

# Kapitel 6

## Messungen an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)

### 6.1 Beschreibung des Systems

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen am Modellkatalysator *Palladium-Teilchen auf dünnem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film* behandelt. Die Ausdehnung der Teilchen bewegte sich im Bereich weniger Nanometer, deswegen soll im folgenden von Nanoteilchen bzw. Nanopartikeln gesprochen werden. Ein solches Pd-Nanoteilchen besteht aus wenigen hundert bis einigen tausend Atomen. Die Bezeichnung Modellkatalysator ist gerechtfertigt, da auch in industriellen Katalysatoren Teilchen vergleichbarer Größe zum Einsatz kommen und Aluminiumoxid ein gängiges Trägermaterial (Support) für diese ist. In Kapitel 8 wird der Einsatz dieses Modellsystems in katalytischen Reaktionen bei Drücken bis zu 1 bar demonstriert. Neben ihrer Größe von weiterem Interesse ist die Struktur der Partikel, die von im wesentlichen ungeordnet bis kristallin variierte, je nach den Präparationsbedingungen. Das beschriebene System einer Nanopartikelpräparation auf einem dünnen Aluminiumoxidfilm ist in unserer Abteilung mit verschiedensten Methoden sehr genau untersucht worden [158]. Insbesondere ist der Zusammenhang zwischen den Präparationsbedingungen und den Eigenschaften der entstehenden Partikelensembles so gut charakterisiert, daß auch ohne erneute Zuhilfenahme der dabei verwendeten Methoden davon ausgegangen werden kann, daß eine gegebene Präparation ein Nanopartikelensemble erzeugt, dessen Eigenschaften bekannt sind. Darum soll hier auf die Literatur verwiesen werden, was Detailfragen bezüglich dünnem Aluminiumoxidfilm und Pd-Nanopartikeln angeht. Als Quellen können neben dem Reviewartikel von Bäumer und Freund [158] und darin genannten Referenzen die Dissertationen von Jaeger [159], Libuda [160], Stempel [161], Frank [162, 163], und Heemeier [164] dienen.

#### 6.1.1 Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film

Wie in der Einleitung bereits gesagt, ist der dünne Aluminiumoxidfilm sehr gut charakterisiert. Seine Präparation erfolgt auf einem NiAl(110)-Einkristall durch Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre. Zur Präparation wird die NiAl(110)-Oberfläche mit Argonionen eine Stunde bei 700 K gesputtert (Argondruck  $3 \times 10^{-4}$  mbar, Strahlenergie 1 kV), dann

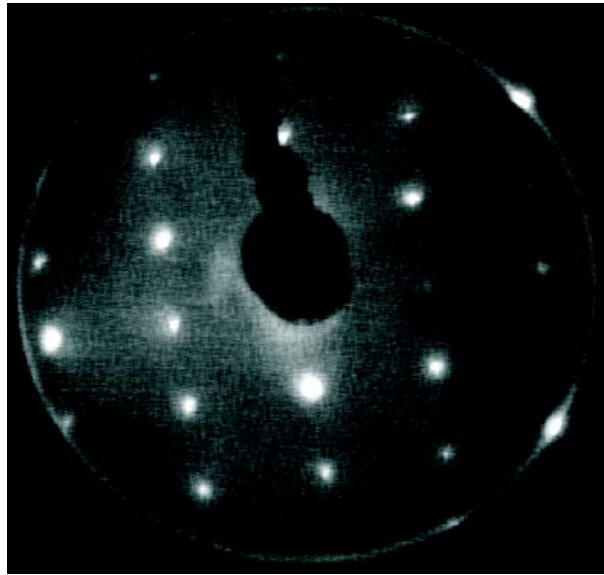


Abbildung 6.1: LEED-Beugungsbild der reinen NiAl(110)-Oberfläche. Als Elektronenenergie wurden 175 eV verwendet.

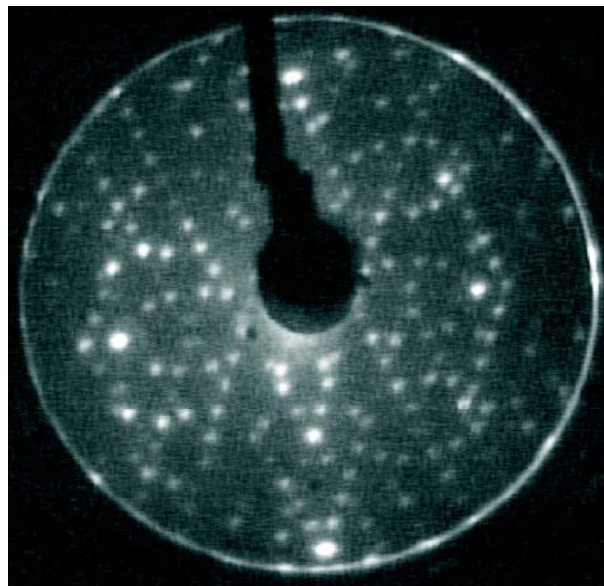


Abbildung 6.2: LEED-Beugungsbild des dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films. Als Elektronenenergie wurden 85 eV verwendet.

20 Minuten bei 1100 K und 10 Minuten bei 1300 K ausgeheilt. Eine LEED-Aufnahme von der reinen NiAl(110)-Oberfläche findet sich in Abbildung 6.1. Daraufhin wird der NiAl(110)-Kristall 15 Minuten lang in  $1 \times 10^{-5}$  mbar O<sub>2</sub> bei 500 K oxidiert, gefolgt von einem abschließenden, dreiminütigem Ausheilen bei 1100 K. Durch diese Prozedur entsteht der geordnete, ca. 5 Å dünne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film. Eine LEED-Aufnahme der NiAl(110)-Oberfläche mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film findet sich in Abbildung 6.2, das Strukturmodell des Films in Abbildung 6.3. Zur erkennen ist dort das NiAl(110)-Substrat mit den zwei möglichen Rotationsdomänen des Oxidfilms, der nach der Oxidation fast vollständig geschlossen ist.

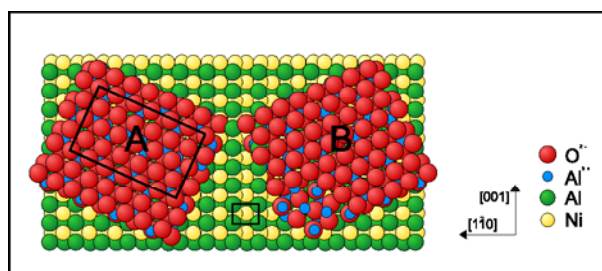


Abbildung 6.3: Modell des dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films (aus [160]).

Für die neueren SFG-Messungen, die mit dem Nd:YAG-Lasersystem durchgeführt wurden, wiederholte man den Oxidationsschritt, da zu diesem Zeitpunkt bekannt geworden war, daß bei nur einem Oxidationszyklus noch ca. 1–2% der NiAl(110)-Oberfläche als Löcher im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film zurückbleiben können [162, 164]. In diesen nicht oxidierten Fehlstellen des Films adsorbiertes CO sollte sich in der Schwingungsspektroskopie in einer für die NiAl(110)-Oberfläche charakteristischen Streckschwingungsfrequenz bemerkbar machen, s. Anhang A. In den SFG-Spektren ließ sich diese Resonanz jedoch weder vor noch nach der Einführung des zweiten Oxidationsschritts auf dem reinen wie auf dem mit Pd-Nanoteilchen bedeckten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film detektieren. Der dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film zeigt eine exzellente Fernordnung [158], in STM-Bildern finden sich als Liniendefekte Stufen, Grenzen zwischen den Rotationsdomänen und Antiphasendomängengrenzen. Außerdem existieren Punktdefekte.

### 6.1.2 Die Pd-Nanoteilchen

Zur Erzeugung der Nanopartikel wird auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film mittels des Elektronenstrahlverdampfers Palladium deponiert. Durch Variation der Parameter Substrattemperatur und verdampfte Palladiummenge lassen sich auf dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film verschiedene Nanoteilchen-Ensembles präparieren, die sich in den – v.a. in SPA-LEED, IRAS- und STM-Untersuchungen bestimmten – Eigenschaften Struktur, Anzahldichte und mittlere Größe bzw. Anzahl von Atomen ihrer Partikel unterscheiden. Eine graphische, mittels STM und SPA-LEED bestimmte, aktuelle Aufstellung des Zusammenhangs zwischen Präparationsbedingungen und den genannten Teilcheneigenschaften findet sich in [162, 163] für Pd-, Rh- und Ir-Partikel für die bei der Präparation verwendeten Substrattemperaturen 90 K und 300 K. Zur groben strukturellen Unterscheidung der bei diesen beiden Temperaturen gewachsenen Pd-Teilchen diene die Beschreibung, daß bei 90 K präparierte, nicht ausgeheilte Partikel ungeordnet und defektreich, bei 300 K präparierte Partikel dagegen kristallin sind und definierte Facetten exponieren. Ihre Struktur ist der zu erwartenden Gleichgewichtsstruktur sehr ähnlich [158]. Die Oberseite („Top“facette) der 300 K-Partikel entspricht in ihrer Orientierung und Struktur einer Pd(111)-Oberfläche, während die Seitenflächen (100)- und (111)-Facetten sind [165, 166]. Unterschiedlich ist auch die Verteilung der bei 90 K und bei 300 K gewachsenen Partikel, die mit einer unterschiedlichen Nukleation erklärt wird. Bei einer Proben temperatur von 90 K nukleieren die Palladiumatome an den Punktdefekten des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Films, so daß sie

über die Terrassen verstreut aufwachsen. Eine bevorzugte Dekoration der Liniendefekte beobachtet man dagegen beim Aufdampfen bei 300 K. STM-Bilder und Strukturmodelle von 90 K- und 300 K-Palladiumdeponaten finden sich in der weiter unten behandelten Abbildung 6.4 auf Seite 97.

## 6.2 Messungen mit dem Ti:Sa-Lasersystem

Die ersten SFG-Spektren von CO auf Nanopartikeln dieser Größe [5] wurden in Zusammenarbeit mit T. Dellwig [91] gemessen. Hierbei wurden Nanopartikel untersucht, die durch die Deponierung von 4 Å Palladium bei 90 K und 300 K gewachsen worden waren. Entsprechend den oben beschriebenen Unterschieden sind sich erstere Teilchen als ungeordnet vorzustellen, während letztere kristallin und wohlfacettiert waren. Ihre mittleren Durchmesser waren nach dem neueren Schema in [162] etwa 3 nm und etwa 5 nm. Diese schon in [5, 91] abgebildeten Spektren sollen hier nicht erneut gezeigt werden, vielmehr solche, die an jeweils etwas größeren Deponaten gemessen wurden. Es ergeben sich aber keine großen Unterschiede in den Meßkurven. Diese Messungen entstanden unter Verwendung des SFG-Aufbaus am Ti:Sa-Lasersystem zeitlich vor den Messungen am Pd(111)-Kristall. Später wurde dann nochmals eine umfangreichere und besser aufgelöste Untersuchung dieses Modellkatalysatorsystems mit dem Nd:YAG-Spektrometer durchgeführt, jedoch sollen deren Ergebnisse erst im Anschluß präsentiert werden. Im vorliegenden Abschnitt wird lediglich das Hochdruckverhalten der Nanopartikel mit dem des Pd(111)-Einkristalls ausführlicher verglichen, während im weiteren auf die folgenden Abschnitte verwiesen wird.

Die in den hier präsentierten Messungen untersuchten Deponate wurden durch Aufdampfen von 6 Å Palladium bei einer Probertemperatur von 90 K bzw. 300 K präpariert und hatten einen mittleren Durchmesser von ca. 3.5 nm bzw. 6 nm. Die mittlere Anzahl der Pd-Atome pro Teilchen war ca. 850 bzw. 4000. STM-Bilder von Partikeln vergleichbarer Größen finden sich in Abbildung 6.4. Man erkennt die über die Terrassen des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films verstreuten ungeordneten 90 K-Deponate und die größeren wohlfacettierten, die Liniendefekte dekorierenden 300 K-Deponate, deren (111)-Topfacette in atomarer Auflösung abgebildet wurde.

In den SFG-Spektren von auf den Teilchen adsorbiertem CO sollten sich die strukturellen Unterschiede der Teilchen widerspiegeln. Die beste Übereinstimmung mit den Pd(111)-Einkristallspektren müßte sich für die 6 nm großen 300 K-Deponate finden lassen, da das SFG-Signal von dem ihrer (111)-Topfacette dominiert werden sollte. Dies begründet sich in ihrem – verglichen mit den (111)- und (100)-Seitenfacetten – großen Anteil an der Teilchenoberfläche, aber auch darin, daß die CO-Moleküle auf den Seitenflächen gegenüber dem Substrat geneigt sind und daher nach der Metalloberflächenauswahlregel (MSSR) ein kleineres Signal liefern sollten.<sup>1</sup> Der direkte Vergleich einer Hochdruckserie von CO auf den wohlfacettierten 6 nm-Nanopartikeln mit der schon in Abbildung 5.12 gezeigten vom

<sup>1</sup>Inwieweit die Deformierung der elektromagnetischen Felder an der Oberfläche der metallischen Partikel die MSSR modifiziert, wird in Kapitel 7 behandelt.

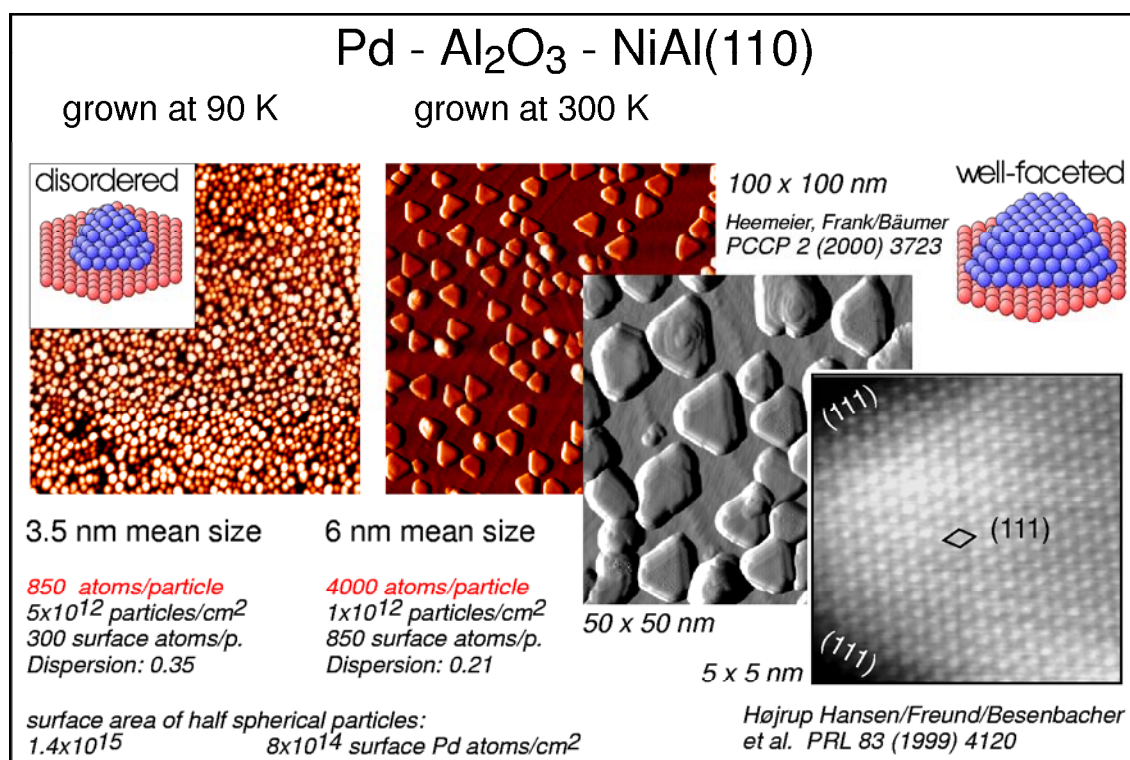


Abbildung 6.4: STM-Bilder von Nanopartikelpräparationen, die mit den in den SFG-Messungen verwendeten vergleichbar sind. Sie wurden in unserer Abteilung von Bäumer, Stempel, Heemeier und Frank aufgenommen, sowie in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Besenbacher in Aarhus. Die angegebenen Parameter sind die der in den SFG-Messungen untersuchten Nanopartikel.

Pd(111)-Einkristall ist in Abbildung 6.5a,b möglich, wo die Meßreihen gegenübergestellt sind. Beide Serien wurden bei einer Proben temperatur von 190 K aufgenommen.

Der höchste bei den Messungen mit dem Ti:Sa-Lasersystem verwendete CO-Druck war 200 mbar, da darüber hinaus die Gasphasenabsorption zu stark wurde. Zu deren Korrektur in den gezeigten Spektren wurden SFG-Referenzspektren von einem GaAs-Kristall aufgenommen, der an der Probenposition den gleichen Drücken ausgesetzt war. Sein ansonsten wellenzahlunabhängiges Signal diente zur Ermittlung der Absorption des IR-Lichts bis zur Probe. Das Verfahren ist in Abschnitt 3.7 näher erläutert. Die Rohdaten wurden außerdem einer Korrektur für den beim verwendeten Photonen zählen auftretenden Sättigungseffekt unterzogen, der beobachtete, von seiner Größe her mit den Peakhöhen vergleichbare, nichtresonante Hintergrund wurde subtrahiert.<sup>2</sup> Wie in Kapitel 3 erläutert, hatte der OPG des Ti:Sa-Lasersystems eine schlechtere Auflösung und einen gegenüber dem Nd:YAG-Lasersystem eingeschränkten Spektralbereich, der es weitestgehend verhinderte, SFG-Messungen unterhalb von  $1900 \text{ cm}^{-1}$  durchzuführen. Dies erklärt den gegenüber den Einkristallspektren kleineren dargestellten Frequenzbereich in den Abbildungen dieses Kapitels.

<sup>2</sup>Die Berechtigung hierzu lag in der Beobachtung, daß sich in den Spektren keine Anzeichen einer Interferenz der Resonanzen mit dem nichtresonanten Hintergrund ergaben. Näheres dazu findet sich im nächsten Abschnitt. Eine genaue Beschreibung des Pfads von den Rohdaten zum fertigen Spektrum für die mit dem Ti:Sa-Lasersystem aufgenommenen Spektren findet sich in [91].

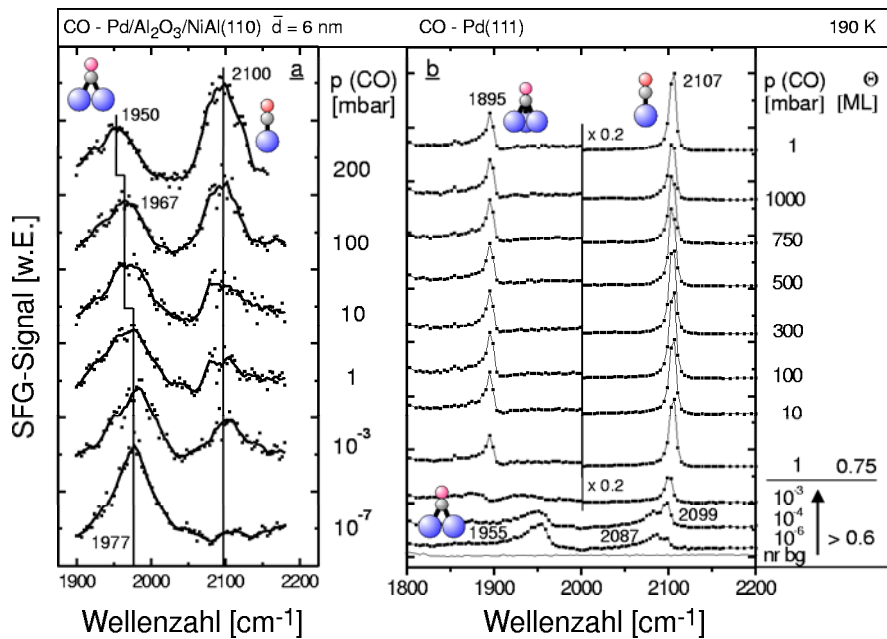


Abbildung 6.5: Vergleich der 190 K-CO-Hochdruckserien von 6 nm großen 300 K-Deponaten und vom Pd(111)-Einkristall (aus Abb. 5.12).

Beim kleinsten verwendeten CO-Druck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar zeigt das bekannte Pd(111)-Spektrum in Abbildung 6.5 ein Signal von brückengebundenem CO bei ca.  $1955 \text{ cm}^{-1}$  und ein kleineres von terminalem CO bei ca.  $2087 \text{ cm}^{-1}$ . In dem bei  $1 \times 10^{-7}$  mbar aufgenommenen Nanopartikelspektrum erkennt man ein großes Signal von brückengebundenem CO bei  $1977 \text{ cm}^{-1}$ , während der on-top-Peak kaum sichtbar ist. In Anbetracht dessen, daß sich das on-top-Signal auf Pd(111) beim zehnfach kleineren Druck vermutlich nochmals ein wenig reduzieren würde, findet sich von den beobachteten Schwingungspezies her eine gute Übereinstimmung zwischen Einkristall und Nanopartikeln. Auffällig ist der Unterschied in der Frequenz des bridge-Peaks, auf den Nanopartikeln ist sie um ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$  höher als auf dem Pd(111)-Einkristall. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, die in unserer Abteilung in IRAS-Spektren am gleichen System gemacht wurde [167, 162]. Die Frequenz ähnelt eher der auf den defektreichen Pd(111)-Oberflächen beobachteten bridge-Spezies, die in Kapitel 5 beschrieben wurde (Abbildungen 5.21 und 5.23). Die größere Heterogenität der Partikel gegenüber einer Einkristalloberfläche, insbesondere der größere Anteil an Defektplätzen, erschwert eine eindeutige Zuordnung der beobachteten bridge-Spezies. Es bieten sich mehrere Erklärungsmöglichkeiten an, die später diskutiert werden sollen.

Unter Erhöhung des Drucks bildet sich ein Peak bei der Frequenz des terminal gebundenen CO aus (ca.  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ), der weiter anwächst, während sich der bridge-Peak zu kleineren Wellenzahlen verschiebt und in seiner Intensität abnimmt (on-top/bridge-Verhältnis<sup>3</sup> für die 6 nm-Partikel: 0.5 bei  $10^{-3}$  mbar und 1 mbar, 0.7 bei 10 mbar 1.2 bei 100 mbar, 1.7 bei 200 mbar). Dieses Verhalten entspricht den Einkristallspektren, in denen bei einer

<sup>3</sup>Zur groben Abschätzung der Intensität wurden hier die Peakflächen verwendet.

Erhöhung der Bedeckung über ca. 0.6 ML hinaus mit zunehmendem Druck der Übergang zur hollow-/on-top-Struktur mit einer Reduktion des bridge-Peaks und einer gleichsinnigen Verschiebung einhergeht.<sup>4</sup> Auf den Nanopartikeln finden sich aber auch bei einem Druck von 200 mbar immer noch on-top- und bridge-Signal, während auf dem Einkristall schon bei 1 mbar statt des bridge- nur noch der hollow-Peak zu sehen ist. Auch wenn eine Aussage bezüglich der Existenz des hollow-Peaks unterhalb  $1900\text{ cm}^{-1}$  aufgrund des eingeschränkten Spektralbereichs des verwendeten OPG nicht möglich ist: ein dem der dichten 0.75 ML-CO-Phase des Pd(111)-Einkristalls analoges Spektrum wird nicht erreicht. Eine ähnliche Beobachtung machten Gelin et al. [168] und Rainer et al. [151] bei der CO-Adsorption auf Pd-Partikeln vergleichbarer Größen auf einem porösen  $\text{SiO}_2$ -Träger (IR-Transmissionsmessungen) bzw. einem dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}(110)$ -Film (IRAS-Messungen). Eine Erklärungsmöglichkeit besteht in der Heterogenität der Partikeloberfläche, eine andere darin, daß die begrenzte Ausdehnung der Partikel und damit der (111)-Topfacette einen Übergang wie auf der Pd(111)-Einkristalloberfläche verhindert.

Für die ungeordnete Oberfläche der kleineren 90 K-Deponate beobachtet man weitere Unterschiede zum Pd(111)-Einkristall. Eine direkte Gegenüberstellung einer 190 K-Meßreihe der ungeordneten 3.5 nm-Partikel mit der schon gezeigten der 6 nm-Partikel wurde in Abbildung 6.6 vorgenommen. Beim niedrigsten Meßdruck von  $10^{-7}$  mbar zeigt das SFG-Spektrum für auf den 3.5 nm-Partikeln adsorbiertes CO im Gegensatz zu den großen, facettierten Partikeln einen deutlichen on-top-Peak bei etwa  $2100\text{ cm}^{-1}$ , die bridge-Frequenz von etwa  $1975\text{ cm}^{-1}$  stimmt mit der der 6 nm großen Nanopartikel überein. Das große on-top-Signal auf den 3.5 nm-Teilchen kann als Ursachen die höhere Anzahl an Defekten, sterische oder elektronische Effekte [158] bzw. die weiter eingeschränkte Möglichkeit langreichweitiger Wechselwirkungen der adsorbierten CO-Moleküle haben. Die Verstärkung der on-top-Spezies für kleinere Teilchen ist in der Literatur vielfach beobachtet worden, für aus der Gasphase deponierte [151] wie für naßchemisch präparierte [146, 169]. Mit höherem Druck tritt für die 3.5 nm-Teilchen eine Verschiebung des bridge-Peaks zu kleineren Wellenzahlen und eine gleichzeitige Reduktion seiner Intensität ein, ein Verhalten, das dem der facettierten 6 nm-Teilchen analog ist. In der Tat haben sich die Hochdruckspektren für Drücke von 100 mbar bzw. 200 mbar weitgehend angeglichen (on-top/bridge-Verhältnis für die 3.5 nm-Partikel: 1.2 bei  $10^{-3}$  mbar, 1.5 bei 1 mbar, 1.6 bei 10 mbar, 1.7 bei 100 mbar, 1.9 bei 200 mbar). Demnach haben beide Teilchensorten unter hohem Druck eine ähnliche Besetzung von Adsorptionsplätzen, die sich jedoch von der des Pd(111)-Einkristalls unterscheidet: Im gesamten gemessenen Druckbereich findet sich für die Nanopartikel eine bridge-Spezies, während der Einkristall bereits bei 1 mbar keine mehr aufweist, sondern den Übergang zur Besetzung der muldengebundenen Plätze vollzogen hat.

Vom Standpunkt der Katalysatorforschung aus gesehen ist besonders interessant, daß die

<sup>4</sup>Bei den neueren, besser aufgelösten, mit dem Nd:YAG-Spektrometer gemessenen Hochdruckserien in Abschnitt 6.8 findet sich keine starke Rotverschiebung des bridge-Peaks. Speziell für stabilisierte Partikel konnte für diese neuen Messungen jedoch eine sehr gute Übereinstimmung mit IRAS-Daten gefunden werden, die für die bridge-Resonanz mindestens zwei Komponenten nachwies. Möglicherweise ist die hier gefundene Rotverschiebung auf eine Interferenz der nicht aufgelösten Spezies zurückzuführen.

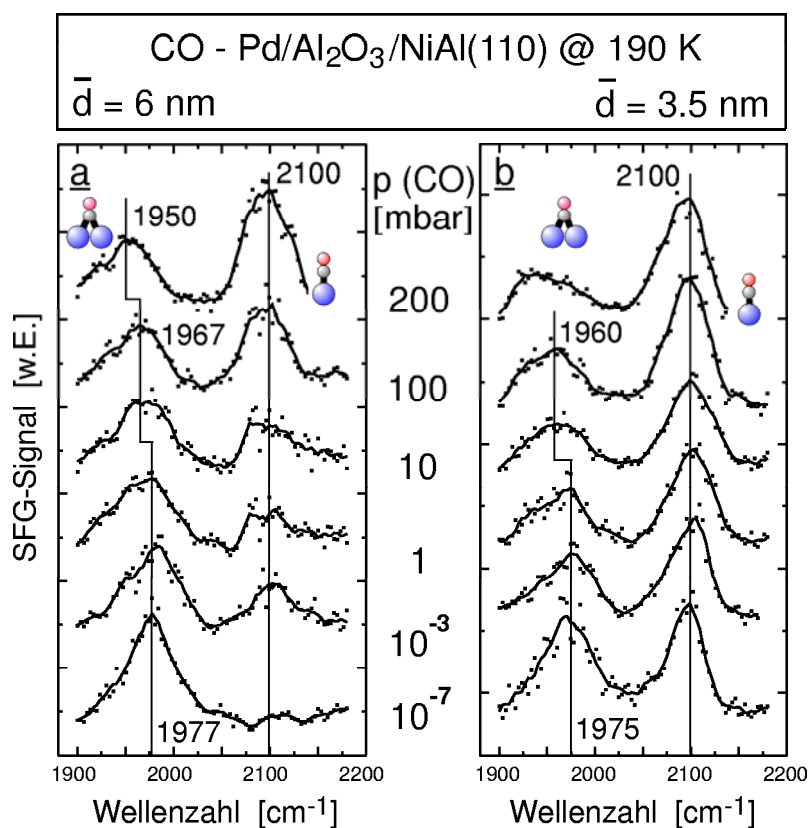


Abbildung 6.6: Bei 190 K aufgenommene SFG-Spektren von 6 nm- und 3.5 nm-Partikeln, die durch Aufdampfen von 6 Å Palladium bei 300 K bzw. 90 K gewachsen wurden.

unter UHV-nahen Drücken von ca.  $10^{-7}$  mbar festgestellten Unterschiede zwischen den SFG-Spektren beider Teilchenpräparationen zu hohen, d.h. den in der Realkatalyse verwendeten, Drücken stark reduziert werden. Würde man daher einen etwaigen Unterschied in der katalytischen Aktivität beider Modellkatalysatorpräparationen messen, könnte man aufgrund der Niederdruck-SFG-Spektren die unterschiedliche Besetzung der Adsorptionsplätze dafür verantwortlich machen, während die einander ähnlichen Hochdruckspektren eine solche Interpretation fragwürdig erscheinen ließen. Im vorliegenden Fall ist die Extrapolation des Niederdruckverhaltens zum Hochdruckverhalten demnach unzulässig.

An Nanopartikelpräparationen gleicher Größenverteilungen wurden bei einer Temperatur von 300 K ähnliche Druckserien gemessen. Die zugehörigen Spektren für die mittleren Größen 6 nm und 3.5 nm sind in Abbildung 6.7 abgedruckt. Beide Nanopartikelpräparationen zeigen bei 300 K in einem Hintergrunddruck von  $10^{-7}$  mbar die bekannte bridge-Spezies, leicht rotverschoben gegenüber den 190 K-Spektren, für die 6 nm-Partikel kein, für die 3.5 nm-Teilchen ein kleines on-top-Signal. 300 K ist oberhalb der Desorptionstemperatur des Großteils der linear gebundenen CO-Moleküle [166], ihr Anteil bei diesem (relativ niedrigem) Hintergrunddruck sehr klein. Für höhere Drücke verläuft die Entwicklung der Spektren beider Präparationen weitgehend parallel, indem die on-top-Spezies an Intensität gewinnt, während der bridge-Peak zu höheren Wellenzahlen schiebt und



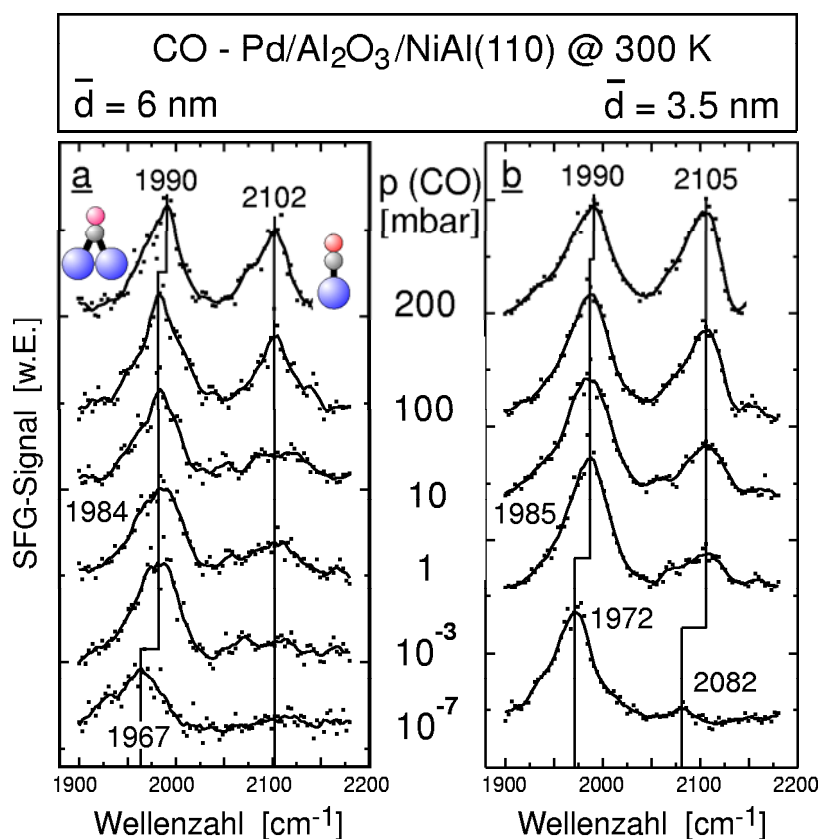


Abbildung 6.7: Bei 300 K aufgenommene SFG-Spektren von 6 nm- und 3.5 nm-Partikeln, die durch Aufdampfen von 6 Å Palladium bei 300 K bzw. 90 K gewachsen wurden.

auf den 6 nm-Partikeln leicht, auf den 3.5 nm-Partikeln kaum an Intensität gewinnt. Beim größten Druck von 200 mbar haben beide Modellkatalysatoren – wie schon für die 190 K-Messung – ein sehr ähnliches SFG-Spektrum, mit bridge- und on-top-Peaks etwa gleicher Größe (ungefähres on-top/bridge-Verhältnis 0.4 bei 1 mbar, 0.5 bei 10 mbar, 0.6 bei 100 mbar, 0.8 bei 200 mbar). Wiederum ergibt sich also für hohe Drücke eine Wiederbesetzung von on-top-Plätzen, die bei niedrigen Drücken entvölkert sind. Die Verschiebung der bridge-Spezies zu höheren Wellenzahlen kann als Analogie zum beim Einkristall beobachteten Verhalten verstanden werden, bei dem Blauverschiebung der bridge-Spezies und Bevölkering der linearen Bindungsplätze miteinander einhergehen, siehe Abbildung 5.15.

Die Reversibilität der Nanopartikelspektren nach einer Hochdruckexposition wird in Abbildung 6.8 demonstriert, die eine weitere Meßserie an einer Präparation präsentiert, die der aus Abbildung 6.6b entspricht. Im Anschluß an die Hochdruckexposition wurde auf 1 mbar abgepumpt und ein weiteres SFG-Spektrum aufgenommen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte das 1 mbar-Spektrum vor der Hochdruckexposition reproduziert werden. Weiteres Evakuieren auf  $10^{-6}$  mbar ließ ein Spektrum messen, welches dem zu Beginn der Serie aufgenommenen  $10^{-7}$  mbar-Spektrum sehr gut entspricht.

Weitere Untersuchungen bezüglich der Reversibilität von Nanopartikelspektren finden

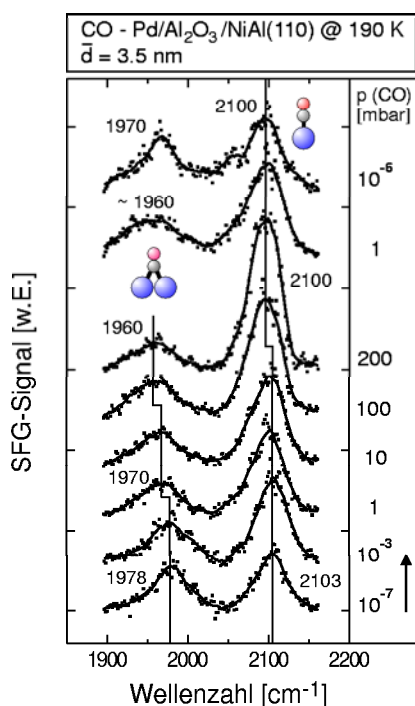


Abbildung 6.8: Bei 190 K aufgenommene SFG-Spektren von 3.5 nm-Partikeln, die durch Aufdampfen von 6 Å Palladium bei 90 K gewachsen wurden.

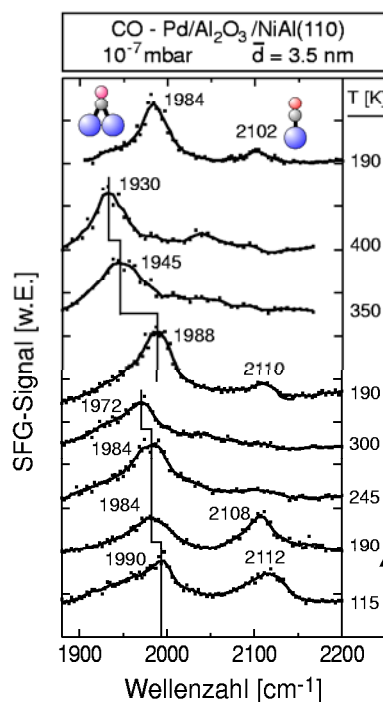


Abbildung 6.9: Heizserie der CO-Adsorption auf 3.5 nm-Partikeln, die durch Aufdampfen von 6 Å Palladium bei 90 K gewachsen wurden. Nach dem Heizen auf 300 K ist der Anteil des terminal gebundenen CO reduziert.

sich in Abschnitt 6.9.

Um weitere Informationen über die Entwicklung der SFG-Spektren auf Nanopartikeln zu erhalten, ist es interessant, die Bedeckung auch bei kleineren Drücken durch Erhöhen der Temperatur zu erniedrigen. Eine entsprechende Heizserie findet sich in Abbildung 6.9. Hier wurde in einem Hintergrunddruck von  $10^{-7}$  mbar CO die Temperatur von 115 K ausgehend gesteigert. Beim schrittweisen Heizen auf 300 K beobachtet man die Abnahme des on-top-Signals und eine durch die Bedeckungserniedrigung verursachte Rotverschiebung des bridge-Peaks. Erneutes Abkühlen in der CO-Gasphase auf 190 K verursacht gegenüber dem vorher aufgenommenen Spektrum gleicher Temperatur eine Abnahme des on-top-Signals bei gleichzeitiger Zunahme des bridge-Signals. Von den Spektren her geurteilt, wurde durch das Heizen bis auf 300 K demnach die Teilchenstruktur der frischen 90 K-Präparation in Richtung der der 300 K-Deponate geändert. Durch das Heizen wird offensichtlich eine verbesserte Ordnung der 90 K-Deponate hervorgerufen. Fortgesetzte Temperaturerhöhung bedingt eine weitere Abnahme des brückegebundenen CO und eine begleitende Frequenzverschiebung zu kleineren Wellenzahlen. Die gute Reproduzierbarkeit des bei 190 K vorher gemessenen Spektrums nach erneutem Abkühlen demonstriert die weitgehende Stabilität der Nanopartikel auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film wenigstens bis 400 K. Ab dieser Temperatur können Änderungen auftreten, bspw. mit einer beginnenden Metaldiffusion durch den dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film [166]. Eingehendere Betrachtungen zum

Heizen der Nanopartikel werden in Abschnitt 6.6 angestellt.

Mit den Untersuchungen zur CO-Adsorption auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) ließ sich die Einsatzfähigkeit des auf dem Ti:Sa-Lasersystem basierenden SFG-Aufbaus und des im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Vakuum-/Hochdrucksystems auch an komplexen Modellkatalysatoren demonstrieren. In dieser Hinsicht konnten zwei der zwischen traditioneller Oberflächenwissenschaft und Katalysatorforschung klaffende Lücken – *pressure gap* und *materials gap* – überbrückt werden [5]. Das für Drücke kleiner 10<sup>-5</sup> mbar schon mit IRAS untersuchte CO-Adsorptionsverhalten der Pd-Deponate [167, 166, 170, 162] ließ sich im zugänglichen Frequenzbereich wiederfinden, zudem wurde aber erstmals in für die Realkatalyse relevante Druckbereiche bis 200 mbar vorgestoßen. Dort wurde eine weitgehend von der Partikelmorphologie und Temperatur unabhängige Besetzung der Adsorptionsplätze gefunden, die deutlich von der bei niedrigen Drücken abweicht, und eine einfache Extrapolation von UHV- auf Hochdruckmessungen ausschließt. Das schon für die 3 nm- und 5 nm-Teilchen gefundene Bild wurde mit den Messungen an jeweils etwas größeren Deponaten bestätigt. Ungeklärt blieben die den hollow-Peak unterhalb 1900 cm<sup>-1</sup> betreffenden Vorgänge, weiterhin konnten Spezies im bridge-Bereich nicht aufgelöst werden, die in IRAS-Spektren beobachtet worden waren. Eine Motivation der Planung und des Aufbaus eines neuen SFG-Experiments war daher auch, besser aufgelöste SFG-Spektren an Pd-Nanopartikelpräparationen in einem größeren Spektralbereich messen zu können. Die Resultate dieser Bemühungen werden in den folgenden Abschnitten präsentiert.

### 6.3 Messungen mit dem Nd:YAG-Lasersystem

Nach einem kurzen Blick auf die mit dem Ti:Sa-Lasersystem gewonnenen Erkenntnisse im letzten Abschnitt soll nun auf die mit dem Nd:YAG-Lasersystem gemessenen SFG-Spektren von auf Pd-Nanopartikeln adsorbiertem CO eingegangen werden.

In Abbildung 6.10 findet sich ein bei einer Temperatur von 190 K aufgenommenes SFG-Spektrum einer Belegung von 10 L CO auf ca. 3 nm großen, bei 90 K präparierten Nanopartikeln. Auf den ersten Blick fallen dem Betrachter an der Meßkurve deutliche Unterschiede zu den unter ähnlichen Bedingungen mit dem Ti:Sa-Lasersystem aufgenommenen Nanopartikelspektren des letzten Abschnitts auf. Als Vergleichsspektrum kann hier die in Abbildung 6.6b (S. 100) gezeigte, bei 190 K aufgenommene 10<sup>-7</sup> mbar-Kurve der Messung an 3.5 nm-Partikeln dienen, da die dort verwendeten Nanopartikel nur geringfügig größer sind und der niedrige Hintergrunddruck keine deutlich über die Sättigungsbelegung hinausgehende Adsorptionsplatzbesetzung schafft. Gegenüber der 10 L-Belegung wäre allenfalls eine leichte Vergrößerung des on-top-Peaks zu erwarten. Die Meßkurve in Abbildung 6.10 dagegen scheint aus zwei Resonanzen zu bestehen, die hier in der Form von Dispersionskurven in Erscheinung treten. Der Übergang von einem „negativen“ Ausschlag nach unten zum „positiven“ Ausschlag der Kurven nach oben erfolgt für das niederfrequente Signal zwischen 1962 cm<sup>-1</sup> und 1992 cm<sup>-1</sup>, für das höherfrequente zwischen 2086 cm<sup>-1</sup> und 2104 cm<sup>-1</sup>, die Zentren befinden sich also bei etwa 1977 cm<sup>-1</sup> und 2095 cm<sup>-1</sup>. Sie liegen damit sehr dicht bei den mit dem Ti:Sa-Lasersystem gefundenen

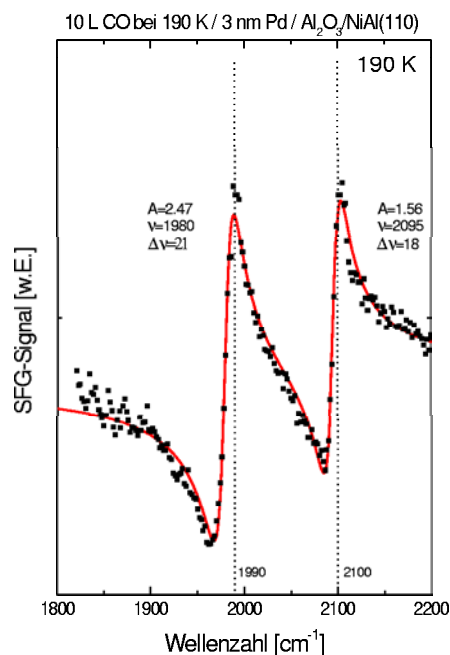


Abbildung 6.10: 10 L CO auf bei 90 K präparierten, ca. 3 nm großen Nanopartikeln. Die durchgezogene Kurve ist ein Fit an die Daten.

Frequenzen des bridge-Peaks bei 1975 cm<sup>-1</sup> und des on-top-Peaks bei 2100 cm<sup>-1</sup>. Daher werden die mit dem Nd:YAG-Lasersystem gemessenen Dispersionskurven den gleichen Resonanzen zugeordnet.

Tatsächlich lassen sich die gemessenen Kurven in einer Anpassung mit Gl. 2.53 sehr gut wiedergeben, die dort gefundenen Resonanzfrequenzen von 1980 cm<sup>-1</sup> und 2095 cm<sup>-1</sup> – sie stimmen gut mit den Zentren der abgelesenen, oben angegebenen Anstiegsbereiche der Dispersionskurven überein – sprechen nochmals für die Interpretation als bridge- und on-top-Signal. Die weiteren Untersuchungen in den folgenden Abschnitten werden dies zweifelsfrei bestätigen, so daß hier vor allem erklärt werden soll, was die Ursache für den Unterschied zu den mit dem Ti:Sa-Lasersystem gemessenen Kurven ist.

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, entsteht das SFG-Signal aus der Interferenz der mit dem IR-Licht resonanten und nichtresonanten Beiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$ . Das nichtresonante Signal variiert über den Bereich des SFG-Spektrums nur schwach, während die resonanten Beiträge letztlich die Signalformen im Spektrum ausmachen. Durch die Interferenz zwischen den Schwingungsresonanzen und dem nichtresonanten Beitrag der Suszeptibilität können neben positiven „Peaks“ und negativen „Dips“ im Spektrum auch asymmetrische, dispersionskurvenartige Signalformen entstehen. Da das gemessene Signal zur Zahl der erzeugten SFG-Photonen proportional ist, die vom Betragsquadrat der nichtlinearen Suszeptibilität,  $|\chi^{(2)}|^2$  bestimmt wird, ist es per se positiv, so daß ein „negativer“ Ausschlag nur relativ zum nichtresonanten Hintergrund erfolgen kann. Die entstehende Asymmetrie kann dann besonders ausgeprägt sein, wenn ein relativ zu den resonanten Signalstärken hoher nichtresonanter Hintergrund vorliegt. Dies ist für das betrachtete System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) der Fall. Für den Pd(111)-

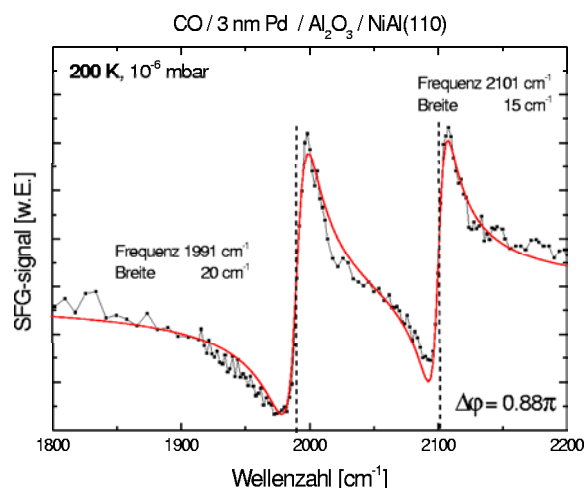


Abbildung 6.11: Mit dem Nd:YAG-Lasersystem bei 200 K in einem CO-Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar aufgenommenes SFG-Spektrum von 3 nm großen Pd-Partikeln. Die durchgezogene Linie wurde durch Kurvenanpassung bestimmt.

Einkristall dagegen (siehe z.B. Abbildung 6.5b) war der nichtresonante Hintergrund so klein, daß die Asymmetrie der Linien, sichtbar v.a. am hollow-Signal, nur schwach ausgeprägt ist. Ein relativ hoher nichtresonanter Hintergrund ist demnach notwendig für die Entstehung von Dispersionskurven als Signalform. Damit sie tatsächlich beobachtet werden, muß gleichzeitig auch die Phasendifferenz zwischen nichtresonantem Hintergrund und resonanten Beiträgen  $\Delta\phi = \phi_q - \phi_{NR}$  in einem bestimmten Bereich liegen, wie im Zusammenhang mit Gl. 2.53 diskutiert. Dieser Fall tritt offensichtlich in der Meßkurve in Abbildung 6.10 auf.

Doch warum dieser Unterschied zu den mit dem Ti:Sa-Lasersystem gemessenen Spektren? Wie auf Seite 97 diskutiert, wurde anhand der SFG-Rohspektren festgestellt, daß bridge- und on-top-Peak in den mit dem Ti:Sa-Lasersystem aufgenommenen Spektren keine sichtbaren Asymmetrien zeigten, obwohl der nichtresonante Hintergrund ebenfalls relativ hoch war. Demnach besteht der Unterschied in einer anderen Phasendifferenz zwischen resonanten und nichtresonanten Beiträgen.

In Abbildung 6.11 ist ein weiteres mit dem Nd:YAG-Lasersystem aufgenommenes SFG-Spektrum abgedruckt, das ebenfalls an 3 nm-Partikeln gemessen wurde, jedoch in einem CO-Hintergrunddruck von  $10^{-6}$  mbar. Wiederum ergeben sich für bridge- und on-top-Resonanzen Dispersionskurven. Die mit einer Kurvenanpassung erhaltenen Frequenzen sind mit denen aus Abbildung 6.10 vergleichbar, außerdem wurde die Phasendifferenz der Resonanzen zum nichtresonanten Signal ( $\Delta\phi = 0.88\pi$ ) angegeben.

Wie in Abschnitt 2.3 und Anhang C ausgeführt, ruft eine Phasendifferenz nahe  $\pi$  für eine einzelne Resonanz gerade eine dispersive Linienform hervor, eine Phasendifferenz von  $1.5\pi$  ergibt dagegen einen symmetrischen Peak.<sup>5</sup> Daher wurde die Änderung der Meßkurven mit verschiedenen hypothetischen Phasendifferenzen unter Verwendung der aus

<sup>5</sup>Siehe hierzu v.a. Abb. 2.4 auf Seite 23 und Abb. C.1 auf Seite 204.

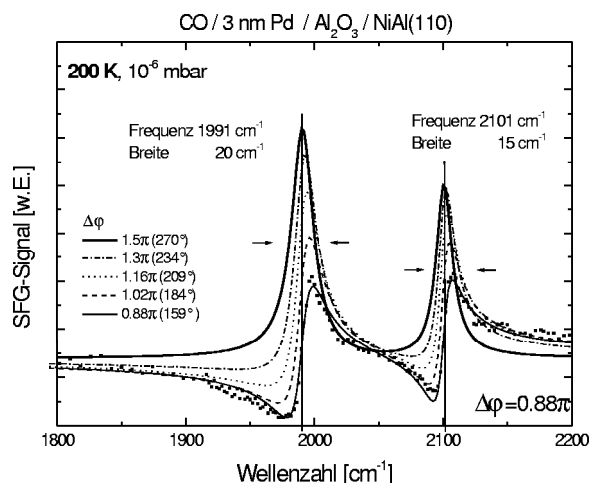


Abbildung 6.12: Meßkurve aus Abbildung 6.11 mit simulierten Kurven, bei der die in der Kurvenanpassung gefundene Phasendifferenz zwischen Resonanzen und nichtresonantem Hintergrund variiert wurde, während alle anderen Parameter festgehalten wurden. Die fette Kurve entspricht einer Phasendifferenz von  $1.5\pi$ .

den Fits gewonnenen Parameter simuliert. Die Phasendifferenz zwischen den Resonanzen und dem nichtresonanten Hintergrund wurde dazu geändert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden, die Phasendifferenz der Resonanzen untereinander ( $\phi_{\text{on-top}} - \phi_{\text{bridge}}$ ) war null.

Das Resultat findet sich in Abbildung 6.12. In der Tat ergeben sich für eine Phasendifferenz von  $1.5\pi$  für beide Resonanzen Linienformen, die Lorentzkurven ähnlich sind. Auch wird die Signalstärke bei gleichen Amplituden größer, was auf die konstruktive Interferenz mit dem nichtresonanten Hintergrund zurückzuführen ist. Wäre die Phasendifferenz in Wirklichkeit also  $1.5\pi$ , ohne sonstige Änderungen, würde man reine Absorptionslinien und ein größeres Signal beobachten.

Ein mit dem Ti:Sa-Spektrometer aufgenommenes Spektrum, bei dem nicht wie sonst der nichtresonante Hintergrund subtrahiert wurde, ist in Abbildung 6.13 gezeigt, zusammen mit einer Kurve, die in einem Fit ermittelt wurde. Dieser ergab als Phasendifferenz  $1.3\pi$ . Die Peaks liegen auf dem hohen nichtresonanten Hintergrund und zeigen nur eine leichte Asymmetrie. Dies paßt zu der Simulation in Abbildung 6.12, bei der in einer Kurve ebenfalls eine Phasendifferenz von  $1.3\pi$  verwendet wurde, was nur leicht asymmetrische Absorptionskurven lieferte.

Es ist daher anzunehmen, daß die Ursache der unterschiedlichen Linienformen in den mit dem Ti:Sa-Lasersystem bzw. dem Nd:YAG-Lasersystem gemessenen SFG-Spektren tatsächlich die unterschiedliche Phasendifferenz zwischen den Resonanzen und dem hohen nichtresonanten Hintergrund ist.

Als Erklärung für die unterschiedliche Phasendifferenz zwischen den Resonanzen und dem nichtresonanten Hintergrund kommen vor allem die unterschiedlichen Wellenlängen des sichtbaren Lichts von 532 nm für das Nd:YAG-Lasersystem und 790 nm für das Ti:Sa-Lasersystem in Frage. Obwohl für eine endgültige Klärung den Rahmen dieser Arbeit

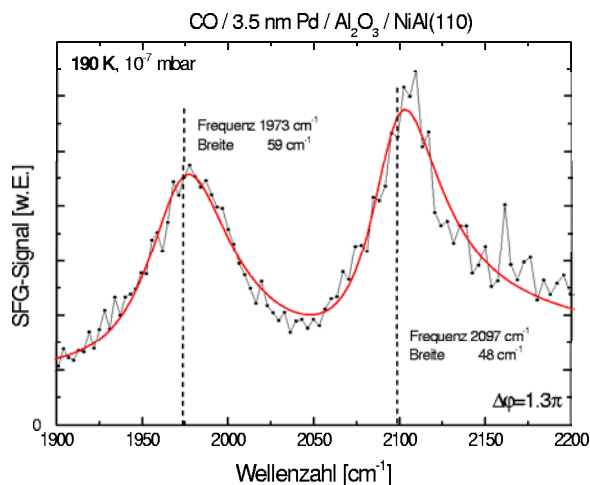


Abbildung 6.13: Mit dem Ti:Sa-Lasersystem bei 190 K in einem CO-Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar aufgenommenes SFG-Spektrum von 3.5 nm großen Pd-Partikeln. Die durchgezogene Linie wurde durch Kurvenanpassung bestimmt. Eine simulierte Kurve mit der gleichen Phasendifferenz für die Nd:YAG-Lasersystem-Messung findet sich in Abbildung 6.12.

sprengende Rechnungen bzw. Experimente durchgeführt werden müßten, soll im folgenden plausibel gemacht werden, daß hierbei Interbandübergänge des NiAl eine Rolle spielen können.

Wie in Abschnitt 2.3 dargestellt, wurden starke Änderungen der SFG-Linienform mit der vis-Wellenlänge bereits bei der Verwendung der Metalle Silber [71] und Gold [72] als Substrate beobachtet und auf Interbandübergänge zurückgeführt. Tatsächlich ist auch NiAl(110) ein Metall, dessen dielektrische Funktion starke Abweichungen vom freie-Elektronen-Verhalten zeigt. Obwohl der nichtresonante Hintergrund des untersuchten Modellkatalysators verschiedene Grenzflächen- und Volumenbeiträge enthält, kann er durchaus vom Beitrag des NiAl dominiert sein. Eine dies unterstützende SFG-Untersuchung findet sich in Anhang B.

In Abbildung 6.14 sind der Imaginärteil<sup>6</sup>  $\epsilon_2$  der dielektrischen Funktion von NiAl als Funktion der Photonenenergie aus den beiden Quellen [171, 173] und ein Diagramm einer errechneten NiAl-Bandstruktur aus Ref. [172] abgedruckt. Die Energien der fundamentalen vis-Photonen von 2.33 eV für die Wellenlänge 532 nm und 1.57 eV für 790 nm, sowie die der zugehörigen SFG-Photonen von 2.58 eV bzw. 1.82 eV bei einer IR-Photonenenergie von 0.248 eV ( $2000 \text{ cm}^{-1}$ ) wurden mit Strichen markiert. In der Tat findet sich in der von beiden Quellen bestimmten dielektrischen Funktion des NiAl eine Resonanz, die nahe der Energie der fundamentalen vis-Photonen und gleichzeitig der SFG-Photonen für das Nd:YAG-Lasersystem liegt, während sie bei den entsprechenden kleineren Energien für das Ti:Sa-Lasersystem bereits abgeklungen ist. Knab und Koenig [172] ordneten in einer gerechneten NiAl-Bandstruktur diese Resonanz dem in Abb. 6.14 schraffierten Interbandübergang zu.<sup>7</sup> Dieser Interbandübergang könnte für die unterschiedlichen

<sup>6</sup>Auftragungen des zugehörigen Realteils finden sich in Anhang F.

<sup>7</sup>Andere Autoren machen andere Interbandübergänge für diese Resonanz verantwortlich [174, 175].

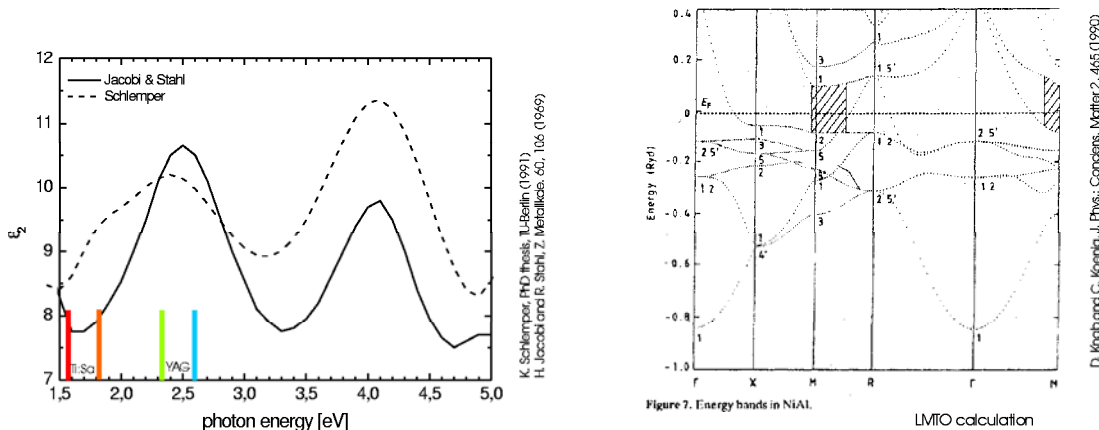


Abbildung 6.14: Dielektrische Funktion und errechnete Bandstruktur, entnommen aus den Referenzen [171, 173, 172]. Mit Strichen eingezeichnet sind jeweils die fundamentale vis- und die SFG-Photonenenergie für eine IR-Frequenz von ca.  $2000 \text{ cm}^{-1}$  für die fundamentalen Wellenlängen 532 nm und 790 nm.

Linienformen in den mit dem Nd:YAG-Lasersystem bzw. dem Ti:Sa-Lasersystem aufgenommenen Spektren verantwortlich sein.

Wie in Kapitel 2 behandelt, müßte eine dem Problem angepaßte theoretische Beschreibung den genauen Eingang der dielektrischen Funktion des NiAl in die gesamte effektive SFG-Suszeptibilität  $\chi_{eff}^{(2)}$  berücksichtigen, die bekanntlich lineare wie nichtlineare optische Eigenschaften des Materialsystems beinhaltet. Da es sich beim betrachteten System der Pd-Partikel auf dem dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film auf NiAl um ein Mehrkomponentensystem handelt und eine genaue Beschreibung sicherlich alle Teilsysteme angemessen berücksichtigen sollte, würde ihr Umfang den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Der Versuch einer solchen Analyse soll hier daher entfallen, zumal der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Spektroskopie von Schwingungen liegt. In der unterschiedlichen Lage der Lichtwellenlängen bezüglich des Interbandübergangs wurde jedoch eine mögliche Erklärung der unterschiedlichen Phasendifferenzen in den Messungen mit dem Nd:YAG-Lasersystem und dem Ti:Sa-Lasersystem gefunden.

Es wurden auch weitere Erklärungsmöglichkeiten untersucht, da neben der vis-Wellenlänge auch andere experimentelle Unterschiede in Frage kämen. Durch eine unterschiedliche Ausrichtung des NiAl-Kristalls hätten andere  $\chi^{(2)}$ -Elemente des Substrats mit einer mglw. anderen Phase zum nichtresonanten Hintergrund beitragen können. Tatsächlich wurden die Dispersionskurven aber mit der gleichen Kristallausrichtung gemessen, die auch bei den Experimenten mit dem Ti:Sa-Lasersystem-Experiment verwendet wurde. Der Zusammenhang mit den Laserpulslängen, die für die beiden Lasersysteme immerhin um einen Faktor 10 verschieden sind (siehe Kapitel 3), konnte aus naheliegenden Gründen nicht untersucht werden. Daß aus unterschiedlichen Pulslängen jedoch Unterschiede in der Linienform resultieren könnten, sieht man allein daran, daß man für noch kürzere Pulse mglw. die unterschiedlichen Relaxationszeiten von Schwingungen und nichtresonantem Hintergrund nutzen könnte, um diesen im Spektrum zu unterdrücken,



je nach Delay zwischen den Pulsen [176]. Für das Nd:YAG-Lasersystem wurden keine qualitativen Unterschiede der Signalformen für unterschiedliche Einstellungen des Delays festgestellt. Die Entwicklung der Spektren als Funktion anderer Parameter wie z.B. der vis-Pulsenergie wird in späteren Abschnitten besprochen. Eine qualitative Änderung der Linienformen wurde tatsächlich nur in Messungen in der *ssp*-Polarisationskombination festgestellt, was auf die dortige, verglichen mit den Resonanzen stärkere Abschwächung des nichtresonanten Hintergrundes zurückgeführt wird (s. Kapitel 7).

## 6.4 Einführung in die Meßserien

Bislang waren die mit dem Ti:Sa-Lasersystem gemessenen SFG-Spektren von Nanopartikeln gezeigt und anhand einzelner Meßkurven der Unterschied zu den mit dem Nd:YAG-Lasersystem gemessenen Spektren diskutiert worden. Nun soll eine systematische Behandlung der mit dem Nd:YAG-Lasersystem durchgeführten Messungen folgen. Um bei der Diskussion der Spektren nicht durch ihre Form von ihrem Informationsgehalt abgelenkt zu werden, soll hier nochmal zusammengefaßt werden:

- Die mit dem Nd:YAG-Lasersystem aufgenommenen Meßkurven werden von asymmetrischen Banden dominiert, deren Form aus der Phasendifferenz zwischen dem hohen nichtresonanten Hintergrund und den Schwingungsresonanzen im hollow-, bridge- und on-top-Bereich herrührt.
- Durch Anpassung der Daten mit Formel 2.53 lassen sich die relevanten Parameter der Schwingungsspezies extrahieren. Es wird sich jedoch zeigen, daß viele Informationen auch ohne Kurvenanpassung direkt aus den Spektren erschlossen werden können.
- Variationen in den Spektren konnten bei hohen vis-Pulsenergien beobachtet werden, diese betreffen jedoch nicht die Interpretation der Spektren und lassen sich durch eine transiente Erwärmung der Oberfläche bzw. eine beschränkte thermische Photodesorption erklären. Eine ausführliche Behandlung findet sich in Anhang E.2. Die meisten Spektren wurden mit unproblematisch kleinen vis-Energien gemessen, gegebenenfalls wird jeweils bei der Behandlung der Spektren auf solche Effekte hingewiesen.
- Eine deutliche Änderung der Spektren fand sich in polarisationsabhängigen Messungen bei Verwendung der *ssp*-Polarisation. Dieser Effekt wird in Kapitel 7 diskutiert.

Begonnen werden soll in Abschnitt 6.5 mit Messungen von Belegungsserien, die die Änderung der Spektren mit der Bedeckung bei konstanter Temperatur zeigen. Eine übliche Methode in der Infrarotspektroskopie ist die Änderung der Bedeckung durch Heizen auf eine definierte Temperatur und erneutes Abkühlen auf die Meßtemperatur. In Abschnitt 6.6 wird anhand analoger SFG-Messungen die Frage diskutiert, inwieweit durch die

Heizprozedur nicht nur die Bedeckung verkleinert, sondern auch die Struktur des Modellkatalysatorsystems modifiziert wird. Er behandelt außerdem, wie sich bei verschiedenen Temperaturen aufgenommene SFG-Spektren gleicher Bedeckung unterscheiden. Eine drastische Änderung der Spektren zeigt sich beim Heizen auf Temperaturen von ca. 500 K. Diese Modifikation kann mit TPD- und STM-Messungen korreliert werden. Eine in unserer Abteilung entwickelte Methode zur Stabilisierung der Nanopartikel mit einem Oxidations/Reduktionsverfahren minimiert solche Änderungen, auch in den SFG-Spektren (Abschnitt 6.7). Nachdem der Leser mit dem Niederdruckverhalten des Systems Pd-Nanopartikel auf Aluminiumoxidfilm eingehend vertraut gemacht wurde, wird in Abschnitt 6.8 das Verhalten der Nanopartikel in einer Hochdruckgasphase – nun von Drücken bis zu 1 bar – nochmals aufgegriffen. Die Reversibilität der Hochdruckspektren wird in Abschnitt 6.9 behandelt. In Anhang E.2 werden die durch verschieden hohe Pulsenergien auftretenden Änderungen in den Spektren diskutiert.

## 6.5 Belegungsserien

Obwohl die Stärken der SFG-Spektroskopie eher in Anwendungen liegen, die über die mit der IRAS-Spektroskopie zu bewerkstellenden hinausgehen, v.a. Hochdruckmessungen, lassen sich mit der Methode durchaus auch UHV-Belegungsserien aufnehmen, wie in Kapitel 5 schon für den Pd(111)-Einkristall gezeigt. In Anbetracht der asymmetrischen Linienform der Banden in den mit dem Nd:YAG-Lasersystem aufgenommenen SFG-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln, erscheint ein Vergleich mit entsprechenden IRAS-Spektren interessant. Während in den Untersuchungen von Wolter [167, 166, 170] die Bedeckung der Oberfläche mit CO von einer Sättigungsbelegung ausgehend über ein sukzessives Heizen auf immer höhere Temperaturen *reduziert* wurde, wie im folgenden Abschnitt 6.6 nachvollzogen, ist der direktere Weg die *Erhöhung* der Bedeckung durch schrittweise Exposition bei konstanter Temperatur. IRAS-Vergleichsspektren finden sich bei Frank [162].

In Abbildung 6.15 ist eine Belegungsreihe von CO auf 90 K-Deponaten mit einem mittleren Durchmesser von ca. 3.5 nm dargestellt, die bei einer Substrattemperatur von 90 K gemessen wurde.<sup>8</sup> Obwohl das Signal/Rauschverhältnis der Spektren nicht optimal ist und die Kurven daher geglättet wurden, erkennt man doch ab einer Belegung von 0.8 L im Bereich von 1950 cm<sup>-1</sup> eine Stufe, die von dem dispersionskurvenähnlichen bridge-Signal herrührt. Dies verschiebt sich mit zunehmender Belegung bis ca. 1990 cm<sup>-1</sup>; ab etwa 4.6 L wird das on-top-Signal bei ca. 2100 cm<sup>-1</sup> sichtbar und wächst unter leichter Blauverschiebung weiter, während das bridge-Signal lange gleich intensiv bleibt, jedoch

<sup>8</sup>*Anmerkung:* Der in dieser (rechts oben) und weiteren Abbildungen gezeigte Doppelpfeil mit Zahlenangabe dient dem groben Vergleich der Signalstärken unterschiedlicher Meßserien und ist ein Maß für die – auch von Tagesform und Justage abhängige – detektierte Signalstärke, normiert auf die Energien von vis und IR. In Meßserien, in denen die Spektren offensichtlich nicht auf enge Passung gestapelt sind, geben die längeren Unterteilungsstriche der y-Achse häufig die Nulllinie des darüberliegenden Spektrums. Zur besseren Orientierung sind in vielen Serien Punktgeraden bei 1990 cm<sup>-1</sup> und 2100 cm<sup>-1</sup> eingezeichnet.

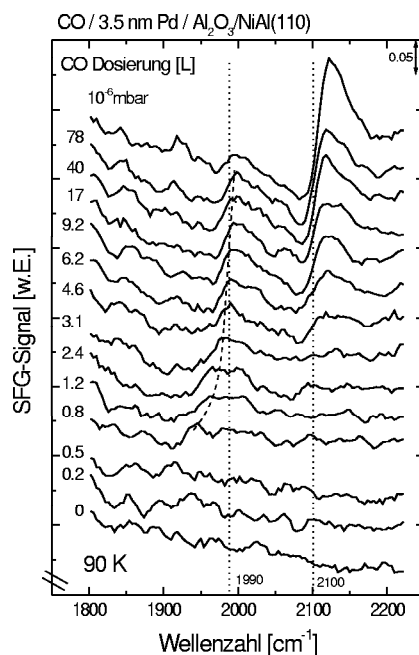


Abbildung 6.15: Belegungsserie auf bei 90 K präparierten, ca. 3.5 nm großen Nanopartikeln. Die Spektren wurden geglättet und möglichst nah gesetzt, der nichtresonante Hintergrund für das unterste Spektrum beträgt ca. 6  $y$ -Achsenunterteilungen, die zu erkennende, justagebedingte Drift wirkt dadurch größer.

ab der 40 L-Meßkurve wieder abnimmt. Beim Anbieten eines Hintergrunds von  $1 \times 10^{-6}$  mbar verstärkt sich dieser Trend. Aussagen über das Auftreten eines hollow-Peaks lassen sich aufgrund des Rauschens nicht treffen.

Der Vergleich mit der Frankschen [162] IRAS-Belegungsserie an Pd-Nanopartikeln, die unter gleichen Bedingungen, d.h. gleicher Palladiummenge und gleicher Substrattemperatur, präpariert wurden,<sup>9</sup> ergibt bei höheren Belegungen in etwa das gleiche Verhalten, was das Entstehen und die Frequenzen von bridge- und on-top-Signalen angeht, wobei die Zahlenwerte der Belegung um etwa einen Faktor zwei differieren<sup>10</sup>. Sehr gut stimmen die Frequenzen der brücken- und terminal gebundenen CO-Spezies überein, wenn man in den SFG-Spektren die Frequenz des höchsten Punktes der jeweiligen Dispersionskurve heranzieht. Aufgrund des besseren Signal/Rauschverhältnisses der beschriebenen IRAS-Spektren lassen sich in ihnen auch schwächere Schwingungsbanden bei kleinsten Belegungen erkennen, die in ihren Frequenzen mit denen von muldengebundenem CO auf (111)-Facetten und verbrücktem CO auf (100)-Facetten übereinstimmen [162]. Demnach finden sich auch auf diesen ungeordneten 90 K-Deponaten Ensembles aus Pd-Atomen, die mit Facetten der genannten Orientierungen vergleichbare lokale Umgebungen bilden.<sup>11</sup>

<sup>9</sup>Siehe linken oberen Block in Abbildung 8.5 auf Seite 102 in [162], 2.66 ML Pd entsprechen 6 Å. Aufgrund der wohlbekanntem Präparationsprozedur [158] und der Praxis, die Metallverdampfer mittels einer Quarzwaage häufig zu kalibrieren, sollten die Nanopartikelpräparationen in der Tat sehr gut vergleichbar sein.

<sup>10</sup>Erstes Auftreten des on-top im SFG-Spektrum zwischen 3.1 L und 4.6 L, im IRAS-Spektrum zwischen 1.6 und 3.2 L.

<sup>11</sup>Zur Mehrdeutigkeit dieser Interpretation siehe Diskussion auf Seite 86ff.

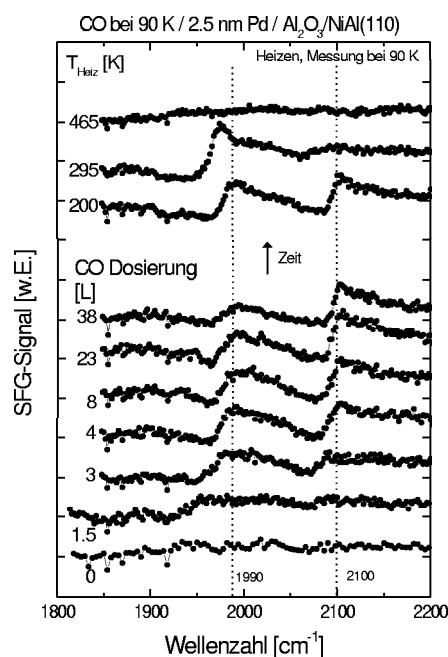


Abbildung 6.16: Belegungsreihe auf bei 90 K präparierten, ca. 2.5 nm großen Nanopartikeln.

Obwohl sich die SFG-Kurven mit den höchsten Belegungen weitestgehend gleichen, kann durch Anbieten eines Hintergrunddrucks eine weitere Vergrößerung des on-top-Peaks mit begleitender leichter Abnahme des bridge-Signals erreicht werden. Eine auf den ersten Blick attraktive Deutung dieses Spektrums wäre es, es mit dem Einsetzen des auf dem Pd(111)-Einkristall angetroffenen Phasenübergangs zum hollow/on-top-Spektrum zu erklären. Da man es hier mit eher ungeordneten Teilchen ohne ausgedehnte Facetten zu tun hat, ist diese Analogie aber nicht sehr passend, so daß es sich primär um eine durch den Hintergrunddruck induzierte stärkere Besetzung der on-top-Plätze handelt, deren Möglichkeit ohne Anwendung eines Hintergrunddrucks übersehen worden wäre.

Eine Belegungsreihe auf Deponaten von ca. 2.5 nm mittlerem Durchmesser, die bei gleicher Substrattemperatur von 90 K, jedoch unter Aufdampfen von nur 3 Å Pd präpariert wurden, findet sich in Abbildung 6.16. Sie wurde ebenfalls bei 90 K aufgenommen. In ihren aus experimentellen Gründen qualitativ besseren, daher ungeglätteten Spektren zeigt sich wiederum das schon bei den größeren Deponaten angetroffene Verhalten, nämlich die anfängliche Besetzung der brückengebundenen Adsorptionsplätze, deren Schwingungsfrequenz sich mit zunehmender Belegung zu höheren Wellenzahlen verschiebt, die Ausbildung einer terminalen CO-Spezies, die – anwachsend – in dieselbe Richtung wandert, und der beginnende Rückgang der Signalstärke des verbrückten CO.

Nach der Dosierung von 38 L CO wurde die Bedeckung durch Heizen auf sukzessiv höhere Temperaturen wiederum schrittweise erniedrigt, während die SFG-Messungen erneut bei 90 K vorgenommen wurden. Nach dem Heizen auf 200 K ergibt sich ein Spektrum, welches in der Tat sehr gut mit der 90 K-Meßkurve der kleineren Belegung 4 L übereinstimmt. Hier gelingt die Erniedrigung der Bedeckung scheinbar ohne weitere Änderungen. Im 295 K-Spektrum ist der Großteil der on-top-Moleküle desorbiert, und es hat sich

ein bridge-Signal ausgebildet, welches im Vergleich zu vorherigen Spektren größer und schärfer ist, so daß sich kein deckungsgleiches Spektrum in der Belegungsreihe findet. Dies ist ein Hinweis darauf, daß sich die Struktur der Nanopartikel beim Heizen auf 295 K im Sinne einer besseren Ordnung geändert haben könnte. Nach dem Heizen auf 465 K ist in den Spektren kein CO-Signal mehr zu erkennen, da auch die Desorptionstemperatur des brückengebundenen CO überschritten wurde. Thema des folgenden Abschnitts wird die ausführliche Behandlung solcher Heizserien sein.

## 6.6 Heizserien

Im letzten Abschnitt wurde davon berichtet, wie sich die SFG-Spektren des auf den Nanopartikeln des Modellkatalysators adsorbierten CO mit dessen zunehmender Bedeckung bei konstanter Temperatur ändern. Am Ende wurde beschrieben, wie durch Heizen der Probe auf eine gegebene Temperatur und Wiederabkühlen eine schrittweise Reduktion der Oberflächenbedeckung des CO vollzogen wurde, daß jedoch auch Änderungen in den Spektren induziert wurden, die nicht allein durch eine kleinere Bedeckung erklärt werden konnten. In der Tat können thermisch induzierte Umwandlungen in Adsorbat und Substrat nebeneinander ablaufen, sowie Änderungen des Modellkatalysators beispielsweise durch Ablagerung von Zerfallsprodukten des Adsorbats hervorgerufen werden [162]. Daher ist eine genaue Kenntnis der in Adsorbat und Substrat stattfindenden Prozesse wünschenswert. Einen Zugang hierzu eröffnet die Aufnahme von Heizserien.

### 6.6.1 Reines Heizen (ohne Nachbelegung)

In Abbildung 6.17 sind die Spektren einer Heizserie an Pd-Nanopartikeln eines mittleren Durchmessers von 3.5 nm abgedruckt, die durch Deponierung einer nominellen Pd-Belegung von 6 Å bei 90 K auf dem dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film gewachsen wurden. Direkt nach dem Aufdampfen wurde die Probe mit einer Belegung von 50 L CO gesättigt. Diese Präparation ist identisch mit der des Modellkatalysators, an dem die Belegungsreihe in Abbildung 6.15 des vorigen Abschnitts gemessen wurde, nur daß dort die Sättigungsbelegung schrittweise aufgebaut wurde. So erkennt man in der Tat eine sehr große Ähnlichkeit zwischen der 90 K-Ausgangsmesskurve in Abbildung 6.17 und den letzten drei Messkurven in Abbildung 6.15: Es hat sich ein großes Signal von terminal gebundenem CO oberhalb 2100 cm<sup>-1</sup> gebildet und ein kleines von brückengebundenem bei etwa 1990 cm<sup>-1</sup>.<sup>12</sup> Auch ähneln die SFG-Spektren, die bei immer höheren Temperaturen aufgenommen wurden, denen immer kleinerer Dosierung in der Belegungsreihe, d.h. die Intensität des on-top-Signals nimmt allmählich ab, das bridge-Signal bildet sich deutlicher aus, parallel zur Bedeckungsniedrigung durch Desorption findet demnach eine Umlagerung von CO von terminalen auf brückengebundene Plätze statt. Bei 225 K haben beide Signale eine ähn-

<sup>12</sup>In dem Spektrum erkennt man außerdem eine schwache Einbuchtung bei ca. 1900 cm<sup>-1</sup>, der Frequenz des muldengebundenen CO, die aufgrund ihrer kleinen Signalstärke aber nicht zweifelsfrei dieser Spezies zugeordnet werden kann.

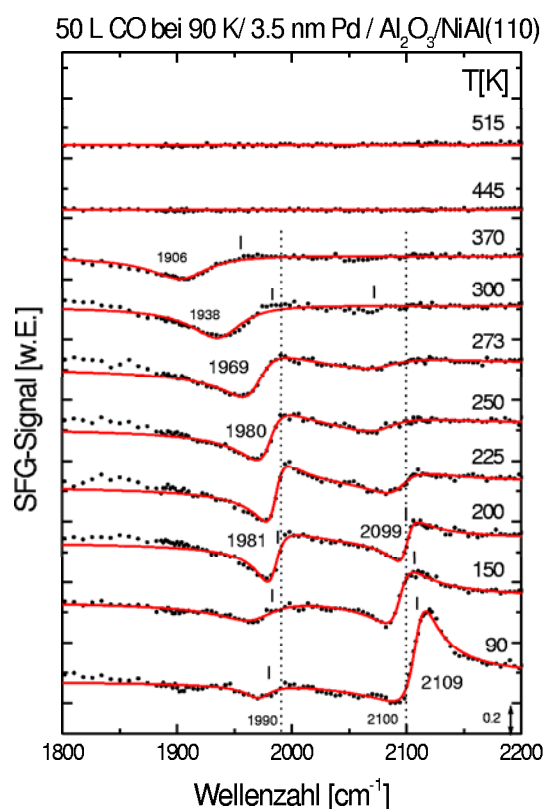


Abbildung 6.17: Heizserie von 50 L CO auf bei 90 K präparierten, ca. 3.5 nm großen Nanopartikeln. Die durchgezogenen Linien sind durch freie Anpassung von Formel 2.53 erhaltene Fitkurven, die Zahlenwerte geben die ermittelten Resonanzfrequenzen, die senkrechten, kurzen Striche anhand von IRAS-Messungen geschätzte Werte (siehe Text).

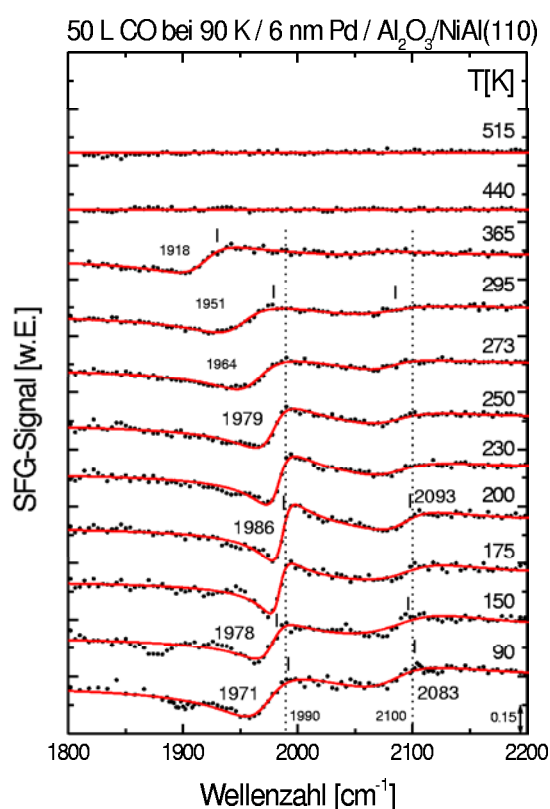


Abbildung 6.18: Heizserie von 50 L CO auf bei 300 K präparierten, ca. 6 nm großen Nanopartikeln. Die durchgezogenen Linien sind durch freie Anpassung von Formel 2.53 erhaltene Fitkurven, die Zahlenwerte geben die ermittelten Resonanzfrequenzen, die senkrechten, kurzen Striche anhand von IRAS-Messungen geschätzte Werte (siehe Text).

liche Stärke. Das on-top-Signal ist bei 250 K nur noch sehr schwach bei niedrigeren Wellenzahlen zu erkennen, beim weiteren Heizen verbreitert sich das bridge-Signal, wandert zu kleineren Wellenzahlen und nimmt an Intensität ab. Bei 445 K ist kein CO-Signal mehr zu erkennen, entsprechend dem Spektrum ohne Dosierung in der Belegungsreihe. Die schon in Abschnitt 6.2 diskutierten Unterschiede zwischen bei 90 K oder 300 K, jedoch unter Verwendung derselben Menge Palladiums gewachsenen Deponaten, in ihrer Struktur und ihren Schwingungsspektren sollten sich auch in den Heizserien finden lassen. Die Spektren von bei 300 K erzeugten, ca. 6 nm großen Nanoteilchen – es wurden ebenfalls 6 Å Pd verdampft, und die Probe wurde direkt nach der Präparation mit 50 L CO gesättigt – sind in Abbildung 6.18 abgedruckt. Tatsächlich sieht man einen beträchtlichen Unterschied zwischen den bei 90 K aufgenommenen Spektren der beiden Heizserien: Die jetzt diskutierten besser geordneten 300 K-Deponate zeigen ein deutlich kleineres on-top-Signal, das bridge-Signal ist stärker ausgeprägt.<sup>13</sup> In der Folge der bei 150 K, 175 K

<sup>13</sup>In diesem Spektrum erkennt man außerdem eine Einbuchtung bei der Frequenz des muldengebun-

und 200 K aufgenommenen Spektren verschiebt sich das bridge-Signal zu höheren Wellenzahlen und nimmt an Schärfe zu, was vermutlich auf die sich verbessernde Ordnung des Adsorbats zurückzuführen ist. Ein Vergleich der 200 K-Kurven aus den beiden Serien bestätigt das strukturbedingt größere on-top-Signal auf den ungeordneten Partikeln. Nach der weitgehenden Reduktion dieser Spezies im 250 K-Spektrum gleichen sich die Spektren der 90 K- und der 300 K-Präparation für höhere Temperaturen, es findet eine Reduktion der Bedeckung unter Rotverschiebung des bridge-Signals statt.

Insgesamt ergibt sich, daß die SFG-Spektren der ungeordneten 90 K-Deponate gegenüber denen der 300 K-Deponate gleicher Pd-Menge ein größeres Signal von on-top-CO zeigen, besonders in den unterhalb von etwa 230 K gemessenen Spektren, was die entsprechenden Messungen mit dem Ti:Sa-Lasersystem bestätigt.

Wie in Abschnitt 6.6.3 gezeigt wird, bildet sich das 90 K-Spektrum mit einem so hohen on-top-Signal wie in Abbildung 6.17 auf den ungeordneten 90 K-Deponaten nur dann aus, wenn die CO-Exposition nach der Präparation bei etwa 90 K durchgeführt wird. Auf höhere Temperaturen von ca. 300 K geheizte 90 K-Deponate zeigen ein kleineres on-top-Signal, was auf ein Ausheilen der Partikel zurückzuführen ist.<sup>14</sup> Nach den bei der direkten Exposition von CO auf den Pd(111)-Einkristall bei Temperaturen unterhalb von ca. 200 K gemachten Beobachtungen (s. Kapitel 5) ist außerdem denkbar, daß sich auch auf den Pd-Partikeln unter ähnlichen Bedingungen ungeordnete „Nichtgleichgewichtsstrukturen“ des Adsorbats ausbilden. Diese würden sich beim Heizen ebenfalls ordnen, so daß beide Effekte – Ausheilen der Partikel und zunehmende Ordnung der Adsorbatschicht – parallel ablaufen könnten.

Ein genauerer Einblick in die Temperaturabhängigkeit der in Abbildung 6.17 gezeigten Umwandlung des Spektrums mit dem hohen on-top-Signal in das mit bridge- und on-top-Spezies vergleichbarer Größe auf 3.5 nm großen 90 K-Deponaten läßt sich anhand von Abbildung 6.19 gewinnen. Das nach der Sättigung mit CO bei 90 K im Spektrum dominierende on-top-Signal reduziert sich kontinuierlich und verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen, eine bei 90 K schwach sichtbare Bande bei ca.  $1925\text{ cm}^{-1}$  verschwindet bei etwa 155 K, und es bildet sich das bridge-Signal aus. Dieses wächst bis zur Endtemperatur von 200 K weiter. Mit dem Wiederabkühlen auf 115 K tritt eine leichte Blauverschiebung und Vergrößerung von bridge- und on-top-Signal ein. Die zu Beginn angetroffene Struktur wird nicht wiederhergestellt, da nicht mit CO nachbelegt wurde. Wie bereits im Zusammenhang mit der Belegungsserie in Abbildung 6.15 diskutiert wurde, ist die beobachtete Umwandlung nicht dem hollow/on-top nach bridge/on-top-Übergang auf der Pd(111)-Oberfläche gleichzusetzen, v.a. da man es hier mit ungeordneten Partikeln zu tun hat. Nichtsdestotrotz findet eine Umlagerung von terminal gebundenem CO in brückengebundenes CO statt.

---

denen CO (ca.  $1900\text{ cm}^{-1}$ ), diese könnte mit hollow-CO im Zusammenhang stehen, verhält sich aber etwas anders als die auf den stabilisierten Nanopartikeln zweifelsfrei gefundene hollow-CO-Spezies, da sie im 150 K-Spektrum scheinbar rotverschoben ist, während jene bei 90 K und 150 K etwa die gleiche Frequenz hat, siehe Abbildung 6.34.

<sup>14</sup>Das Ausheilen von ungeordneten Nanopartikeln wurde auch mit dem Ti:Sa-Lasersystem beobachtet, siehe Abbildung 6.9 und zugehörige Diskussion.

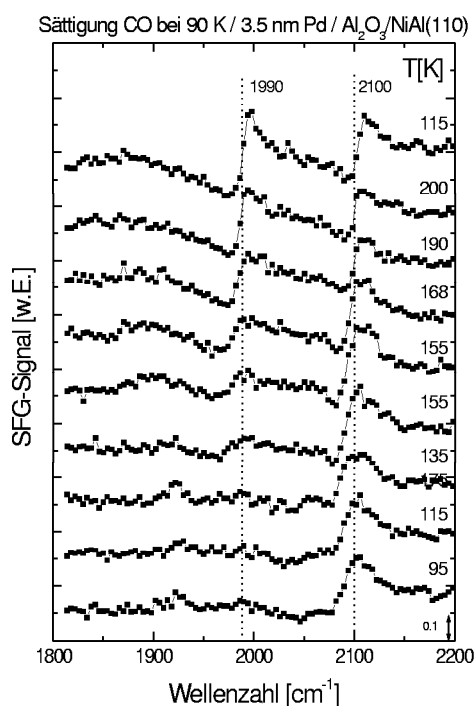


Abbildung 6.19: Heizserie einer Sättigungsbelegung CO auf bei 90 K präparierten, ca. 3 nm großen Nanopartikeln. Ein Wiederabkühlen der Probe auf 115 K führt nicht mehr zum Ausgangsspektrum, da nicht nachbelegt wurde.

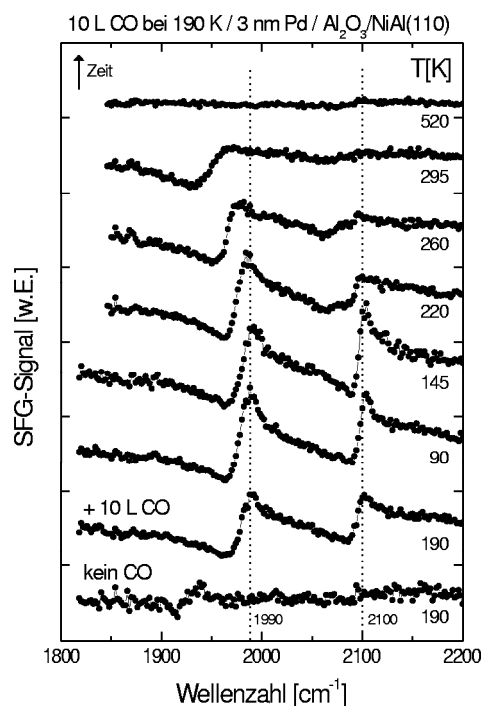


Abbildung 6.20: Heizserie von 10 L CO auf bei 90 K präparierten, ca. 3 nm großen Nanopartikeln. CO wurde bei 190 K dosiert. Die Grundlinie der einzelnen, gestapelten Spektren liegt jeweils bei der nächsttieferen y-Achsenmarkierung.

Die in Abbildungen 6.17 und 6.18 gezeigten Messungen erlauben einen Vergleich mit den IRAS-Heizserien von Wolter [167, 166, 170] und Frank [162]. Bei deren Aufnahme wurde die Bedeckung zwar wie hier durch Heizen der Probe auf eine gegebene Temperatur reduziert, jedoch erneut auf 90 K abgekühlt und erst dann gemessen.

Um die dennoch gegebene Vergleichbarkeit mit den hier gezeigten SFG-Spektren zu begründen diene die in Abbildung 6.20 gezeigte Heizserie – eine weitere Bestätigung liefern die beiden gerade behandelten obersten Meßkurven in Abbildung 6.19, und eine ausführlichere Diskussion findet sich in den nachfolgenden Abschnitten. Diese Serie zeigt, daß bei 90 K und 190 K aufgenommene Spektren gleicher Bedeckung sich praktisch nicht unterscheiden. Es wurde eine 90 K-Präparation von Nanopartikeln des mittleren Durchmessers 3 nm bei 190 K mit 10 L CO gesättigt, daraufhin auf 90 K abgekühlt, nochmals bei 145 K gemessen und dann die Heizserie über 190 K hinaus fortgeführt. Der Verlauf der Spektren bei und oberhalb 190 K bzw. 200 K deckt sich mit der an etwas größeren Partikeln aufgenommenen Serie in Abbildung 6.17. Die drei Kurven bei 190 K, 90 K und 145 K ermöglichen den Vergleich des Spektrums bei gleicher Bedeckung, aber *verschiedenen* Temperaturen. Abgesehen von einer minimalen Verschmälerung beider Banden beim Abkühlen und einer das gesamte Spektrum betreffenden 20-prozentigen Signalzunahme – als Ursache wird eine leichte Verdrehung des Probenhalters beim Abkühlen



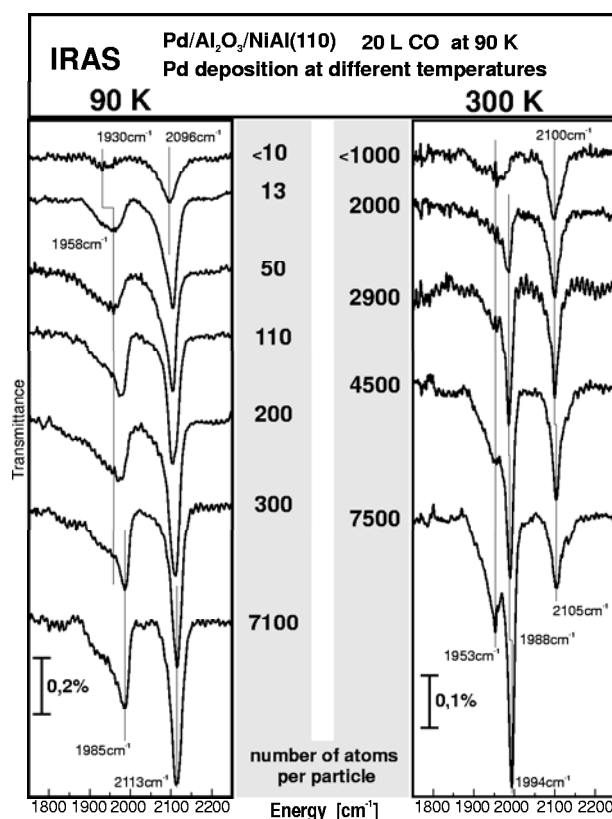


Abbildung 6.21: Bei 90 K gemessene IRAS-Spektren von 20 L CO auf Pd-Nanopartikeln verschiedener Größen, hier angegeben in Anzahl von Atomen. Links Spektren von 90 K-Deponaten, rechts von 300 K-Deponaten. Aus [166].

vermutet – stimmen das 190 K- und das 90 K-Spektrum exzellent überein. Beim erneuten Heizen auf 145 K erkennt man eine leichte Erhöhung des on-top-Peaks bei gleichzeitiger Abnahme des bridge-Peaks, jedoch ist auch hier die Übereinstimmung immer noch gut. In späteren Abschnitten wird sich zeigen, daß sich Änderungen der Spektren beim Abkühlen mit gleicher Bedeckung etwa in dieser Weise manifestieren, jedoch v.a. keine ausgeprägten Frequenzverschiebungen auftreten, so daß insbesondere die Vergleichbarkeit der Bandenfrequenz zwischen den hier gezeigten SFG-Spektren und den oben erwähnten IRAS-Spektren gewährleistet ist.

Obwohl speziell Wolter IRAS-Spektren von CO auf Pd-Nanopartikeln mit einer Vielzahl verschiedener Größenverteilungen gemessen hat – eine aus der Veröffentlichung [166] entlehene Zusammenstellung solcher Spektren wurde in Abbildung 6.21 abgedruckt – finden sich keine analogen Heizserien von 6 Å-Präparationen, jedoch von bei 90 K und 300 K präparierten Nanopartikeln, die durch Verdampfen jeweils einer großen (12 Å) und einer kleinen Menge (2.2 Å bzw. 1 Å) Palladium erzeugt wurden [166]. Da sich in diesen Größenbereichen die Frequenzen der adsorbierten CO-Spezies für beide Aufdampftemperaturen relativ systematisch mit der Teilchengröße verschieben und ohnehin keine große Variation zeigen, v.a. verglichen mit der Breite der Dispersionskurven im SFG-Spektrum, sollen als Schätzwerte für die Frequenzen der 6 Å-Präparationen die Mittelwerte der für die großen und kleinen verdampften Mengen Palladium beobachteten Frequenzen genom-

| T [K] | 90 K           |                | 300 K          |                |
|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|       | $\nu_{bridge}$ | $\nu_{on-top}$ | $\nu_{bridge}$ | $\nu_{on-top}$ |
| 90    | 1982           | 2110           | 1991           | 2102           |
| 150   | 1983           | 2108           | <i>1982</i>    | <i>2096</i>    |
| 205   | 1988           | 2100           | 1989           | 2098           |
| 300   | 1983           | 2072           | 1979           | <i>2085</i>    |
| 370   | <i>1955</i>    |                | 1930           |                |

Tabelle 6.1: *Geschätzte IRAS-Linienpositionen in  $\text{cm}^{-1}$  für die intensivsten bridge- und on-top-Spezies bei der Substrattemperatur  $T$ . Es wurden die in [166, 158] veröffentlichten Spektren herangezogen und der Mittelwert der Frequenzen der Partikelpräparationen mit großer und kleiner Aufdampfmenge eingetragen. Bei kursiven Werten lag nur ein Spektrum vor.*

men werden. Diese wurden aus den Spektren bestimmt, sind in Tabelle 6.1 aufgeführt und in den Abbildungen 6.17 und 6.18 mit kurzen senkrechten Strichen markiert.

Es war schon in Abschnitt 6.3 erläutert worden, daß die Bestimmung der Lage der Schwingungsbanden aus den SFG-Spektren durch Anpassung der Gl. 2.53 erfolgen kann. Tatsächlich ergeben sich i.a. gute Fits, wobei die ermittelte Resonanzfrequenz meist etwa in der Mitte des Anstiegs der Dispersionskurven liegt (s. auch Anhang C). Vergleicht man diese Frequenzen mit den IRAS-Werten, ergibt sich eine bessere Übereinstimmung, wenn man die Frequenz des höchsten Punktes der Dispersionskurve als Vergleichswert nimmt, wobei dieser Wert natürlich nur um wenige Wellenzahlen oberhalb der Mitte der Kurve liegt. Grund hierfür ist weniger die Wellenlängenkalibrierung, die für IRAS sehr gut ist und für die SFG-Spektren etwa  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  betragen sollte, als möglicherweise die Tatsache, daß die Banden tatsächlich keine echten Lorentzkurven, sondern asymmetrisch inhomogen verbreitert sind. Wie in Anhang E.2 beschrieben wird, können hohe vis-Energien eine leichte Frequenzverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen hin verursachen, aber auch dieser Effekt ist nur sehr klein. Zusammenfassend erhält man eine gute Übereinstimmung der in SFG- und IRAS-Messungen gefundenen Resonanzfrequenzen.

### 6.6.2 Heizen und Abkühlen (ohne Nachbelegung)

Wie bereits im letzten Abschnitt anhand einer kleinen Anzahl von Spektren gezeigt, ergaben sich für gewöhnlich keine großen Unterschiede zwischen Spektren gleicher Bedeckung, die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. In Abbildung 6.22 sind die Spektren einer Heizserie gezeigt, bei der wiederum eine mit CO gesättigte 90 K-Präparation mit 3.5 nm großen Teilchen auf die jeweils angegebene Temperatur geheizt wurde, bei der eine Meßkurve aufgenommen wurde. Daraufhin wurde die Probe ohne Nachbelegung erneut auf 90 K abgekühlt und dort jeweils ein weiteres Spektrum aufgenommen. Diese Serie von Spektren ist in Abbildung 6.23 zu sehen.

Das 90 K-Spektrum in Abbildung 6.22 unterscheidet sich von dem der Heizserie von vergleichbaren, 3.5 nm großen 90 K-Deponaten in Abbildung 6.17: Das on-top-Signal ist relativ klein bei einem großen bridge-Signal, wie man es eigentlich erst bei einer höheren

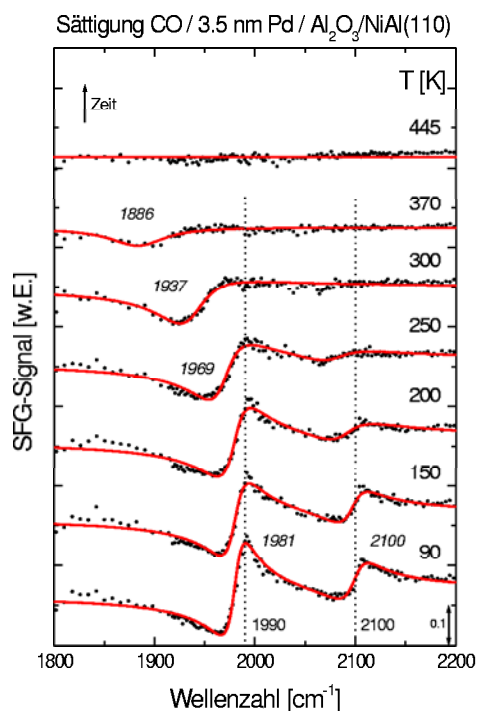


Abbildung 6.22: Heizserie nach Adsorption einer Sättigungsbelegung von 50 L CO bei 90 K auf bei 90 K präparierten, ca. 3.5 nm großen Nanopartikeln. Meßtemperatur war die angegebene Temperatur. Als vis-Pulsenergie wurde ca. 370  $\mu\text{J}$  verwendet.

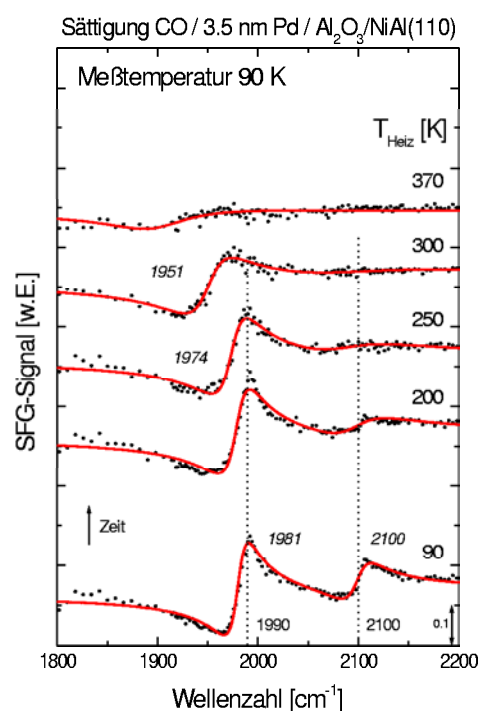


Abbildung 6.23: Gleiche Meßserie wie die der Abbildung 6.22. Nach Messung des korrespondierenden Spektrums bei der angegebenen Temperatur wurde die Probe wieder auf 90 K gekühlt und dort ein weiteres Spektrum aufgezeichnet, welches hier gezeigt ist. Als vis-Pulsenergie wurde ca. 370  $\mu\text{J}$  verwendet.

Temperatur erwarten würde. Wie in Anhang E.2 nachgewiesen wird, resultiert der Unterschied aus der hier verwendeten, verglichen mit der für die Spektren in Abbildung 6.17 fast doppelt so großen Energie der sichtbaren Pulse, die scheinbar die Durchschnittstemperatur der Nanopartikel über die mit dem Thermoelement auf der Rückseite des Probenkristalls gemessene und in der Abbildung angegebene Temperatur erhöht bzw. eine thermische Photodesorption aus der Tieftemperaturstruktur verursacht. Beide Effekte zu trennen ist schwierig.<sup>15</sup> In jedem Fall stellt man fest, daß sich die Einzelspektren der Spektrenpaare für die angegebene Meß- bzw. Heiztemperatur sehr ähnlich sind. Zieht man, wie schon im letzten Abschnitt vorgeschlagen, die Frequenz des höchsten Punktes der Dispersionskurve des bridge-Peaks als Orientierungsgröße heran, stimmen die Frequenzen der Spektrenpaare sehr gut überein, und auch sonst scheint die Hauptänderung in einem nach dem Abkühlen etwas höheren positiven Ausschlag der Dispersionskurve zu

<sup>15</sup>Wäre eine etwaige Photodesorption auch bei den Spektren höherer Temperatur wirksam, müßten die Spektren in der rechten Abbildung, die ja jeweils direkt nach einem Spektrum der gleichen Temperaturangabe links aufgenommen wurden, gegenüber diesem eine kleinere Bedeckung haben. Dies ist aber nicht zu erkennen. Andererseits bräuchte man für eine thermische Photodesorption der stärker gebundenen Spezies auch einen größeren Temperatursprung, so daß eine thermische Photodesorption der schwächer gebundenen on-top-Spezies nicht ausgeschlossen ist.

bestehen, der durch eine kleinere Linienbreite zu verstehen ist. Ein Vergleich der 200 K-Kurve aus Abbildung 6.22 und der Kurven höherer Temperatur in Abbildung 6.17 würde eine Temperaturerhöhung durch die größere Pulsenergie von maximal 50 K schätzen lassen. Trotz dieses thermischen Effektes bestätigt die hier präsentierte Heiz-/Abkühlserie, daß der direkte Vergleich der bei der Heiztemperatur und der nach dem Abkühlen bei 90 K gemessenen Spektren erlaubt ist, insbesondere die Schwingungsfrequenzen betreffend.

### 6.6.3 Heizen und Abkühlen mit Nachbelegung

Nach dem Heizen des mit CO gesättigten Modellkatalysatorsystems über die Desorptionstemperatur einer bestimmten Spezies verliert man die Information über die von ihr eingenommenen Adsorptionsplätze. Zur weiteren Untersuchung, auch der möglichen Modifikation, die das System während des Heizens erfahren hat, ist demnach ein erneutes Abkühlen erforderlich, i.a. unter erneutem Anbieten von CO. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit Beobachtungen, die bei solchen Nachbelegungsexperimenten gemacht wurden.

#### Dynamik der Nachbelegung

Wie schon anhand der Messungen am Pd(111)-Einkristall gesehen und im Zusammenhang mit den Heizserien besprochen wurde, kann die Art, wie der Modellkatalysator mit CO gesättigt wird, Einfluß darauf haben, welche Struktur sich auf seiner Oberfläche ausbildet.

Ein Beispiel für die Unterschiede von SFG-Spektren von Pd-Nanopartikeln, die jeweils in verschiedener Weise mit CO gesättigt wurden, findet sich in Abbildung 6.24. Zuerst wurden 3.5 nm große Pd-Nanopartikel bei 90 K präpariert und bei dieser Temperatur mit CO gesättigt. Dort zeigten sie das aus den Abbildungen 6.15, 6.17 und 6.19 bekannte Spektrum mit einem großen on-top-Peak und einem sehr kleinen Signal im bridge-Bereich. Daraufhin wurde auf 300 K geheizt. Das unterste, bei 300 K aufgenommene Spektrum zeigt das für diese Temperatur erwartete alleinige bridge-Signal. Beim Wiederabkühlen auf 200 K wurde dieses etwas schärfer, änderte sich aber ansonsten, im Einklang mit dem in Abschnitt 6.6.2 Gesagten, praktisch nicht, da die Bedeckung gleich blieb. Erst die Nachbelegung mit 50 L CO führte zu einer stärkeren Bevölkering der bridge-Spezies und einer Frequenzverschiebung zu ca. 1990 cm<sup>-1</sup>, außerdem entstand ein kleines on-top-Signal. Abkühlen auf 105 K – ohne weitere CO-Dosierung – ergab eine Vergrößerung des bridge-Signals aufgrund der temperaturbedingten Verkleinerung der Linienbreite. Erst weiteres Anbieten von CO führte zu einer stärkeren Bevölkering des on-top- und einem damit verbundenen Rückgang des bridge-Signals.<sup>16</sup>

Es ist auffällig, daß nun nicht mehr das direkt nach der Sättigung bei 90 K gefundene Spektrum mit dem sehr kleinen Signal im bridge-Bereich und einem großen on-top-Signal gemessen wurde. Man mag denken, daß die Erzeugung dieser Tieftemperaturstruktur einer – sich möglicherweise erst langsam einstellenden – Ordnung des Adsorbats bedarf, die

<sup>16</sup>Eine genauere Erklärung der Beobachtungen in dieser Serie wird in Abschnitt 6.7.1 gegeben.

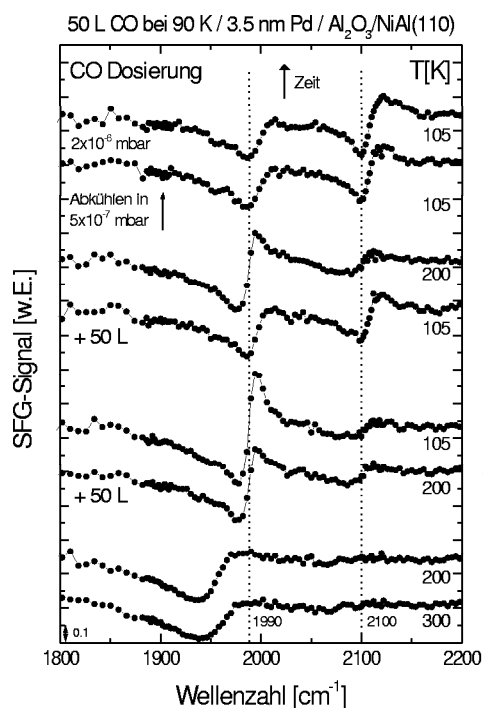


Abbildung 6.24: Adsorbatdynamik auf bei 90 K präparierten, ca. 3.5 nm großen Nanopartikeln.

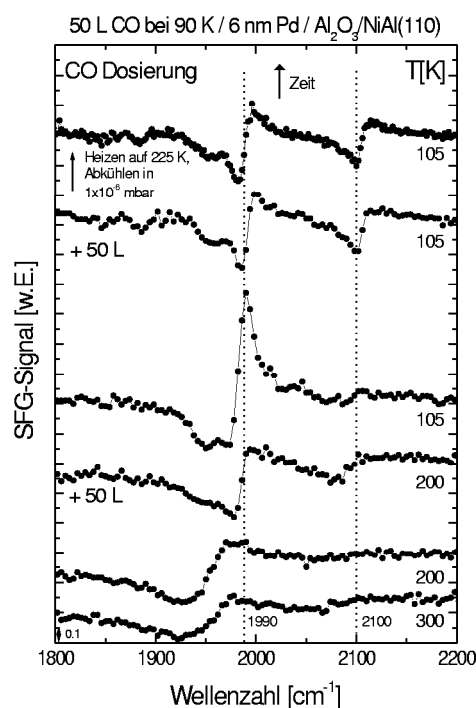


Abbildung 6.25: Adsorbatdynamik auf bei 300 K präparierten, ca. 6 nm großen Nanopartikeln. Die oberste Meßkurve wurde ohne Hintergrunddruck aufgenommen.

analog CO/Pd(111) (s. Kapitel 5) durch ein Abkühlen von höherer Temperatur in einem Hintergrunddruck verbessert werden könnte. Um diese Vermutung zu testen, wurde die Probe wieder auf 200 K geheizt, was die vorher bei dieser Temperatur gemessene Kurve reproduzierte, und erneut in  $5 \times 10^{-7}$  mbar CO abgekühlt, dieser Hintergrunddruck wurde dann gehalten. Auch diese Prozedur führte jedoch nicht mehr zur Ausbildung der gefragten Struktur, sondern ergab praktisch das gleiche Spektrum wie das der 50 L-Belegung bei konstanten 105 K, ein Hinweis darauf, daß sich die Struktur der Nanopartikel während des Heizens auf 300 K geändert hatte. Auch die Erhöhung des Hintergrunddrucks auf  $2 \times 10^{-6}$  mbar erzeugte die gesuchte Struktur nicht mehr. Wolter [167] fand nach dem Heizen vergleichbarer, 3 nm großer 90 K-Deponate auf 300 K, Wiederabkühlen auf 90 K und erneuter Sättigungsbelegung in IRAS-Spektren eine deutliche Abnahme der on-top- und eine Vergrößerung der scharfen bridge-Spezies oberhalb  $1990 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber den nicht geheizten, mit CO gesättigten Deponaten. Die auf 300 K geheizten 90 K-Partikel zeigten damit eine größere Ähnlichkeit mit bei 300 K präparierten Deponaten gleicher Palladiumbelegung als vor dem Heizen.

Zum Vergleich wurden ähnliche Messungen an 6 nm großen 300 K-Deponaten durchgeführt, die Spektren finden sich in Abbildung 6.25. Wiederum wurde mit einer Sättigungsbelegung bei 90 K begonnen, es wurde das von den 300 K-Deponaten bekannte Spektrum aus Abbildung 6.18 gemessen. Die ersten vier Spektren – bei 300 K, 200 K, nach erneuter Sättigungsbelegung bei 200 K und Wiederabkühlen auf 105 K – gleichen

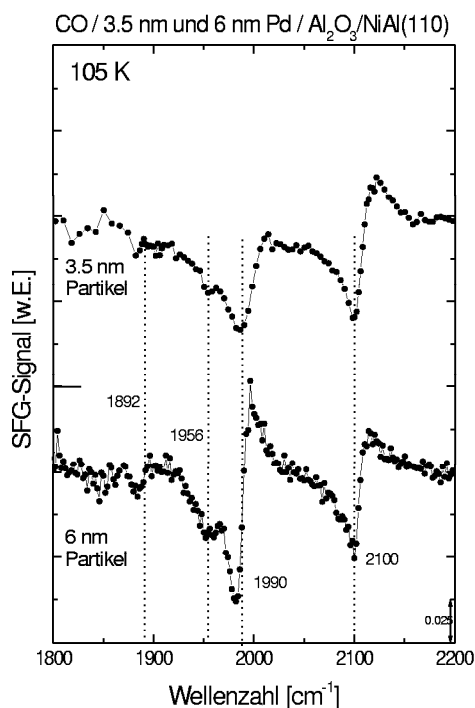


Abbildung 6.26: Vergrößerte Ansicht der jeweils obersten Meßkurve aus den Abbildungen 6.24 und 6.25.

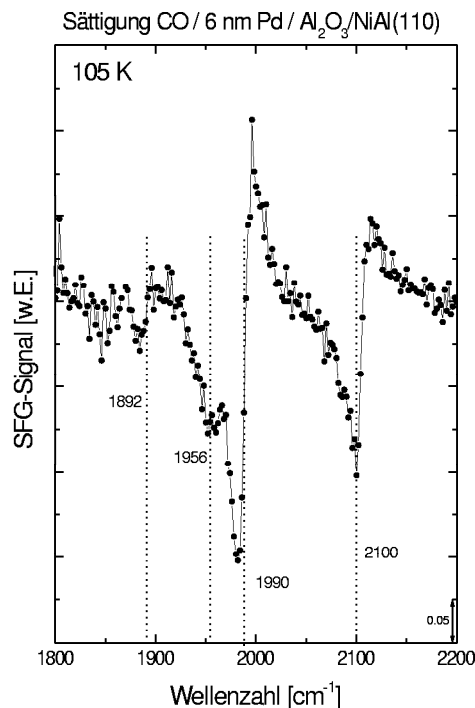


Abbildung 6.27: Vergrößerte Ansicht der obersten Meßkurve aus Abbildung 6.25.

weitestgehend denen der auf 300 K geheizten 90 K-Deponate aus Abbildung 6.24 – wegen deren besserer Ordnung nach dem Heizen auf 300 K. Eine erneute Belegung mit 50 L CO führt zur Wiederbesetzung des on-top- bei Verkleinerung des bridge-Peaks, durch Heizen auf 225 K und Wiederabkühlen in  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO ändert sich an dieser Struktur nichts. Das Verhältnis des on-top- zum bridge-Signal ist hier jedoch kleiner, wenn man es mit den obersten beiden Spektren in Abbildung 6.24 vergleicht. Dies ist auf die – trotz des Heizens auf 300 K – immer noch vorhandene größere Anzahl von Defekten der 90 K-Deponate zurückzuführen und damit im Einklang mit den oben beschriebenen Wolterschen Ergebnissen [167].

Die obersten Meßkurven aus den Abbildungen 6.24 und 6.25 sind nochmals in Abbildung 6.26 dargestellt. Man erkennt die neben der stärksten bridge-Resonanz bei ca.  $1990 \text{ cm}^{-1}$  auftretende kleinere bei ca.  $1955 \text{ cm}^{-1}$  (CO brückengebunden auf (111)-Facetten [162]) und eine sehr kleine, von muldengebundenem CO herrührende Signatur bei  $1892 \text{ cm}^{-1}$ . Beide Spezies sind auf den von Beginn an wohlfacettierten 6 nm-Partikeln – das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 6.27 nochmals vergrößert abgedruckt – etwas intensiver, wenn man sie in Beziehung zu der jeweiligen großen bridge-Spezies bei ca.  $1990 \text{ cm}^{-1}$  setzt. Demnach ist für die Detektierbarkeit dieser Spezies in den SFG-Spektren eine gute Ordnung des Adsorbats Voraussetzung. Beide Spezies konnten mit dem Ti:Sa-Lasersystem nicht detektiert werden, was an seiner schlechteren Auflösung und seinem eingeschränkten IR-Frequenzbereich lag. Ein Ziel des Neuaufbaus eines SFG-Spektrometers am Nd:YAG-Lasersystem konnte damit erreicht werden.

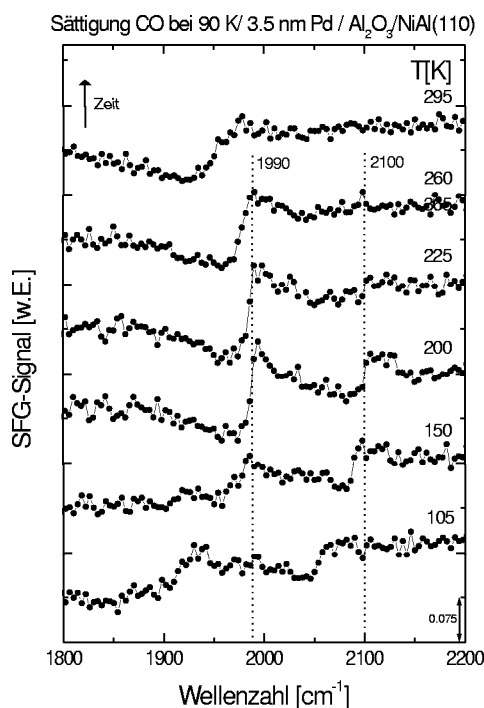


Abbildung 6.28: Heizserie einer Sättigungsbelegung CO auf bei 90 K präparierten, ca. 3.5 nm großen Nanopartikeln.

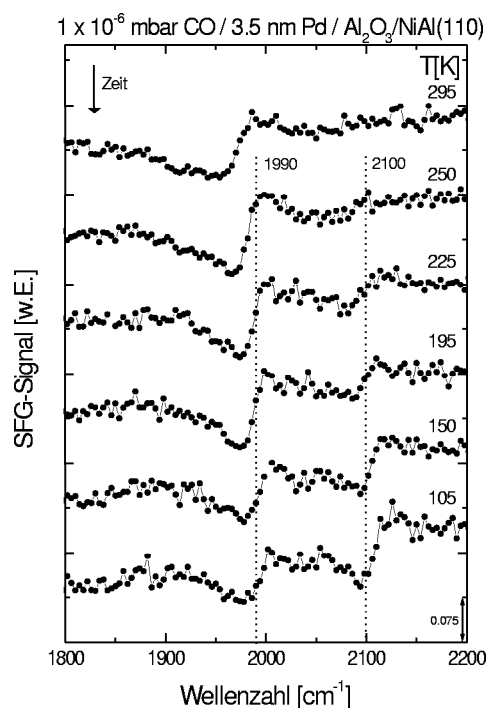


Abbildung 6.29: Nach Aufnahme der Heizserie in Abbildung 6.28 wurde  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO eingelassen und in ähnlichen Schritten abgekühlt.

### Heizen und Abkühlen im Hintergrunddruck

Im vorigen Abschnitt wurde untersucht, welche Unterschiede in den SFG-Spektren v.a. im Temperaturbereich unterhalb 200 K in Abhängigkeit von der Art der CO-Exposition gemessen werden können. Nun soll eine in einem größeren Temperaturbereich von 105 K bis 295 K durchgeführte Messung präsentiert werden, deren Ergebnisse in den Abbildungen 6.28 und 6.29 zu finden sind. Dort wird eine Heizserie an einer CO-Sättigungsbelegung der danach aufgenommenen Abkühlserie unter konstantem Hintergrunddruck gegenübergestellt. Wiederum wurden Nanopartikel einer mittleren Größe von 3.5 nm bei 90 K unter Verdampfung von 6 Å Palladium erzeugt und mit CO gesättigt. Vergleicht man die ersten drei Spektren mit der äquivalenten Präparation aus Abbildung 6.17, so erkennt man, daß das 200 K-Spektrum eine gute Übereinstimmung zeigt, während das bei 90 K deutlich von dem erwarteten mit einem großen on-top-Signal oberhalb 2100  $\text{cm}^{-1}$  abweicht, und die stattdessen gefundenen schwachen bridge- und on-top-Signale stark rotverschoben scheinen. Da dieser Kurvenverlauf sonst nicht angetroffen worden war – auch nicht in IRAS-Spektren [167] –, muß angenommen werden, daß hier eine seltene Variante der bei der direkten CO-Exposition bei 90 K denkbaren Nichtgleichgewichtsstrukturen vorlag. Diese Variante scheint sich in der Tat auf die Tieftemperaturstruktur beschränkt zu haben, da nach dem Heizen auf 150 K der weitere Verlauf der Spektren mit allen sonstigen Beobachtungen übereinstimmt: Während des Heizens auf 295 K bildet sich die terminal gebundene CO-Spezies zurück, während sich die brücken-

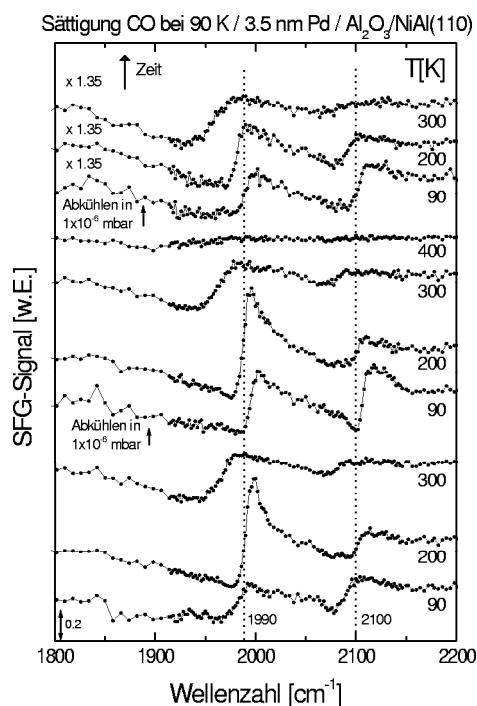


Abbildung 6.30: Heizserie nach Adsorption einer Sättigungsbelegung von 100 L CO bei 90 K auf bei 90 K präparierten, ca. 3.5 nm großen Nanopartikeln. Vor der Belegung wurde die Probe 30 Minuten bei Raumtemperatur gehalten. Meßtemperatur war die angegebene Temperatur. Nach der Messung bei 300 bzw. 400 K wurde in einer Hintergrundatmosphäre von  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO wieder auf 90 K abgekühlt, dann die Dosierung beendet. Die oberen drei Meßkurven wurden mit 1.35 multipliziert, um ihren Verlauf besser vergleichbar zu machen.

gebundene zu kleineren Wellenzahlen verschiebt.

Durch erneutes Abkühlen derselben Probe in einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar, die zugehörigen Meßkurven sind in Abbildung 6.29 zu finden, erreicht man eine weitgehende Umkehr der in den Spektren der Heizserie beobachteten Entwicklung. Aufgrund des Hintergrunddrucks ist die Besetzung der Adsorptionsplätze für eine gegebene Temperatur größer als ohne, so daß das bridge-Signal etwas zu höheren Wellenzahlen verschoben ist, das on-top-Signal ist bei 225 K etwas ausgeprägter als in der Heizserie. Auch der kleinere positive Ausschlag der bridge-Dispersionskurve bei 200 K wird auf die höhere Bedeckung zurückgeführt.<sup>17</sup> Nach weiterem Abkühlen auf 90 K ergibt sich ein Spektrum, daß dem obersten 105 K-Spektrum in Abbildung 6.24 gleicht – ebenfalls an auf 300 K geheizten, bei 90 K präparierten Deponaten aufgenommen –, neben bridge- und on-top- ist auch ein kleines hollow-Signal unterhalb  $1900 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

Um der im vorigen Abschnitt erörterten Frage nach einer Zunahme der Ordnung von auf 300 K geheizten 90 K-Deponaten weiter auf den Grund zu gehen, wurden 3.5 nm große Nanopartikel durch Aufdampfen von 6 Å Palladium bei 90 K hergestellt, auf 300 K erwärmt und ohne die übliche Sättigung mit CO im UHV der Präparationskammer belassen. Nach einer Wartezeit von 30 Minuten wurde erst dann wieder auf 90 K abgekühlt und die CO-Sättigungsbelegung aufgebracht, die Probe in die SFG-Meßposition gefah-

<sup>17</sup>Siehe Diskussion Seite 131ff.



ren und ein erstes Spektrum aufgenommen, welches zusammen mit den folgenden in Abbildung 6.30 zu sehen ist. Es zeigt wiederum nicht die sehr kleine bridge- und die große on-top-Spezies, sondern bridge- und on-top-Signal von ähnlicher Größe an den gewöhnlichen Positionen. Damit gleicht es den bei 105 K aufgenommenen Spektren der auf etwa 300 K geheizten, mit CO gesättigten 90 K-Nanopartikelpräparationen aus den Abbildungen 6.24 (S. 121, Kurve e) und 6.29 (S. 123). Zu den folgenden beiden Meßkurven bei 200 K<sup>18</sup> und 300 K finden sich ebenfalls Pendants in Abbildung 6.24 (Kurve f (200 K) und Kurve a (300 K)). Die verglichen mit Kurve e in Abbildung 6.24 leichte Rotverschiebung und größeren Linienbreiten in der 90 K-Kurve von Abbildung 6.30, müssen der schlechteren Adsorbatorordnung bei der direkten 90 K-Exposition zugerechnet werden. Diese Unterschiede verschwinden, wenn man nach Aufnahme des 300 K-Spektrums in  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO wieder auf 90 K abkühlt, dadurch das Adsorbat besser ordnet und abpumpt. Die 200 K-Kurve und die 300 K-Kurve zeigen keinen Unterschied zum ersten Heizzyklus. Heizt man dann bis 400 K und kühlt erneut in  $1 \times 10^{-6}$  mbar auf 90 K, nimmt das Signal um etwa 25 % ab, zudem sind die Dispersionskurven von bridge- und on-top-Signal weniger scharf, am deutlichsten für die 200 K-Kurve, in der sich der positive Ausschlag der bridge-Resonanz stark reduziert hat. Die 300 K-Kurve stimmt wieder – bis auf die 25 %-Signalabnahme des ganzen Spektrums – sehr gut mit der vorherigen überein.

Diese Messung ist ein erneuter Beleg dafür, daß durch das Heizen von frischen, ungeordneten 90 K-Deponaten auf 300 K eine Änderung der Partikel induziert wird, die das Erscheinen der 90 K-Sättigungsstruktur verhindert, die man für frische Partikel anhand der SFG-, aber auch der IRAS-Spektren [167] findet. Der trotzdem sichtbare Unterschied zwischen den Partikeln, die einmal auf 300 K geheizt und dann mit CO gesättigt worden waren, zu denen, die nach einem weiteren Heizen in  $1 \times 10^{-6}$  mbar auf 90 K abgekühlt wurden, deutet darauf hin, daß die Ordnung des Adsorbats eine Rolle dabei spielt, wie ausgeprägt bridge- und on-top-Signal sind. Heizen auf 400 K führt zu weiteren Änderungen in den SFG-Spektren.

### Heizen auf über 500 K

Nachdem im letzten Abschnitt festgestellt worden war, daß das Heizen einer Nanopartikelpräparation auf Temperaturen oberhalb 300 K durchaus Änderungen in der Struktur der Teilchen hervorrufen kann, v.a. was die 90 K-Deponate betrifft, sollen jetzt die Beobachtungen beschrieben werden, die beim Heizen auf Temperaturen über 500 K gemacht wurden. Hierfür werden Spektren herangezogen, die im Anschluß an die in Abbildungen 6.17 (6 Å bei 90 K, S. 114) und 6.18 (6 Å bei 300 K, S. 114) gezeigten aufgenommen wurden.

Nach Wiederbelegung der während der Messung dieser Serien auf 515 K geheizten Modellkatalysatoren mit einer Sättigungsbelegung CO bei 200 K wurden die in Abbildung 6.32 gezeigten Spektren erhalten, zum Vergleich wurden in Abbildung 6.31 die vorher

---

<sup>18</sup>Besonders auffällig ist wiederum die starke Zunahme des bridge-Signals, die der Umlagerung des Adsorbats zugeschrieben wird (s. Seite 131ff).

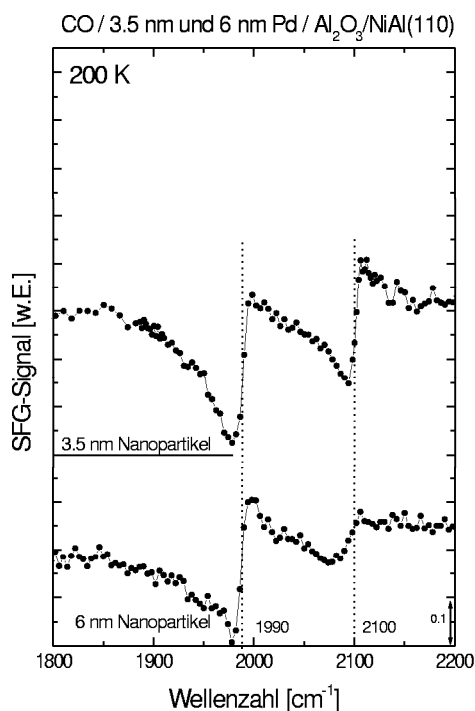


Abbildung 6.31: 200 K–Spektren aus den Abbildungen 6.17 und 6.18 vor dem Heizen auf 515 K. Die Probe war mit 50 L CO gesättigt worden.

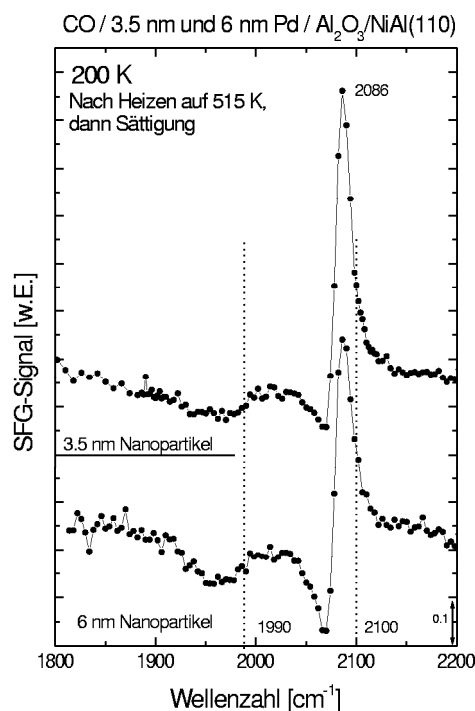


Abbildung 6.32: Die Spektren wurden nach den Heizserien in den Abbildungen 6.17 und 6.18 aufgenommen. Es wurde auf 200 K gekühlt und dann etwa 50 L CO adsorbiert.

aufgenommenen 200 K–Spektren der jeweiligen Heizserie nochmal im selben Maßstab abgedruckt. Für beide Präparationen findet sich ein ähnliches Spektrum mit einem sehr hohen Peak im on–top–Bereich bei 2086 cm<sup>-1</sup>, während im bridge–Bereich eine schwache, breite Modulation auszumachen ist.

In Abbildung 6.33 wurden Daten von der vorher schon im Zusammenhang mit Abbildung 6.20 behandelten Nanopartikelpräparation (4 Å bei 90 K, S. 116) aufgetragen. Es sind das 190 K– und das 520 K–Spektrum der Heizserie gezeigt, außerdem ein unmittelbar nach letzterem bei 190 K ohne Nachbelegung aufgenommenes Spektrum. Die beiden folgenden, bei derselben Temperatur gemessenen Kurven mit 10 L CO Nachbelegung bzw. unter  $1 \times 10^{-6}$  mbar Hintergrunddruck ähneln sich stark. Dem ersten, an den nicht geheizten Partikeln gemessenen 190 K–Spektrum gegenübergestellt, hat die bridge–Resonanz deutlich an Stärke abgenommen, während die vorher einen steilen Anstieg bei 2100 cm<sup>-1</sup> zeigende on–top–Resonanz eine Verbreiterung zu kleineren Wellenzahlen hin aufweist. Nimmt man die Spektren aus Abbildung 6.32 hinzu, kann man vermuten, daß hier eine Momentaufnahme des beginnenden Übergangs vom normalerweise bei 190 K gemessenen Spektrum zur Ausbildung der hohen on–top–Spezies bei 2086 cm<sup>-1</sup> unter Rückgang der bridge–Intensität gemessen wird. Daß noch nicht die Form der Meßkurven in Abbildung 6.32 erreicht wurde, liegt daran, daß sich die Probe nur während der Aufnahme des einen 520 K–Spektrums auf einer Temperatur oberhalb von 300 K befand und dann sofort wieder abgekühlt wurde, während in den Heizserien der Abbildungen 6.17

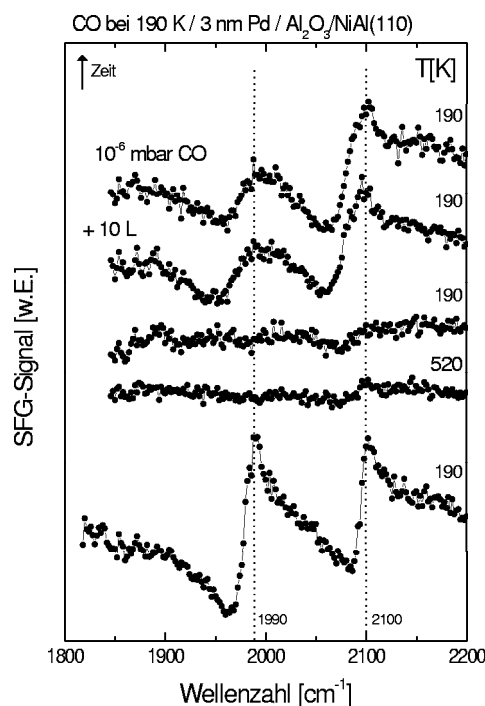


Abbildung 6.33: Nach Aufnahme der Heizserie in Abbildung 6.20 wurde mit CO nachdosiert, die unteren beiden Kurven sind auch in jener Abbildung zu finden.

und 6.18 jeweils drei Spektren oberhalb 300 K gemessen wurden. Wahrscheinlich sind die im letzten Abschnitt beim Heizen auf 400 K gefundenen Änderungen als Frühstadium dieses Prozesses anzusehen.

Unveröffentlichte IRAS-Daten von Wolter [167] an kleinen  $0.5\text{\AA}$ -Deponaten, die auf Temperaturen oberhalb 300 K geheizt,<sup>19</sup> wieder abgekühlt und erneut mit CO gesättigt wurden, zeigen ebenfalls eine Verschiebung des on-top-Peaks zu kleineren Wellenzahlen, eine folgende Verschmälerung und eine Reduktion des brückengebundenen CO, welches nach Heizen auf 780 K vollständig verschwunden ist (on-top-Position dann:  $2088\text{ cm}^{-1}$ ). Allerdings reduziert sich die integrierte Intensität des on-top-Peaks eher. Eine von Wolter ebenfalls durchgeführte Messung an  $2.2\text{\AA}$ -Deponaten, bei der jedoch nur bis 450 K geheizt wurde, zeigt nur kleine Änderungen.

Bei der Verwendung von auf dünnen Oxidfilmen deponierten Metallpartikeln kann es ab einer bestimmten, vom System abhängigen Temperatur, zu einer Diffusion des aufgedampften Metalls durch den Film kommen [160, 158, 177]. In STM-Untersuchungen wurde am System Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) beobachtet, daß die Inseldichte von  $2\text{\AA}$ -Pd-Deponaten beim Heizen auf Temperaturen oberhalb von ca. 500 K deutlich abnimmt. SPA-LEED-Messungen detektierten die Dämpfung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Substratreflexe ab dem gleichen Temperaturbereich, ausgeprägte Änderungen finden sich auch in TPD-Experimenten [178]. Dort ist festzustellen, daß nach einem Heizen der Nanopartikelpräparation auf 530 K während der CO-Desorption in einer wiederholten Messung eine Reduk-

<sup>19</sup>Die Temperaturen waren 90 K, 200 K, 300 K, 370 K, 450 K, 520 K, 600 K und 780 K. Die beschriebene Entwicklung ist am deutlichsten oberhalb von 450 K.

tion des Hochtemperaturpeaks und seine Verschiebung von ca. 450 K auf etwa 340 K erfolgt, während der Tieftemperaturpeak bei etwa 250 K eher an Intensität zunimmt. Ordnet man in einer groben Analogie zur auf frischen Nanopartikeln erhaltenen TPD-Kurve dieses Signal terminal adsorbiertem CO zu, ist eine Zunahme des on-top-Signals denkbar, wie in den SFG-Spektren beobachtet, während gleichzeitig die Reduktion des üblicherweise dem brückengebundenen CO zugeordneten TPD-Hochtemperaturpeaks auf eine entsprechende Reduktion des bridge-Signals schließen läßt. Da im STM beim Heizen auf diese Temperatur scheinbar keine strukturellen Änderungen der Partikel festzustellen sind, läßt dies weniger auf einen starken Einfluß der Diffusion *in* den Film, sondern vielmehr auf eine Diffusion von Substratomen in die Partikel schließen. Hier ist v.a. an Aluminium zu denken. In der Tat konnten Shaikhutdinov et al. nach Aufdampfen von Aluminium auf eine *frische* Pd-Partikelpräparation ein in ähnlicher Weise geändertes TPD-Spektrum schon im ersten Durchlauf messen [178]. Es ist daher denkbar, daß die in den SFG-Spektren beobachteten Änderungen mit der Ausbildung eines großen on-top-Signals der CO-Adsorption auf durch diffundierte Substratome modifizierten Pd-Partikeln zuzuordnen ist. Die Erklärung des verstärkten on-top-Signals könnte dann am einfachsten durch einen sog. Ensembleeffekt [179] erfolgen: durch die Verdünnung mit Fremdatomen ist die Zahl der für höherkoordinierte Adsorption zur Verfügung stehenden benachbarten Pd-Atome reduziert, so daß es zu einer verstärkten terminalen Adsorption auf einzelnen Pd-Atomen der Partikel kommt.

## 6.7 Stabilisierte Nanopartikel

Im letzten Abschnitt wurde behandelt, wie sich die Struktur der Nanopartikel beim Heizen auf Temperaturen oberhalb von 400 K ändert, was bei längerem Verweilen bei diesen Temperaturen in den Schwingungsspektren deutlich sichtbar wird. Das Auftreten von Modifikationen an Nanopartikelsystemen auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film wurde schon lange beobachtet und manifestiert sich in verschiedenen Meßmethoden (SPA-LEED [160], TPD, STM [178] und Molekularstrahlexperimenten [180]). Thermische Stabilität ist jedoch Voraussetzung beispielsweise für die Verwendung als Katalysator einfacher Reaktionen (siehe Kapitel 8), vom experimentellen Standpunkt aus – das Modellsystem „Metallpartikel auf Oxidträger“ darf sich nicht in unvorhergesehener Weise ändern – wie auch von der Anwendung her – die katalytische Aktivität bzw. Selektivität sollten erhalten bleiben.

In unserer Abteilung wurde gefunden, daß der Modellkatalysator *Pd-Nanopartikel auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film* durch eine Oxidations-/Reduktionsprozedur weitestgehend stabilisiert werden kann. Nachfolgende TPD- und Molekularstrahlexperimente lassen dann keine zeitlichen Änderungen des Katalysators erkennen, selbst unter wiederholtem Heizen auf 600 K bzw. im Betrieb bei ca. 500 K [156]. Gerade im Hinblick auf zukünftige Anwendungen der SFG-Spektroskopie als *in-situ*-Meßmethode in der Katalysatorforschung an Modellkatalysatorsystemen (Kapitel 8) ist es daher sinnvoll, das Verhalten stabilisierter Nanopartikel mit dem SFG-Experiment zu untersuchen. Während die Messungen bei niedrigen Drücken in diesem Abschnitt präsentiert werden, findet sich die Behandlung von Hochdruckdaten

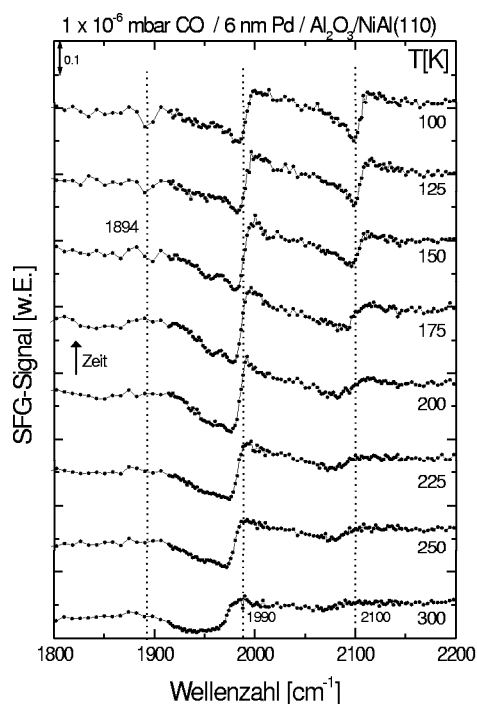


Abbildung 6.34: Abkühlserie von  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO auf bei 300 K präparierten, ca. 6 nm großen, stabilisierten Nanopartikeln.

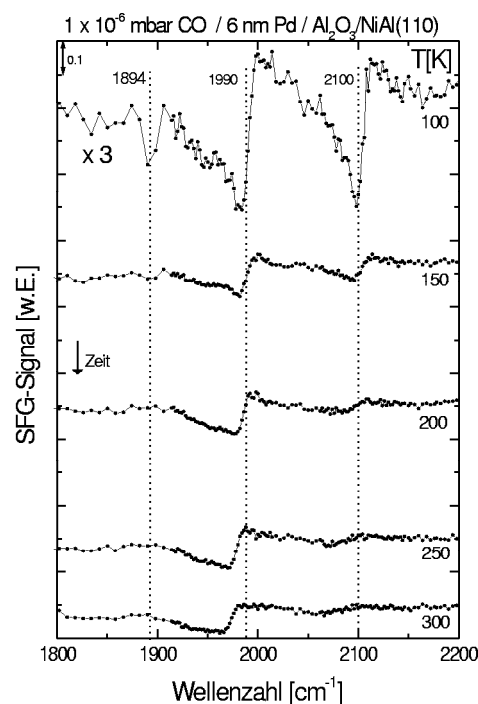


Abbildung 6.35: Nach Aufnahme der Kühlserie in Abbildung 6.34 wurde unter  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO in ähnlichen Schritten wieder geheizt.

zusammen mit denen der nicht stabilisierten Nanopartikel in Abschnitt 6.8.

Für dieses Experiment wurden Pd-Teilchen der mittleren Größe 6 nm durch Aufdampfen von 6 Å Palladium auf den dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film bei 300 K gewachsen. Die sich anschließende Stabilisierungsprozedur folgte weitgehend den Vorgaben in [156] und bestand in einer 30-minütigen *Oxidation* der frischen Präparation in  $3 \times 10^{-7}$  mbar  $\text{O}_2$  bei 500 K, dem Abkühlen auf 300 K und der *Reduktion* durch Adsorption von 4 L CO mit anschließendem Heizen auf 600 K. Nach der Stabilisierung wurden erneut 100 L CO bei 300 K adsorbiert, um die Oberfläche zu sättigen. In die Meßkammer ließ man einen Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO ein und begann mit der SFG-Messung. Abbildung 6.34 zeigt die im Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO aufgenommene Abkühlserie.

Die Entwicklung der Spektren mit abnehmender Temperatur und damit sich vergrößernder CO-Bedeckung ist vollständig im Einklang mit dem für unstabilisierte Nanopartikel zu erwartenden Verhalten. Als direkter Vergleich kann die Abkühlserie in Abbildung 6.29 (S. 123) dienen, die an einer Präparation mit derselben Palladiummenge, jedoch 90 K-Aufdampf-temperatur gemessen wurde<sup>20</sup>, was das dort etwas größere on-top-Signal erklärt. Unter Berücksichtigung dessen ist die Übereinstimmung hervorragend. Aufgrund der guten Qualität der Spektren lassen sich Details ausmachen, insbesondere die schon in Abbildung 6.27 an gleich großen, jedoch unstabilisierten Partikeln nachgewiesene bridge-

<sup>20</sup>Durch das vorherige Aufheizen auf 300 K gleicht sie den 300 K-Deponaten jedoch eher als die frische Präparation.

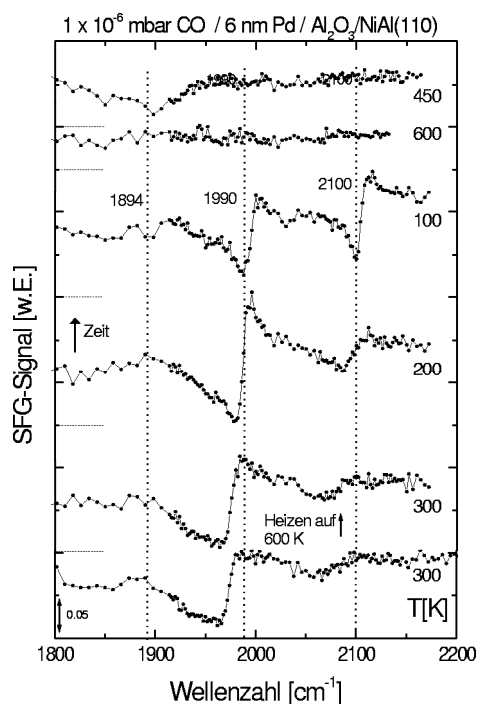


Abbildung 6.36: Gleiche Nanopartikelpräparation wie in Abbildungen 6.34 und 6.35. Es wurde die Stabilität gegen erneutes Heizen getestet.

Spezies bei ca.  $1950\text{ cm}^{-1}$  und die hollow-Spezies bei  $1894\text{ cm}^{-1}$ , deren Existenz unterhalb von  $150\text{ K}$  in den bei  $150\text{ K}$ ,  $125\text{ K}$  und  $100\text{ K}$  gemessenen Spektren durch den Vergleich mit den Spektren höherer Temperatur eindeutig bestätigt wird.

Abbildung 6.35 zeigt eine anschließend aufgenommene Heizserie. Deren oberstes (erstes) Spektrum ist das letzte der Abkühlserie und wurde daher nun vergrößert dargestellt. Der direkte Vergleich mit Abbildung 6.27 zeigt, daß der positive Ausschlag der bridge-Resonanz hier kleiner ist, eine Variante, die nicht auf die Stabilisierung zurückgeführt wird, sondern auf den im Gegensatz zu Abbildung 6.27 herrschenden Hintergrunddruck. Abgesehen von einer vermutlich experimentell begründeten, generellen Signalabnahme stimmen die Spektren der Heizserie wieder sehr gut mit denen der Abkühlserie überein. Abermals ergibt sich auch eine gute Übereinstimmung mit IRAS-Messungen von Frank [162, 163], hier mit einer Heizserie an unstabilisierten, etwas kleineren  $300\text{ K}$ -Deponaten. Nachdem gezeigt wurde, daß sich die stabilisierte Nanopartikelpräparation im untersuchten Temperaturbereich vom SFG-Spektrum her wie eine unstabilisierte verhält, stellt sich die Frage, ob das eigentliche Ziel der Stabilisierung, nämlich die verbesserte Beständigkeit gegenüber einer Hochtemperaturbehandlung, erreicht wird. Hierzu wurde die Probe im Anschluß an die Heizserie in Abbildung 6.35 in  $1 \times 10^{-6}\text{ mbar CO}$  auf  $600\text{ K}$  geheizt und wieder auf  $300\text{ K}$  abgekühlt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.36 abgedruckt. Die unterste Kurve ist die (reskalierte) unterste Kurve aus Abbildung 6.35, die darüber die Meßkurve der geheizten und wieder abgekühlten Nanopartikel. Die beiden Spektren stimmen sehr gut überein. Weiteres Abkühlen in  $1 \times 10^{-6}\text{ mbar CO}$  reproduziert die in der ersten Abkühlserie gemessenen Kurven, auch die hollow-Spezies ist bei  $100\text{ K}$  wieder zu finden.

Die beiden obersten Meßkurven wurden abschließend im Hintergrunddruck bei 600 K Heiztemperatur und 450 K aufgenommen.

Damit wurde nachgewiesen, daß die Stabilisierungsprozedur – was die SFG–Spektroskopie anbetrifft – die gewünschten Eigenschaften hat. Sie erzeugt ein stabiles Modellkatalysatorsystem, das sich genauso verhält wie das sorgfältig untersuchte unstabilisierte, abgesehen von der gewünschten Eigenschaft einer deutlich verbesserten Hochtemperaturbeständigkeit, die den für Reaktionsuntersuchungen relevanten Bereich einschließt.

### 6.7.1 Diskussion und Literaturvergleich

Eine ähnliche Änderung der Spektren, wie sie in der Abkühlserie aus Abbildung 6.34 beim Abkühlen unter 200 K beobachtet wird, konnte in einer Messung an stabilisierten Nanopartikeln bei Erhöhung des CO–Hintergrunddrucks gefunden werden, weswegen eine Diskussion dieser Spektren schon hier erfolgen soll, obwohl sie im Rahmen der erst in Abschnitt 6.8 besprochenen Hochdruckserien aufgenommen wurden.

Die stabilisierten Nanopartikel wurden genauso präpariert wie die im Zusammenhang mit Abbildung 6.34 behandelten. Ihre SFG–Spektren für CO–Drücke von  $1 \times 10^{-6}$  mbar,  $1 \times 10^{-3}$  mbar und 0.15 mbar finden sich in Abbildung 6.37, die vollständige Serie – hier nicht von unmittelbarem Interesse – ist dann in Abbildung 6.55 auf Seite 150 zu finden. Um die Entwicklung in diesen drei Spektren deutlicher zu machen, wurden sie geglättet und vergrößert dargestellt. Die bei einem Druck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar aufgenommene Meßkurve zeigte ein großes bridge–Signal bei etwa  $1990 \text{ cm}^{-1}$  und ein kleines on–top–Signal bei ca.  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Erhöhte man den Druck auf  $1 \times 10^{-3}$  mbar, verschob sich das bridge–Signal ein wenig zu höheren Wellenzahlen, ebenso das on–top–Signal, das auch etwas an Schärfe und Stärke gewann. Im nächsten, bei 0.15 mbar gemessenen Spektrum traten deutliche Änderungen ein. Das bridge–Signal bei  $1990 \text{ cm}^{-1}$  verlagerte seinen Schwerpunkt zu geringfügig höheren Wellenzahlen, während es stark abnahm. Gleichzeitig bildete sich ein deutliches hollow–Signal bei  $1900 \text{ cm}^{-1}$  aus, der on–top–Peak wurde wiederum stärker und schärfer und verschob sich zu etwas höheren Wellenzahlen.

Die Entwicklung des bridge–Signals ist aufgrund der Linienform nicht klar ersichtlich, aber auch in einer Kurvenanpassung nicht aufzulösen. Visuell läßt sich in den bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar und  $1 \times 10^{-3}$  mbar gemessenen Spektren an dem bridge–Signal bei ca.  $1990 \text{ cm}^{-1}$  eine Schulter bei ca.  $1950 \text{ cm}^{-1}$  ausmachen, die der bridge–Spezies auf (111)–Facetten zuzuordnen ist. Diese scheint sich im 0.15 mbar–Spektrum zu reduzieren und so zu einer Verringerung der Linienbreite zu führen. Der Fit mit *einer* Resonanz in diesem Bereich ergibt vor allem einen Amplitudenrückgang, aber nur eine minimale Verkleinerung der Linienbreite.<sup>21</sup> Daher läßt sich mit der Kurvenanpassung nur ein Rückgang des gesamten bridge–Signals nachweisen, obwohl der Beitrag zweier Komponenten wahrscheinlich ist.

Der beschriebene Übergang hat seine Parallele in Spektren der im letzten Abschnitt

---

<sup>21</sup>Die Kurvenanpassung mit einer zweiten Resonanz im bridge–Bereich würde aufgrund der Problematik der Anpassung solch schwacher Signale in SFG–Spektren, v.a. wenn Dispersionskurven vorliegen, zu keinem sinnvollen Ergebnis führen.

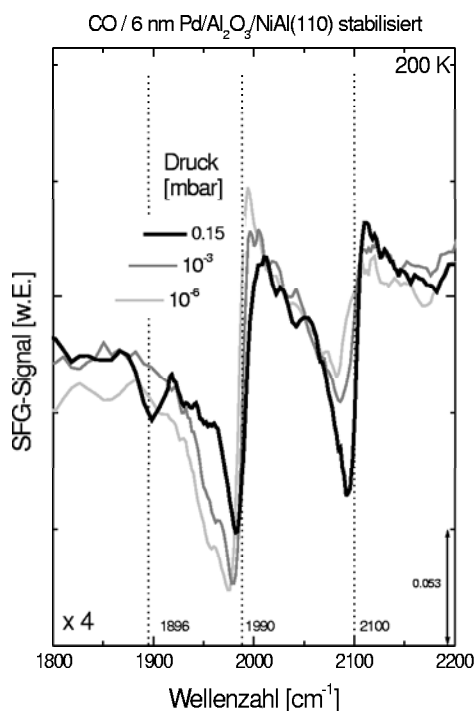


Abbildung 6.37: Übergang auf den stabilisierten Nanopartikeln. Es wurden Spektren aus Abbildung 6.55 geglättet und 4-fach vergrößert dargestellt.

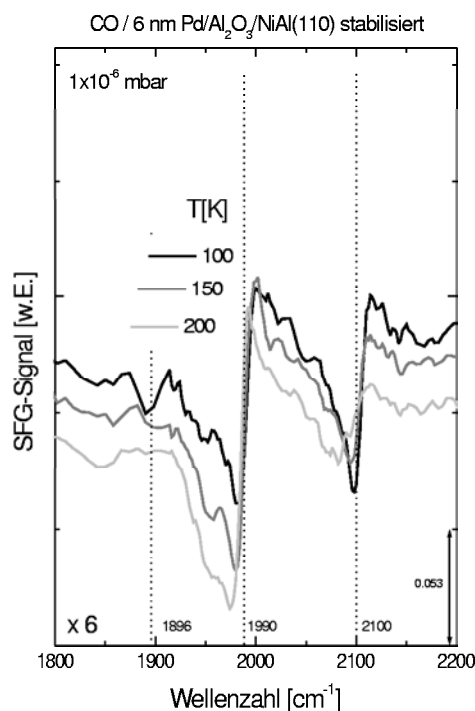


Abbildung 6.38: Übergang auf den stabilisierten Nanopartikeln beim Abkühlen von 200 K. Es wurden Spektren aus Abbildung 6.34 geglättet und vergrößert dargestellt.

besprochenen Abkühl-/Aufheizserie der Abbildungen 6.34/6.35. Zum besseren Vergleich wurden auch diese Kurven geglättet und in Abbildung 6.38 abgedruckt. Dort wurde beim allmählichen Abkühlen von 200 K in einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar eine sehr ähnliche Transformation beobachtet: Auch in diesem Fall ging die Verschiebung des bridge-Peaks bei gleichzeitiger Reduktion seiner Signalstärke mit der Ausbildung eines größeren, schärferen, höherfrequenten on-top- und letztlich eines hollow-Signals einher. Am Ende wurde bei 100 K ein Spektrum gemessen, welches ein bridge-Signal bei ca.  $1990 \text{ cm}^{-1}$ , ein etwa gleich großes on-top-Signal oberhalb  $2100 \text{ cm}^{-1}$  und einen hollow-Dip bei  $1894 \text{ cm}^{-1}$  zeigte. Auch nun meint man, die Reduktion der bridge-Schulter bei  $1950 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, während die Kurvenanpassung erneut nur einen generellen Amplitudenrückgang bei minimaler Verkleinerung der Linienbreite ergibt.

Daß der gleiche Übergang zum einen durch Abkühlen in einem konstanten, niedrigen Hintergrunddruck, zum anderen durch eine bei fester Temperatur durchgeführte Hochdruckexposition hervorgerufen werden kann, ähnelt der in Kapitel 5 beschriebenen Beobachtung am Pd(111)-Einkristall. Vergleicht man daher die an Pd(111) bei 190 K aufgenommene Hochdruckserie in Abbildung 5.12 (S. 78), so stellt man fest, daß der dort beobachtete Übergang von der bridge/on-top-Struktur zur hollow/on-top-Struktur in demselben Druckbereich stattfindet. In der in Abbildung 5.4 (S. 71) dargestellten Abkühlserie am Pd(111)-Einkristall in einer  $1 \times 10^{-6}$  mbar-CO-Atmosphäre trat derselbe Übergang etwa in demselben Temperaturbereich ein wie die hier diskutierte Transformation



auf den Nanopartikeln. Einen Unterschied zum Verhalten des Pd(111)–Einkristalls bildet in beiden Meßserien die immer noch große bridge–Resonanz trotz Vorhandenseins des hollow–Signals.

Aufgrund des schlechteren Signal/Rauschverhältnisses bei der gleichen Messung an un-stabilisierten Teilchen<sup>22</sup> ist nicht sicher, ob die Entwicklung, die an den stabilisierten Partikeln beobachtet wurde, die weniger intensiven Spezies betreffend, sich genauso vollzieht. Da hollow– und bridge–Spezies bei ca.  $1950\text{ cm}^{-1}$  jedoch auch an un-stabilisierten Partikeln beobachtet wurden (s. Abbildung 6.26) und die in den Abbildungen 6.34/6.35 behandelte SFG–Abkühl/Aufheizserie an stabilisierten Partikeln sehr gut mit der an un-stabilisierten Partikeln aufgenommenen SFG–Heizserie in Abbildung 6.29 und der IRAS–Heizserie von Frank [162, 163] übereinstimmt,<sup>23</sup> ist das sehr wahrscheinlich. Die Stabilisierungsprozedur, bei der die Teilchenpräparation auf Temperaturen bis zu 600 K geheizt wird, ruft vermutlich insgesamt eine noch bessere Ordnung der Partikel hervor, was die Ausbildung und SFG–Detektierbarkeit dieser Spezies möglicherweise begünstigt.

Anhand der eben diskutierten Spektren soll nun ein Vergleich mit weiteren Literaturangaben erfolgen, wobei nach dem eben Gesagten alles mit hoher Wahrscheinlichkeit genauso für die un-stabilisierten Partikel gilt. Rainer et al. [151] nahmen in einer Abkühlserie in  $1 \times 10^{-5}$  Torr CO an 6–7 nm großen Pd–Partikeln, die unter UHV–Bedingungen auf einen dünnen, auf Ta(110) präparierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –Film bei 500 K aufgedampft, danach bei 800 K ausgeheilt worden waren, IRAS–Spektren auf, die den hier gezeigten SFG–Messungen sehr ähnlich sind, indem sie die gleichen Resonanzen bei vergleichbaren Frequenzen aufweisen. Diese Serie wurde ab einer Temperatur von 550 K gemessen und zeigt jeweils, den Frequenzen nach geurteilt, bei einer gegebenen Temperatur eine etwas höhere Belegung als die Spektren in Abbildung 6.34, was mglw. darauf zurückzuführen ist, daß sie unter höherem Druck gemessen wurden. Hier ist außerdem – wie bei Frank [162, 163] – deutlich ein Peak zu erkennen, der CO auf Pd(111)–Facetten zuzuordnen ist und der mit abnehmender Temperatur kleiner wird. Interessant ist, daß die visuell wahrgenommenen „effektiven“ Signalstärken der weiteren Resonanzen in SFG– und IRAS–Spektren durchaus vergleichbar sind und das hollow/on–top–Verhältnis in der IRAS–Messung eher kleiner ist.<sup>24</sup> Der bridge–Peak etwas oberhalb von  $1990\text{ cm}^{-1}$  in der Serie in Ref. [151] erreicht sein Maximum zwischen 150 K und 200 K (scheinbar auch ein Minimum der Linienbreite) und nimmt dann wieder ab, auch dies kann man in Ref. [162, 163] und in Abbildung 6.34 nachvollziehen, wenn man die Differenz zwischen negativem und positivem Ausschlag als Signalthöhe verwendet. In der Tat könnte man – im Rahmen der eingeschränkten Vergleichbarkeit von IRAS– und SFG–Spektren – meinen, daß die IRAS–Spektren in [151] an einer sehr ähnlichen Partikelpräparation gemessen wurden. Gelin et al. [168]

---

<sup>22</sup>Die zugehörigen, auf Seite 149 in den Abbildungen 6.53/6.54 abgedruckten Spektren sind hier nicht von unmittelbarem Interesse. Bezüglich der signalstarken bridge– und on–top–Spezies zeigen sie aber wiederum eine sehr gute Übereinstimmung mit den stabilisierten Teilchen.

<sup>23</sup>Diese an un-stabilisierten Partikeln gemessene IRAS–Serie zeigt bezüglich der bridge–Spezies bei  $1950\text{ cm}^{-1}$  und der hollow–Spezies eine sehr ähnliche Entwicklung.

<sup>24</sup>Wären die Partikelpräparationen tatsächlich identisch, wäre das ein interessanter Unterschied zur Beobachtung am Pd(111)–Kristall, wo das hollow/on–top–Verhältnis für die SFG–Messung kleiner ist.

beobachteten in bedeckungsabhängigen IR-Transmissionsmessungen an 7.5 nm großen, naßchemisch auf SiO<sub>2</sub> präparierten Pd-Partikeln bei 300 K ebenfalls zwei bridge-Spezies (bei 1970 cm<sup>-1</sup> und 1990 cm<sup>-1</sup>), die höherfrequente nahm mit zunehmender Bedeckung immer parallel zur Ausbildung des on-top-Peaks zu, bei simultaner Abnahme der niederfrequenten. In den Messungen bei 80 K fanden die Autoren bei hohen Bedeckungen außerdem eine Spezies bei 1883 cm<sup>-1</sup>, vermutlich von hollow-CO.

Die Beobachtungen in den IRAS-Spektren [163, 151] bestätigen, daß die bei 1950 cm<sup>-1</sup> beobachtete Schulter im SFG-Spektrum tatsächlich als zweite Komponente des bridge-Signals neben der signalstarken aufzufassen ist, die man bei hinreichend großer Bedeckung bei ca. 1990 cm<sup>-1</sup> findet. Beide lassen sich im SFG-Spektrum aufgrund der Dispersionskurvenform nur schlecht trennen. Die niederfrequente Komponente verhält sich ähnlich wie die bridge-Spezies auf der Pd(111)-Oberfläche. Sie reduziert sich, wenn die Bedeckung so weit zunimmt, daß sich ein starkes on-top-Signal ausbildet, – bei gleichzeitiger Entstehung eines hollow-Signals, das in den SFG-Spektren erst ab einer gewissen Signalstärke hervortritt. Die hochfrequente Komponente des bridge-Signals bleibt dann zurück. Das in der Abkühlserie aus Abbildung 6.34 und den IR-Daten [162, 151] sichtbare Detail, daß die Signalthöhe der übrigbleibenden hochfrequenten bridge-Spezies nach dem Übergang kleiner ist als vorher,<sup>25</sup> läßt sich dadurch erklären, daß ihre Signalstärke bei den höchsten Bedeckungen leicht abnimmt bzw. auch die niederfrequente Komponente einen Beitrag zu dieser Komponente liefert – mglw. in Form eines Intensitätstransfers [166, 63].

Damit läßt sich das Verhalten der bridge-Resonanz in den Spektren der letzten Abschnitte besser verstehen: Eine Zunahme des bridge-Signals erfolgt – v.a. an seiner niederfrequenten Flanke –, wenn sich die on-top-Resonanz reduziert. Ein möglicherweise vorhandenes hollow-Signal nimmt gleichzeitig ab. Neben diesem bedeckungsabhängigen Effekt muß man auch eine temperaturabhängige Linienverschmälerung beim Abkühlen berücksichtigen, die ebenfalls zu einer Zunahme der effektiven bridge-Signalstärke führt (s. Anhang C). Abgesehen von den Spektren, die unterhalb von 200 K an den frischen, ungeordneten 90 K-Deponaten ohne ausgedehnte Facetten gemessen wurden, ist nach einer Ordnung dieser Deponate durch Heizen mit einem ähnlichen Verhalten zu rechnen – bei einem größeren Anteil von on-top-CO.

Die Entwicklung des bridge-Signals soll an einem Beispiel erläutert werden – an einer Präparation von auf 300 K geheizten, unstabilierten 3.5 nm-Partikeln: Betrachtet man Abbildung 6.24 auf Seite 121, ab der drittuntersten, bei 200 K gemessenen Kurve c aufwärts, läßt sich die Signalzunahme beim Abkühlen auf 105 K (Kurve d) durch die temperaturbedingt kleinere Linienbreite verstehen, da die Bedeckung nicht erhöht wird – auch das on-top-Signal nimmt nicht zu. Dosiert man 50 L CO nach (Kurve e), erhöht sich die Bedeckung, die niederfrequente Komponente des bridge-Peaks reduziert sich und führt zu einer Verkleinerung des gesamten bridge-Signals – während gleichzeitig das on-top-Signal zunimmt. Beim erneuten Heizen auf 200 K (Kurve f) findet der umgekehrte

<sup>25</sup>Dies läßt sich auch in den später in Kapitel 7 besprochenen *ssp*-Spektren erkennen, (Abbildung 7.14, S. 175)

Prozeß statt: die niederfrequente Komponente vergrößert sich, damit nimmt das gesamte bridge-Signal zu, das on-top-Signal ab. Analoges läßt sich in den Messungen der Abbildungen 6.25 und 6.30 nachvollziehen.

Nachdem eine gute Übereinstimmung der CO-Schwingungsspektren unserer Pd-Präparationen mit IR-Messungen anderer Arbeitsgruppen festgestellt wurde, wie auch schon mit IRAS [167, 162] gefunden worden war, aber insbesondere ein den dort beobachteten *Umwandlungen* sehr ähnliches Verhalten, sei nochmals in Kürze auf die Interpretation der Schwingungsspezies eingegangen. Die Beobachtung, daß der Rückgang der dem brücken gebundenen CO auf Pd(111)-Facetten zugeordneten Spezies bei ca.  $1950\text{ cm}^{-1}$  unter paralleler Herausbildung des on-top-, aber auch des hollow-Signals vor sich geht, ähnelt dem hollow/on-top nach bridge/on-top-Übergang des Pd(111)-Einkristalls – jedoch bei Präsenz des zusätzlichen, intensiveren bridge-Signals bei ca.  $1990\text{ cm}^{-1}$ . Eine einfache Erklärung ist die Annahme, daß hier eine Überlagerung der Spektren der (111)- und (100)-Facetten der Kristallite vorliegt [151]. Aufgrund des kleineren Flächenanteils der (100)-Facetten an der Gesamtoberfläche der Kristallite (Pd(100):Pd(111) $\approx$ 1:5 für einen 5 nm-Kuboktaeder [170])<sup>26</sup> und der Metalloberflächenauswahlregel wurde als weiterer Beitrag zu dieser Bande das Signal von an den Kanten des Nanopartikels brücken gebundenen CO-Molekülen herangezogen [166].<sup>27</sup> Hier werden auch CO-Moleküle einen Anteil haben, die an den von nicht vollständig aufgefüllten Facetten verursachten Stufen adsorbiert sind, die auch in STM-Bildern gelegentlich zu erkennen sind (s. vergrößerte Darstellung in Abbildung 6.4, S. 97).

## 6.8 Hochdruckmessungen

### 6.8.1 Einleitung

Im nächsten Unterabschnitt wird auf die Hochdruckmessungen am reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film eingegangen und die Kompensation der Gasphasenabsorption erläutert, im darauffolgenden ausführlich über die Hochdruckmessungen am System CO/Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110) berichtet.

### 6.8.2 Messungen am reinen $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film

In Abschnitt 3.7 wurden die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren der Gasphasenkorrektur vorgestellt. Für die Korrektur der CO/Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ /NiAl(110)-Spektren wurde die von der Probe reflektierte IR-Energie verwendet. Ihr Zusammenhang mit dem SFG-Signal

<sup>26</sup>Jedoch mag die IR-Absorption des brücken gebundenen CO auf Pd(100) etwas größer sein; in den Messungen von Ortega [133] ist die angegebene Spitzenabsorption für CO/Pd(100) z.B. bei einer Bedeckung von 0.6 bei 90 K um etwa 70 % größer.

<sup>27</sup>Dies müßte durch einen Intensitätstransfer [63] von CO auf den Facettenflächen zusätzlich verstärkt sein, um die Intensität der Bande zu erklären [166]. Da sich auch die oben erwähnte Entwicklung der Signalstärke der höherfrequenten bridge-Komponente möglicherweise durch eine Kopplung mit der niederfrequenten Komponente erklären läßt, ist das jedoch nicht abwegig.

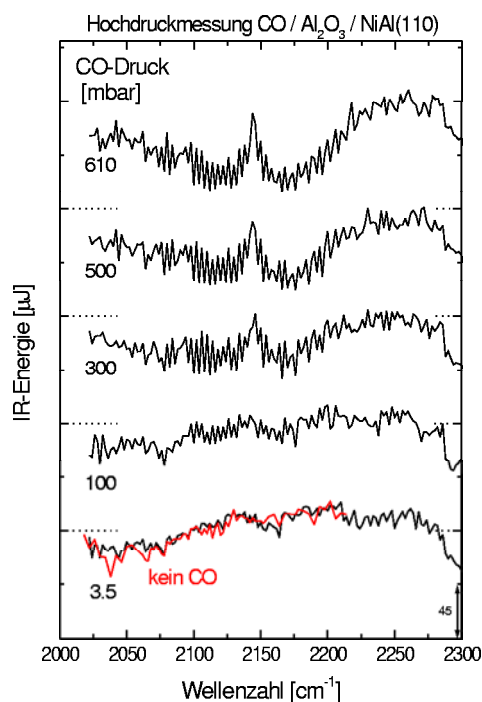


Abbildung 6.39: Druckabhängigkeit der durch die Hochdruckzelle transmittierten IR-Energie, die Reflexion vom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film einschließend. Die hellere Kurve wurde ohne CO-Einlaß gemessen.

wurde mittels Messungen am Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film kalibriert. Hierzu wurde der dünne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film wie in den später durchgeführten Experimenten an den Nanopartikeln höheren Drücken ausgesetzt und als SFG-Signal sein nichtresonanter Hintergrund gemessen. Es ist bekannt, daß der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film im UHV und bei 90 K kein CO adsorbiert, dessen (kleines) Signal dort erst nach der Adsorption bei tieferen Temperaturen um 60 K bei etwa 2170 cm<sup>-1</sup> detektiert werden kann [162]. Unter den verwendeten hohen Drücken ist es möglich [159], daß CO auch bei höheren Temperaturen adsorbiert, jedoch sollte sein Signal ebenfalls nahe dieser Frequenz liegen, abhängig von der Temperatur und dem Druck. Mit dem Wissen, daß das SFG-Signal des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films im wesentlichen unabhängig von der IR-Wellenzahl ist, bis auf eine mögliche Resonanz des CO am oberen Rand des interessierenden Frequenzbereiches, wurden daher am Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film Hochdruckspektren gemessen und – wie gewöhnlich – das SFG-Signal und die reflektierte, hinter der Hochdruckzelle detektierte IR-Energie gleichzeitig aufgenommen. In Abbildung 6.39 wurden solche IR-Spektren als Funktion des Drucks aufgetragen. Die Messungen wurden bei 300 K und beim jeweils angegebenen CO-Druck durchgeführt. Unten in der Abbildung ist eine Kurve, die vor der CO-Dosierung, d.h. unter UHV aufgenommen wurde (hellere Kurve, „kein CO“), über eine bei einem CO-Druck von 3.5 mbar gemessene gelegt. Die Kurve vor dem CO-Einlaß enthält natürlich keine CO-Gasphasenabsorption und folgt daher nur der IR-Kennlinie des OPG. Die bei 3.5 mbar CO-Druck gemessene Kurve zeigt im wesentlichen denselben Verlauf bis auf geringe Abweichungen, die im Rahmen der üblichen Schwankungen der OPG-Ausgangsenergie liegen. Bei einem Druck von 3.5 mbar tritt demnach noch keine sichtbare IR-Gasphasenabsorption in der reflektierten IR-Energie auf. Diese Tat-

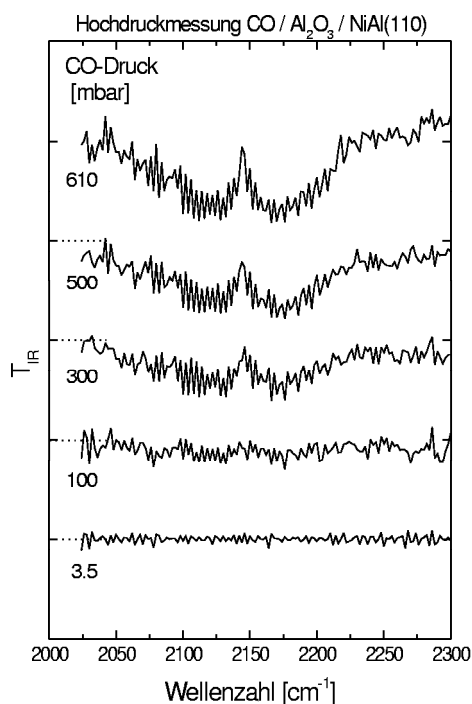


Abbildung 6.40: Transmission der IR-Energie durch die Hochdruckzelle, die Reflexion vom  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Film einschließend. Als Referenzkurve wurde die geglättete 3.5 mbar-Kurve verwendet. Die y-Achsenmarkierungen stehen für 100 % Transmission der darunterliegenden Kurve bzw. für 0 % der darüberliegenden.

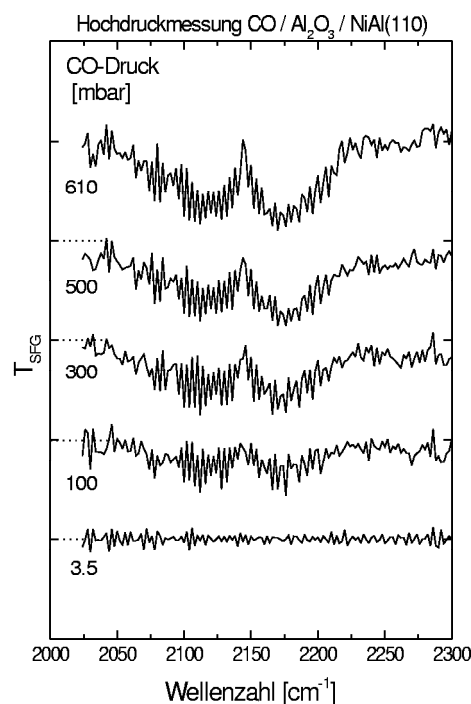


Abbildung 6.41: Transmission der IR-Energie bis zur Probe, wie sie mithilfe des SFG-Signals gemessen wurde. Als Referenzkurve wurde die geglättete 3.5 mbar-Kurve verwendet.

sache ist letztlich eine Folge des relativ kurzen Weges in der Gasphase, den das IR-Licht durchqueren muß, aber auch der – verglichen mit den Breiten der CO-Absorptionslinien – schlechten Auflösung des OPG. So bietet sich die Möglichkeit, als Referenzkurve „ohne“ CO-Gasphasenabsorption ein Spektrum zu verwenden, bei dessen Aufnahme man bereits den Betrieb der Hochdruckzelle auf den „Hochdruckmodus“ umgestellt hat, was aus experimentellen Gesichtspunkten vorteilhaft ist. Das bei 100 mbar aufgenommene Spektrum zeigt Ansätze einer Absorption, v.a. an der Ausbildung der Rotations-Vibrations-Feinstruktur zu erkennen. Bei höheren Drücken ergibt sich eine weitere Abnahme der reflektierten IR-Energie in Form des bekannten CO-Gasphasenspektrums [112].

Während die gezeigten Meßkurven immer noch mit der OPG-Kennlinie moduliert sind, ist für die Bestimmung der Absorption bzw. ihrer Korrektur v.a. die Größe Transmission interessant, d.h. eine IR-Kurve, die auf ein bei verschwindender Absorption gemessenes Referenzspektrum normiert ist. Eine Auftragung der so aus den Kurven der Abbildung 6.39 ermittelten druckabhängigen Transmission  $T_{IR}$  der IR-Energie durch die CO-Gasphase ist in Abbildung 6.40 abgedruckt. Als Referenzkurve dient die geglättete 3.5 mbar-Kurve, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der ohne CO-Einlaß übereinstimmt. Entsprechend erkennt man in der 3.5 mbar-Kurve der Abbildung 6.40 nur die Abweichungen von ihrem Mittelwert, während die bei höheren Drücken aufgenommenen

Kurven die tatsächliche IR-Transmission durch die Hochdruckgasphase zeigen. Wiederum ergibt sich für die 100 mbar-Kurve allenfalls eine schwache Absorption, für 610 mbar nimmt die minimale Transmission auf ca. 25% ab.<sup>28</sup>

Von Interesse für die Kompensation ist die Ermittlung ähnlicher „Transmissionskurven“ für das gleichzeitig gemessene SFG-Signal. Diese errechnen sich in analoger Weise durch die Normierung der Meßkurven auf eine Referenzkurve ohne sichtbare Absorption. Auch hier wurde wiederum die geglättete 3.5 mbar-Kurve der SFG-Serie als Referenzspektrum herangezogen, da auch sie mit der Kurve ohne CO-Dosierung im Rahmen der experimentellen Genauigkeit übereinstimmte. Da das an der Oberfläche erzeugte SFG-Signal proportional zur angreifenden IR-Intensität ist, ist die Bedeutung der so bestimmten Kurven ein Maß für die an der Probe auftreffende IR-Energie und läßt sich als über die SFG-Spektroskopie bestimmte IR-Transmissionskurve der Gassäule bis zur Oberfläche verstehen, hier  $T_{SFG}$  genannt.<sup>29</sup> Eine Auftragung von  $T_{SFG}$  für dieselben Messungen wurde in Abbildung 6.41 vorgenommen. Wie aufgrund ihrer Erzeugung selbstverständlich, zeigt die 3.5 mbar-Kurve lediglich statistische Schwankungen. Mit höherem Druck bildet sich dann, wie erwartet, das Gasphasenspektrum des CO aus, welches von seiner Form her, wenn man die 610 mbar-Kurve betrachtet, sehr gut mit der in der linken Darstellung abgebildeten IR-Transmissionskurve übereinstimmt.

In der Tat ist diese Übereinstimmung der 610 mbar-Transmissionskurven überraschend, da die IR-Transmission bis zur Oberfläche aufgrund des kürzeren Weges deutlich kleiner sein sollte als die durch die gesamte Gassäule auf dem Weg vom Eintritts- zum Austrittsfenster. Das bedeutet, daß das SFG-Spektrum eine Dämpfung des SFG-Signals durch die Anwesenheit der Gasphase zeigt, die nicht der zu erwartenden IR-Absorption bis zur Probe entspricht, sondern deutlich höher ist. Vom experimentellen Standpunkt her müßte die im SFG-Spektrum gemessene Absorption dem – nur ein Drittel der von der reflektierten IR-Energie durchlaufenen Gesamtstrecke betragenden – kürzeren Abstand vom Eintrittsfenster bis zur Probe entsprechend reduziert sein. Diese Diskrepanz tritt um so mehr in den Meßkurven bei niedrigeren Drücken auf, bei denen  $T_{SFG}$  sogar kleiner ist als  $T_{IR}$ , bei 100 mbar besonders deutlich.

Um den Unterschied leichter sichtbar zu machen, wurde nun jeweils ein effektiver, wellenzahlabhängiger Absorptionskoeffizient errechnet als durch den eingelassenen CO-Druck und die jeweilige Gassäulenlänge bis zur Probe bzw. zwischen Eintritts- und Austrittsfenster dividierter negativer natürlicher Logarithmus  $-\ln(T_{IR})/(p_{CO} l_{gesamt})$  bzw.  $-\ln(T_{SFG})/(p_{CO} l_{Probe})$ . Diese Größen sind in den Abbildungen 6.42 und 6.43 als Funktion des Drucks dargestellt. Bei Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes für dieses Experiment müßten alle Kurven in beiden Abbildungen identisch sein, da in ihnen sowohl die lineare Druckabhängigkeit als auch die lineare Wegstreckenabhängigkeit durch die obige Division beseitigt wurde. Der effektive Absorptionskoeffizient des IR in Abbildung 6.42

<sup>28</sup>Die unphysikalische Transmission größer 100% im experimentell nicht interessierenden Frequenzbereich oberhalb 2200 cm<sup>-1</sup> in der 610 mbar-Kurve ist auf eine experimentelle Drift des OPG zurückzuführen, dessen Energie leicht zunahm.

<sup>29</sup>Es sollte klar sein, daß dieses Signal nichts mit der Absorption der außerhalb der CO-Banden liegenden Wellenlänge des SFG-Lichts zu tun hat.

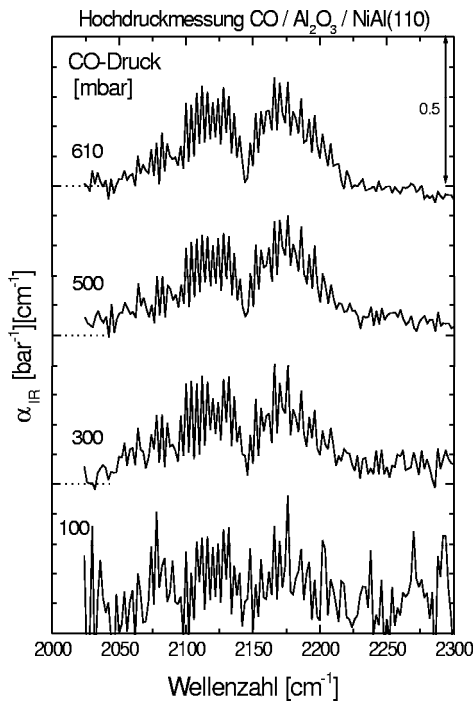


Abbildung 6.42: Effektiver Absorptionskoeffizient  $\alpha_{IR} = -\ln(T_{IR})/(p_{CO} l_{gesamt})$  für die durch die Hochdruckzelle transmittierte IR-Energie, die Reflexion von der Probe einschließlich, bestimmt aus den Kurven in Abbildung 6.40.

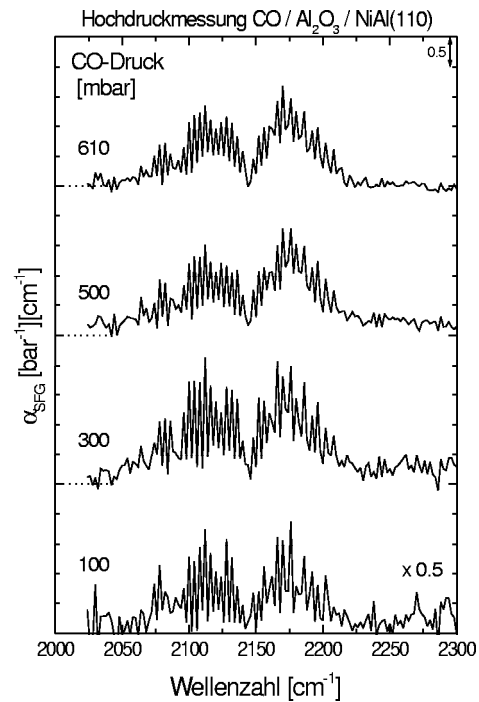


Abbildung 6.43: Effektiver Absorptionskoeffizient  $\alpha_{SFG} = -\ln(T_{SFG})/(p_{CO} l_{Probe})$  für die IR-Energie bis zur Probe, wie er mithilfe des SFG-Signals gemessen wurde, bestimmt aus den Kurven in Abbildung 6.41.

zeigt das erwartete Verhalten. Während die 100 mbar-Kurve aufgrund der nur schwachen, daher mit einem großen Meßfehler behafteten Absorption bei kleinem Druck ein starkes Rauschen zeigt, ist mit steigendem Druck allenfalls eine leichte Änderung der Kurven festzustellen, im wesentlichen findet sich aber ein mit dem Druck konstanter Absorptionskoeffizient, dem Beerschen Gesetz entsprechend. Die analoge Größe für die SFG-Messung in Abbildung 6.43 ist fast um einen Faktor 5 größer und nimmt zu größeren Drücken eher ab. Besonders auffällig ist die schon in den zugehörigen Transmissionskurven sichtbare, verhältnismäßig starke Absorption gerade bei kleinen Drücken, hier in der 100 mbar Kurve. Dies wurde in weiteren Messungen bestätigt und ist nicht auf Meßfehler zurückzuführen. Mögliche Erklärungen für die Beobachtungen werden im folgenden gegeben.

Da man es bei den einfallenden Feldern mit räumlich und zeitlich begrenzten Laserpulsen zu tun hat, ist die in das gemessene SFG-Signal eingehende Größe nicht die auf der Oberfläche auftreffende IR-Energie allein, sondern ihr Produkt mit dem Integral über den räumlichen und zeitlichen Pulsüberlapp der an der Oberfläche angreifenden IR- und vis-Felder/Intensitäten. Wird dieser Überlapp seinerseits druckabhängig, kann selbst bei einer korrekten Rückrechnung der IR-Energie auf der Probe diese allein keine perfekte Korrektur gewährleisten. Denkbare Gründe für eine Änderung des Pulsüberlapps sind:

- Durch die Absorption des IR-Lichtes kann ein Aufheizen des Gases erfolgen, das eine Dichteänderung und damit eine Brechungsindexänderung erzeugt, die dem Strahlprofil des Laserpulses folgt, mit dem Effekt der Ausbildung einer sog. thermischen Linse. Diese kann die Fokussierung des Laserstrahls und somit die Intensitätsverteilung auf der Oberfläche beeinflussen und das SFG-Signal verändern [181, 182]. Bei einer quantitativen Betrachtung dieses Effekts müßten auch Wärmediffusion und gegebenenfalls Gasdurchmischung bzw. Konvektion berücksichtigt werden.
- Die *Absorption* in der CO-Gasphase kann das Spektrum und damit die Pulsform des IR-Pulses modifizieren. Konkrete Auswirkungen könnten sich unter Umständen durch entsprechende Simulationen demonstrieren lassen.
- Möglicherweise verändert auch die *Dispersion*, d.h. der Realteil des Brechungsindex der Gasphase, durch eine Änderung der Phasen- bzw. Gruppengeschwindigkeit Form und Überlapp des IR-Pulses mit dem sichtbaren Puls, ein Effekt, der abseits der Resonanzlinien in unserem Fall sicherlich vernachlässigbar ist. Während Pulsformänderungen durch die Dispersion optischer Komponenten für Experimente mit Femtosekundenpulsen ein Problem sind und kompensiert werden müssen, finden sich in der Literatur spärliche Angaben für die Laserpulspropagation in der Nähe einer Resonanz der Gasphase. Galkin et al. [183, 184] behandeln die Beeinflussung von Phasen- und Gruppengeschwindigkeit der Helium-Neon-Laserlinie bei 632.8 nm durch Sauerstoffabsorptionslinien, die Bedeutung für die Entfernungsmessung in der Atmosphäre hat. Während die dortige Änderung der Gruppengeschwindigkeit um  $10^{-6}$  auf der Resonanz bei Laufstrecken im mm-Bereich vernachlässigbar ist, ist der Effekt bei den scharfen CO-Absorptionslinien womöglich ausgeprägter. Hier müßte man aus den entsprechenden Absorptionskoeffizienten den Brechungsindex und seine Variation über dem Spektrum des IR-Pulses errechnen.<sup>30</sup>

Da die Herleitung des Lambert-Beer-Gesetzes monochromatische Strahlung voraussetzt, könnten die Abweichungen außerdem durch die begrenzte Auflösung des SFG-Experiments verursacht sein, die in unserem Fall durch die Bandbreite der IR-Strahlung gegeben ist. Wie gut diese durch monochromatische Strahlung beschrieben wird, hängt von der Breite der aufzulösenden Details des Spektrums ab. Da in der Gasphasenkorrektur gleichsam eine Messung des Gasphasenspektrums erfolgt, ist hier das Verhältnis der OPG-Auflösung zur Breite der Absorptionslinien entscheidend.<sup>31</sup> In der IR-Absorptionsspektroskopie von Gasen ist die beschränkte Gültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes für den Fall, daß die Auflösung (dort v.a. durch die Spaltbreite des Spektrometers bestimmt) größer als die Linienbreiten ist, lange bekannt, Quellen finden sich

<sup>30</sup>Ein Indiz dafür, daß solche Effekte eine Rolle spielen könnten, liefert die Beobachtung, daß sich die für ein maximales SFG-Signal notwendige Einstellung des Delays mit dem Druck änderte.

<sup>31</sup>Eine gute Einführung in die Theorie der Linienbreiten in der Gasphase findet sich in [99]. Die Breite der CO-Absorptionslinien ist in unserem Fall zum Großteil von der Druckverbreiterung bestimmt – abhängig vom Rotationsübergang ca.  $0.1\text{--}0.2\text{ cm}^{-1}/\text{atm}$  [185] – allerdings ist diese kleiner als die dann linienbreitenbestimmende IR-Frequenzunschärfe von ca.  $0.6\text{ cm}^{-1}$  für einen Gaußpuls von 25 ps.



in [186, 187, 188, 189]. Letztlich ist auch nicht auszuschließen, daß die IR-Pulse in der Gasphase nichtlineare Prozesse hervorrufen, bspw. eine Sättigung.

Insgesamt macht die Auflistung von Gründen für Abweichungen der Gasphasenabsorption vom Lambert-Beer-Gesetz deutlich, daß für eine Klärung eine genauere Untersuchung nötig wäre. Wie schon in Abschnitt 3.4.3 beschrieben, könnte eine experimentelle Verbesserung in der Messung des SFG-Signals von einem Referenzkristall an der Position des Modellkatalysators bestehen. Hierfür müßten jedoch beide für jedes Experiment vertauscht werden, mit dem damit verbundenen Aufwand. Eine Alternative bestünde in einer zweiten mit der Hochdruckzelle verbundenen Gaszelle, die den Referenzkristall enthält, so daß beide Signale simultan gemessen würden.

Bei der Gasphasenkorrektur der schon in Kapitel 5 behandelten Pd(111)-Spektren war das Verfahren unter Annahme der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gl. 3.1, S. 58) korrigiert und die dort für hohe Drücke gefundene Dämpfung des on-top-Peaks einer nicht perfekten Kompensation angelastet worden. Für die Korrektur der hier präsentierten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)-Spektren wurde aus den Messungen am Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film ein empirischer Zusammenhang zwischen dem effektiven Absorptionskoeffizienten für die IR- und dem für die SFG-Messung ermittelt. Hierfür wurde der effektive SFG-Absorptionskoeffizient für jeden einzelnen Druck anhand der gezeigten Meßkurven als Vielfaches des IR-Absorptionskoeffizienten angenommen und der erhaltene Zahlenwert für die Korrektur aller an dem System CO/Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) gemessenen Hochdruck-SFG-Spektren dieses Drucks herangezogen, weitere Werte gegebenenfalls durch Interpolation ermittelt. Würde das Verfahren perfekt funktionieren, sollte die Korrektur der an den gezeigten, auf dem dünnen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film gemessenen SFG-Spektren als korrigierte Kurve eine Gerade ergeben.

Das Ergebnis für die bisher behandelte Meßserie findet sich in Abbildung 6.44. Obwohl die empirischen Korrekturfaktoren aus der Serie selbst bestimmt wurden, zeigen sich in den korrigierten SFG-Spektren dennoch Abweichungen von einer Geraden. Tatsächlich erkennt man für alle Spektren noch Ansätze der Einhüllenden der CO-Absorptionskurve und teilweise ein von der Rotations-Vibrations-Feinstruktur herrührendes Rauschen. Dies resultiert daraus, daß der effektive Absorptionskoeffizient über die Breite der Absorptionsbande moduliert ist und Minima und Maxima der Feinstruktur offenbar zu leicht unterschiedlichen Abweichungen des effektiven Absorptionskoeffizienten führen. Die auffällige Einbuchtung bei ca. 2180 cm<sup>-1</sup> – in der Nähe der Streckschwingung des auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film adsorbierten CO [162]<sup>32</sup> – stammt vermutlich nicht von dieser Spezies, sondern ist Folge der nicht vollständigen Gasphasenkompensation. Da hier ein Maximum der CO-Absorptionskurve liegt, so daß eine sehr große Korrektur vonnöten ist, ist ein experimenteller Artefakt an dieser Stelle wahrscheinlich. Auch in den im folgenden gezeigten Hochdruckspektren an Pd-Nanopartikeln erkennt man manchmal einen „Dip“ an dieser Stelle.

Anhand der vorgestellten Messungen ist zu erkennen, daß nach der Gasphasenkorrek-

---

<sup>32</sup>Gelin et al. [168] konnten bei 80 K und Drücken oberhalb 1 mbar in ihren IR-Transmissionsmessungen an Pd/SiO<sub>2</sub> ein deutliches Signal von auf dem Träger physisorbiertem CO messen.

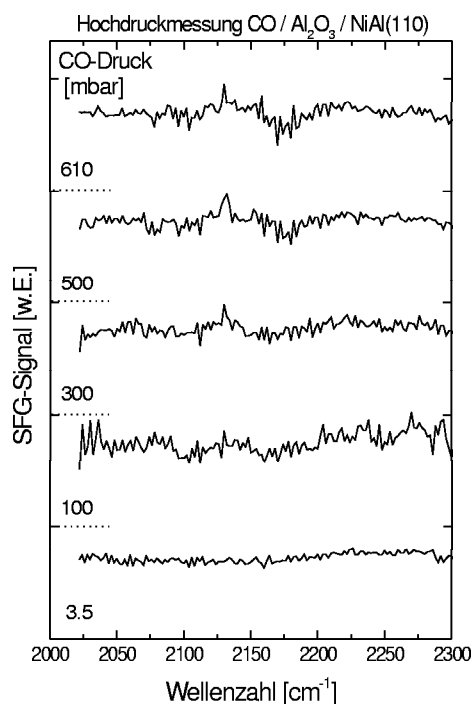


Abbildung 6.44: Mittels der reflektierten IR-Energie korrigierte SFG-Spektren vom Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Film. Die Auswirkungen der Gasphase konnten (verglichen mit Abb. 6.41) deutlich reduziert werden, eine Kompensation mit Restabweichungen von weniger als  $\pm 30\%$  ist jedoch nicht zu gewährleisten.

tur immer noch Abweichungen auftreten, die nicht weniger als  $\pm 30\%$  des gemessenen Signals betragen und daß zusätzlich mit einem nicht kompensierten Rest der Rotations–Vibrations–Feinstruktur gerechnet werden muß. In dieser Hinsicht ist es also gegeben, im Bereich der Gasphasenabsorption liegende und daher im wesentlichen mit on–top–CO im Zusammenhang stehende Signale besonders vorsichtig zu interpretieren, um die Fehlinterpretation eines Artefakts als vermeintliche Hochdruckspezies zu vermeiden. Die später gezeigten Hochdruckspektren wurden mit dem empirischen Parametersatz korrigiert und sichtbar der Rotations–Vibrations–Feinstruktur zuzuordnende Modulationen nicht geglättet, sondern im Spektrum belassen, um die experimentelle Unsicherheit im betreffenden Spektralbereich anzuzeigen.

### 6.8.3 Hochdruckmessungen an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110)

Zu Beginn des Kapitels waren die mit dem Ti:Sa–Lasersystem gemessenen SFG–Hochdruckspektren von Kohlenmonoxid auf Pd–Nanopartikeln behandelt worden. Abschließend wurde erwähnt, daß eine Motivation des Aufbaus des Experiments am Nd:YAG–Lasersystem darin bestand, Informationen über die hollow–Spezies unterhalb 1900 cm<sup>-1</sup> zu gewinnen, aber möglicherweise auch das Verhalten der anderen Spezies mit einer besseren Auflösung verfolgen zu können. Die in den vorigen Abschnitten gezeigten, bei niedrigen Drücken gemessenen SFG–Spektren des auf Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) adsorbierten CO machten deutlich, daß dieses Ziel realisierbar ist. In der Tat werden die

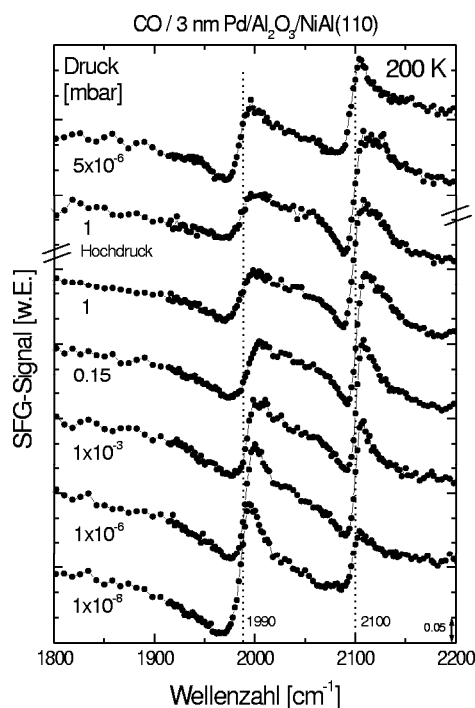


Abbildung 6.45: 200 K–Druckserie auf bei 90 K präparierten, 3 nm großen Pd–Partikeln. Es ist der Niederdruckbereich dargestellt, die Abbildung rechts zeigt die Hochdruckspektren, die zwischen den 1 mbar–Spektren aufgenommen wurden.

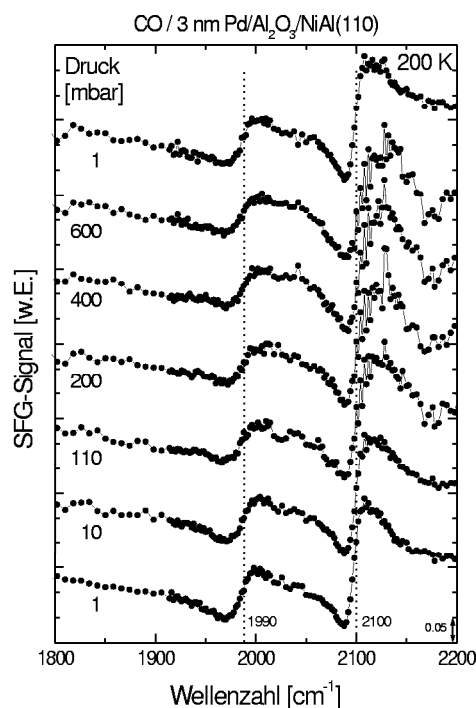


Abbildung 6.46: Zur Abbildung links gehörende Hochdruckspektren. Die 1 mbar–Spektren sind dieselben wie dort.

im folgenden präsentierten Spektren weitere Erkenntnisse über das Hochdruckverhalten dieses Modellkatalysatorsystems liefern.

### Unstabilisierte 3–4 nm–Pd–Deponate im Vergleich

In den Abbildungen 6.45/6.46 ist eine Hochdruckserie der CO–Adsorption auf bei 90 K präparierten, ca. 3 nm großen Pd–Partikeln gezeigt. Die Meßtemperatur betrug 200 K. Links sind die kleineren Drücke abgebildet, die beiden die linke und rechte y–Achse schneidenden Doppelstriche zwischen zwei der Spektren – hier jeweils bei 1 mbar aufgenommen – zeigen an, daß zwischen ihnen die in der rechten Abbildung abgedruckten Spektren bei hohen Drücken gemessen wurden, sie sind dort nochmals gezeigt. Diese Anordnung erleichtert es, die Reversibilität der Niederdruckspektren nach dem Abpumpen der Gasphase zu beurteilen und wird auch im folgenden verwendet.

Die unterste Meßkurve wurde in einem CO–Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar aufgenommen und findet ihre Entsprechung beispielsweise in der mit 10 L Sättigungsbelegung aufgenommenen 220 K–Meßkurve in Abbildung 6.20 auf Seite 116. Es ist ein relativ großes bridge–Signal zu sehen und ein kleineres on–top–Signal. Bei Erhöhung des Hintergrunddrucks auf  $1 \times 10^{-6}$  mbar und  $1 \times 10^{-3}$  mbar ergibt sich eine Reduktion des bridge–Signals und eine begleitende Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, während das on–top–Signal

stark anwächst und ebenfalls leicht nach rechts schiebt. Das 0.15 mbar-Spektrum zeigt eine weitere Reduktion des bridge-Signals. Die weiteren Änderungen bis zum Druck von 600 mbar bestehen in einer fortgesetzten Verkleinerung des bridge-Signals, das on-top-Signal, welches ab 110 mbar von der Gasphasenabsorption bzw. ihrer nicht perfekten Kompensation beeinträchtigt wird, scheint im wesentlichen konstant zu bleiben. Der Dip bei 2180 cm<sup>-1</sup> läßt sich nicht zweifelsfrei auf dem Oxidfilm adsorbiertem CO zuordnen, sondern ist wahrscheinlich durch die Gasphasenabsorption verursacht. Es soll aber daran erinnert werden, daß die Gasphasenabsorption bei 2000 cm<sup>-1</sup> nur noch sehr schwach ist und das bridge-Signal nicht beeinflusst. Vergleicht man das nach dem Abpumpen der Gasphase auf 1 mbar gemessene Spektrum mit dem vor der 600 mbar-Exposition, findet man eine hervorragende Reversibilität, die hier auch beim Abpumpen in den 10<sup>-6</sup> mbar-Bereich gegeben ist, wo man ein den anfänglichen 1 × 10<sup>-6</sup> mbar- und 1 × 10<sup>-3</sup> mbar-Spektren ähnliches Spektrum erwartet. Die Ausbildung des etwas höheren bridge-Signals scheint einzusetzen, jedoch noch nicht vollzogen zu sein. Nach dem in Abschnitt 6.7.1 gesagten läßt sich die Serie so verstehen, daß sich im Druckbereich bis ca. 0.15 mbar die niederfrequente Komponente der bridge-Resonanz simultan mit der Ausbildung des on-top-Signals stark reduziert, während die höherfrequente bei ca. 1990 cm<sup>-1</sup> zurückbleibt. Bei noch höheren Drücken wird die Bedeckung zwar noch leicht vergrößert, führt aber nicht mehr zu einer massiven Änderung im Spektrum.

Die in den Abbildungen 6.47/6.48 abgedruckte Hochdruckserie wurde an 3.5 nm großen, bei 90 K präparierten Pd-Nanopartikeln bei einer Temperatur von 300 K gemessen. Sie waren etwas größer als die Partikel aus Abbildung 6.45, sollten in ihren Spektren jedoch keine großen Unterschiede zeigen. Wie schon in den Heizserien und vorher in den mit dem Ti:Sa-Lasersystem aufgenommenen Spektren ist das Signal von terminal gebundenem CO bei einer Meßtemperatur von 300 K auch auf 90 K-Deponaten stark reduziert, da fragliche Spezies unterhalb dieser Temperatur desorbiert und die Partikel schon besser geordnet sind. Dementsprechend zeigt das 2 × 10<sup>-7</sup> mbar-Spektrum ein sehr kleines on-top- und ein großes bridge-Signal, jedoch mit einem etwas kleineren positiven Ausschlag als in den untersten beiden Meßkurven in Abbildung 6.45 – hier durch die temperaturbedingt kleinere Bedeckung und größere Linienbreite verursacht. Bis zu einem Druck von 2 mbar beobachtet man wieder die Blauverschiebung und Reduktion des bridge-Signals. Oberhalb dieses Drucks beginnt der on-top-Peak stetig zu wachsen und sich wiederum zu größeren Wellenzahlen zu verschieben, während das bridge-Signal leicht abnimmt und sich verbreitert, dem Übergang vom negativen zum positiven Ausschlag der Dispersionskurve nach geurteilt (s. Anhang C). Das nach dem Abpumpen auf 2 mbar aufgenommene Spektrum stimmt wiederum mit dem vor der 1000 mbar-Exposition gemessenen bis auf eine leichte Blauverschiebung der bridge-Resonanz sehr gut überein, wenn man die etwa 30-prozentige, das gesamte Spektrum betreffende Signalzunahme experimentellen Ursachen zurechnet. Man findet jedoch deutliche Unterschiede, wenn man das nach der Hochdruckexposition aufgenommene 2 × 10<sup>-6</sup> mbar-Spektrum dem vorher gemessenen gleichen Drucks gegenüberstellt. Offensichtlich tritt beim Abpumpen in den 10<sup>-6</sup> mbar-Bereich eine irreversible Änderung ein. Mögliche Erklärungen werden weiter

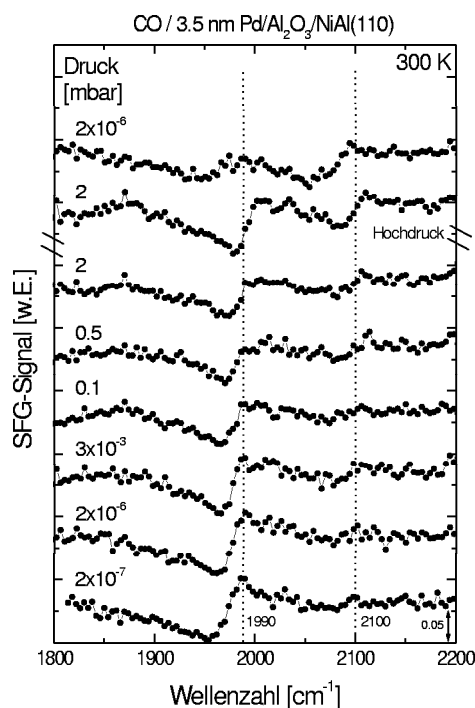


Abbildung 6.47: 300 K–Druckserie auf bei 90 K präparierten, 3,5 nm großen, unstabilisierten Pd-Partikeln. Es ist der Niederdruckbereich dargestellt, die Abbildung rechts zeigt die Hochdruckspektren, die zwischen den 2 mbar-Spektren aufgenommen wurden.

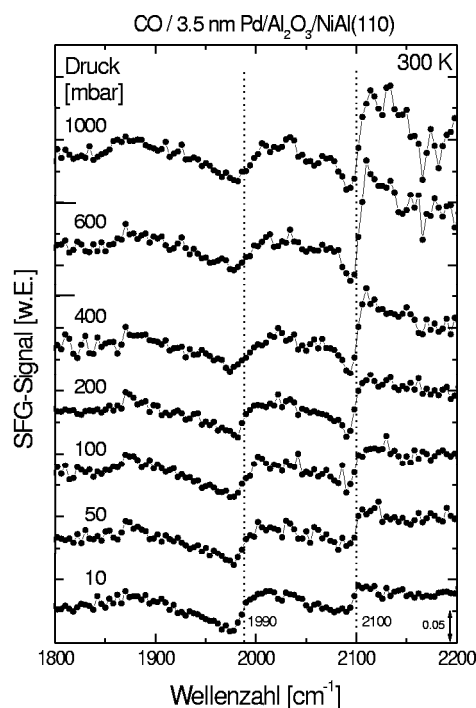


Abbildung 6.48: Zur Abbildung links gehörende Hochdruckspektren.

unten gegeben.

Insgesamt findet man für die hier präsentierten Messungen an unstabilisierten 90 K–Deponaten eine qualitative Übereinstimmung mit den Messungen am Ti:Sa-Lasersystem, v.a. was die Entwicklung des on-top-Signals angeht, jedoch mit einer besseren Auflösung von Details, insbesondere was das bridge-Signal betrifft. Die hollow-Spezies konnte nicht beobachtet werden, was zu erwarten war. Der Grund ist für die qualitativ sehr guten 200 K–Spektren die schlechtere Ordnung der 90 K–Deponate – in den Hochvakuummessungen konnte ein schwaches hollow-Signal nur nach dem Heizen auf 300 K beobachtet werden (s. Abb. 6.26, S. 122) –, während bei 300 K die hollow-Besetzung auch unter hohen Drücken nicht groß genug ist – siehe die Messungen an Pd(111).

Eine interessante Frage ist, wie sich die beiden bisher gezeigten Hochdruckserien von solchen an Nanopartikeln vergleichbarer mittlerer Größe, die jedoch bei 300 K gewachsen wurden, unterscheiden. Es wurde bei 300 K 2 Å Palladium aufgedampft, die entstandenen Partikel hatten einen mittleren Durchmesser von ca. 4 nm. In den Abbildungen 6.49/6.50 ist eine Hochdruckserie dargestellt, die an einer solchen Präparation bei 200 K gemessen wurde. Das zu Beginn aufgenommene  $2 \times 10^{-7}$  mbar-Spektrum zeigt eine große bridge- und eine kleinere on-top-Resonanz. Mit Erhöhung des Drucks beobachtet man das schon bei den 90 K–Deponaten gefundene Verhalten: Das bridge-Signal nimmt in seiner Intensität ab und verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen, während das on-top-

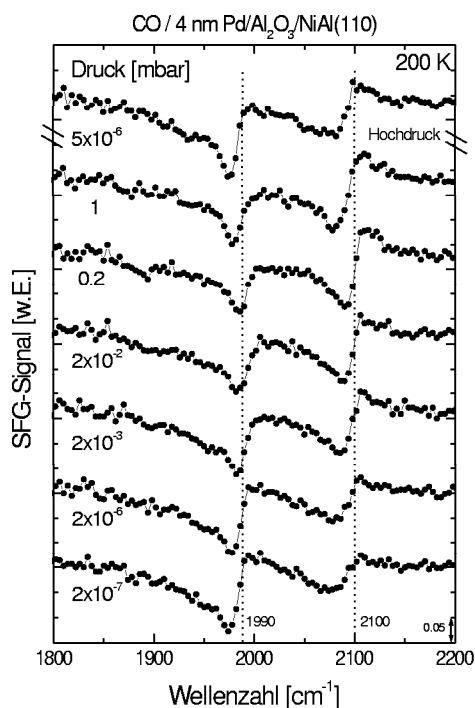


Abbildung 6.49: 200 K–Druckserie auf bei 300 K präparierten, 4 nm großen, unstabilisierten Pd–Partikeln. Es ist der Niederdruckbereich dargestellt, die Abbildung rechts zeigt die Hochdruckspektren, die zwischen dem 1 mbar– und dem  $5 \times 10^{-6}$  mbar–Spektrum aufgenommen wurden.

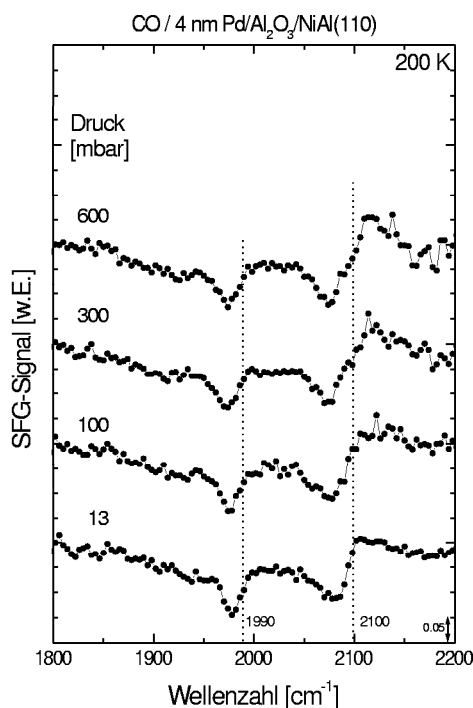


Abbildung 6.50: Zur Abbildung links gehörende Hochdruckspektren.

Signal an Stärke gewinnt. Verglichen mit den 90 K–Deponaten ist das Verhältnis des on-top– zum bridge–Signal – wenn man die Differenz zwischen negativem und positivem Ausschlag etwa der 100 mbar–Dispersionskurven als Maß nimmt – kleiner als für die 200 K–Hochdruckserie der 90 K–Deponate in Abbildung 6.46, was sich mit deren schlechteren Ordnung erklären läßt. Nach Abpumpen in den  $10^{-6}$  mbar–Bereich verbleibt eine sehr große Ähnlichkeit mit der vorher aufgenommenen 1 mbar–Kurve. Verglichen mit dem  $2 \times 10^{-6}$  mbar–Spektrum ist eine größere on-top–Resonanz festzustellen, und das bridge–Signal ist etwas schärfer, so daß die Bedeckung etwas höher zu sein scheint, die niederfrequente bridge–Spezies ist daher noch relativ klein.

Eine an einer identischen Präparation, jedoch jetzt bei 300 K gemessene Hochdruckserie ist in den Abbildungen 6.51/6.52 dargestellt. Das bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar gemessene Spektrum mit einem unterhalb von  $1990 \text{ cm}^{-1}$  liegenden breiten bridge– und einem kleinen on-top–Signal bei ca.  $2070 \text{ cm}^{-1}$  verwandelt sich bei einem Druck von 2.5 mbar in ein Spektrum mit bridge– und on-top–Signalen vergleichbarer Stärke, beide etwa bei den für die ähnlich großen 90 K–Deponate aus Abbildung 6.47 gemessenen Frequenzen. Weitere Erhöhung des Drucks führt zu einer Verkleinerung des bridge– und einer Vergrößerung des on-top–Signals, das on-top/bridge–Verhältnis ist bei 100 mbar dem der 90 K–Deponate vergleichbar, bei höheren Drücken ist es kleiner, da in der hier behandelten Serie die on–

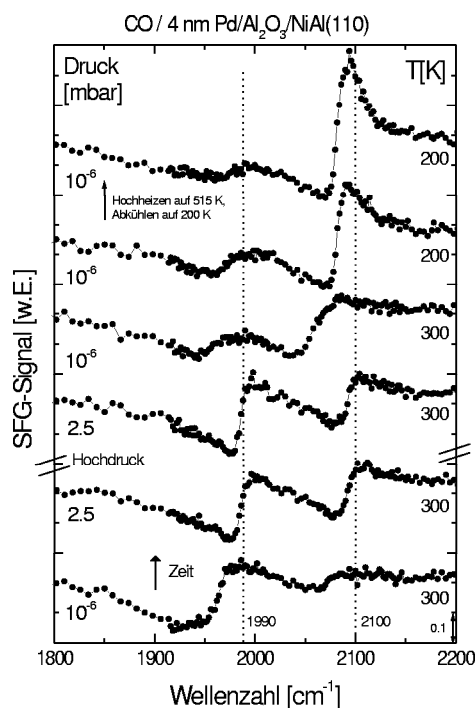


Abbildung 6.51: 300 K–Druckserie auf bei 300 K präparierten, 4 nm großen Pd–Partikeln. Es ist der Niederdruckbereich dargestellt, die Abbildung rechts zeigt die Hochdruckspektren, die zwischen den 2.5 mbar–Spektren aufgenommen wurden.

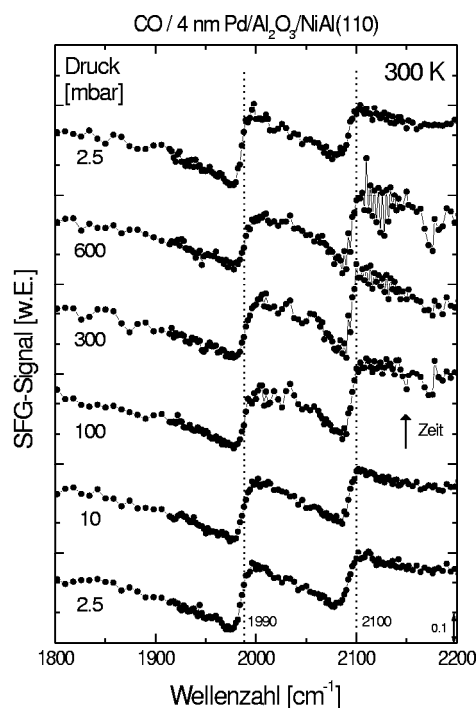


Abbildung 6.52: Zur Abbildung links gehörende Hochdruckspektren. Die 2.5 mbar Spektren sind dieselben wie dort.

top–Resonanz nicht so stark zunimmt. Nach dem Abpumpen auf 2.5 mbar findet man die gewohnte Reversibilität, die vorherige 2.5 mbar–Kurve wird sehr gut reproduziert, beim weiteren Evakuieren auf  $1 \times 10^{-6}$  mbar ergibt sich erneut, wie schon in Abbildung 6.47 beobachtet, eine Diskrepanz zu dem vorher gemessenen Spektrum gleichen Drucks. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen, wurde im Hintergrunddruck auf 200 K abgekühlt, wonach sich ein für diese Temperatur ungewöhnlich großes on–top–Signal ausbildete, während das bridge–Signal sehr klein blieb. Dieses Spektrum weist eine starke Ähnlichkeit mit den schon aus den Abbildungen 6.32 (S. 126) und 6.33 (S. 127) bekannten, ebenfalls bei 200 K bzw. 190 K aufgenommenen Spektren auf, die nach dem Heizen der Probe auf ca. 515 K und folgender Nachdosierung einer Sättigungsbelegung CO gemessen wurden. Daraufhin wurde auch diese Probe ohne CO–Hintergrunddruck auf 515 K geheizt, dann auf 200 K abgekühlt und erneut CO eingelassen, mit dem Ergebnis einer weiteren Vergrößerung des on–top– und einer weiteren Verkleinerung des bridge–Signals. Wiederum wurde also im Anschluß an eine 300 K–Hochdruckserie eine irreversible Änderung der SFG–Spektren des Modellkatalysators nach dem Abpumpen festgestellt. Insgesamt ergibt sich für den Vergleich der etwa gleich großen 90 K– und 300 K–Deponate, wenn man z.B. die bei etwa 100 mbar aufgenommenen Spektren heranzieht, daß die ungeordneten Partikel nur bei 200 K ein stärker ausgebildetes on–top–Signal zeigen (Abb. 6.46

und Abb. 6.50), bei 300 K sind die Unterschiede klein (Abb. 6.48 und Abb. 6.52). Dies liegt vermutlich wiederum am Ausheilen der 90 K–Deponate, die eine den 300 K–Deponaten ähnelnere Struktur annehmen. Auch bei diesen Hochdruckmessungen an unstabilisierten 300 K–Deponaten ließ sich kein hollow–Signal finden. Erneut zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den am Ti:Sa–Lasersystem durchgeführten Messungen bei verbesserter Auflösung.

### Unstabilisierte und stabilisierte 6 nm–Deponate im Vergleich

Gerade für Messungen unter Hochdruck oder während Reaktionen ist es wichtig, unter diesen Bedingungen stabile Modellkatalysatoren zu verwenden. In Abschnitt 6.7 wurde gezeigt, daß mit dem dort beschriebenen Oxidations/Reduktionsverfahren behandelte Pd–Deponate den SFG–Spektren nach geurteilt eine große thermische Stabilität besitzen. Von den so stabilisierten Nanopartikeln konnten qualitativ sehr gute Spektren aufgenommen werden, die wichtige Details wie die Entwicklung des hollow–Signals bei Temperaturen unterhalb 150 K in einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar zeigten. Aus diesen Gründen ist es wichtig, Hochdruckmessungen an stabilisierten Nanopartikeln durchzuführen.

Zum Vergleich soll zunächst eine weitere 200 K–Hochdruckserie der CO–Adsorption auf unstabilisierten Nanopartikeln behandelt werden, die die gleiche Größe wie die später untersuchten stabilisierten hatten. Hierfür wurden durch Aufdampfen von 6 Å Palladium bei einer Probertemperatur von 300 K Teilchen einer mittleren Größe von 6 nm präpariert. Die an diesen Partikeln gemessenen Spektren finden sich in Abbildung 6.53. Das zu Beginn in einem CO–Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar aufgenommene Spektrum gleicht dem bei  $2 \times 10^{-6}$  mbar an ebenfalls bei 300 K deponierten 4 nm–Partikeln gemessenen aus Abbildung 6.49. Bei beiden liegen wohlfacettierte Partikel vor. Auch die Entwicklung der Spektren bei Steigerung des Hintergrunddrucks ist vergleichbar. Der bekannten Reduktion des bridge– bei gleichzeitigem Anwachsen des on–top–Signals unter bei beiden sichtbarer leichter Blauverschiebung bis 0.1 mbar folgt im Schritt zu 0.7 mbar eine Verkleinerung/Verbreiterung des on–top–Signals, während sich das bridge–Signal ein wenig zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Unter weiterer Steigerung des Drucks ändert sich das bridge–Signal nur wenig, während das on–top–Signal bis 600 mbar leicht zunimmt. Nach dem Abpumpen auf 1 mbar ergibt sich ein Spektrum, das mit dem vorher gemessenen 0.7 mbar–Spektrum gut übereinstimmt. Beim weiteren Evakuieren auf  $5 \times 10^{-6}$  mbar scheint das on–top–Signal gegenüber dem am Anfang der Serie bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar aufgenommenen Spektrum gleich zu bleiben, das bridge–Signal sich jedoch nicht voll zurückzubilden.

Den direkten Vergleich mit einer bei 200 K aufgenommenen Hochdruckserie an einem System stabiler Partikel ansonsten identischer Präparation ermöglichen die Abbildungen 6.55/6.56. Die Teilchen wurden nach der Präparation der in Abschnitt 6.7 beschriebenen Stabilisierungsprozedur unterzogen. Die ersten drei Spektren waren im Hinblick auf die Entwicklung des bridge–Signals schon in Abschnitt 6.7.1 behandelt worden, so daß hier nur eine kurze Beschreibung erfolgt, für eine vergrößerte Ansicht sei auf Abbildung



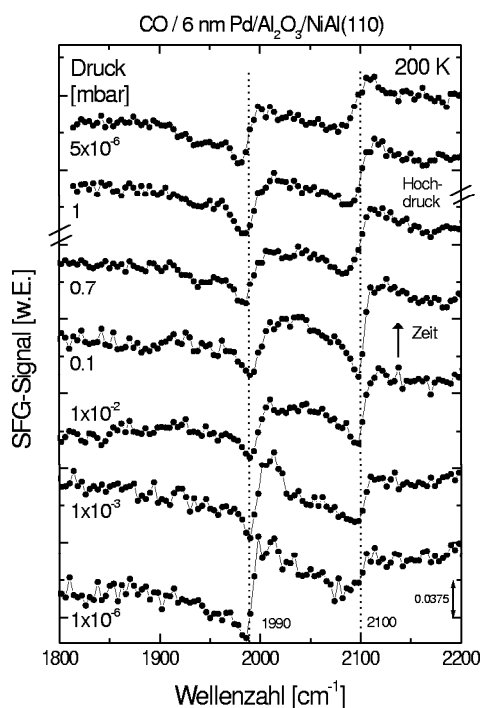


Abbildung 6.53: 200 K-Druckserie auf bei 300 K präparierten, 6 nm großen, unstabilisierten Pd-Partikeln. Es ist der Niederdruckbereich dargestellt, die Abbildung rechts zeigt die Hochdruckspektren, die zwischen dem 0.7 mbar- und dem 1 mbar-Spektrum aufgenommen wurden.

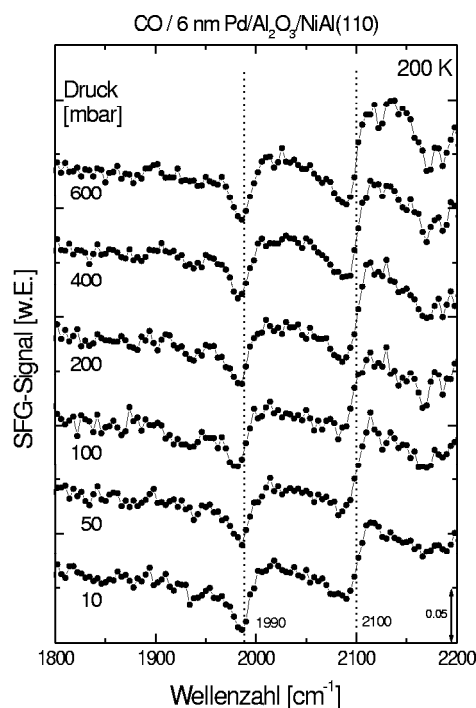


Abbildung 6.54: Zur Abbildung links gehörende Hochdruckspektren.

6.37 (S. 132) verwiesen. Die  $1 \times 10^{-6}$  mbar-Meßkurve stimmt, abgesehen von einem kleineren Rauschen, mit dem entsprechenden Spektrum der unstabilisierten Nanopartikel in Abbildung 6.53 überein, man erkennt ein schwaches on-top-Signal bei ca.  $2100 \text{ cm}^{-1}$  und ein starkes bridge-Signal etwas unterhalb von  $1990 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>33</sup> Die von der niederfrequenten Komponente bei ca.  $1950 \text{ cm}^{-1}$  verursachte Schulter der bridge-Resonanz ist deutlicher auszumachen als im Spektrum der unstabilisierten Teilchen. Erhöht man den Druck auf  $1 \times 10^{-3}$  mbar und dann 0.15 mbar, geht sie zurück, so daß das bridge-Signal kleiner wird und sich ein wenig zu höheren Wellenzahlen verlagert, während Stärke und Frequenz des on-top-Signals zunehmen. Gleichzeitig bildet sich ein deutliches hollow-Signal bei  $1900 \text{ cm}^{-1}$  aus.

Erhöht man den CO-Druck weiter, findet man eine Zunahme und Verschmälerung des on-top-Signals bis 600 mbar, ansonsten nur kleine Änderungen. Das danach bei 1 mbar gemessene Spektrum reproduziert das beim gleichen Druck zuvor gemessene sehr gut. Evakuiert man auf  $1 \times 10^{-6}$  mbar, bildet sich die niederfrequente Schulter des bridge-Signals wieder aus, das hollow-Signal ist zumindest reduziert, das des terminal adsorbierten CO bleibt etwas intensiver als bei dem entsprechenden Spektrum vor der Hoch-

<sup>33</sup>Ein kleiner Unterschied zu Abbildung 6.53 ist die etwas niedrigere Frequenz des bridge-Signals. Diese liegt aber innerhalb der auch sonst beobachteten Variation dieser inhomogen verbreiterten Resonanz.

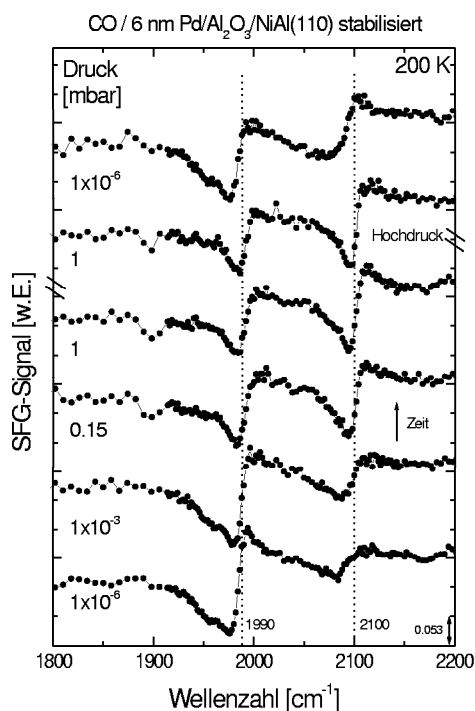


Abbildung 6.55: 200 K–Druckserie auf bei 300 K präparierten, 6 nm großen, stabilisierten Pd–Partikeln. Es ist der Niederdruckbereich dargestellt, die Abbildung rechts zeigt die Hochdruckspektren, die zwischen den 1 mbar–Spektren aufgenommen wurden.

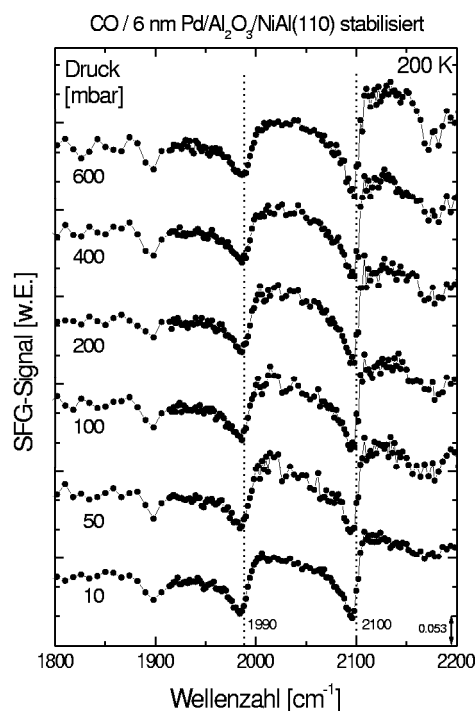


Abbildung 6.56: Zur Abbildung links gehörende Hochdruckspektren.

druckexposition. In der 190 K–Hochdruckserie an der Pd(111)–Oberfläche wurde ebenfalls beobachtet, daß Änderungen bei hohen Drücken nur die Intensität der on–top–Resonanz betreffen. Eine Zunahme der on–top–Intensität wurde dort bis 300 mbar beobachtet, die folgende Wiederabnahme einer nicht perfekten Gasphasenkorrektur zugeschrieben (siehe Abschnitt 5.4.2).

Wie schon in Abschnitt 6.7.1 erläutert, ist aufgrund des schlechteren Signal/Rauschverhältnisses der Spektren der unstabilisierten Partikel in den Abbildungen 6.53/6.54 das Verhalten der weniger intensiven Spezies nicht klar ersichtlich. Es ist jedoch davon auszugehen, daß dieses ähnlich ist wie für die stabilisierten Teilchen, da die starken on–top– und bridge–Spezies für stabilisierte und unstabilisierte Partikel in allen Spektren bei gleichen Bedingungen sehr ähnliche Signale zeigen.

Wiederum ist festzustellen, daß sich stabilisierte Nanopartikel genauso verhalten wie nicht stabilisierte gleicher Größe, soweit eine Beurteilung anhand der Hochdruckserien in den Abbildungen 6.53/6.54 bzw. 6.55/6.56 möglich ist. Wie schon in der Serie in Abbildung 6.36 gezeigt, besitzen sie bei hohen Temperaturen die gewünschte verbesserte Stabilität. Zum Vergleich der Stabilität nach einer Hochdruckexposition wurden die beiden behandelten Präparationen stabilisierter und nicht stabilisierter Pd–Nanopartikel im Anschluß an die Hochdruckserien auf ihr Verhalten bei hohen Temperaturen hin untersucht.

In den Abbildungen 6.57/6.58 findet sich eine Gegenüberstellung der in  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO

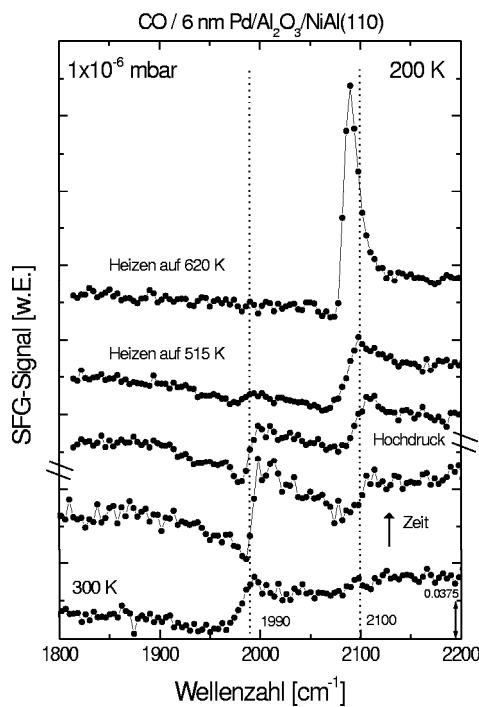


Abbildung 6.57: 10<sup>-6</sup> mbar-Spektren der un-stabilisierten Nanopartikel, die vor bzw. nach der Hochdruckserie in den Abbildungen 6.53 und 6.54 aufgenommen wurden.

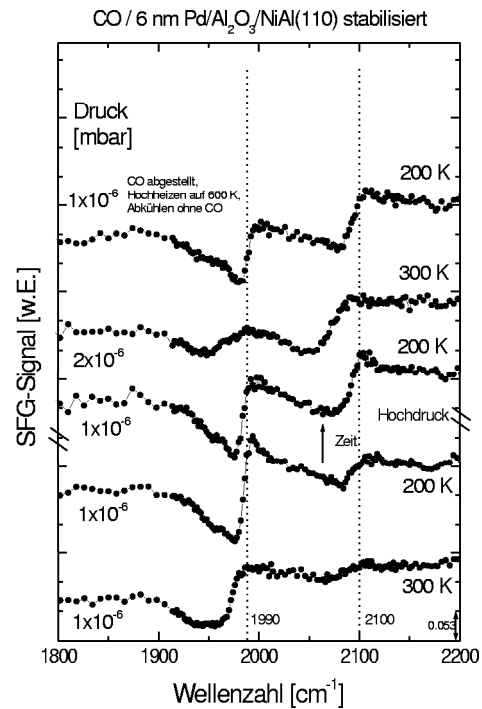


Abbildung 6.58: 10<sup>-6</sup> mbar-Spektren der stabilisierten Nanopartikel, die vor bzw. nach der Hochdruckserie in den Abbildungen 6.55 und 6.56 aufgenommen wurden.

gemessenen Spektren. Die jeweils unteren zwei Meßkurven in beiden Abbildungen waren bei 300 K und dann 200 K direkt nach dem Aufdampfen bzw. nach dem Aufdampfen und der Stabilisierung aufgenommen worden. Ihre gute Übereinstimmung bestätigt nochmals die vergleichbare Struktur der un-stabilisierten und der stabilisierten Nanopartikel. Diese ist nach der Hochdruckserie und anschließendem Evakuieren weiterhin gegeben, wie die jeweils dritten Meßkurven zeigen. Die stabilisierten Partikel wurden dann in einem Zwischenschritt auf 300 K geheizt und lieferten das vierte Spektrum der rechten Grafik. Nach dem Hochheizen auf 600 K und erneutem Abkühlen wurde das 200 K-Spektrum weitestgehend unverändert reproduziert, was ihre Stabilität erneut demonstriert. Die un-stabilisierten Partikel wurden nicht erst auf 300 K geheizt, aus anderen Messungen kann jedoch geschlossen werden, daß sie ein dem der stabilisierten ähnliches Spektrum ergeben hätten. Heizt man die un-stabilisierten Deponate auf 515 K und dann auf 620 K mit jeweils folgendem Abkühlen auf 200 K, ergibt sich die aus Abbildung 6.32 (S. 126) bekannte Vergrößerung des on-top-Peaks und die starke Reduktion der bridge-Resonanz. Eine bei 300 K aufgenommene Hochdruckserie an einer Präparation stabilisierter Nanopartikel der gleichen mittleren Größe 6 nm ist in den Abbildungen 6.59/6.60 abgedruckt. In  $1 \times 10^{-6}$  mbar CO ergibt sich das zu erwartende Spektrum mit einem großen, breiten bridge-Signal. Bei Erhöhung des Drucks schiebt das Signal zu höheren Wellenzahlen und nimmt etwas ab, besonders deutlich an der niederfrequenten Schulter, während sich das on-top-Signal ausbildet und ebenfalls zu größeren Frequenzen verschiebt. Das bridge-

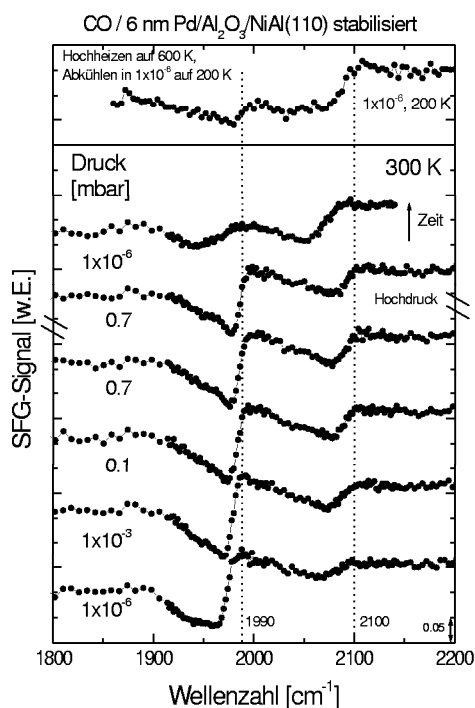


Abbildung 6.59: 300 K–Druckserie auf bei 300 K präparierten, 6 nm großen, stabilisierten Pd–Partikeln. Es ist der Niederdruckbereich dargestellt, die Abbildung rechts zeigt die Hochdruckspektren, die zwischen den beiden 0.7 mbar–Spektren aufgenommen wurden.

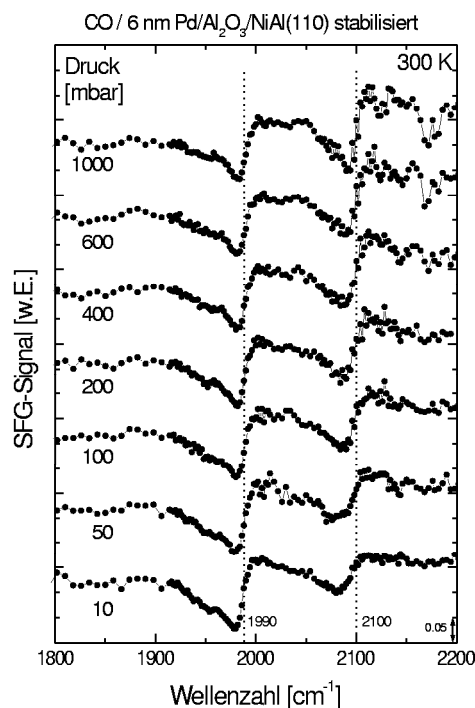


Abbildung 6.60: Zur Abbildung links gehörende Hochdruckspektren.

Signal hat seine endgültige Position bei etwa 10 mbar erreicht und scheint sich nur von seiner niederfrequenten Schulter her weiter zu verschärfen und etwas abzunehmen, während das on-top-Signal bis 1000 mbar weiter anwächst und dabei immer noch zu etwas höheren Wellenzahlen wandert. Dieses Verhalten ähnelt wiederum dem der nicht stabilisierten 4 nm-Partikel in der in Abbildung 6.52 abgedruckten 300 K-Hochdruckserie. Diese zeigen jedoch ein etwas größeres Signal von linear gebundenem CO. Bei 300 K ist auch auf den stabilisierten Partikeln beim höchsten CO-Druck kein hollow-Signal zu erkennen. Dies paßt zu den Pd(111)-Einkristalldaten in Abbildung 5.15 (S. 81), in denen bei derselben Temperatur die Ausbildung dieser Spezies ebenfalls nicht komplett vollzogen war. Nach dem Abpumpen auf einen Druck von 0.7 mbar erhält man eine Reproduktion des vor der Hochdruckserie aufgenommenen Spektrums gleichen Drucks. Beim Evakuieren auf  $1 \times 10^{-6}$  mbar mißt man erneut ein Spektrum, welches nicht mit dem vor der Hochdruckexposition übereinstimmt. Nach dem Heizen auf 600 K und erneutem Abkühlen auf 200 K scheint sich das Spektrum wieder eher in Richtung des üblichen zu entwickeln – die bridge-Resonanz ist wieder bei ca.  $1990 \text{ cm}^{-1}$  zu finden, wenn auch deutlich kleiner, jedoch verbleibt das für diese Bedingungen eher zu große on-top-Signal. Eine so gute „Reaktivierung“ des Spektrums wie für die 200 K-Hochdruckserie (s. Abb. 6.58) ist nicht festzustellen. Nachdem die eingeschränkte Reversibilität der  $10^{-6}$  mbar-Spektren nun häufiger beobachtet wurde, sollen im nächsten Abschnitt mögliche Ursachen diskutiert werden.

## 6.9 Reversibilität der Hochdruckspektren

Nach dem Abpumpen der Hochdruckgasphase in den  $10^{-6}$  mbar-Bereich wurde im Anschluß an eine 300 K-Hochdruckserie meist ein Spektrum ähnlich der entsprechenden Meßkurve in Abbildung 6.51 (S. 147), die hier nochmals diskutiert werden soll, mit breiten gegenüber den üblichen Spektren zu kleineren Wellenzahlen verschobenen bridge- und on-top-Signalen gemessen. In einer Anpassung der Kurve in Abbildung 6.51 findet man Frequenzen um ca.  $1950\text{ cm}^{-1}$  für das bridge-Signal und ca.  $2050\text{ cm}^{-1}$  für das on-top-Signal.<sup>34</sup> Erstaunlich ist hierbei v.a. die Größe der on-top-Resonanz, die bei einer Proben temperatur von 300 K allen Erfahrungen nach minimal sein sollte, wie in der vor der Hochdruckexposition gemessenen Kurve. Ungewöhnlich ist dann aber auch die für seine Größe niedrige Frequenz des on-top-Signals, die – falls es zu einer höheren Besetzung der terminalen Adsorptionsplätze käme, eher bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  liegen sollte, obwohl eine Verschiebung aufgrund der höheren Temperatur möglich ist.

Beim Abkühlen auf 200 K verlagern sich die Signale auf ca.  $1970\text{ cm}^{-1}$  und ca.  $2081\text{ cm}^{-1}$ . Das nachfolgende Heizen auf 515 K und Wiederabkühlen ergibt ein sehr ähnliches Spektrum – bis auf eine weitere Vergrößerung des on-top-Peaks, so daß in der Tat die Veränderungen *im Spektrum*, die durch die thermisch induzierten Modifikationen der nicht stabilisierten Nanopartikel beim Heizen auftreten (s. Abschnitt 6.6.3), mit denen vergleichbar sind, die im Anschluß an eine 300 K-Hochdruckserie erscheinen. Dies kann jedoch nicht als Beweis dafür herangezogen werden, daß die Modifikationen selber identisch sind. Beiden gemeinsam ist aber, daß eine für die verwendeten Proben temperaturen ungewöhnliche Bevorzugung der terminalen Adsorption der CO-Moleküle auftritt.

Eine Besonderheit der im Anschluß an die Hochdruckexposition aufgetretenen Änderungen ist, daß nach einer 200 K-Hochdruckserie das im  $10^{-6}$  mbar-Bereich aufgenommene Spektrum recht gut reproduzierbar war, während das für eine 300 K-Serie beobachtete Spektrum gleichen Drucks immer die beschriebene Modifikation zeigte.<sup>35</sup> Heizte man eine Probe nach der 200 K-Hochdruckserie jedoch in  $10^{-6}$  mbar CO auf 300 K, fand man ebenfalls das modifizierte Spektrum. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.61 dargestellt. Die unterste Meßkurve wurde nach der in Abbildung 6.50 gezeigten 200 K-Hochdruckserie bei 200 K gemessen und ist daher auch in Abbildung 6.49 auf Seite 146 als oberstes Spektrum zu finden. Nach dem Heizen auf 300 K stellt sich die unmittelbar nach dem Evakuieren im Anschluß an die 300 K-Hochdruckserien gefundene Änderung im Spektrum ein, erneutes Abkühlen auf 200 K führt zur Vergrößerung, Verschärfung und Blauverschiebung des on-top-Signals, analog dem Vorgang in Abbildung 6.51. Eine ähnliche Änderung wie beim Abkühlen erzielt man durch Einlassen eines  $1 \times 10^{-3}$  mbar CO-Hintergrunddrucks, mit einer nicht ganz so großen Blauverschiebung.

Der so modifizierte Modellkatalysator wurde erneut dem CO-Hochdruck ausgesetzt, diesmal bei 300 K. Diese Meßserie ist in den Abbildungen 6.62/6.63 gezeigt. Mit zunehmen-

<sup>34</sup>Fits an andere 300 K-Spektren liefern etwas höhere Frequenzen.

<sup>35</sup>Hierbei schien der höchste gemessene Druck keine Rolle zu spielen, obwohl die 200 K-Serien immer bis zum kleineren Enddruck von 600 mbar gemessen wurden. Die gerade diskutierte 300 K-Serie war ebenfalls nur bis 600 mbar gemessen worden.

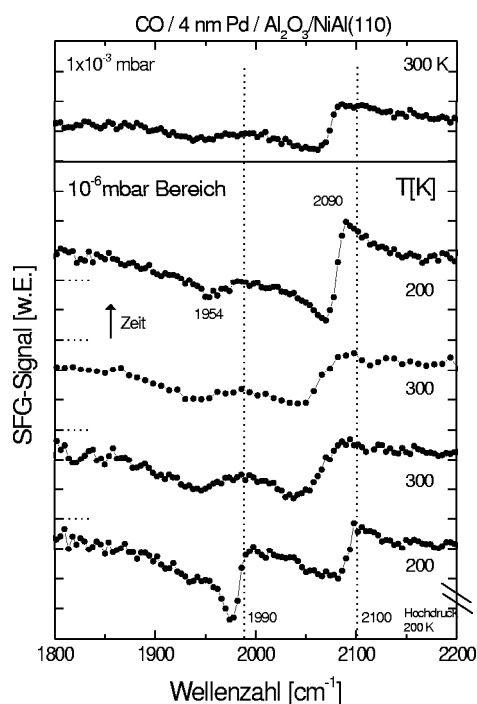


Abbildung 6.61: Nach der Hochdruckserie aus Abbildung 6.50 aufgenommene Spektren, die die irreversible Ausbildung eines „verbrauchten“ Zustandes zeigen. Nach dem Heizen auf 300 K wird das ursprüngliche 200 K-Spektrum nicht reproduziert.

dem Druck beobachtet man zuerst ein Anwachsen des on-top-Signals bei gleichzeitiger Reduktion des bridge-Signals. Ab ca. 100 mbar nimmt das on-top-Signal wieder ab und verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen, während gleichzeitig das bridge-Signal erscheint. Tatsächlich weist das bei 600 mbar gemessene Spektrum abermals eine große Ähnlichkeit mit dem der vorher nicht der Hochdruckserie und dem Abpumpen unterzogenen frischen Präparation auf. Nach dem Abpumpen auf etwa 0.1 mbar ergibt sich wiederum ein ähnliches Spektrum wie vorher bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar, mit einem deutlichen on-top-Peak, allerdings sind noch Reste des wiederentstandenen bridge-Signals bei ca.  $1990 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen.<sup>36</sup> Demnach scheint die zweite Hochdruckexposition den Modellkatalysator teilweise in den Zustand der „frischen“ Präparation zu versetzen, der sich dann beim Abpumpen in den „verbrauchten“ Zustand umwandelt.<sup>37</sup>

Während der Prozeß der Umwandlung, die offensichtlich immer dann auftritt, wenn sich die Probe nach der Hochdruckexposition im Niederdruckbereich von ca.  $10^{-6}$  mbar auf

<sup>36</sup>Bei dieser Serie wurde weder bei 1.5 mbar noch bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar nochmals gemessen, jedoch kann man unter Rückgriff auf weitere, vergleichbare, hier nicht aufgeführte Serien aussagen, daß das 1.5 mbar-Spektrum nach dem Abpumpen eher dem 950 mbar-Spektrum hätte ähneln sollen (bridge- und on-top-Signal), das  $1 \times 10^{-6}$  mbar-Spektrum der vorher bei  $1 \times 10^{-6}$  mbar gemessenen Kurve. Das hier gezeigte 0.1 mbar Spektrum würde eine Mittelstellung einnehmen, der hohe Peak der 1.5 mbar-Kurve mit dem verschwindenden bridge-Signal wäre nicht wiederhergestellt worden, so daß durch die erneute Hochdruckexposition eine „Reaktivierung“ eingetreten ist.

<sup>37</sup>Um die Beschreibung zu erleichtern, wird im folgenden weiter von „verbrauchten“ gesprochen, wenn es sich um eine Probe handelt, die bereits einmal einer Hochdruckgasphase ausgesetzt war.

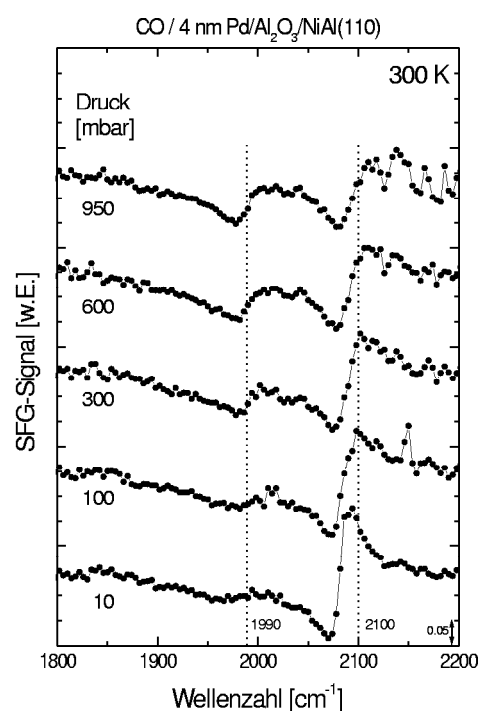
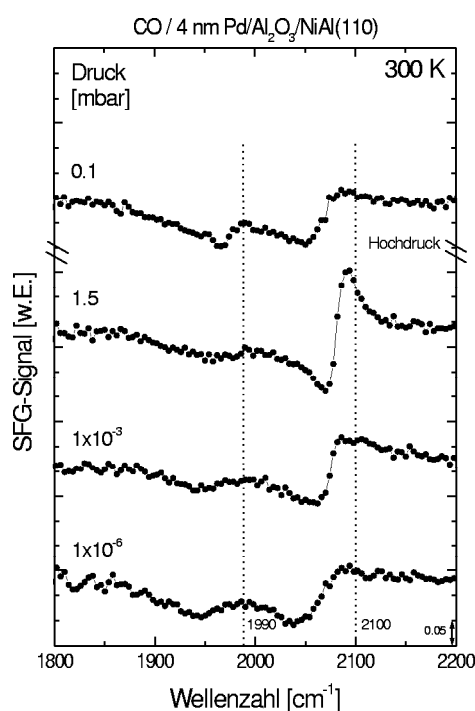


Abbildung 6.62: 300 K-Druckserie auf bei 300 K präparierten, 4 nm großen, unstabilierten Pd-Partikeln, die vorher schon einer 200 K-Hochdruckserie unterzogen worden waren. Es ist der Niederdruckbereich dargestellt, die Abbildung rechts zeigt die Hochdruckspektren, die zwischen dem 1.5 mbar- und dem  $1 \times 10^{-6}$  mbar-Spektrum aufgenommen wurden.

Abbildung 6.63: Zur Abbildung links gehörende Hochdruckspektren.

einer Temperatur von ca. 300 K befindet, schwer verständlich ist, lassen sich verschiedene Interpretationen für das Ergebnis, nämlich das charakteristische 300 K-Spektrum mit den breiten Signalen bei ca. 1950  $\text{cm}^{-1}$  für das bridge-Signal, ca. 2050  $\text{cm}^{-1}$  für das on-top-Signal angeben.

Eine mögliche Erklärung für das geänderte Spektrum nach einer Hochdruckexposition ist eine Aufrauung der Nanopartikeloberfläche durch das Einwirken der CO-Hochdruckgasphase [190]. So wurde von Somorjai et al. [1, 3, 191] eine Oberflächenaufrauung unter Entstehung von Carbonylspezies in SFG-Messungen sowohl für Pt(111) als auch für Rh(111) vorgeschlagen. Wie in Kapitel 4 behandelt wurde, konnten wir eine solche Aufrauung in unseren Hochdruckmessungen bei 300 K und 400 K am System CO/Pt(111) jedoch nicht finden. In der jüngeren Referenz [3] jener Arbeitsgruppe – bei 300 K weist sie in ihren SFG-Spektren auch keine Carbonylbildung mehr nach – wird weiterhin eine Aufrauung der Platinoberfläche bei hohen Temperaturen (größer 623 K) vermutet, die sich in Form der mit der Augerspektroskopie nachgewiesenen CO-Dissoziation bemerkbar macht. Im vorliegenden Fall ist aus den in den letzten Abschnitten behandelten Messungen an bei 90 K präparierten Pd-Nanopartikeln bekannt, daß deren Spektren nach dem Heizen auf 300 K unter Hochvakuumbedingungen nur noch eine ge-

ringe Präferenz für die on-top-Adsorption erkennen lassen. Eine mögliche Aufräumung könnte zwar ein großes on-top-Signal nach sich ziehen – wie aus den Messungen an frischen ungeordneten 90 K-Deponaten bekannt – jedoch müßte sie nach dem Heizen auf 300 K weitgehend ausgeheilt sein. Eine alleinige Aufräumung der Teilchenoberfläche kann das Spektrum des verbrauchten Zustands daher nicht erklären.

Eine weitere Erklärung für das geänderte Spektrum ist die Dissoziation des Kohlenmonoxids. Neben der genannten Untersuchung an Pt(111) in Ref. [3] – hier findet eine Rotverschiebung des on-top-Signals um 20 cm<sup>-1</sup> statt, die Kohlenstoffablagerungen zugeschrieben wird – wurde die CO-Dissoziation an Pd-Nanopartikeln auf diversen Supports von verschiedenen Gruppen beobachtet. Doering et al. fanden an zwischen 2 nm und 7.5 nm großen Deponaten auf Glimmer eine höhere Dissoziationsrate für kleinere Partikelgrößen und eine bevorzugte Blockierung der stärker gebundenen Adsorptionsplätze [192]. Matolin et al. beobachteten eine CO-Disproportionierung an 2–3 nm großen Pd-Teilchen auf MgO und oxidiertes Aluminiumfolie [193]. Beide Gruppen stellten eine Abnahme der CO-Adsorptionskapazität durch abgelagerten Kohlenstoff fest. Auch die schon mehrfach zitierte Studie von Rainer et al. [151] berichtet von der CO-Dissoziation, v.a. auf den kleineren, 2.5–3.0 nm großen Deponaten, verstärkt bei Temperaturen oberhalb 400 K und Drücken größer als 1 × 10<sup>-5</sup> Torr. Sie äußerte sich ebenfalls in einer Rotverschiebung der on-top- und bridge-Resonanzen, jedoch nahmen beide Signale an Intensität ab. Eine Reaktivierung durch Oxidation bei 800 K war möglich. Alle Gruppen führten die Dissoziation auf die Defekte der Partikel zurück, die auf kleineren Teilchen zahlreicher sein sollten. Matolin et al. fanden entsprechend eine CO-Dissoziation auf einer gesputterten, defektreichen Pd-Folie, nicht aber auf einer ausgeheilten [194]. Hammoudeh [148] beobachtete in IRAS-Messungen während einer mehrstündigen Behandlung einer Pd(111)-Oberfläche bei einer Temperatur von 470 K und einem CO-Druck von 1 × 10<sup>-4</sup> Torr zuerst die Abnahme und Rotverschiebung der bridge-Spezies von 1910 cm<sup>-1</sup> auf ca. 1870 cm<sup>-1</sup>, dann nach 2 Stunden die zusätzliche Ausbildung eines großen on-top-Peaks bei ca. 2025 cm<sup>-1</sup>. Zudem stellte er eine größere Dissoziationsrate für höhere Temperaturen fest. Führte er die Messungen an einer frischen Pd(111)-Oberfläche im gleichen Hintergrunddruck bei 273 K durch, fand er innerhalb einer Stunde keine Änderung des ursprünglichen Spektrums mit einem on-top- bei 2086 cm<sup>-1</sup> und einem bridge-Signal bei 1954 cm<sup>-1</sup> (vgl. Kapitel 5). Setzte er die Pd(111)-Oberfläche die gleiche Zeit 455 K aus, fand er bei Messung bei 273 K die Ausbildung einer weiteren on-top-Spezies bei 2100 cm<sup>-1</sup> und die Abnahme des bridge-Peaks, der sich bis dahin aber nicht verschoben hatte. Insgesamt wurde von ihm also eine bevorzugte on-top-Adsorption bei hohen Temperaturen festgestellt.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, daß es auch an Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) zur CO-Dissoziation unter Ablagerung von Kohlenstoff kommt. Für ein einmaliges Heizen einer CO-Sättigungsbelegung auf 1.49 ML Pd-Partikeln bis auf 550 K fand Frank [162] im XPS allerdings keine Anzeichen für eine Dissoziation und gab eine obere Grenze von 5 % der adsorbierten CO-Moleküle an. Für langwährende Hochdruckmessungen hat dieses Ergebnis jedoch nur eine geringe Relevanz. Allerdings konnte er für Rh-Nanopartikel in dem entsprechenden Experiment eine größenabhängige CO-Dissoziation messen, die



mit bis zu 60% ein Maximum bei Teilchen aus ca. 100–200 Rh-Atomen zeigte. Er fand auch eine „Vergiftung“ der dissoziativen Plätze, die eine Akkumulation von Kohlenstoff in weiteren Meßzyklen verhinderte.

Eine Erklärung für das verstärkte Auftreten des on-top-Signals nach der CO-Dissoziation könnte der sog. Ensemble-Effekt sein [179], ein Blockieren von Pd-Oberflächenatomen durch Fremdatome (hier Kohlenstoff), das die Möglichkeit des CO, bridge-Bindungen einzugehen, rein geometrisch einschränkt. Die durch die C-Atome bedingte niedrigere CO-Konzentration könnte dann über eine eingeschränkte Dipol-Kopplung die Rotverschiebung der Signale bewirken. Solche Effekte wurden bspw. an Pd-Partikeln beobachtet, die mit anderen Metallen legiert („verdünnt“) wurden, s. [179] sowie Referenzen darin und [195].<sup>38</sup> Um das Auftreten des Effekts erst nach dem Abpumpen zu verstehen, mag man annehmen, daß die während der Hochdruckexposition bevorzugt an Defekten stattfindende CO-Dissoziation dazu führt, daß sich lokal eine höhere Konzentration von Kohlenstoff ausbildet, die mglw. zuerst noch keine größeren Auswirkungen auf die Majorität der Adsorptionsplätze hat. Erst wenn die CO-Oberflächenbedeckung beim Abpumpen in den  $10^{-6}$  mbar-Bereich abnimmt, werden Plätze für die C-Atome frei, die sich dann über die Oberfläche verteilen können. Eine deutliche Abnahme der CO-Bedeckung findet nur bei 300 K statt, so daß bei dieser Temperatur schon während des Evakuierens der verbrauchte Zustand erreicht wird, während bei 200 K die Oberfläche weiterhin mit CO gesättigt ist, so daß zuerst auf 300 K geheizt werden muß, um die Plätze für C-Atome zu leeren.

Eine einfachere Erklärung dafür, daß der Übergang zum „verbrauchten Spektrum“ erst bei 300 K erfolgt, wäre jedoch, daß der verbrauchte Zustand nur bei kleinen Bedeckungen ein vom frischen unterscheidbares Spektrum hat, so daß der Effekt im  $10^{-6}$  mbar-Bereich erst bei 300 K sichtbar wird. Da in Abbildung 6.61 jedoch nach dem Wiederabkühlen auf 200 K eine Änderung zum vorher aufgenommenen Spektrum der gleichen Temperatur auftritt, obwohl die gleiche Bedeckung vorliegen sollte, ist eine alleinige Rückführung auf die unterschiedliche Bedeckung ausgeschlossen, es müssen weitere Prozesse im Sinne obiger Beschreibung, d.h. bspw. eine Diffusion des Kohlenstoffs, eine Rolle spielen.

Offensichtlich führt die Dissoziation jedoch nicht zu einer vollständigen Blockierung der Oberfläche, sondern scheint selbstbegrenzend zu sein, da kein großer Unterschied zwischen Spektren des verbrauchten Zustands besteht, die nach Hochdruckserien bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden. Dies ist im Einklang mit den oben beschriebenen Untersuchungen an Rh-Teilchen [162]. Die Beobachtung, daß eine erneute längere Hochdruckexposition wieder zu einer teilweisen Rückbildung des frischen Zustands führt, gibt einen Hinweis darauf, daß der Kohlenstoff durch die CO-Hochdruckphase wieder von seinen Plätzen verdrängt werden kann. Die Möglichkeit der Reaktivierung des frischen Zustands auf den stabilisierten Nanopartikeln nach der 200 K-Hochdruckserie (s. Abb. 6.58) durch einfaches Heizen mag mit dem höheren Sauerstoffgehalt des Systems zu-

---

<sup>38</sup>In diesem Zusammenhang wird auch immer der sog. Ligandeneffekt, d.h. die Frequenzverschiebung durch die geänderte chemische Umgebung, genannt. Dieser Effekt ist komplex und wurde häufig ausgeschlossen [179, 195]. Sein Anteil könnte in  $^{13}\text{C}$ -Isotopenverdünnungsexperimenten [62] untersucht werden, welche die Dipolkopplung gezielt ausschalten.

sammenhängen [156], der bei 600 K vielleicht zum Abreagieren von Kohlenstoff aktiviert werden kann [151]. Von Interesse in weiteren Untersuchungen wären die Fragestellungen, wie der Übergang in den verbrauchten Zustand erfolgt und ob oder wie eine vollständige Reaktivierung – vermutlich ebenfalls durch erneute Oxidation [151] – zumindest der stabilisierten Nanopartikel möglich ist.

Ein zusätzlicher Grund für den Übergang in den verbrauchten Zustand könnten weitere Verunreinigungen sein, die aus der Gasphase auf den Modellkatalysator gelangen. In den Schwingungsspektren ist eine wirkliche Trennung nicht möglich, da das oben beschriebene Modell einer Blockierung der Pd-Oberfläche und einer dadurch auf Kosten der Brückenbindung verstärkten terminalen Bindung von CO-Molekülen keine Elementspezifität besitzt. Durch die Möglichkeit von Ligandeneffekten [179] können letztendlich auch Verschiebungen in den Linienpositionen kaum Informationen zur Identität der Verunreinigung liefern. Modellrechnungen, die ebenfalls immer Reskalierungen der Schwingungsfrequenzen beinhalten [144], würden durch die Heterogenität der Oberfläche noch zusätzlich erschwert. Dies würde den Rückgriff auf andere Meßmethoden, v.a. XPS erforderlich machen. In der verwendeten Apparatur stand ein retarding-field-AES-Spektrometer zur Verfügung. Seine geringe Empfindlichkeit wurde dadurch weiter eingeschränkt, daß das Modellkatalysatorsystem selber aus Elementen besteht, die mögliche Verunreinigungen darstellen oder verdecken. Dies betrifft das Kohlenstoffsignal, welches mit dem Pd-Signal überlappt, während das Nickel-Signal der NiAl(110)-Unterlage eine mögliche geringe Kontamination der Oberfläche mit diesem Element nicht ausschließen läßt.

In der Tat stellt auf den ersten Blick die Kontamination der Probe mit Nickel, das in Form von Ni(CO)<sub>4</sub> in der CO-Gasphase auftreten könnte, sich zersetzt und Nickel-Atome auf den Pd-Nanopartikeln zurückläßt [196], eine weitere mögliche Erklärung der obigen Beobachtungen dar. Wie in Kapitel 5 beschrieben, wurde versucht, durch die Verwendung einer LN<sub>2</sub>-Kühlfalle und einer Carbonylabsorberkartusche (Millipore) die im aus Stahlgasflaschen dosierten CO auftretenden flüchtigen Carbonyle zu entfernen, und die Effektivität dieser Reinigung massenspektrometrisch nachgewiesen. Trotzdem ist nicht ausgeschlossen, daß immer noch Spuren von Ni(CO)<sub>4</sub> in der CO-Gasphase vorhanden sind,<sup>39</sup> so daß es zu einer Kontamination der Probe kommt. In der Tat könnte man anhand des Spektrums des verbrauchten Zustandes Ähnlichkeiten zum Spektrum des Ni(100)-Einkristalls feststellen [198, 199, 2], der jedoch seinerseits hinsichtlich der CO-Resonanzfrequenzen von z.B. Ni-Nanopartikeln zu unterscheiden ist [200], so daß, wie bereits oben gesagt, ein Schluß vom Spektrum auf die Verunreinigung praktisch unmöglich ist.

Folgende Indizien sprechen gegen Nickelverunreinigungen aus der Gasphase: In den Experimenten auf dem Pd(111)-Einkristall war in den Hochdruckserien bis 300 K die Reversibilität der SFG-Spektren immer gegeben, und in den Augerspektren – im Ni-Bereich nicht vom Substrat überlagert – konnte kein Nickel gefunden werden, obwohl auf diesem eine Zersetzung des Ni(CO)<sub>4</sub> bei Raumtemperatur möglich ist [196]. Nach einer bis 600 mbar gefahrenen 300 K-Hochdruckserie auf dem reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film konnten im

---

<sup>39</sup>Dies könnte möglicherweise durch Reaktion mit nicht vergoldeten Stahlteilen in der Hochdruckzelle selber entstehen [197].

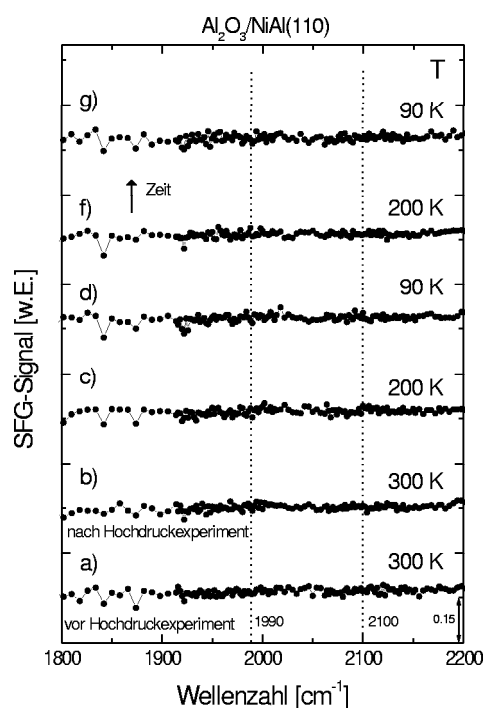


Abbildung 6.64: Ausschluß möglicher Nickelkontaminationen während eines 300 K-Hochdruckexperiments an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110). Die Spektren wurden in  $2 \times 10^{-6}$  mbar CO gemessen: (a) vor der Hochdruckserie bis 600 mbar, (b,c,d) nach dem Hochdruckexperiment, (f,g) nach mehrminütigem Heizen bei 515 K.

SFG-Spektrum keinerlei Resonanzen von adsorbiertem CO gefunden werden, so daß Ablagerungen von Nickel zumindest auf dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Film ausgeschlossen werden können, siehe Abbildung 6.64. Die Tatsache, daß sich nach dem Heizen der Präparation stabiler Nanopartikel auf 600 K aus Abb. 6.58 eine Rückbildung des verbrauchten Zustandes ergab, spricht gegen das Vorhandensein einer durch Heizen schlecht zu beseitigenden Verunreinigung, wie sie Nickel darstellen würde.

Insgesamt sprechen die Indizien eher für eine Verunreinigung durch Kohlenstoff, der sich bei der CO-Dissoziation ablagert. Für einen eindeutigen Nachweis müßte eine weitergehende Untersuchung mit empfindlicheren Methoden durchgeführt werden.

