  $280^\circ\text{C}$  unter sehr hohem Druck (3 kbar) [Bau78], [Rem52]. Einkristalle erscheinen in Durchsicht rubinrot, die orthorhombische Einheitszelle (Raumgruppe Fdd 2) enthält 40 Atome und besteht aus verknüpften  $\text{AuO}_4$ -Einheiten, die zwei unterschiedlich koordinierte O-Atome enthalten. Der erste Typ wird von zwei  $\text{AuO}_4$ -Einheiten geteilt, bindet also an zwei Au-Atome, der zweite verknüpft drei solcher Einheiten. Die für Au(III) typische quadratisch-planare Koordinationsgeometrie findet sich in den  $\text{AuO}_4$ -Einheiten, die - leicht gekrümmt - von der idealen Symmetrie abweicht ( $< 8\%$ ). Experimentell wurden Au-O-Bindungslängen von 1.93 Å, 2.01 Å, 2.04 Å und 2.07 Å bestimmt [SG76], [JRSS79].

Oberhalb von etwa  $160^\circ\text{C}$  disproportioniert Gold(III)-oxid unter  $\text{O}_2$ -Abgabe zu Gold(I)-oxid  $\text{Au}_2\text{O}$  und Au.  $\text{Au}_2\text{O}$  entsteht auch durch Trocknen von Gold(I)-hydroxid ( $\text{AuOH}$ ), das durch Einwirken von Kalilauge auf Gold(III)-Salzlösungen bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (z.B. Schwefelige Säure) als dunkelvioletter Niederschlag ausfällt, es ist jedoch noch nicht eindeutig charakterisiert [HW95a].

## 2.2 Das Adsorptiv: Sauerstoff

Vom elementaren Sauerstoff existieren zwei allotrope Modifikationen, dies sind Disauerstoff  $\text{O}_2$  und der energie- und sauerstoffreichere Trisauerstoff  $\text{O}_3$  (Ozon). Sauerstoff ist in Form von anorganischen und organischen Verbindungen sowie molekular zu 48.9% am Aufbau von Erdrinde, Meer, Biosphäre und Luft (Atmosphäre) beteiligt und somit das weitestverbreitete Element. Natürlich vorkommender Sauerstoff besteht aus den Isotopen  $^{16}\text{O}$  (99.762%),  $^{17}\text{O}$  (0.038%) und  $^{18}\text{O}$  (0.200%) [HW95b].

Abhängig von der Temperatur existieren vom Sauerstoff im festen Zustand drei Modifikationen. Unterhalb von 24 K liegen monokline Kristalle ( $\alpha\text{-O}_2$ ) vor, die bei dieser Temperatur in eine rhomboedrische ( $\beta\text{-O}_2$ ) und ab 44 K in eine kubische Struktur ( $\gamma\text{-O}_2$ ) übergehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 54.4 K, der Siedepunkt bei 90.2 K. In allen Aggregatzuständen ist Sauerstoff paramagnetisch. Die Doppelbindung im  $\text{O}_2$ -Molekül besitzt die Länge von 1.207 Å und die hohe Dissoziationsenergie von 498.34 kJ/mol.

Der Grundzustand des Sauerstoffmoleküls ist entsprechend seiner Elektronenkonfiguration ( $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ ) ein Triplett-Zustand ( ${}^3\Sigma_g^-$ ). Die niedrigsten



angeregten Zustände haben Singulett-Konfiguration, in denen die beiden  $1\pi_g^*$ -Elektronen mit antiparallelem Spin das gleiche ( $^1\Delta_g$ ) oder verschiedene ( $^1\Sigma_g^+$ ) Orbitale besetzen.

Atomarer Sauerstoff läßt sich aus molekularem durch thermische Spaltung nur bei sehr hohen Temperaturen, durch elektrische Entladung und durch Bestrahlung mit kurzwelliger Ultraviolett-Strahlung ( $< 242$  nm) oder mit Elektronen erzeugen. Sauerstoffatome können auch photolytisch aus Ozon und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen (z.B.  $\text{NO}_2$ ) abgespalten werden.

Ozon bildet sich in exothermer Reaktion (106.5 kJ/mol) durch Einwirken von Sauerstoffatomen auf Sauerstoffmoleküle, ist aber insgesamt eine thermodynamisch instabile Verbindung. Daher neigt es zum stark exothermen Zerfall unter Disauerstoffbildung. Das gewinkelte ( $\angle_{\text{OOO}} = 116.8^\circ$ ), symmetrische ( $\text{C}_{2v}$ )  $\text{O}_3$ -Molekül mit einer O-O-Bindungslänge von 1.278 Å ist diamagnetisch, sein Schmelzpunkt liegt bei 80.7 K, sein Siedepunkt bei 162.4. Durch dissoziative Adsorption von Ozon können Goldoberflächen im Vakuum mit atomarem Sauerstoff belegt werden (siehe beispielsweise [SPK98], [Kin95]).

## 2.3 Das Adsorptiv: Propen

### 2.3.1 Vorkommen und Eigenschaften

Propen,  $\text{C}_3\text{H}_6$  ( $M = 42.08$  g/mol), ist das zweite in der homologen Reihe der Alkene und zeigt die typischen Reaktionen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, zu denen beispielsweise Additionen, Arylierungen und Polymerisationen gehören. Es entsteht in großem Ausmaß bei der Erdölverarbeitung und ist einer der wichtigsten Grundstoffe der chemischen Industrie, der zur Herstellung vieler weiterer Grundsubstanzen und einer immensen Zahl an Folgeprodukten dient.

Das farblose, brennbare Gas (gelbe, rußende Flamme) ist wenig giftig, wirkt allerdings (zusammen mit Luft eingeatmet) narkotisierend und bei hoher Konzentration erstickend. Es ist in Alkohol, Ether und Essigsäure gut, in Wasser dagegen nur wenig löslich und bildet mit Luft leicht explosionsfähige Gemische (Grenzen: 2-11 Vol.-%). Schmelz- und Siedepunkt liegen bei 88.0 K und 225.6 K. Die Kristallstruktur von festem Propen ist nicht bekannt. Oberhalb von etwa 920 K zersetzt sich Propen zu Methan, Ethen und Wasserstoff sowie in sehr geringen Mengen zu Benzol, Toluol, Naphthalin und Phenanthren.

In Abb. 2.3 ist die  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Molekülstruktur mit den entsprechenden (in Å angegebenen) Bindungslängen schematisch dargestellt [LC61], [DG89]. Am  $\text{C}_3$ -Gerüst mit einer CC-Doppel- und einer CC-Einfachbindung ist Wasserstoff verschiedenartig und mit unterschiedlicher Stärke gebunden. Die Bindungsenergien der entsprechend in Vinyl- und Allylstellung an Kohlenstoff gebundenen H-Atome [LW91],

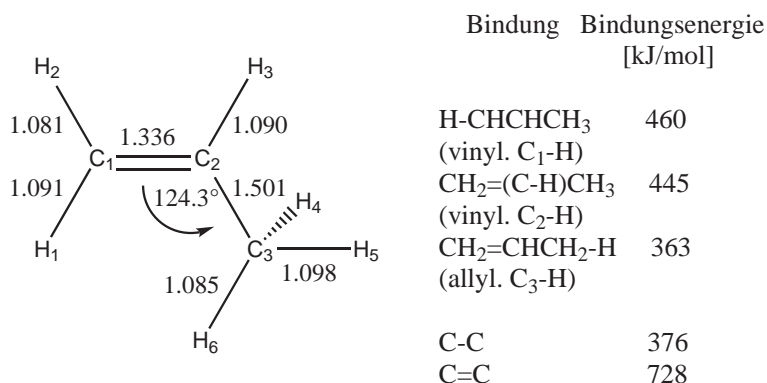


Abbildung 2.3: Struktur und Bindungsverhältnisse im Propen-Molekül.

*links:* C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Molekülstruktur mit Angabe der Bindungslängen [Å] [LC61], [DG89] - Indizes dienen der Atomnummerierung, *rechts:* Bindungsenergien [kJ/mol] der unterschiedlichen jeweils durch Strich gekennzeichneten CH-Bindungen [LW91], [Lid05] und CC-Bindungen [Lid05].

[Lid05] sowie die der CC-Bindungen [Lid05] sind in der Tabelle im rechten Teil der Abbildung aufgeführt.

Das Propenmolekül besitzt C<sub>s</sub>-Symmetrie, im Grundzustand werden von den 24 Außenelektronen die Molekülorbitale (Kern)<sup>6</sup>(4A')<sup>2</sup>(5A')<sup>2</sup>(6A')<sup>2</sup>(7A')<sup>2</sup>(1A'')<sup>2</sup>(8A')<sup>2</sup>(9A')<sup>2</sup>(10A')<sup>2</sup>(2A'')<sup>2</sup> bevölkert. Abb. 2.4 zeigt die Gestalt jener sechs Molekülorbitale [JS74] der äußeren Valenz, die bei der Adsorption auf der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche relevant sind und mittels Photoelektronen-Spektroskopie unter Verwendung von HeI-Strahlung untersucht wurden. Die Bezeichnung „A“ steht hier für die einfache Entartung (eindimensionaler Charakter) des entsprechenden Molekülorbitals und die Indizes kennzeichnen seine Symmetrie bezüglich einer horizontalen Spiegelung. So wechselt beispielsweise die Wellenfunktion, die das Molekülorbital 2A'' beschreibt (vergleiche Abb. 2.4 A), ihr Vorzeichen bei Spiegelung an der Molekülebene und wird diesbezüglich als antisymmetrisch (') bezeichnet. Die horizontale Spiegelung des mit 10A' bezeichneten Molekülorbitals (vergleiche Abb. B) führt dagegen nicht zu einem Vorzeichenwechsel, es ist daher symmetrisch (').

### 2.3.2 Partialoxidation des Propens

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem die Bildung von Partialoxidationsprodukten untersucht, die durch Adsorption von Propen auf der mit O-Atomen vorbelegten Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche unter Erhalt der Kettenlänge möglich sind. Bezüglich der Oxidation des Propenmoleküls sind allgemein zwei Angriffspunkte für Sauerstoffatome zu berücksichtigen, dies ist zum einen die elektronenreiche Doppelbindung und zum anderen die in Allylstellung gebundenen H-Atome der CH<sub>3</sub>-Gruppe. Abhängig von den Eigenschaften der zur Oxidation

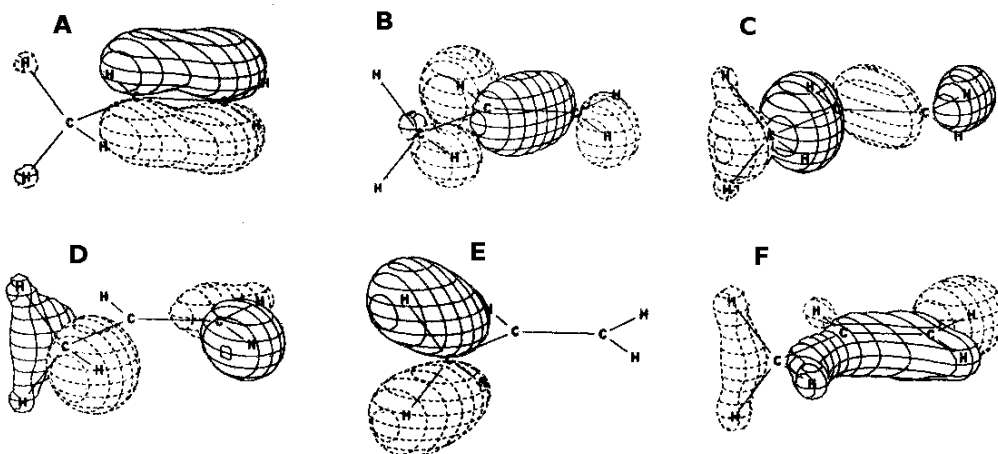


Abbildung 2.4: Gestalt der  $C_3H_6$ -Gasphasen-Molekülorbitale [JS74].

Die sechs äußeren Molekülorbitale unter Angabe des Orbitaltyps mit dem jeweiligen Ionisierungspotential [eV]. **A:**  $\pi(CC)$   $E_{2A'} = 10.03$ , **B:**  $\sigma$   $E_{10A'} = 12.31$ , **C:**  $\sigma$   $E_{9A'} = 13.23$ , **D:**  $\pi'(CH_3)\pi'(CH_2)$   $E_{8A'} = 14.48$ , **E:**  $\pi(CH_3)$   $E_{1A''} = 15.00$ , **F:**  $\pi'(CH_2)\pi'(CH_3)$   $E_{7A'} = 15.90$  [KKA<sup>+</sup>81].

verwendeten Sauerstoff-Spezies (z. B. Nucleophilie, Basizität) und der Orientierung der Reaktanten zueinander auf der Oberfläche können daher verschiedene Oxidationsprodukte auf unterschiedlichen Reaktionswegen gebildet werden, wie im Prinzipschema von Abb. 2.5 dargestellt ist.

Eine stark elektrophile Sauerstoff-Spezies wäre in der Lage, beide Kohlenstoffbindungen zu brechen und würde so zur Bildung sauerstoffhaltiger Fragmentierungs- und Totaloxidationsprodukte führen (Pfad 2). Eine schwach elektrophile Spezies dagegen würde bevorzugt an der  $\pi$ -Bindung angreifen und durch symmetrische Bindung an den Kohlenstoffatomen  $C_1$  und  $C_2$  zur Propenoxid-Bildung oder bei unsymmetrischer Bindung zum entsprechenden Aldehyd (Propanal) oder Keton (Aceton) führen (Pfad 1). Über eine Abstraktion allylischer H-Atome durch eine nucleophile Sauerstoff-Spezies unter Erhalt der Doppelbindung wäre die Bildung der Allyloxidationsprodukte - Alkohol, Aldehyd (Acrolein) und Säure (Acrylsäure) - möglich (Pfad 3). Jedem dieser Reaktionspfade kann sich prinzipiell eine Folgereaktion mit weiteren Sauerstoff-Spezies bis zu den Totaloxidationsprodukten  $CO_2$  und  $H_2O$  anschließen.

Wie einleitend bereits erwähnt wurde, katalysiert Silber die direkte Epoxidierung von Ethen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase. Technisch verwendete Katalysatoren bestehen aus fein verteiltem Silber auf Metalloxid-Trägern, deren Selektivitäten durch Zusätze von Moderatoren (chlorierte Kohlenwasserstoffe) und Promotoren (Alkali- und Erdalkalimetalle) zusätzlich erhöht werden können [SLS98] (und Referenzen darin).

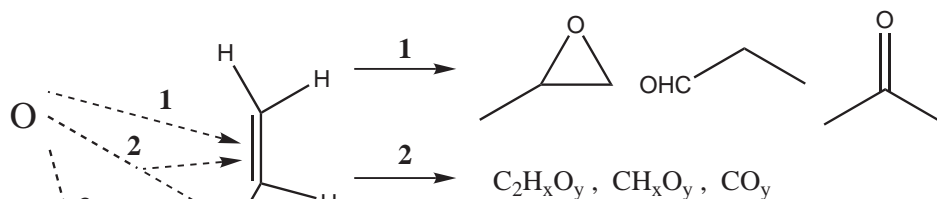


Abbildung 2.5. Oxidative Reaktionspfade.  
 Reaktionsmöglichkeiten bei der Wechselwirkung zwischen Propen und einer atomaren Sauerstoff-Spezies, deren Eigenschaft den Reaktionspfad bestimmt: **1** - schwach elektrophil; **2** - stark elektrophil; **3** - nukleophil.

Von besonderem Interesse ist die Frage, ob Gold die  $C_3H_6$ -Partialoxidation zu Propenoxid (Epoxid) katalysieren kann. Formell kann die Epoxidierung als Addition eines Sauerstoffatoms an die  $CC$ -Doppelbindung (Vinylgruppe) unter Bildung des heterogenen Dreirings (Oxiran) gesehen werden. Dazu bedarf es der Spaltung der  $\pi$ -Bindung und der Neuknüpfung zweier  $C-O-\sigma$ -Bindungen, also einer Umhybridisierung der Kohlenstoff-Atome  $C_1$  und  $C_2$  von  $sp^2$  nach  $sp^3$ . Der Sauerstoff-enhaltende Dreiring unterliegt einer starken Ringspannung, daher kann durch nukleophilen Angriff auf die  $C$ -Atome leicht Ringöffnung erfolgen.

Die Partialoxidation von Propen auf Sauerstoff-vorbelegten Gold-Einkristallflächen führte in den Untersuchungen von Davis und Goodman [DG00] auf den beiden Oberflächenorientierungen  $Au(100)$  und  $Au(111)$  sowie in der von Deng et. al. auf der  $Au(111)$ -Fläche durchgeführten Studie zur Bildung von Partialoxidationsprodukten. In der vorliegenden Arbeit wurden vergleichbare Experimente auf der  $Au(110)$ -Fläche durchgeführt (vergleiche Kap. 7) und dabei insbesondere auf die Bildung der Produkte Propenoxid, Aceton, Acrolein und Acrylsäure geachtet. Das technisch wichtigste Partialoxidationsprodukt ist Propenoxid, auf das im nachfolgenden Abschnitt daher noch etwas näher eingegangen werden soll.

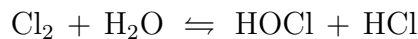
### 2.3.3 Propenoxid: Eigenschaften und industrielle Verfahren zu seiner Darstellung

Wegen seiner erhöhten chemischen Reaktivität ist Propenoxid ein wichtiges Zwischenprodukt für die chemische Industrie und findet, z.B. zu Propenglycol-Derivaten umgewandelt, vielfältige Anwendung in der Kunststoffindustrie, bei der Herstellung von Waschmitteln und Emulgatoren, als Zusatz in Pestiziden, Kühlflüssigkeiten und Desinfektionsmitteln sowie in Farb-, Kleb- und Bindemitteln. Im folgenden Abschnitt 2.3.3 werden einige Verfahren, die in der chemischen Industrie zur Gewinnung von Propenoxid Anwendung finden, kurz vorgestellt.

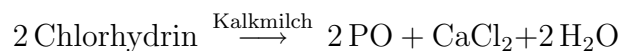
Propenoxid ist eine leicht entflammbare, farblose Flüssigkeit ( $M = 58.08 \text{ g/mol}$ ) mit einem leicht süßlichen Geruch, deren Schmelz- bzw. Siedepunkt bei 161 K bzw. 307 K liegt. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Generell sind drei Verfahrensweisen zur Propenoxid-Darstellung zu unterscheiden: i) die Direkt-Oxidation mit Sauerstoff, ii) die Oxidation mit Peroxid-Verbindungen sowie iii) die Oxidation mit Halogenen über Halogenhydrine [Sim76]. Bemühungen in den vergangenen Jahren, das Propenoxid analog zum Ethenoxid durch direkte Oxidation des Alkens herzustellen, erweisen sich als schwierig und konnten bisher technisch nicht umgesetzt werden. Die Epoxid-Selektivität ist bei einem wirtschaftlichen Propenumsatz sehr gering, da aufgrund des labilen Allyl-Wasserstoffs überwiegend Acrolein gebildet wird. Außerdem verursacht die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Feinreinigung des Propenoxids wegen der Vielzahl sauerstoffhaltiger  $C_1$ -,  $C_2$ - und  $C_3$ -Nebenprodukte einen enorm hohen Aufwand. Das für Ethenoxid nicht mehr wirtschaftliche Chlorhydrin-Verfahren wird für Propenoxid noch immer verwendet, aber zunehmend durch Verfahren der indirekten Oxidation mit Hydroperoxiden abgelöst.

**Chlorhydrin-Verfahren:** Die Propenoxid-Bildung nach diesem Verfahren verläuft im Prinzip zweistufig: i) HOCl-Addition, ii) HCl-Abspaltung. Dazu wird Propen bei Temperaturen von etwa 35-50°C und Drucken zwischen 2-3 bar in Reaktionstürmen zunächst mit einer wäßrigen Lösung von Chlor umgesetzt, in der sich das Gleichgewicht



eingestellt hat. Das  $\text{Cl}^+$ -Ion aus dissoziiertem HOCl addiert sich vorzugsweise an terminalen Kohlenstoff der Propen-Doppelbindung, während  $\text{Cl}_2$  an Propen zu 1,2-Dichlorpropan ( $\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) addiert, was durch Zugabe von  $\text{Fe}^{3+}$ - oder  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen unterdrückt werden kann. Das entstehende 4-6%ige Gemisch von  $\alpha$ - ( $\text{CH}_3\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ) und  $\beta$ -Chlorhydrin ( $\text{CH}_3\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) (im Verhältnis 9:1) wird dann ohne Zwischenisolierung mit einem Überschuß an 10%iger Kalkmilch ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) - oder verdünnter Natronlauge - gemäß der Reaktionsgleichung



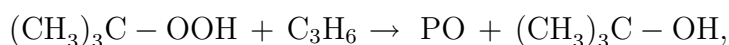
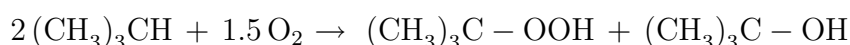
bei 25°C zu Propenoxid (PO) dehydrochloriert. Da in wäßriger Lösung gearbeitet wird, muß das gebildete Propenoxid schnell aus dem Reaktionsraum ausgetrieben werden, um die Weiterreaktion zu Propenglykol zu unterbinden. Durch anschließende Rektifikation werden Nebenprodukte entfernt und schließlich reines Propenoxid erhalten. Nachteil dieses Prozesses ist, daß in dem Abwasserstrom aus dem Reaktionsraum nahezu das gesamte Chlor als  $\text{CaCl}_2$  enthalten und damit

verloren ist. Je Tonne Propenoxid fallen etwa 2.1 t  $\text{CaCl}_2$  an, die in 43 t Abwasser je Tonne Propenoxid enthalten sind [Sim76].

Die indirekte Epoxidierung des Propens beruht darauf, daß organische Peroxide (Hydroperoxide oder Peroxycarbonsäuren) in flüssiger Phase ihren Peroxid-Sauerstoff selektiv auf Olefine unter Epoxidbildung übertragen können. Grundsätzlich sind zwei Verfahrensvarianten möglich. In einstufiger Reaktion kann man durch Cooxidation von Propen mit einem Peroxidbildner in situ ein Hydroperoxid bzw. eine Peroxycarbonsäure herstellen, die simultan das Propen epoxidiert. Zweistufig läßt sich in einer Vorreaktion das Hydroperoxid bzw. die Peroxycarbonsäure zumeist in höherer Konzentration durch Autooxidation mit Luft oder Sauerstoff erzeugen, welche dann in einem zweiten Schritt ihren Sauerstoff übertragen.

**Peressigsäure-Verfahren:** Dabei wird komprimiertes Propen in einem Reaktor mit einem Gemisch aus etwa 34%iger Peressigsäure in Ethylacetat mit Essigsäure bei einem Druck von ca. 10 bar umgesetzt. Ein Peressigsäureumsatz von 90% liefert etwa 90% Propenoxid, wobei der Propenumsatz nur etwa 25% je Durchlauf beträgt und dadurch ein beträchtlicher Propenkreislauf erforderlich ist. Der Reaktorausstrag wird in einer Folge von Entspannungs-, Destillations- und Kompressionsstufen in einen Propenoxid-Strom, einen Propen/Propan-Strom sowie einen Ethylacetat-Essigsäure-Strom aufgetrennt. Das Rohpropenoxid ist anschließend mehreren Reinigungsprozessen zu unterwerfen. Die Materialbilanz je Kilogramm Propenoxid entspricht etwa 0.766 kg Propen, 1.606 kg Peressigsäure, 0.025 kg Ethylacetat sowie 0.472 kg Essigsäure [Sim76].

Die Oxidation mit organischen Hydroperoxiden in Gegenwart von Molybdän-Katalysatoren hat sich großtechnisch in mehreren Anlagen bewährt (Halcon/Arco-Oxiran-Verfahren). Beispielsweise treten mit Isobutan und dem intermediär gebildeten t-Butylhydroperoxid stöchiometrisch folgende Hauptreaktionen auf:



je Mol gebildetem Propenoxid (PO) also theoretisch 2 Mol t-Butanol. Da in der Praxis tatsächlich je Tonne Propenoxid etwa 3 t t-Butanol anfallen, ist es wirtschaftlich gesehen ungerechtfertigt, von einer Propenoxid-Synthese zu sprechen, wenn das „Beiprodukt“ in dreifacher Menge anfällt und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens vom Erlös dieses Beiprodukts abhängt, das mittels anderer, technisch bereits hochentwickelter Prozesse günstiger hergestellt werden kann.

Die Belastung der indirekten Oxidationsverfahren durch große Mengen an Beiprodukt kann durch Percarbonsäuren überwunden werden, die mit Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) hergestellt werden. Im Bayer/Degussa-Verfahren wird so die Umsetzung von Propionsäure mit wäßrigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei 25-45°C zur Oxidation von

Propen bei 60-80°C und einem Druck von 5-14 bar eingesetzt. Bei praktisch vollständigem Umsatz an Perpropionsäure erreichen die Selektivitäten zum Propenoxid mehr als 95% bezüglich des eingesetzten Propens. Trotz des verlustarmen Propionsäure-Kreislaufs und der sehr guten Selektivitäten steht der relativ hohe Preis für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einer technischen Nutzung dieses Verfahrens entgegen. Vergleichbare Kostennachteile gelten auch für viele jüngere Entwicklungen, die auf einer direkten Propenepoxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (BASF-Dow-Solvay) beruhen [Arp07].

Großer Aufwand wird daher für die Entwicklung von Direkt-Oxidationsverfahren mit Sauerstoff unter Verwendung geeigneter Katalysatoren getrieben. Die Anwendung homogen sowie heterogen katalysierter Verfahren zur Propen-Epoxidierung in flüssiger- und Gasphase sind seit langem Gegenstand universitärer und industrieller Forschung. Dazu gehören auf Titan basierende Festbettkatalysatoren (Titansilicalit, Titanoxid, Titanoxidhydrat) mit feinverteiltem Platin oder Gold, Chrom-modifizierte Silber-Katalysatoren sowie der homogen katalysierte Prozeß über Lithiumnitratschmelzen.

# 3 Physikalisch-Methodische Grundlagen

## 3.1 Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS)

Die Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS), teilweise auch als Temperatur-Programmierte-Desorption (TPD) bezeichnet, ist eine relativ einfache Methode zur Charakterisierung von Adsorbatsystemen in der Oberflächenphysik und im Bereich der Katalyse. Mit Ihrer Hilfe lassen sich die relative Bedeckung einer Oberfläche sowie verschiedene kinetische Parameter, wie z.B. Aktivierungsenergie, Frequenzfaktor und Reaktionsordnung der Desorption, bestimmen.

Nachdem eine Oberfläche der Ausdehnung  $A$  bei einer bestimmten Temperatur  $T_{\text{ad}}$  einem adsorbierenden Gas ausgesetzt war, ist diese mit  $\sigma_i$  Gasteilchen je Einheitsfläche belegt, was einer relativen Bedeckung  $\Theta_i$  entspricht. Im TD-Experiment wird nun eine solche Probe mit einer konstanten Heizrate  $\beta = dT/dt$  aufgeheizt und dabei simultan der Partialdruck  $p_i$  des betreffenden Gases mit einem Massenspektrometer gemessen. In einer gepumpten UHV-Kammer durchläuft  $p_i$  ein oder mehrere Maxima; diesen Partialdruck, als Funktion von Zeit und Temperatur gemessen, bezeichnet man als TD-Spektrum. Mit dem im Abschnitt 4 beschriebenen experimentellen Aufbau wird in den durchgeführten TD-Experimenten der Partialdruck  $p_i$  des desorbierenden Gases indirekt über einen Teilchenfluß ins Massenspektrometer gemessen, der proportional zur Desorptionsrate  $R_{\text{des}}$  ist.

### 3.1.1 Bestimmung energetischer Größen

Grundlage zur Auswertung von TD-Spektren bildet die Beschreibung des Desorptionsprozesses durch die Wigner-Polanyi-Gleichung in ihrer allgemeinen Form:

$$\text{Desorptionsrate } R_{\text{des}} \equiv -\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{\Theta}{dT} \frac{dT}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \beta = \nu_n \Theta^n \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right), \quad (3.1)$$

mit der Bedeckung  $\Theta$ , dem Frequenzfaktor  $\nu_n$  sowie der Ordnung  $n$  und der Aktivierungsenergie  $E_{\text{des}}$  der Desorption.



### 3.1 Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS)

Eine Desorption nach nullter Ordnung ( $n = 0$ ) tritt auf, wenn die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Gasteilchen nicht raten-limitierend ist, wie dies beispielsweise bei der Desorption aus kondensierten Multilagern der Fall ist. Aus Gl. 3.1 ergibt sich für  $n = 0$  der einfache exponentielle Ausdruck

$$R_{\text{des}} \equiv -\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT}\beta = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right). \quad (3.2)$$

Die Aktivierungsenergie für die Desorption  $E_{\text{des}}$  (kurz: Desorptionsenergie) erhält man einfach durch Umformen und Logarithmieren der Gl. 3.2 zu

$$\ln\left(\frac{d\Theta}{dT}\right) = -\frac{E_{\text{des}}}{RT} + \ln\left(\frac{\nu_0}{\beta}\right) \quad (3.3)$$

aus der Steigung der Auftragung  $\ln(d\Theta/dT)$  über der inversen Temperatur. Spektren-Serien mit wachsender Bedeckung zeigen typischerweise TD-Desorptionsmaxima auf der gemeinsamen Anstiegsflanke.

Die Desorption nach erster Ordnung ( $n = 1$ ) ist charakteristisch für molekulare (assoziative) Desorption, für die der Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindung den raten-limitierenden Schritt darstellt. Die nach der Temperatur abgeleitete Funktion in Gl. 3.1 gleich null gesetzt, führt zu

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}^2} = \frac{\nu_n}{\beta} n \Theta_{\text{max}}^{n-1} \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}}\right) \quad (3.4)$$

und enthält die Temperatur  $T_{\text{max}}$  am Desorptionsmaximum. Nach Redhead [Red62] läßt sich die Desorptionsenergie aus  $T_{\text{max}}$  eines einzelnen TD-Spektrums abschätzen, wenn für  $n = 1$  eingesetzt, nach  $E_{\text{des}}$  umgeformt

$$E_{\text{des}} = RT_{\text{max}} \left[ \ln \frac{\nu_1 T_{\text{max}}}{\beta} - \ln \frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}} \right] \quad (3.5)$$

und für  $\ln \frac{E_{\text{des}}}{RT_{\text{max}}} = 3.64$  näherungsweise angenommen wird. Einzige Unbekannte bleibt der Frequenzfaktor  $\nu_1$ , für den nach

$$\nu_1 = \frac{kT}{h} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 300 \text{ K}}{6.626 \times 10^{-24} \text{ J s}} = 6.248 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (3.6)$$

näherungsweise  $\nu_1 = 1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  eingesetzt wird. So ergibt sich insgesamt für die Bestimmung der Desorptionsenergie aus dem experimentell gefundenen Desorptionsmaximum  $T_{\text{max}}$

$$E_{\text{des}} = RT_{\text{max}} \left( \ln \frac{\nu_1 T_{\text{max}}}{\beta} - 3.64 \right), \quad (3.7)$$

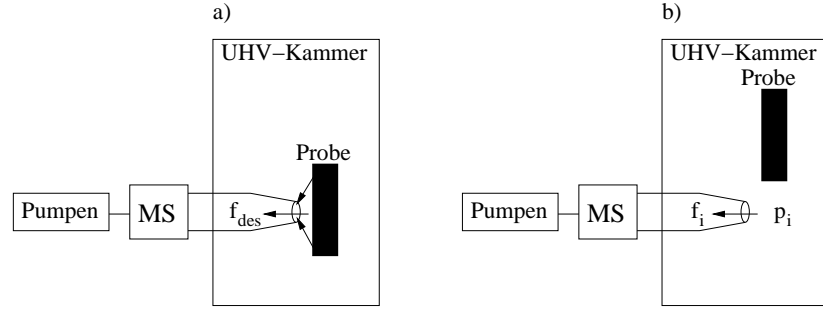


Abbildung 3.1: Experimentelle Bestimmung der Absolutbedeckung.  
a) Meßanordnung im TD-Experiment; b) Situation während der Flußeichmessung  $p_i(I_{QMS})$ .

Für die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen TD-Spektren wurden Gl. 3.3 und Gl. 3.7 mit den Frequenzfaktoren  $\nu_1 = kT_{max}/h$  verwendet. Ausserdem wird näherungsweise von Bedeckungsgrad-unabhängigen Desorptionsparametern ausgegangen. Dem liegt zugrunde, daß der Adsorptionsprozeß durch das Langmuir-Modell beschrieben werden kann, in dem laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbat-Teilchen unberücksichtigt bleiben.

### 3.1.2 Flußeichung zur Bestimmung von absoluten Bedeckungen

Relative Adsorbat-Bedeckungen, die üblicherweise in Monolagen [ML] angegeben werden, können durch numerische Integration von TD-Spektren erhalten werden. Um daraus Absolutbedeckungen zu bestimmen, wurde ein Verfahren angewendet, das sich bei der ungeordneten Adsorption verschiedener Gase auf der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche bewährt hat [Got03a].

Dabei wird angenommen, daß die vom Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) detektierte Intensität  $I_{QMS}$  eines Spektrums proportional ist zum Teilchenfluß  $f_{des}$  durch die Blende der separat gepumpten QMS-Kammer

$$f_{des} = \frac{dN_i}{A dt} = \frac{p_i \cdot N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} = m \cdot I_{QMS}. \quad (3.8)$$

Die Situation im TD-Experiment veranschaulicht Abb. 3.1 a. Zur Bestimmung der Proportionalitätskonstante  $m$  zwischen  $f_{des}$  und  $I_{QMS}$  mißt man die Signalintensität  $I_{QMS}$  bei verschiedenen Partialdrücken  $p_i$  des betreffenden Gases in der Hauptkammer. Aus diesen Partialdrücken bestimmt man den Fluß  $f_i$  in die QMS-Kammer während der Eichmessung mit Hilfe der Hertz-Knudsen-Gleichung, vergleiche Abb. 3.1 b, und setzt diesen mit  $f_{des}$  im Experiment gleich

$$f_{des} = f_i = \frac{dN_i}{A dt} = \frac{p_i \cdot N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} = m \cdot I_{QMS}. \quad (3.9)$$

### 3.2 Temperaturprogrammierte-Reaktions-Spektroskopie (TPRS)

Mit der so bestimmten Konstante  $m$  kann nun jedes TD-Signal in einen Teilchenfluß und damit die numerisch integrierte TD-Intensität in eine Absolutbedeckung  $\sigma_{\text{des}}$  überführt werden

$$\sigma_{\text{des}} = m \int_0^{t_E} I_{\text{QMS}} dt = \frac{m}{\beta} \int_{T_A}^{T_E} I_{\text{QMS}} dT. \quad (3.10)$$

## 3.2 Temperaturprogrammierte-Reaktions-Spektroskopie (TPRS)

Grundlage für die Untersuchung der katalytischen Aktivität der Au(110)-Oberfläche in bezug auf die Partialoxidation von Propen mit präadsorbiertem atomarem Sauerstoff in Kapitel 7 bildet die Temperaturprogrammierte-Reaktions-Spektroskopie. Sie gleicht im Prinzip der im vorhergehenden Abschnitt 3.1 behandelten Thermodesorptions-Spektroskopie und wird, wenn auf Adsorptionssysteme angewendet, die mindestens partiell irreversibel sind oder die bei Temperaturerhöhung zu Oberflächenreaktionen führen, als TPR-Spektroskopie bezeichnet [FM75].

Der Ablauf einer Reaktion zwischen den Teilchen A und B, die mit einer einkristallinen Festkörperoberfläche wechselwirken, kann allgemein in fünf aufeinander folgende Teilschritte untergliedert werden:

1. Auftreffen und Haften beider Reaktanten aus der Gasphase auf der Festkörperoberfläche
2. Adsorption beider Gase auf der Oberfläche in flachen (Physisorption) oder tiefen (Chemisorption) Potentialmulden
3. Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche (temperatur- und potentialabhängig)
4. Reaktion auf der Oberfläche
5. Desorption der Produkte zurück in die Gasphase

Mittels TPR-Spektroskopie gelingt die Bestimmung einer kombinierten Rate aus den Teilschritten 4 und 5, also aus Produktbildung und -desorption. Dazu werden die Reaktanten bei tiefen Temperaturen auf der Oberfläche adsorbiert, anschließend die Probe linear aufgeheizt und währenddessen die in die Gasphase desorbierenden Reaktionsprodukte massenspektrometrisch registriert. Das auf diese Weise erhaltene TPR-Spektrum eines solchen Experiments zeigt dann die Signalintensität des beobachteten Massenfragments als Funktion der Probertemperatur. Dies setzt also eine Vermutung über die Bildung eines bestimmten Produktmoleküls

voraus und bedarf der Kenntnis der Masse seines Moleküls, bzw. es muß das typische massenspektrometrische Fragmentierungsmuster bekannt sein, um sicher zwischen verschiedenen Produkten mit gleicher Molekülmasse und ähnlicher Fragmentierung unterscheiden zu können.

Speziell in Kombination mit Isotopen-markierten Molekülen und Schwingungs- bzw. UV-Photoelektronen-Spektroskopie stellt die TPR-Spektroskopie eine sehr leistungsfähige Methode dar, mit deren Hilfe Abläufe von Oberflächenreaktionen sehr effektiv verfolgt werden können [Mad79]. Auf die möglichen Reaktionsmechanismen bimolekularer Gasreaktionen an Metalloberflächen wird im Abschnitt 7.2 noch genauer eingegangen.

## 3.3 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen stellt nach wie vor eine der bedeutendsten Methoden zur Untersuchung periodischer Oberflächenstrukturen dar. Die verwendeten typischen Elektronenenergien zwischen 10 eV und 500 eV liegen im Bereich der minimalen inelastischen mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern, was diese Methode besonders oberflächen-sensitiv macht. Zur Entstehung von Beugungsbildern kommt es durch Interferenz-Phänomene vergleichbar der Röntgenbeugung.

Im LEED-Experiment werden Elektronen bestimmter (aber variabler) Energie und Ausbreitungsrichtung von den Atomen einer Kristalloberfläche zurückgestreut. Aufgrund der Wellennatur der Elektronen kann ihnen abhängig von ihrer kinetischen Energie ( $E_{\text{kin}} = e_0 U = \frac{1}{2} m v^2$ ) mit  $2 m e_0 U = m^2 v^2$  über die de Broglie-Beziehung  $\lambda = h/mv$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 m e_0 U}} \quad \longrightarrow \quad \lambda[\text{\AA}] \approx \sqrt{\frac{150}{U[\text{V}]}} \quad (3.11)$$

eine Wellenlänge im Bereich zwischen etwa 4 Å und 0.5 Å zugeordnet werden. Diese Wellenlängen liegen in der Größenordnung von Kernabständen in Kristallgittern.

Die Streuung an einem eindimensionalen periodischen Gitter ist in Abb. 3.2 schematisch veranschaulicht. Konstruktive Interferenz findet genau dann statt, wenn nach Einstrahlen von Wellen unter dem Einfallswinkel  $\phi_0$  die im Winkel  $\phi$  gestreuten Wellen benachbarter Gitteratome im Abstand  $a$  den Gangunterschied eines ganzzahligen Vielfachen  $n$  (Beugungsordnung) von  $\lambda$  aufweisen

$$a(\sin \phi - \sin \phi_0) = n\lambda. \quad (3.12)$$

### 3.3 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

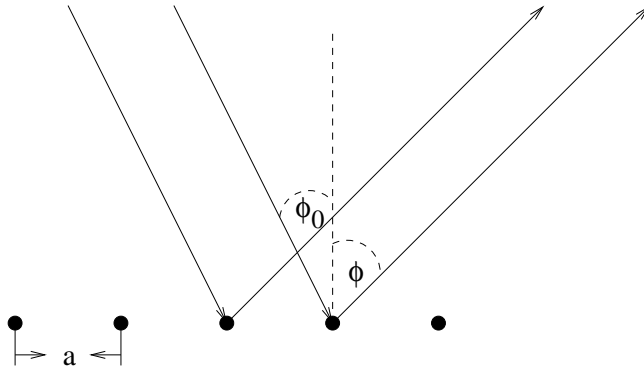


Abbildung 3.2: Streuung ebener Wellen an einem periodischen 1D-Gitter.

Zweidimensionale Gitter können als Ensemble paralleler Reihen von Gitterpunkten mit den Richtungen  $[h'k']$  aufgefaßt werden, die zueinander den Abstand  $d_{h'k'}$  aufweisen. Für die Reihenabstände gilt ebenfalls die in Gl. 3.12 formulierte Bedingung für konstruktive Interferenz, wenn  $a$  durch  $d_{h'k'}$  ersetzt wird. Unter senkrechtem Elektroneneinfall ( $\phi_0 = 0^\circ$ ), wie das in der Praxis meistens der Fall ist, vereinfacht sich Gl. 3.12 für die Reihenabstände zu

$$\sin \phi = \frac{n\lambda}{d_{h'k'}}. \quad (3.13)$$

Aufgrund der Periodizität auch in der zweiten Dimension werden nun für jedes Richtungspaar  $\{h'k'\}$  Beugungsmaxima abhängig von der Beugungsordnung an den Stellen  $nh'$  und  $nk'$  auftreten. Unter Verwendung der Laue-Indizes ( $h = nh'$ ,  $k = nk'$ ) und durch Kombination von Gl. 3.11 mit Gl. 3.13 läßt sich bestimmen, bei welcher Elektronenenergie ein bestimmter Reflex  $(hk)$  erstmals erscheint (z.B. für  $\phi = 90^\circ$  und  $n = 1$  bei  $U[\text{V}] = \frac{150}{d_{hk}^2}$ ).

Abb. 3.3 zeigt schematisch den typischen Aufbau eines LEED-Meßsystems. Die am Filament thermisch erzeugten Elektronen treffen nach Passieren des Linsensystems (gebündelt) mit der gewünschten Energie senkrecht auf die geerdete Probe. Die rückgestreuten Elektronen durchlaufen ein Gittersystem, das im einfachsten Fall aus zwei, in modernen LEED-Optiken aus vier Gittern besteht. Das erste ist, wie die Probe und der Ausgang der Elektronenkanone, geerdet und dient der elektrostatischen Abschirmung, das zweite Gitter unterdrückt als Hochpaßfilter inelastische Streubeiträge. Das Beugungsbild entsteht dann durch Sichtbarmachen der Interferenzmaxima auf einem Leuchtschirm, auf den hin die Elektronen beschleunigt werden. Schärfe und Helligkeit der LEED-Reflexe werden u.a. vom Ordnungsgrad der untersuchten Oberfläche bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die LEED-Methode zur Bestimmung der Symmetrie der Oberflächen-Einheitszelle der einkristallinen  $\text{Au}(110)$ - $(1 \times 2)$ -Fläche verwendet und diente zur qualitativen Beurteilung des Ordnungszustandes der

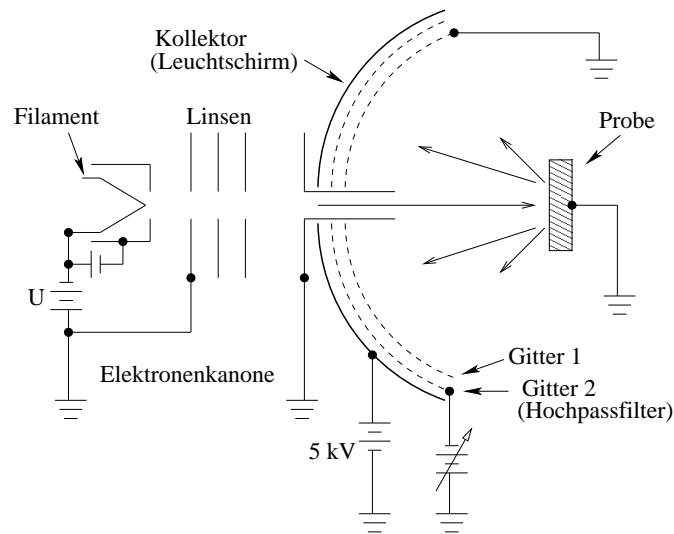


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des LEED-Meßsystems.

Oberfläche, indem Form und Schärfe der Beugungsreflexe analysiert wurden. Zur Anwendung kam eine kommerzielle Vier-Gitter-LEED-Optik der Firma Varian. Beugungsbilder wurden durch Photographieren des LEED-Bildes mit einer Digitalkamera erhalten.

## 3.4 UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) ist eine der wichtigsten Methoden zur experimentellen Bestimmung von Bandstrukturen und Zustandsdichten, aber auch zur Identifizierung von Atom- und Molekülorbitalen, die bei der Adsorption auf Metalloberflächen beteiligt sind.

### 3.4.1 Physikalisches Prinzip

Die Photoelektronen-Spektroskopie beruht auf dem photoelektrischen Effekt, also der Ionisierung von Atomen und Molekülen durch genügend energiereiche Photonen. Dabei wird ein aus  $N$  Elektronen bestehendes System durch Absorption eines Photons der Energie  $h\nu$  ionisiert und verbleibt mit  $(N - 1)$  Elektronen. Das emittierte Elektron trägt dann die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$ , die mit einem Spektrometer gemessen wird. Die Energieerhaltung fordert

$$E(N) + h\nu = E(N - 1) + E_{\text{kin}} \quad \longrightarrow \quad E_{\text{kin}} = h\nu - [E(N - 1) - E(N)], \quad (3.14)$$

### 3.4 UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

wobei  $E(N)$  und  $E(N - 1)$  die Energien des Systems mit  $N$  bzw. mit  $(N - 1)$  Elektronen darstellen. Diese Energiedifferenz in Gl. 3.14 bezeichnet man als Bindungsenergie des Elektrons  $E_B^V$  bezogen auf das Vakuumniveau. Gleichbedeutend ist der Begriff Ionisierungsenergie  $I_j$ . Die Relationen zwischen tatsächlich gemessener kinetischer Energie und Bindungsenergie eines Photoelektrons müssen je nach Gegenstand der Untersuchung präzisiert werden.

Die Bindungsenergie ist nach dem Koopmans' Theorem [Koo34] ungefähr gleich der negativen Energie des entsprechenden Einelektronen-Zustandes  $\Psi_j$  (bzw. Orbitals  $\varepsilon_j$  bei Atomen und Molekülen).

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B^V \quad \text{mit} \quad E_B^V = I_p = -\varepsilon_j = E(N - 1) - E(N). \quad (3.15)$$

Unberücksichtigt bleiben hier Relaxationseffekte, die in Mehrelektronensystemen nach der Ionisierung auftreten können. Das Entfernen eines Elektrons wirkt sich natürlich auf die Situation des mit  $(N - 1)$  Elektronen verbleibenden Systems aus. Dem wird durch Einführung eines Korrekturterms Rechnung getragen, um Unterschiede zwischen berechneten Energien  $\varepsilon_j$  und gemessenen Energien  $E_B(j)$  zu erklären

$$E_B^V = -\varepsilon_j - \Delta E_{\text{relax}}. \quad (3.16)$$

$\Delta E_{\text{relax}}$  wird als intramolekulare Relaxationsenergie bezeichnet, sie ist experimentell nicht zugänglich. Die bisherigen Betrachtungen gelten für die Photoelektronen-Spektroskopie an Atomen und Molekülen in der Gasphase. Bei Untersuchungen an Festkörpern und Adsorbatsystemen müssen weitere Energiebeiträge berücksichtigt werden.

Im Festkörper wird die Bindungsenergie von Elektronen auf das Fermi-niveau  $E_B^F = 0$  bezogen

$$E_B^F = E_B^V - e_0\phi \quad \longrightarrow \quad E_{\text{kin}} = h\nu - E_B^V - e_0\phi. \quad (3.17)$$

Die Austrittsarbeit  $\phi$  stellt die Potentialbarriere dar, die das Elektron beim Verlassen des Festkörpers bis auf eine Entfernung von ca.  $10^{-6}$  m vor der Oberfläche überwinden muß. Dieses Potential ist abhängig vom Material sowie der Beschaffenheit der Festkörperoberfläche.

Für Adsorbatsysteme ist der Zusammenhang zwischen den Ionisierungsenergien des freien Moleküls in der Gasphase  $E_{B,\text{gas}}^V$  und des adsorbierten Moleküls  $E_{B,\text{ad}}^F$  gegeben durch

$$E_{B,\text{ad}}^F = E_{B,\text{gas}}^V - (\phi + \Delta\phi) + \Delta E_{\text{initial}} + \Delta E_{\text{final}}. \quad (3.18)$$

Der in Klammern gefaßte Ausdruck berücksichtigt die Austrittsarbeit  $\phi$  des Festkörpers sowie deren Änderung  $\Delta\phi$  in Folge der Adsorption. Der Beitrag  $\Delta\phi$  ist ein elektrostatischer Effekt, bedingt durch die Ausbildung einer Dipolschicht an der Oberfläche, und von der Bedeckung abhängig.  $\Delta E_{\text{initial}}$  berücksichtigt die Verschiebung der Orbitallagen der an der Adsorption beteiligten Molekülorbitale und bezieht sich auf den Anfangszustand des Systems vor dem Ionisierungsprozeß. Allgemein sollte dieser Energiebeitrag größer sein für Orbitale chemisorbierter Spezies als der physisorbierter Spezies.  $\Delta E_{\text{final}}$  erfaßt den Relaxationsbeitrag des adsorbierten Molekülions nach der Ionisierung und wird als extramolekulare Relaxationsenergie bezeichnet.

#### 3.4.2 Experimentelle Grundlagen

Zur Durchführung eines Photoelektronen-Experiments sind neben der Probe eine Photonenquelle und ein energiedispersiver Analysator erforderlich. In Abhängigkeit von der Energie der Photonenquelle unterscheidet man bei der Photoelektronen-Spektroskopie zwischen UPS (UV-Photoelektronen-Spektroskopie) und XPS (X-ray-Photoelektronen-Spektroskopie).

Zur Erzeugung von UV-Licht werden häufig Gasentladungslampen mit Photonenenergien im Bereich zwischen 12 eV (Ar) und 40 eV (He) verwendet. Im Röntgenbereich kommen neben den klassischen Röntgenröhren (bis ca. 1500 eV) zunehmend Synchrotronstrahlquellen zum Einsatz. Mit UV-Photonen ( $\approx 10$  eV bis 100 eV) werden Valenzelektronen, also kernferne Elektronen mit geringer Bindungsenergie, emittiert. Da Valenzelektronen chemische Bindungen ausbilden und somit für die chemische Reaktivität eines Stoffes verantwortlich sind, eignet sich UPS besonders gut zum Studium der Adsorption.

Werden UPS-Messungen an metallischen Festkörpern durchgeführt, muß die Verarmung der Probe an Elektronen verhindert werden, was einfach durch ohmschen Kontakt gelingt. Aufgrund der sehr kleinen mittleren freien Weglänge der Elektronen in kondensierter Phase beschränkt sich die Austrittstiefe auf eine wenige Atomlagen dicke Oberflächenschicht. Man bezeichnet UPS an Festkörpern daher als oberflächensensitiv.

Zu einem UP-Spektrum gelangt man, wenn man bei konstanter Photonenenergie die Intensität der emittierten Photoelektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie mißt. Eine solche Energieverteilungskurve repräsentiert die elektronische Zustandsdichte des fraglichen Festkörpers.

In Abb. 3.4 ist das Energieniveaudiagramm für die Prozesse der Photoionisierung und Detektion der emittierten Photoelektronen schematisch dargestellt. Probe und Elektronen-Spektrometer weisen jeweils ihre spezifische Austrittsarbeit auf,  $\phi_P$  und  $\phi_{SP}$ . Ein Elektron der Probe mit der Bindungsenergie  $E_B$  bezogen auf das Fermi-Niveau  $E_F$  besitzt nach Absorption eines Photons der Energie  $h\nu$  außerhalb des Festkörpers die kinetische Energie



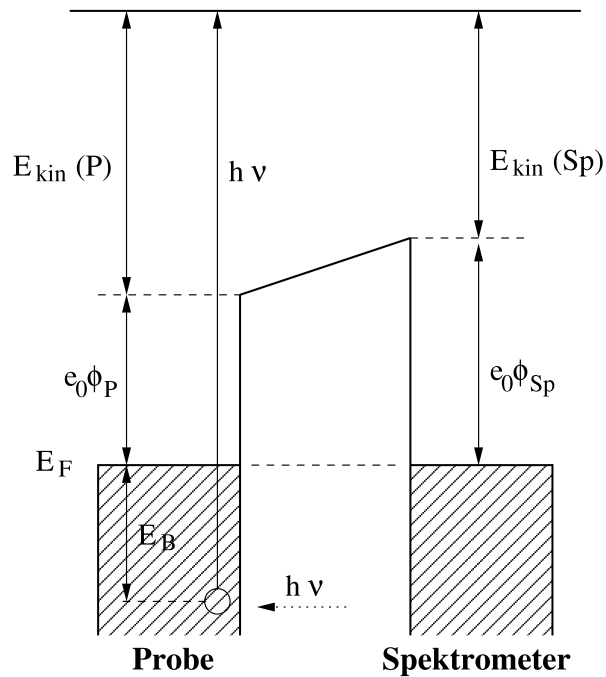


Abbildung 3.4: Energieniveaudiagramm zur UV-Photoelektronen-Spektroskopie.

$$E_{kin}(P) = h\nu - E_B - e_0\phi_P. \quad (3.19)$$

Die vom Spektrometer gemessene kinetische Energie dieses Photoelektrons beträgt jedoch

$$E_{kin}(Sp) = h\nu - E_B - e_0\phi_{Sp}. \quad (3.20)$$

Die minimale kinetische Energie  $E_{kin}^{min}(P) = 0$  besitzen Photoelektronen, die vor der Emission die Bindungsenergie  $h\nu - e_0\phi_P$  besessen haben. Sie erscheinen im Spektrometer mit einer kinetischen Energie von

$$E_{kin}^{min}(Sp) = e_0\phi_P - e_0\phi_{Sp}. \quad (3.21)$$

Über die maximale kinetische Energie  $E_{kin}^{max}(P)$  verfügen Photoelektronen, die unmittelbar vom Fermi-Niveau der Probe  $E_F = E_B = 0$  stammen. Sie weisen im Spektrometer eine kinetische Energie von

$$E_{kin}^{max}(Sp) = h\nu - e_0\phi_{Sp} \quad (3.22)$$

auf. Aus den Gleichungen 3.21 und 3.22 ergibt sich durch Differenzbildung die Breite eines Photoelektronen-Spektrums  $\Delta E$  zu

$$\Delta E = E_{\text{kin}}^{\text{max}}(\text{Sp}) - E_{\text{kin}}^{\text{min}}(\text{Sp}) = h\nu - e_0\phi_P, \quad (3.23)$$

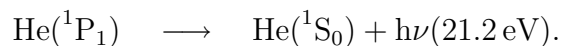
aus der man die Austrittsarbeit der Probe  $\phi_P$  bestimmen kann. Dies ist jedoch nur korrekt möglich, solange gilt  $\phi_P > \phi_{\text{Sp}}$ . Denn sonst könnten, wie dies im Energiediagramm in Abb. 3.4 der Fall ist, Photoelektronen mit  $E_{\text{kin}}(P) < e_0\phi_{\text{Sp}} - e_0\phi_P$  das Kontaktpotential zwischen Probe und Spektrometer nicht überwinden und somit nicht detektiert werden. Die Bedingung  $\phi_P > \phi_{\text{Sp}}$  ist experimentell erfüllt, wenn die Probe gegenüber dem Spektrometer auf ein negatives Potential gelegt wird ( $U_{\text{bias}} = -10$  V bzw.  $-13$  V). Die negative Vorspannung am Probenkristall verringert außerdem den störenden Einfluß durch langsame Elektronen. Diese können aus anderen Quellen innerhalb der Apparatur, wie z. B. dem Ionisationsmanometer für die Druckmessung, stammen oder von der Probe selbst.

In UP-Spektren von Festkörpern mißt man im Bereich kleiner kinetischer Energien hohe Emissionsintensitäten, die durch Sekundärelektronen verursacht werden. Das sind Photoelektronen, die nach Mehrfachstreuung oder inelastischen Stößen im Festkörper noch genug Energie besitzen, um das Oberflächenpotential zu überwinden. Sie werden vom Spektrometer erfasst, repräsentieren jedoch nicht die elektronische Zustandsdichte der Probe. Die integrierte Intensität der Sekundärelektronen ist oft proportional zur Bedeckung und kann dann zur Bedeckungsseichung herangezogen werden.

Um die durch Adsorption beeinflussten Zustandsdichten herauszustellen, ist es hilfreich, Differenz-Spektren darzustellen. Dazu wird das UP-Spektrum der reinen Oberfläche vom UP-Spektrum des Adsorbatsystems subtrahiert. Die energetische Lage der adsorbat-induzierten Emissionsmaxima ist eine besonders wichtige Größe, die man aus UP-Spektren an Adsorbatsystemen gewinnen kann. Der Vergleich mit UV-Gasphasenspektren erlaubt eine Zuordnung der an der Adsorption beteiligten Molekülorbitale und somit einen Einblick in die Art der Wechselwirkung. Da ein adsorbiertes Molekülion schneller relaxieren kann als ein freies Molekülion, also eine kürzere Lebensdauer besitzt, beobachtet man in UP-Spektren von Adsorbaten die Verbreiterung der Emissionsmaxima im Vergleich zum Gasphasenspektrum.

### 3.4.3 Experimentelle Durchführung

Zur Aufnahme der UP-Spektren wurde als Photonenquelle eine wassergekühlte Helium-Gasentladungslampe [Chr91] verwendet, die unter den gewählten Betriebsbedingungen ( $p_{\text{He}} \approx 10^{-1}$  mbar,  $I \approx 50$  mA) He I-Strahlung ( $h\nu = 21.2$  eV) erzeugt. Diese Emissionslinie entsteht durch Fluoreszenz aus dem ersten angeregten Zustand des Heliums mit der Konfiguration  $1s^12p^1$  gemäß



Aus Mangel an Fenstermaterialien, die für UV-Strahlung durchlässig sind, muß fensterlos gearbeitet werden, um die Photonen mit der Probe in Wechselwirkung zu bringen. Der Zugang zur UHV-Kammer erfolgte über ein Ventil, und mit Hilfe einer daran anschließenden Glaskapillare wurde der Photonenstrahl auf die Probe fokussiert. Um bei geöffnetem Ventil das Vakuum im Rezipienten während des Experiments aufrecht zu erhalten, wurde der Bereich zwischen dem Gasentladungsraum und dem Ventil auf zwei Stufen differentiell gepumpt. Auf diese Weise konnte bei auf 30 K gekühlter Probe der Anstieg des Hintergrunddrucks von  $1 \times 10^{-10}$  mbar auf  $4 \times 10^{-10}$  mbar sehr klein gehalten werden.

Der Einfall der Photonen auf die Probe erfolgte in einem Winkel von  $45^\circ$  und parallel zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung, d. h. parallel zu den Gräben der rekonstruierten Au(110)-Oberfläche. Die Detektion der Photoelektronen erfolgte in einem Winkel von  $10^\circ$  zur Oberflächennormalen mittels eines  $127^\circ$ -Elektronen-Analysators (Firma Comstock) mit Channeltron. Die Durchlaßenergie des Analysators betrug 20 eV. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten sowie zur Verbesserung der Signalintensität lag die Probe, wie bereits erwähnt, auf einer negativen Vorspannung gegenüber dem Analysator von  $U_{\text{bias}} = -13$  V.

#### 3.4.4 Bestimmung der Austrittsarbeit ( $\Phi$ )

Die Arbeit, die aufgewendet werden muß, um ein Elektron aus dem Inneren eines Festkörpers herauszulösen und bis auf etwa  $10^{-6}$  m vor die Oberfläche zu bringen, wird als Austrittsarbeit

$$e_0\phi = \mu - e_0\chi \quad (3.24)$$

bezeichnet. Sie setzt sich zusammen aus dem chemischen Potential des Elektrons  $\mu$  und dem Oberflächenpotential  $e_0\chi$ . Im Potentialtopf-Modell in Abb. 3.5 (a) sind die Beiträge zur Austrittsarbeit veranschaulicht.

Das chemische Potential  $\mu$  ist identisch mit der Fermi-Energie, also der Energie, die bei  $T = 0$  K die energiereichsten Elektronen von der unteren Bandkante ab gerechnet besitzen. Es ist als Volumeneigenschaft unabhängig von der Oberfläche. Das Oberflächenpotential entsteht durch die an der Oberfläche unsymmetrisch angeordnete Elektronendichte, die zur Ausbildung einer Dipolschicht führt, und hängt daher stark von den Oberflächeneigenschaften ab. Man beachtet infolgedessen für verschieden indizierte Kristalloberflächen desselben Elements unterschiedliche Austrittsarbeiten.

Durch Adsorption ändert sich diese Dipolschicht an der Oberfläche und dadurch mit der Änderung des Oberflächenpotentials  $\Delta\chi$  die Austrittsarbeit  $\Delta\phi$ . Von der Art der Wechselwirkung zwischen adsorbierten Partikeln und Oberfläche sowie der Polarisation der adsorbierten Atome oder Moleküle abhängig ist die Ausbildung einer zum Vakuum hin positiven oder negativen Dipolschicht möglich. Die

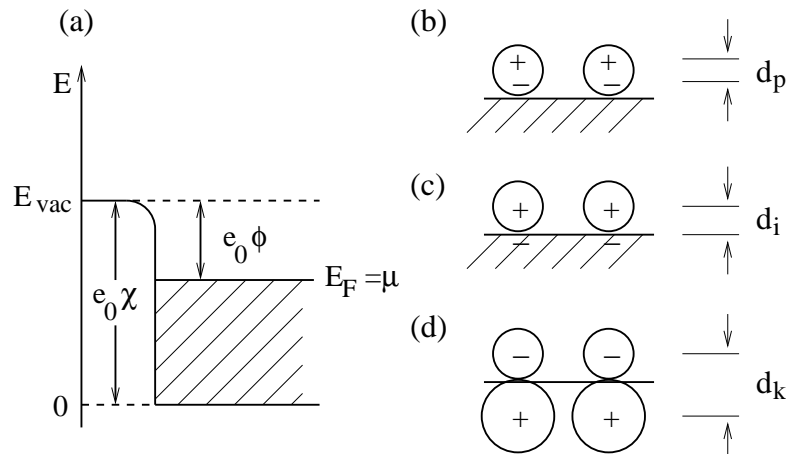


Abbildung 3.5: Austrittsarbeit und Einfluß durch Adsorption.

(a) Potentialtopf-Modell für Metallelektronen zur Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\phi = \Delta\chi$ ; (b) Polarisation der adsorbierten Moleküle im Oberflächenfeld bei der Physisorption; (c) Elektronenübergang bei der ionischen und (d) kovalenten Chemisorption.

Entstehung von Dipolen für die Grenzfälle der Physisorption (b) und ionischen (c) oder kovalenten (d) Chemisorption veranschaulicht Abb. 3.5.

Aus der Messung der Austrittsarbeitsänderung  $\Delta\phi$  kann das Dipolmoment des Adsorbatkomplexes  $\mu_0$  näherungsweise nach der Helmholtz-Gleichung bestimmt werden

$$\Delta\phi = \frac{\mu_0\sigma}{\epsilon_0}. \quad (3.25)$$

Dazu muß jedoch die absolute Bedeckung  $\sigma$ , also die Anzahl adsorbierter Moleküle auf der Oberfläche, bekannt sein, die aus TD-Spektren abgeschätzt werden kann.

**Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung ( $\Delta\phi$ )** Die Bestimmung absoluter Austrittsarbeiten sowie ihrer Änderungen infolge der Adsorption kann mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie erfolgen. Wie in Abschnitt 3.4.2 bereits beschrieben wurde, kann aus der Breite  $\Delta E$  eines gemessenen UP-Spektrums die Austrittsarbeit der Probe durch einfache Differenzbildung nach Gl. 3.23 (auf Seite 34) bestimmt werden. Erfolgt dies an den Spektren einer Dosis-Serie, dann läßt sich  $\Delta\phi$  abhängig von der Bedeckung bestimmen.

## 4 Die UHV-Apparatur

Die verwendete Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur wurde im Rahmen von Doktorarbeiten von P. Rech [Rec96] aufgebaut und zur Erhöhung der Pumpgeschwindigkeit, durch die niedrigere Enddrucke erreicht werden konnten, von K. J. Schmidt [Sch02] umgebaut. Ihr Aufbau ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt.

Eine Ionengetterpumpe (NZ 400, Firma Leybold), eine Titansublimationspumpe sowie mehrere Turbomolekular-Pumpsysteme, Diffusionspumpen und Öldreh-schieberpumpen auf differentiellen Pumpstrecken ermöglichten das Erreichen eines Enddrucks im Rezipienten von  $1 \times 10^{-10}$  mbar.

Die UHV-Kammer war ausgestattet mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS 112, Firma Balzers), einer Vier-Gitter-LEED-Optik (Firma Varian), einer Ionenkanone (IQE 10/35, Firma Specs), einer Elektronenkanone (flood gun, Firma Leybold) und einem UV-Photoelektronen-Spektrometer (AC-901, Firma Comstock). Für die Untersuchungen verwendete Gase konnten durch Leckventile über einen abtrennbaren Gasrechen in den Rezipienten eingelassen und der Druck mit einem Standard-Ionisationsmanometer gemessen werden.

Für TDS-Experimente (Thermodesorptions-Spektroskopie) war das differentiell gepumpte Massenspektrometer mit einem als Konus gestalteten Edelstahlstutzen mit einer Blendenöffnung ( $\varnothing$  2.8 mm) mit der Kammer verbunden, der über einen Linearhub auf einen Abstand von etwa 0.5 mm vor der Probe positioniert werden konnte. So wurden Desorptionsbeiträge vom Kristallrand und der Probenhalterung effektiv unterdrückt. Experimentelle Details zu den durchgeführten TD-Messungen finden sich beispielsweise in Abschnitt 5.2.

UPS-Messungen (Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie) wurden mit Hilfe einer zweistufig differentiell gepumpten Helium-Gasentladungslampe als Photonenquelle ( $h\nu_{\text{He I}} = 21.2$  eV) und einem drehbaren  $127^\circ$ -Elektronenanalysator durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist detailliert in Abschnitt 3.4.3 beschrieben.

### 4.1 Probe und Probenpräparation

Die Probe, ein scheibenförmig kreisrunder, etwa 3 mm dicker Gold-Einkristall ( $\varnothing$  10 mm) mit (110)-Oberfläche, wurde an einem drehbaren xyz-Manipulator,

## 4 Die UHV-Apparatur

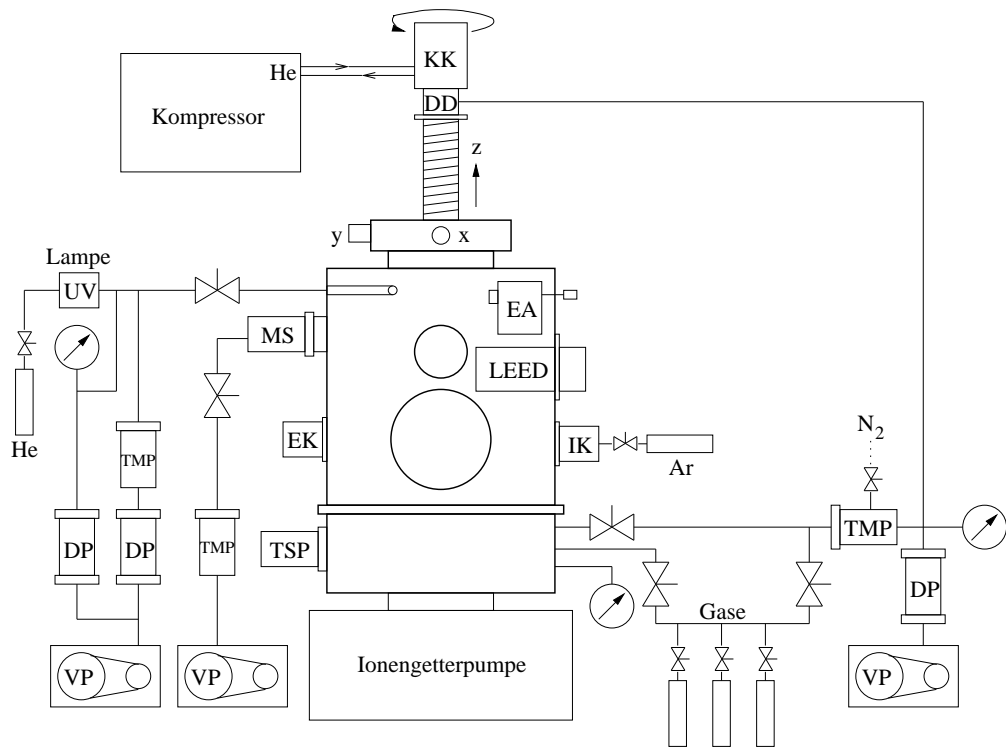


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der UHV-Apparatur.

Legende VP: Vorpumpe (Öldrehschieberpumpe), DP: Öldiffusionspumpe, TMP: Turbomolekularpumpe, TSP: Titansublimationspumpe, EK: Elektronenkanone (flood gun), IK: Ionenkanone (Argon), LEED: Aufbau zur Elektronenbeugung (vergl. Abb. 3.3 auf Seite 30), MS: Quadrupol-Massenspektrometer, EA:  $127^\circ$ -Elektronenanalysator, DD: Drehdurchführung, KK: Kaltkopf (Helium-Kühlung)

der von einem aufgesetzten 2-stufigen Helium-Kaltkopf (RGD 210, Leybold) gekühlt werden konnte, befestigt. Gehalten wurde sie, wie Abb. 4.2 schematisch zeigt, zwischen zwei vertikalen Molybdänstehern durch Einspannen zwischen zwei horizontal verlaufende Tantalheizdrähte, deren Enden auf den Stehern mittels Deckblättchen festgeklemmt waren. Schlitze oben und unten in der Außenfläche des Kristalls dienten zur Sicherung der Aufhängung und sorgten für einen guten Wärmeübergang. Die Molybdänstehern, von denen einer durch ein Saphirblättchen isoliert war, wurden elektrisch nach außen geführt.

Die gesamte Probenaufhängung wurde an einem etwa 80 cm langen Manipulatorstab befestigt, der umgeben von einem hochglanzvernickeltem Kupfermantel als thermischer Schild die Verbindung zum elektrisch isolierten Kaltkopf herstellte und durch diesen gekühlt wurde. Der Kristall konnte so auf Temperaturen zwischen 32 K und 40 K abgekühlt werden. Um die Probe trotz starrer Montage drehen zu können, befand sich der gesamte Aufbau auf einer differentiell gepumpten CF-100 Drehdurchführung. Die Temperaturmessung der Probe erfolgte mittels eines Chromel-Alumel-Thermoelements Typ K, dessen Drahtenden in eine win-

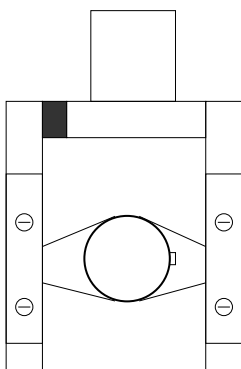


Abbildung 4.2: Halterung der Probe

zige Bohrung seitlich am Kristallrand eingebracht und mit einem Goldkügelchen festgeklemmt wurden.

In Tabelle 4.1 sind typische Werte für die Abkühldauer des Systems angegeben, die benötigt wurde, um die auf die Temperatur  $T_A$  aufgeheizte Probe wieder auf die Endtemperatur  $T_E$  von 35 K abzukühlen. Mit Hilfe der gemessenen Abkühlzeiten ist es möglich, die durch Adsorption aus dem Restgas verursachte Verunreinigung der Probe näherungsweise abzuschätzen. Bei einem Restgasdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar kann so als obere Grenze eine Bedeckung durch Restgasadsorption von etwa 0.1 ML angegeben werden.

$T_A$ [K]	100	150	200	250	300	640
Abkühldauer [min]	12.0	14.5	16.5	17.5	18.0	22.0

Tabelle 4.1: Abkühlverhalten der Probe.

Dauer für die Probenabkühlung von der Temperatur  $T_A$  auf die Endtemperatur  $T_E=35$  K.

Die Reinheit der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche des Probenkristalls wurde durch wiederholte Zyklen von Ionenbeschuss mit Edelgas (600 eV, Probenstrom: 1.0  $\mu$ A bis 1.5  $\mu$ A) für etwa 30 min und anschließendes Aufheizen auf 640 K und Halten für mehrere Minuten, um Oberflächendefekte auszuheilen und eventuell implantiertes Edelgas zu entfernen, erzielt. Bei Raumtemperatur wurden dazu Argonionen, bei gekühlter Probe Neonionen verwendet. Das typische LEED-Bild (low energy electron diffraction) der (1 × 2)-rekonstruierten Oberfläche bestätigte den Erfolg der beschriebenen Prozedur neben der Aufnahme von Xe-TD-Spektren, die gleichzeitig zur Überprüfung der korrekten Temperaturmessung dienten.

## 5 Propen auf Au(110)-(1 × 2)

Dieses Kapitel ist der Wechselwirkung des Propens mit der reinen Gold(110)-(1 × 2)-Oberfläche gewidmet. Zur Charakterisierung des Adsorptionsverhaltens dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffs auf der Goldfläche wurden Messungen zur niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED), Thermischen-Desorptions-(TDS) und UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) vorgenommen, die in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt werden sollen.

### 5.1 LEED

LEED-Bilder der reinen und der adsorbatbedeckten Gold-Oberfläche, die bei einer Propentemperatur von 40 K aufgenommen wurden, sind in Abb. 5.1 gezeigt. Dazu wurde die Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche auf 40 K abgekühlt und dann wachsenden Propen-Dosen ausgesetzt, wie im einzelnen in Abschnitt 5.2 erläutert ist. Im gesamten untersuchten Temperatur- ( $\geq 40$  K) und Bedeckungsbereich ( $0 < \Theta_{\text{C}_3\text{H}_6} \leq 10$  ML) konnte keine geordnete C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Adphase beobachtet werden.

Teilbild A in Abb. 5.1 zeigt das typische Beugungsmuster der bis zu 650 K stabilen (1 × 2)-Rekonstruktion der reinen Au(110)-Oberfläche. Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 beschrieben wurde, fehlt im Vergleich zur nicht-rekonstruierten Oberfläche jede zweite Atomreihe parallel zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung. Das führt zur Ausbildung von Gräben mit (111)-Mikrofacetten an beiden Seiten. Die gleiche so genannte missing-row-Rekonstruktion wurde für die (110)-Oberflächen von Platin- und Iridium-Einkristallen ebenfalls beobachtet.

In Folge der Propen-Adsorption bleibt die Rekonstruktion der Gold-Oberfläche erhalten. Mit wachsender Bedeckung werden in den Beugungsbildern (B bis E) lediglich die Abnahme der Reflexschärfe, eine Verringerung der entsprechenden Intensitäten sowie eine Zunahme des diffusen Streu-Hintergrunds beobachtet. Das Fehlen zusätzlicher Überstruktureflexe oder von Streifen, die sich bei der Besetzung bevorzugter Adsorptionsplätze am Grund der Gräben ergeben würde, zeigt, daß weder im Monolagenbereich noch während der Bildung der Multilagen irgendeine geordnete Propen-Phase entsteht. Demnach erfolgt das Wachstum kondensierter Multilagen amorph. Die gleichen Befunden ergaben sich auch bei Adsorptionsuntersuchungen von Kohlenmonoxid und Ethen auf dieser Oberfläche [Got03a].



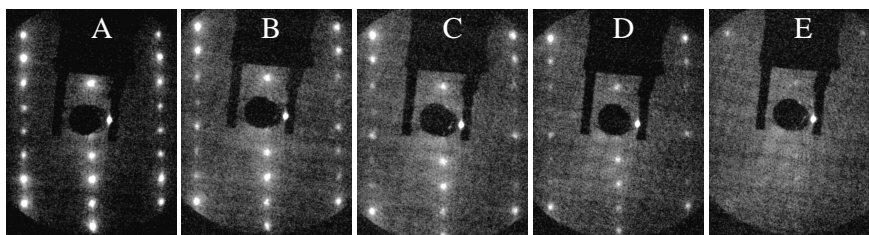


Abbildung 5.1: LEED-Bilder  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  bei 40 K. Elektronenenergie  $E_{\text{beam}} = 128$  eV; Aufnahmen der A) reinen Oberfläche und nach Adsorption von Propen bei 40 K mit den relativen Bedeckungen [ML]: B) 0.32, C) 0.45, D) 0.91, E) 2.09.

## 5.2 TDS

### 5.2.1 Experimentelle Details

Zur Aufnahme von TD-Spektren wurde bei einem Restgasdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar Propen<sup>1</sup> in die Kammer eingelassen. Für kleine und mittlere Dosen (angegeben in Langmuir [L],  $1\text{L} = 1 \times 10^{-6}$  torr  $\cdot$  1 s) wurde ein Dosierdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar mit Dosierzeiten bis zu 270 s gewählt, höhere Dosen sinnvollerweise mit einem deutlich höheren Druck von  $5 \times 10^{-8}$  mbar und Zeiten bis zu 880 s eingestellt. Zu bedenken ist noch, daß der am Ionisationsmanometer abgelesene Druck wegen der deutlich höheren Ionisierungswahrscheinlichkeit von Propen gegenüber der Referenz Stickstoff mit einem Faktor von  $\frac{1}{3.3}$  zu multiplizieren ist. Alle im folgenden genannten Dosis- und Druckangaben wurden in dieser Weise korrigiert.

Der statistische Fehler der Druck- und Zeitmessung wird zu 5% abgeschätzt, da es die üblichen Dosierventile nicht erlauben, Drucke instantan auf einen bestimmten Wert einzustellen. Gravierender ist die inhärente Ungenauigkeit der absoluten Druckmessung mit einem Ionisationsmanometer, die üblicherweise zu 20% angenommen werden muß.

Wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt, wurden die Dosierungen jeweils bei der tiefsten erreichbaren Proben temperatur von 35 K vorgenommen. Anschließend wurde der Probenkristall mit einer Rate von  $\beta = 1.0$  K/s bis auf eine Endtemperatur von 300 K geheizt. Während dieses Experimentes befand sich die Probe in einem Abstand von etwa 0.5 mm vor einem als Konus gestalteten Edelstahlstutzen mit einer Blendenöffnung ( $\varnothing$  2.8 mm). Dieser Stutzen führte direkt zum Eintritt in ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), das differentiell gepumpt wurde. Auf diese Weise konnten Desorptionsbeiträge vom Kristallrand und der Probenhalterung effektiv ausgeblendet werden. Nach dem Heizen auf 300 K und der gleichzeitigen computergestützten Erfassung des QMS-Meßsignals wurde die Probe sofort wieder auf 35 K abgekühlt, was etwa eine Zeit von 18 Minuten erforderte, bevor anschließend die nächsthöhere Dosierung vorgenommen werden

<sup>1</sup>Propengas 2.5 der Reinheit > 99.5%, Westfalen AG, Münster

konnte. Da Propen rasch abgepumpt wurde und der Restgasdruck während der Abkühlphase nicht höher als  $6 \times 10^{-10}$  mbar war, stellte die geringe Restgasadsorption auf der Au-Probe kein Problem dar.

## 5.2.2 Ergebnisse

Die Propenadsorption auf der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche erfolgt ausschließlich reversibel, H<sub>2</sub>-Desorption infolge von Dehydrierung wurde nicht beobachtet. In Abb. 5.2 ist das Übersichts-Desorptionsspektrum wiedergegeben, das nach einer Dosierung von 3.1 L erhalten wurde. Darin können fünf Desorptionsmaxima T<sub>max</sub> unterschieden werden, die nach Ihrer Lage auf der Temperaturskala in der Reihenfolge abnehmender Desorptionstemperaturen wie folgt bezeichnet wurden:  $\varepsilon$  ( $184 \text{ K} \leq T_{\text{max}} \leq 235 \text{ K}$ ),  $\delta$  ( $T_{\text{max}} = 149 \text{ K}$ ),  $\gamma$  ( $T_{\text{max}} = 110 \text{ K}$ ),  $\beta$  ( $88 \text{ K} \leq T_{\text{max}} \leq 92 \text{ K}$ ) und  $\alpha$  ( $T_{\text{max}} < 88 \text{ K}$ ).

Bezüglich der Dosisabhängigkeit stellen wir fest, daß sich zunächst der  $\varepsilon$ -Zustand bei ca. 235 K herausbildet und sich mit steigender Dosis bis auf etwa 180 K verschiebt, ehe er zunehmend vom  $\delta$ -Zustand überlagert wird, der nach einer Dosis von 0.68 L optimal ausgebildet ist mit dem Desorptionsmaximum bei 149 K. Weitere Steigerung der Dosis führt zur Ausbildung einer Tieftemperaturschulter, die allerdings nicht zu einem separaten Maximum anwächst, sondern sich lediglich zu einem nicht besonders intensiven  $\gamma$ -Schulterzustand bei etwa 110 K entwickelt. Die dazu erforderliche Dosis beträgt genau 1.0 L. Eine weitere Steigerung der Dosis erzeugt dann einen scharfen  $\beta$ -Zustand mit einem Maximum bei 92 K, an den sich bei fortgesetzter Dosiserhöhung ein ebenfalls scharfer  $\alpha$ -Zustand mit exponentiell ansteigender Anstiegsflanke anschließt. Dieser Zustand sättigt nicht, seine Intensität steigt kontinuierlich mit der Dosis.

Bekanntermaßen läßt sich aus der Lage der Maximumtemperatur eines Desorptionszustandes auf die Desorptionsenergie zurückschließen, die bei nicht-aktivierter Adsorption, von der wir in diesem Fall sicher ausgehen dürfen, der Adsorptionsenergie an die jeweilige Oberfläche entspricht. Im einfachsten Fall kann hierzu die Redhead-Näherung [Red62] herangezogen werden, bei der die Desorptionsenergie als unabhängig von der Adsorbat-Oberflächenkonzentration angenommen wird. Auf diese Weise bestimmte Desorptionsenergien betragen für den  $\varepsilon$ -Zustand 47 kJ/mol bis 61 kJ/mol, für den  $\delta$ -Zustand 37 kJ/mol sowie 27 kJ/mol für den  $\gamma$ -Zustand.

Die relativ niedrig liegenden Desorptionstemperaturen des auf der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche adsorbierten Propens legen zunächst nahe, daß dieses Molekül keine besonders festen adsorptiven Bindungen mit der Oberfläche eingeht. Dies wäre auch chemisch nicht anders zu erwarten. Durch Vergleich mit Desorptionsspektren von anderen ähnlich schwach mit Gold wechselwirkenden Molekülen (CO, Xe, Kr, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) läßt sich ableiten, daß die Sättigung des  $\gamma$ -Zustandes üblicherweise mit dem Erreichen der Monolagen-Bedeckung einhergeht.

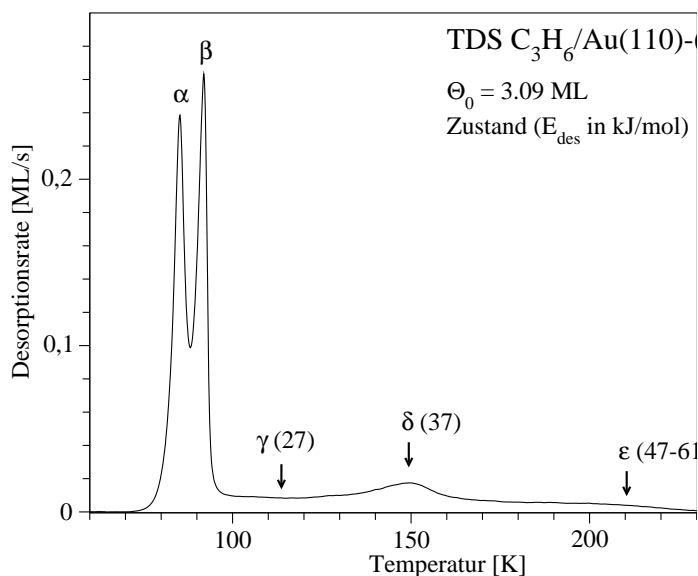


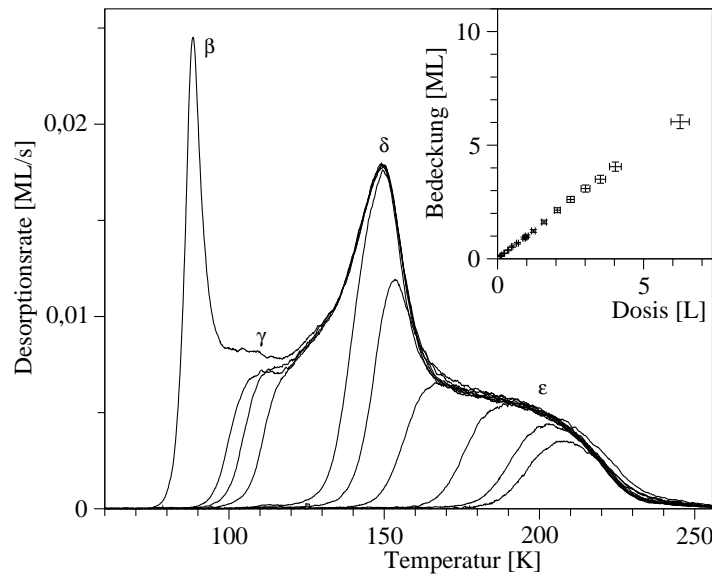
Abbildung 5.2: TD-Übersichtsspektrum C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/Au(110)-(1 × 2).

Dosis 3.1 L (relative Bedeckung 3.09 ML),  $T = 35$  K, Heizrate  $\beta = 1.0$  K/s, Detektion des intensivsten Propen-Fragmentions C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 41$ ), Dosierdruck  $p_D = 1.5 \times 10^{-8}$  mbar. Die Aktivierungsenergie für die Desorption  $E_{\text{des}}$  [kJ/mol] aus der Monolage wurde mittels der Redhead-Formel [Red62] mit dem jeweiligen Frequenzfaktor  $\nu = k_B T_{\text{max}}/h$  bestimmt und ist in Klammern gesetzt über den TD-Zuständen  $\epsilon$ ,  $\delta$  und  $\gamma$  angegeben.

Zur Erklärung wird vermutet, daß die in den  $\epsilon$ - und  $\delta$ -Zuständen gebundenen Adsorbatmoleküle noch etwas dichter zusammenrücken müssen und dann den bekannten  $\gamma$ -"Kompressions"-Zustand bilden, bei dem sämtliche adsorbierten Moleküle gerade noch mit einem Gold-Oberflächenatom in Kontakt stehen können. Demnach kann die Sättigung dieses letztgenannten Zustandes als eine Kalibrierung für die Monolagen-Bedeckung ( $\Theta = 1$  ML) fungieren, der wir uns im folgenden auch bedienen werden.

Als sogenannte Monolagen-Sättigungsdosis wurde die Dosis von 1.00 L bestimmt. Die Abhängigkeit der tatsächlichen Oberflächenbedeckung, ausgedrückt als Bedeckungsgrad  $\Theta = \frac{N_{\text{ad}}}{N_{\text{max}}}$ , von der angebotenen Dosis liefert dann Informationen über die Kinetik der Adsorption (Haftwahrscheinlichkeit  $s(\Theta)$ ). Als relatives Maß für die tatsächlich adsorbierte Stoffmenge dient dabei die jeweilige Fläche unter dem Desorptionsspektrum, die leicht durch Integration bestimmt werden kann. Den linearen Verlauf dieser Abhängigkeit zeigt die Teilgraphik in Abb. 5.3, aus der auf eine konstante, also vom Bedeckungsgrad unabhängige Haftwahrscheinlichkeit geschlossen werden kann, deren absoluter Wert zu  $1.0 \pm 0.2$  bestimmt wurde.

Dieses Verhalten ist bei den tiefen Adsorptionstemperaturen der Probe, bei denen jedes Molekül aus der Gasphase auf der kalten Oberfläche sehr rasch energetisch akkommodiert, auch zu erwarten. Wie aus Abb. 5.3 aber auch hervorgeht,

Abbildung 5.3: TDS-Serie  $C_3H_6/Au(110)-(1 \times 2)$ .

Heizrate  $\beta = 1$  K/s,  $T = 35$  K; Serie kleiner und mittlerer Bedeckungen [ML]: 0.11, 0.15, 0.24, 0.38, 0.55, 0.69, 0.91, 0.95, 1.00, 1.23. Teilgraphik: Propen-Adsorptionskinetik - Auftragung der relativen Bedeckung gegen die Dosis; Haftwahrscheinlichkeit  $s = 1.0$ .

liegt der  $\gamma$ -Zustand oberhalb von 90 K, der Multilagenzustand  $\beta$  unterhalb dieser Temperatur. Wird daher bei einer Proben temperatur von 90 K adsorbiert, kann die Multilagen-Adsorption effektiv verhindert werden. Wir erwarten daher einen deutlichen Rückgang der Haftwahrscheinlichkeit für Propen-Dosen nahe 1.00 L, und genau dies finden wir auch, wie Abb. 5.4 zeigt. Bis zu einer Dosis von 0.91 L beobachtet man eine konstante Haftwahrscheinlichkeit von  $1.0 \pm 0.2$ , die bei höheren Dosierungen schnell auf den Wert Null sinkt.

Die elementare Information von Abb. 5.3 ist jedoch die TD-Spektrenserie für kleine und mittlere Bedeckungen im Submonolagen- bis Monolagenbereich, die im einzelnen die Entwicklung der zuvor diskutierten Desorptionszustände erkennen läßt. Der Hochtemperaturzustand  $\epsilon$  ist bei 0.38 L (0.38 ML) gesättigt, ehe die Population des  $\delta$ -Zustandes beginnt, die nach 0.68 L (0.69 ML) beendet ist. Wie oben erwähnt, ist die Monolage dann mit Füllung des  $\gamma$ -Kompressionszustandes nach einer Dosis von 1.00 L abgeschlossen. Anschließend erfolgt dann Adsorption in der zweiten Lage ( $\beta$ -Zustand), die sich energetisch offenbar noch durchaus von der Adsorption im Multilagenbereich, also der Kondensation zum 3D-Propenfestkörper ( $\alpha$ -Zustand), unterscheidet.

Energetisch auffällig ist der weite Temperaturbereich, in dem das am festesten gebundene Propen im  $\epsilon$ -Zustand desorbiert. Hier können durchaus starke repulsive Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen wirksam sein. Sie basieren vermutlich auf elektrostatischen Effekten, die mit der Adsorption einhergehen und auf die in Kap. 5.4 im Zusammenhang mit Austrittspotentialmessungen

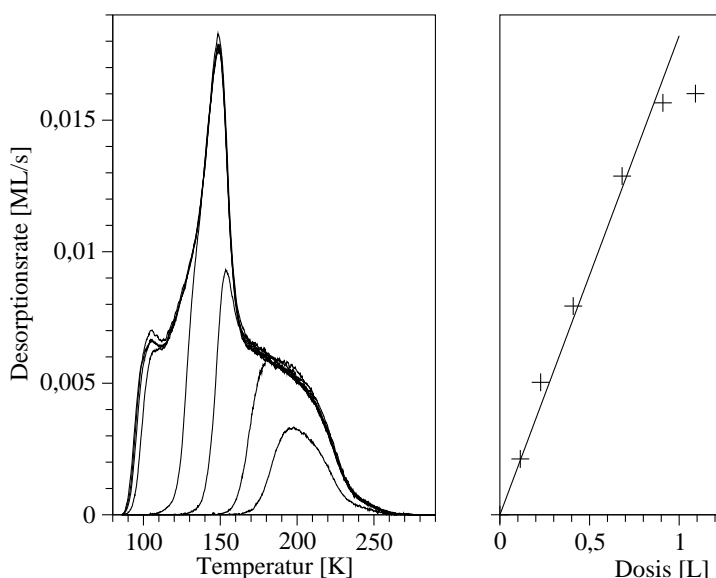


Abbildung 5.4: TDS-Serie  $C_3H_6/Au(110)-(1 \times 2)$  bei 90 K.

Heizrate  $\beta = 1.0$  K/s; links: Serie im Submonolagen- bis Monolagenbereich nach Propen-Adsorption bei 90 K, Bedeckung [ML]: 0.13, 0.32, 0.50, 0.81, 0.99, 1.01, 1.01, 1.01; rechts: Adsorptionskinetik - Auftragung der Bedeckung über der Dosis (Haftwahrscheinlichkeit).

noch näher eingegangen wird. Da diese Effekte schon bei kleinen Bedeckungen auftreten und zu einer Abnahme der Bindungsenergie führen, schließen wir auf ihren langreichweitigen repulsiven Charakter. Ganz ähnliche Erscheinungen wurden übrigens zuvor auch bei der Adsorption von CO- und Ethen-Molekülen auf der Gold(110)-Oberfläche beobachtet [Got03a].

Das Auftreten mehrerer definierter Bindungszustände bei Adsorbatbelegungen innerhalb der Monolage kann grundsätzlich zwei Ursachen haben, die man als a-priori- und als a-posteriori-Heterogenität bezeichnet. Dem ersten Fall begegnet man typischerweise bei Oberflächen mit einer ausgeprägt heterogenen Struktur, die aufgrund ihrer komplizierten Geometrie von vornherein Plätze mit stark unterschiedlicher Koordination für eine Adsorption bereitstellen. Im zweiten Fall ist die Oberfläche zunächst eher homogen mit energetisch und geometrisch eher gleichartigen Adsorptionsplätzen. Erst die Adsorption einzelner Moleküle selbst verändert die elektronische Struktur dieser Oberfläche derart, daß nachfolgend adsorbierende Teilchen entweder im Fall attraktiver Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung günstigere oder im Fall abstoßender Wechselwirkungen ungünstigere Adsorptionsbedingungen vorfinden; man spricht hierbei auch von induzierter Heterogenität.

Bei der Au(110)-Oberfläche, die in einer  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Form vorliegt, bei der in der ersten Lage jede zweite (110)-Atomreihe entfernt ist ("missing-row"-Rekonstruktion [MW79]), führen die (111)-Mikrofacetten an den "Hängen" der durch die Rekonstruktion vergrößerten Gräben zu einer Absenkung der freien Oberflächenenergie mit der Konsequenz einer a-priori-Heterogenität. Das be-

## 5 Propen auf Au(110)-(1 × 2)

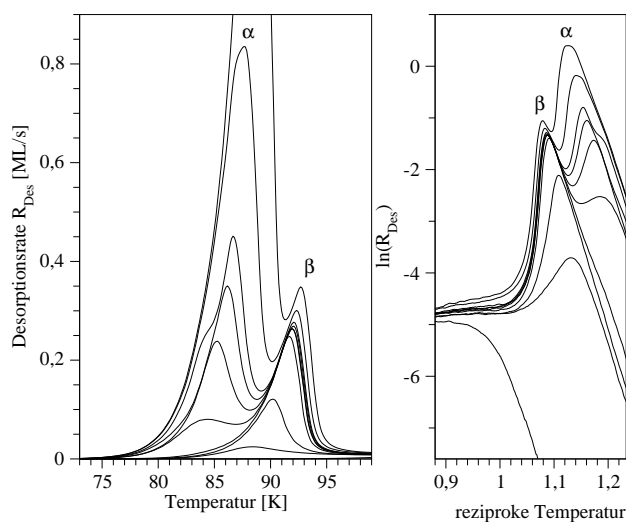


Abbildung 5.5: TDS-Serie  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  bei 35 K.

Heizrata  $\beta = 1.0$  K/s; Serie großer Bedeckungen [ML]: 1.00, 1.23, 1.62, 2.14, 2.61, 3.09, 3.50, 4.04, 6.03, 9.11; rechts: Auftragung der logarithmierten Desorptionsrate über der reziproken Temperatur zur Bestimmung der Desorptionsenergie  $E_{\text{des}} = 24.2$  kJ/mol.

deutet, daß auch noch für größere Moleküle wie Propen mindestens zwei unterschiedlich koordinierte Plätze zur Adsorption zur Verfügung stehen, die jeweils mit unterschiedlicher Adsorptionsenergie behaftet sind. So könnte man annehmen, daß der höherenergetische  $\varepsilon$ -Zustand Moleküle mit erhöhter Koordination beinhaltet, die sich gewissermaßen “am Grunde” der Gräben befinden könnten, während der schwächer gebundene  $\delta$ -Zustand diejenigen Propenmoleküle repräsentiert, die an den seitlichen (111)-Mikrofacetten gebunden sind. Dies ist lediglich eine Vermutung, die zunächst nicht überprüft werden kann, weil die Propen-Adsorptionsphase überwiegend ungeordnet ist und daher keine zusätzlichen LEED-Beugungsintensitäten liefert, die zu einer Strukturanalyse herangezogen werden könnten.

Tatsächlich zeigt sich in Propen-TD-Spektren auf der Au(111)-Oberfläche [DG00], die mit gleicher Heizrate gemessen wurden und daher sehr gut zur Interpretation des  $\delta$ -Zustandes auf der Au(110)-Fläche herangezogen werden können, ein einzelner Zustand im Submonolagenbereich, dessen Desorptionsmaximum von anfänglich 150 K mit wachsender Bedeckung bis zur Sättigung auf 145 K zu kleineren Temperaturen verschiebt. Dieselbe Verschiebung um etwa 5 K zeigen Propen-TD-Spektren auf der Au(110)-Oberfläche bei der Besetzung des  $\delta$ -Zustand neben der gut übereinstimmenden absoluten Lage des Desorptionsmaximum (149 K). Wir schließen daraus, daß  $\delta$ -Propen auf den (111)-Mikrofacetten adsorbiert.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich der TD-Signal-Flächenanteile des gesättigten  $\varepsilon$ - und  $\delta$ -Zustandes, der näherungsweise zu einem Populationsverhältnis von 1:1.5 führt. Natürlich ist dieser Vergleich ungenau, weil  $\varepsilon$ - und

$\delta$ -Zustand stark überlappen. Er kann aber doch als ein erster Anhaltspunkt für die relativen Populationen der jeweiligen Zustände dienen.

Einfacher zu interpretieren sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -TD-Signale, die vom kondensierenden Propen herrühren. Eine TD-Spektrenserie in Abb. 5.5 zeigt die Entwicklung der Multilagen-Zustände nach Dosierungen von bis zu 10.00 L. Daß sich die Multilagensignale überhaupt noch energetisch unterscheiden lassen, liegt sicher an der nicht unerheblichen Korrugation der rekonstruierten Au(110)-Oberfläche, die auch für eine zweite adsorbierte Schicht durchaus noch räumliche Nähe und damit über eine bloße Physisorption hinausgehende Bindungsbeiträge zur Substratoberfläche darbietet. Dies führt vermutlich auch zur Abweichung bezüglich der Ordnung der Desorptionskinetik, die ja für eine bloße "Verdampfung" in die Gasphase den Wert Null haben sollte gemäß einer vollkommenen Unabhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeit von der Oberflächenkonzentration, was sich wiederum in einer einheitlichen Anstiegsflanke der Desorptionsrate mit der Temperatur äußern sollte.

Tatsächlich liegen die Maxima der TD-Kurven von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustand nicht exakt auf einer einzigen exponentiellen Anstiegsflanke, kommen dem aber doch recht nahe, so daß sich zumindest der  $\alpha$ -Zustand mittels einer logarithmischen Auftragung gut zu einer Geraden strecken läßt. Ihrer Steigung entnimmt man die Desorptionsenergie des  $\alpha$ -Zustandes. Der auf diese Weise ermittelte Wert von 24.2 kJ/mol stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Sublimationsenthalpie von Propen von 22.3 kJ/mol<sup>2</sup> gut überein, was die vorgenannten Abschätzungen und Interpretationen unterstützt.

### 5.2.3 Bestimmung der Absolutbedeckung

Die Anwendung der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Methode der Flußeichung zur Bestimmung der absoluten Bedeckung führt im Falle der Propen-TD-Spektren zu folgenden Ergebnissen:

Die Proportionalitätskonstante  $m$  kann nun mit Gl. 3.9 aus Eichmessungen bestimmt werden, bei denen der Fluß  $f_i(p_i)$  gegen die MS-Signalintensität  $I_{\text{QMS}}$  aufgetragen wird. Ihr Wert wurde durch eine Mittelung der Steigungen der beiden zugehörigen Graphen in Abb. 5.6 (links) zu  $(1.83 \pm 0.04) \times 10^{17} \frac{1}{\text{m}^2 \text{s} [I_{\text{QMS}}]}$  bestimmt. Mit der integrierten TD-Intensität der Spektren entsprechend Gl. 3.10 multipliziert, ergibt sich die desorbierende Teilchenzahl  $\sigma_{\text{des}}$ , bzw. die absolute Bedeckung. Diese über der mit der Hertz-Knudsen-Gleichung bestimmten Zahl der adsorbierten Gasteilchen  $N_{\text{ad}}$  aufgetragen, repräsentiert wieder die Haftwahrscheinlichkeit, wie im rechten Teil von Abb. 5.6 gezeigt ist. Allerdings ist die so ermittelte Haftwahrscheinlichkeit von  $3.7 \pm 0.7$  physikalisch nicht sinnvoll, da sie

<sup>2</sup>Die Sublimationsenthalpie wurde durch Summation der Schmelz- und Verdampfungsenthalpie bestimmt ( $\Delta_{\text{Sm}}H = 19.3$  kJ/mol,  $\Delta_{\text{v}}H = 3.0$  kJ/mol) [vV66].

## 5 Propen auf Au(110)-(1 × 2)

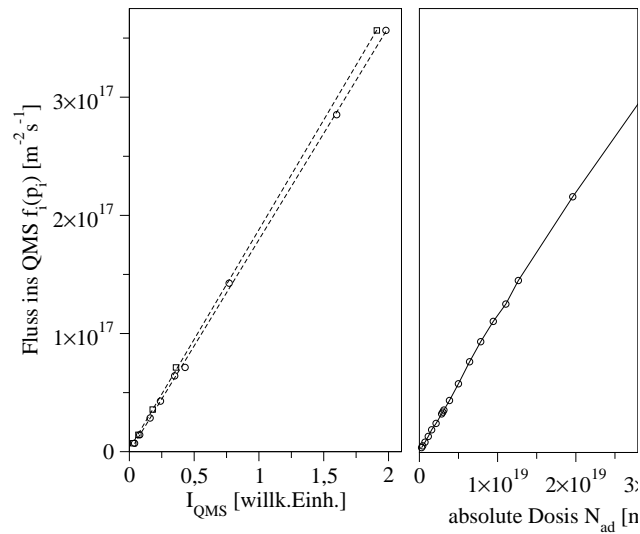


Abbildung 5.6: Flußeichung zur Bestimmung der Absolutbedeckung.

links: Bestimmung der Proportionalitätskonstante  $m = (1.83 \pm 0.04) \times 10^{17} \text{ 1}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot [I_{QMS}])$  entsprechend Gl. 3.9; rechts: Auftragung der nach Gl. 3.10 bestimmten absoluten Bedeckung über der absoluten Dosis.

maximal den Wert eins annehmen kann. Das Verfahren führt hier leider nicht zum Erfolg.

Entscheidend ist wohl, daß der Fluß  $f_i$  ins QMS während der Eichmessung wesentlich größer ist (3.7mal) als oben angenommen und daher nicht mit dem Fluß  $f_{des}$  ins QMS während des TD-Experimentes gleichgesetzt werden kann (vergleiche Abb. 3.1, Seite 26), da die zugehörigen vor der Blende herrschenden Drucke verschieden sind. Gerade die Intensität eines TD-Spektrums ist sensibel vom Abstand der Probe zur Blende am QMS-Eintritt abhängig. Dies wurde mit Hilfe der Adsorption von Xe bei 35 K auf der Au(110)-Oberfläche überprüft: Das Xe-Monolagen-TD-Spektrum (85-115 K) mit einem Intensitätsmaximum bei etwa 105 K und einer Schulter bei etwa 95 K zeigt die 1.5-fache Intensität, wenn der Abstand zwischen Probe und Blende von 0.7 mm auf 0.2 mm verringert wird.

Aus der Dosis jedoch, die zur vollständigen Besetzung des  $\gamma$ -Zustandes führt und damit zum Erreichen der Monolagen-Bedeckung, läßt sich über den Dosierdruck die Flächenstoßrate bestimmen, die mit der Dosierdauer multipliziert die absolute Bedeckung von  $\sigma_{C_3H_6} = (3.1 \pm 0.6) \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ , bzw.  $0.74 \pm 0.16$  Propenmoleküle je Oberflächen-Einheitszelle ( $2.89 \text{ \AA} \times 8.16 \text{ \AA}$ ), ergibt.

### 5.2.4 Diskussion der TDS-Daten

Die Adsorption von Propen auf den reinen und mit Sauerstoff vorbelegten Einkristall-Oberflächen Au(100) und Au(111) wurde von Davis und Goodman [DG00]



mittels Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS), hochauflösender Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) sowie Elektronenbeugung (LEED) untersucht. Nach Adsorption bei 120 K wurden TD-Spektren mit einer Heizrate von 4 K/s aufgenommen, die nun zum Vergleich mit hier durchgeführten Untersuchungen auf der Au(110)-Oberfläche herangezogen werden. Die von den Autoren angegebenen Dosen wurden jedoch nicht mit dem Korrekturfaktor von  $\frac{1}{3.3}$  für die C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Druckmessung mit einem Ionisationsmanometer multipliziert, was zur besseren Vergleichbarkeit nachgeholt wurde.

Für beide Oberflächen wurden als einzige desorbierende Spezies Propen sowie geringe durch Restgasadsorption bedingte Mengen an CO und H<sub>2</sub>O beobachtet. Kontamination durch Kohlenstoff infolge irreversibler dissoziativer Adsorption konnte auch nach mehrfachen Propendosierungen nicht festgestellt werden. Das Molekül fragmentiert auf diesen Oberflächen also ebenfalls nicht.

Für die Au(111)-Oberfläche zeigt eine TD-Spektrenserie nach Propenadsorption bei 120 K die Entwicklung eines zunächst einzelnen schmalen Desorptionszustandes, dessen Intensität mit der Bedeckung steigt. Sein Maximum bei 150 K für kleine Anfangsdosen verschiebt sich bis zur Sättigungsdosis von 1.2 L um etwa 5 K zu niedrigeren Temperaturen. Bei Dosen oberhalb von 0.9 L wird eine Tieftemperaturschulter von geringer Intensität bei etwa 135 K beobachtet. Die Desorption kondensierter Multilagen findet bei etwa 125 K nach einer Dosis von 6.1 L statt. Für die Au(100)-Oberfläche liegt das Desorptionsmaximum des gesättigten Hochtemperaturzustandes bei ansonsten gleichem Desorptionsprofil bei etwas niedrigerer Temperatur von 140 K.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den hier durchgeführten Untersuchungen auf der Au(110)-Oberfläche zeigen Gemeinsamkeiten und auch Unterschiede. Im Monolagenbereich konnten auf der (1 × 2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche drei Bindungszustände unterschieden werden:  $\varepsilon$  ( $184 \text{ K} \leq T_{\text{max}} \leq 235 \text{ K}$ ),  $\delta$  ( $T_{\text{max}} = 149 \text{ K}$ ),  $\gamma$  ( $T_{\text{max}} 110 \text{ K}$ ). Auf den kristallographisch glatteren Oberflächen (100) und (111) wird der  $\varepsilon$ -Zustand mit vergleichsweise hohen Bindungsenergien von anfänglich 61 kJ/mol bis 47 kJ/mol bei Sättigung nicht gefunden. Sein Auftreten ist daher sehr wahrscheinlich auf die größere energetische Heterogenität der (1 × 2)-rekonstruierten (110)-Oberfläche zurückzuführen und zeigt das Vorhandensein von Adsorptionsplätzen, die auf den glatten Oberflächen nicht existieren. Etwa ein Drittel der Moleküle, die die geschlossene Monolage bilden, desorbieren aus diesem Zustand, der wahrscheinlich stärker bindende Wechselwirkungen des Propens mit den hochkoordinierten Goldatomen am Grund der Gräben ermöglicht.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit findet man übereinstimmend auf allen drei Oberflächen den  $\delta$ -Zustand mit einer Desorptionsenergie von  $39 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ . Wahrscheinlich liegen hier Adsorptionsplätze vor, die auf allen drei Oberflächen vorhanden sind. Die Au(111)- und die Au(100)-Oberfläche besitzen (in rekonstruierter Form) eine hexagonale bzw. eine quasi-hexagonale Oberflächenstruktur (vergl.

Kap. 2.1.1), die auch auf den Seitenflächen der Grabenstruktur der (1 × 2)-Rekonstruktion der Au(110)-Fläche zu finden ist. Daher vermuten wir, daß  $\delta$ -Propen die Adsorption auf dreifach-Gold-koordinierten Plätzen auf den (111)-Mikrofacetten repräsentiert.

Auch die von uns als Kompressionszustand kurz vor Abschluß der Monolage interpretierte Schulter  $\gamma$  läßt sich bei der Desorption von den beiden glatten Oberflächen beobachten, ist aber relativ zum  $\delta$ -Zustand von wesentlich geringerer Intensität. Sie liegt für Au(111) und Au(100) bei etwa 135 K, auf der Au(110)-Oberfläche erscheint dieser Zustand bei 110 K. Wahrscheinlich bietet die stärker korrigierte Au(110)-Fläche eine wesentlich größere Zahl an Angriffspunkten für eine Kompression gerade auch in der obersten Goldlage, wohingegen Strukturheterogenitäten auf den glatten Flächen nur an Defektstellen auftreten und räumliche Möglichkeiten zur Kompression eingeschränkt sind.

Ein weiteres Desorptionsmaximum tritt in den TD-Spektren von Davis und Goodman bei Au(111) und Au(100) nach einer Dosis von 6.1 L bei etwa 125 K auf. Ihm wird die Desorption dreidimensionalen festen Propens zugeordnet. Es handelt sich dabei vermutlich jedoch nicht um einen die tatsächlichen Bindungsverhältnisse widerspiegelnden Desorptionszustand, da er am unteren Ende des zugänglichen Temperaturbereichs liegt. Vermutlich wird hier von dem tatsächlichen Zustand nur noch die Hochtemperaturflanke abgebildet; denn von der Au(110)-Oberfläche desorbiert Propen aus der zweiten Lage, hier als  $\beta$ -Zustand bezeichnet, bereits zwischen 88 K und 92 K und damit bei wesentlich niedrigeren Temperaturen. Außerdem ist Multilagensorption aus einem festen Kondensat auf der Oberfläche bei der gewählten Adsorptionstemperatur von 120 K noch nicht zu erwarten ( $T_{\text{Sm}}^{\text{C}_3\text{H}_6} = 88.0 \text{ K}$ ).

Die Desorption kondensierter Multilagen wurde für Au(110) erst mit dem Auftreten des  $\alpha$ -Zustandes bei etwa 84 K beobachtet. Die für diesen Zustand bestimmte Desorptionsenergie stimmt mit der Sublimationsenthalpie von Propen gut überein und unterstützt die getroffene Zuordnung. Die Oberflächenstruktur des Gold-Substrats hat dann erwartungsgemäß auf die Desorption kondensierter Multilagen keinen Einfluß mehr. Daher sollte für alle drei Gold-Oberflächen eine Energie für die Multilagensorption in der Größenordnung der Sublimationsenthalpie gefunden werden.

### 5.2.5 Propenadsorption auf anderen Metalloberflächen

Die Adsorption von Propen wurde mittels Thermodesorptions-Messungen auf verschiedenen einkristallinen Metalloberflächen untersucht, deren Ergebnisse für einige ausgewählte Übergangsmetalle der Gruppen 9, 10 und 11 in Tab. 5.1 zusammengefaßt sind und nachfolgend kurz vorgestellt werden.

Die Thermodesorptions-Spektroskopie als eine destruktive Methode - zur Untersuchung eines Adsorbatsystems allein angewendet - erlaubt jedoch noch keine

Aussagen über zugrundeliegende Adsorptionsmechanismen und -geometrien, kann aber diesbezüglich Annahmen stützen oder widerlegen. Wir betrachten nachfolgend die energetische Seite der Adsorption/Desorption auf den verschiedenen einkristallinen Metalloberflächen, d. h. die Temperaturen, die zur Desorption verschiedener Spezies aus diversen Zuständen führen. Die jeweils gewählten Proben-temperaturen bei der Adsorption (90 K bis 120 K) ergeben sich aus der Lage des Schmelzpunktes bei  $T_{\text{Sm}}^{\text{C}_3\text{H}_6} = 88 \text{ K}$ , wodurch Kondensation auf den Oberflächen weitgehend vermieden werden sollte.

	9	10	11
		Ni	
		Pd	Ag
	Ir	Pt	Au

Abbildung 5.7: Ausschnitt aus dem PSE zum Vergleich des  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Desorptionsverhaltens.

Von den niedrig-indizierten Goldoberflächen (100), (111) und (110) sowie den Silberoberflächen (110) und (111) desorbiert Propen ausschließlich molekular, weder Dehydrierung noch Fragmentierung tritt auf. Die Desorptionsenergien liegen im Bereich zwischen etwa 30 kJ/mol und 50 kJ/mol und weisen auf schwache physisorptive Wechselwirkungen zwischen dem  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Molekül und der jeweiligen Metalloberfläche hin. Lediglich auf der hier untersuchten Au(110)-Fläche treten an-

fänglich bei kleinen Bedeckungen auch höhere Desorptionsenergien von bis zu 61 kJ/mol auf (Chemisorption), so daß hier Adsorptionsplätze mit hohen Bindungsenergien zu vermuten sind, die auf den anderen Flächen nicht ausgeprägt sind. In den Propen-TD-Spektren treten übereinstimmend für die genannten Gold- und Silberoberflächen im Submonolagenbereich Verschiebungen der Desorptionsmaxima mit wachsender Bedeckung zu tieferen Temperaturen auf und weisen damit auf repulsive laterale Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen hin.

Alle anderen Einkristalloberflächen der in Tab. 5.1 aufgeführten Metalle sind in der Lage, C-H-Bindungen mindestens teilweise zu aktivieren. Neben molekularer  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Desorption (typischerweise durch die TD-Intensität  $m/z = 41$  nachgewiesen) wird außerdem hauptsächlich Wasserstoff-Desorption ( $m/z = 2$ ) beobachtet. Bei Platin tritt sogar intermolekular Wasserstoff-Übertragung auf und führt zur Desorption geringer Mengen von Propan, dem Produkt der Hydrierung der CC-Doppelbindung. Durch partiell irreversible Adsorption kommt es auf diesen Oberflächen auch immer zur Abscheidung von Kohlenstoff, der oxidativ durch Sauerstoff-Exposition und Aufheizen der Probe entfernt werden muß.

Für die Metalloberflächen der 10. Gruppe wird festgestellt: Von der Ni(110)-Oberfläche desorbieren bei Monolagen-Sättigungsbedeckung nur etwa 20% der Propen-Moleküle molekular, von der Pd(111)-Fläche etwa 90% und von der Pt(111)-Oberfläche etwa 30%. Außerdem führt die Propen-Adsorption auf diesen Oberflä-

## 5 Propen auf Au(110)-(1 × 2)

Metall	Oberfläche	T <sub>ad</sub> [K]	Desorption	$\beta$ [K/s]	T <sub>max</sub> [K] Desorption	E <sub>des</sub> [kJ/mol]	Lit.
Au	(111)	120	mol.	4	145	39	[DG00]
Au	(100)	120	mol.	4	140	39	[DG00]
Au	(110)-(1x2)	90	mol.	1	110, 149, 235-184	27, 37, 61-47	
Ag	(110)	100	mol.	-	175-150	53 ± 4 - 45 ± 2	[PCM96]
Ag	(111)	100	mol.	2	161, 145, 123	42, 37, 31	[HW02]
Pt	(111)	110	mol.	10	280, 245	51 ± 7	[SS82]
		110	diss.	7-14	296, 436, 524, 637, 712	83 ± 15, 108 ± 12, ≈150, ≈163, ≈180	
Pt	(111)	90	mol.	5	250	-	[ZC00]
			diss.	5	290, 320, 355, 390	-	
Pt	(111)	95	mol.	-	120, 250, 280	-	[CMT+93]
			diss.	-	310, 450, 530	-	
Pd	(111)	80	mol.	-	190, 260	-	[SBT03]
			diss.	-	360, 500	-	
Pd	(111)	130	mol.	2.5	180, 280	79 ± 1	[TAL99]
			diss.	2.5	400 (< 10%)	-	
Ni	(100)	105	mol.	-	155, 225	-	[KBW98]
			diss.	-	330, 380, bis 500	-	
Ir	(111)	90-100	diss.	-	380, 490	-	[SEW84]
			mol.	-	nicht untersucht	-	
Ir	(110)-(1x2)	90-100	mol.	10-15	115	-	[SEW84]
		90-100	diss.	10-15	370, 400, 550	-	

Tabelle 5.1: Propen-Adsorption auf verschiedenen Einkristall-Oberflächen.

Überblick über TDS-Untersuchungen zur Propen-Adsorption auf verschiedenen einkristallinen Metalloberflächen mit Angabe der Adsorptionstemperatur T<sub>ad</sub>, der verwendeten Heizrate  $\beta$ , der Desorptionsmaxima T<sub>des</sub> aus mol.: molekular adsorbierten Zuständen oder diss.: H<sub>2</sub>-Abspaltung und -Desorption sowie der entsprechenden Aktivierungsenergien der Desorption E<sub>des</sub>. (-): keine Angaben.

chen zur Abspaltung von Wasserstoff-Atomen, die rekombinativ als  $\text{H}_2$  aus mehreren Zuständen desorbieren. Interessant ist der Vergleich der jeweiligen Temperaturdifferenzen zwischen dem Tieftemperatur- $\text{H}_2$ -Desorptionsmaxima  $T_{\text{max}}^{\text{H}_2}$  (min) und dem jeweiligen Hochtemperatur- $\text{C}_3\text{H}_6$ -Desorptionsmaximum  $T_{\text{max}}^{\text{C}_3\text{H}_6}$  (max) innerhalb der 10. Gruppe. Für Ni und Pd beträgt diese Differenz etwa 100 K, wobei sich die Flanken der jeweiligen TD-Zustände noch leicht überschneiden. Dagegen ist die Differenz bei Pt mit etwa 30 K sehr klein bei starker Überlappung der Zustände. Außerdem erfolgt auf dieser Oberfläche teilweise auch intermolekulare Hydrierung der Propen-Doppelbindung zu Propan.

Die ebenfalls  $(1 \times 2)$ -rekonstruierte Ir(110)-Oberfläche zeigt im Vergleich zu den bisher behandelten Oberflächen ein abweichendes Verhalten. Hier adsorbiert Propan zunächst vollständig irreversibel bis zur Sättigungsdosis von 2.9 L [SEW84]. Schrittweise Dehydrierung führt zur  $\text{H}_2$ -Desorption im Temperaturbereich zwischen 250 K und 750 K aus mehreren Zuständen. Erst nach Sättigung der dissoziativ gebundenen Zustände erfolgt bei höheren Dosen ( $> 2.9$  L) auch molekulare Adsorption, der entsprechende TD-Zustand mit einem Desorptionsmaximum bei etwa 115 K tritt bei wesentlich tieferen Temperaturen auf und ist deutlich vom ersten  $\text{H}_2$ -TD-Maximum bei 370 K um mehr als 250 K separiert.

## 5.3 UPS

In Abb. 5.8 oben sind die Rohdaten des bei 30 K gemessenen UP-Spektrums der reinen Goldoberfläche gezeigt. Aufgetragen ist die Zählrate der Photoelektronen über ihrer im Spektrometer gemessenen kinetischen Energie. Das gesamte Spektrum ist um den Betrag der Vorspannung an der Probe zu höheren kinetischen Energien verschoben, seine Lage muß korrigiert werden.

Zunächst können im Rohspektrum drei Bereiche unterschieden werden: Bei ca. 30 eV ist die Lage der Fermikante sichtbar. Kleinen Zustandsdichten im Bereich des s-Bandes von Gold (ca. 28 eV bis 30 eV) schließen sich die Strukturen stärker lokalisierter d-Zustände relativ hoher Intensität an (ca. 22 eV bis 28 eV). Noch geringere kinetische Energie, aber hohe Intensität, besitzen die Sekundärelektronen (ca. 14 eV bis 22 eV). Sie sind jedoch nicht repräsentativ für die elektronische Oberflächenstruktur des Goldes, sondern entstehen durch Mehrfachstreuung der Photoelektronen.

Die gesamte Spektrenbreite  $\Delta E = 15.8$  eV entspricht der Differenz aus der eingestrahlten Photonenenergie  $h\nu$  (21.2 eV) und der Austrittsarbeit der Probe ( $\Phi_{\text{Au}(110)} = 5.37$  eV [Hüf03]). Um die gemessenen Zustandsdichten unabhängig vom Meßaufbau darzustellen, wird die Energieskala so festgelegt, daß den Photoelektronen mit maximaler kinetischer Energie an der Fermikante die Bindungsenergie von  $E_{\text{B}} = 0$  eV zugeordnet wird. Das gesamte Spektrum wurde in diesem Beispiel

## 5 Propen auf Au(110)-(1 × 2)

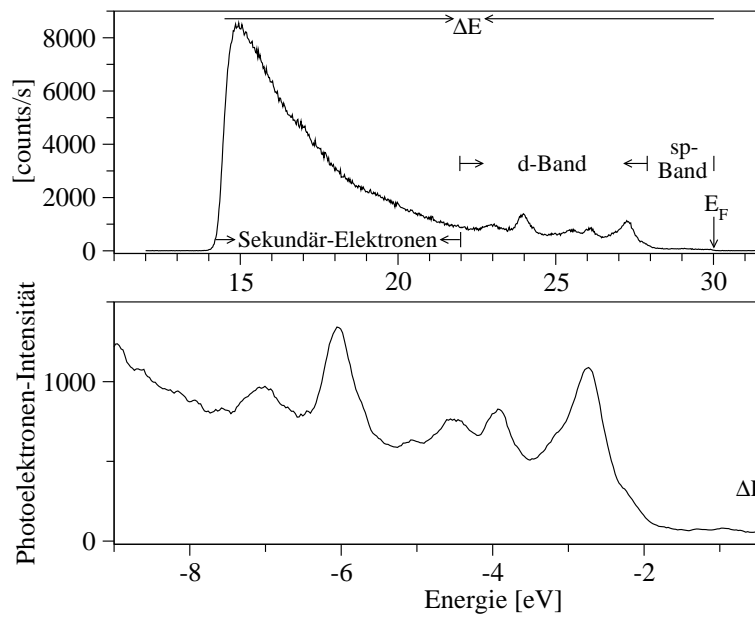


Abbildung 5.8: UPS Au(110)-(1 × 2) Lage der Energie-Achse.

$h\nu = 21.2$  eV,  $T = 30$  K; oben: Rohdaten eines mit Probenvorspannung  $U_{\text{bias}} = -13$  eV gemessenen UP-Spektrums der reinen Oberfläche; unten: 5-Punkt-gemittelter Spektrenausschnitt bis 9 eV unterhalb  $E_F = 0$  eV; Spektrometerauflösung  $\Delta E_F = 0.3$  eV mit  $U_{\text{Passenergie}}^{\text{Analytator}} = 20$  V.

also um den auf halber Höhe der Fermikante abgelesenen Wert auf der Energieachse von 30.0 eV verschoben.

Den Ausschnitt des auf diese Weise bearbeiteten UP-Spektrums bis zu einer Bindungsenergie von  $E_B = -9$  eV der reinen Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche, der die Zustandsdichten im Bereich des d- und s-Bandes repräsentiert, ist im unteren Teil der Abb. 5.8 gezeigt. Er weist die aus der Literatur [HNR76] bekannte Form auf. Aus der Elektronenkonfiguration des Goldes  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$  mit den voll besetzten 5d-Orbitalen ergibt sich die hohe Zustandsdichte im Bereich des d-Bandes zwischen etwa -1.8 eV und -8 eV. Während frühe Übergangsmetalle (d-Metalle) hohe Zustandsdichten nahe der Fermikante aufweisen, beobachtet man beim Gold nahe dem Fermi-niveau nur kleine Zustandsdichten, die vom s-Band (bis -2 eV) herrühren. Aus dem Spektrum der reinen Goldoberfläche wurde außerdem die Auflösung des Elektronenanalysators bei einer Passenergie von 20 eV aus der Breite des Emissionsabfalls an der Fermikante zu 0.15 eV bestimmt.

Abb. 5.9 zeigt eine UP-Spektrenserie für wachsende Propen-Dosen zwischen 0 L und 6.82 L, die bei einer Temperatur von 30 K gemessen wurden. Die geringe Zustandsdichte im Bereich des s-Bandes von der Fermikante bis -1.8 eV bleibt während der Adsorption bis zu einer Dosis von 0.63 L unverändert. Bei größeren Dosen verringert sie sich aufgrund der wachsenden Abschirmung durch das Adsorbat und verschwindet ab 2.05 L vollständig.

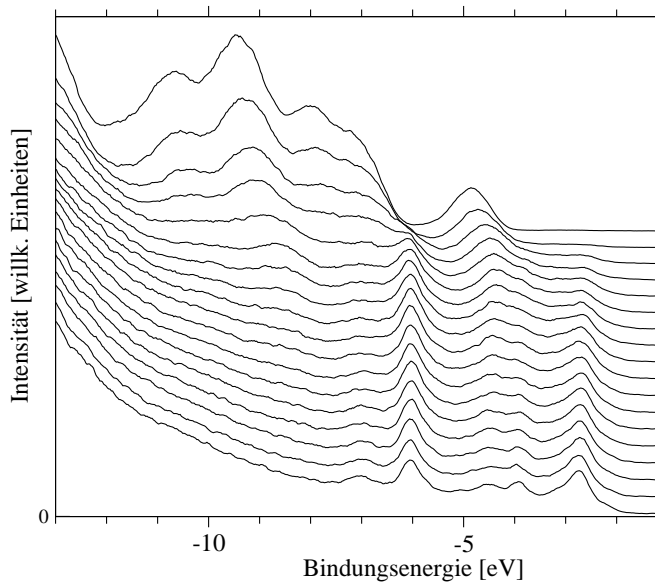


Abbildung 5.9: UPS-Serie  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  bei 30 K.

$h\nu = 21.2$  eV; Dosierungen: 0 L bis 6.82 L mit Dosierdrucken von  $3.0 \times 10^{-9}$  mbar bis  $1.5 \times 10^{-8}$  mbar. Die Monolagen-Sättigungsdosis beträgt 1.00 L, daher entspricht die Dosis [L] der relativen Bedeckung [ML].

Im Spektrum der reinen Oberfläche sind im Bereich des strukturreichen d-Bandes sechs Maxima bei 7.0 eV, 6.0 eV, 5.1 eV, 4.5 eV, 3.9 eV und 2.7 eV unterhalb der Fermi-Energie aufgelöst. Kleine Dosen bis 0.28 L lassen die Zustandsdichtemaxima bei 6.0 eV und 4.5 eV proportional mit der Bedeckung wachsen, während die anderen Strukturen nahezu unbeeinflusst bleiben. Bei höheren Dosen verringern sich die Zustandsdichten stärker im Bereich kleiner Bindungsenergien, während bei höheren Bindungsenergien neue Intensitätsmaxima auftreten. Im Spektrum zur Dosis 3.41 L ist die elektronische Struktur des Goldes durch Abschirmung und Überlagerung mit Molekülorbitalen des Adsorbats bereits vollständig unterdrückt.

Adsorbatinduzierte Änderungen der Zustandsdichten lassen sich aus Differenzspektren, die durch Subtraktion des Spektrums der reinen Oberfläche vom Spektrum der adsorbatbedeckten Oberfläche erhalten werden können, besser erkennen. Eine Auswahl von Differenzspektren für wachsende Bedeckungen ist in Abb. 5.10 dargestellt. Die grau schraffierten Flächen ober- und unterhalb der jeweiligen Nulllinie kennzeichnen die adsorbatinduzierten Zustandsdichteänderungen. Am oberen Bildrand sind die Ionisierungsenergien der Molekülorbitale des Propens in der Gasphase [KKA<sup>+</sup>81], [NRD<sup>+</sup>05] eingezeichnet. Ihre energetische Lage wurde um die Austrittsarbeit des reinen Substrats von  $\Phi_{\text{Au}(110)} = 5.43 \pm 0.15$  eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Die Austrittsarbeit  $\Delta\Phi$  infolge der Adsorption blieb dabei unberücksichtigt, da sie für jedes Spektrum abhängig von der Propendosis verschieden groß ist.

## 5 Propen auf Au(110)-(1 × 2)

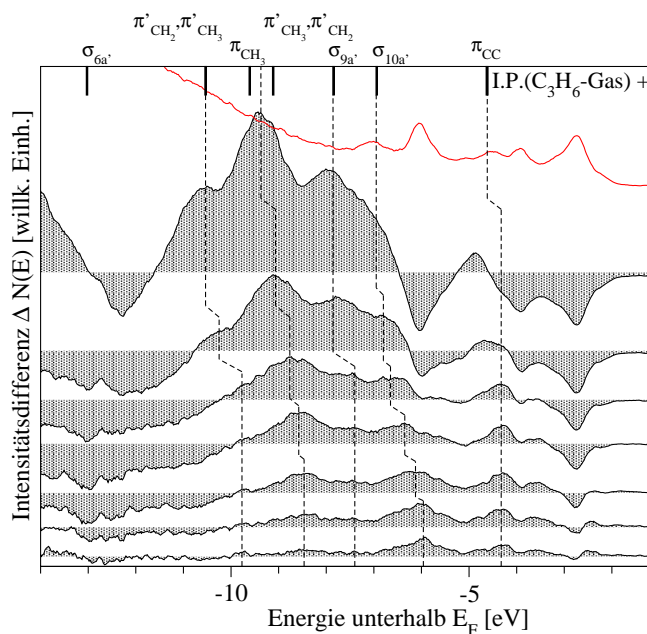


Abbildung 5.10: UP-Differenzspektren  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  bei 30 K.  $h\nu = 21.2$  eV. Auswahl an Differenzspektren aus Abb. 5.9. Die angegebenen Dosismengen [L] entsprechen gleichzeitig der relativen Bedeckung  $\Theta$  [ML]. Die rote Kurve zeigt das UP-Spektrum der reinen Goldoberfläche.

In Tabelle 5.2 sind die Ionisierungsenergien der Propen-Molekülorbitale in der Gas- und Adsorbatphase sowie die Bindungsenergien aus den UP-Spektren für den Submonolagenbereich, die Monolagenbedeckung sowie für kondensierte Multilagen des Propens aufgelistet. Hier wurden die Orbitalenergien der Gasphase um den Betrag  $(\Phi + \Delta\Phi)$  in Abhängigkeit von der Bedeckung korrigiert und so auf das Fermi-Niveau der Probe bezogen.

Ein Vergleich von kondensiertem Propen nach der höchsten gemessenen Dosis von 6.82 L mit gasförmigem Propen zeigt, daß die relativen Orbitalenergien gut übereinstimmen, was für kondensierte Multilagen, die nach dieser Dosis vorliegen, zu erwarten ist. Zu beobachten ist jedoch, daß die Bindungsenergien der gemessenen Zustandsdichtemaxima gegenüber den Gasphasen-Ionisierungsenergien  $(I_{\text{P}}^{\text{gas}} + \Phi_{\text{Au}(110)} + \Delta\Phi_i)$  um etwa 0.8 eV reduziert sind, wie die in Spalte 4 von Tab. 5.2 in Klammern aufgeführten Differenzen zeigen. Solchen einheitlichen Verschiebungen liegen Relaxationseffekte (Polarisation und Abschirmung) zugrunde.

Im Submonolagenbereich bei kleinen Dosen ist eine eindeutige Zuordnung der Molekülorbitale aufgrund der geringen Intensitäten und der apparativ bedingt niedrigen Ausflösung nur schwer und nicht ohne eine gewisse Willkür möglich. Das Zustandsdichtemaximum bei ca. 4.3 eV entsteht wahrscheinlich durch Hybridisierung unter Beteiligung des  $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ -Molekülorbitals. Dieses ist das wichtigste besetzte Orbital für die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat.



Propen-Molekül- orbital	$I_P^{\text{gas}}$ [eV] mit	$I_P^{\text{d}}$ [eV] mit	Bindungsenergie $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Au}(110)$ [eV] ( $\Delta$ )		
	$E_{\text{Vak}} = 0$ nach [KKA <sup>+</sup> 81], [NRD <sup>+</sup> 05]	$E_F = 0$ $\Phi_{\text{Au}(110)} = 5.43 \text{ eV}$ ( $I_P^{\text{gas}} + \Phi_{\text{Au}(110)}$ )	kondensiert	Monolage	Submonolage
			6.82 L	1.14 L	< 0.45 L
			$\Delta\Phi = -0.84 \text{ eV}$	$= -0.78 \text{ eV}$	$= -0.61 \text{ eV}$
$2A'' \pi(\text{CC})$	10.03	4.60	4.88 (-)	4.33 (1.0)	4.33 (0.9)
$10A' \sigma$	12.31	6.88	6.94 (0.8)	6.64 (1.0)	6.13 (1.4)
$9A' \sigma$	13.23	7.80	7.97 (0.7)	7.40 (1.0)	7.40 (1.0)
$8A' \pi'(\text{CH}_3)\pi'(\text{CH}_2)$	14.48	9.31	9.38 (0.8)	8.76 (1.3)	8.46 (1.5)
$1A'' \pi(\text{CH}_3)$	15.00	9.31	9.38 (0.8)	8.76 (1.3)	8.46 (1.5)
$7A' \pi'(\text{CH}_2)\pi'(\text{CH}_3)$	15.90	10.47	10.54 (0.8)	9.78 (1.3)	9.76 (1.3)

Tabelle 5.2: Vergleich der Ionisierungsenergien der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Molekülorbitale in der Gasphase mit experimentell bestimmten Bindungsenergien. Bezeichnung der  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Valenz-Molekülorbitale und ihrer Ionisierungspotentiale in der Gasphase,  $I_P^{\text{gas}}$ , sowie im Adsorbat,  $I_P^{\text{d}} = I_P^{\text{gas}} + \Phi_{\text{Au}(110)}$ , (Spalte 3); Spalte 4: experimentell bestimmte Bindungsenergien aus den UP-Differenzspektren in Abb. 5.10 im Submonolagen-, Monolagen- und Multilagenbereich - () in Klammern: Differenz zwischen der gemessenen Bindungsenergie und der Lage der Gasphasen-Ionisierungspotentiale bezogen auf das Fermi-niveau der Probe ( $I_P^{\text{gas}} + \Phi_{\text{Au}(110)} + \Delta\Phi_i$ ).

Die Propen-induzierten Zustandsdichten zeigen keine Verschiebung ihrer relativen energetischen Lagen bis zu einer Dosis von 0.45 L. Bei dieser Dosis ist der  $\varepsilon$ -TD-Zustand (vergleiche Abb. 5.3 auf Seite 44) bereits vollständig besetzt, für den die bestimmten Desorptionsenergien von bis zu 61 kJ/mol durchaus im Bereich von Chemisorption liegen. Höhere Dosen führen zum Anwachsen der Emissionsintensitäten, jedoch nicht zu signifikanten Verschiebungen der Maxima, deren Lage auch nur schwer zu bestimmen ist. Erst oberhalb der Monolagenbedeckung treten einheitliche Verschiebungen der Orbitallagen zu kleineren Bindungsenergien auf, die auf zunehmende Relaxationseffekte zurückzuführen sind.

Da in den UP-Spektren keine nennenswerten zusätzlichen Emissionsintensitäten beobachtet werden, kann daraus geschlossen werden, daß Propen molekular adsorbiert, wie dies auch aus den TD-Spektren bereits hervorgegangen ist. Die Wechselwirkung zwischen Propen und der  $\text{Au}(110)$ - $(1 \times 2)$ -Oberfläche ruft insgesamt keine beobachtbare Beeinflussung der Molekülkonfiguration hervor.

Auf der  $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche adsorbiert und desorbiert Propen ebenfalls molekular und mit paralleler Ausrichtung der die drei Kohlenstoffatome enthaltenden Molekülebene zur Oberfläche. Dies konnte Huang [HW02] mittels Schwingungsspektroskopie (RAIRS: Reflection-Adsorption Infra-Red Spectroscopy) zeigen. Für schwach auf Metalloberflächen chemisorbierte Moleküle sollten diejenigen infrarotaktiven Schwingungsmoden des Gasmoleküls von höchster Intensität sein, die in adsorbiertem Zustand ein senkrecht zur Oberfläche orientiertes Übergangsdipolmoment hervorrufen. Bei der Propenadsorption bei 100 K konnten im Submonolagenbereich  $\text{HC} = \text{CH-trans}$ -Kippschwingungen bei Wellenzahlen von 998

$\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden, dagegen nicht die symmetrische C = C-Schwingung, woraus auf eine adsorptive Bindung des Moleküle unter Beteiligung des  $\pi$ -Orbitals in paralleler Ausrichtung der Molekülebene zum Substrat geschlossen wurde.

Bei tiefen Temperaturen adsorbiert Propen auch auf der Pt(111)-Oberfläche molekular [ZC00], wird aber thermisch aktiviert in eine di- $\sigma$ -gebundene Form umgewandelt, bei der  $\pi$ -Bindungsbruch erfolgt und Propen zweifach koordiniert über die Kohlenstoffatome C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> (vergl. Abb. 2.3, Seite 18) adsorbiert. Oberhalb von 270 K tritt nach Dehydrierung eine Propylidin-Spezies ( $\text{Pt}_3\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) auf, die auch direkt durch Adsorption bei dieser Temperatur gefunden wird. Platin zeigt also gegenüber dem Gold ein wesentlich unterschiedliches Verhalten bezüglich der Propen-Adsorption, wie man es ja für ein aktives Übergangsmetall auch erwarten würde.

## 5.4 Propen-induzierte Austrittsarbeitsänderungen $\Delta\Phi$

Wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, kann die Austrittsarbeit aus der Breite eines UP-Spektrums bestimmt werden. Dazu wurde der lineare Verlauf der Anstiegsflanke im Bereich der Sekundärelektronen extrapoliert und auf der Abszisse die entsprechende Energie abgelesen. Die Austrittsarbeit ergibt sich dann aus der Differenz zwischen eingestrahelter Lichtenergie und abgelesener Energie. Sie wurde für die reine (1 × 2)-rekonstruierte Gold(110)-Oberfläche zu  $5.43 \pm 0.15$  eV (5.37 eV [Hüf03]) bestimmt.

Infolge der Adsorption von Propen wird eine Erniedrigung der Austrittsarbeit der Au(110) – (1 × 2)-Oberfläche beobachtet, die auf den Aufbau einer Dipolschicht aus Adsorbatmolekülen zurückzuführen ist. Die Austrittsarbeitsänderung verläuft monoton fallend mit wachsender Propen-Bedeckung, wie die Auftragung in Abb. 5.11 zeigt. Die Besetzung des Hochtemperatur-TD-Zustands  $\varepsilon$  (bis  $\Theta < 0.4$  ML) führt zu einer starken linearen Abnahme der Austrittsarbeit um etwa 0.6 eV mit wachsender Anzahl adsorbierter Moleküle.

Für diesen Bereich läßt sich das Anfangsdipolmoment des Adsorbatkomplexes  $\mu_0$  nach Gl. 3.25 bestimmen. Mit Hilfe der in Kap. 5.2 abgeschätzten Absolutbedeckung ergibt sich  $|\mu_0| = 1.56 \pm 0.30$  D. Das Dipolmoment von Propen in der Gasphase beträgt dagegen 0.35 D [DL70] (0.37 D [Lid05]). Das hohe Anfangsdipolmoment steht in Übereinstimmung mit dem Auftreten repulsiver Wechselwirkungen zwischen den durch die Adsorption polarisierten C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Molekülen, die in den TD-Spektren bei zunehmender Besetzung des  $\varepsilon$ -Zustandes bereits aus der Verschiebung des Desorptionsmaximums zu tieferen Temperaturen geschlossen wurde.

Ein Abflachen der  $\Delta\Phi$ -Kurve tritt bei wachsenden Bedeckungen mit beginnender Besetzung des  $\delta$ -Zustands auf, die Austrittsarbeit verringert sich jedoch weiter

## 5.4 Propen-induzierte Austrittsänderungen $\Delta\Phi$

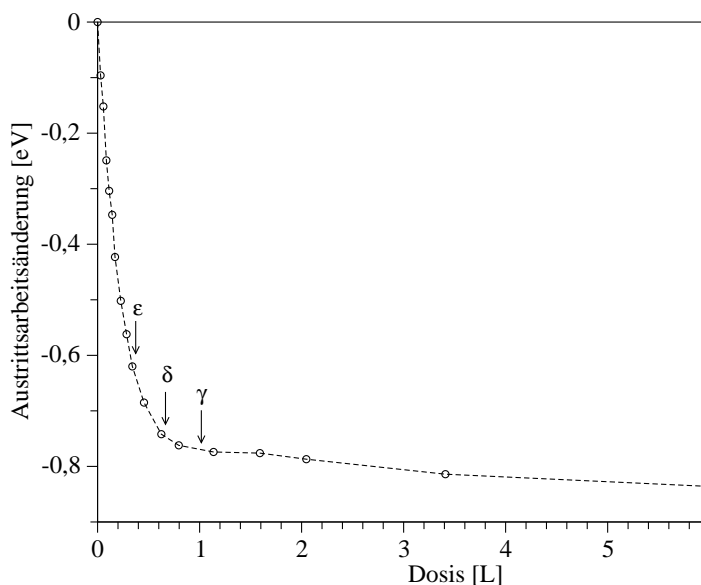


Abbildung 5.11:  $\Delta\Phi$   $\text{C}_3\text{H}_6/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  bei 30 K.

Änderung der Austrittsarbeit durch die Adsorption von Propen; Die Pfeile markieren die Sättigungsdosis der Monolagen-Desorptionszustände ( $\epsilon - \gamma$ ), (vergl. Abschnitt 5.2).

stetig. Sie erreicht einen Wert von -0.78 eV nach Abschluß der Monolage mit der Besetzung des  $\gamma$ -Zustandes bei einer Dosis von 1.0 L. Wir schließen daraus, daß  $\delta$ - und  $\gamma$ -Propen physisorbiert vorliegen, wie die entsprechenden Desorptionenergien von etwa 37 kJ/mol bzw. 27 kJ/mol bereits gezeigt haben. Bis zur einer Bedeckung von etwa 2.0 ML bleibt die Austrittsarbeit konstant und erniedrigt sich für größere Bedeckungen nur noch vernachlässigbar wenig.

Durch dissoziative Propen-Adsorption bis zur Sättigung auf der Pt(100)-Oberfläche bei etwa 290 K erniedrigt sich die Austrittsarbeit um ca. 1.1 eV [CGLM75] und damit wesentlich stärker. Grund dafür ist wahrscheinlich die abweichende Adsorptionsgeometrie, denn auf Platin-Oberflächen wird Propen thermisch aktiviert dehydriert und wesentlich fester gebunden.

## 6 Sauerstoff auf Au(110)-(1 × 2)

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche behandelt. Dazu werden zunächst die in der Literatur bereits vorhandenen Untersuchungen bezüglich der molekularen Sauerstoff-Adsorption bei tiefen Temperaturen auf dieser Einkristallfläche studiert und z. T. experimentell überprüft. Dies war auch deshalb nötig, um eine möglichst zuverlässige und effiziente Bildung aktiver Sauerstoffatome zu erreichen. So ermöglichte die Abwandlung einer in der Literatur beschriebenen Methode [GSSC02], bei der kondensierte O<sub>2</sub>-Multilagen mit Elektronen bestrahlt werden, eine deutlich besser definierte Einstellung der atomaren Sauerstoff-Bedeckungsgrade. Die Reaktivität dieser atomar chemisorbierten Sauerstoffspezies bezüglich der Partialoxidation von Propen auf der Gold(110)-Oberfläche wird dann im nächsten Kapitel 7 untersucht.

**Sauerstoff auf Metalloberflächen** Auf Metalloberflächen adsorbierter Sauerstoff tritt in verschiedenen chemischen Zuständen auf. Abhängig von den Reaktionsbedingungen wie Bedeckungsgrad, Temperatur, Druck, Zeit und natürlich der Natur der Metalloberfläche kann Sauerstoff kondensiert und molekular adsorbiert werden, dissoziativ atomar gebunden sein oder sogar ins Metallgitter eingebaut vorliegen. Um zwischen diesen Zuständen zu unterscheiden, stehen mehrere oberflächensensitive Untersuchungsmethoden zur Verfügung.

Die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) kann beispielsweise Aufschluß über die an der Wechselwirkung beteiligten Sauerstoff-Orbitale (O-1s, O-2p) geben und, durch weitere Methoden ergänzt, eine Unterscheidung verschiedener Bindungstypen ermöglichen. Mit Hilfe der Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) lassen sich weitere wichtige Schlußfolgerungen ziehen, etwa durch eine Analyse der Lage, Form und Kinetik der Desorptionszustände. So deuten bei tiefen Temperaturen auftretende O<sub>2</sub>-TD-Zustände, die nach erster Ordnung desorbieren und nach <sup>16</sup>O<sub>2</sub>-<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Exposition keinen Isotopenaustausch zeigen, sowie das Auftreten charakteristischer Frequenzbanden in der Schwingungsspektroskopie auf molekular adsorbierten Sauerstoff hin. Andererseits gibt sich auf der Oberfläche atomar chemisorbierter Sauerstoff häufig durch eine aktivierte Adsorption, durch Desorption bei hohen Temperaturen (hohe Chemisorptionsenergie) und nach einer Kinetik zweiter Ordnung (Rekombination der O-Atome) sowie durch Isotopenaustausch zu erkennen. Sauerstoff-Spezies, die weit genug in das Volumen des Metalls eindringen, stehen für Reaktionen an der Oberfläche gewöhnlich nicht mehr zur

Verfügung (was jedoch nicht grundsätzlich gilt) und können so beispielsweise von auf der Oberfläche chemisorbierten Spezies unterschieden werden.

Auf reinen Gold-Einkristalloberflächen unter UHV-Bedingungen wurde bisher weder molekulare Chemisorption noch thermisch angeregte dissoziative Adsorption von Sauerstoff beobachtet. Allerdings gelang es, bei Temperaturen unterhalb von 60 K Sauerstoff auf der (110)-Oberfläche molekular zu physisorbieren: Gottfried untersuchte erstmalig die O<sub>2</sub>-Physisorption auf einer reinen Metalloberfläche, ohne daß parallel Dissoziation und Chemisorption auftraten, indem er die Au(110)-Oberfläche bei T = 28 K reinem Sauerstoff aussetzte [GSSC02]. Bekannt ist, daß Probenverunreinigungen (Ca, Si, Mg, C, Cl) die dissoziative O<sub>2</sub>-Adsorption auf Gold katalysieren können [PCD<sup>+</sup>84a], [KR97]. Zur atomaren Adsorption muß molekular angebotener Sauerstoff in jedem Fall aktiviert werden, was durch Elektronenbeschuß [GSSC02] oder Bestrahlung mit UV-Licht erreicht werden kann. Auch direktes Dosieren von Sauerstoffatomen ist möglich, wenn diese vor der Adsorption durch thermische Dissoziation an einer Glühkathode hergestellt wurden [COM84], [SMC86]. Weitere Methoden zur Erzeugung atomar gebundener Spezies sind der Beschuß von Goldoberflächen mit Sauerstoffionen [PCD<sup>+</sup>84b], [GES03] sowie die Adsorption und nachfolgende Dissoziation von Ozon [HPK90], [KR97], [Kin95], [SPK98]. Sogar die Koadsorption von NO<sub>2</sub> auf H<sub>2</sub>O-vorbelegter Oberfläche führt zur Bildung von Sauerstoffatomen [WVBK98], ebenso wie die Chemisorption durch Elektronenbeschuß kondensierter NO<sub>2</sub>-Multilag, über die kürzlich berichtet wurde [DMGF05].

## 6.1 Sauerstoff-Physisorption

### 6.1.1 LEED

LEED-Bilder der reinen sowie der mit molekularem Sauerstoff<sup>1</sup> bedeckten Gold-Oberfläche wurden bei einer Propentemperatur von 40 K und mit einer Primärelektronenenergie von 128 eV aufgenommen. Im linken Teil der Abb. 6.1 ist das bereits aus Abschnitt 5.1 (auf Seite 41) bekannte Beugungsbild der reinen (1 × 2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche gezeigt. Die Adsorption von Sauerstoff bei 40 K führt allerdings weder bei einer Bedeckung von 1.00 ML (mittleres Bild) noch bei einer Bedeckung von 2.00 ML (rechtes Bild) zu einer geordneten Überstruktur. Auch die (1 × 2)-Rekonstruktion der Oberfläche wird nicht aufgehoben. Mit wachsender Bedeckung beobachtet man in den Beugungsbildern lediglich die Abnahme der Reflexschärfe, verbunden mit einer leichten Reflexvergrößerung, sowie eine deutliche Erhöhung der diffusen Hintergrundintensität. Die Fernordnung der Goldatome in der Oberfläche bleibt dabei jedoch aufgrund der schwachen

<sup>1</sup>Sauerstoffgas 4.8 der Reinheit > 99.998%, Messer Griesheim

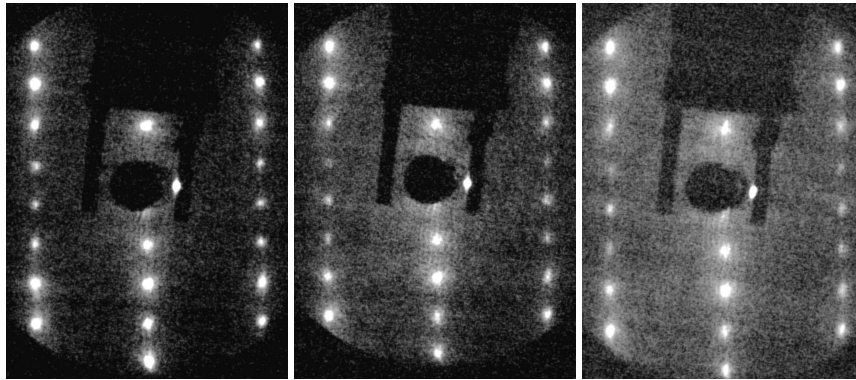


Abbildung 6.1: LEED-Bilder  $\text{O}_2/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  bei 40 K. Elektronenenergie 128 eV ( $I_{\text{beam}} = 1.4$  mA); Beugungsbilder der reinen Oberfläche (links) und nach  $\text{O}_2$ -Adsorption bei 40 K mit der Bedeckung [ML]: 1.00 (Mitte), 2.00 (rechts).

physisorptiven Bindung zwischen molekularem Sauerstoff und dem Substrat sicher erhalten; die Reflexveränderungen sind daher ausschließlich auf die Bildung einer ungeordneten Schicht aus physisorbierten  $\text{O}_2$ -Molekülen zurückzuführen.

### 6.1.2 TDS

Mit Blick auf die weiter unten behandelte Aktivierung von Sauerstoff wurde zunächst versucht, die Ergebnisse zu reproduzieren, die M. Gottfried bei seinen Thermodesorptions-Untersuchungen zur Sauerstoff-Physisorption auf der  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche erhalten hatte [Got03a]. Nachfolgend werden diese Resultate kurz zusammengefasst und mit den eigenen TD-Spektren verglichen.

Nach Adsorption von Sauerstoff bei 28 K findet Gottfried mit wachsender Dosis drei Desorptionszustände erster Ordnung  $\alpha_3$  (51 K),  $\alpha_2$  (45 K),  $\alpha_1$  (37 K) sowie einen Zustand nullter Ordnung  $\mu$  ( $< 34$  K). Die Monolage ist nach einer Dosis von  $2.6 \pm 0.5$  L gefüllt, was eine Haftwahrscheinlichkeit von  $s = 0.5$  impliziert. Diese Monolagensättigung entspricht gerade der vollständigen Besetzung der  $\alpha_3$ - und  $\alpha_2$ -TD-Zustände.

Die Monolage wurde dabei als die maximale Anzahl von Molekülen mit direktem Kontakt zur Oberfläche definiert und zu  $(5.1 \pm 1.0) \times 10^{18}$  Molekülen pro  $\text{m}^2$  bestimmt. Bei der Oberflächeneinheit zelle der  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten Au(110)-Oberfläche, die vier zugängliche Goldatome in den ersten drei Atomlagen enthält, entspricht das einer Bedeckung von  $0.30 \pm 0.06$   $\text{O}_2$ -Molekülen je Goldatom. Der Zustand  $\alpha_1$  ist von den Monolagen-Zuständen ( $\alpha_3$ ,  $\alpha_2$ ) deutlich separiert und spiegelt die Desorption aus der zweiten physisorbierten Sauerstofflage wider. Bei Bedeckungen oberhalb von 2 ML wird die Desorption kondensierter Multilagen ( $\mu$ ) nach nullter Ordnung beobachtet. Insgesamt findet Gottfried auch nach sehr

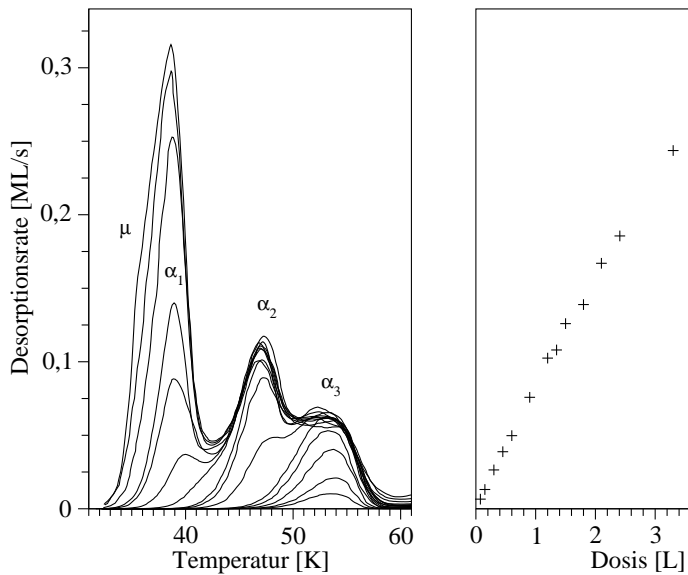


Abbildung 6.2: TDS-Serie  $\text{O}_2/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  bei 32 K.

Heizrate  $\beta = 2.17$  K/s, Detektion des Moleküliions  $\text{O}_2^+$  ( $m/z = 32$ ); links: TD-Spektrenserie zur Sauerstoff-Physisorption; Bedeckungen der Desorptionszustände: ( $\alpha_3$ ) 0.05 – 0.40 ML, ( $\alpha_2$ ) 0.60 – 1.00 ML, ( $\alpha_1$ ) 1.10 – 1.93 ML; ML-Sättigungsdosis:  $1.65 \pm 0.30$  L; rechts: Adsorptionskinetik - Auftragung der relativen Bedeckung gegen die Dosis; die Haftwahrscheinlichkeit  $s$  verläuft bis zu einer Dosis von 2.0 L (1.3 ML) linear.

großen Dosen nur Desorptionsintensitäten zwischen etwa 30 K und 60 K. Selbst bei Adsorptionstemperaturen von bis zu 700 K treten keine weiteren Sauerstoff-Desorptionszustände auf. Dies schließt die Möglichkeit einer spontanen Umwandlung von physisorbiertem in chemisorbierten Sauerstoff oder gar in chemisorbierte Sauerstoffatome aus.

Eine eigene TD-Spektrenserie nach Adsorption von Sauerstoff bei 32 K und bei einem Dosierdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar ist in der linken Graphik von Abb. 6.2 gezeigt. In guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gottfried [Got03a], der ebenfalls nur molekulare Desorption beobachtete, werden die Desorptionszustände  $\alpha_3$  (53 K),  $\alpha_2$  (47 K) und  $\alpha_1$  (39 K) gefunden. Der Zustand  $\mu$ , dem die Desorption kondensierter Multilagen entspricht, kann hier allerdings nur in Form einer Schulter bei etwa 35 K beobachtet werden. Die Dosis zur Sättigung der Monolage ( $\alpha_3$  und  $\alpha_2$ ) betrug lediglich  $1.65 \pm 0.30$  L (vergleiche Abb. 6.2, rechts) und ist daher kleiner als die von Gottfried gefundene Sättigungsdosis von  $2.6 \pm 0.5$  L.

Die Abweichung der Sättigungsdosis kann verschiedene Ursachen haben: Zum einen ist die Druckmessung eines Ionisationsmanometers prinzipiell mit Fehlern von bis zu 20% behaftet. Ferner rechnete Gottfried mit einer niedrigeren Ionisierungswahrscheinlichkeit von 0.8 statt 1.0 wie im vorliegenden Fall. Da zur korrekten Bestimmung des Partialdrucks der am Manometer abgelesene Druck durch

die Ionisierungswahrscheinlichkeit dividiert wird, erhält man für einen Korrekturfaktor  $f_{\text{kor}} < 1$  einen höheren Partialdruck und folglich für die Dosis, dem Produkt aus Dosierdruck und -zeit, einen größeren Wert.

Der Unterschied bezüglich der gefundenen Monolagen-Sättigungsdosis überträgt sich natürlich auch auf die Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit. In Abb. 6.3 ist der anfänglich lineare Zusammenhang zwischen Dosis und Bedeckung gezeigt. Dazu wurde die von Gottfried bestimmte absolute Monolagenbedeckung von  $(5.1 \pm 1.0) \times 10^{18}$  Molekülen pro  $\text{m}^2$  für die integrierte TD-Intensität des gemessenen ML-Spektrums zugrundegelegt. In Bezug zur ML wurden die Absolutbedeckungen aller Spektren bestimmt und über den zugehörigen absoluten Dosen [L], die mit Hilfe der Flächenstoßrate  $\Phi$  [Chr91] in einen Teilchenfluß umgerechnet werden können gemäß

$$\Phi = \frac{dN}{Adt} = \frac{p \cdot N_A}{\sqrt{2\pi MRT}} \left[ \frac{\text{Tlch.}}{\text{m}^2\text{s}} \right]$$

$$1\text{L} \rightarrow \frac{N}{A} = 2.634 \times 10^{20} \times \frac{1.333 \times 10^{-4}}{\sqrt{MT}} \left[ \frac{\text{Tlch.}}{\text{m}^2} \right],$$

aufgetragen. In die Gleichung wurden für die Massenzahl  $M = 32$  g/mol und die Temperatur des Gases  $T = 300$  K eingesetzt.

Für zwei TD-Spektrenserien, die bei Proben Temperaturen von 32 K und 38 K aufgenommen wurden, ergibt sich jeweils aus der Steigung der Graphen eine Anfangswahrscheinlichkeit von  $s_0 = 0.88$ . Dies gilt aber, wie die eingezeichnete Regressionsgerade verdeutlicht, bei einer Adsorptionstemperatur von 32 K (gefüllte Kreise) nur bis zu einer Bedeckung von etwa  $0.66 \times 10^{19}$  je  $\text{m}^2$  (1.3 ML), bei 38 K (gefüllte Dreiecke) nur bis zu  $0.56 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$  (1.1 ML). Die Haftwahrscheinlichkeit ist also in dem Sinne temperaturabhängig, daß sie bei höheren Adsorptionstemperaturen früher, d.h. bereits nach kleineren Sauerstoff-Expositionen, ihren konstanten Anfangswert verläßt, der durch die lineare Anfangssteigung in Abb. 6.3 gekennzeichnet ist. So kann erklärt werden, daß Gottfried für die  $\text{O}_2$ -Adsorption bei einer niedrigeren Proben Temperatur von 28 K zwischen Dosis und Bedeckung noch im *gesamten* untersuchten Dosisbereich bis 6.8 L (2.60 ML) einen linearen Zusammenhang gefunden hat.

Die Desorptionsenergien für molekular physisorbierten Sauerstoff, die nach der Redhead-Formel (Gl. 3.7, auf Seite 25) [Red62] mit den entsprechenden Frequenzfaktoren  $\nu = kT_{\text{max}}/h$  bestimmt wurden, liegen für die Monolagenzustände bei  $E_{\text{des}}^{\alpha_3} = 12 \pm 1$  kJ/mol und  $E_{\text{des}}^{\alpha_2} = 10 \pm 1$  kJ/mol jeweils mit  $\nu = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Für die Desorption aus der zweiten Lage ergibt sich so eine kaum geringere Energie von  $E_{\text{des}}^{\alpha_1} = 9 \pm 1$  kJ/mol mit  $\nu = 8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .



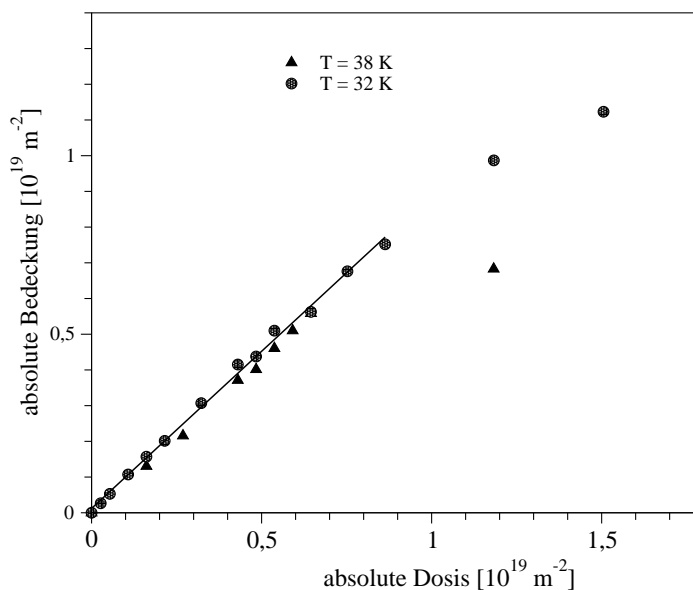


Abbildung 6.3: Adsorptionskinetik  $\text{O}_2/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  bei 32 K und 38 K. Auftragung der absoluten Bedeckung über der absoluten Dosis zur Bestimmung der Anfangshaftwahrscheinlichkeit,  $s_0 = 0.88$ , aus der jeweiligen Steigung der Graphen.

Aus den steilen Anstiegsflanken der TD-Spektren in Abb. 6.2 erkennt man bereits, daß die Multilagen-Desorption am unteren Ende des apparativ zugänglichen Temperaturbereichs liegt. Es ist daher bei großen Sauerstoffexpositionen, die zur Adsorption physisorbierter Multilagen nötig sind, nach Abschalten des Dosierdrucks mit einsetzender Desorption zu rechnen, was für einige weiter unten beschriebene Experimente Schwierigkeiten verursacht. In diesen werden nämlich durch Elektronenbestrahlung physisorbierter  $\text{O}_2$ -Multilagen chemisorbierte Sauerstoffatome gebildet (deren Wechselwirkung mit nachadsorbiertem Propen in Kap. 7 studiert wird). Da aber, wie Gottfried in systematischen Untersuchungen durch Variation der Parameter zeigen konnte, die Menge der erzeugten O-Atome unter anderem empfindlich von der  $\text{O}_2$ -Vorbelegung abhängt, kann die schon bei etwa 30 K einsetzende unkontrollierte Desorption physisorbierter  $\text{O}_2$ -Moleküle Fehler verursachen und dadurch die Reproduzierbarkeit der Resultate stören. Es ist daher besonders wichtig, daß die hier eingesetzte Helium-Kaltkopf-Kühlung zuverlässig funktioniert, d. h. eine möglichst niedrige konstante Anfangsadsorptionstemperatur liefert.

## 6.2 Sauerstoff-Chemisorption

Sauerstoff adsorbiert also auf reinen Goldoberflächen bei Temperaturen unterhalb von etwa 60 K nur in molekularer Form mit den im Abschnitt 6.1.2 auf Seite 64 genannten Bindungsenergien. Während auf anderen Übergangsmetallen

die molekulare Adsorption oft mit molekularer *Chemisorption* oder gar spontaner Umwandlung mindestens eines Teils der Adsorbatmoleküle in chemisorbierte Sauerstoffatome einhergeht, wird dieses Verhalten auf Goldoberflächen nicht beobachtet. Die Dissoziation kann aber, wie einleitend zu diesem Kapitel beschrieben wurde, durch verschiedene Methoden dennoch erreicht werden. Im folgenden wenden wir uns der Methode des Elektronenbeschusses physisorbierter O<sub>2</sub>-Multilagen bei tiefen Temperaturen zu und beschreiben anschließend eine abgeänderte Sauerstoff-Präparationsmethode, deren Gemeinsamkeiten und Unterschiede mittels Thermodesorptions-Spektroskopie charakterisiert wurden.

**O<sub>2</sub>-Aktivierung durch Elektronenbeschuß.** Gottfried hat in seiner Dissertation [Got03a] gezeigt, daß auf Gold physisorbierte O<sub>2</sub>-Moleküle durch Elektronen mit 100 eV bis 500 eV Energie teilweise in chemisorbierte Sauerstoffatome umgewandelt werden können. Die dazu bei einer Temperatur von 28 K auf Au(110)-(1 × 2) physisorbierten O<sub>2</sub>-Moleküle wurden durch senkrechte Bestrahlung mit Elektronen aktiviert und anschließend mittels Thermodesorptions-Spektroskopie (TDS) nachgewiesen. Die Aktivierungsparameter, nämlich 1.) die Beschußdauer, 2.) die anfängliche Sauerstoffbedeckung und 3.) die verwendete Elektronenenergie wurden systematisch variiert. Gottfried machte drei wesentliche Beobachtungen:

Erstens: Die Menge der chemisorbierten Sauerstoffatome steigt proportional zur Dauer des Elektronenbeschusses, die zwischen 0.5 min und 10 min lag, an und die verbliebene physisorbierte Sauerstoffmenge sinkt antiproportional, wenn die Sauerstoff-Anfangsbedeckung von 2.2 O<sub>2</sub>-ML vorgegeben und eine konstante Elektronenenergie von 500 eV gewählt wird. Unter den gegebenen Bedingungen wurde gefunden, daß etwa 50% der zuvor physisorbierten Sauerstoffmoleküle nach einer Beschußdauer von 5 min elektronenstimuliert desorbiert war, während der verbleibende Rest fast vollständig in atomare Spezies überführt werden konnte ( $\approx 40\%$ ). Lediglich 10% der ursprünglich physisorbierten O<sub>2</sub>-Moleküle verlassen die Goldoberfläche unbeeinflusst von der Elektronenbestrahlung, weisen aber eine um etwa 4 kJ/mol erhöhte Desorptionsenergie gegenüber der O<sub>2</sub>-Physisorption auf der reinen Goldoberfläche auf. Andere Sauerstoff-Spezies wurden nicht gefunden.

Zweitens: Bei konstanter Elektronenenergie von 500 eV und konstanter Beschußdauer von 3 min wächst die Menge chemisorbierter Sauerstoffatome linear mit der anfänglichen Sauerstoffbedeckung bei einem Umsatz von etwa 40%. Dies gilt jedoch unter den gewählten Aktivierungsbedingungen nur bis zu einer Anfangsbedeckung von 5.9 physisorbierten O<sub>2</sub>-Monolagen (erforderliche Dosis 15 L), was zu einer Bedeckung von 1.0 ML atomar chemisorbierten Sauerstoffs führt. Höhere O<sub>2</sub>-Anfangsbedeckungen lassen den Aktivierungsprozeß zunehmend ineffizient werden und begünstigen die elektronenstimulierte Desorption. Bei einer O<sub>2</sub>-Anfangsbedeckung von etwa 77 ML konnte so die höchste gemessene Bedeckung von 1.9 ML chemisorbierten Sauerstoffs erzeugt werden. (Die Bedeckung von 77 ML O<sub>2</sub> erfordert eine Dosis von 200 L!)

Drittens: Bei konstanter  $O_2$ -Anfangsbedeckung (untersucht wurden 2.2 ML) und konstanter Beschußdauer von 5 min nimmt die Menge chemisorbierter Sauerstoffatome mit steigender kinetischer Energie der Elektronen im untersuchten Bereich bis 500 eV zu. Quantitative Untersuchungen wurden aus apparativen Gründen nicht vorgenommen.

Aus diesen Untersuchungen ergeben sich die nachfolgend genannten optimalen experimentellen Einstellungen, die zur Präparation von chemisorbierten Sauerstoffatomen auf der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche verwendet wurden. Demnach sollte es besonders effektiv sein, eine vorab bei 35 K hergestellte kondensierte  $O_2$ -Schicht für eine Dauer von 5 min mit Elektronen der Energie 500 eV zu bestrahlen. Nach den Voruntersuchungen von Gottfried steigt mit wachsender  $O_2$ -Molekülvorbelegung, d.h. mit wachsender Schichtdicke des Physisorbats, die Konzentration der in den Hochtemperatur-Bindungszuständen chemisorbierten O-Atome an. Diese Abhängigkeit möglichst detailliert zu kennen, ist für weitergehende Experimente zur Propen-Partialoxidation auf der Gold(110)-(1 × 2)-Oberfläche unerlässlich.

### 6.2.1 Methode I: Elektronenbeschuß von $O_2$ -Multilagen

**Experimentelle Details** Zur Herstellung chemisorbierter Sauerstoffatome auf der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche wurde Sauerstoff bei einer Probertemperatur von 35 K mit einem Dosierdruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar, bzw.  $2 \times 10^{-7}$  mbar für höhere Dosen, adsorbiert und anschließend mit Elektronen einer konstanten Energie von 500 eV unter senkrechtem Einfall für 5 Minuten bestrahlt. Währenddessen lag an der Probe eine positive Vorspannung von 10 V an. Die Verwendung einer Elektronenkanone mit großem Emissionswinkel („flood gun“, Leybold) stellte die Wechselwirkung der Elektronen mit der gesamten Probenoberfläche ( $\varnothing$  10 mm) sicher. Anschließend wurde die Probe mit einer konstanten Heizrate von 4 K/s bis zu einer Temperatur von 640 K aufgeheizt und dabei die Signalintensität des Sauerstoff-Molekülions  $O_2^+$  ( $m/z = 32$ ) mit dem Massenspektrometer computergestützt aufgezeichnet. Nach Abkühlung der Probe auf 35 K, wofür etwa 22 min erforderlich waren, erfolgte die Wiederholung der Prozedur mit jeweils wachsenden  $O_2$ -Anfangsbedeckungen. Zu ihrer Herstellung wurde die Sauerstoffdosis von 15 L bis auf 120 L gesteigert.

#### 6.2.1.1 TDS

In Abb. 6.4 sind die TD-Spektren einer solchen Meßreihe dargestellt. Wegen des großen Temperaturbereichs, in dem die Desorption verschiedener Sauerstoffspezies stattfindet, wurden die Spektren in einen Tieftemperaturbereich (30-230 K, linker Graph) und in einen Hochtemperaturabschnitt (420-620 K, rechter Graph) aufgeteilt. Die Temperaturintervalle sind bei identischer Ordinatenkalierung also

## 6 Sauerstoff auf Au(110)-(1 × 2)

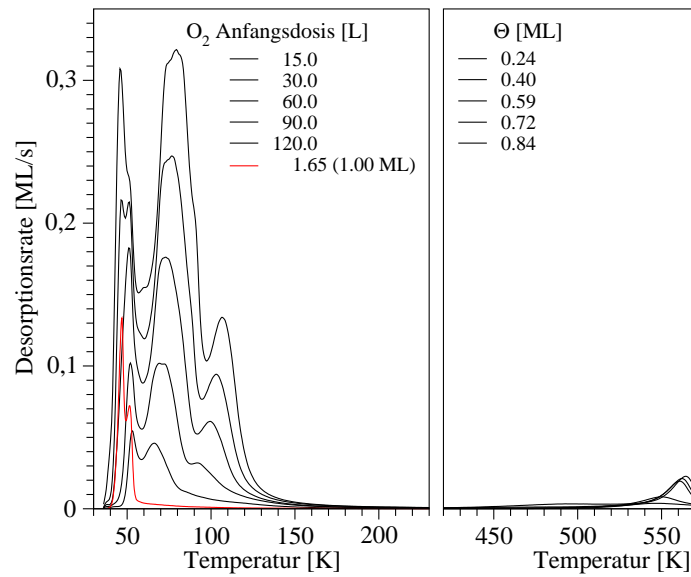


Abbildung 6.4: TDS-Serie nach Aktivierung des Systems O<sub>2</sub>/Au(110)-(1 × 2) bei 35 K. Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s,  $p_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-7}$  mbar bis  $2 \times 10^{-7}$  mbar; Detektion des Moleküliions O<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 32$ ) nach Aktivierung kondensierter O<sub>2</sub>-Multilagen durch Elektronenbeschuss (500 eV) für 5 min; O<sub>2</sub>-Anfangsdosen [L]: 15.0, 30.0, 60.0, 90.0, 120.0; *links*: Desorption nicht aktivierter O<sub>2</sub>-Spezies; *rechts*: Desorption aus atomar chemisorbierten Zuständen, deren Bedeckungen durch numerische Integration (330 K bis 620 K) der TD-Spektren und Flächenvergleich relativ zum TD-Spektrum der physisorbierten ML (rote Kurve, vergl. Abb. 6.2, Seite 63) bestimmt wurden.

gleich groß, so daß die in den einzelnen Zuständen gebundenen Sauerstoffmengen (die der Fläche unter den jeweiligen Spektren entsprechen) direkt miteinander verglichen werden können. Eine Detailansicht der atomaren Hochtemperaturzustände findet sich in Abb. 6.5.

Im linken Teil zwischen etwa 40 K und 60 K ist die Desorption physisorbierter O<sub>2</sub>-Moleküle, die durch den Elektronenbeschuss nicht zur dissoziativen Chemisorption aktiviert werden konnten, zu sehen. Zur besseren Übersicht ist das Monolagen-TD-Spektrum (1.65 L) von auf der reinen Oberfläche physisorbiertem Sauerstoff (rote Kurve) miteingezeichnet. Oberhalb von etwa 60 K desorbiert Sauerstoff aus zwei weiteren Zuständen mit anfänglichen Desorptionsmaxima bei etwa 66 K und 93 K. Ihre Intensitäten wachsen mit zunehmender O<sub>2</sub>-Anfangsbedeckung bei gleichzeitiger Verschiebung ihrer Desorptionsmaxima zu höheren Temperaturen um jeweils etwa 15 K an.

Aus der Literatur ist bekannt, daß der Elektronenbeschuss kondensierter O<sub>2</sub>-Schichten zu chemischen Modifikationen innerhalb des Adsorbats führt. So konnte mit Hilfe der elektronenstimulierten Desorption gezeigt werden, daß bei Beschuss molekular physisorbierter O<sub>2</sub>-Multilagen mit Elektronen oberhalb von 3.5 eV u.a.

auch Ozon gebildet wird. Dazu ist im ersten Schritt die Bildung von Sauerstoffatomen aus molekularem Sauerstoff eine nötige Voraussetzung, die - abhängig von der Energie der zum Beschuß verwendeten Elektronen - entweder durch Anlagerung von Elektronen (oberhalb von 3.5 eV) mit nachfolgender Dissoziation erfolgen kann oder auch durch eine elektronische Molekülanregung, die ebenfalls zur Dissoziation führt [LCJ<sup>+</sup>97]. Möglicherweise hängt das Auftreten der beiden hier gefundenen O<sub>2</sub>-Desorptionszustände oberhalb von 60 K mit derartigen Anregungs- und Dissoziationsprozessen zusammen. Die komplexen Vorgänge innerhalb des Kondensats, die bei der Ozonbildung vermutlich über atomare, ionische und angeregte molekulare Zwischenstufen des Sauerstoffs ablaufen, geben viel Raum für Spekulation bezüglich der Interpretation der Desorptionsintensitäten zwischen etwa 60 K und 150 K. Da andererseits die Adsorption von Ozon auf Au(111) bei 300 K zur Chemisorption atomaren Sauerstoffs führt [SPK98] und die elektronenstimulierte Desorption des O<sup>-</sup>-Fragments aus kondensiertem Ozon bereits bei Elektronenenergien ab 1 eV beobachtet wird [TKP<sup>+</sup>01], muß der mögliche Zerfall von zuvor gebildetem Ozon durch den Elektronenbeschuß ebenfalls berücksichtigt werden.

Für die beiden fraglichen O<sub>2</sub>-Desorptionszustände ist daher eine molekulare und rekombinative Desorption aus der kondensierten Schicht, die möglicherweise aus einem O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>-Gemisch und O<sub>3</sub>-Intermediaten besteht, denkbar. Eine nähere Untersuchung dieser Zustände wurde jedoch nicht vorgenommen, da diese Spezies bei der Präparation der Goldprobe für Folgeexperimente beim Aufheizen bis 300 K von der Oberfläche durch Desorption ohnehin vollständig entfernt wurden.

Bei wesentlich höheren Temperaturen und deutlich separiert von den molekularen O<sub>2</sub>-Desorptionszuständen ist die Desorption aus atomar chemisorbierten Zuständen zwischen 430 K und 620 K zu beobachten, wie in der rechten Teilabbildung gezeigt. Die angegebenen Bedeckungen wurden durch numerische Integration der Spektren zwischen 330 K und 620 K und Flächenvergleich in Relation zum TD-Spektrum der physisorbierten O<sub>2</sub>-Monolage (Dosis 1.65 L) bestimmt. Die Intensität dieser Zustände ist im Vergleich zu den beobachteten Tieftemperaturzuständen deutlich geringer. Eine Detailansicht der atomar gebundenen Hochtemperaturzustände, die aus der Literatur bekannt sind und gut reproduziert werden konnten, findet sich in Abb. 6.5 im linken Teil.

Zunächst wird der  $\beta_2$ -Zustand bei 547 K bevölkert, anschließend der  $\beta_1$ -Zustand bei etwa 490 K nach höheren O<sub>2</sub>-Anfangsbedeckungen. Ein Teil der Sauerstoffatome adsorbiert jedoch bereits im  $\beta_1$ -Zustand, noch bevor  $\beta_2$  vollständig gesättigt ist. Das bei der kleinsten gemessenen Bedeckung bei 547 K liegende  $\beta_2$ -Desorptionsmaximum verschiebt sich mit wachsender Bedeckung zu höheren Temperaturen bis insgesamt 564 K. Oberhalb dieses Desorptionsmaximums ist noch eine insignifikante Schulter bei etwa 586 K zu erkennen, die auf die Existenz eines weiteren, etwas fester gebundenen atomaren Sauerstoffzustandes hindeuten könnte. Ähnliches wurde für kleine Bedeckungen (0.06 ML und 0.10 ML) bei

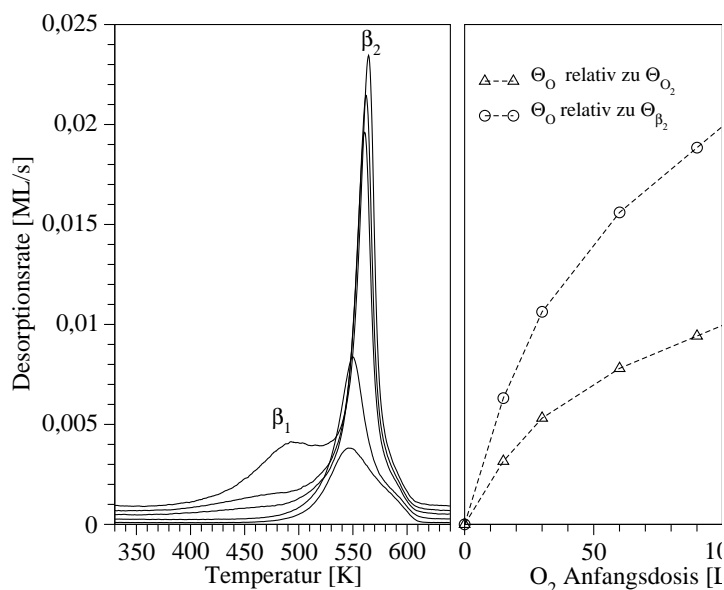


Abbildung 6.5: TDS-Serie O/Au(110)-(1 × 2) - Detailansicht zur Chemisorption. *links*: Rekombinative Desorption chemisorbierter Sauerstoffatome nach Aktivierung physisorbierter Multilagenn mit O<sub>2</sub>-Anfangsdosen [L]: 15.0, 30.0, 60.0, 90.0, 120.0. *rechts*: relative Bedeckung [ML] bestimmt durch Flächenvergleich mit dem TD-Spektrum der physisorbierten ML: 0.24, 0.40, 0.59, 0.72, 0.84; relative Bedeckung [ML] bestimmt durch Flächenvergleich mit dem gesättigten β<sub>2</sub>-Zustand: 0.48, 0.80, 1.18, 1.44, 1.68 jeweils aufgetragen über der O<sub>2</sub>-Anfangsdosis.

der Adsorption von Sauerstoff auf der Au(111)- [SPK98] sowie auf der Au(211)-Oberfläche (bis 0.36 ML) [KSK06] durch Ozon-Exposition bei Raumtemperatur gefunden.

Setzt man die Sättigungsbedeckung des atomaren β<sub>2</sub>-Zustandes willkürlich gleich 1.0 ML, findet man durch Flächenvergleich mit O<sub>2</sub>-Physisorptionsspektren, die nach Adsorption von molekularem Sauerstoff auf der reinen Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche aufgenommen wurden (vergl. Abschnitt 6.1.2), daß diese β<sub>2</sub>-Sättigungsbedeckung einer Bedeckung von 2.00 ML physisorbiertem molekularem Sauerstoff entspricht. Umkehrt ergibt sich die Sättigungsbedeckung des atomar chemisorbierten Zustandes β<sub>2</sub> zu 0.5 ML, wenn man die Fläche unter dem TD-Monolagenspektrum von molekular physisorbiertem Sauerstoff (α<sub>3</sub>, α<sub>2</sub>) zugrunde legt. Je nach Wahl des Bezugspunktes ergeben sich also für die in Abb. 6.5 gezeigten TD-Spektren zwei Möglichkeiten, den jeweiligen Bedeckungsgrad an Sauerstoffatomen anzugeben. Sie unterscheiden sich genau um den Faktor zwei, da die Flächen unter den jeweiligen TD-Monolagenspektren (α<sub>3</sub>+α<sub>2</sub> physisorbierter molekularer Sauerstoff und β<sub>2</sub> chemisorbierte Sauerstoffatome) im Verhältnis 2 : 1 stehen.

Berücksichtigt man, daß alle Sauerstoff-TD-Spektren durch Aufzeichnen der Massenspektrometer-Signalintensität des Moleküliens O<sub>2</sub><sup>+</sup> mit der Masse 32 aufge-

nommen wurden und daß Sauerstoff aus den atomar chemisorbierten Zuständen vollständig rekombinativ als  $O_2$  desorbiert, kann daraus geschlußfolgert werden, daß die Zahl der chemisorbierten Sauerstoffatome in der Monolage gleich der Zahl der physisorbierten Moleküle in der Monolage sein muß.

Aus dieser Beobachtung kann desweiteren abgeleitet werden, daß der Platzbedarf eines physisorbierten  $O_2$ -Moleküls und der eines chemisorbierten O-Atoms jeweils bei Monolagenbedeckung auf der Goldoberfläche gleich sein muß, was interessante Konsequenzen hinsichtlich der O-O-Au-Bindungsgeometrie beinhaltet. Schlußfolgern ließe sich daraus, daß das Molekül terminal gebunden, also aufrecht stehend, adsorbiert. Hinweise darauf erhielt Gottfried [Got03a] bereits aus polarisationsaufgelösten UP-Spektren mit der  $O_2$ -Bedeckungen bis zu 1.2 ML, in denen beim Übergang von Z- nach X-Polarisation die  $\Sigma$ -symmetrischen Niveaus (besonders  $3\sigma_g/4\Sigma_g^-$ ) Intensitätsverluste aufwiesen.

Dies würde, wenn die von Gottfried bestimmte absolute Bedeckung der physisorbierten Monolage von  $(5.1 \pm 1.0) \times 10^{18}$   $O_2$ -Molekülen pro  $m^2$  zugrunde gelegt wird, eine Bedeckung der chemisorbierten Monolage (gesättigter  $\beta_2$ -Zustand) mit  $(5.1 \pm 1.0) \times 10^{18}$  O-Atomen pro  $m^2$  ergeben. Auf die  $(1 \times 2)$ -rekonstruierte Au(110)-Oberfläche bezogen, die idealerweise  $1.696 \times 10^{19}$  Atome je  $m^2$  bzw. deren Elementarzelle ( $2.89 \text{ \AA} \times 8.16 \text{ \AA}$ ) vier zugängliche Goldatome enthält, entspricht dies einer Bedeckung von 0.3 O-Atomen je Au-Oberflächenatom oder 1.2 O-Atomen je Oberflächen-Einheitszelle.

Im rechten Teil der Abb. 6.5 ist der Bedeckungsverlauf der atomaren Sauerstoffzustände über der anfänglichen  $O_2$ -Dosis aufgetragen, wobei die angegebenen Bedeckungen einmal auf die physisorbierte  $O_2$ -Monolage, das andere Mal auf die  $\beta_2$ -Zustandssättigung (nachfolgend verwendet) wie zuvor beschrieben bezogen wurde. Im Submonolagenbereich bis 0.80 ML steigt die elektroneninduziert chemisorbierte Sauerstoffbedeckung nahezu linear mit der zuvor kondensierten Sauerstoffmenge an. Für höhere  $O_2$ -Vorbelegungen, die zu größeren Schichtdicken führen, flacht der Kurvenverlauf deutlich ab, der Aktivierungsprozeß wird zunehmend ineffizienter.

Grund dafür könnte eine mögliche Herabsetzung der Aktivität der Goldoberfläche gegenüber den aktivierten Sauerstoffspezies sein. Die nahezu vollständig besetzte Monolage erschwert jedem weiteren Adatom den Zugang zu möglichen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche, aber auch zu Subsurface- und Volumenplätzen. Ein möglicher anderer Grund der zunehmenden Ineffizienz könnte auch darin bestehen, daß der im Kondensat durch den Elektronenbeschuß aktivierte Sauerstoff zu weit von der Oberfläche entfernt ist und vor Adsorption durch Wechselwirkung mit benachbarten Partikeln wieder deaktiviert wird. Denkbare Deaktivierungsreaktionen sind hier die rekombinative  $O_2$ -Bildung aus Atomen oder die Bildung von Ozon oder seiner Intermediate innerhalb der kondensierten  $O_2$ -Schicht.

Die mit Hilfe der Redhead-Formel (Gl. 3.7, auf Seite 25) für die Desorption nach erster Ordnung [Red62] bestimmten Energien betragen für den  $\beta_2$ -Zustand et-

wa 142 kJ/mol bis 147 kJ/mol und für  $\beta_1$  etwa 128 kJ/mol. Sie liegen deutlich über den für die molekularen Spezies gefundenen Werten. Bezüglich der chemischen Natur des Zustandes  $\beta_1$  wird in der Literatur die Bildung von Oberflächen-Goldoxid  $\text{Au}_2\text{O}_3$  diskutiert. Detailliert soll darauf in Abschnitt 6.3 eingegangen werden.

**Nachteile der Methode.** Aus den bisherigen TDS-Resultaten geht hervor, daß unter den gewählten experimentellen Bedingungen der Hauptanteil des anfänglich adsorbierten Sauerstoffs nicht aktiviert werden kann, sondern bereits elektronenstoßinduziert die Oberfläche verläßt bzw. zum Teil aus mehreren schwach gebundenen Zuständen heraus desorbiert. Insgesamt sind daher sehr große Stoffmengen kondensierten Sauerstoffs nötig, um die oben beschriebenen atomar gebundenen Zustände  $\beta_2$  und  $\beta_1$  zu besetzen.

Innerhalb der gezeigten Meßreihe verursachte dies einen Anstieg des Restgasdrucks vor den Sauerstoffexpositionen von  $1 \times 10^{-10}$  mbar zu Beginn der Meßreihe auf den etwa 4-fachen Wert vor der letzten Dosierung, was bei den hohen  $\text{O}_2$ -Dosierdrucken von bis zu  $2 \times 10^{-7}$  mbar zwar nicht ins Gewicht fällt, aber im Hinblick auf die Untersuchungen zur Partialoxidation von Propen, bei denen der Sauerstoffaktivierung das Nachdosieren von Propen mit kleineren Partialdrucken folgt, nicht wünschenswert ist. Für diese Untersuchungen müssen nämlich die  $\text{O}$ - und  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Bedeckungen reproduzierbar eingestellt werden können, um die verschiedenen möglichen Reaktionsprodukte in mehreren Reaktionszyklen nacheinander detektieren zu können.

Aufgrund der Druckmessung mit einem Ionisationsmanometer muß die hohe Ionisierungswahrscheinlichkeit von Propen (3.3) gegenüber der Referenz Stickstoff (1.0) berücksichtigt werden, so daß bei später verwendeten effektiven  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Dosierdrucken in der Größenordnung von  $5 \times 10^{-9}$  mbar nach der Sauerstoffaktivierung der oben erwähnte signifikante Anstieg des Hintergrunddrucks Dosierfehler hervorruft.

Bei der im Abschnitt 6.1.2 untersuchten Sauerstoff-Physisorption wurde außerdem bereits darauf hingewiesen, daß die Adsorptionskinetik empfindlich von der Proben temperatur abhängt und dadurch das Abflachen der Haftwahrscheinlichkeit mit steigender Temperatur der Probe bereits bei kleineren Dosen beobachtet wird. Es ist daher unbestimmt, ob und mit welcher Rate möglicherweise nach Abschalten des  $\text{O}_2$ -Dosierdrucks und vor Beginn des Elektronenbeschusses die  $\text{O}_2$ -Desorption bereits einsetzt und so die präadsorbierte Stoffmenge unkontrolliert mindert. Um diese Schwierigkeiten bei der Probenpräparation zu vermeiden, wurde die Methode zur Sauerstoff-Chemisorption modifiziert, sie ist nachfolgend beschrieben.



## 6.2.2 Methode II: Elektronenbeschuß simultan zur O<sub>2</sub>-Begasung

**Experimentelle Details** Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, kann molekularer Sauerstoff durch Elektronenbestrahlung kondensierter O<sub>2</sub>-Multilagen bei tiefen Temperaturen zur Chemisorption aktiviert werden. Die erforderlichen hohen Sauerstoffexpositionen, die lange Dosierzeiten und hohe Dosierdrucke erfordern, lassen sich durch eine einfache Abwandlung der experimentellen Methode wesentlich reduzieren. Dabei wird Sauerstoff mit einem konstanten Dosierdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar in die UHV-Kammer eingelassen, aber nun wird die Au(110)-(1 × 2)-Probe *gleichzeitig*, also während des Dosierens, bei 38 K mit Elektronen beschossen. Ansonsten sind die Bedingungen völlig analog zu denen, die bereits in Abschnitt 6.2.1 beschrieben wurden. Anschließend erfolgte während des Aufheizens der Probe mit einer konstanten Rate von 4 K/s bis zu einer Temperatur von 640 K wiederum die computergestützte Aufzeichnung des Massensignals des Moleküliions O<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z = 32). Nach Abkühlung der Probe auf 38 K (Dauer etwa 22 min) wurde dann erneut Sauerstoff mit dem zuvor gewählten konstanten Druck adsorbiert und gleichzeitig die Oberfläche mit Elektronen bombardiert, wobei die Dauer dieser Prozedur schrittweise von 1 min bis 10 min erhöht wurde.

### 6.2.2.1 LEED

Beugungsbilder von der reinen und mit atomarem Sauerstoff belegten Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche, die bei 39 K aufgenommen wurden, sind in Abb. 6.6 dargestellt. Dazu wurde die Probe, wie zu Beginn des Abschnitts ausführlich beschrieben worden war, einem konstanten O<sub>2</sub>-Druck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar bei einer Temperatur von 39 K ausgesetzt und zeitgleich mit Elektronen (500 eV) beschossen. Vor Aufnahme der LEED-Bilder wurde auf 450 K aufgeheizt, um nicht-aktivierte physisorbierte und andere Sauerstoffspezies sowie mögliche C-Kontamination durch Adsorption aus dem Restgas zu entfernen.

Bild A zeigt das typische Beugungsmuster der (1 × 2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche in reinem Zustand. Die Chemisorption des Sauerstoffs erfolgt offenbar ungeordnet, da keine Überstrukturreflexe erkennbar sind. Eine Vergrößerung der Beugungsreflexe und zunehmende Unschärfe wird bei Bedeckungen von 0.5 ML (B) und 1.0 ML (C) chemisorbierten Sauerstoffs beobachtet, wozu Adsorptions-Elektronenbeschuß-Dauern von 3 min bzw. 6 min nötig waren. Die zunehmende Unterdrückung der Beugungsreflexe des Substrats und die ansteigende diffuse Intensität des Hintergrunds sind deutlich erkennbar, jedoch bleibt die (1 × 2)-Rekonstruktion trotz Abnahme der Ordnung der Oberfläche zunächst noch erhalten. Die nach 10 min langer Adsorptions-Aktivierungs-Dauer erreichte Bedeckung von 1.5 ML atomaren Sauerstoffs sorgt dann aber für die fast vollständige Unterdrückung der Gold-Reflexe, was die Aufhebung der geordneten Substratstruktur der Goldoberfläche im Oberflächenbereich widerspiegelt. Durch Aufheizen

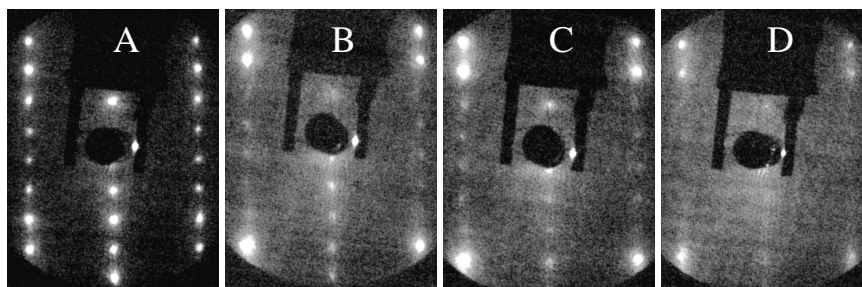


Abbildung 6.6: LEED O/Au(110)-(1 × 2) bei 39 K.

Beugungsbilder (Elektronenenergie 128 eV) der reinen (A) und mit chemisorbiertem Sauerstoff belegten Au(110)-Oberfläche; Adsorptions-Elektronenbeschuß-Dauer und dadurch erzielte Bedeckung: (B) 3 min, 0.5 ML; (C) 6 min, 1.0 ML; (D) 10 min, 1.5 ML.

der Probe bis 640 K erfolgt jedoch die vollständige, rekombinative Desorption der Sauerstoffatome und führt gleichzeitig zur Wiederherstellung der geordneten Oberflächenstruktur des Goldes, denn nach dem Entfernen des Sauerstoffs liegt wieder das LEED-Bild A vor mit seinen scharfen Reflexen und der geringen Untergrundhelligkeit.

Die Befunde stimmen vollkommen überein mit denen, die Sault [SMC86] nach Adsorption thermisch prä-dissoziierter Sauerstoffatome und Gottfried [Got03a] nach Elektronenbeschuß physisorbierter O<sub>2</sub>-Multilagen bei tiefen Temperaturen auf Au(110)-(1 × 2) sowie Saliba [SPK98] nach Ozonadsorption und -dissoziation auf der Au(111)-Oberflächen erhalten haben. In allen Untersuchungen wird mit wachsenden Sauerstoffbedeckungen die Zunahme der Untergrundhelligkeit aufgrund abnehmender Ordnung der Oberflächenstruktur beobachtet, jedoch keine geordneten Adsorbat-Überstrukturen.

### 6.2.2.2 TDS

Eine Serie von TD-Spektren, die auf diese Weise, also als Funktion der Dosierzeit (die gleich der Elektronenbestrahlungsdauer ist), aufgenommen wurde, ist (analog zu Abb. 6.4) mit zweigeteilter Temperaturskala in Abb. 6.7 dargestellt. Die angegebenen Bedeckungen wurden durch numerische Integration der Spektren zwischen 38 K und 230 K für die Tieftemperatur-Zustände bzw. zwischen 330 K und 620 K für die Hochtemperaturzustände bestimmt und in Relation zum TD-Spektrum der auf der reinen Au(110)-Oberfläche physisorbierten O<sub>2</sub>-Monolage gesetzt (rote Kurve). Für die Hochtemperatur-Zustände, aus denen atomar chemisorbierter Sauerstoff rekombinativ desorbiert, muß die angegebene Bedeckung verdoppelt werden, wenn - wie in Abschnitt 6.2.1 beschrieben - die  $\beta_2$ -Sättigungsbedeckung als Monolagenbezugspunkt gewählt wird.

Der direkte Vergleich mit den Spektren von Abb. 6.4 zeigt, daß nun die Intensitäten der Tieftemperatur-Zustände (links) wesentlich kleiner sind, diese Zustän-

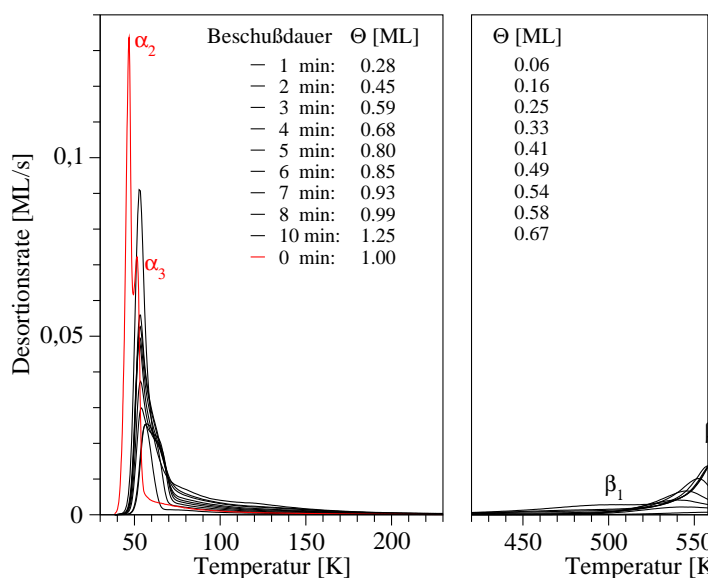


Abbildung 6.7: TDS-Serie O/Au(110)- $1 \times 2$ ) nach Elektronenbeschuß simultan zur O<sub>2</sub>-Begasung bei 38 K.

Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s; Detektion des Moleküliions O<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 32$ ) nach O<sub>2</sub>-Adsorption und simultaner Aktivierung durch Elektronenbeschuß (500 eV) bei konstantem Dosierdruck  $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-8}$  mbar für variierende Dauer [min]: 1.0, 2.0...8.0, 10.0. *links*: Desorption nicht aktivierter Sauerstoffspezies; *rechts*: atomar chemisorbierte Zustände. Die angegebenen Bedeckungen wurden durch Flächenvergleich relativ zum O<sub>2</sub>-ML-TD-Spektrum der auf der reinen Oberfläche bestimmt (rote Kurve, vergl. Abb. 6.2).

de also weniger bevölkert werden. Im Spektrum, das zur kleinsten Adsorptions-Aktivierungs-Dauer von 1 min gehört, desorbieren 0.28 ML molekularer Sauerstoff mit einem Intensitätsmaximum bei 56 K. Dieser Zustand war bei der O<sub>2</sub>-Physisorption auf der reinen Oberfläche mit  $\alpha_3$  bezeichnet worden. Seine Bindungsenergie ist wahrscheinlich, bedingt durch die Anwesenheit chemisorbierter O-Atome, gegenüber der reinen Substratoberfläche um etwa 1 kJ/mol erhöht. Längere Adsorptions-Aktivierungs-Zeiten bewirken ein langsames Anwachsen dieses O<sub>2</sub>-Physisorptionszustandes und eine geringe Verschiebung des Desorptionsmaximums um etwa 3 K zu tieferen Temperaturen. Gleichzeitig wird die Ausbildung eines zweiten Zustandes in Form einer Schulter bei etwa 63 K beobachtet.

Über diese Spezies, die auch nach Elektronenbeschuß kondensierter O<sub>2</sub>-Multilagen gefunden wurde und mit wesentlich höherer Intensität auftrat, konnte bereits im vorherigen Abschnitt 6.2.1 (Seite 68) nur spekuliert werden. Die elektronenstimulierte Bildung und der Zerfall von Ozon über verschiedene Intermediate (atomar, ionisch, molekular) könnten als Ursache diskutiert werden. Da die zugehörigen Sauerstoffspezies im Rahmen der weiteren Probenpräparation ohnehin beim Heizen auf mindestens 300 K von der Probe verschwinden, werden hier wiederum keine weiteren Mutmaßungen über ihre Herkunft angestellt.

Eigentliches Ziel der Dosierprozedur und daher viel interessanter sind die chemisorbierten Hochtemperatur-Zustände in der TDS-Serie von Abb. 6.7 mit Bedeckungen zwischen 0.12 ML und 1.35 ML, die im Detail noch einmal in Abb. 6.8 gezeigt sind.

Bei kleinen Bedeckungen bis 0.51 ML erfolgt die Besetzung des  $\beta_2$ -Zustandes, dessen Desorptionsmaximum sich mit wachsender Bedeckung von 573 K auf 539 K verschiebt. Dieses Verhalten wird typischerweise für eine Desorption nach zweiter Ordnung beobachtet, bei der die Rekombination der O-Atome raten-limitierend ist. Für höhere Bedeckungen kehrt das Maximum jedoch zu höheren Temperaturen zurück, und zwar bis 562 K bei 1.35 ML, was auf einen veränderten Desorptionsmechanismus schließen läßt. Eine Verschiebung des Desorptionsmaximums mit wachsender Bedeckung zu höheren Temperaturen könnte auf zunehmende attraktive Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen hindeuten, die mit einer Inselbildung verknüpft wären.

Ab einer Bedeckung von 0.82 ML wird allmählich auch der  $\beta_1$ -Zustand bei etwa 490 K besetzt, noch bevor  $\beta_2$  vollständig gesättigt ist. Im Submonolagenbereich überschneiden sich die Anstiegsflanken der TD-Spektren, was auf eine gravierende chemische Veränderung der Au-Oberfläche und des Desorptionsmechanismus infolge der Sauerstoff-Chemisorption hindeutet.

Wie im rechten Teil der Abb. 6.8 durch Auftragung der Bedeckung über der Elektronen-Beschußdauer gezeigt ist, steigt die elektroneninduziert chemisorbierte Sauerstoffbedeckung nahezu linear an, bis die Monolagen-Bedeckung nach sechs Minuten erreicht ist. Dies entspricht einer konstanten O-Chemisorptionsrate von 0.17 ML/min. Für längere Dosier-Beschuß-Dauer geht dieser lineare Zusammenhang verloren, die Chemisorptionsrate flacht leicht ab. Wahrscheinlich liegt dem eine Herabsetzung der Aktivität der Goldoberfläche gegenüber den aktivierten Sauerstoffspezies zugrunde, wie dies auch bei der Anwendung der ersten Aktivierungsmethode beobachtet wurde, dort aber bereits ab einer atomaren Sauerstoff-Bedeckung von etwa 0.8 ML auftrat.

Die mit Hilfe der Redhead-Formel für die Desorption erster Ordnung [Red62] bestimmten Energien betragen für  $\beta_2$  ( $\Theta < 0.5$  ML) 149 kJ/mol bis 140 kJ/mol, bzw. 147 kJ/mol bei  $\Theta > 1.0$  ML, für  $\beta_1$  etwa 130 kJ/mol. Dazu verwendet wurden die Standard-Frequenzfaktoren  $\nu = kT_{\max}/h$  ( $1.05 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$  bis  $1.19 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$ ). Die ermittelten Energien entsprechen völlig den Werten, die für die  $\beta$ -Zustände des atomar gebundenen Sauerstoffs bestimmt wurden, der mit der ursprünglichen Prozedur (vergleiche Abschnitt 6.2.1) aktiviert worden war.

Da die Desorptionsraten auf der Hochtemperaturseite des  $\beta_2$ -Zustandes oberhalb von etwa 600 K wieder auf den Wert Null fallen, kann davon ausgegangen werden, daß keine weiteren chemisorbierten Sauerstoffspezies vorliegen, wie dies bei Beschuß der Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche mit Sauerstoff-Ionen ( $\text{O}^+/\text{O}_2^+$ ) beobachtet und als „oxygen-ion sputtering“ bezeichnet wurde [GES03]. Hier konnte durch

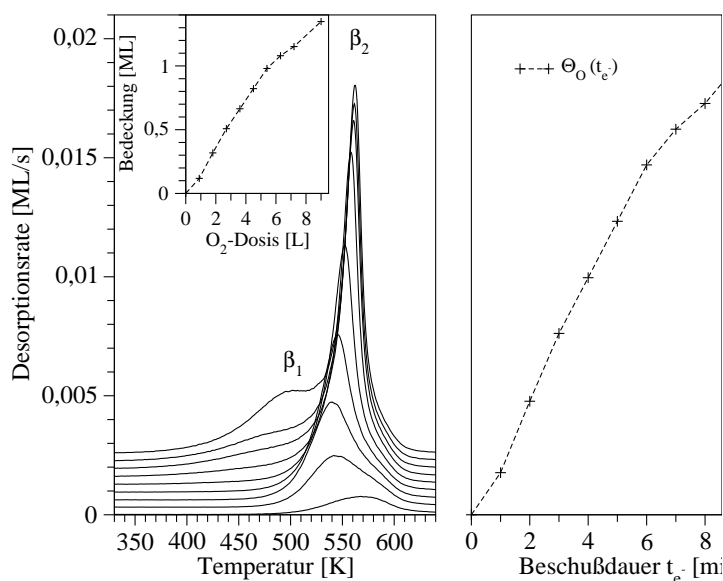


Abbildung 6.8: TDS-Serie O/Au(110)-(1 × 2) - Detailansicht zur Chemisorption. *links*: Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s; Detektion des Moleküliions  $O_2^+$  ( $m/z = 32$ ) nach  $O_2$ -Adsorption und simultaner Aktivierung durch Elektronenbeschuß (500 eV) bei konstantem Dosierdruck  $p_{O_2} = 2 \times 10^{-8}$  mbar für variierende Dauer [min]: 1.0, 2.0...8.0, 10.0; Bedeckung der atomar chemisorbierten Zustände [ML] mit  $\Theta_O = 1$  ML für den gesättigten  $\beta_2$ -Zustand: 0.12, 0.32, 0.51, 0.66, 0.82, 0.98, 1.08, 1.15, 1.35; *Teilgraphik*: Bedeckung in den Chemisorptions-Zustände über der während der Aktivierung dosierten  $O_2$ -Stoffmenge; *rechts*: Bedeckung über der Dauer der Adsorptions-Elektronenbeschuß-Prozedur.

Einlassen von Sauerstoff mit einem Druck von  $1 \times 10^{-4}$  mbar und bei Elektronenenergien zwischen 1 keV und 5 keV während einer Dauer von 1 min bis 20 min in TD-Spektren die Besetzung von vier verschiedenen Sauerstoffzustände nachgewiesen werden:  $\gamma_1$  (415 K),  $\gamma_2$  (545 K),  $\gamma_3$  (620 K) und  $\gamma_4$  (750 K). Die Zustände  $\gamma_3$  und  $\gamma_4$ , die wahrscheinlich keine Sauerstoffzustände an oder nahe der Oberfläche sind, sondern tiefer ins Volumen einbracht wurden, treten unter den gewählten experimentellen Bedingungen ( $O_2$ -Druck, Elektronenenergie) demnach nicht auf.

Beim Zustand  $\beta_2$  handelt es sich wahrscheinlich um rekombinative Desorption von auf der Goldoberfläche chemisorbierten Sauerstoffatomen. Dahingegen könnte  $\beta_1$  bei hohen Sauerstoffbelegungen aus dem Zerfall des an der Oberfläche gebildeten Goldoxids ( $Au_2O_3$ ) stammen. Das III-wertige Volumen-Goldoxid zerfällt thermisch induziert oberhalb von etwa 430 K (160°C [HW95b]), womit sich die in den TD-Spektren bei etwa 440 K einsetzende Desorption aus dem  $\beta_1$ -Zustand in guter Übereinstimmung befindet. Sauerstoff beider  $\beta$ -Zustände steht für Oberflächenreaktionen zur Verfügung, wie später noch gezeigt werden wird.

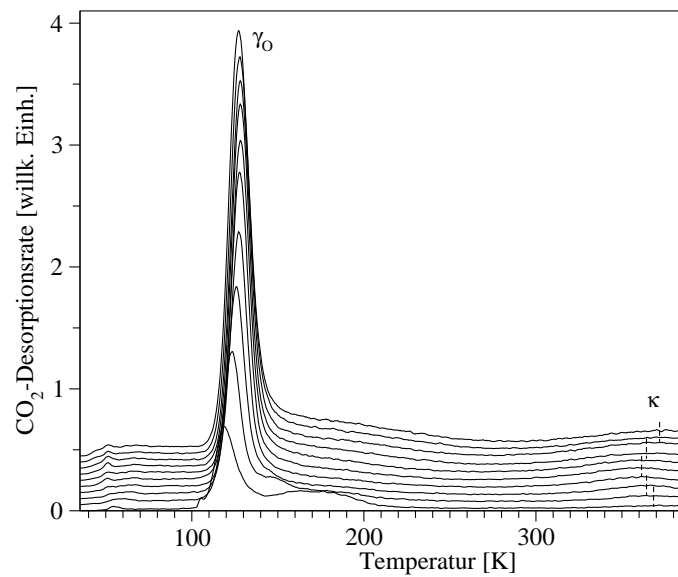


Abbildung 6.9: CO<sub>2</sub>-TDS von O/Au(110)-(1 × 2)-präparierter Oberfläche. Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s, Detektion des Molekülions CO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 44$ ). TDS-Serie während der Präparation der Goldoberfläche mit wachsender Bedeckung von atomar chemisorbiertem Sauerstoff jeweils gemessen im Anschluß an die Elektronenbestrahlung bei konstantem O<sub>2</sub>-Dosierdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar für die Dauer zwischen 1 min und 10 min.

### 6.2.2.3 Einfluß der Restgase: CO<sub>2</sub>-Desorption

Bei Anwendung der abgewandelten Sauerstoff-Aktivierung wurde detailliert untersucht, inwieweit die Restgase Einfluß auf die Präparation der O/Au(110)-Oberfläche ausüben. Denn es stellte sich im Verlauf von Vorversuchen heraus, daß bei Sauerstoff-Begasung der Probe ( $2 \times 10^{-8}$  mbar) und gleichzeitiger Elektronenbestrahlung (500 eV) anschließend auch CO<sub>2</sub>-Desorption aus zwei verschiedenen Zuständen auftritt. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß das Experimentieren mit erhöhten Sauerstoff-Partialdrücken in einer Edelstahl-UHV-Apparatur erhöhte CO-Partialdrucke hervorruft und daß trotz des geringen Hintergrundsdrucks von etwa  $1 \times 10^{-10}$  mbar aufgrund der sehr tiefen Proben temperatur von 35 K für die im Restgas enthaltenen Moleküle (wie z.B. H<sub>2</sub>O, CO und CO<sub>2</sub>) hohe Haftwahrscheinlichkeiten auftreten können. So besteht dann auch für adsorbierte Restgasmoleküle die Möglichkeit, während des Elektronenbeschusses zu dissoziativer Chemisorption angeregt zu werden.

Mögliche C-Verunreinigungen bei der Präparation des atomaren Sauerstoffs können jedoch vermieden werden, indem sie gezielt durch oxidative Desorption von der Probe entfernt werden. In Abb. 6.9 ist eine CO<sub>2</sub>-TD-Spektrenserie gezeigt, die im Zuge der Aufzeichnung von TD-Spektren zur Sauerstoff-Chemisorption entstand (vergleiche Abb. 6.7 und 6.8). Wenn nämlich nach der O<sub>2</sub>-Aktivierung mit unterschiedlichen O-Atomkonzentrationen zwischen 0.12 ML und 1.35 ML

CO<sub>2</sub>-TD-Spektren während des Aufheizens der Probe bis 450 K gemessen werden, so zeigen diese einen scharfen Desorptionszustand  $\gamma_O$ , dessen Maximum bei 119 K leicht zu höheren Temperaturen (127 K) verschiebt, wenn die Dauer der O<sub>2</sub>-Aktivierungsprozedur und damit die O-Atomkonzentration zunimmt.

Grundsätzlich sind zwei Ursachen für diese CO<sub>2</sub>-Desorption denkbar, die beide in Frage kommen und auch gleichzeitig wirken können. Zum einen könnte es sich einfach um zuvor aus dem Restgas adsorbiertes CO<sub>2</sub> handeln. Dafür spricht, daß CO<sub>2</sub> von der O-vorbelegten Au(110)-Oberfläche auch in diesem Temperaturbereich desorbiert [Got03a]. Andererseits könnte das bei tiefen Temperaturen desorbierende CO<sub>2</sub> aber auch aus der Reaktion zwischen chemisorbierten Sauerstoffatomen mit CO-Molekülen aus dem Restgas stammen.

Schließlich desorbiert CO<sub>2</sub> in sehr geringen Mengen auch bei höheren Temperaturen (zwischen etwa 300 K und 450 K) aus dem in Abb. 6.9 mit  $\kappa$  bezeichneten Zustand, wobei seine Intensität ebenfalls mit der Dauer der O<sub>2</sub>-Aktivierungsprozedur steigt. Vermutlich handelt es sich dabei um Oxidation von graphitischem Kohlenstoff, der zuvor durch dissoziative Adsorption von CO und CO<sub>2</sub> aus dem Restgas während der Elektronenbestrahlung gebildet worden ist und dann während des folgenden Aufheizens der Probe mit Sauerstoffatomen reagiert und in Form von CO<sub>2</sub> desorbiert.

Wie bereits oben erwähnt, erfolgte das Aufheizen der O-belegten Goldoberfläche bis 450 K, so daß diese C-Kontaminationen auf der Goldoberfläche durch Desorption entfernt wurden. Da die rekombinative O<sub>2</sub>-Desorption aus den atomar chemisorbierten TD-Zuständen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  erst oberhalb von 450 K einsetzt, blieb die atomare Sauerstoffbedeckung davon unbeeinflusst. Es zeigte sich jedoch, daß das Sauerstoff- $\beta_2$ -Desorptionsmaximum nach der vorherigen Entfernung der C-Verunreinigungen um etwa 10 K zu höheren Temperaturen verschoben auftrat. Bei ansonsten flächenmäßig identischen O<sub>2</sub>-TD-Spektren sorgte das Entfernen der C-Kontamination also für eine leichte Stärkung der chemisorptiven Bindung der Sauerstoffatome zur Goldoberfläche, die sich zu etwa 2 kJ/mol abschätzen läßt, also für den gesättigten  $\beta_2$ -Zustand von zuvor 147 kJ/mol auf 149 kJ/mol steigt.

### 6.2.3 Vergleich der Aktivierungsmethoden

Molekular physisorbierter Sauerstoff kann durch Elektronenstoß zur dissoziativen Chemisorption auf Gold bei tiefen Temperaturen ( $< 60$  K) angeregt werden. Zunächst wurde in Kap. 6.2.1.1 das Verfahren nach Gottfried [Got03a], nämlich die Elektronenbestrahlung physisorbierter O<sub>2</sub>-Multilagen, angewendet und in Kap. 6.2.2 eine modifizierte Variante, und zwar die Bestrahlung simultan zur O<sub>2</sub>-Begasung ( $2 \times 10^{-8}$  mbar), vorgestellt. Prinzipiell führen beide Aktivierungsmethoden zur atomaren Chemisorption von Sauerstoff. Durch Vergleich der jeweiligen TD-Spektren konnten weder qualitative, noch quantitative Differenzen

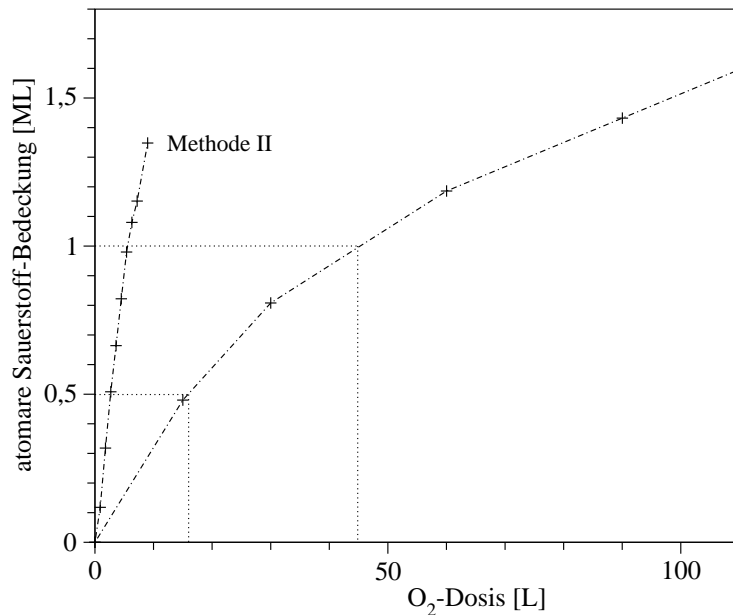


Abbildung 6.10: Vergleich der O<sub>2</sub>-Aktivierungsmethoden.

Auftragung der erzielten atomaren Sauerstoffbedeckung in Abhängigkeit der erforderlichen O<sub>2</sub>-Dosis; Proben­temperatur etwa 35 K, Elektronenenergie 500 eV; Methode I: Präadsorption physisorbierter O<sub>2</sub>-Multilagen mit anschließender Elektronenbestrahlung für 5 Minuten; Methode II: Elektronenbestrahlung simultan zur O<sub>2</sub>-Begasung ( $p_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-8}$  mbar) für variierende Dauer [min]: 1, 2, ..., 8, 10 (entsprechend 0.9 L/min).

festgestellt werden. Beide Prozeduren ermöglichten die Besetzung der Hochtemperaturzustände  $\beta_2$  und  $\beta_1$ , für die im Rahmen der Meßgenauigkeit die bekannten und übereinstimmenden Desorptionsenergien von 147 kJ/mol bzw. 130 kJ/mol gefunden wurden.

Nachteile bei der Anwendung der Methode I zur Sauerstoff-Chemisorption wurden am Schluß von Kap. 6.2.1.1 (siehe Seite 72) bereits ausführlich beschrieben. Sie bestehen bei der Sauerstoff-Physisorption (vergleiche Schlußbemerkung auf Seite in Kap. 6.1.2) in der großen Unsicherheit bezüglich der in Multilagen kondensierten O<sub>2</sub>-Stoffmenge aufgrund der sensiblen Abhängigkeit der O<sub>2</sub>-Adsorptionskinetik von der Proben­temperatur. Da die durch Elektronenbestrahlung erzielte Ausbeute an chemisorbiertem Sauerstoff aber von der zuvor molekular präadsorbierten O<sub>2</sub>-Stoffmenge abhängt, ist letztlich eine geringere Reproduzierbarkeit der atomaren Sauerstoff-Bedeckungsgrade zu erwarten.

Deutliche Unterschiede zwischen den Aktivierungsmethoden zeigen sich jedoch bezüglich der benötigten O<sub>2</sub>-Stoffmengen, wie in Abb. 6.10 vergleichend gezeigt ist. Beim Elektronenbeschuß zuvor physisorbierter Multilagen (nach Methode I) waren Sauerstoff-Expositionen zwischen 15 L und 120 L erforderlich, verbunden mit hohen Dosierdrücken (bis zu  $2 \times 10^{-7}$  mbar) und langen Dosierzeiten (bis zu 800 s), um eine atomare Sauerstoff-Bedeckung von bis zu 1.68 ML zu erreichen.



Dem gegenüber steht der wesentlich geringere O<sub>2</sub>-Dosierdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar, bei dem die Probe (nach Methode II) simultan mit Elektronen für variierende Zeiten von bis zu 10 Minuten bestrahlt wurde, was einer effektiven O<sub>2</sub>-Dosis von lediglich 9 L entspricht und zu einer atomaren Sauerstoff-Bedeckung von 1.35 ML führte.

Das Einlassen von Sauerstoff in eine UHV-Edelstahlkammer ist immer verbunden mit dem Anstieg insbesondere des CO-Restgasdrucks, so daß möglichst niedrige Dosierdrucke und kurze Dosierzeiten das Aufrechterhalten optimaler UHV-Bedingungen bei der Probenpräparation besser gewährleisten. Auch der Elektronenbeschuß selbst verursacht einen erhöhten Sauerstoff-Partialdruck, denn die Bestrahlung adsorbierter O<sub>2</sub>-Moleküle führt neben atomarer Chemisorption auch immer zu elektronenstimulierter Desorption, deren Rate hier zwar unbestimmt bleibt, aber Proportionalität zur Anzahl der Adsorbatmoleküle aufweisen sollte. Daher ist erwartbar, daß diese elektroneninduzierte Desorptionsrate für O<sub>2</sub>-Multilagen wesentlich größer ist als beim Elektronenbeschuß zeitgleich zur O<sub>2</sub>-Adsorption mit kontinuierlichem, niedrigem Dosierdruck. Daher ist die Methode II aufgrund geringerer erforderlicher O<sub>2</sub>-Expositionen und den damit verbundenen Effekten der Methode I vorzuziehen.

Dem Graphen (Methode I) in Abb. 6.10 ist ebenfalls zu entnehmen, daß die Rate, mit der atomarer Sauerstoff durch die Elektronenanregung chemisorbiert, für wachsende O<sub>2</sub>-Kondensatschichtdicke zunehmend kleiner wird, der Aktivierungsprozeß also an Effizienz verliert. Dagegen zeigt sich bei Anwendung der Methode II ein linearer Zusammenhang zwischen O<sub>2</sub>-Dosier-/Elektronenbestrahlungsdauer und Ausbeute an atomar chemisorbiertem Sauerstoff bis zur Monolagenbedeckung. Daher sollten eine gut reproduzierbar einzustellende Belegung der Goldoberfläche mit atomarem Sauerstoff sowie besser definierte und einstellbare Bedeckungskremente unter Anwendung der Methode II gelingen.

## 6.3 Diskussion

**TDS - O/Au.** Aus beiden Thermodesorptions-Zuständen,  $\beta_2$  und  $\beta_1$ , erfolgt die Sauerstoff-Desorption assoziativ, also durch Rekombination der O-Atome. Dies zeigt sich in TD-Messungen dadurch, daß über die durch Fragmentierung im Massenspektrometer entstehende Intensität hinaus keine zusätzliche MS-Intensität für das O<sup>+</sup>-Ion ( $m/z = 16$ ) durch atomare Desorption gefunden wird.

Eine Desorption nach zweiter Ordnung wird auf der Au(110)-Oberfläche aber nur für kleine Bedeckungen beobachtet. Sault [SMC86], der die Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Gold(110)-Oberfläche ebenfalls mittels Thermodesorption untersucht hat, teilt die komplexe Desorptionskinetik in drei Bereiche ein. Bis zu einer Bedeckung von 0.06 ML folgert er aus der symmetrischen Form des Spektrums und der Verschiebung des Desorptionsmaximums mit wachsender

Bedeckung zu tieferen Temperaturen eine Desorptionsordnung von zwei. Dann ändert sich die Desorptionsordnung auf den Wert eins, abgeleitet aus der Asymmetrie der Desorptionskurven, und bleibt konstant bis zu einer Bedeckung von ca. 0.25 ML. Bei noch höheren Bedeckungen wandelt sich die Desorptionskinetik in eine solche nullter Ordnung um, die bis zu einer Sättigungsbedeckung von etwa 0.95 ML erhalten bleibt.

Dagegen findet Gottfried in der schon zuvor zitierten Arbeit für Bedeckungen bis 0.35 ML eine Desorption nach zweiter Ordnung, aber bis zu den höchsten gemessenen Bedeckungen von 1.80 ML keine einheitliche Desorptionsordnung [GSSC03]. Die eigenen Resultate stimmen mit den vorgenannten TD-Untersuchungen auf der Au(110)-Oberfläche bezüglich der Spektrenform und -lage gut überein.

Im Gegensatz zu Gottfried und zu den Ergebnissen in dieser Arbeit besteht ein gravierender Unterschied in den TD-Spektren jedoch diesbezüglich, daß Sault [SMC86] keine Überschneidung der Anstiegsflanken beobachtet, was auf die vergleichsweise mildere Präparationsmethode zurückzuführen sein könnte. Während Sault thermisch prä-dissoziierten Sauerstoff adsorbierte, erreichte Gottfried die atomare Adsorption durch Beschuß kondensierter O<sub>2</sub>-Multilagen mit Elektronen der Energie bis 500 eV. Auch bei der Anwendung der weiter oben beschriebenen abgewandelten Methode zur Sauerstoffaktivierung im Rahmen dieser Arbeit (Elektronenbestrahlung bei konstantem O<sub>2</sub>-Dosierdruck) wird ein Überschneiden der Anstiegsflanken der TD-Spektren beobachtet.

Auch auf den beiden anderen niedrig-indizierten Goldoberflächen (100) und (111) wurde die Sauerstoffadsorption mittels TDS untersucht, die Au(100)-Fläche von Davis [DG00] sowie die Au(111)-Fläche von Saliba [SPK98], Davis [DG00] und Deng [DMGF05]. Diese Oberflächen sind kristallographisch „glatter“ und weisen trotz ihrer bekannten Rekonstruktionen [HKS<sup>+</sup>81], die jeweils nur die erste Atomlage betreffen und im wesentlichen in Koinzidenzverschiebungen zur zweiten Atomlage bestehen, eine reduzierte Oberflächen-Heterogenität im Vergleich zur grabenartig (1 × 2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche auf (vergleiche Abschnitt 2.1.1).

Übereinstimmend wird auf diesen Oberflächen nur *ein* ausgeprägter Desorptionszustand gefunden (vergleichbar dem  $\beta_2$ -Zustand auf der Au(110)-Oberfläche) unabhängig davon, ob Sauerstoff durch vorhergehende thermische Dissoziation atomar dosiert [DG00] oder durch Ozon-Adsorption [SPK98] bzw. Elektronenbeschuß (100 eV) kondensierter NO<sub>2</sub>-Multilagen [DMGF05] chemisorbiert wurde.

Die O<sub>2</sub>-Desorption von der homogenen (100)-Oberfläche zeigt eines schmales MS-Signal mit einer Halbwertsbreite von nur 30 K, das Desorptionsmaximum für diesen Zustand liegt für alle Sauerstoffbedeckungen konstant bei 470 K [DG00]. Es ist daher wahrscheinlich, daß hier lediglich atomarer Sauerstoff an energetisch äquivalenten Adsorptionsplätzen chemisorbiert wird, ohne daß die Bildung von oxidischen Spezies auftritt.

Bei der  $O_2$ -Desorption von der im Vergleich zur (100)-Orientierung etwas rauheren (111)-Oberfläche (regelmäßige Defektstellen) wird ein leicht verbreitertes Monolagen-TD-Spektren mit einer Halbwertsbreite von 45 K beobachtet, dessen Desorptionsmaximum bei anfänglich 505 K erscheint und sich mit wachsender Bedeckung bis 0.5 ML bis 535 K verschiebt. Sättigung dieses Zustandes tritt bei einer Bedeckung von 1.5 ML ohne weitere Temperaturverschiebung ein [DG00]. Saliba et al. erzielten atomare Sauerstoffadsorption durch Dosierung von Ozon und fanden ein sehr ähnliches Desorptionsverhalten bei der Au(111)-Oberfläche, allerdings nur eine Sättigungsbedeckung von etwa 1.2 ML [SPK98]. Deng findet nach Elektronenbeschuß kondensierter  $NO_2$ -Multilagen eine Sättigungsbedeckung von lediglich 0.4 ML [DMGF05]. Es liegt daher nahe, daß die Präparationsmethode zur Sauerstoff-Chemisorption die mögliche Bildung von Goldoxid auf der Oberfläche stark beeinflusst.

In einer anderen Untersuchung zur Goldoxidation auf der Au(211)-Oberfläche, die ebenfalls hexagonale (111)-Mikrofacetten aufweist, jedoch nur einseitig mit anschließender einatomiger Stufenkante, und die somit bezüglich der möglichen Adsorptionsplätze der (110)-Oberfläche sehr ähnlich ist, wurden nach Ozon-Adsorption vergleichbare TD-Spektren hinsichtlich des Gangs der Desorptionsmaxima gemessen. Für Bedeckungen bis etwa 0.15 ML wurden Desorptionsmaxima bei 540 K beobachtet und ab 0.27 ML ein weiterer Zustand bei 515 K, der bis zur Sättigungsbedeckung von 0.93 ML zurück zu höheren Temperaturen bis 530 K verschiebt [KSK06]. Bemerkenswert sind kleine Desorptionsraten auf der Tieftemperaturseite des Zustandes (im Rahmen der eigenen Untersuchung mit  $\beta_2$  bezeichnet) ab einer Bedeckung von 0.81 ML und einsetzend bei etwa 450 K, wie sie bei der Desorption von der (110)-Oberfläche ebenfalls zu beobachten sind und bei großen Sauerstoffbedeckungen den  $\beta_1$ -Zustand herausbildeten. Denkbar ist, daß insbesondere die Goldatome der ersten Lage, die am weitesten aus der Oberfläche herausragen und dadurch die geringste Koordination zu benachbarten Goldatomen aufweisen, bei großen Sauerstoff-Belegungen an der möglichen Bildung des Oberflächenoxids  $Au_2O_3$  beteiligt sind.

**O-Adsorptionsenergie.** In kürzlich von Landmann et al. [LRS09] durchgeführten DFT-Rechnungen zur Chemisorption von Sauerstoffatomen auf der Au(110)-Oberfläche wurden für die möglichen Adsorptionsplätze der  $(1 \times 2)$ -Rekonstruktion entsprechende Adsorptionsenergien  $E_{ad}$  für Bedeckungen von  $1/8$  ML,  $1/2$  ML und 1 ML berechnet. Die Angabe 1 ML ist hier gleichbedeutend mit der Besetzung der Oberflächen-Elementarzelle, die in der ersten Lage vier Atome zu je einem Viertel, insgesamt also ein vollständiges Goldatom, enthält, mit gerade *einem* Sauerstoffatom.

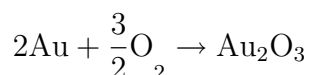
Bei der kleinsten Bedeckung von  $1/8$  ML werden nur zwei exotherme (stabile) Adsorptionsplätze gefunden, dies sind im einzelnen: i) ein auf den (111)-Mikrofacetten existierender pseudodreifach-koordinierter Platz (PT1) bestehend aus

zwei Goldatomen der ersten Lage und einem in der zweiten und ii) einem kurzen Brückenplatz (SB) zwischen zwei Atomen der ersten Goldlage in [110]-Richtung. Für alle anderen Adsorptionsplätze - zwei weitere pseudodreifach-koodinierte Plätze auf den (111)-Facetten tiefer in den Gräben sowie terminale, Langbrücken- und Grabenplätze - werden bei allen Bedeckungen endotherme Adsorptionsenergien gefunden. Die verschiedenen Adsorptionsplätze auf der (1 × 2)-rekonstruierten Au(110)-Fläche sind in Abb. 6.11 gezeigt.

Für den stabilen PT1-Platz wird die maximale Adsorptionsenergie  $E_{ad}$ , die per Definition relativ zum  $O_2$ -Molekül in der Gasphase als Referenz berechnet wurde, bei einer Bedeckung von  $1/2$  ML zu 331 meV (32 kJ/mol) pro O-Atom ermittelt. Dies entspricht einer Adsorptionsenergie von 64 kJ/mol für zwei O-Atome, sie ist damit im Vergleich zur experimentell bestimmten Aktivierungsenergie für die Desorption aus dem atomar chemisorbierten Zustand

$\beta_2$  von mindestens 140 kJ/mol um mehr als den Faktor zwei kleiner. Einen Vergleich mit in der Literatur bekannten Desorptionsenergien nehmen die Autoren nicht vor, womit auch die Einordnung und Diskussion der theoretisch berechneten Adsorptionsenergie entfällt.

Der theoretisch bestimmte Wert von -32 kJ/mol für die Adsorption eines einzelnen Sauerstoffatoms auf dem energetisch günstigsten PT1-Platz auf der (1 × 2)-rekonstruierten Au(110)-Oberfläche liegt gemäß der Reaktion



jedoch in der Größenordnung der molaren Standardbildungsenthalpie des Gold(III)-oxids von -81 kJ/mol [HW95a], bzw.  $\frac{1}{3}\Delta_B H(Au_2O_3) = -27$  kJ/mol für die Anlagerung eines O-Atoms. Er soll daher nachfolgend zur Abschätzung und Interpretation verschiedener Größen herangezogen werden.

**Abschätzung der  $O_2$ -Aktivierungsbarriere.** Es ist bekannt, daß die dissoziative Sauerstoffadsorption auf Goldoberflächen aktiviert ist, da das Auftreten von Sauerstoff-Adatomen unter UHV-Bedingungen selbst bei  $O_2$ -Partialdrucken bis 1400 Torr und Temperaturen bis 900 K nicht beobachtet wird [SMC86].

Die erforderliche Aktivierungsenergie zum Übergang des Sauerstoffs vom molekular physisorbierten in den atomar chemisorbierten Zustand läßt sich jedoch näherungsweise mittels der im TD-Experiment bestimmten Desorptionsenergie

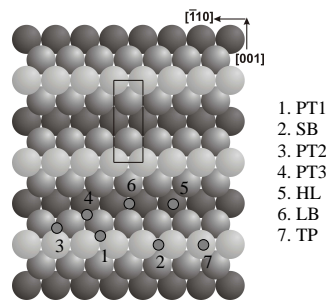


Abbildung 6.11: O-Adsorptionsplätze nach [LRS09].

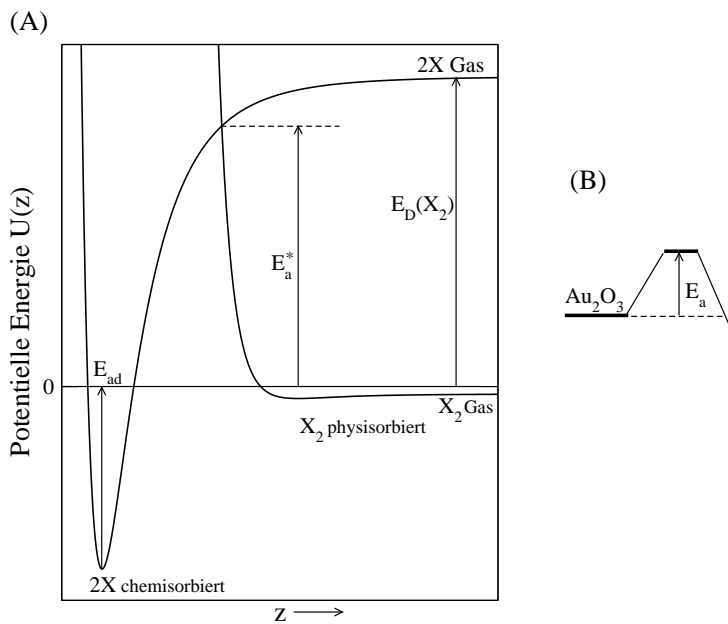


Abbildung 6.12: Schematischer Potentialverlauf für ein homonukleares, zweiatomiges Molekül bei Annäherung an eine Metalloberfläche.

(A): Dissoziative Chemisorption bei der  $O_2$ -Adsorption auf Gold ist stark aktiviert.  $E_D$  Dissoziationsenergie,  $E_a^*$  Aktivierungsbarriere,  $E_{ad}$  Adsorptionsenergie. (B): Bestimmung Aktivierungsbarriere  $E_a$  aus kinetischen Messungen des thermisch induzierten Zerfalls des Gold(III)-oxids in die Elemente nach [THP<sup>+</sup>03].

$E_{des}$  von 147 kJ/mol für den  $\beta_2$ -Zustand bei Monolagenbedeckung abschätzen (vergl. Abb. 6.12 (A)). Die gemessene Desorptionsenergie entspricht nämlich der Aktivierungsenergie für die rekombinative  $O_2$ -Desorption aus atomar adsorbierten Zuständen. Unter Annahme von Mikro-Reversibilität ist sie gleich der Summe aus der Adsorptionsenergie  $E_{ad}$  für die atomare Adsorption und der Aktivierungsbarriere  $E_a^*$  für die dissoziative  $O_2$ -Adsorption:

$$E_{des} = E_{ad} + E_a^*.$$

Mit der theoretisch berechneten Energie  $E_{ad}$  von -64 kJ/mol für die Adsorption von zwei Sauerstoffatomen jeweils auf dem stabilsten PT1-Platz [LRS09] unter Berücksichtigung der Desorptionsenergie aus dem molekular physisorbierten Zustand (11 kJ/mol) ergibt sich die Höhe der Aktivierungsbarriere  $E_a^*$  zu etwa 94 kJ/mol.

**Au-O-Bindungsenergie.** Außerdem lässt sich die Energie  $E_{Au-O}$  der Gold-Sauerstoff-Bindung im Adsorbatkomplex näherungsweise nach

$$E_{Au-O} = \frac{1}{2}(E_D + E_{ad})$$

zu 281 kJ/mol bestimmen, wenn man für die Dissoziationsenergie des O<sub>2</sub>-Moleküls den Wert  $E_D = 498$  kJ/mol [Lid05] verwendet. Gute Übereinstimmung läßt sich mit der Arbeit von Saliba et al. für das O/Au(111)-System [SPK98] finden, in der aus Thermodesorptions-Messungen die obere Grenze der Au-O-Bindungsenergie abgeschätzt wurde zu  $E_{Au-O} < 310$  kJ/mol. Ebenfalls publiziert findet man für die Au-O-Bindungsenergie einen Wert von  $221.8 \pm 20.9$  kJ/mol [Lid05].

**Oberflächen-Goldoxid Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Die O<sub>2</sub>-Desorption aus dem bei tieferen Temperaturen auftretenden  $\beta_1$  Zustand nach großen Sauerstoffexpositionen wurde als Zerfall des an der Oberfläche gebildeten Goldoxids Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interpretiert [Got03a]. Dies läßt sich aus kinetischen Untersuchungen zur thermischen Stabilität von Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Tsai et al. [THP<sup>+</sup>03] untermauern.

Die Autoren dampften auf ein Si-Substrat einen etwa 100 nm dicken Goldfilm auf, der anschließend einem O<sub>2</sub>-Plasma ausgesetzt und dadurch bis zu einer Tiefe von etwa 4 nm oxidiert wurde. Dem folgten kinetische Untersuchungen zur Dissoziation des gebildeten Goldoxids in Sauerstoff und elementares Gold (Abb. 6.12 (B)). Aus dem zeitabhängigen Abfall des Oberflächenwiderstandes infolge der Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zersetzung unter Sauerstoffgabe wurden Ratenkonstanten erster Ordnung für Temperaturen zwischen 22°C und 100°C bestimmt. Die entsprechende Arrhenius-Auftragung der gemessenen logarithmierten Ratenkonstanten über den jeweiligen inversen Temperaturen ergab, daß der Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zerfall in die Elemente mit 57 kJ/mol aktiviert ist.

Übertragen wir die Aktivierungsbarriere auf das O/Au(110)-System und nehmen an, daß die O<sub>2</sub>-Desorption aus dem  $\beta_1$ -Zustand durch Dissoziation eines Oberflächen-Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ebenfalls mit 57 kJ/mol aktiviert ist. Dann zeigt sich, daß die Summe aus dieser aus kinetischen Messungen bestimmten Aktivierungsenergie und der von Landmann aus DFT-Rechnungen bestimmten Adsorptionsenergie von 64 kJ/mol für die Adsorption von zwei Sauerstoffatomen auf der Au(110)-Oberfläche [LRS09] 121 kJ/mol beträgt. Dieser Wert stimmt gut überein mit der in dieser Arbeit bestimmten O<sub>2</sub>-Desorptionsenergie aus dem  $\beta_1$ -Zustand von 128 kJ/mol und läßt den Rückschluß zu, daß es sich tatsächlich um rekombinative Desorption von zwei Sauerstoffatomen aus sich zersetzendem Goldoxid handeln könnte.

Bezüglich der möglichen Bildung des Oberflächen-Goldoxids bei großen Sauerstoff-Bedeckungen liegen verschiedene XPS-Untersuchen in der Literatur vor, die jedoch auf die einkristalline Au(111)-Oberfläche bzw. dünne (111)-Goldfilme beschränkt sind. Durch Bestimmung der Bindungsenergien der Sauerstoff-1s-Elektronen (O-1s) und der Gold-4f-Elektronen (Au-4f<sub>7/2</sub>, Au-4f<sub>5/2</sub>) wurde versucht, zwischen atomar chemisorbierten und oxidisch gebundenen Sauerstoffspezies zu unterscheiden. Für reine Goldproben werden Bindungsenergien der Au-4f-Elektronen bei 84.0 eV und 87.7 eV bestimmt.

King [Kin95] findet nach Sauerstoffadsorption durch UV/Ozon-Behandlung eines Goldfilms für die Dauer von einer Stunde bei Raumtemperatur zusätzliche Signalintensitäten auf den Hochenergieseiten beider Goldzustände, die jeweils um 1.4 eV höher liegen als die metallischen Zustände. Die O-1s-Signale derselben Probe wurden bei 529.6 eV für oxidischen Sauerstoff und bei 531.4 eV für an Verunreinigungen (OH) gebundenen Sauerstoff gemessen. Aus dem Flächenvergleich unter den XP-Spektren konnte die Stöchiometrie des Goldoxids zu  $\text{Au}_2\text{O}_3$  bestimmt werden.

Vergleichbare Ergebnisse erhält Krozer [KR97] unter Verwendung der gleichen Sauerstoff-Adsorptionsmethode. Kurzes Aufheizen auf etwa 500 K nach Adsorption und anschließend aufgenommene XP-Spektren zeigen neben den auf der reinen Oberfläche gefundenen Au-4f-Signalen zusätzliche Goldsignale, die durch die Au-O-Wechselwirkung entstehen und als nicht-metallische Au-Zustände bezeichnet wurden. Diese erscheinen bei um jeweils 0.85 eV höheren Bindungsenergien. Außerdem wurden O-1s-Intensitäten bei 529.0 eV und 530.1 eV gemessen, die einer atomar chemisorbierten und einer oxidischen Spezies zugeschrieben wurden. Durch Tempern der Sauerstoff-belegten Oberfläche bei etwa 500 K und wiederholte Aufnahme von XP-Spektren während einer Dauer von 56 min beobachtet Krozer einen parallelen langsamen Abfall der Intensitäten des oxidischen O-1s-Signals bei 530.1 eV und des nicht-metallischen Au-4f<sub>7/2</sub>-Signals durch O<sub>2</sub>-Desorption aus dem Goldoxid, während die O-1s-Intensität bei 529.1 eV, die dem atomar chemisorbierten Sauerstoff zugeschrieben wurde, konstant bleibt. Die Desorption aus diesem atomaren Zustand findet erst nach etwa 36 min statt und auch erst, nachdem der oxidische Sauerstoff fast vollständig verschwunden ist.

Saliba [SPK98] mißt nach O-Adsorption mittels Ozon auf der Au(111)-Oberfläche bedeckungsabhängige XP-Spektren im Bereich zwischen 0.25 ML und 1.0 ML und findet anfänglich eine O-1s-Bindungsenergie von 529.8 eV. Dieser Zustand zeigt über den gesamten Bedeckungsbereich eine konstante Halbwertsbreite von etwa 2 eV und verschiebt bis zur Bedeckung von 1.0 ML zu höherer Bindungsenergie von 530.1 eV, wie dies für oxidisch gebundenen Sauerstoff auch schon in den vorhergehenden Studien gefunden wurde. Allerdings gab es keine Hinweise auf atomar chemisorbierten Sauerstoff, was aber auch an der mangelnden Auflösung der gemessenen Spektren gelegen haben könnte.

Dagegen findet Canning [COM84] nach atomarer Sauerstoff-Adsorption auf der gleichen Oberfläche nur XP-Signalintensität bei 529.2 eV, was auf atomar chemisorbierten Sauerstoff hinweist, aber auch nichtmetallische Goldzustände bei um etwa 1.4 eV erhöhter Bindungsenergie.

Zuletzt sollen noch die Ergebnisse von Pireaux [PCD<sup>+</sup>84b] erwähnt werden, der ebenfalls die einkristalline Au(111)-Oberfläche nach Sauerstoff-Adsorption durch O<sub>2</sub>-Sputtern bei Raumtemperatur mittels XPS untersuchte. Nach einer Sputter-Dauer von 15 min bei hohen O<sub>2</sub>-Drucken von 0.1 Torr beobachtete er eine Blaufärbung der Goldoberfläche und neben den metallischen Signalen zusätzliche Au-4f-

Photointensitäten bei um 1.9 eV höheren Bindungsenergien. Im O-1s-Photoelektronen-Spektrum weist die Lage des einzelnen Zustandes mit der Bindungsenergie von 530.2 eV auf die Existenz einer oxidischen Sauerstoff-Spezies hin. Aus den korrigierten relativen Intensitäten der XP-Signale bestimmt er das Au/O-Atomverhältnis zu 0.70 und damit die Stöchiometrie der Goldoxid-Spezies an der Oberfläche zu Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Zusammenfassend besteht also mittels Photoelektronen-Spektroskopie-Experimenten die Möglichkeit, zwischen den verschieden gebundenen Sauerstoff-Spezies auf den (111)-Goldoberflächen zu unterscheiden. Danach sind O-1s-Bindungsenergien von etwa 530.1 eV charakteristisch für oxidisch gebundenen sowie 529.3 eV charakteristisch für atomar chemisorbierten Sauerstoff. In den TD-Spektren bei großen O-Bedeckungen wurde bei dieser Flächenorientierung jedoch nur ein ausgeprägter Desorptionszustand gefunden, was gravierend unterschiedlich zum O-Adsorptionsverhalten bei hohen Sauerstoffbelegungen auf der (110)-Oberfläche ist. Hier wurde die O<sub>2</sub>-Desorption aus zwei ausgeprägten Zuständen beobachtet, bei denen es sich wahrscheinlich bei  $\beta_1$  (etwa 490 K) um Oberflächen-Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und bei  $\beta_2$  (etwa 560 K) um atomar chemisorbierte Sauerstoffatome handelt.

Diese Au(110)-Oberfläche könnte aufgrund ihrer strukturellen Heterogenität mit ihren zum Teil niedrig koordinierten Goldatomen in der ersten Lage leichter oxidierbar sein als die wesentlich homogenen (100)- bzw. (111)-Au-Einkristalloberflächen, aber unter Umständen gebundenen Sauerstoff auch leichter auf koadsorbierte Kohlenwasserstoff-Moleküle übertragen, z. B. auf Propen. Inwieweit diese Vermutung zutrifft, soll im folgenden Kapitel 7 untersucht werden.



## 7 Propen und Sauerstoff auf Au(110) – (1 × 2)

Gold ist inert gegenüber den meisten Stoffen, katalytische Aktivität wurde ihm daher in der Vergangenheit abgesprochen. In fein verteilter Form jedoch, auf ausgesuchten Metalloxid-Trägermaterialien, erweist sich Gold als außergewöhnlich katalytisch aktiv. Es zeigte sich, daß die katalytische Wirkungsweise von Gold für verschiedene Reaktionen gezielt gesteuert werden kann und über die Partikelgröße sowie die geeignete Wahl des Trägermaterials einstellbar ist [Har97], so z.B. bei der CO-Oxidation, der Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sowie von CO und CO<sub>2</sub>, bei der Wassergas-Shift-Reaktion, der NO-Reduktion zu N<sub>2</sub> und vielen anderen Reaktionen [HD01].

Auch in bezug auf die Partialoxidation von Propen zu Propenoxid zeigt fein verteiltes Gold katalytische Aktivität, wie zahlreiche Untersuchungen an Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatorsystemen ergeben haben. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von Haruta et al., in denen die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in Anwesenheit von Wasserstoff im Reaktionsgas bei 50°C gelang [HTH98]. Halbkreisförmige, stark mit dem TiO<sub>2</sub>-Träger in Kontakt gebrachte Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2 – 4 nm katalysieren die Partialoxidation zu Propenoxid mit einer Selektivität von über 99%, wohingegen kleinere Partikel unter ähnlichen Reaktionsbedingungen die Hydrierung zu Propan katalysieren.

Für die technische Anwendung der direkten Gasphasen-Epoxidierung von Propen stellt neben den geringen Propen-Umsätzen (1 – 2%) jedoch die sukzessive Deaktivierung dieser Goldkatalysatoren durch Akkumulation verschiedener Kohlenstoff-Spezies (infolge von irreversibler Propenoxid-Adsorption) ein noch zu lösendes Problem dar [MZvL<sup>+</sup>01].

Über den Mechanismus der katalysierten Reaktion sowie über die strukturellen (aktive Zentren) und chemischen (aktive Spezies) Voraussetzungen für die hohe Selektivität des Goldes bei der Propen-Epoxidation ist noch wenig bekannt, so daß in jüngerer Zeit der Versuch unternommen wurde, durch Untersuchungen auf wohldefinierten Gold-Einkristallen mit oberflächenphysikalischen Methoden Einblicke in die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhalten.

Nachfolgend soll nun überprüft werden, ob die (1 × 2)-rekonstruierte Au(110)-Oberfläche, die im Vergleich zu den glatteren Goldoberflächen (100) und (111)

vermutlich mehr energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze bietet und dadurch verschiedene Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffatomen und Propenmolekülen ermöglichen sollte, eine höhere katalytische Aktivität bezüglich der Propen-Partialoxidation aufweist als die beiden anderen niedrigindizierten Flächen. Zur Untersuchung möglicher Oberflächenreaktionen wurden vor allem TPRS-Messungen (Temperaturprogrammierte-Reaktions-Spektroskopie) durchgeführt. Wie in den folgenden Ausführungen deutlich werden wird, hängt die Reaktivität allerdings sehr von der Art und Verteilung der unter Reaktionsbedingungen auf der Oberfläche vorhandenen Spezies ab, die wiederum von den Präparationsbedingungen bestimmt werden. Daher wird hier zunächst nochmals auf die Art und Weise der Präparation eingegangen.

## 7.1 Präparation des Systems C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O/Au(110)

Zuerst wurde die saubere Oberfläche mit atomarem Sauerstoff, wie im Abschnitt 6.2.2 ausführlich beschrieben ist, belegt, indem die auf 37 K abgekühlte Probe einem konstanten O<sub>2</sub>-Druck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar ausgesetzt und simultan mit Elektronen konstanter Energie (500 eV) bestrahlt wurde. Je nach gewünschter O-Belegung variierte die Dauer dieser Prozedur zwischen 3 min für eine Bedeckung von 0.5 ML und 6 min für eine Bedeckung von 1.0 ML. Durch Aufheizen der Probe bis 450 K wurden alle nicht chemisorbierten Sauerstoffspezies und adsorbierten Restgase sowie aus dem Restgas (CO und CO<sub>2</sub>) dissoziativ adsorbierte Kohlenstoff-Verunreinigungen (vergleiche Abschnitt 6.2.2.3), die wahrscheinlich durch den Elektronenbeschuß entstehen und rekombinativ als CO<sub>2</sub> zwischen 300 K und 450 K aus dem  $\kappa$ -Zustand (siehe Abb. 6.9, Seite 78) die Oberfläche verlassen, gezielt durch Desorption entfernt. Erst anschließend erfolgte bei einer Temperatur von 90 K die Nachadsorption von Propen durch Dosieren von 0.5 ML (Expositionszeit  $t = 50$  s,  $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1.2 \times 10^{-8}$  mbar), bzw. 1.0 ML ( $t = 100$  s,  $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 1.2 \times 10^{-8}$  mbar).

Dabei wird jedoch vorausgesetzt, daß die C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Haftwahrscheinlichkeit durch die Sauerstoff-Vorbelegung der Oberfläche gegenüber der reinen Goldoberfläche unverändert bleibt. Danach wurde die Probe mit einer konstanten Heizrate von 4.1 K/s bis zu einer Temperatur von 640 K aufgeheizt und dabei computergestützt das Massensignal der gesuchten Moleküle bzw. ihrer typischen Fragmente aufgezeichnet, um auf diese Weise einen Überblick über die auf der Oberfläche ablaufenden Reaktionen zu erhalten. Leider konnte während des Aufheizens jeweils nur ein Massensignal gemessen werden, so daß mehrmalige Wiederholungen des beschriebenen TPR-Experiments erforderlich waren, bis TPR-Spektren aller in Tabelle 7.1 aufgelisteten Massenzahlen zur Identifizierung möglicher Reaktionsprodukte vorlagen.

Hauptinteresse dabei war, eine mögliche Propen-Epoxidation nachzuweisen sowie Partialoxidationen zum entsprechenden Aldehyd (Acrolein), Keton (Aceton)

## 7.1 Präparation des Systems C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O/Au(110)

m/z	Propen C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propenoxid C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acrolein C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	Aceton C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	Acrylsäure C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>
18	-	-	-	-	-	100	-	-
26	10	28	73	5	29	-	-	-
27	38	50	96	7	55	-	-	-
28	2	100	52	1	8	-	100	10
31	-	32	-	-	-	-	-	-
37	13	2	18	2	-	-	-	-
41	100	3	2	2	1	-	-	-
43	2	37	-	100	9	-	-	-
44	-	1	-	2	19	-	-	100
45	(1)	-	-	-	39	-	-	-
55	-	1	72	-	88	-	-	-
56	-	-	100	-	3	-	-	-
58	-	82	-	25	-	-	-	-
72	-	-	-	-	100	-	-	-

Tabelle 7.1: Relative Häufigkeiten der auftretenden Massenfragmente  
Typische massenspektrometrische Fragmentierung der beteiligten Moleküle und ihre Intensitäten [%]: Propen, mögliche C<sub>3</sub>-Oxidationsprodukte, Totaloxidationsprodukte und Kohlenmonoxid (Quelle: NIST Chemistry WebBook - <http://webbook.nist.gov/chemistry>)

und zur Carbonsäure (Acrylsäure) zu detektieren. Grundsätzlich erfolgte die Sauerstoff-Adsorption als erster Präparationsschritt, da die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs durch Bestrahlung mit Elektronen auf einer bereits mit Propen vorbelegten Au-Oberfläche mit Sicherheit zu unkontrollierbarer C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Fragmentierung bzw. -Dissoziation geführt hätte.

Während Propen auf der reinen Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche vollständig reversibel adsorbiert und nach Aufheizen der Probe bis 250 K rückstandslos desorbiert, wie im Kapitel 5 festgestellt wurde, beobachtet man auf einer mit atomarem Sauerstoff vorbelegten Oberfläche ein abweichendes Verhalten. Offenbar reagieren bereits unterhalb von 250 K Sauerstoffatome partiell mit Wasserstoffatomen des Propens und erzeugen auf der Probe C-haltige Fragmente, die zur eindeutigen Beurteilung der Oberflächen-Reaktivität entfernt werden müssen. Dazu war, wie in Abschnitt 7.3.2 noch gezeigt werden wird, nach dem TPR-Experiment eine mehrmalige Oxidationsprozedur notwendig, die daraus bestand, die Goldoberfläche wie oben beschrieben bei tiefen Temperaturen mit O-Atomen zu beschicken und anschließend bis maximal 640 K aufzuheizen. Die Temperaturbegrenzung wurde deshalb gewählt, weil noch höhere Temperaturen zu irreversibler Strukturveränderung der Probenoberfläche führen können (vergleiche Abschnitt 2.1.1).

## 7.2 Vorüberlegungen zur TPR-Spektroskopie

Die den bimolekularen Gasreaktionen auf Metalloberflächen zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen werden traditionell durch zwei Modelle beschrieben: Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (LH) geht davon aus, daß beide Reaktionspartner chemisorbiert auf der Oberfläche vorliegen, im adsorbierten Zustand miteinander reagieren und nach erfolgter Reaktion das Produkt oder die Produkte von der Oberfläche desorbiert. Dagegen erfolgt eine Reaktion nach dem Eley-Rideal-Mechanismus (ER) zwischen einem chemisorbierten Teilchen und dem jeweils anderen Reaktionspartner entweder durch Stoß direkt aus der Gasphase oder nach schwacher Bindung zur Oberfläche z. B. aus einem physisorbierten Zustand heraus.

Eine Unterscheidung zwischen dem LH- und dem ER-Mechanismus kann nach Laidler [Lai87] für konkurrierende Adsorption zum Beispiel bei einer bimolekularen Reaktion vom Typ  $A + B \rightarrow P$  durch Verfolgung der Produktausbeute (P) in Abhängigkeit vom Partialdruck  $p_A$  bei konstant gehaltenem Partialdruck  $p_B$  getroffen werden. Nur bei einer LH-Reaktion wird die Produktausbeute bei steigendem A-Angebot ein Maximum aufweisen, das gerade dann erreicht wird, wenn die adsorbierten Stoffmengen  $A_{ad}$  und  $B_{ad}$  der optimalen Reaktionsstöchiometrie entsprechen, d. h. die größtmögliche Zahl von A-B-Paaren auf der Oberfläche vorliegt. Wird darüber hinaus  $p_A$  weiter erhöht, verdrängen adsorbierte A-Teilchen zunehmend die im Gleichgewicht mit  $p_B$  stehenden B-Teilchen, wodurch die Zahl der reaktiven A-B-Paare und damit die Reaktionsrate wieder abnimmt, bis schließlich alle Adsorptionsplätze fast nur noch mit A-Teilchen besetzt sind.

Bei einer ER-Reaktion liegt ein etwas anderes Szenario vor: Die Zahl der adsorbierten B-Teilchen ist zu Beginn allein durch den Partialdruck  $p_B$  bestimmt. Erhöhung von  $p_A$  wird zu einem Anstieg der Reaktionsrate führen, bis diese einen Sättigungswert erreicht, der dadurch bestimmt ist, daß gerade genauso viel A-Teilchen auftreten und reagieren wie im Gleichgewicht adsorbierte B-Teilchen vorhanden sind. Höhere A-Gasphasenkonzentrationen werden dann nicht zu einer weiteren Erhöhung der Produktausbeute führen, aber immer die Abreaktion aller adsorbierten B-Spezies gewährleisten.

Im Falle einer ER-Reaktion würde es genügen, daß das Propen-Molekül sozusagen „von oben“ auf ein chemisorbiertes Sauerstoffatom trifft, um dann gewissermaßen aus der Gasphase (bzw. aus einem schwach gebundenen physisorptiven Zustand) heraus zu reagieren. In einem solchen Fall müßte man allein durch genügend lange Dosierzeit von Propen den chemisorbierten Sauerstoff durch Abreaktion vollständig von der Oberfläche entfernen können und dies um so mehr, je höher der Propendruck gewählt wird.

Nahezu sämtliche bisher bekannten Modelluntersuchungen an Einkristalloberflächen haben ergeben, daß bimolekulare Oberflächenreaktionen vom LH-Typ sind (eine Übersicht findet man z. B. bei Engel und Ertl [EE79]). Wir dürfen also

bis zum Beweis des Gegenteils annehmen, daß auch die Oxidation von Propen auf Au(110) diesem Mechanismus unterliegt. Dabei ist der vorgelegte atomare Sauerstoff mit Sicherheit auf dem Gold adsorbiert. Bei einer LH-Reaktion sollte jetzt das Propenmolekül seinerseits auf der Oberfläche adsorbieren, möglichst in räumlicher Nähe zu einem adsorbierten Sauerstoffatom und gegebenenfalls in einer ganz bestimmten sterisch günstigen geometrischen Konfiguration, damit es zu einer effektiven Oxidationsreaktion kommen kann. Besteht eine große Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein solcher günstigen Konfigurationen, würde man eine entsprechend hohe Ausbeute an Oxidationsprodukten erwarten; dabei ist zunächst noch nicht zwischen Partial- und Totaloxidationsprodukten unterschieden. An dieser Stelle gibt es unterschiedliche Möglichkeiten: 1) Die Oxidation läuft als Konsekutiv-Reaktion ab, d. h. aus einer vorgegebenen geometrischen Konfiguration werden zunächst Partialoxidationsprodukte gebildet, die dann in nachgelagerten Schritten bis zu den thermodynamisch stabilsten Produkten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  weiterreagieren. 2) Es ist jedoch auch vorstellbar, daß Partialoxidationen von vornherein eine andere lokale geometrische Konfiguration erfordern als Totaloxidationen, so daß beide Oxidationen als Parallelreaktionen ablaufen.

Zur Klärung, welche Situation bei  $\text{Au}(110) + \text{O} + \text{C}_3\text{H}_6$  tatsächlich vorliegt, wären detaillierte Experimente erforderlich, um zwischen „günstigen“ und „ungünstigen“ Ko-Adsorptionsgeometrien für partielle und vollständige Oxidationen unterscheiden zu können. Zwingende Voraussetzung für eine solche Aussage ist die Kenntnis der jeweiligen lokalen Adsorptionsgeometrie, die mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie und/oder Schwingungsspektroskopie bestimmt werden könnte. Leider standen diese Methoden im Rahmen der hier durchgeführten Arbeit nicht zur Verfügung, so daß die angesprochenen Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen nicht weiter konkretisiert werden können. Wir werden aber sehen, daß auch mit Hilfe von temperaturprogrammierter-Reaktionsspektroskopie wertvolle Aussagen zum Reaktionsverhalten dieses Systems erhalten werden können.

## 7.3 Desorptions-Reaktions-Verhalten der Adsorptive

Zunächst wurde das Desorptions-Reaktions-Verhalten von Sauerstoff und Propen aus dem Reaktionssystem untersucht und dazu die reine Au(110)-Oberfläche wie zuvor beschrieben präpariert. Dabei wurden durch Wahl der entsprechenden Dosierung zwei Belegungen an Sauerstoff und Propen hergestellt, wobei jeweils gleiche Mengen dieser Edukte (bezogen auf die verfügbare Au(110)-Oberfläche) vorgegeben wurden: A) 0.5 ML O-Atome + 0.5 ML Propenmoleküle und B) jeweils 1.0 ML O-Atome + 1.0 ML Propen. Diese beiden Belegungen wurden bewußt gewählt, um zwei unterschiedliche lokale Adsorptionskonfigurationen zu gewährleisten: bei Bedingung A) können O-Atome und  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Moleküle aus Platz-

gründen *nebeneinander* auf der Au(110)-Fläche in adsorbierter Form vorliegen, während Bedingung B) bewirkt, daß die O-Atome auf der Goldoberfläche eine nahezu geschlossene Lage bilden, *auf* der dann die Propenmoleküle adsorbieren. Die sicherlich etwas naive Annahme ist natürlich an die Bedingung geknüpft, daß die O-Atome in Konfiguration A) nicht in geschlossenen Inseln, sondern statistisch dispergiert auf der Oberfläche angeordnet sind mit genügend großen Abständen, so daß Propenmoleküle zwecks effektiver LH-Reaktion in den Zwischenräumen adsorbieren können. Im Falle von Sauerstoff-Inselbildung würde die Betrachtung lediglich für die Propenmoleküle gelten, die am Rande einer O-Insel adsorbiert sind.

Das TPR-Experiment wurde nun wie folgt durchgeführt: Die Probe mit der jeweiligen Propen/O-Beladung wurde beginnend bei  $T = 90$  K mit einer Heizrate von  $4.1$  K/s in line-of-sight-Geometrie zum Massenspektrometer aufgeheizt, während das QMS auf die Masse 41 eingestellt war. Entsprechend wurde beim Sauerstoff-TPR-Experiment die Masse 32 verfolgt. Geheizt wurde insgesamt bis  $T = 640$  K, um sämtliche gebildeten Reaktionsprodukte von der Probenoberfläche zu entfernen. Die jeweiligen gemessenen TPR-Spektren sind für beide Bedeckungsgrade A) und B) in Abb. gezeigt: links die Propen-, rechts die Sauerstoff-Spektren mit entsprechend unterschiedlichen Temperaturskalen. Dabei ist zum besseren Vergleich auch das jeweilige Monolagen-TD-Spektrum auf der reinen Au(110)-Oberfläche als gepunktete Kurve miteingezeichnet.

### 7.3.1 Reversible Propen-Adsorption/Desorption

Diskutieren wir zunächst das Desorptionsverhalten von Propen, wie es aus dem linken Teilbild der Abb. 7.1 hervorgeht. Die Propen-Desorption von der reinen Au(110)-(1 × 2)-Fläche erfolgte bei Monolagen-Bedeckung (Dosis 1.0 L) vollständig reversibel aus drei TD-Zuständen:  $\varepsilon$  ( $184 \text{ K} \leq T_{\text{max}} \leq 235 \text{ K}$ ),  $\delta$  ( $T_{\text{max}} = 149 \text{ K}$ ) und  $\gamma$  ( $T_{\text{max}} = 110 \text{ K}$ ). Von diesen wird bei einer Adsorptionstemperatur von  $\leq 90$  K im Submonolagenbereich bis 0.5 ML lediglich  $\varepsilon$  vollständig und  $\delta$  teilweise besetzt. Auf den ersten Blick fallen starke Veränderungen in den Propen-TPR-Spektren im Vergleich zur reinen Au-Fläche auf, und es tritt zusätzlich ein deutlicher Einfluß der Vorbedeckung A) bzw. B) auf: Die unvollständige Sauerstoff-Vorlegung mit 0.5 ML führt zur Besetzung des mit  $\varepsilon$  bezeichneten TD-Zustandes bei ca. 200 K, der auch ohne O-Vorbelegung erscheint (wenn auch deutlich intensiver), und zu einem  $\pi_{\text{O}}$ -Zustand bei etwa 280 K in der abfallenden Hochtemperaturflanke des  $\varepsilon$ -Zustandes, der überraschend fest gebunden ist und der weder bei reinem Au(110) noch unter der Bedingung der vollständigen Sauerstoff-Vorbelegung beobachtet werden kann.

Dem steht das Verhalten des Reaktionssystems für vollständige O-Vorbelegung entsprechend Bedingung B) gegenüber, bei der nun die zuvor genannten  $\varepsilon$ - und  $\pi_{\text{O}}$ -Zustände kaum noch in Erscheinung treten und das gesamte Spektrum durch

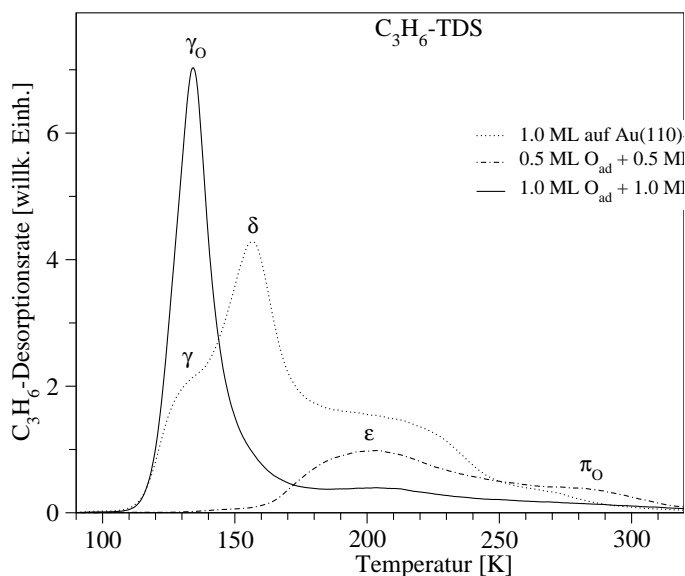


Abbildung 7.1: Propen-Desorption aus dem Reaktionssystem  $C_3H_6/O/Au(110)$ . Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s; Detektion des Molekülfragments  $C_3H_5^+$  ( $m/z = 41$ ) aus dem Reaktionssystem mit den Bedeckungen:  $0.5$  ML  $O_{ad} + 0.5$  ML  $C_3H_6$  und  $1.0$  ML  $O_{ad} + 1.0$  ML  $C_3H_6$  sowie Monolagen-TD-Spektren auf der reinen  $Au(110)$ -Oberfläche.

einen sehr schwach gebundenen scharfen  $\gamma_O$ -Propen-Zustand bei etwa 135 K dominiert wird, der in Abwesenheit von Sauerstoff (also nach Propen-Exposition der reinen Au-Fläche, gepunktete Kurve) nur als schwache Tieftemperaturschulter des  $\delta$ -Zustandes auftaucht. Dieser  $\delta$ -Zustand tritt in Gegenwart von Sauerstoff im übrigen überhaupt nicht mehr auf.

Wir schließen, daß durch die hohe Vorbelegung mit O-Atomen die Au-Oberfläche offenbar keine energetisch günstigen Adsorptionsplätze mehr bieten kann, und es ist gut vorstellbar, daß der  $\gamma_O$ -Zustand  $C_3H_6$ -Moleküle repräsentiert, die *auf* einer dichten passivierenden  $O_{ad}$ -Schicht adsorbiert sind und nicht mehr in Kontakt mit der Goldoberfläche stehen. Selbstverständlich kann man auch die Möglichkeit nicht ausschließen, daß die Propen-Moleküle wegen der kristallographischen „Offenheit“ der  $(1 \times 2)$ -rekonstruierten  $Au(110)$ -Oberfläche durchaus noch in unmittelbarem Kontakt mit Au stehen, daß aber wegen der hohen Elektronegativität des Sauerstoffs die Ladungsdichte der benachbarten Au-Atome so verändert wird, daß eine mögliche  $\pi$ -Donor-Wechselwirkung des Propens mit Au-Atomen beeinträchtigt und so die adsorptive Bindung geschwächt ist.

Ein Vergleich der Flächen unter den  $C_3H_6$ -Desorptionsspektren, die von der reinen bzw. von der sauerstoffbedeckten  $Au(110)$ -Fläche für beide Bedeckungsgrad-Kombinationen ( $0.5$  ML  $O_{ad} + 0.5$  ML  $C_3H_6$  bzw.  $1.0$  ML  $O_{ad} + 1.0$  ML  $C_3H_6$ ) erhalten wurden, liefert nun noch weitere wichtige Informationen: Die Gegenwart von Sauerstoff verursacht bei unveränderten Dosierbedingungen eine deutliche Herabsetzung der desorbierenden Propen-Stoffmenge. Dies steht übrigens im

Widerspruch zu Beobachtungen, über die Barteau und Madix an der Ag(110)-Oberfläche berichten, bei der voradsorbierter Sauerstoff zu einer Erhöhung der aufgenommenen Ethen- und Propenmenge führt [BM83]. Bei beiden o. g. Bedeckungsvarianten A) und B) desorbieren jeweils lediglich 2/3 der angebotenen Propen-Moleküle. Das fehlende Drittel muß demnach über einen oder mehrere Kanäle abreagiert sein. Hier erhebt sich die Frage, welcher Art diese Reaktionskanäle sind. Man kann zum einen an Reaktionen *ohne* direkte Beteiligung von Sauerstoff denken, z. B. thermische Fragmentierung oder Umlagerungen des C-Gerüsts, und zum zweiten natürlich an Reaktionen *unter Beteiligung von Sauerstoff*, die zu Partial- und/oder Totaloxidationsprodukten führen. Diese werden im Abschnitt 7.4 ausführlicher behandelt.

### 7.3.2 Irreversible Propen-Adsorption/Desorption: Fragmentierung

Hier sollen zunächst O-induzierte Fragmentierungsreaktionen von Propen angesprochen werden, die etwa in der Abspaltung von Wasserstoffatomen und dem Verbleiben von (u. U. noch partiell hydrierten) Kohlenstoff-Fragmenten auf der Oberfläche bestehen können, aber die nicht zum Einbau des Sauerstoffs in das C-Gerüst des Propens führen. Dennoch ist dabei die Anwesenheit des präadsorbierten Sauerstoffs entscheidend, da derartige Reaktionen auf der Au-Oberfläche ohne ihn gar nicht auftreten. Offenbar induziert Sauerstoff nicht nur eine starke energetische Heterogenität der Au-Oberfläche, die, wie oben beschrieben, zu den Propen-Desorptionszuständen  $\gamma_{\text{O}}$  und  $\pi_{\text{O}}$  führen, sondern übt wegen seiner hohen Elektronegativität zumindest in seiner näheren Umgebung auch eine starke *chemische* Wirkung auf die Propen-Moleküle aus.

So ist vorstellbar, daß sich die elektronenreiche  $\pi$ -Doppelbindung des Propens in der Nähe eines präadsorbierten O-Atoms zu orientieren versucht mit der Konsequenz einer partiellen Ladungsübertragung, welche dann die Stabilität des  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Moleküls beeinträchtigt. Zu diskutieren ist des weiteren sicherlich die Übertragung eines Wasserstoffatoms von der Methylgruppe des Propens zum O-Atom, was bei Erhalt des Kohlenstoffgerüsts zu einer allylartigen Spezies  $\text{C}_3\text{H}_5$  führen würde. Auf deren Existenz ergeben sich allerdings aus den durchgeführten Experimenten keinerlei Hinweise.

Viel wahrscheinlicher ist eine sequentielle thermische Fragmentierung der CC-Bindungen bei gleichzeitiger allmählicher Abdissoziation des Wasserstoffs von den  $\text{CH}_x$ -Fragmenten ( $x = 1, 2$  oder  $3$ ). Dies sollte dann in der Bildung einer reinen Kohlenstoff-Spezies enden. Der zugehörige Wasserstoff kann entweder zum  $\text{H}_2$ -Molekül rekombinieren und desorbieren oder aber zum Sauerstoff übergehen und zur Bildung von OH- bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Spezies beitragen, die ebenfalls desorbieren. Da sich diese Fragmentierungs- und H-Übertragungsprozesse über einen größeren



### 7.3 Desorptions-Reaktions-Verhalten der Adsorptive

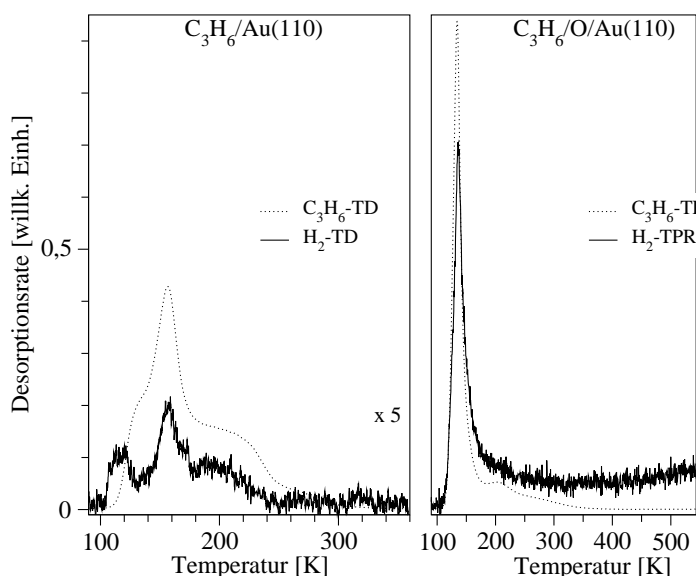


Abbildung 7.2: H<sub>2</sub>-MS-Signalintensität nach reversibler und partiell reaktiver C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Adsorption.

Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s, Detektion des Molekülions H<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 2$ ) sowie des intensivsten Propenfragment-Ions C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 41$ , gepunktete Kurven) nach Adsorption von 1.0 ML Propen bei 90 K: auf der reinen Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche (links) sowie auf der mit 1.0 ML O-Atomen vorbelegten Au(110)-Oberfläche (rechts).

Bindungsenergiebereich hinweg abspielen werden, erwartet man keine charakteristische Wasserstoff-Entwicklung bei einer bestimmten Temperatur, sondern eine graduelle thermische H<sub>2</sub>-Emission. Genau dieser Befund scheint sich in den gemessenen Wasserstoff-Desorptionsspektren widerzuspiegeln, die in Abb. 7.2 gezeigt sind.

Die bei der Propen-Desorption auf der reinen Goldoberfläche aufgenommenen H<sub>2</sub>-MS-Signalintensitäten ( $m/z = 2$ ) im linken Teil der Abbildung stimmen bezüglich der Lage der Desorptionsmaxima mit den unter jeweils gleichen Meßbedingungen aufgezeichneten C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Desorptionsspektren ( $m/z = 41$ ) überein. Auch auf O-vorbelegter Oberfläche (rechts) müssen die auftretenden TD-Maxima bis etwa 300 K den von der Oberfläche desorbierenden wasserstoffhaltigen Molekülen, insbesondere dem Propen, zugeordnet werden, die an der Kathode des Massenspektrometers partiell in H-Fragmente gespalten werden.

Es bleibt insgesamt festzustellen, daß Menge und Reaktivität des präadsorbierten Sauerstoffs nicht ausreichen, um sämtliche thermisch gebildeten Propen-Molekülbruchstücke zu oxidieren. Statt dessen bleiben, wie sich mittels nachfolgend beschriebener Experimente belegen läßt, durchaus größere Mengen an kohlenstoffhaltigen Fragmenten auf der Au(110)-Oberfläche zurück.

Dies ist in den CO<sub>2</sub>-TD-Spektren von Abb. 7.3 demonstriert. Das zugehörige Experiment wurde wie folgt durchgeführt: Im ersten Schritt erfolgte die Vorbelegung

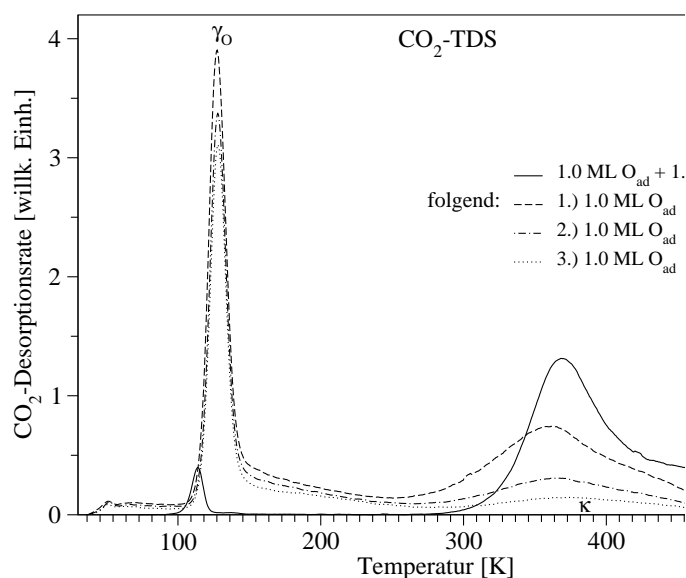


Abbildung 7.3: CO<sub>2</sub>-TDS nach irreversibler C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Adsorption auf O/Au(110). Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s, Detektion des Moleküliions CO<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $m/z = 44$ ); CO<sub>2</sub>-TDS nach Vorbelegung der Probe mit 1.0 ML O-Atomen und Nachadsorption von 1.0 ML Propen bei 90 K sowie direkt anschließender dreimalige O-Belegung mit 1.0 ML zur oxidativen Entfernung von Restkohlenstoff.

der sauberen Goldoberfläche mit 1.0 ML atomaren Sauerstoffs, Heizen bis 450 K und Nachadsorption von Propen der äquivalenten Bedeckung bei 90 K (also die oben beschriebene Probenpräparation des Reaktionssystems) und anschließend wurde linear bis 640 K geheizt. Das dabei aufgenommene CO<sub>2</sub>-TPR-Spektrum ( $m/z = 44$ ) zeigt - wie erwartet und weiter unten detailliert behandelt - die CO<sub>2</sub>-Desorption infolge der Totaloxidation von Propen im Temperaturbereich zwischen etwa 290 K und 520 K mit einem ausgeprägten Desorptionsmaximum bei 370 K und einer breiten Schulter bei etwa 460 K. Der wenig intensive Desorptionzustand bei 115 K wird wahrscheinlich durch CO<sub>2</sub>-Restgasadsorption hervorgerufen und stimmt mit dem CO<sub>2</sub>-Desorptionsverhalten auf der O-vorbelegten Au(110)-Oberfläche überein [Got03a]. Direkt nach Abkühlung auf 35 K wurde dann erneut 1.0 ML atomarer Sauerstoff erzeugt und sofort anschließend (also *ohne* zwischenzeitliches Heizen bis 450 K und *ohne* Propen-Angebot) unter wiederholter Einstellung des Massenspektrometers auf die Masse 44 die Probe bis 640 K hochgeheizt.

Bei dem ersten derartigen Experiment zeigt sich nun zwischen etwa 260 K und 500 K eine deutliche CO<sub>2</sub>-Entwicklung mit einem leicht zu tieferen Temperaturen verschobenen Maximum bei 360 K und schwächer ausgeprägter Hochtemperaturschulter, also weit jenseits der charakteristischen Desorptionstemperatur von molekularem CO<sub>2</sub>, die z. B. Gottfried in systematischen Experimenten zwischen 90 K und 120 K gefunden hatte [Got03a]. Diese CO<sub>2</sub>-Entwicklung ist eindeutig auf eine

Reaktion von atomarem Sauerstoff mit Kohlenstoff-Fragmenten zurückzuführen, die nach dem Propen/O-Reaktionsexperiment auf der Oberfläche verblieben waren. Hier soll bereits darauf hingewiesen werden, daß anhand der Temperatur, bei der die CO<sub>2</sub>-Desorption einsetzt, zwischen der Oxidation von Propen selbst und von verbliebenen Propen-Fragmenten unterschieden werden kann. Wir werden auf dieses Kriterium in einer weiter unten geführten Diskussion zurückkommen.

Dieser Kohlenstoff ist gegenüber Sauerstoff immerhin so beständig, daß ein zweites unmittelbar folgendes Oxidationsexperiment wieder ein CO<sub>2</sub>-TD-Spektrum nun im Temperaturbereich zwischen etwa 280 K und 490 K liefert, das gegenüber dem ersten C-Oxidationsexperiment von etwa halber Intensität ist. Erst das dritte derartige Oxidationsexperiment zeigt dann, daß nunmehr aller Kohlenstoff, der durch Propen-Fragmentierung auf der Probe verblieben war, von der Oberfläche entfernt wurde. Das entsprechende CO<sub>2</sub>-Desorptionsspektrum weist nur noch die sehr geringe, jedoch nicht zu vermeidende Intensität oberhalb von 300 K bis etwa 450 K auf ( $\kappa$ -Zustand), die allein durch die Sauerstoff-Präparation, wie in Abschnitt 6.2.2.3 bereits detailliert beschrieben wurde, verursacht wird.

Aus der Realkatalyse ist das Phänomen der Katalysator-Vergiftung bekannt, das in der Abscheidung von inaktivem graphitischen Kohlenstoff besteht und auch als „Verkockung“ der Katalysatoroberfläche bezeichnet wird. Vorstufen dieser Kohlenstoffs-Spezies sind häufig stark dehydrierte Kohlenstoff-Fragmente, die sich auf der Katalysatoroberfläche anreichern. Gerade bei den katalysierten Reaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe führt dieser Prozeß zur Herabsetzung der Katalysatoraktivität [FPO93], er tritt beispielsweise auch bei der Propen-Epoxidation an Au/TiO<sub>2</sub>-Katalysatoren auf. Untersuchungen zur Aufklärung des Deaktivierungsmechanismus ergeben als mögliche Ursachen z. B. Propen-Oligomerisation und Propen-Polymerisation sowie Ringbildungsreaktionen und Alkylierungen [MZvL<sup>+</sup>01]. Auch können Zerfallsreaktionen bereits gebildeter Produkte, die nicht schnell genug von der Katalysatoroberfläche desorbieren, Beiträge zur C-Abscheidung leisten. In der Praxis wird daher den Reaktionsgasen Wasserstoff beigemischt und/oder die Reaktionstemperatur erhöht, um die Bildung derartiger deaktivierender Spezies zurückzudrängen.

Bei der Durchführung der nachfolgend beschriebenen Reaktions-TD-Experimente mußte also sorgfältig darauf geachtet werden, daß nach der Präparation des Systems C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O/Au(110) und anschließendem TPR-Experiment die Goldoberfläche wieder den gleichen definierten Ausgangszustand aufwies. Dazu wurde die Oberfläche nach jedem einzelnen Experiment durch mehrfach wiederholte Belegung mit atomarem Sauerstoff und nachfolgendem Hochheizen behandelt und auf diese Weise die oben beschriebenen Kohlenstoff-Fragmente oxidativ entfernt. Die Überprüfung erfolgte wie zuvor beschrieben mittels Kontrolle der CO<sub>2</sub>-Desorption.

Bei vergleichbaren TPRS-Experimenten nach Propen-Adsorption auf Sauerstoffvorbelegtem Gold von Deng et al. [DMLF06] sowie Davis und Goodman [DG00]

auf den beiden anderen niedrigindizierten Goldoberflächen (100) und (111) wurden C-haltige Rückstände auf den jeweiligen Probenoberflächen nicht gefunden. Weder bei partieller O-Exposition noch bei Monolagenvorbelegung mit Sauerstoff und anschließender Nachadsorption von Propen bis zur Sättigung (bei 120 K) konnten im Anschluß an TPRS-Messungen Kohlenstoffanreicherungen auf den Oberflächen mittels AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie) detektiert oder CO<sub>2</sub>-Desorption infolge einer Oxidation durch Nachadsorption von O-Atomen festgestellt werden. Diese Befunde weichen gravierend von den hier gefundenen Ergebnissen ab und könnten daher auf die Besonderheit der (110)-Orientierung zurückzuführen sein.

Leider konnte nicht aufgeklärt werden, in welcher Form die Kohlenstoff-Rückstände auf der Goldoberfläche vorliegen. Für ihren Ursprung kommt zum einen eine unvollständige Oxidation von Propen bzw. seiner Fragmentierungsprodukte in Frage. Andererseits können intermolekulare Reaktionen auftreten, die beispielsweise durch Dimerisation oder Polymerisation von Propen oder eines Propen-Oxidationsprodukts oder aber durch Ringbildung (z. B. Dioxane) zu höhermolekularen Verbindungen führen, die bis zu Temperaturen von 640 K nicht von der Probenoberfläche desorbieren. Derartige Katalysatorgifte, die durch Polymerisation von Propen und Propenoxid entstehen können, werden bei der Propen-Epoxidation für die verminderte Aktivität von Goldkatalysatoren ebenfalls in Betracht gezogen [NHMM99]. Solche länger-kettigen oder ringförmigen C-Spezies, die sicherlich leichter oxidierbar sind als graphitischer Kohlenstoff, könnten der Grund dafür sein, daß hier eine mehrmalige Sauerstoff-Exposition notwendig war, um die Gold(110)-Probe wieder in einen sauberen und definierten Ausgangszustand zu versetzen.

### 7.3.3 Reversible Adsorption/Desorption von Sauerstoff

Nach der Propen-Desorption und -Zersetzung wenden wir uns als nächstes dem TPR-Verhalten des Sauerstoffs zu, der sich allerdings weniger auffällig verhält. Wie bei Gottfried [GSSC02] und in Kap. 6.2 ausführlich dargelegt ist, desorbiert atomar adsorbierter Sauerstoff (um diesen geht es hier ausschließlich) bei hohen und sehr hohen Bedeckungen ( $> 1.0$  ML) von der reinen Au(110)-Oberfläche aus zwei Zuständen,  $\beta_2$  und  $\beta_1$ . Von diesen wurde  $\beta_2$  mit einem TD-Maximum bei etwa 560 K einer atomar chemisorbierten O-Spezies und der stets als Tieftemperaturschulter auftretende  $\beta_1$ -Zustand bei 490 K einer oxidischen Au-Spezies (Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zugeschrieben, wie in Abschnitt 6.3 dargelegt wurde. Im Submonolagenbereich oberhalb von ca. 0.5 ML verschieben sich die  $\beta_2$ -Desorptionsmaxima mit steigender Bedeckung zu höheren Temperaturen, was als Hinweis auf attraktive O-O-Wechselwirkungen mit Inselbildung interpretiert werden kann. Dies zeigt sich auch daran, daß die teilweise Besetzung des Tieftemperaturzustandes  $\beta_1$  bereits vor Sättigung des  $\beta_2$ -Zustandes erfolgt. Hochheizen des Systems auf 450 K

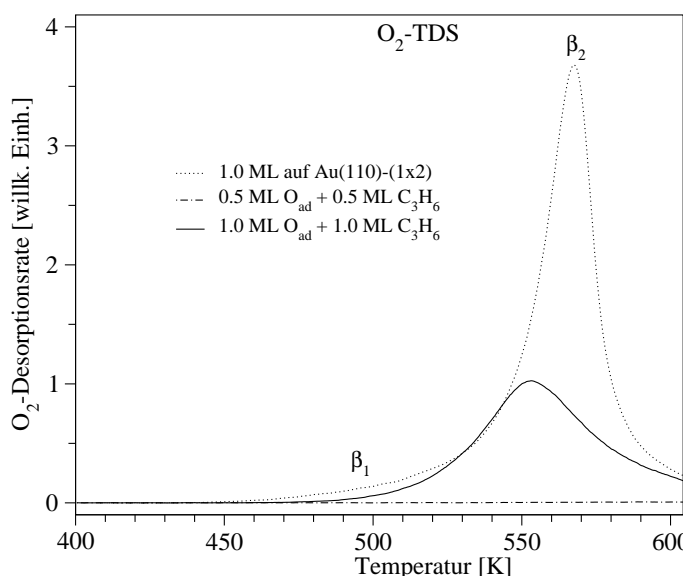


Abbildung 7.4: Sauerstoff-Desorption aus dem System  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}/\text{Au}(110)$ . Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s; Detektion des Molekülions  $\text{O}_2^+$  ( $m/z = 32$ ) bei Desorption aus dem Reaktionssystem mit den Bedeckungen:  $0.5 \text{ ML O}_{\text{ad}} + 0.5 \text{ ML C}_3\text{H}_6$  und  $1.0 \text{ ML O}_{\text{ad}} + 1.0 \text{ ML C}_3\text{H}_6$  sowie nach ML-Bedeckung auf der reinen  $\text{Au}(110)$ -Oberfläche.

reicht zur Auflösung der Inseln wahrscheinlich aus und die O-Atome werden sich statistisch auf der Oberfläche verteilen und schließlich eine nahezu geschlossene Monolage bilden.

Von Interesse ist nun, ob und gegebenenfalls wie sich die Sauerstoff-Desorption in Gegenwart von gleichzeitig auf der Oberfläche vorhandenem Propen verändert. Bei der Deutung der Desorptionseffekte ist dabei zu berücksichtigen, daß die Hauptmenge an Propen längst desorbiert ist (vergleiche Abb. 7.1), bevor der atomare Sauerstoff seine eigentliche Desorptionstemperatur von 450 K bis 620 K erreicht. Eine Beeinflussung des Sauerstoff-Adsorptionszustandes kann daher nur von den irreversibel gebundenen (also partiell fragmentierten oder umgelagerten) Propen-Molekülen verursacht werden.

Wie zuvor unterscheiden wir wieder die beiden Sauerstoff/Propen-Belegungskombinationen A)  $0.5 \text{ ML O}_{\text{ad}} + 0.5 \text{ ML C}_3\text{H}_6$  und B)  $1.0 \text{ ML O}_{\text{ad}} + 1.0 \text{ ML C}_3\text{H}_6$ . Bei der Kombination A) fällt bei Betrachtung des relevanten Temperaturbereichs der Sauerstoff-Desorptionsspektren von Abb. 7.4 auf, daß die Intensität des  $\beta_2$ -Zustands dramatisch (etwa auf 1%) abgenommen hat. Offenbar wurde nahezu der gesamte vorgelegte Sauerstoff durch Reaktion mit Propen oder seinen Fragmenten verbraucht. Ein modifiziertes Bild bietet sich für die andere Bedeckungsgrad-Kombination: Zwar ist auch hier der Sauerstoff- $\beta_2$ -Zustand reduziert, aber nur etwa auf die Hälfte ( $\approx 50\%$ ) der für reines Au charakteristischen Menge. Dem entspricht auch die beobachtete leichte Maximumverschiebung um etwa 20 K hin zu tieferen Temperaturen. Der Sauerstoff- $\beta_1$ -Zustand ist nur noch

als sehr schwache Schulter zu erkennen. In diesem Fall konnte also nur ein Teil des vorgegebenen Sauerstoffs mit den Propen-Zersetzungsprodukten reagieren, was erneut die zu Beginn dieses Kapitels wiedergegebenen Überlegungen zum Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus der Oberflächen-Oxidationsreaktion untermauert. Denn nur im Falle der unvollständigen O-Bedeckungsvariante, bei der Propen ebenfalls auf der Goldoberfläche adsorbiert vorliegt, kann der LH-Mechanismus effektiv ablaufen und zum vollständigen Verbrauch des Oberflächen-Sauerstoffs führen.

## 7.4 Oberflächenreaktionen zu Partial- und Totaloxidationsprodukten

Damit sind wir bei der Schilderung der eigentlichen Oxidationsreaktionsprozesse angelangt. Grundsätzlich sind dabei, wie schon mehrfach erwähnt, metastabile *Partial*-Oxidationsprodukte, die also noch reaktiven Wasserstoff und Kohlenstoff im Molekülgerüst enthalten, von den thermodynamisch stabilen *Total*-Oxidationsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu unterscheiden. Bei den TPRS-Untersuchungen wurde das Hauptaugenmerk bei der Reaktion zwischen Propen und atomarem Sauerstoff auf die möglicherweise entstehenden Oxidationsprodukte gelegt, die unter *Erhalt* der Kettenlänge gebildet werden und dabei insbesondere die Bildung von Propenoxid, Aceton, Acrolein und Acrylsäure verfolgt. Diesem Reaktionspfad ist der folgende Abschnitt 7.4.1 gewidmet. Im Abschnitt 7.4.2 wird dann noch auf die aus chemisch-katalytischer Sicht eher uninteressanten Totaloxidationsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und auch auf die Bildung von CO eingegangen.

### 7.4.1 Bildung von $\text{C}_3$ -Partialoxidationsprodukten

Aus thermodynamischer Sicht gehört die Bildung von Partialoxidationsprodukten bei der Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff bekanntlich nicht zu den favorisierten Reaktionspfaden. Von den hier betrachteten Produktmolekülen, die aus den Elementen unter Standardbedingungen sämtlich exotherm gebildet werden, besitzt Propenoxid mit seinem sauerstoffhaltigen gespannten Dreiring jedoch die kleinste Standardbildungsenthalpie  $\Delta_{\text{F}}\text{H}^0$  im Vergleich zu seinen Oxidationsisomeren (Aceton, Acrolein und Acrylsäure). Die Produkte einer partiellen Oxidation weisen (wie auch Propen selbst) außerdem sehr hohe Verbrennungsenthalpien  $\Delta_{\text{C}}\text{H}^0$  auf, so daß auch Folgereaktionen mit Sauerstoff zu den energetisch bevorzugten Totaloxidationsprodukten führen können für den Fall, daß ein partiell oxidiertes Produktmolekül nicht schnell genug von der Oberfläche desorbieren kann. Werte für die Standardbildungs- und Verbrennungsenthalpien der beteiligten Edukte, der Partial- und Totaloxidationsprodukte sowie von Kohlenmonoxid wurden in Tab. 7.2 zusammengefaßt.

## 7.4 Oberflächenreaktionen zu Partial- und Totaloxidationsprodukten

Formel	Propen	Sauerstoff	Propenoxid	Acrolein	Aceton	Acrylsäure	Totaloxidation		
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>Atom</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO
M [g/mol]	42.08	16.00	58.08	56.07	58.08	72.06	44.01	18.02	28.02
$\Delta_F H^0$ [kJ/mol]									
gas	+20	+249	-95	-	-219	-331	-393	-242	-111
flüssig	+4	-	-123	-120	-249	-384	-	-286	-
$\Delta_C H^0$ [kJ/mol]									
gas	-2058	-	-1917	-	-1821	-	-	-	-
flüssig	-	-	-	-1632	-1772	-1369	-	-	-

Tabelle 7.2: Thermodynamische Daten.

Standardbildungs- ( $\Delta_F H^0$ ) und Verbrennungsenthalpien ( $\Delta_C H^0$ ) der beteiligten Edukte, der Partial- und Totaloxidationsprodukte sowie CO, Quelle: NIST Chemistry WebBook - <http://webbook.nist.gov/chemistry>

Unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen konnten nun leider für keine der beiden C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O-Bedeckungsgradkombinationen Partialoxidationsprodukte mit der Kohlenstoff-Kettenlänge C<sub>3</sub>, also unter Erhalt des Propen-Molekülgerüsts, detektiert werden. Trotz 100-facher Meßverstärkung ergaben sich selbst für die entsprechenden Hauptmassen-Fragmente (vergleiche Tab. 7.1 auf Seite 91) nur stark verrauschte MS-Signale ohne erkennbare Desorptionsmaxima, wie dies in den TPR-Spektren in Abb. 7.5 gezeigt ist.

Es ist daher die Schlußfolgerung zu ziehen, daß auf der Au(110)-Oberfläche die Epoxidation von Propen mit präadsorbierten Sauerstoffatomen sowie die Partialoxidationen zu den Produkten Acrolein, Aceton sowie Acrylsäure offenbar nicht stattfinden. Ohne Einfluß scheint dabei zu sein, welche relativen Anordnungsmöglichkeiten der Propenmoleküle in bezug zu den vorgelegten O-Atomen bestehen. Denn sowohl die C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O-Kombination A), bei der beide Spezies auf der Au-Oberfläche nebeneinander adsorbieren können, als auch Kombination B), bei der dies nicht so einfach möglich ist, zeigen die gleiche Inaktivität.

### 7.4.2 Totaloxidationsprodukte: CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sowie CO

TPR-Spektren für Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser nach Adsorption von Propen auf der mit Sauerstoffatomen vorbelegten Au(110)-Oberfläche sind in Abb. 7.6 für die bereits bekannten Ko-Belegungen A) 0.5 ML O<sub>ad</sub> + 0.5 ML C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (rechts) und B) 1.0 ML O<sub>ad</sub> + 1.0 ML C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (links) dargestellt. Die Desorption aller drei Spezies läßt sich über weite Temperaturbereiche aus jeweils verschiedenen Zuständen beobachten, so daß zur Diskussion der Spektren eine Unterteilung in zwei Temperaturbereiche: i) T<sub>des</sub> < 200 K und ii) T<sub>des</sub> > 200 K sinnvoll ist.

Unterhalb von 200 K desorbieren CO, CO<sub>2</sub> sowie sehr geringe Mengen H<sub>2</sub>O, wahrscheinlich verursacht durch Adsorption aus dem Restgas während der Pro-

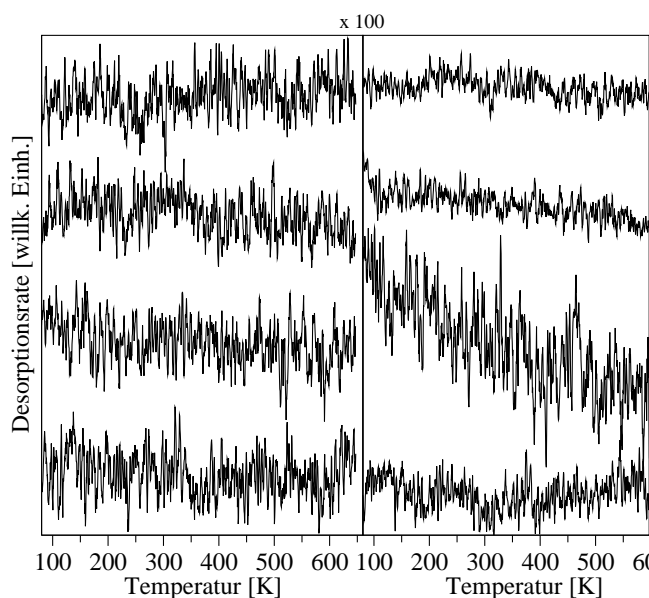


Abbildung 7.5: TPR-Spektren der C<sub>3</sub>-Partialoxidationsprodukte.

Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s, TPR-Spektren verschiedener Massenfragmente stellvertretend für die angegebenen Partialoxidationsprodukte für zwei verschiedene Co-Bedeckungen; *links*: 1.0 ML O<sub>ad</sub> + 1.0 ML C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; *rechts*: 0.5 ML O<sub>ad</sub> + 0.5 ML C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; Die gewünschten Partialoxidationen von Propen mit Sauerstoffatomen auf der Au(110)-Oberfläche finden nicht statt.

benpräparation. Einen Beitrag zur gemessenen TPR-Signalintensität der Masse 28 bei tiefen Temperaturen liefert auch die Desorption von nicht umgesetztem Propen. Denn im typischen Fragmentierungsmuster des Propens tritt das Fragment der Masse 28 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>) mit einer relativen Häufigkeit von 2% auf, wie aus Tabelle 7.1 auf Seite 91 hervorgeht. Dies wird deutlich an der Lage des gemessenen CO-Desorptionsmaximums bei 134 K, das übereinstimmt mit den  $\gamma_0$ -Desorptionsmaxima in den Propen-TPR-Spektren (vergleiche Abb. 7.1 auf Seite 95). Unterhalb von 200 K desorbiert CO also nicht aufgrund oxidativer Reaktion zwischen Sauerstoffatomen und Propen, sondern lediglich in geringen Mengen nach Restgasadsorption. Untersuchungen von Gottfried [Got03a] zur CO-Adsorption auf der reinen Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche bei 30 K zeigten außerdem, daß molekulares CO bis zu einer Temperatur von etwa 170 K vollständig desorbiert.

In der vorgenannten Arbeit wurde außerdem die CO<sub>2</sub>-Adsorption auf der mit 1.2 ML Sauerstoff vorbelegten Au(110)-Fläche untersucht. Die entsprechenden CO<sub>2</sub>-Desorptionsspektren zeigten bei kleinen CO<sub>2</sub>-Bedeckungen einen Zustand  $\gamma_0$ , dessen Desorptionsmaximum sich von anfänglich 118 K (0.12 ML) mit wachsender Bedeckung zu tieferer Temperatur bis 114 K (0.30 ML) verschob. Mit diesen Befunden lassen sich die in Abb. 7.6 gezeigten CO<sub>2</sub>-TPR-Intensitäten (rote Kurven) zwischen etwa 100 K und 130 K für das System C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>1ML</sub>/Au(110)



## 7.4 Oberflächenreaktionen zu Partial- und Totaloxidationsprodukten

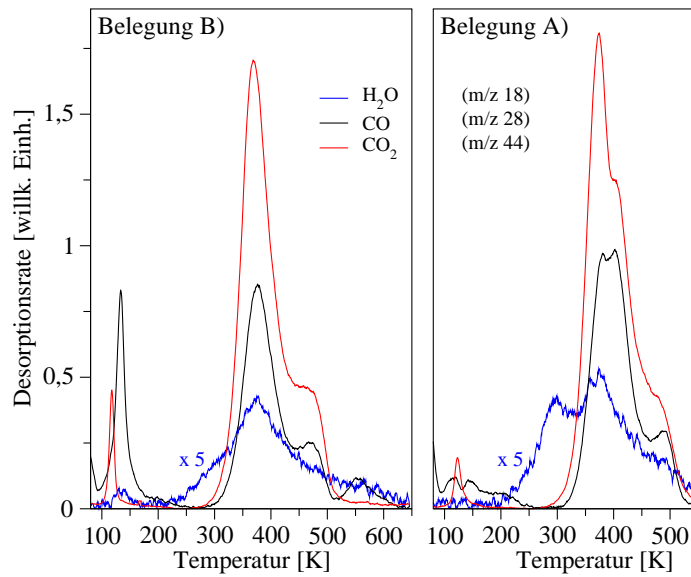


Abbildung 7.6: TPR-Spektren der Oxidationsprodukte  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  für das Reaktionssystem  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}/\text{Au}(110)-(1 \times 2)$ .

Heizrate  $\beta = 4.1 \text{ K/s}$ , Detektion der Molekülionen  $\text{H}_2\text{O}^+$  ( $m/z = 18$ ),  $\text{CO}^+$  ( $m/z = 28$ ),  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z = 44$ ) nach Vorbelegung der reinen  $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$ -Oberfläche mit Sauerstoffatomen und Nachadsorption von Propen bei 90 K für die Bedeckungsvarianten:  $1.0 \text{ ML O}_{\text{ad}} + 1.0 \text{ ML C}_3\text{H}_6$  (links) und  $0.5 \text{ ML O}_{\text{ad}} + 0.5 \text{ ML C}_3\text{H}_6$  (rechts).

vollständig interpretieren und sogar quantitativ abschätzen. Sie werden durch  $\text{CO}_2$ -Adsorption aus dem Restgas auf der Sauerstoff-vorbelegten Goldoberfläche während der Experimentierzeit hervorgerufen und entsprechen für beide  $\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6$ -Bedelegungen einer  $\text{CO}_2$ -Bedeckung von unterhalb 0.15 ML.

Oberhalb von 200 K wird in den in Abb. 7.6 gezeigten TPR-Spektren für beide Bedeckungsgradvarianten (links:  $1.0 \text{ ML O} + 1.0 \text{ ML C}_3\text{H}_6$  und rechts:  $0.5 \text{ ML O} + 0.5 \text{ ML C}_3\text{H}_6$ ) die Desorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Folge der Totaloxidation von Propen sowie von  $\text{CO}$  beobachtet. Im weiten Temperaturbereich zwischen etwa 200 K und 550 K setzt jeweils als erstes  $\text{H}_2\text{O}$ -Desorption (blaue Kurve) ein mit einem schwach ausgeprägten Maximum bei 375 K sowie zwei wenig intensiven Tieftemperatur-Schulterzuständen bei etwa 295 K und 235 K, die bei kleiner  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}$ -Bedeckung A) (rechts) etwas stärker ausgeprägt sind. Auffällig und unerwartet sind jedoch die geringen (in der Abb. verfünffacht dargestellten) Intensitäten in den gemessenen  $\text{H}_2\text{O}$ -TPR-Spektren.

Erst bei höheren Temperaturen setzt ab etwa 290 K bis 520 K auch  $\text{CO}_2$ -Desorption (rote Kurven) ein, für die große Bedeckung (links) aus einem intensiven Zustand bei 370 K sowie einer Hochtemperaturschulter bei etwa 465 K. Parallel dazu verläuft das  $\text{CO}$ -TPR-Spektrum (schwarze Kurven) mit um etwa 5 K zu höheren Temperaturen verschobenen Desorptionsmaxima. Für die kleine  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{O}$ -Bedeckung, bei der die Reaktionspartner jeweils benachbart adsorbiert auf der

Au(110)-Oberfläche vorliegen (rechts), zeigen die TPR-Spektren zusätzliche Strukturen. CO<sub>2</sub> desorbiert aus dem intensivsten Zustand nun bei 375 K sowie aus zwei Hochtemperatur-Schulterzuständen bei etwa 400 K und 480 K. Die gleiche Spektrstruktur tritt hier auch bei der ebenfalls parallel verlaufenden CO-Desorption auf, die nun aus einem TD-Zustand mit einem Doppelmaximum bei 380 K und 400 K sowie dem Hochtemperatur-Zustand bei 485 K erfolgt. Zu beachten ist, daß das CO<sup>+</sup>-Ion mit  $m/z = 28$  im Massenspektrometer auch durch Fragmentierung des CO<sub>2</sub>-Moleküls entsteht, dies jedoch nur mit etwa 10%-iger Intensität des entsprechenden CO<sub>2</sub>-Signals (vergleiche Tab. 7.1), so daß den gemessenen hohen TPR-Intensitäten tatsächlich CO-Desorption zugrunde liegen muß. Oberhalb von 520 K zeigt das abgebildete CO-TPR-Spektrum der hohen Bedeckungsvariante B) ein weiteres Desorptionsmaximum bei 555 K, dem jedoch keine Beachtung geschenkt wurde. Es handelt dabei um ein Artefakt, das nur selten und nicht reproduzierbar auftrat.

## 7.5 Die Rolle von reaktivem Kohlenstoff bei der Propenoxidation

Die oben in Abschnitt 7.4 beschriebenen Experimente, bei denen stets sorgfältig darauf geachtet wurde, daß sämtliche Propen-Zersetzungsprodukte wie auch aus dem Restgas ko-adsorbierende Gase wie CO und CO<sub>2</sub> vor jeder eigentlichen Reaktionsmessung durch thermische Desorption und durch gezielte Abreaktion mit zusätzlich angebotenen Sauerstoff entfernt wurden, ergaben leider, daß unter diesen sehr „sauberen“ Bedingungen keine Partialoxidationsprodukte gebildet werden. Wir hatten bereits im Abschnitt 7.4.1 festgestellt, daß die sorgfältig gereinigte Au(110)-Oberfläche unabhängig davon, wieviel atomarer Sauerstoff vorgelegt wird, keinerlei Aktivität in bezug auf die Partialoxidation von Propen besitzt! Dies steht leider im Widerspruch zu der Erwartung, wonach Oberflächen mit geringerer Atomdichte wegen der niedrigeren Koordination der Oberflächenatome reaktiver sein sollten als Oberflächen mit geringer Korrugation, wie Au(100) und Au(111).

Aus einer Reihe von Experimenten, die vor allem mit Übergangsmetall-Oberflächen von Nickel, Palladium und Platin durchgeführt wurden und bei denen es u. a. um die Hydrierung von Kohlenmonoxid ging, weiß man seit langem, daß die katalytische Aktivität dieser Oberflächen sehr stark von der Art und Menge intermediär auf der Oberfläche vorhandener Kohlenstoff-Spezies mitbestimmt wird. Es war zuvor schon die deaktivierende Wirkung von graphitischen C-Schichten im Rahmen der Verkokung erwähnt worden, so daß graphitähnliche Schichten sicherlich nicht zur Reaktivität beitragen dürften. Anders verhält sich carbidischer Kohlenstoff, der durchaus, wie Methanierungsversuche von Goodman gezeigt haben [KG82], einen sehr positiven Effekt auf die Reaktionsfreu-

digkeit von Übergangsmetall-Oberflächen haben kann. Eine Übertragung dieser Überlegungen auf das vorliegende  $C_3H_6/O/Au(110)$ -System wird dadurch nahegelegt, daß auch bei letzterem Reaktionssystem die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sowie ihre Verbindungen untereinander beteiligt sind und im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsknäuel möglicherweise ähnliche Übergangszustände aufweisen. Eine Übertragung auf das Metall Gold erscheint auch aus dem Grunde geboten, weil dessen katalytische Aktivität bei Oxidations- und Hydrierungsreaktionen inzwischen vielfach nachgewiesen wurde [MHL C99].

Diese Überlegungen haben schließlich dahin geführt, bestimmte Experimente noch einmal zu betrachten und zu diskutieren, die in der Anfangsphase der Reaktionsuntersuchungen zur Propen-Epoxidation durchgeführt worden und zunächst unberücksichtigt geblieben waren. In einer Reihe von Experimenten, die auf solchen O-bedeckten Au-Oberflächen durchgeführt wurden, die noch partiell Kohlenstoff-Fragmente enthielten, zeigte sich eine signifikant veränderte Reaktivität, die offenbar dazu führte, daß auch kleinere Mengen verschiedener Partialoxidationsprodukte nachweisbar waren. Jedoch waren Art und Menge dieser offenbar katalytisch aktiven Kohlenstoff-Spezies mit den hier zur Verfügung stehenden Methoden einer genauen Bestimmung nicht zugänglich, so daß auf eine systematische Charakterisierung verzichtet wurde. Die Möglichkeit jedoch, durch bestimmte (nachfolgend noch einmal kurz beschriebene) experimentelle Prozeduren eine Kohlenstoff-modifizierte Au-Oberfläche zu präparieren, die bezüglich der Partialoxidation von Propen deutlich aktiver ist als die C-freie Au(110)-Oberfläche, rechtfertigt es, auf dieses System im folgenden etwas ausführlicher einzugehen.

### 7.5.1 Experimentelles

Bezüglich der Sauerstoff-Chemisorption wurden in Abschnitt 6.2 zwei Methoden zur Aktivierung von molekularem Sauerstoff durch Elektronenbestrahlung vorgestellt:

1. Methode: Elektronenbestrahlung kondensierter  $O_2$ -Multilagen ( $T = 35\text{ K}$ )
2. Methode: Elektronenbeschuß simultan zur  $O_2$ -Begasung mit konstantem  $O_2$ -Dosierdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar ( $T = 35\text{ K}$ ),

wobei jeweils konstante Elektronenenergien von 500 eV verwendet wurden. Wie in Abschnitt 6.2.3 vergleichend diskutiert wurde, führen beide Methoden zur atomaren Sauerstoffadsorption und zeigen äquivalente  $O_2$ -Thermodesorptionsspektren.

Für die Präparation des Reaktionssystems wurde immer jeweils zuerst atomarer Sauerstoff erzeugt und im Anschluß daran zur Entfernung nicht aktivierter Sauerstoff-Spezies sowie adsorbierter Restgase die Au(110)-Probe aufgeheizt, so

daß lediglich chemisorbierte O-Atome mit der gewünschten Bedeckung auf der Goldfläche vorlagen. Dies geschah bei Verwendung der 1. Methode bis zu einer Temperatur von 300 K, bei der 2. Methode bis zu einer höheren Temperatur von 450 K, worin ein gravierender Unterschied bezüglich der Reaktivität der erzeugten O-Atome liegen kann. Erst anschließend erfolgte die Propen-Adsorption bei 90 K und danach während des Aufheizens mit konstanter Heizrate bis 640 K die Aufnahme des gewünschten TPR-Spektrums. Wie in Abschnitt 7.3.2 ausführlich dargestellt wurde, fragmentiert das Propenmolekül jedoch teilweise bei Anwesenheit präadsorbierter O-Atome auf der Au-Fläche und hinterläßt Kohlenstoff-Spezies, die erst durch mehrfach wiederholte Nachbelegung mit Sauerstoff-Atomen oxidativ entfernt werden können.

Unterläßt man nun die oxidative Reinigung der Probe und präpariert direkt nach Abkühlung auf 35 K erneut das Reaktionssystem, indem man atomaren Sauerstoff herstellt, nur bis auf 300 K aufheizt und wiederum bei 90 K Propen nachadsorbiert, zeigen sich abweichende reproduzierbare TPRS-Meßergebnisse. Das Aufheizen lediglich bis 300 K nach der Belegung mit Sauerstoff verhindert, daß Kohlenstoff-Fragmente des vorhergehenden Reaktionszykluses in Form von CO<sub>2</sub> vollständig desorbieren können, sondern auf der Oberfläche verbleiben (vergleiche Abb. 7.3 auf Seite 98). Zuerst betrachten wir die Bildung der Totaloxidationsprodukte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sowie von CO unter den gerade erläuterten Reaktionsbedingungen und vergleichen die gemessenen TPR-Spektren mit den weiter oben in Abschnitt 7.4.2 vorgestellten Resultaten, die auf oxidativ gereinigter Au-Oberfläche erhalten wurden.

### 7.5.2 Bildung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O sowie CO bei Anwesenheit von reaktivem Kohlenstoff

Im oberen Teil der Abb. 7.7 sind die CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und CO-TPR-Spektren für die zuvor beschriebene abgewandelte Präparation des Reaktionssystems gezeigt, bei der die Au-Fläche teilweise noch mit Kohlenstoff-Fragmenten durch den vorhergehenden Reaktionszyklus belegt war. Die atomare Sauerstoff-Vorbedeckung betrug jeweils 1.0 ML und die nachadsorbierte Propenmenge 1.0 ML und 0.5 ML, so daß bei diesen Experimenten zwei verschiedene Bedeckungsgradverhältnisse (O<sub>ad</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> links: 1/1, rechts: 2/1) untersucht wurden. Die hohe Sauerstoffbedeckung sollte die Bildung desaktivierender graphitischer C-Spezies unterdrücken, indem ausreichend O-Atome zur oxidativen Entfernung in Form von CO<sub>2</sub> zur Verfügung stehen.

Zum untermittelbaren Vergleich der Ergebnisse beider Präparationsmethoden sind die TPR-Spektren, die unter definierten Bedingungen erhalten wurden (vergleiche Abschnitt 7.4.2), im unteren Teil der Abbildung noch einmal dargestellt. Wir beschränken uns im folgenden auf die reaktions-kontrollierte Desorption der Produkte, die bei 185 K mit der Bildung von Wasser beginnt. Unterhalb dieser

Temperatur werden TRP-Intensitäten lediglich durch die Desorption von geringen Mengen adsorbierter Restgase sowie von molekularem Propen verursacht.

H<sub>2</sub>O-Desorption findet unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls als erstes und über einen sehr großen Temperaturbereich zwischen 185 K und 600 K statt. Dabei tritt nun ein intensives TD-Maximum bei 345 K auf, dem zwei Tieftemperaturschultern bei 220 K und 300 K vorausgehen. Die Abstraktion von Wasserstoff-Atomen und damit die Bildung und Desorption von Wasser setzt hier früher - bei um etwa 15 K tieferen Temperaturen - ein und die H<sub>2</sub>O-TPR-Spektren weisen schnell steigende Desorptionsraten oberhalb von 185 K sowie insgesamt hohe Intensitäten auf. Bemerkenswert ist, daß der Verlauf und die Intensität der H<sub>2</sub>O-Spektren für beide untersuchten Bedeckungsgradverhältnisse  $O_{ad}/C_3H_6$  identisch sind und damit anscheinend unabhängig von der nachadsorbierten Propenmenge.

Bei ebenfalls herabgesetzten Temperaturen, nämlich bereits bei 250 K beginnend, desorbiert von der Au-Fläche CO<sub>2</sub>. Die TPR-Spektren zeigen für beide Bedeckungsgradverhältnisse Sauerstoff/Propen zwei intensive CO<sub>2</sub>-Desorptionsmaxima bei 350 K und 455 K. Erwartungsgemäß beobachtet man vergleichsweise größere CO<sub>2</sub>-Bildungsraten, wenn das Bedeckungsverhältnis zugunsten der O-Atome erhöht wird, indem man statt 1.0 ML Propen (links) nur noch 0.5 ML (rechts) nachadsorbiert. Der zwischen beiden Präparationswegen bestehende Unterschied in den CO<sub>2</sub>-TPR-Spektren für jeweils gleiche Sauerstoff- und Propenbedeckung (je 1.0 ML) ist durch die gestrichelte senkrechte Linie im linken Teil der Abb. 7.7 gekennzeichnet. Bei Anwesenheit von Kohlenstoff-Spezies auf der Au-Oberfläche aus dem vorhergehenden Reaktionszyklus verschiebt sich nicht nur der CO<sub>2</sub>-Desorptionsbeginn um etwa 40 K zu tieferen Temperaturen, sondern es weist auch das gesamte TPR-Spektrum eine höhere CO<sub>2</sub>-Intensität auf, die wahrscheinlich durch Oxidation der verbliebenen Kohlenstoff-Spezies verursacht wird. An dieser Stelle soll daran erinnert werden, daß bei der oxidativen Reinigung der Oberfläche im ersten Oxidationsexperiment ebenfalls eine bei tieferen Temperaturen einsetzende CO<sub>2</sub>-Desorption zu beobachten war (vergleiche Abb. 7.3 auf Seite 98). Möglicherweise ist der verbliebene Kohlenstoff leichter zu CO<sub>2</sub> oxidierbar als nachadsorbiertes Propen. Einen Hinweis darauf liefern auch die aus den Flächen unter den C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-TD-Spektren abgeschätzten Propenumsätze für gleiche C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O-Belegung, die bei kohlenstoffhaltiger Au-Oberfläche bei lediglich 20% liegen und deutlich kleiner sind als die auf sorgfältig präparierter Goldfläche mit 33% (vergleiche Tab. 7.3).

Gleichzeitig mit der CO<sub>2</sub>-Bildung und im selben Temperaturbereich zwischen 250 K und 510 K desorbiert auch CO von der Au-Oberfläche. In den gemessenen Spektren sind unter diesen Reaktionsbedingungen die CO-Desorptionsmaxima gegenüber den CO<sub>2</sub>-Maxima ebenfalls leicht zu höheren Temperaturen verschoben. Vergleichbar mit der CO<sub>2</sub>-Bildung lassen sich bei Anwesenheit von Restkohlenstoff auch für CO höhere Desorptionsintensitäten feststellen. Die Desorptionsbereiche und -maxima für H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und CO aus den TPR-Messungen beider Prä-

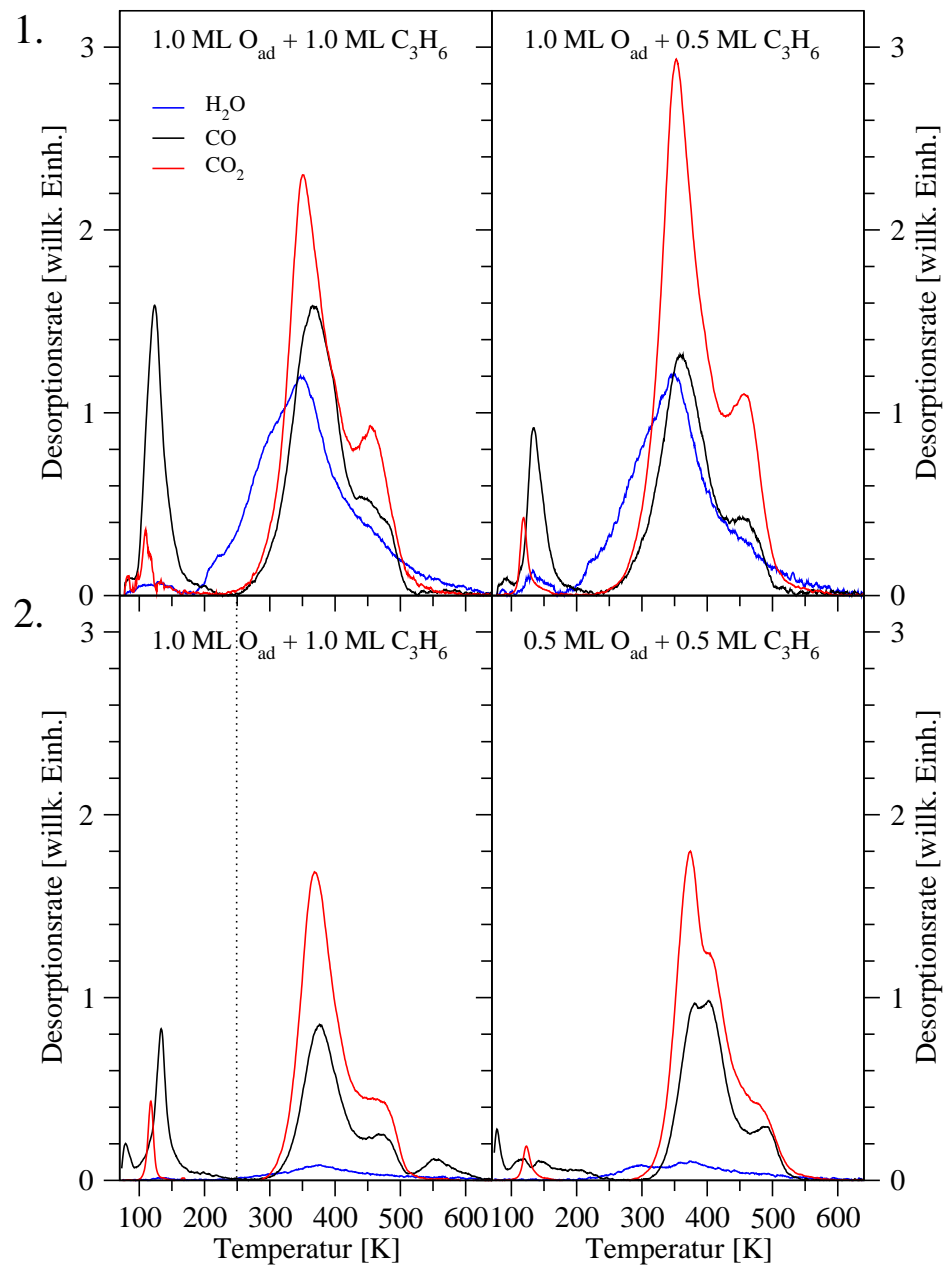


Abbildung 7.7: Variation der Präparationsbedingungen und der Einfluß auf die CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und CO-TPR-Spektren des Systems C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O/Au(110).

Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s, Detektion der Molekülonen H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>(m/z = 18), CO<sup>+</sup>(m/z = 28), CO<sub>2</sub><sup>+</sup>(m/z = 44). oben: bei Anwesenheit aktiven Kohlenstoffs; unten: bei Abwesenheit aktiven Kohlenstoffs; (Details siehe Text).

## 7.5 Die Rolle von reaktivem Kohlenstoff bei der Propenoxidation

$\Theta(\text{O}_{\text{ad}})$ [ML]	$\Theta(\text{C}_3\text{H}_6)$ [ML]	Desorptionsmaxima $T_{\text{des}}$ [K]			Umsatz [%]	
<b>1. Methode (C<sub>reaktiv</sub>)</b>		CO <sub>2</sub> (250-510 K)	H <sub>2</sub> O (185-600 K)	CO (250-510 K)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	O <sub>ad</sub>
1.0	1.0	350, 455	220, 300, 345	365, 460	20	90
1.0	0.5	350, 455	220, 300, 345	360, 460	25	70
<b>2. Methode (rein)</b>		CO <sub>2</sub> (290-510 K)	H <sub>2</sub> O (200-600 K)	CO (290-510 K)		
1.0	1.0	370, 465	235, 295, 375	375, 470	33	52
0.5	0.5	375, 400, 480	235, 295, 375	380, 400, 485	33	99

Tabelle 7.3: Vergleich der CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und CO-Desorption aus dem Reaktionssystem C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O/Au(110) bei Abwandlung der O-Präparation.

parationsvarianten wurden in Tab. 7.3 zusammen mit den Umsätzen an Propen und Sauerstoff für die untersuchten Belegungen noch einmal zusammengefaßt.

Wie bereits im Zusammenhang mit der CO<sub>2</sub>-Bildung erwähnt wurde, weichen die durch Vergleich der Flächen unter den C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-TPR-Spektren bestimmten Stoffmengen bei der Desorption für die unterschiedlichen Präparationsverfahren merklich voneinander ab. Bei Anwesenheit reaktiven Kohlenstoffs auf der Goldoberfläche aus dem vorhergehenden Reaktionszyklus desorbieren 80% bzw. 75% der Propenmoleküle molekular, wenn auf die mit 1.0 ML O-Atomen vorbelegte Au-Fläche 1.0 ML bzw. 0.5 ML Propen nachadsorbiert wurden, während auf C-frei präparierter Au-Oberfläche mehr Propen-Moleküle mit Sauerstoff umgesetzt werden und nur etwa 67% molekular desorbieren. Grund dafür könnte einerseits sein, daß Restkohlenstoff mögliche Propen-Adsorptionsplätze blockiert und dadurch die dosierte Propenstoffmenge nicht zur beabsichtigten C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Bedeckung führt, also vorab bereits vermindert ist. Andererseits ist denkbar, daß zwar die dosierte Propenmenge gleichermaßen adsorbiert wird, daß sich aber die präadsorbierten O-Atome leichter mit der reaktiven Kohlenstoff-Spezies des letzten Reaktionszyklus auf der Oberfläche umsetzen als mit intaktem Propen, welches dann, ohne reagiert zu haben, in größerer Menge wieder die Oberfläche verläßt.

Trotz kleinerer Propenumsätze stellt man bei einem Vergleich der Sauerstoff-TD-Spektren fest, daß die desorbierende Restsauerstoffmenge wesentlich geringer ist, also O-Atome durch Reaktion mit Propen und mit C-Fragmenten in größerer Zahl verbraucht werden. Für beide Propenbelegungen konnte nach Präadsorption von 1.0 ML atomarem Sauerstoff noch rekombinative O<sub>2</sub>-Desorption bei etwa 550 K in den entsprechenden O<sub>2</sub>-TD-Spektren beobachtet werden. Der gemessene Sauerstoffumsatz liegt nach Monolagen-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Belegung bei etwa 90% und beträgt nur 70%, wenn die nachadsorbierte Propenmenge halbiert wird (TD-Spektren im Anhang). Auch für Sauerstoff kann vermutet werden, daß Kohlenstoff-Fragmente einen Teil der Goldoberfläche maskieren und mindestens teilweise die O-Adsorption einschränken, was ebenfalls zu einer von vornherein erniedrigten Sauerstoffbedeckung führen könnte.

### 7.5.3 Bildung von C<sub>3</sub>-Partialoxidaionsprodukten

Der Hauptanteil des dosierten Propens desorbiert von der mit 1.0 ML Sauerstoff vorbelegten und partiell mit Kohlenstoff verunreinigten Au(110)-Oberfläche mit herabgesetzter Desorptionsenergie und ohne reagiert zu haben (TD-Spektren im Anhang). Bei einer Bedeckung von 0.5 ML Propen erleiden also 25% der Propenmoleküle bzw. 20% bei einer Belegung mit 1.0 ML in Anwesenheit von Sauerstoffatomen eine irreversible Adsorption und werden durch Reaktion umgesetzt. Diese Wechselwirkung führt, wie wir gerade gesehen haben, überwiegend zu den Totaloxidaionsprodukten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sowie zur Bildung von CO.

Interessant und im Sinne der Zielsetzung dieser Arbeit besonders hervorzuheben war es jedoch möglich, unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch die Bildung geringer Mengen verschiedener C<sub>3</sub>-Partialoxidaionsprodukte nachzuweisen. Dem dient Abb. 7.8 bzw. Tabelle 7.1 auf Seite 91, in der die untersuchten Moleküle und Massenfragmente mit ihren relativen Häufigkeiten dargestellt sind. Allerdings muß betont werden, daß die Intensitäten der beobachteten Partialoxidaionsprodukte sämtlich sehr gering (aber durchaus außerhalb des Rauschens) sind.

Zwischen 250 K und etwa 390 K desorbiert das Molekülion C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sup>+</sup> mit  $m/z = 58$ , welches sowohl für Propenoxid als auch für Aceton auftritt, da beide Moleküle dieselbe Summenformel besitzen (Abb. 7.8 oben), und zwischen 250 K und 420 K desorbiert Acrolein (Abb. 7.8 Mitte:  $m/z = 56$  und unten:  $m/z = 55$ ). In allen TPR-Spektren der gefundenen Partialoxidaionsprodukte treten für beide Propenbedeckungen (0.5 ML und 1.0 ML) innerhalb des relativ breiten Desorptionsintervalls (140 K bzw. 170 K) jeweils zwei Maxima auf. Das Ablesen ihrer genauen Lage auf der Temperaturachse ist aufgrund des starken Rauschens der MS-Intensitäten - es mußte wegen der geringen desorbierenden Stoffmengen mit hoher Verstärkung gemessen werden - nur näherungsweise möglich. Sie liegen bei der Acrolein-Desorption (250 K - 420 K) bei etwa 315 K und 370 K. Für Propenoxid und Aceton (250 K - 390 K) stimmen die gefundenen Desorptionsmaxima bei etwa 300 K und 345 K überein mit zwei der drei beobachteten H<sub>2</sub>O-TPR-Maxima (220 K, 300 K, 345 K). Sie weisen bei gleicher O-Anfangsbdeckung von 1.0 ML für die halbierte Propenbedeckung (0.5 ML) eine doppelt so hohe Intensität auf im Vergleich zur hohen Propenbedeckung mit 1.0 ML. Auffällig ist, daß die Desorption aller Partialoxidaionsprodukte bei der selben Temperatur von 250 K einsetzt und damit ebenfalls gleichzeitig zur CO<sub>2</sub>- und CO-Desorption (vergleiche Abb. 7.7 oben).



## 7.5 Die Rolle von reaktivem Kohlenstoff bei der Propenoxidation

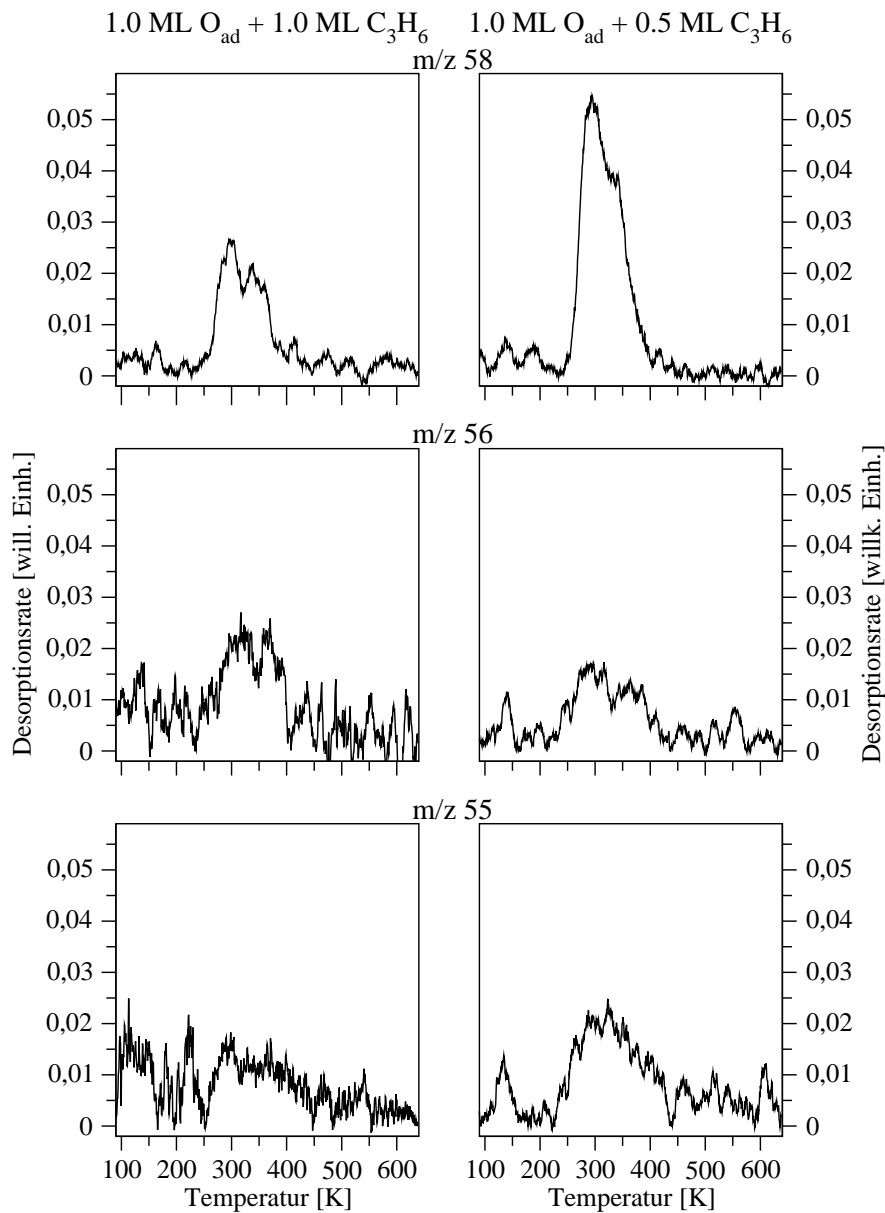


Abbildung 7.8:  $C_3H_6/O/Au(110)$  Desorption der  $C_3$ -Partialoxidationsprodukte. TPRS-Kurven für typische Massenfragmente verschiedener  $C_3$ -Partialoxidationsprodukte nach Präadsorption einer atomar chemisorbierten Sauerstoff-ML und Nachadsorption von 1.0 ML (links) bzw. 0.5 ML (rechts) Propen bei 90 K (Intensitäten  $\times 100$ ). A: Acrolein ( $m/z = 55$ ), B: Acrolein ( $m/z = 56$ ), C: Propenoxid und Aceton ( $m/z = 58$ ), D: Massenfragmente 31, 43 und 58 zur Unterscheidung zwischen Propenoxid und Aceton für 1.0 ML Propen - Details siehe Text.

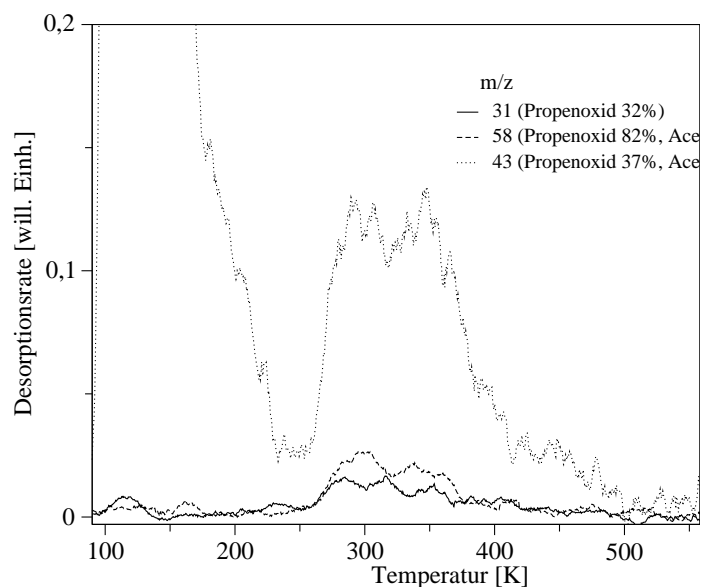


Abbildung 7.9: Unterscheidung der Partialoxidationsprodukte.

TPR-Spektren des Moleküllions von Propenoxid und Aceton ( $C_3H_6O^+$  mit  $m/z = 58$ ) und typischer Fragmente für das  $C_3H_6/O$ -Bedeckungsverhältnis 1:1 mit je 1.0 ML (Details im Text).

Mit Hilfe der im Massenspektrometer auftretenden typischen Fragmentierungsmuster für Propenoxid und Aceton ist es möglich, die Bildung beider Spezies im Temperaturbereich von 250 K bis 390 K nachzuweisen. Dabei hilft das Fragment mit  $m/z = 31$ , das lediglich für Propenoxid mit einer relativen Häufigkeit von 32% auftritt. In Abb. 7.9 ist das entsprechende TPR-Spektrum für die  $C_3H_6/O$ -Belegung mit jeweils 1.0 ML gezeigt, welches zwar von geringer Intensität ist, aber die tatsächliche Bildung von Propenoxid bestätigt, da es in Form und Lage auf der Temperaturachse vergleichbar dem Spektrum des Propenoxid-Moleküllions mit der Masse 58 (relative Häufigkeit: 82%) ist. Daß auch das Partialoxidationsprodukt Aceton gebildet wird, zeigt die hohe Intensität des Massensignals 43 ( $C_2H_3O^+$ ) in Abb. 7.9; dieses Fragment ist im typischen Aceton-Massenspektrum auf 100% normiert. Beiträge zum Massensignal 43 liefert auch desorbierendes Propenoxid, auf dessen typisches Fragmentierungsmuster bezogen jedoch nur mit 37% relativer Häufigkeit. Im unteren Temperaturbereich bis etwa 230 K wird das Spektrum durch Propen-Desorption bestimmt, denn auch bei der typischen Fragmentierung von Propen tritt das Massensignal 43 mit einer relativen Häufigkeit von 2% auf.

Die Bildung von Acrylsäure wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet, da in den TPR-Spektren für das entsprechende Moleküllion  $C_2H_5COOH^+$  mit  $m/z = 72$ , welches im Gasphasen-Massenspektrum von allen anderen Fragmenten die größte Intensität aufweist, keine Desorptionsintensität gemessen werden konnte. Das bestätigen auch die TPR-Kurven zum Massensignal 45, welches ebenfalls bei Acrylsäure auftritt (39%). Ihre Verläufe entsprechen voll-

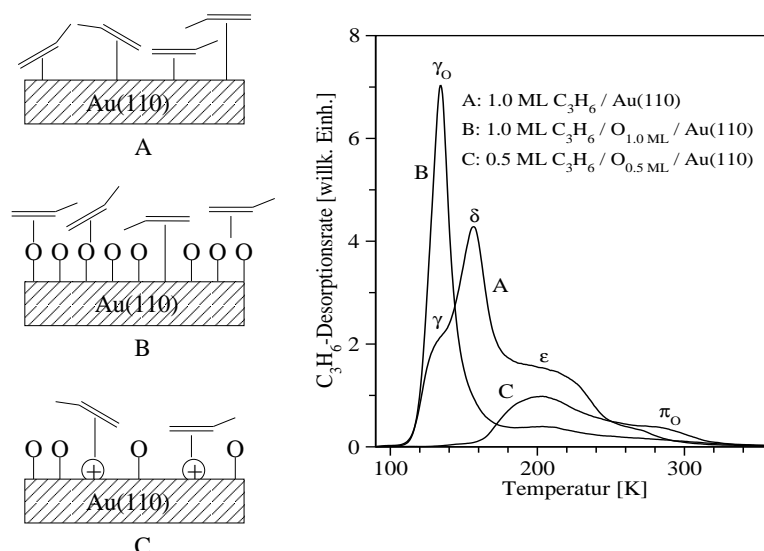
ständig der in Abb. 7.6 gezeigten  $\text{CO}_2$ -Desorption, sind aber um den konstanten Faktor 70 von geringerer Intensität als diese. Es handelt sich daher ausschließlich um  $^{13}\text{CO}_2$ -Desorption (natürliche C-Isotopenverteilung:  $^{12}\text{C}$  98.90%,  $^{13}\text{C}$  1.10% [HW95b]). Beiträge der Acrylsäure zu dieser Signalintensität wurden nicht gefunden. Daraus folgt, daß die TPR-Kurven zum Massensignal 55 im unteren Teil der Abb. 7.8 allein auf die Desorption von Acrolein zurückzuführen sind. Es ist jedoch möglich, daß Acrylsäure in einer Zwischenstufe gebildet wird, aber aufgrund einer hohen Aktivierungsenergie für die Desorption die Oberfläche nicht molekular verlassen kann und thermischer C-C-Bindungsbruch erfolgt. TPR-Spektren der übrigen in Tab. 7.1 aufgeführten Massenfragmente (26, 27, 37) sind jeweils von Propen-Desorption dominiert und konnten zur Unterscheidung der Oxidationsprodukte nicht herangezogen werden.

## 7.6 Zusammenfassende Diskussion

Für die hier untersuchten 1:1-Bedeckungsverhältnisse von Propen und Sauerstoff zeigt sich, daß präadsorbierte O-Atome auf der C-freien Au(110)-Oberfläche die Adsorption von  $\text{C}_3\text{H}_6$  in unterschiedlicher Weise beeinflussen: Bei vollständiger Vorbelegung wird die adsorptive Bindung geschwächt, bei partieller O-Bedeckung dagegen sogar teilweise verstärkt. In Abb. 7.10 sind einige mögliche Adsorbatanordnungen schematisch dargestellt - zusammen mit den experimentell bestimmten  $\text{C}_3\text{H}_6$ -Desorptionsenergien von der reinen, der partiell und nahezu vollständig mit O-Atomen vorbelegten Goldoberfläche.

Bei einer partiellen O-Vorbelegung (0.5 ML, Teilbild C) erfahren etwa 20% der nachadsorbierten Propenmoleküle eine Stabilisierung ihrer adsorptiven Wechselwirkung zur Goldoberfläche um  $\approx 15$  kJ/mol und desorbieren daher erst bei höherer Temperatur (ca. 290 K) aus dem  $\pi_{\text{O}}$ -Zustand. Dieser Desorptionszustand wurde bei der Propenadsorption auf der reinen Oberfläche (Teilbild A) gar nicht beobachtet und ist daher zwingend auf die Anwesenheit der O-Atome auf der Oberfläche zurückzuführen. Möglicherweise polarisieren die Sauerstoffatome benachbarte Goldatome positiv, die dann energetisch günstigere Adsorptionsplätze für  $\pi$ -Donor-Wechselwirkungen des Propens mit der Goldoberfläche bieten.

Denkbar ist auch, daß der  $\text{C}_3\text{H}_6$ - $\pi_{\text{O}}$ -Zustand reaktionsbedingt durch Rekombination zwischen einer  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Spezies und einem H-Atom entsteht. Bei der Acetylen-Adsorption auf O-vorbelegter Ag(110)-Oberfläche, die von Barteau und Madix [BM82] untersucht wurde, desorbierte Acetylen nicht nur molekular bei 200 K, sondern reaktionsbedingt auch nach intermolekularer Wasserstoffübertragung. Durch Disproportionierung von dehydrierten  $\text{C}_2\text{H}_{(\text{ad})}$ -Spezies trat Acetylen-Desorption nach zweiter Ordnung bei höherer Temperatur von 270 K auf und hinterließ  $\text{C}_2$  auf der Silberfläche. Bei späteren Untersuchungen zur Acetylen-Adsorption auf sauerstoffvorbelegten Au(110)-Oberflächen in derselben Arbeitsgruppe wurde

Abbildung 7.10: Vergleich der C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Desorptionszustände.

TD- und TPR-Zustände mit ihren Aktivierungsenergien für die Desorption erster Ordnung nach C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Adsorption bei 90 K auf der reinen (A), näherungsweise vollständig mit 1.0 ML O-Atomen (B) und partiell mit 0.5 ML O-Atomen (C) vorbelegten Au(110)-Oberfläche. A: 1.0 ML C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/Au(110)-(1 × 2)  $E_{\text{des}}^{\epsilon} = 61 - 47$  kJ/mol (235-184 K),  $E_{\text{des}}^{\delta} = 39$  kJ/mol (149 K),  $E_{\text{des}}^{\gamma} = 27$  kJ/mol (110 K) B: 1.0 ML C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>1.0 ML</sub>/Au(110);  $E_{\text{des}}^{\gamma_O} = 32$  kJ/mol (134 K); C: 0.5 ML C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O<sub>0.5 ML</sub>/Au(110);  $E_{\text{des}}^{\mu_O} = 75$  kJ/mol (290 K),  $E_{\text{des}}^{\epsilon} = 49$  kJ/mol (200 K)

die reaktionsbedingte Acetylen-Desorption jedoch nicht beobachtet [OM87b]. Wir halten eine assoziative Propendesorption aus dem  $\pi_O$ -Zustand auf der Goldoberfläche für unwahrscheinlich, da Wasserstoff bei Anwesenheit von O-Atomen sofort die Verbindung zu einer Oberflächen-Hydroxyl-Spezies eingehen oder mit einem weiteren H-Atom instantan als H<sub>2</sub>-Molekül desorbieren würde. Der intermolekulare Wasserstoffaustausch ohne Beteiligung der Goldoberfläche kann allerdings nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Ist dagegen die Goldoberfläche nahezu vollständig mit Sauerstoffatomen bedeckt (Teilbild B), wird dieser  $\pi_O$ -Zustand nicht gefunden, man beobachtet in den C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-TPR-Spektren fast ausschließlich die Desorption aus dem  $\gamma_O$ -Zustand bei 134 K mit herabgesetzter Aktivierungsenergie von nur 32 kJ/mol, in dem Propen lediglich schwach physisorbiert auf der O-vorbelegten Goldoberfläche vorliegt. Grund dafür könnte der bei der Sauerstoff-Chemisorption stattfindende Ladungstransfer von Gold zu den O-Atomen sein, wie Gottfried die Ergebnisse der Bestimmung der Austrittsarbeit deutete, die sich bei Monolagenbedeckung um etwa 0.9 eV erhöhte [Got03b]. Die Adsorption von Propen durch Wechselwirkung der elektronenreichen Doppelbindung mit dem ebenfalls elektronenreichen Sauerstoff, der partiell sogar negativ geladen ist und die Goldoberfläche nahezu vollständig bedeckt, könnte daher erschwert sein, was sich in der verminderten Desorptionsenergie zeigen würde.

Davis und Goodman [DG00] untersuchten die Adsorption von Propen auf sauerstoffvorbelegten Gold(100)- und Gold(111)-Oberflächen. Die Autoren fanden molekulare  $C_3H_6$ -Desorption aus einem Zustand bei 150 K mit einer Schulter bei 200 K, wenn die Oberflächen mit einer O-Monolage vorbedeckt waren. Dieses fester gebundene Propen, das auf den sauerstofffreien Au-Oberflächen ebenfalls nicht auftrat, stieg noch an, wenn die Sauerstoffvorbelegung auf 0.5 ML reduziert wurde. Hochaufgelöste Elektronenenergieverlust-Spektren (HREELS) zeigten allerdings keine signifikanten Unterschiede zu Propen, das auf nicht mit Sauerstoff vorbelegten Au-Oberflächen adsorbiert war. Nur die niederfrequenten Schwingungsmoden der  $CH_2$ -Gruppe (überwiegend Biege- und Kippschwingungen) zeigten für O-bedeckte Oberflächen kleinere Intensitäten als bei den reinen Au-Flächen, was von den Autoren jedoch nicht bezüglich veränderter Molekülorientierungen interpretiert werden konnte. Darüber hinaus konnten auch keine flächenspezifischen Effekte bezüglich der (100)- und (111)-Orientierung gefunden werden.

**Oberflächenreaktivität.** Bezüglich der Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff beobachtet man für beide untersuchten Bedeckungsgradvarianten A) und B) und damit unabhängig von der Adsorptionsgeometrie, daß jeweils 1/3 der Propenmoleküle durch die Anwesenheit von Sauerstoff umgesetzt werden. Während Sauerstoff bei kleiner Vorbelegung vollständig verbraucht wird, desorbiert bei hoher Belegung unverbrauchter Restsauerstoff molekular und bei unveränderter Temperatur - wie auf der reinen Au(110)-Oberfläche. Die Produkte  $H_2O$ ,  $CO_2$  und  $CO$  desorbieren reaktionslimitiert, und zwar für beide  $C_3H_6/O$ -Bedeckungen mit sehr ähnlichen Desorptionsprofilen. Für alle drei Produkte übereinstimmend wurden bei kleiner Bedeckung jedoch höhere Produktbildungsraten gefunden.

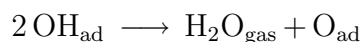
Goodman beobachtete auf den Oberflächen Au(111) und Au(100) [DG00], daß die  $C_3H_6$ -O-Wechselwirkungen hauptsächlich zur Desorption der Verbrennungsprodukte  $CO_2$ ,  $H_2O$  und  $CO$  führt. Geringe Desorptionsintensitäten der Massenfragmente 56 (auf beiden Flächen) und 58 (nur auf der Au(111)-Fläche) für Sauerstoffvorbelegungen unterhalb von 0.5 ML wurden auf die Aktivität der Oberflächen zur Bildung von Partialoxidationsprodukten zurückgeführt, eine Identifizierung der Produkte - möglich wären Propenoxid, Aceton und Acrolein - wurde jedoch nicht vorgenommen.

Auch Friend et al. untersuchten die Partialoxidation von Propen auf der mit Sauerstoff vorbelegten Au(111)-Oberfläche [DMLF06] und konnten mittels TDS neben den Totaloxidationsprodukten auch die Bildung von Acrolein, Acrylsäure und Kohlensuboxid ( $C_3O_2$ ) sowie einer anderen, bisher noch nicht identifizierten Spezies der Stöchiometrie  $C_3H_4O_2$  feststellen. Außerdem desorbierte Propenoxid bei Verwendung von 3-fach- bzw. 6-fach-deuteriertem Propen einhergehend mit einer insgesamt herabgesetzten Reaktivität, die durch die höhere Barriere zum Bruch der C-D-Bindung im Vergleich zur C-H-Bindung der Methylgruppe er-

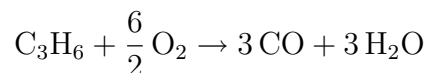
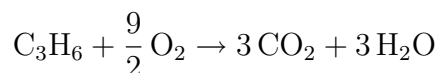
klärt wurde. Aus parallel durchgeführten Untersuchungen zur Acroleinadsorption auf der reinen und O-vorbelegten Au(111)-Fläche wurde aus der Gleichheit der Desorptionsprofile und der identischen Lage der Desorptionsmaxima in den TPR-Produktspektren darauf geschlossen, daß in einem ersten Schritt bei der Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff lediglich Acrolein gebildet wird und alle Produkte als Folge der Oxidation von Acrolein desorbieren.

Betrachtet man die TPR-Spektren der Reaktionsprodukte in den beiden vorgenannten Arbeiten genauer, läßt sich erkennen, daß die Desorption von CO, CO<sub>2</sub> sowie von Propenoxid/Aceton bei der gleichen Temperatur von 250 K einsetzt, wie dies auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die kohlenstoffhaltigen Oxidationsprodukte beobachtet wurde, wenn auf der Goldoberfläche noch C-Fragmente aus dem vorhergehenden Reaktionszyklus vorhanden waren. Auf der nach jedem Reaktionszyklus oxidativ gereinigten Au(110)-Oberfläche trat CO<sub>2</sub>- und CO-Desorption dagegen erst bei höheren Temperaturen ab etwa 300 K auf. Wir vermuten daher, daß auch bei den vorgenannten Untersuchungen auf den Goldflächen (100) und (111) möglicherweise C-Kontaminationen unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden waren, die zu einer erhöhten Aktivität dieser Oberflächen bezüglich der Total- und Partialoxidation von Propen geführt haben könnten.

Ein weiteres Indiz zur Bestätigung dieser Vermutung liefern die Intensitäten der H<sub>2</sub>O-TPR-Spektren. Wasserdesorption setzt bereits unterhalb von 200 K ein und ist das erste Produkt, das infolge einer Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff desorbiert. Ursächlich dafür ist wahrscheinlich die Abstraktion eines der am schwächsten gebundenen, allylischen Wasserstoffatome im Propenmolekül unter Bildung von Oberflächenhydroxyl-Spezies, die gemäß



disproportionieren können, so daß Wasser im Moment seiner Entstehung desorbiert und auf der Oberfläche adsorbierte Sauerstoffatome sowie eine C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>-Allyl-Spezies hinterläßt. Die Intensitäten der H<sub>2</sub>O-TPR-Spektren weichen jedoch gravierend von einander ab, je nachdem, ob die Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff auf C-freier oder C-haltiger Oberfläche durchgeführt wird (vergleiche Abb. 7.7). Obwohl die dargestellten TPR-Kurven nicht um die jeweilige Ionisierungswahrscheinlichkeit des Moleküls korrigiert wurden (CO<sub>2</sub>: 1.4, H<sub>2</sub>O: 1.1, CO: 1.05), fällt sofort auf, daß bei C-freier Au-Fläche (unterer Teil der Abb.) die Stöchiometrie der Oxidationsreaktionsgleichungen



nicht erfüllt ist. Denn die Flächen unter den  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -TPR-Spektren bzw. unter den  $\text{CO}$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -TPR-Spektren sollten bei gleicher Quantität der gebildeten Stoffmengen auch ähnlich groß sein, was bei der Desorption dieser Produkte von C-haltiger Oberfläche allerdings zutrifft (oberer Teil der Abb.). Übertragen wir diese Feststellung auf die Ergebnisse der Untersuchungen von Friend und Goodman auf den Flächen (100) und (111) und gehen vom selben Mechanismus der Wasserbildung aus, könnten die hohen Intensitäten in den jeweiligen  $\text{H}_2\text{O}$ -TPR-Spektren die Vermutung untermauern, daß auf diesen Oberflächen während der TPR-Messungen wasserstoffhaltiger Restkohlenstoff vorhanden war.

**Einfluß der  $\text{O}_{\text{ad}}$ -Präparation auf die Oberflächenreaktivität.** Neben der Anwesenheit von Kohlenstoff-Fragmenten auf der Probenoberfläche, die ursächlich für eine erhöhte Reaktivität des Goldes gerade im Hinblick auf die Bildung von  $\text{C}_3$ -Partialoxidationsprodukten sein könnte, scheint auch die Verfahrensweise bei der Präparation des Sauerstoffs einen Einfluß auf die Oberflächenreaktivität auszuüben.

Hier bestand der Unterschied zwischen den beiden weiter oben beschriebenen Methoden bei der atomaren Sauerstoffadsorption darin, bis zu welcher Temperatur die Probe nach der  $\text{O}_2$ -Aktivierungsprozedur (bei etwa 35 K) aufgeheizt wurde, um Restmengen an nicht aktivierten Sauerstoff-Spezies zu entfernen. Eine höhere Aktivität bezüglich aller beobachteten Oberflächenreaktionen zeigte nun diejenige sauerstoffbelegte Goldoberfläche, die lediglich bis 300 K geheizt wurde.

Kürzlich untersuchten Min et. al. [MAP<sup>+</sup>06] die Reaktivität von atomarem Sauerstoff (hergestellt durch Ozonzersetzung) bei der Tieftemperaturoxidation von  $\text{CO}$  auf einer  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche in Abhängigkeit von der O-Adsorptionstemperatur. Dabei zeigten sich gravierende Unterschiede in den bedeckungsgradabhängigen anfänglichen  $\text{CO}_2$ -Bildungsraten, die insgesamt mit steigenden O-Adsorptionstemperaturen sanken. Während die  $\text{CO}_2$ -Desorptionsraten nach O-Adsorption bei 400 K im Rahmen der Meßgenauigkeit im untersuchten Bedeckungsbereich bis 0.9 ML nahezu konstant waren, zeigte sie nach O-Adsorption bei 200 K ein abweichendes Verhalten. Mit wachsender O-Anfangsbedeckung stiegen die  $\text{CO}_2$ -Desorptionsraten zunächst linear an, durchliefen bei 0.5 ML ein Maximum und fielen bis 1.1 ML wieder nahezu linear ab. Bei der optimalen Sauerstoffbedeckung von 0.5 ML konnten um den Faktor drei höhere  $\text{CO}_2$ -Bildungsraten gemessen werden, wenn Sauerstoff bei tieferer Temperatur  $T = 200$  K adsorbiert wurde im Vergleich zur O-Adsorption bei  $T = 400$  K.

Wie die LEED-Untersuchungen im Abschnitt 6.2.2.1 gezeigt haben, adsorbieren O-Atome auf der  $\text{Gold}(110)$ -Oberfläche ungeordnet, wobei die genaue Struktur der Adsorbatphase leider nicht bekannt ist. Die Mobilität der Sauerstoffatome wird durch Zufuhr thermischer Energie erhöht und führt sicherlich (abhängig vom Betrag dieser Energie) zu unterschiedlichen Bindungsverhältnissen der O-Atome zum Substrat. So wird ein kurzzeitiges Aufheizen bis 300 K wahrscheinlich geo-

metrische und elektronische Strukturen innerhalb des O/Au-Adsorbatkomplexes hervorrufen, die anders sind als diese, die durch ein Aufheizen bis 450 K verursacht werden. Inwieweit eine Energiezufuhr nun zur O-Inselbildung, zur Diffusion aus Inseln oder gar zu einer Bildung lokal geordneter Strukturen führt, bleibt allerdings unklar. Der Effekt der temperaturabhängigen Sauerstoffaktivität konnte im Rahmen dieser Arbeit nämlich nicht von dem Effekt getrennt werden, den Restkohlenstoff auf der Goldoberfläche verursacht.

**Mechanistische Überlegungen.** Die Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff auf der C-freien Au(110)-Oberfläche führt lediglich zu den Totaloxidationsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie CO. Bezüglich der Partialoxidation zu Produkten unter Erhalt der Kohlenstoffkettenlänge wie Propenoxid, Aceton, Acrolein und Acrylsäure zeigt die Gold(110)-Fläche keinerlei Aktivität. Aufgrund der gemessenen Produkt-TPR-Spektren werden nun die folgenden möglichen Reaktionspfade vorgeschlagen, die in Abb. 7.11 schematisch dargestellt sind: Ab etwa 200 K desorbiert als erstes Wasser reaktionskontrolliert, denn auf der reinen Au(110)-Fläche für  $\text{H}_2\text{O}$ -Bedeckungen im Submonolagenbereich desorbiert  $\text{H}_2\text{O}$  bereits unterhalb von 200 K vollständig [OM87b]. Zwei Szenarien erscheinen chemisch plausibel, wenn Propen und Sauerstoff jeweils auf der Goldoberfläche adsorbiert vorliegen:

In einem ersten Schritt kann nukleophiler Sauerstoff entsprechend dem Reaktionsablauf A) in Abb. 7.11 ein H-Atom abstrahieren, wofür Wasserstoff in allylischer Position infrage kommt, da die entsprechende C-H-Bindung von den drei verschiedenartigen C-H-Bindungen im Propenmolekül am labilsten ist (vergleiche Abb. 2.3, Seite 18). Die dabei gebildete Hydroxyl-Spezies führt infolge von Disproportionierung zur Desorption von Wasser ab etwa 200 K unter Verbleib eines O-Atoms auf der Oberfläche ( $\text{OH}_{\text{ad}} + \text{OH}_{\text{ad}} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} + \text{O}_{\text{ad}}$ ). Eine solche Wasserstoffabstraktion hinterläßt eine Allyl-Spezies ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ) auf der Oberfläche, für die nun die Reaktionskanäle a), b) und c) denkbar sind.

Entlang des Weges a) kann Sauerstoff ein zweites H-Atom abstrahieren und weitere Oberflächen-Hydroxyle ausbilden, deren Disproportionieren das  $\text{H}_2\text{O}$ -TPR-Maximum bei 295 K erklären könnte, mit dessen Auftreten nun auch CO- und  $\text{CO}_2$ -Desorption einsetzt, also CC-Bindungsbruch und Fragmentierung des  $\text{C}_3$ -Propengerüsts beginnen. Solche Fragmente ( $\text{C}_x\text{H}_y$  mit  $x = 1, 2$  und  $y = 1, 2, 3$ ) würden in der Folge durch Sauerstoff leicht weiter dehydriert und oxidiert werden können. Die  $\text{CO}_2$ - und CO-TPR-Spektren verlaufen nahezu parallel und weisen gemeinsam mit  $\text{H}_2\text{O}$  ein Desorptionsmaximum bei etwa 375 K auf. Weitere Dehydrierungsreaktionen folgen, denn die Bildung von Wasser wird fortlaufend bis etwa 600 K mit langsam abfallenden Raten bei insgesamt kleinen Desorptionsraten beobachtet. Dies bedeutet aber auch, daß bis zu dieser Temperatur H-haltige Fragmente auf der Oberfläche vorhanden sein müssen.

Durch den Reaktionskanal c) wäre bei ausreichender Nähe zueinander und geometrisch günstiger Konfiguration auch die Reaktion zwischen Allyl-Spezies denk-



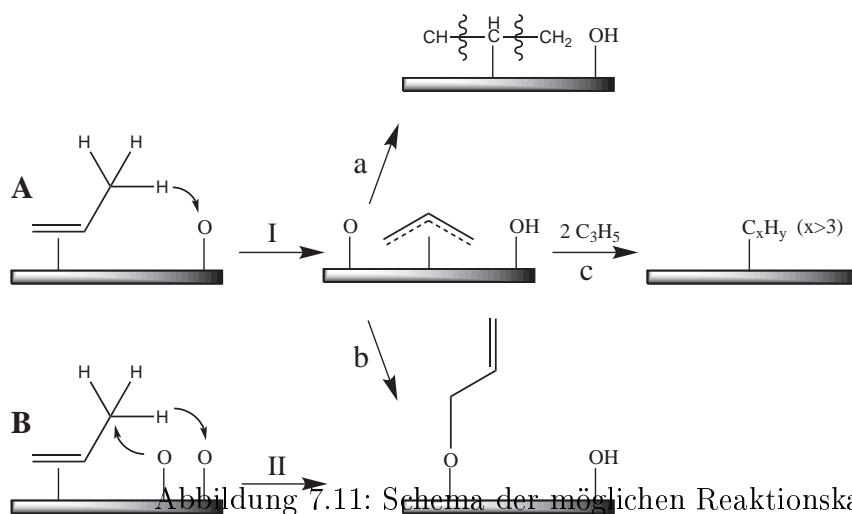


Abbildung 7.11: Schema der möglichen Reaktionskanäle.

bar, die unter Kettenverlängerung oder Ringbildung zu höhermolekularen Verbindungen führen würde. Derartige Produkte könnten Ursache dafür sein, daß die Au-Oberfläche im Anschluß an einen Reaktionszyklus erst durch mehrmalige Nachadsorption von O-Atomen wieder vollständig von Kohlenstoffrückständen befreit werden kann.

Für eine intermediär gebildete Allyloxy-Spezies ( $\text{O-CH}_2\text{CHCH}_2$ ) bei der Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff stehen zwei Reaktionswege (Ib) und II) offen. Auf dem Weg Ic könnte Sauerstoff an ein terminales C-Atom der durch die anfängliche H-Abstraktion entstandenen Allyl-Spezies addieren. Eine Allyloxy-Spezies, die entsprechend dem Reaktionsablauf B in Abb. 7.11 auch durch O-Insertion in die C-H-Bindung und anschließende Übertragung des allylischen Wasserstoffs auf ein zweites O-Atom gebildet werden kann, trat als das primäre Intermediat auf der Au(111)-Fläche auf [DMLF06]. Weiter wurden die Desorption von Acrolein und die Folgeoxidationen zu Acrylsäure und Carbonsuboxid ( $\text{C}_3\text{O}_2$ ) sowie zu den Totaloxidationsprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  allein auf die Reaktion dieses Zwischenprodukts mit atomarem Sauerstoff zurückgeführt. Obwohl die Partialoxidation zu Acrolein bei der C-freien Au(110)-Oberfläche in dieser Arbeit nicht beobachtet wurde, ist die Bildung eines Allyloxy-Intermediats nicht auszuschließen. Inwieweit mögliche Vorstufen oder gar Produkte einer Partialoxidation von Propen, die auf der Oberfläche adsorbiert vorliegen könnten, vor ihrer Desorption weiteroxidiert werden, konnte mit den hier zur Verfügung stehenden Methoden jedoch nicht geklärt werden.

**Adsorption und Reaktion kleiner Moleküle auf Au(110) und O/Au(110)** Die Adsorption verschiedener  $\text{C}_1$ - und  $\text{C}_2$ -Moleküle, die neben verschiedenartigen CH-Bindungen teilweise auch Sauerstoff enthielten, wurde auf der reinen und der

## 7 Propen und Sauerstoff auf Au(110) – (1 × 2)

Molekül	$\Delta H_{\text{Diss}}^0$ (R-H)	$T_{\text{max}}$ [K] ( $E_{\text{des}}^{\text{ML}}$ )	$T_{\text{max}}$ [K]	$T_{\text{max}}$ [K] Produkte
	[kJ/mol] [Lid05]	[kJ/mol]; Au(110)	O/Au(110)	H <sub>2</sub> O / CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>
Ameisensäure [OM87a]	443 HCOO – H	210 (54)	210, 220, 340	200, 340 / 340 / -
Formaldehyd [OM87a]	369 H – CHO	175-160 (50-37)	170, 215, 300	205, 340 / 340 / 230
Methanol [OM87b]	436 H – OCH <sub>3</sub>	200 (50)	180, 200, 230	200, 230 / 340 / 250
Acetylen [OM87b]	556 H – CCH	180-130 ( $\approx$ 42)	150	205 / 510 / -
Ethen [OM87b]	465 H – CHCH <sub>2</sub>	150	150	- / - / -
Ethen [Got03a]	465 H – CHCH <sub>2</sub>	190-140, 121, 93, 76	-	-
Propen [Kap. 5]	362 H – CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	235-184, 149, 110	135, 210	210, 295, 375 / 375, 470 / -

Tabelle 7.4: Adsorption kleiner Moleküle auf Au(110)-(1 × 2) und O/Au(110). Übersicht über TD- und TPR-Untersuchungen nach Adsorption verschiedener Kohlenwasserstoffe auf der reinen sowie der partiell mit Sauerstoffatomen (< 1 ML) vorbelegten Au(110)-Oberfläche mit Angabe der Dissoziationsenthalpie der „aciden“ R-H-Bindungen, der Temperaturen der maximalen TD- und TPR-Raten sowie der Desorptionsmaxima für H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> nach Reaktion des entsprechenden Moleküls mit Oberflächen-O-Atomen.

partiell mit Sauerstoff vorbelegten Au(110)-Oberfläche von Madix und Mitarbeitern bereits im Jahr 1987 mittels TPR-Spektroskopie untersucht. Ergebnisse aus diesen Arbeiten sollen abschließend kurz vorgestellt werden.

Während die reine Oberfläche gegenüber diesen Molekülen keine Reaktivität besaß, führte die Anwesenheit von atomarem Sauerstoff bei den O-enthaltenden C<sub>1</sub>-Molekülen (Säure, Aldehyd und Alkohol) zu reaktiver Chemisorption, die den basischen und nucleophilen Eigenschaften der O-Atome auf der Goldfläche zugeschrieben wurden. In Tabelle 7.4 sind neben den (aciden) CH-Bindungsenergien der jeweiligen Moleküle auch die Temperaturen der Desorptionsmaxima aus den TD- und TPR-Spektren sowie die beobachteten Produkte H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> aufgelistet. Obwohl der Adsorption dieser Moleküle sicherlich unterschiedliche Mechanismen zugrundeliegen, führt die Abdissoziation von Wasserstoff aus all diesen Molekülen und Übertragung auf O-Atome mit Ausnahme von Ethen zur Desorption von Wasser übereinstimmend bei etwa 200 K. Die Ethenadsorption auf dieser Goldfläche wird durch O-Atome dagegen in keiner Weise beeinflusst und thermische Fragmentierung wurde nicht beobachtet. O-haltige C<sub>1</sub>-Moleküle werden auf dieser Oberfläche durch Sauerstoff erwartungsgemäß leichter zu CO<sub>2</sub> oxidiert, welches einheitlich bei 340 K desorbiert.

## 8 Anhang

In Abschnitt 7.5 wurde mittels TPR-Spektroskopie gefunden, daß reaktiver Oberflächen-Kohlenstoff die Aktivität der Gold(110)-Fläche hinsichtlich der Partialoxidation von Propen mit präadsorbiertem Sauerstoff erhöht. Die Produkt-TPR-Spektren wurden gezeigt und ausführlich diskutiert. Hier sollen nun die Edukt-Spektren von Propen und Sauerstoff nachgereicht werden, die bei Anwesenheit der reaktiven C-Spezies aufgezeichnet wurden.

**Reversible Adsorption/Desorption von  $C_3H_6$  und  $O_{ad}$  bei Anwesenheit von reaktivem Kohlenstoff auf der Goldoberfläche** Die präadsorbierte Sauerstoffbedeckung betrug jeweils 1.0 ML. Im linken Teil der Abb. 8.1 sind  $O_2$ -TPR-Spektren bei Anwesenheit von Propen mit den Bedeckungen von 0.5 ML und 1.0 ML neben dem von der reinen Goldoberfläche bekannten  $O_2$ -TD-Spektrum der chemisorbierten Monolage (durchgezogene Kurve) gezeigt. Die Intensitäten des  $\beta_2$ -TD-Zustandes sind bei Anwesenheit von Propen deutlich reduziert, die Bedeckung beträgt nur noch etwa ein Drittel bzw. ein Zehntel der ursprünglich chemisorbierten Sauerstoffmonolage. Der größte Teil des präadsorbierten Sauerstoffs wird also offenbar durch Reaktion mit Propen sowie mit Kohlenstoff aus dem vorhergehenden Reaktionszyklus umgesetzt.

Für  $C_3H_6$ -Bedeckungen von 0.5 ML und 1.0 ML findet hauptsächlich Desorption aus einem hier mit  $\gamma_O$  bezeichneten Zustand statt, dessen Maximum sich mit wachsender Bedeckung von 133 K bis zu 125 K zu tieferer Temperatur verschiebt und den ursprünglichen  $\gamma$ -Zustand einschließt, wie im rechten Teil der Abb. 8.1 dargestellt ist. Dagegen ist die Besetzung des  $\varepsilon$ -Zustands um mindestens 90% reduziert und der  $\delta$ -Zustand tritt gar nicht mehr auf. Die Verschiebung des  $\gamma_O$ -Maximums zu tieferen Temperaturen (unter Beibehaltung der asymmetrischen Kurvenform) könnte, da rekombinative Propen-Desorption wahrscheinlich ausgeschlossen werden kann, auf eine charakteristische bedeckungsgradabhängige Verminderung der Adsorptionsenergie hinweisen, und in der Tat zeigen dies die nach der Redhead-Methode [Red62] bestimmten Desorptionsenergien erster Ordnung mit den jeweiligen Frequenzfaktoren ( $\nu = \frac{kT_{max}}{h}$ ):  $E_{des} = 31$  kJ/mol bei  $\Theta = 0.5$  ML und  $E_{des} = 29$  kJ/mol bei  $\Theta = 1.0$  ML.

Vergleicht man den Flächeninhalt der bei gleicher  $C_3H_6$ -Exposition erhaltenen Propen-TD-Kurven von der reinen und der mit 1.0 ML O-Atomen vorbelegten Au(110)-Oberfläche und nimmt weiter eine nicht durch den präadsorbierten Sauerstoff beeinflusste Propen-Haftwahrscheinlichkeit an, so zeigt sich, daß von der

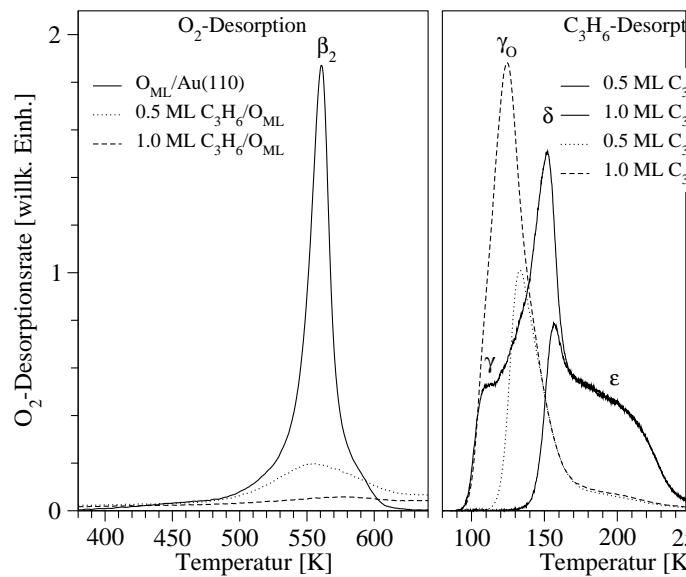


Abbildung 8.1: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/O/Au(110): O<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Desorption unter TPRS-Bedingungen bei Anwesenheit reaktiven Kohlenstoffs.

Anfangsbedeckung  $\Theta_{\text{O}} = 1.0$  ML, Heizrate  $\beta = 4.1$  K/s, Detektion der Massen  $m/z = 32$  (O<sub>2</sub><sup>+</sup>),  $m/z = 41$  (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>). *links*: O<sub>2</sub>-Desorption nach C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Nachadsorption [ML]: 0, 0.5, 1.0. *rechts*: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Desorption auf O-vorbelegter und reiner Au(110)-Oberfläche mit  $\Theta_{\text{Propen}}$  [ML]: 0.5, 1.0.

mit O behandelten Au-Oberfläche deutlich weniger Propen desorbiert als von der O-freien Au-Oberfläche. Im einzelnen desorbieren lediglich etwa 75 % Propen nach Dosierung von 0.5 ML, bzw. etwa 80 % bei 1.0 ML, reversibel molekular. Das fehlende Propen wurde in mehreren Reaktionskanälen verbraucht und bildet neben den Volloxydationsprodukten Wasser und Kohlendioxid auch Kohlenmonoxid sowie geringe Mengen an Partialoxydationsprodukten Propenoxid, Aceton sowie Acrolein.

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Adsorption von Propen auf der reinen Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche untersucht sowie die Methode zur Sauerstoff-Aktivierung durch Elektronenbestrahlung kondensierter O<sub>2</sub>-Multilagen überprüft und zur Verwendung für Reaktionsuntersuchungen mittels TPR-Spektroskopie abgewandelt. Anschließend wurde die Reaktion von Propen mit präadsorbiertem Sauerstoff untersucht, um die Aktivität der Gold(110)-Fläche bezüglich der Partialoxidation von Propen zu testen.

**Propen-Adsorption.** Bei 30 K adsorbiert Propen auf der untersuchten Goldoberfläche molekular mit einer Haftwahrscheinlichkeit von eins und in vollständig ungeordneter Weise. TD-Spektren zeigen drei Desorptionszustände, von denen  $\epsilon$ ,  $\delta$  und  $\gamma$  wahrscheinlich verschiedene Propen-Adsorptionsplätze innerhalb der Monolage repräsentieren und damit die Strukturvielfalt der Au(110)-Oberfläche widerspiegeln. Die Desorption aus der Monolage wird über einen weiten Temperaturbereich zwischen etwa 100 K und 240 K beobachtet mit Desorptionsenergien von bis zu 61 kJ/mol, was auf die Koexistenz chemisorbierter ( $\epsilon$ ) und physisorbierte Moleküle ( $\delta$ ,  $\gamma$ ) hinweist.

Im Submonolagenbereich bis 0.4 ML treten bei wachsender C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Bedeckung in den TD-Spektren große Verschiebungen der  $\epsilon$ -Desorptionsmaxima zu tieferen Temperaturen auf, die das Wirken repulsiver lateraler Kräfte zwischen den Adsorbatmolekülen anzeigen.

Hohe Bedeckungen führen zunächst zur Adsorption in einer zweiten Propen-Lage ( $\beta$ -TD-Zustand), die von der Kondensation in Multilagen energetisch noch unterscheidbar ist. Die Desorptionsenergie des Multilagen- $\alpha$ -Zustandes stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Sublimationsenthalpie von Propen überein.

Die Adsorption von Propen erniedrigt die Austrittsarbeit der Goldoberfläche mit wachsender Propen-Exposition, was auf eine positive Polarisierung des Propenmoleküls durch das Goldsubstrat hinweist. Die Austrittsarbeitsänderung beträgt mit dem Erreichen der Monolagenbedeckung  $-0.78$  eV. Aus der Steigung der Funktion  $\Delta\Phi(\Theta)$  wurde das Anfangsdipolmoment des Adsorbatkomplexes C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Au zu 1.56 D bestimmt. Die adsorptive Wechselwirkung findet wahrscheinlich unter Beteiligung des  $\pi_{C=C}$ -Orbitals statt, starke chemisorptive Wechselwirkungen konnten mittels UPS jedoch nicht beobachtet werden.

**Sauerstoff-Adsorption.** Sauerstoff adsorbiert auf Gold lediglich molekular bei Temperaturen unterhalb von etwa 50 K mit Bindungsenergien  $< 12$  kJ/mol, ohne dabei eine geordnete Adsorbatphase auszubilden.

Während hohe Adsorptionsdrucke und -temperaturen nicht zur Chemisorption führen, kann molekularer Sauerstoff durch Elektronenbestrahlung (500 eV) aktiviert werden. Die Aktivierung kann bei tiefer Temperatur (35 K) entweder durch Elektronenbeschuss kondensierter O<sub>2</sub>-Multilagungen oder durch Elektronenbestrahlung während der O<sub>2</sub>-Begasung mit konstantem Dosierdruck von  $2 \times 10^{-8}$  mbar erfolgen. Beide Aktivierungsmethoden führen zur dissoziativen Sauerstoff-Chemisorption, die gekennzeichnet ist durch die Besetzung zweier Hochtemperatur-TD-Zustände,  $\beta_2$  (chemisorbierte O-Atome) und  $\beta_1$  (Oberflächen-Goldoxid Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bei etwa 560 K und 490 K. Die Sauerstoff-Desorption erfolgt ausschließlich assoziativ mit Aktivierungsenergien von bis zu 149 kJ/mol.

Die Adsorption von atomarem Sauerstoff erfolgt ebenfalls vollständig ungeordnet und führt durch Aufräuhung zur Aufhebung der Fernordnung der Goldoberfläche. Sauerstoff beider TD-Zustände,  $\beta_2$  und  $\beta_1$ , ist für Oberflächenreaktionen mit Propen verfügbar.

**Reaktion zwischen Propen und Sauerstoff.** Die Adsorption von Propen wird durch präadsorbierte Sauerstoffatome je nach O-Vorbedeckung auf unterschiedliche Weise beeinflusst. Während die nahezu vollständig O-vorbedeckte Goldfläche die adsorptive Propenbindung schwächt, erfolgt bei partieller Sauerstoff-Vorbedeckung eine teilweise Stabilisierung des adsorbierten Propens.

Die Gold(110)-Oberfläche zeigt für die Partialoxidation von Propen wider Erwarten keinerlei Aktivität. Produkte einer Partialoxidation unter Erhalt des C<sub>3</sub>-Kohlenstoffgerüsts wie Propenoxid, Aceton, Acrolein und Acrylsäure werden bei der Reaktion zwischen Sauerstoffatomen und Propen auf dieser Goldfläche nicht gebildet.

Präadsorbierter Sauerstoff dehydriert Propen schrittweise, welches in der Folge lediglich fragmentiert und zur Desorption der Totaloxidationsprodukte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sowie von CO führt. Für die Bildung dieser Produkte erweist sich die partiell mit Sauerstoff vorbedeckte Oberfläche als reaktiver gegenüber der fast vollständig O-vorbedeckten Fläche. Gleichzeitig bleiben auf der Oberfläche Kohlenstoff-Fragmente zurück, die, wenn sie nicht oxidativ entfernt werden, die Aktivität der Oberfläche bezüglich der Partialoxidation von Propen erhöhen. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden in geringem Umfang Propenoxid, Aceton sowie Acrolein gebildet.

# Summary

In the first part of this work we studied the adsorption of propene on the clean Au(110)-(1 × 2) surface. Thereafter we reproduced a method previously developed to activate oxygen molecules to yield chemisorbed atoms. It consisted of bombarding condensed O<sub>2</sub> multilayers by 500 eV electrons. For better reproducibility we modified the method and applied it to the reaction between propene and oxygen. In the course of this reaction study, we focused in particular on the issue of whether or not the Au(110) surface is able to catalyze the partial oxidation of propene.

**Adsorption of propene.** At 30 K molecular adsorption occurs statistically with a sticking probability close to unity. Under these conditions, adsorbed propene does not form a phase with any long-range order. TD spectra show three C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-desorption states  $\varepsilon$ ,  $\delta$  and  $\gamma$  representing different adsorption sites within the monolayer and therefore reflect the structural diversity of the (1 × 2)-reconstructed Au(110) surface. Monolayer desorption takes place over the wide temperature range between 100 K and 240 K with activation energies up to 61 kJ/mol indicating that weakly chemisorbed ( $\varepsilon$ ) and physisorbed ( $\delta$ ,  $\gamma$ ) molecules may coexist in the first layer.

In the submonolayer range ( $\Theta < 0.4$  ML) the  $\varepsilon$  desorption maxima strongly shift to lower temperature with increasing coverage indicative of repulsive lateral interactions between the adsorbed molecules. As the coverage is raised beyond 1 ML, an additional  $\beta$  TD state appears that reflects the formation of the second adsorbed layer. Still larger coverages then produce an  $\alpha$  state due to multilayer condensation. Its zero-order desorption kinetics can be used to determine its heat of desorption which agrees well with the heat of sublimation of solid propene.

Propene adsorption lowers the work function of the gold surface as the molecule is positively polarized by the Au substrate. At a propene coverage of 1 ML the work function decreases by  $-0.78$  eV; from the slope of the  $\Delta\Phi(\Theta)$  function the initial dipole moment of the adsorbate complex C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Au of 1.56 D can be deduced. The electrostatic interaction likely involves the  $\pi_{C=C}$  orbital of the molecule; however, our UV photoelectron spectra did not provide any hints to a chemical bond formation between C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and the Au surface.

## Summary

**Oxygen adsorption.** On gold surfaces oxygen adsorbs only molecularly with a binding energy  $< 12$  kJ/mol as evident from TD maxima that appear at temperatures below 50 K. Ordered O<sub>2</sub> structures were not observed by LEED.

Neither high pressure nor any high-temperature treatment leads to chemisorption of O<sub>2</sub> molecules or atoms. However, an activation of the molecule causing to fragmentation into O atoms can be achieved by electron bombardment (500 eV) of condensed O<sub>2</sub> multilayers as reported previously. In addition, this procedure could be improved by maintaining a steady O<sub>2</sub> pressure of  $2 \times 10^{-8}$  mbar during the bombardment. Both methods of activation result in dissociative oxygen chemisorption and successive occupation of two high temperature TD states,  $\beta_2$  (chemisorbed atoms) and  $\beta_1$  (surface gold oxide Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) at 560 K and 490 K, respectively. Both TD states,  $\beta_2$  and  $\beta_1$ , are available for surface reactions with propene. Oxygen atoms recombine to molecules before desorbing from the surface; the highest desorption energy could be determined as 149 kJ/mol.

Atomic oxygen, too, does not form any ordered structure, but roughens the gold surface and degrades and finally destroys the long-range surface order even of the Au surface.

**Reaction between propene and oxygen.** The adsorption of propene is influenced by preadsorbed oxygen atoms, depending on the O-coverage. While the almost fully covered gold surface weakens the propene binding the partially O-covered surface somewhat reinforces the propene adsorption.

As our reaction data show, there is hardly any catalytic activity of the Au(110) surface towards partial oxidation of propene contrary to our initial expectations. Possible C<sub>3</sub> products of partial oxidations, e. g. propene oxide, acetone, acrylic acid and acrolein, could not be detected as reaction intermediates between atomic preadsorbed oxygen and propene.

Oxygen atoms merely seem to cause a stepwise dehydrogenation of propene resulting in subsequent fragmentation and desorption of the final total oxidation products CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O as well as of CO. Formation of these products preferentially occurs on the *partially* O-covered surface while the fully covered surface shows comparatively less reactivity.

An interesting observation should be mentioned, however: There is strong evidence that after the initial reaction cycle carbon fragments are formed as an intermediate species, which may accumulate on the surface if they are not oxidatively removed. Their presence on the Au surface surprisingly enhances the catalytic activity towards the partial oxidation of propene, since under these conditions small amounts of propene oxide, acetone and acrolein could be detected.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Kugelmodelle der fcc-Kristalloberflächen. . . . .	14
2.2	Die Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche. . . . .	15
2.3	Struktur und Bindungsverhältnisse im Propen-Molekül. . . . .	18
2.4	Gestalt der C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Gasphasen-Molekülorbitale [JS74]. . . . .	19
2.5	Oxidative Reaktionspfade. . . . .	20
3.1	Experimentelle Bestimmung der Absolutbedeckung. . . . .	26
3.2	Streuung ebener Wellen an einem periodischen 1D-Gitter. . . . .	29
3.3	Schematischer Aufbau des LEED-Meßsystems. . . . .	30
3.4	Energieniveaudiagramm zur UV-Photoelektronen-Spektroskopie. . . . .	33
3.5	Austrittsarbeit und Einfluß durch Adsorption. . . . .	36
4.1	Schematischer Aufbau der UHV-Apparatur. . . . .	38
4.2	Halterung der Probe . . . . .	39
5.1	LEED-Bilder C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 40 K. . . . .	41
5.2	TD-Übersichtsspektrum C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Au(110)-(1 × 2). . . . .	43
5.3	TDS-Serie C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Au(110)-(1 × 2). . . . .	44
5.4	TDS-Serie C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 90 K. . . . .	45
5.5	TDS-Serie C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 35 K. . . . .	46
5.6	Flußeichung zur Bestimmung der Absolutbedeckung. . . . .	48
5.7	Ausschnitt aus dem PSE zum Vergleich des C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Desorptions- verhaltens. . . . .	51
5.8	UPS Au(110)-(1 × 2) Lage der Energie-Achse. . . . .	54
5.9	UPS-Serie C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 30 K. . . . .	55
5.10	UP-Differenzspektren C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 30 K. . . . .	56
5.11	$\Delta\Phi$ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 30 K. . . . .	59
6.1	LEED-Bilder O <sub>2</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 40 K. . . . .	62
6.2	TDS-Serie O <sub>2</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 32 K. . . . .	63
6.3	Adsorptionskinetik O <sub>2</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 32 K und 38 K. . . . .	65
6.4	TDS-Serie nach Aktivierung des Systems O <sub>2</sub> /Au(110)-(1 × 2) bei 35 K. . . . .	68
6.5	TDS-Serie O/Au(110)-1 × 2) - Detailansicht zur Chemisorption. . . . .	70
6.6	LEED O/Au(110)-(1 × 2) bei 39 K. . . . .	74
6.7	TDS-Serie O/Au(110)-1 × 2) nach Elektronenbeschuß simultan zur O <sub>2</sub> -Begasung bei 38 K. . . . .	75

6.8	TDS-Serie O/Au(110)-(1 × 2) - Detailansicht zur Chemisorption. . . . .	77
6.9	CO <sub>2</sub> -TDS von O/Au(110)-(1 × 2)-präparierter Oberfläche. . . . .	78
6.10	Vergleich der O <sub>2</sub> -Aktivierungsmethoden. . . . .	80
6.11	O-Adsorptionsplätze nach [LRS09]. . . . .	84
6.12	Schematischer Potentialverlauf für ein homonukleares, zweiatomiges Molekül bei Annäherung an eine Metalloberfläche. . . . .	85
7.1	Propen-Desorption aus dem Reaktionssystem C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O/Au(110). . . . .	95
7.2	H <sub>2</sub> -MS-Signalintensität nach reversibler und partiell reaktiver C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Adsorption. . . . .	97
7.3	CO <sub>2</sub> -TDS nach irreversibler C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Adsorption auf O/Au(110). . . . .	98
7.4	Sauerstoff-Desorption aus dem System C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O/Au(110). . . . .	101
7.5	TPR-Spektren der C <sub>3</sub> -Partialoxidationsprodukte. . . . .	104
7.6	TPR-Spektren der Oxidationsprodukte CO, CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O für das Reaktionssystem C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O/Au(110)-(1 × 2). . . . .	105
7.7	Variation der Präparationsbedingungen und der Einfluß auf die CO <sub>2</sub> -, H <sub>2</sub> O- und CO-TPR-Spektren des Systems C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O/Au(110). . . . .	110
7.8	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O/Au(110) Desorption der C <sub>3</sub> -Partialoxidationsprodukte. . . . .	113
7.9	Unterscheidung der Partialoxidationsprodukte. . . . .	114
7.10	Vergleich der C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Desorptionszustände. . . . .	116
7.11	Schema der möglichen Reaktionskanäle. . . . .	121
8.1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /O/Au(110): O <sub>2</sub> - und C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -Desorption unter TPRS-Bedingungen bei Anwesenheit reaktiven Kohlenstoffs. . . . .	124

# Literaturverzeichnis

- [AGG<sup>+</sup>93] D.L. Albernathy, D. Gibbs, G. Grübel, K.H. Huang, S.G.J. Mochrie, A.R. Sandy, and D.M. Zehner. Reconstruction of the (111) and (001) surfaces of Au and Pt: thermal behavior. *Surf. Sci.*, 283:260–276, 1993.
- [Arp07] H.-J. Arpe. *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*. Wiley VCH Weinheim GmbH, 6. edition, 2007.
- [Bau78] G. Bauer. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie - Band 2*. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1978. Seite 1090.
- [BM82] M.A. Barteau and R.J. Madix. Acetylene complex formation and displacement via acid-base reactions on Ag(110). *Surf. Sci.*, 115:355–381, 1982.
- [BM83] M.A. Barteau and R.J. Madix. Low-Pressure Oxidation Mechanism and Reactivity of Propylene on Ag(110) and Relation to Gas-Phase Acidity. *J. Am. Chem. Soc.*, 105:344–349, 1983.
- [CGLM75] T.A. Clark, I.D. Gay, B. Law, and R. Mason. Chemisorption of organic molecules on single crystal surfaces of transition metals. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 60:119–126, 1975.
- [Chr91] K. Christmann. *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Dr. Dietrich Steinkopf-Verlag Darmstadt, 1991.
- [CMT<sup>+</sup>93] A. Cassuto, M. Mane, G. Tourillon, P. Parent, and J. Jupille. Compared bonding geometries of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> on K-covered Pt(111) surfaces. *Surf. Sci.*, 287/288:460–464, 1993.
- [COM84] N.D.S. Canning, D. Outka, and R.J. Madix. The adsorption of oxygen on gold. *Surf. Sci.*, 141:240–254, 1984.
- [DG89] J.R. Durig and G.A. Guiris. Torsional Spectrum and ab Initio Calculations for Propene. *J. Chem. Phys.*, 93:3487–3491, 1989.
- [DG00] K.A. Davis and D.W. Goodman. Propene Adsorption on Clean and Oxygen-Covered Au(111) and Au(100) Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 104:8557–8562, 2000.

- [DL70] D'Ans and Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, volume 3. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1970.
- [DMGF05] X. Deng, B.K. Min, A. Guloy, and C.M. Friend. Enhancement of  $\text{O}_2$  Dissociation on  $\text{Au}(111)$  by Adsorbed Oxygen: Implication for Oxidation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:9267–9270, 2005.
- [DMLF06] X. Deng, B.K. Min, X. Liu, and C. Friend. Partial Oxidation of Propene on Oxygen-Covered  $\text{Au}(111)$ . *J. Phys. Chem. B*, 110:15982–15987, 2006.
- [EE79] T. Engel and G. Ertl. Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. *Adv. Catal. Rel. Subj.*, 28:1–78, 1979.
- [EMW<sup>+</sup>89] M. Eiswirth, P. Moeller, K. Wetzl, R. Imbihl, and G. Ertl. Mechanism of spatial self-organisation in isothermal kinetic oscillations during the catalytic CO oxidation on Pt single crystal surfaces. *J. Chem. Phys.*, 90:510–521, 1989.
- [Ert09] G. Ertl. *Reactions at solid Surfaces*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- [FM75] J.L. Falconer and R.J. Madix. Flash desorption activation energies: DCOOH decomposition and CO desorption from  $\text{Ni}(110)$ . *Surf. Sci.*, 48:393–405, 1975.
- [FPO93] J.L. Figueiredo, M.L.G. Pinto, and J.J.M. Orfao. Adsorption of propene and coke formation on a cracking catalyst (FCC). *Appl. Catal. A: General*, 104:1–9, 1993.
- [GES03] J.M. Gottfried, N. Elghobashi, S.L.M. Schroeder, and K. Christmann. Oxidation of gold by oxygen-ion sputtering. *Surf. Sci.*, 523:89–102, 2003.
- [Got03a] J.M. Gottfried. *CO Oxidation over Gold - Adsorption and Reaction of Oxygen, Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on an  $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$* . PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2003.
- [Got03b] J.M. Gottfried. Oxygen chemisorption on  $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$  - II. Spectroscopic and reactive thermal desorption measurements. *Surf. Sci.*, 525:197–206, 2003.
- [GSS02] J.M. Gottfried, K.J. Schmidt, S.L.M. Schroeder, and K. Christmann. Spontaneous and electron-induced adsorption of oxygen on  $\text{Au}(110)-(1 \times 2)$ . *Surf. Sci.*, 511:65–82, 2002.

- [GSSC03] J.M. Gottfried, K.J. Schmidt, S.L.M. Schroeder, and K. Christmann. Oxygen chemisorption on Au(110)-(1×2) - I. Thermal desorption measurements. *Surf. Sci.*, pages 184–196, 2003.
- [Har97] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catal. Today*, 36:153–166, 1997.
- [HB87] K.M. Ho and K.P. Bohnen. Stability of the Missing-Row Reconstruction in fcc (110)Transition-Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 59(16):1833–1836, 1987.
- [HD01] M. Haruta and M. Date. Advances in catalysis of Au nanoparticles. *Appl. Catal. A: Gen.*, 222:427–437, 2001.
- [HH12] J. Huang and M. Haruta. Gas-phase propene epoxidation over clo-nage metal catalysts. *Res. Chem. Intermed.*, 38:1–24, 2012.
- [HKS<sup>+</sup>81] M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Biberian, L.L. Kesmodel, I. Bartos, and G.A. Somorjai. The surface reconstruction of the (100) crystal faces of iridium, platinum and gold. *Surf. Sci.*, 103:189–217, 1981.
- [HL85] H. Hotop and W.C. Lineberger. Binding Energies in Atomic Negative Ions: II. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14(3):731–750, 1985.
- [HNR76] P. Heimann, H. Neddermeyer, and H.F. Roloff. Photoemission from 110 Faces of Noble Metals: Observation of One-Dimensional Density of States. *Phys. Rev. Lett.*, 37:775–778, 1976.
- [HPK90] D. Holmes-Parker and B.E. Koel. Chemisorption of high coverages of atomic oxygen on the Pt(111), Pd(111) and Au(111) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(3):2585–2590, 1990.
- [HTH98] T. Hayashi, K. Tanaka, and M. Haruta. Selective Vapor-Phase Epoxidation of Propylene over Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts in the Presence of Oxygen and Hydrogen. *J. Catal.*, 178:566–575, 1998.
- [Hüf03] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 3. edition, 2003.
- [HW95a] A.F. Hollemann and E. Wiberg, editors. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, chapter 3. Walter de Gruyter, Berlin-New York, 101. edition, 1995.
- [HW95b] A.F. Hollemann and E. Wiberg, editors. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin-New York, 101. edition, 1995.

- [HW02] W.X. Huang and J.M. White. Propene adsorption on Ag(111): a TPD and RAIRS study. *Surf. Sci.*, 513:399–404, 2002.
- [JRSS79] P.G. Jones, H. Rumpel, E. Schwarzmann, and G.M. Sheldrick. Gold(III Oxide. *Acta Crystallogr., Sect.B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 35(2):1435–1438, 1979.
- [JS74] W.L. Jorgensen and L. Salem. *Orbitale Organischer Moleküle*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1974.
- [KBW98] R. Kleyna, D. Borgmann, and G. Wedler. Adsorption and reaction of propene on Ni(100). *Surf. Sci.*, 402-404:131–134, 1998.
- [KG82] R.D. Kelley and D. Wayne Goodman. Catalytic methanation over single crystal nickel and ruthenium: Reaction kinetics on different crystal planes and the correlation of surface carbide concentration with reaction rate. *Surf. Sci.*, 123:L743–L749, 1982.
- [Kin95] D.E. King. Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25Å°c. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(3):1247–1253, 1995.
- [KKA<sup>+</sup>81] K. Kimura, S. Katsuwata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata. *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Halsted, New York, 1981.
- [Koo34] T. Koopmans. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. *Physica*, 1:104–113, 1934.
- [KR97] A. Krozer and M. Rodahl. X-ray photoemission spectroscopy study of UV/ozone oxidation of Au under ultrahigh vacuum conditions. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15(3):1704–1709, 1997.
- [KSK06] J. Kim, E. Samano, and B.E. Koel. Oxygen adsorption and oxidation reactions on Au(211) surface: Exposures using O<sub>2</sub> at high pressures and ozone (O<sub>3</sub>) in UHV. *Surf. Sci.*, 600:4622–4632, 2006.
- [Lai87] K.J. Laidler. *Chemical Kinetics*. Harper Collins Publishers, Inc., 3 edition, 1987.
- [LC61] D.R. Lide and D. Christensen. Molecular Structure of Propylene. *J. Chem. Phys.*, 35(4):1374–1378, 1961.
- [LCJ<sup>+</sup>97] S. Lacombe, F. Cemic, K. Jacobi, M.N. Hedhili, Y. Le Coat, R. Azria, and M. Tronc. Electron-Induced Synthesis of Ozone in a Dioxygen Matrix. *Phys. Rev. Lett.*, 79(6):1146–1149, 1997.

- [Lid05] D.R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <http://hcupnetbase.com>. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [LRS09] M. Landmann, E. Rauls, and W.G. Schmidt. First-principles calculations of clean Au(110) surfaces and chemisorption of atomic oxygen. *Phys. Rev. B*, 79:0454121–0454129, 2009.
- [LW91] Z.H. Lodhi and R.W. Walker. Decomposition of 4,4-Dimethylpent-1-ene in the Presence of Oxygen between 400 and 500°C: Oxidation Chemistry of Allyl Radicals. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(5):681–689, 1991.
- [Mad79] R.J. Madix. The adsorption and reaction of simple molecules on metal surfaces. *Surf. Sci.*, 89:540–553, 1979.
- [MAP<sup>+</sup>06] B.K. Min, A.R. Alemozafar, D. Pinnaduwege, X. Deng, and C.M. Friend. Efficient CO Oxidation at Low Temperature on Au(111). *J. Phys. Chem. B*, 110:19833–19838, 2006.
- [MF64] A. Maeland and T.B. Flanagan. Lattice spacing of gold-palladium alloys. *Can. J. Phys.*, 42:2364, 1964.
- [MHLC99] C. Mohr, H. Hofmeister, M. Lucas, and P. Claus. Gold-Katalysatoren für die partielle Hydrierung von Acrolein. *Chem. Ing. Tech.*, 71(8):869–873, 1999.
- [MW79] W. Moritz and D. Wolf. Structure determination of the reconstructed Au(110) surface. *Surf. Sci.*, 88(2-3):L29–L34, 1979.
- [MZvL<sup>+</sup>01] G. Mul, A. Zwijnenburg, B. v.d. Linden, M. Makkee, and J.A. Moulijn. Stability and Selectivity of Au/TiO<sub>2</sub> Catalysts in Propene Epoxidation: An in situ FT-IR-Study. *J. Catal.*, 201:128–137, 2001.
- [NHMM99] T.A. Nijhuis, B.J. Huizinga, M. Makkee, and J.A. Moulijn. Direct Epoxidation of Propene using Gold dispersed on TS-1 and other Titanium-containing Supports. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:884–891, 1999.
- [NRD<sup>+</sup>05] C.G. Ning, X.G. Ren, J.K. Deng, G.L. Su, H. Zhou, B. Li, F. Huang, and G.Q. Li. Investigation of the highest occupied molecular orbital of propene by binary (e, 2e) spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 402(1-3):175–179, 2005.
- [OM87a] D.A. Outka and R.J. Madix. Acid-base and nucleophilic chemistry of atomic oxygen on the Au(110) surface: Reaction with formic acid and formaldehyde. *Surf. Sci.*, 179:361–376, 1987.

- [OM87b] D.A. Outka and R.J. Madix. Bronsted basicity of atomic oxygen on the Au(110) surface: Reaction of methanol, acetylene, water and ethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:1708–1714, 1987.
- [PCD<sup>+</sup>84a] J.J. Pireaux, M. Chtaib, J.P. Delrue, P.A. Thiry, M. Liehr, and R. Caudano. Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces - I. Substrate impurity effects on molecular oxygen adsorption in ultra high vacuum. *Surf. Sci.*, 141:211–220, 1984.
- [PCD<sup>+</sup>84b] J.J. Pireaux, M. Chtaib, J.P. Delrue, P.A. Thiry, M. Liehr, and R. Caudano. Electron spectroscopic characterization of oxygen adsorption on gold surfaces - II. Production of gold oxide in oxygen DC reactive sputtering. *Surf. Sci.*, 141:221–232, 1984.
- [PCM96] J. Pawela-Crew and R.J. Madix. Anomalous effect of weak chemisorption on desorption kinetics of alkenes: The desorption of propylene and propane from Ag(110). *J. Chem. Phys.*, 104(4):1699–1708, 1996.
- [RBG97] J.T. Ranney, S.R. Bare, and J.L. Gland. The role of water in propylene partial oxidation: thermal desorption studies on Ag(110). *Catal. Lett.*, 48:25–29, 1997.
- [Rec96] P. Rech. *Über die elektronischen Wechselwirkungen von geordneten Sauerstoffadsorbatphasen auf den Übergangsmetallen Kobalt (10 $\bar{1}$ 0), Rhodium (110) und Ruthenium (10 $\bar{1}$ 0)*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1996.
- [Red62] P.A. Redhead. Thermal Desorption of Gases. *Vacuum*, 12:203–211, 1962.
- [Rem52] H. Remy. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie - Band 2*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig KG, Leipzig, 6. edition, 1952.
- [RMC93] J.T. Roberts, R.J. Madix, and W.W. Crew. The rate-limiting step for olefin combustion on silver: Experiment compared to theory. *J. Catal.*, 141:300–307, 1993.
- [RNCS10] D.D.d. Reis, F.R. Negreiros, V.E.d. Carvalho, and E.A. Soares. Geometry of the Au(110)-(1 $\times$ 2) missing-row clean surface: A New LEED and DFT study. *Surf. Sci.*, 604:568–573, 2010.
- [SBT03] D. Stacchiola, L. Burkholder, and W.T. Tysoe. Structure and reactivity of propylene on clean and hydrogen-covered Pd(111). *Surf. Sci.*, 542:129–141, 2003.



- [Sch02] K.J. Schmidt. *Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Atomen und einfachen Molekülen mit einer Ru(10 – 10)-Oberfläche*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2002.
- [SEW84] P.D. Szuromi, J.R. Engstrom, and W.H. Weinberg. The reaction of saturated and unsaturated hydrocarbons with the (110)-(1×2) and (111) of iridium. *J. Chem. Phys.*, 80(1):508–517, 1984.
- [SG76] E. Schwarzmann and G. Gramann. über Einkristalle von Goldoxid Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Z. Naturforsch. B*, 31B:135, 1976.
- [Sim76] K.H. Simmrock. Die Herstellungsverfahren für Propylenoxid und ihre elektrochemische Alternative. *Chem.-Ing.-Tech.*, 48(12):1085–1096, 1976.
- [SLS98] J.G. Serafin, A.C. Liu, and S.R. Seyedmonir. Surface science and the silver-catalyzed epoxidation of ethylene: an industrial perspective. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 131:157–168, 1998.
- [SMC86] A.G. Sault, R.J. Madix, and C.T. Campbell. Adsorption of oxygen and hydrogen on Au(110)-(1×2). *Surf. Sci.*, 169:347–356, 1986.
- [SPK98] N. Saliba, D.H. Parker, and B.E. Koel. Adsorption of oxygen on Au(110) by exposure to ozone. *Surf. Sci.*, 410:270–282, 1998.
- [SS82] M. Salmeron and G.A. Somorjai. Desorption, Decomposition and Deuterium Exchange Reactions of Unsaturated Hydrocarbons (Ethylene, Acetylene, Propylene and Butenes) on the pt(111) Crystal Face. *J. Phys. Chem.*, 86:341–350, 1982.
- [TAL99] N.A. Thornburg, I.M. Abdelrehim, and D.P. Land. Kinetics of Propene Desorption from Pd(111) Studied by Thermal Desorption Spectroscopy and Laser-Induced Thermal Desorption with Fourier Transform Mass Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 103:8894–8898, 1999.
- [THP<sup>+</sup>03] H. Tsai, E. Hu, K. Perng, M. Chen, J.-C. Wu, and Y.-S. Chang. Instability of gold oxide Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Surf. Sci.*, 537:L447–L450, 2003.
- [TKP<sup>+</sup>01] P. Tegeder, P.A. Kendall, M. Penno, N.J. Mason, and E. Illenberger. Elektron stimulated desorption of O<sup>-</sup> and O<sub>2</sub><sup>-</sup> from condensed ozone: Possible implications for the heterogeneous photochemistry of stratospheric O<sub>3</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:2625–2629, 2001.
- [TPHCS92] K.J. Taylor, C.L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, and R.E. Smalley. Ultraviolet Photoelectron Spectra of Coinage Metal Clusters. *J. Chem. Phys.*, 96(4):3319–3329, 1992.

*Literaturverzeichnis*

- [vV66] H.U. von Vogel. *Chemiker-Kalender*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1966.
- [WVBK98] J. Wang, M.R. Voss, H. Busse, and B.E. Koel. Chemisorbed Oxygen on Au(111) Produced by a Novel Route: Reaction in Condensed Films of NO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem. B*, 102:4693–4696, 1998.
- [ZC00] F. Zaera and D. Chrysostomou. Propylene on Pt(111) II. Hydrogenation, dehydrogenation, and H-D exchange. *Surf. Sci.*, 457:89–108, 2000.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Konferenzbeiträgen veröffentlicht:

1. I. Spreine und K. Christmann. *Wechselwirkung von Propen mit einer Au(110)-(1 × 2)-Oberfläche*. DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2006 - Poster.
2. I. Spreine und K. Christmann. *Interaction of propene with an oxygen-precovered Au(110)-(1 × 2) surface*. DPG Frühjahrstagung, Regensburg 2010 - Poster.