

Kapitel 6

Adsorptionsmessungen

Um Aussagen über die chemische Reaktivität einer Oberfläche treffen zu können, bieten sich Adsorptionsmessungen an. In der Oberflächenphysik wird häufig Kohlenmonoxid oder Wasserstoff als Sondenmolekül adsorbiert. Im Rahmen dieser Arbeit haben sich jedoch Wasser sowie Ethylbenzol und Styrol angeboten. Alle drei Moleküle werden bei der technischen Styrolsynthese verwendet. Wasser wird schon länger aufgrund seiner enormen Bedeutung in Natur und Technik untersucht. Seine Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen sowie sein Dissoziationspotential machen es zusätzlich interessant. Ethylbenzol und Styrol sind ihrerseits durch ihre Analogie zu Benzol von Bedeutung.

Primäre Fragen, die durch Adsorptionsmessungen beantwortet werden können, sind Natur und Orientierung des Adsorbats. Die Reaktivität der Oberfläche, ihre Säure-Base-Eigenschaften, der Adsorbatplatz sowie die Art und Stärke der Bindung zwischen Adsorptionsplatz und Molekülen sind häufig Untersuchungsgegenstand. Außerdem können, wenn im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht gemessen wird, Aussagen über die Energetik und Kinetik der Adsorptions- und Desorptionsreaktionen gemacht werden (vgl. hierzu Kapitel 2.2.2).

6.1 Wasser

6.1.1 Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS)

Abbildung 6.1 zeigt die He I UP-Spektren der sauberen und wasserbedeckten FeO(111)-Oberfläche. Diese Spektren wurden im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei einem konstanten Wasserpartialdruck von 1×10^{-8} mbar gemessen. Dabei wurde stufenweise von 307 K auf 137 K gekühlt. Mit sinkender Temperatur steigt die Wasserbedeckung und die Substratmission wird geschwächt. Analog wurden auch Spektrensätze bei 1×10^{-7} mbar und 1×10^{-6} mbar Wasser-

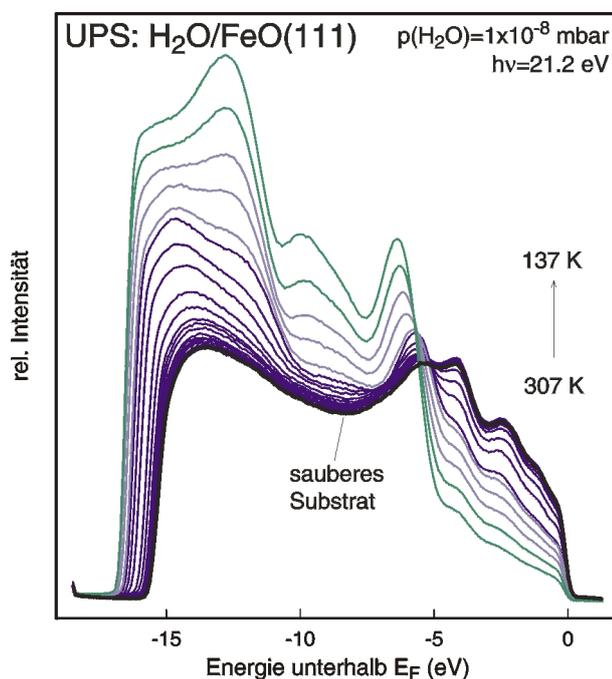


Abbildung 6.1: UP-Spektren von Wasser auf FeO(111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Spektren mit gleicher Spektrenform haben gleiche Farbe. dunkelblau: β_1 , hellblau: β_2 , grün: α .

partialdruck gemessen.

Alle Adsorbatspektren zeigen drei adsorbatinduzierte Signale, die den drei höchsten besetzten Molekülorbitalen des Wassers zugeordnet werden können. Das Signal bei -6 eV wird dem $1b_1$ Molekülorbital(MO) zugeordnet, während das Signal zwischen -7 eV und -10 eV dem $3a_1$ und das Signal bei -13 eV dem $1b_2$ MO zugeschrieben werden. Das erste ist ein nichtbindendes freies Elektronenpaar am Sauerstoff, während die letzteren beiden an den OH-Bindungen beteiligt sind. Eine detaillierte Analyse der inkrementellen Differenzspektren (Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spektren) zeigt, daß die Spektrenform sich bei 2 bestimmten Bedeckungen ändert. Bei diesen Bedeckungen ist die Sättigungsbedeckung der entsprechenden Spezies erreicht. Die Spektren der einzelnen Spezies sind in Abbildung 6.1 farblich gekennzeichnet.

Abbildung 6.2 zeigt die durch Differenzbildung entstandenen Adsorbatspektren der einzelnen Wasserspezies aus Abbildung 6.1. Diese Spezies sind mit β_1 , β_2 und α bezeichnet. Die β_1 -Spezies sättigt bei einer Bedeckung von $d/l_e=0.55 \pm 0.03$; die β_2 -Spezies bei $d/l_e=1.3 \pm 0.2$. Da sich die β_1 -Spezies stärker von der β_2 -Spezies unterscheidet, als die β_2 -Spezies von der α -Spezies ist der Fehler des ersten Wertes kleiner. Die exakten Peak-Positionen und Sättigungsbedeckungen

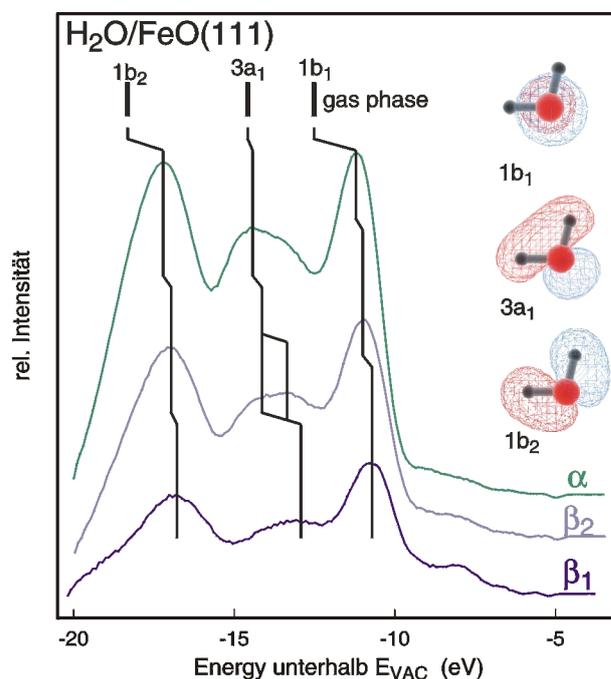


Abbildung 6.2: UP-Adsorbatspektren der Wasserspezies auf FeO(111). β_1 (monomer molekular physisorbiert), β_2 (physisorbierte wasserstoffverbrückte Doppellage) α (kondensiertes Eis). Die Signalpositionen sind mit den Signalpositionen von gasförmigem Wasser verglichen.

sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Um die Adsorbatspektren mit dem Gasphasenspektrum vergleichen zu können, sind diese in Abbildung 6.2 auf die Vakuumenergie E_{VAC} skaliert und die Positionen der Signale des Gasphasenspektrum¹⁰⁸ angegeben worden.

Das Spektrum der ersten Spezies β_1 ist um eine Relaxationsverschiebung von 1.8 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, aber die relativen Peakpositionen sind denen des Gasphasenspektrums sehr ähnlich. Diese Spezies kann daher als monomeres molekulares physisorbiertes Wasser interpretiert werden. Eine ähnliche Spezies auf anderen Oberflächen ist bereits früher in der Literatur als zweidimensionales „lattice gas“^{109,110} bezeichnet worden. Die im Adsorbatspektrum beobachteten Signale zwischen -7 und -9 eV unterhalb E_{VAC} müssen adsorbatinduzierten Veränderungen der Substratmission zugeschrieben werden. Das Spektrum der zweiten Spezies β_2 ist ebenfalls charakteristisch für physisorbiertes Wasser. Es ist gegenüber dem Spektrum der β_1 -Spezies aufgrund einer unterschiedlichen Relaxationsverschiebung (vgl. Tabelle 6.1) verschoben und das 3a₁-Signal ist aufgespalten. Dies ist typisch für eine zweidimensionale, über Wasserstoffbrücken verbundene Wasserschicht. Die Ausbildung dieser Wasserstoff-

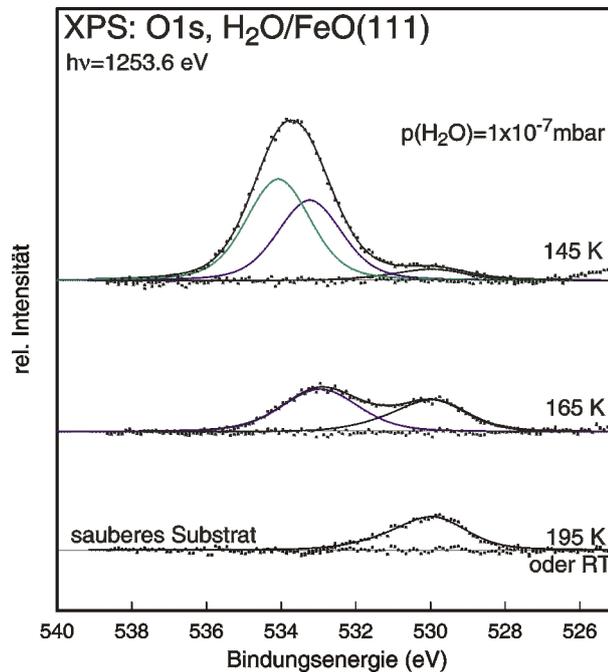


Abbildung 6.3: O 1s XP-Spektren von Wasser auf FeO(111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht.

brücken sollte zur Aufspaltung aller drei Signale führen, da die MO-Bindungsenergien des Protonen-Donor-Moleküls und die des Protonen-Akzeptor-Moleküls in einem Wasser-Dimer unterschiedlich sind.^{111,112} Alle MO-Bindungsenergien des Akzeptor-Moleküls sind aufgrund des Feldes des verbrückenden positiv geladenen Protons im Vergleich zu denen des Donor-Moleküls erniedrigt. Diese Aufspaltung ist am besten am $3a_1$ -MO zu beobachten und sollte bei hohen Photonenenergien ausgeprägter sein.¹⁰⁹

Das Spektrum der dritten Spezies α ist zu einer noch höheren Bindungsenergie verschoben und zeigt eine weniger ausgeprägte Aufspaltung des $3a_1$ -Signals. Dies ist charakteristisch für dreidimensionales Eis. Hier ist das $3a_1$ -Signal nicht mehr aufgespalten, da im Eis alle Wassermoleküle (außer die der äußersten Lage) tetraedrisch von vier Nachbarmolekülen koordiniert sind. Die Moleküle sind daher alle gleichermaßen Protonen-Donor und -Akzeptor und zeigen daher gleiche MO-Bindungsenergien.^{70,109} Durch die Ausbildung dieser dreidimensionalen eisähnlichen Struktur vergrößert sich außerdem der HOH-Bindungswinkel im Wassermolekül leicht. Dies führt, im Vergleich zu den beiden anderen Signalen, zu einer größeren Verschiebung des $3a_1$ -Signals zu höheren Bindungsenergien.

Diese Zuordnung der Spezies wird durch die O 1s XP-Spektren gestützt. Diese sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Das Spektrum der sauberen Oberfläche

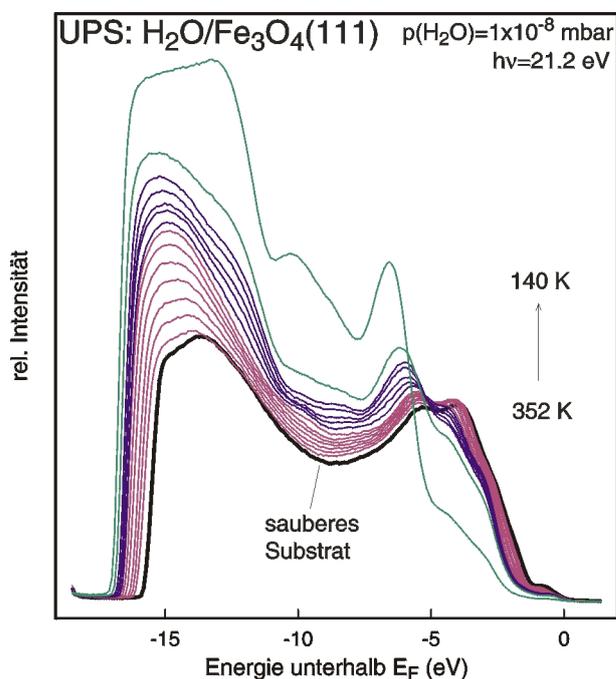


Abbildung 6.4: UP-Spektren von Wasser auf Fe₃O₄(111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Spektren mit gleicher Spektrenform haben gleiche Farbe. pink: γ , dunkelblau: β_1 , grün: α .

zeigt nur ein vergleichsweise kleines O 1s Signal. Dies beruht auf der geringen Oxid-Schichtdicke des FeO(111)-Films. Das Spektrum bei der Sättigung der β_1 -Spezies (165 K) zeigt eine zweite Komponente, die, im Vergleich zum Signal des sauberen Substrats, zu 3.1 eV höheren Bindungsenergien verschoben ist. Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf das Vorliegen von physisorbiertem Wasser. Das Spektrum bei 145 K zeigt zusätzlich zum Substratsignal zwei Komponenten bei höherer Bindungsenergie. Das um 3.4 eV verschobene Signal kann der β_2 -Spezies zugeordnet werden, während das um 4.2 eV verschobene Signal den Beginn der Eisbildung zeigt.

Abbildung 6.4 zeigt die He I UP-Spektren der sauberen und wasserbedeckten Fe₃O₄(111)-Oberfläche. Diese Spektren wurden ebenfalls im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei einem konstanten Wasserpartialdruck von 1×10^{-8} mbar bei stufenweiser Kühlung gemessen. Analog wurden auch hier Spektrensätze bei 1×10^{-7} mbar und 1×10^{-6} mbar Wasserpartialdruck gemessen. Die zugehörigen Adsorbatspektren sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Auch hier werden drei sequentiell adsorbierende Spezies beobachtet.

Die erste Spezies (γ) zeigt zwei breite Peaks und sättigt bei $d/l_e = 0.43 \pm 0.03$. Ein Signal im Bereich der $1b_2$ Emission des Wassers fehlt. Dies deutet auf eine

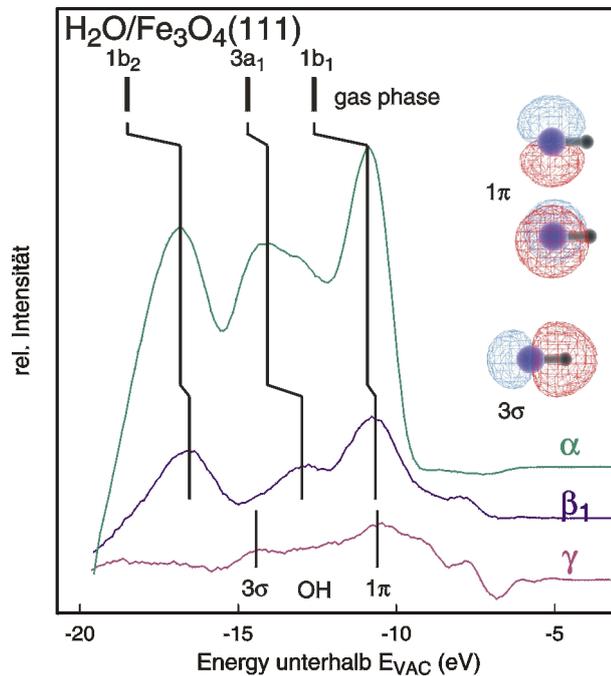


Abbildung 6.5: UP-Adsorbatspektren der Wasserspezies auf Fe₃O₄(111): γ (OH + H), β_1 (monomeres molekular physisorbiertes Wasser), α (kondensiertes Eis). Die Signalpositionen sind mit den Signalpositionen von gasförmigem Wasser verglichen.

Dissoziation des Wassers in OH-Spezies hin. Die zwei Signale können dann in Analogie zur Literatur^{113–125} dem 1 π und 3 σ Orbital des OH zugeordnet werden. Die kleineren Signale zwischen -7 und -9 eV unterhalb E_{VAC} werden wieder adsorbatinduzierten Veränderungen in der Substratmission oder dem koadsorbierten Wasserstoff zugeordnet.

Das Spektrum der bei höherer Bedeckung beobachteten zweiten Spezies (β_1) ist in Signalform und -intensität mit dem der Spezies β_1 auf dem FeO(111) identisch. Es handelt sich hier also ebenfalls um monomeres molekular physisorbiertes Wasser. Diese Spezies sättigt auf dem Fe₃O₄(111) bei $d/l_e = 0.86 \pm 0.03$. Bei dieser Bedeckung sind also gleiche Mengen der γ und der β_1 -Spezies adsorbiert.

Das Spektrum der dritten Spezies entspricht wieder dem des Eis.

Diese Zuordnung wird auch durch die O 1s XPS-Spektren (siehe Abbildung 6.6) gestützt. Das Signal des sauberen Substrats ist leicht asymmetrisch und relativ breit. Da der Fe₃O₄(111)-Film im Vergleich zum FeO(111) in Abbildung 6.3 dick ist, ist das Substratsignal hoch, und die vom Adsorbat induzierten Signale sind schwerer abtrennbar. Die Signalform des Substrats wurde hier zum Anpassen der anderen Signale benutzt. Der einzige Unterschied bei Sättigung der γ

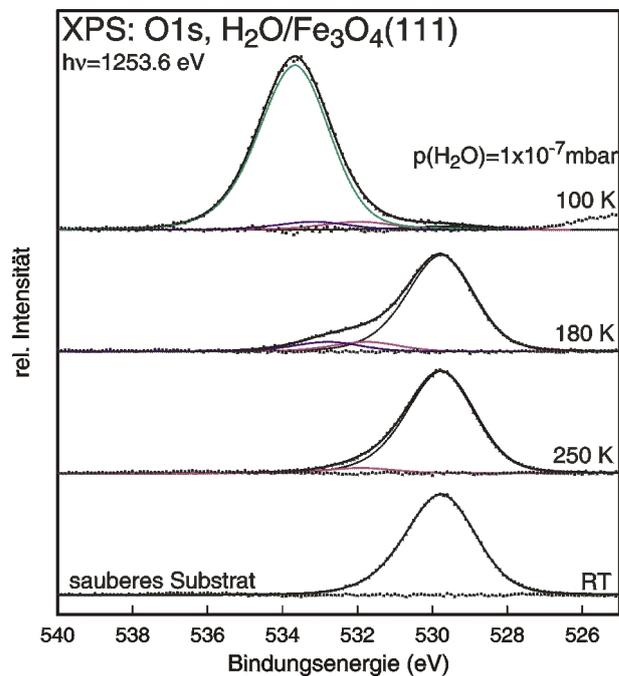


Abbildung 6.6: O 1s XP-Spektren von Wasser auf Fe₃O₄(111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht.

-Spezies (250 K) ist eine leichte Intensitätszunahme an der hochenergetischen Flanke des Signals. Die Anpassung ergab eine Komponente bei 2.1 eV höherer Bindungsenergie, die in der Literatur^{113, 126–128} ebenfalls OH-Gruppen zugeordnet wird. Die Intensität dieser Komponente beträgt 5.2% der Substratsignallintensität. Aus diesem Intensitätsverhältnis wurde die OH-Dichte (nach einem LAMBERT-BEER-Gesetz) zu $2.8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ berechnet.⁷¹ Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Dichte der Eisenplätze auf der Fe₃O₄(111)-Oberfläche ($3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$). Das Signal bei Sättigung der β_1 -Spezies (180 K) hat eine erhöhte Intensität bei noch höherer Bindungsenergie. Nimmt man an, daß die γ -Spezies hier unverändert vorliegt, ergibt die Anpassung eine weitere Komponente bei 3.0 eV höherer Bindungsenergie verglichen mit dem Substratsignal. Dies ist wieder der Hinweis auf das Vorliegen von physisorbiertem Wasser. Die Intensität dieser Komponente ist genauso groß wie die der γ -Komponente. Die kondensierte Eisschicht zeigt ein Signal, das um 3.9 eV gegenüber dem Substratsignal zu höherer Bindungsenergie verschoben ist. Die Wasserbedeckungen jedes Spektrums wurden nach den beiden in Kapitel 2.8 beschriebenen Methoden (Substratschwächung bzw. Adsorbatintensität) unabhängig voneinander bestimmt. Die Wasserbedeckungen auf FeO(111) und Fe₃O₄(111) bei 1×10^{-8} mbar sind in Abbildung 6.7 über der jeweiligen Temperatur aufgetragen. Die resultierenden

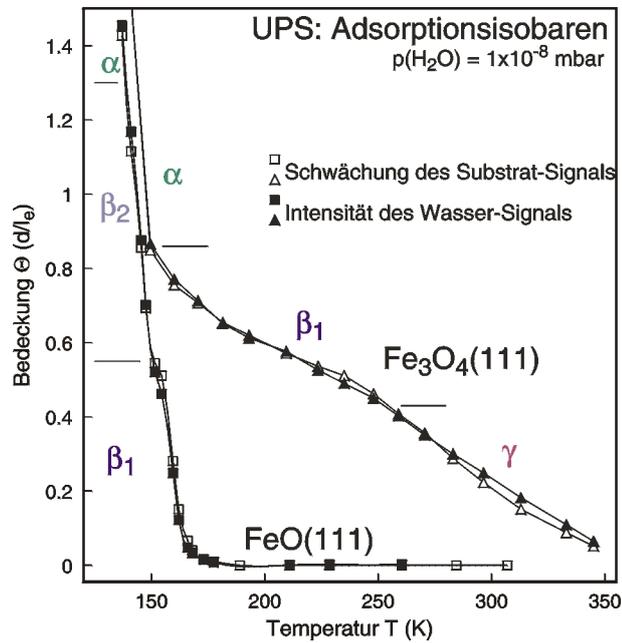


Abbildung 6.7: Adsorptionsisobaren von Wasser auf FeO(111) und Fe₃O₄(111). Die Bedeckungen sind nach zwei unabhängigen Methoden berechnet (vgl. Kapitel 2.8).

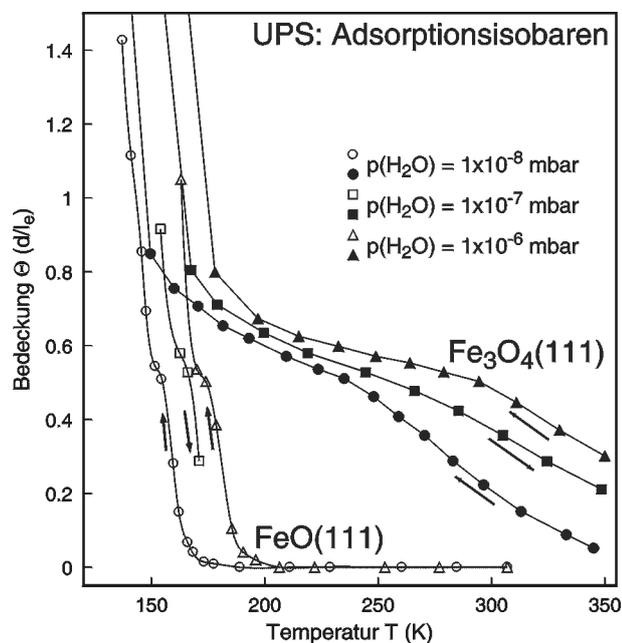


Abbildung 6.8: Adsorptionsisobaren von Wasser auf FeO(111) und Fe₃O₄(111) bei verschiedenen Wasserpartialdrücken. Die Pfeile geben die Meßrichtung an.

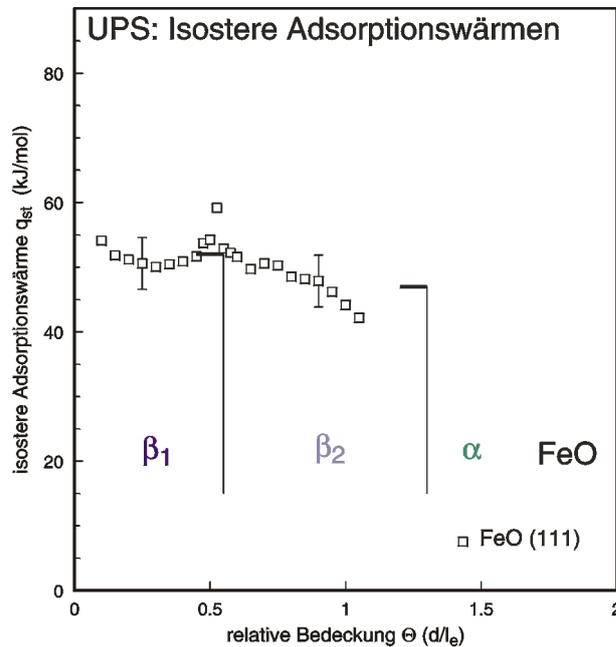


Abbildung 6.9: Isostere Adsorptionswärmen von Wasser auf FeO(111) in Abhängigkeit von der Bedeckung ermittelt nach einem CLAUSIUS-CLAPEYRON-Formalismus. Die Adsorptionsbereiche sowie die Sättigungsbedeckungen sind markiert. Die Balken geben die isosteren Adsorptionswärmen ermittelt durch eine kinetische Anpassung an (vgl. Abbildung 6.11).

Isobaren sind bei $d/l_e=0.8$ aufeinander skaliert. Sie stimmen über den gesamten Temperaturbereich sehr gut überein. Dies zeigt die Güte der Bedeckungsbestimmungen nach beiden Methoden. Selbst für die γ -Spezies auf $Fe_3O_4(111)$ ist die Differenz zwischen diesen beiden Isobaren nur klein, obwohl die dissoziierte Wasserspezies stark unterschiedliche Photoabsorptionsquerschnitte haben könnte. Die aus der Änderung der Spektrenform ermittelten Sättigungsbedeckungen sind markiert. Sie stimmen gut mit den Knicken in den Isobaren überein. Speziell die Sättigungsbedeckungen von β_1 auf FeO(111) und von $\gamma + \beta_1$ auf $Fe_3O_4(111)$ sind klar zu erkennen.

Abbildung 6.8 zeigt die Adsorptionsisobaren von Wasser auf FeO(111) und $Fe_3O_4(111)$ bei unterschiedlichen Wasserpartialdrücken. Die Form der Isobaren ist für jedes Oxid ähnlich, unabhängig vom Druck. Wie für Drücke, die sich um einen konstanten Faktor unterscheiden, zu erwarten, sind die Isobaren bei fast allen Bedeckungen äquidistant. Nur die mittlere Isobare beim FeO(111), die mit zunehmenden Temperaturen gemessen wurde, liegt etwas zu hoch. Dies ist darin begründet, daß der dünne FeO-Film unter einer dicken Eisschicht nicht stabil ist. Er bricht auf und Teile des darunter liegenden Platins sind nun in der La-

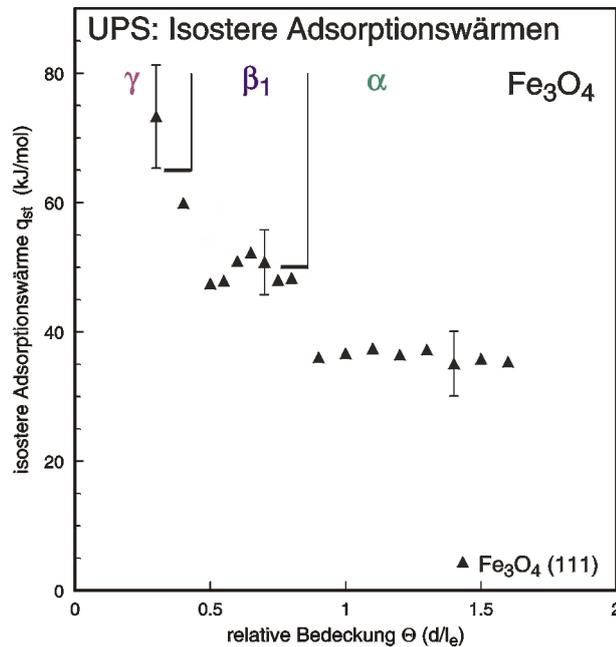


Abbildung 6.10: Isostere Adsorptionswärmen von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ in Abhängigkeit von der Bedeckung ermittelt nach einem CLAUSIUS-CLAPEYRON-Formalismus. Die Adsorptionsbereiche sowie die Sättigungsbedeckungen sind markiert. Die Balken geben die isosteren Adsorptionswärmen ermittelt durch eine kinetische Anpassung an (vgl. Abbildung 6.11).

ge, Wasser dissoziativ zu adsorbieren. Diese OH-Spezies desorbiert bei diesen Temperaturen noch nicht, und die Bedeckung ist deswegen zu hoch. Die Isobare bei 1×10^{-6} mbar Wasser ist daher auf einem frisch präparierten $\text{FeO}(111)$ -Film vermessen worden. Auch sind die Isobaren im Bereich der γ -Spezies nicht ganz äquidistant. Hier liegt die Isobare beim niedrigsten Wasserpartialdruck zu niedrig. Wahrscheinlich war das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht auch nach 10 Minuten noch nicht vollständig eingestellt. Aus dem gleichem Grund liegt diese Isobare auch im Bereich des Kondensats zu tief. Die aus dieser Abbildung entnommenen Druck-Temperatur-Bedeckungs-Wertetripel wurden in einem ARRHENIUS-Plot aufgetragen und einer Analyse nach dem in Kapitel 2 beschriebenen CLAUSIUS-CLAPEYRON-Formalismus unterzogen. Die resultierenden isosteren Adsorptionswärmen sind in Abbildung 6.9 und 6.10 dargestellt und in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Da die unterste Isobare im Bereich der γ -Spezies des $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ zu niedrig liegt, wurden hier nur die beiden anderen verwendet. Die isosteren Adsorptionswärmen der dissoziierten γ - und der physisorbierten β -Spezies haben die gleiche Größenordnung wie die für verschiedenste oxidische Pulverproben gemessenen Adsorpti-

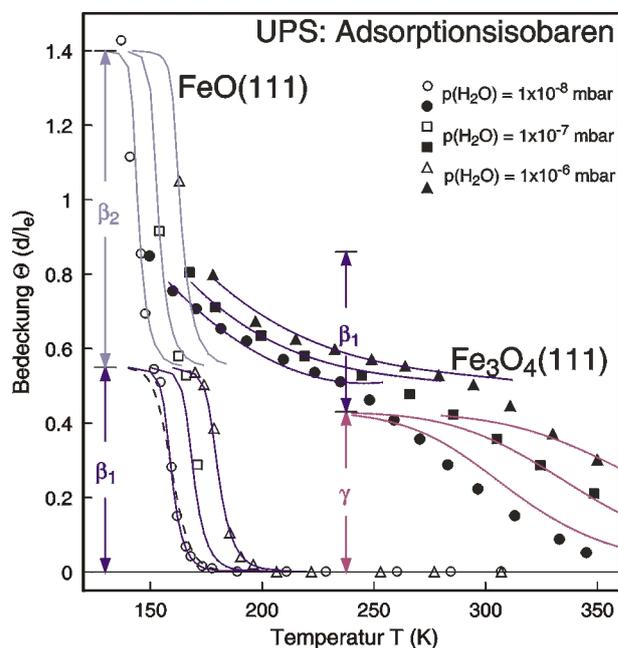


Abbildung 6.11: Anpassung der Isobaren aus Abbildung 6.8 durch die im Kapitel 2 beschriebenen kinetischen Modelle. Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 6.1 angegeben.

onswärmen (40-60 kJ/mol).⁷⁰ Für die kondensierte Eisschicht sind die isothermen Adsorptionswärmen (ca. 40 kJ/mol) kleiner als die Sublimationenthalpie von kristallinem Eis I bei 0 K (ca. 48 kJ/mol^{129,130}). Ein Grund dafür könnte darin bestehen, daß unsere kondensierten Eisschichten amorph sind und dort etwas kleinere Sublimationsenthalpien zu erwarten sind.^{129,131} Der Hauptgrund ist jedoch wahrscheinlich der, daß, wie bereits oben erwähnt, das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei der Messung mit dem niedrigsten Druck noch nicht erreicht war.

Durch diese thermodynamische Auswertung können jedoch keine Aussagen bezüglich der Adsorptionskinetik getroffen werden. Um dies zu erreichen wurden die Adsorptionsisobaren aus Abbildung 6.8 mit den Adsorptionsmodellen nach LANGMUIR und KISLIUK (vgl. Kapitel 2) angepaßt. Die Resultate der Anpassungen sind in Abbildung 6.11 dargestellt. In Tabelle 6.1 sind sie Ergebnissen aus thermodesorptionsspektroskopischen Messungen⁷¹ gegenübergestellt.

Die Isobaren der β_1 -Spezies auf FeO(111) wurden zuerst mittels eines LANGMUIR-Modell (1.Ordnung) angepaßt. Die resultierende Kurve ist in Abbildung 6.11 für 1×10^{-8} mbar Wasserpartialdruck gestrichelt angegeben. Eine bessere Anpassung findet man jedoch unter der Annahme einer Kinetik mit mobilem Precursor (nach KISLIUK). Die resultierenden isothermen Adsorptionswärmen sind

in guter Übereinstimmung mit denen der Auswertung nach dem CLAUSIUS-CLAPEYRON-Formalismus. Der Frequenzfaktor ist jedoch mit $3 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$ vergleichsweise hoch. Nach der Theorie des Übergangszustands sollte daher der aktivierte Komplex, verglichen mit der adsorbierten Spezies, einen hohen Freiheitsgrad haben. Dieser Übergangszustand könnte mit dem mobilen Precursor identisch sein. Die mit diesem Frequenzfaktor berechnete Desorptionsenergie ist ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den isothermen Adsorptionswärmern.

Der Fit der β_2 -Spezies auf FeO(111) ist nicht so zuverlässig, da der Adsorptionsbereich sehr schmal ist und nur wenig Datenpunkte in diesem Bereich liegen. Außerdem ist der Übergang zur kondensierten α -Spezies nur schwach auszumachen. Auch hier ist eine gute kinetische Anpassung nur möglich, wenn eine KISLIUK-Kinetik 1. Ordnung angenommen wird. Die so bestimmten isothermen Adsorptionswärmern sind wieder in guter Übereinstimmung mit denen der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Auswertung. Da in den TDS-Experimenten diese Spezies nicht aufgelöst werden konnte, ist ein Vergleich mit der Desorptionsenergie nicht möglich.

Die Form der Isobaren im Bereich der γ -Spezies auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ kann nur angepaßt werden, wenn man eine dissoziative Adsorption mit Desorptionskinetik 2. Ordnung annimmt. Dies stützt auch die Interpretation des Spektrums als dissoziiertes Wasser ($\text{OH} + \text{H}$). Nimmt man eine Desorption quasi-erster Ordnung an, sind die Isobaren viel steiler und damit unvereinbar mit den experimentellen Ergebnissen. Das bedeutet, daß die adsorbierten Fragmente des Wassermoleküls räumlich getrennt unabhängig voneinander adsorbieren. Die Anpassung wurde an den zwei höheren Isobaren durchgeführt. Die für 1×10^{-8} mbar Wasserpartialdruck berechnete Isobare liegt, wie bereits diskutiert, deutlich höher als die experimentellen Werte, hat aber die gleiche Form. Die thermodynamischen und kinetischen Parameter sind ebenfalls wieder in guter Übereinstimmung mit TDS-Ergebnissen. Lediglich die aus TDS ermittelte Desorptionsenergie ist zu niedrig. Dies liegt darin begründet, daß die Signale der γ und der β_1 -Spezies im TDS-Spektrum überlappen, was die Auswertung erschwert. Der sehr niedrige Frequenzfaktor macht den Desorptionsprozeß langsam und läßt einen sterisch anspruchsvollen Übergangszustand für die Rekombination von OH und H vermuten.

Die experimentellen Isobaren für die β_1 -Spezies auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ überspannen einen großen Temperaturbereich. Sie können mit keinem der angegebenen Modelle unter der Annahme von bedeckungsunabhängigen Adsorptionswärmern oder Frequenzfaktoren gefittet werden. Nimmt man den Frequenzfaktor als konstant an, variieren die isothermen Adsorptionswärmern zwischen 65 und 52 kJ/mol in Abhängigkeit von der Bedeckung. Da, die Auswertung nach Clausius-Clapeyron aber keinen Hinweis auf eine solche Bedeckungsabhängigkeit gezeigt hat, ist in der Anpassung eine konstante Adsorptionswärme von 50 kJ/mol und ein variabler Frequenzfaktor angenommen. Dieser steigt von 10^9 bis 10^{15} mit wachsender

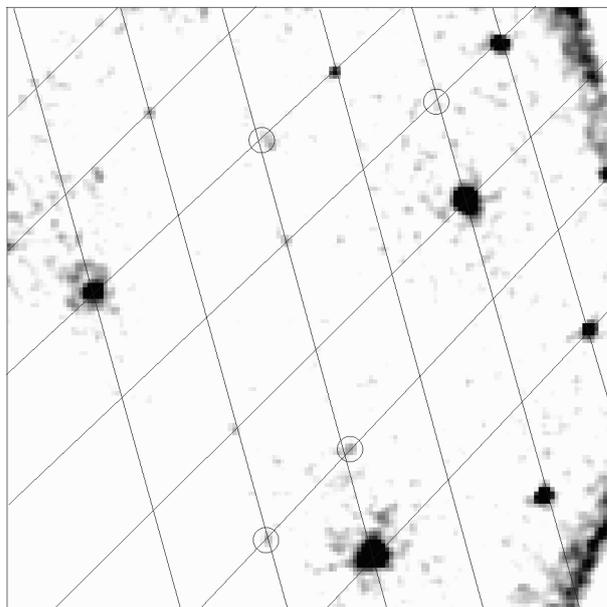


Abbildung 6.12: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei $\gamma + \frac{1}{3}\beta_1$. Die Überstrukturereflexe sind gekennzeichnet. $E = 90 \text{ eV}$.

Bedeckung an. Die niedrigen Anfangswerte deuten hier einen sterisch anspruchsvolleren Übergangszustand an. Da diese Bedeckungsabhängigkeit auf $\text{FeO}(111)$ nicht existiert, steht sie wahrscheinlich im Zusammenhang mit der koadsorbierten γ -Spezies. Diese Vermutung wird durch LEED-Messungen gestützt. Bei einer Bedeckung von $\gamma + \frac{1}{3}\beta_1$ konnten schwache $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstrukturereflexe (bezogen auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$) beobachtet werden. Diese sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Es scheint also, daß sich hier Koadsorptionskomplexe bilden, in denen die Moleküle nur eingeschränkte Konfigurationen mit reduzierten Translations- und Vibrationsfreiheitsgraden einnehmen können. Dies ergibt kleine Frequenzfaktoren. Solche Koadsorptionskomplexe wurden bereits durch Rechnungen für Wasser auf $\text{MgO}(100)^{132}$ und $\text{TiO}_2(110)^{133}$ vorhergesagt. Da aber die UP-Spektren kein Indiz für eine Wasserstoffverbrückung geben, bleibt deren Natur unklar.

Um Aussagen über die Adsorptionsplätze machen zu können, wurden Adsorptionsisobaren auf Filmen mit unterschiedlichen Defektkonzentrationen vermessen. Die Defektdichte wurde hier durch SPALEED-Messungen (Reflexbreite, Untergrund) kontrolliert. STM- und LEED-Messungen⁵⁰ haben gezeigt, daß Eisenfehlstellen der häufigste Defekttyp auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Oberflächen ist. Die in den Abbildungen 6.7, 6.8 und 6.11 gezeigten Isobaren sind auf einem defektarmen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film gemessen. Die Isobaren, die bei höheren Defektkonzentrationen gemessen wurden, sind in Abbildung 6.13 gezeigt. Die UP-Spektren auf diesen

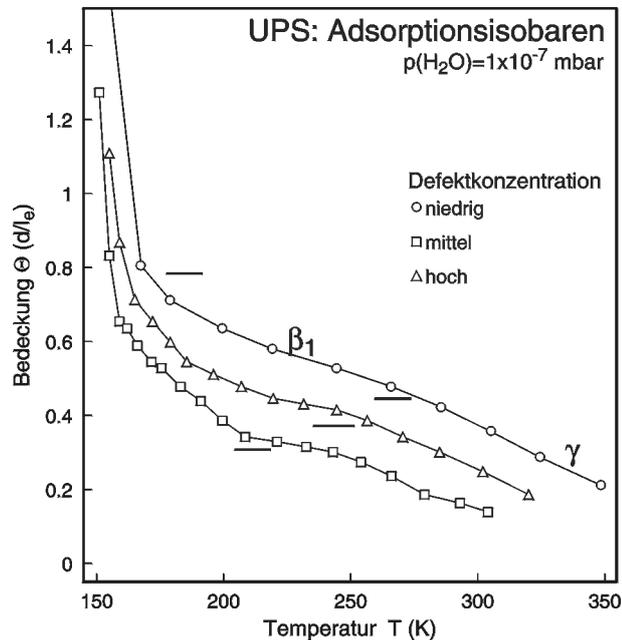


Abbildung 6.13: Adsorptionsisobaren von $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Filmen mit unterschiedlicher Defektkonzentration.

unterschiedlichen $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ Filmen sind sich in ihrem Aussehen sehr ähnlich. Sie alle zeigen die sequentielle Adsorption der drei Spezies γ , β_1 und α . Der Hauptunterschied zwischen ihnen ist, daß die γ -Spezies bei den defektreicheren Filmen bei niedriger Bedeckung sättigt. Dies zeigt, daß die Dissoziation mit der regulären Oberfläche und nicht mit Defekten in Zusammenhang steht. Die Tatsache, daß der häufigste Defekttyp des $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ Eisenfehlstellen sind und auf dem sauerstoffterminierten $\text{FeO}(111)$ -Film keine Dissoziation beobachtet wird, deutet darauf hin, daß die Dissoziation an den Eisenzentren stattfindet. Dies ist auch im Säure-Base-Bild plausibel. Der LEWIS-basische Sauerstoff des Wassers oder des OH wechselwirkt mit einem aciden LEWIS-sauren Eisenzentrum. Da der $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ -Film mit der größten Defektdichte jedoch nicht die kleinste Sättigungsbedeckung an γ zeigt, ist das Vorhandensein anderer reaktiver Defekte nicht auszuschließen.

Die Austrittsarbeiten der sauberen Filme stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit Werten aus der Literatur⁴⁰ überein. Die Austrittsarbeitänderungen ($\Delta\varphi$) während der Wasseradsorption können aus der Einsatzkante der Spektren ermittelt werden. Sie sind in Abbildung 6.14 dargestellt und ebenfalls in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Sowohl auf $\text{FeO}(111)$ als auch auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ nimmt die Austrittsarbeit während der Wasseradsorption ab. Dies kann durch einen Ladungsübergang vom Wasser

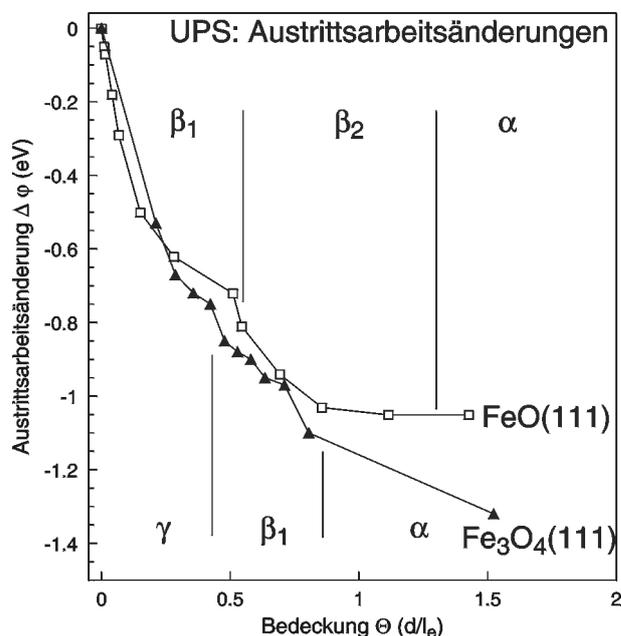


Abbildung 6.14: Austrittsenergieänderungen bei der Adsorption von Wasser auf FeO(111) und Fe₃O₄(111). Die Adsorptionsbereiche und Sättigungsbedeckungen sind gekennzeichnet.

auf das Substrat, durch eine Polarisation des Wassermoleküls oder durch eine Adsorbatgeometrie mit dem Sauerstoff zu (den Eisenzentren) der Oberfläche hin verursacht werden. In Abbildung 6.14 ist gut zu erkennen, daß die Sättigungsbedeckungen der einzelnen Spezies ebenfalls mit den Knicken in den Kurven korrespondieren. Die Dipolmomente bei kleinen Bedeckungen kann mittels der Helmholtzgleichung ($\mu_{init} = \Delta\varphi\epsilon_0/n$) berechnet werden. Die Adsorbatkonzentration n muß hierbei aus den später beschriebenen Adsorptionsmodellen entnommen werden. Die Dipolmoment der Wasserspezies bei Beginn der Adsorption ($d/l_e \leq 0.05$) ist in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Das Dipolmoment der β_1 -Spezies ist nur wenig kleiner als das Dipolmoment des freien Wassermoleküls (1.84 D). Es ist deutlich größer, als die bei der Adsorption von Wasser auf Metallen gefundenen Werte (0.4-0.9 D⁷⁰). Es scheint daher unwahrscheinlich, daß dieser hohe Wert allein durch Ladungsübergang oder Polarisation zustande kommt, sondern eher durch eine Adsorptionsgeometrie, bei der das Wasser mit Sauerstoff zur Oberfläche hin adsorbiert. Das Anfangsdipolmoment der γ -Spezies beträgt 0.92 D. Da die γ -Spezies aus OH und H besteht ist eine Aussage bezüglich der Adsorptionsgeometrie schwierig. Aber eine ebenfalls aufrechte Geometrie ist wahrscheinlich. Die nachfolgenden Adsorptionen von β_2 auf FeO(111) und β_1 auf Fe₃O₄(111) deuten ebenfalls auf eine solche Adsorp-

Spezies	Wasser auf FeO(111)			Wasser auf Fe ₃ O ₄ (111)		
	β_1	β_2	α	γ	β_1	α
Peakpositionen in eV unterhalb E_F						
1b ₁	-5.9	-6.1	-6.4		-6.1	-6.5
3a ₁	-8.2	-8.7; -9.6	-10.0		-8.3	-9.6
1b ₂	-12.2	-12.6	-12.7		-12.1	-12.5
1 π				-5.8		
3 σ				-9.8		
Bindungsenergien in eV						
O 1s	532.9	533.2	534.0	531.9	532.8	533.7
Relaxationsverschiebungen in eV						
ΔE_R	1.8	1.5	1.3		1.9	1.6
Isostere Adsorptionswärmen in kJ/mol (CLAUSIUS-CLAPEYRON)						
q_{st}	52	52-42	40	73-60	52-48	38
Isostere Adsorptionswärmen in kJ/mol (kinetische Anpassung)						
q_{st}	52	47		65	50	
Reaktionsordnung der Desorption (kinetische Anpassung)						
n	1	1		2	1	
Frequenzfaktoren in s ⁻¹ bzw. cm ² s ⁻¹ (kinetische Anpassung)						
ν_n	3x10 ¹⁵	3x10 ¹⁵		2.4x10 ⁻⁶	10 ⁹ - 10 ¹⁵	
KISLIUK-Faktor (kinetische Anpassung)						
K	0.13	0.08				
Desorptionsenergien ⁷¹ in kJ/mol						
E_{des}	52			50	50	48
Frequenzfaktoren ⁷¹ in s ⁻¹ bzw. cm ² s ⁻¹						
ν_n	3x10 ¹⁵			10 ⁻⁵	10 ¹³	
Austrittsarbeitsänderungen in eV						
$\Delta\varphi$	-0.82	-1.15		-0.75	-1.30	
Anfangsdipolmoment in D						
μ_{init}	1.52			0.92		

Tabelle 6.1: Wasseradsorption auf FeO(111) und Fe₃O₄(111).

tionsgeometrie der entsprechenden Spezies hin.

Aus diesen Ergebnissen kann man die folgenden Adsorptionsmodelle (Abbildung 6.15 und 6.17) entwickeln.

In diesen Modellen wurde folgendes berücksichtigt:

- Die Natur der adsorbierten Spezies wird wiedergegeben:
 1. Die γ -Spezies ist $\text{OH} + \text{H}$.
 2. Die β -Spezies sind molekulares Wasser.
 3. Die β_2 -Spezies enthält Wasserstoffbrücken
- Die relativen Bedeckungen werden wiedergegeben:
 1. $\text{FeO}(111)$: $\Theta(\beta_2) \geq \Theta(\beta_1)$
 2. $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$: $\Theta(\beta_1) = \Theta(\gamma) \approx \Theta(F_{e_{surf}})$
- Die ermittelten Frequenzfaktoren stehen nicht im Widerspruch.
- Alle Spezies adsorbieren mit dem Sauerstoff zur Oberfläche hin.
- Die Eisenzentren sind die reaktiven Zentren der Dissoziationreaktion.

In Abbildung 6.15a) ist die saubere sauerstoffterminierte $\text{FeO}(111)$ -Oberfläche dargestellt. Abbildung 6.15b) zeigt eine erste Lage physisorbierten Wassers (β_1). Aufgrund elektrostatischer Überlegungen, und aufgrund der Säure-Base-Eigenschaften der Oberfläche kommen als mögliche Adsorptionsplätze für das LEWIS-basische Wasser nur die LEWIS-aciden Eisenplätze der zweiten Lage in Frage. Diese können anscheinend aufgrund des kleinen Schichtabstandes zwischen der Eisen- und der obersten Sauerstofflage mit dem Sauerstoff des Wassers wechselwirken. Eine (1x1)-Periodizität des Adsorbats auf den Eisenplätzen würde jedoch in einen Adsorbat-Adsorbat-Abstand von 3.1\AA resultieren. Dieser ist deutlich kleiner, als der Wasser-Abstand in Eis (4.53\AA), und eine solche Periodizität kann daher ausgeschlossen werden. Eine $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Periodizität wie in Abbildung 6.15b) resultiert in einen intermolekularen Abstand von 5.37\AA . Dieser ist deutlich größer als der im Eis. Deswegen ist auch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken unwahrscheinlich. Dies ist in Übereinstimmung mit der Interpretation der β_1 -Spezies als monomeres molekular physisorbiertes Wasser. Solche monomeren Wasserspezies werden im allgemeinen nicht beobachtet. Auf Metallen sind adsorbierte Wassermoleküle sehr mobil und die Bildung von Eisclustern wird beobachtet. Auch die isostere Adsorptionswärme dieser Spezies ($\sim 50\text{ kJ/mol}$) liegt in der Größenordnung von der Bindungsenergie von 2-3 Wasserstoffbrückenbindungen, die beim Clustern der Wassermoleküle entstehen würden. Der Unterschied zu den thermodynamischen und kinetischen Werten zum Kondensat bzw. zur

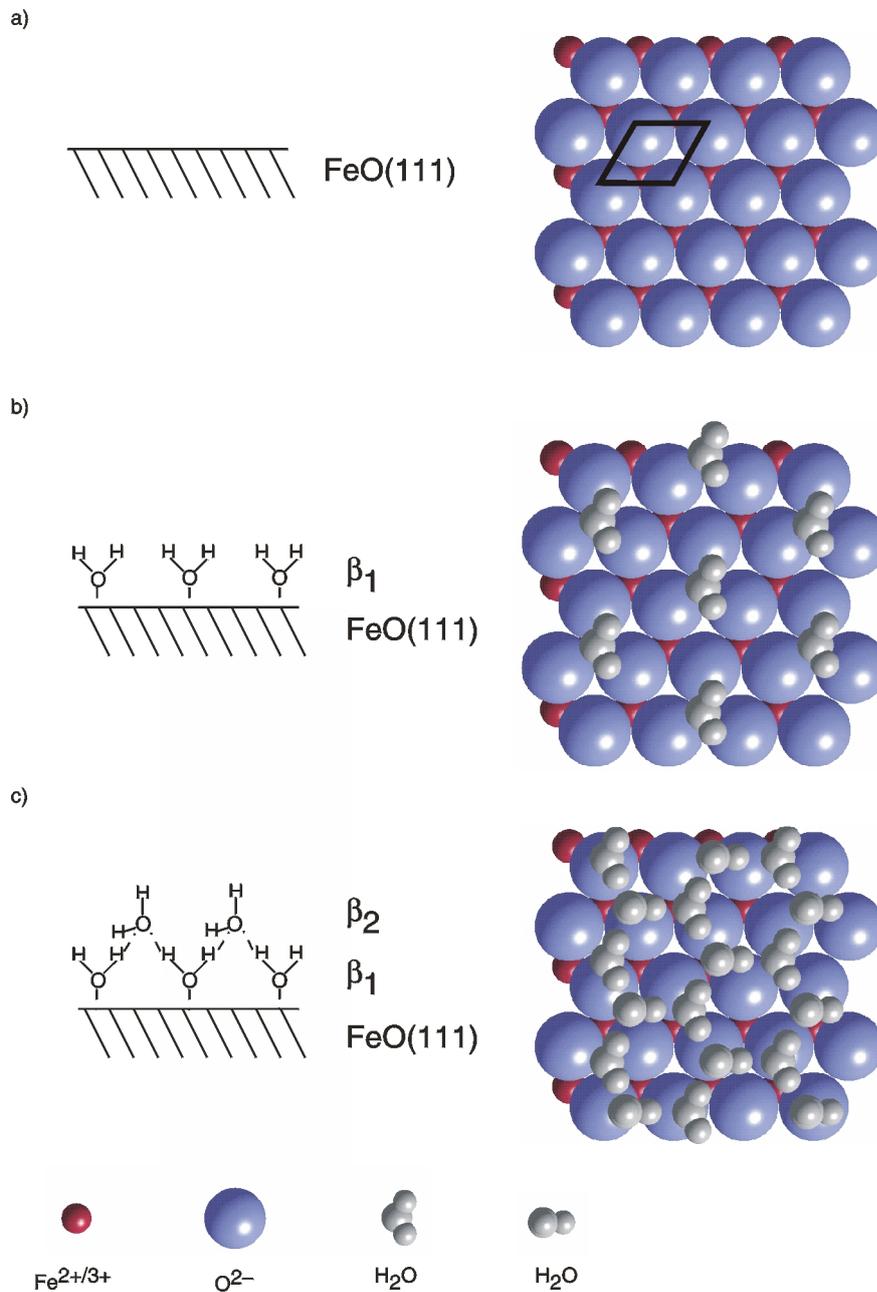


Abbildung 6.15: Adsorptionsmodelle von Wasser auf FeO(111): links) schematische Seitenansicht, rechts) Aufsicht (Substrat: Ionenradien; Adsorbat: 50% VAN- DER-WAALS-Radien). a) saubere FeO(111) Oberfläche, b) Wassermomere in 3-fach Muldenplätzen ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°, c) inkommensurable Wasserdoppellage mit einer eisähnlichen Struktur.

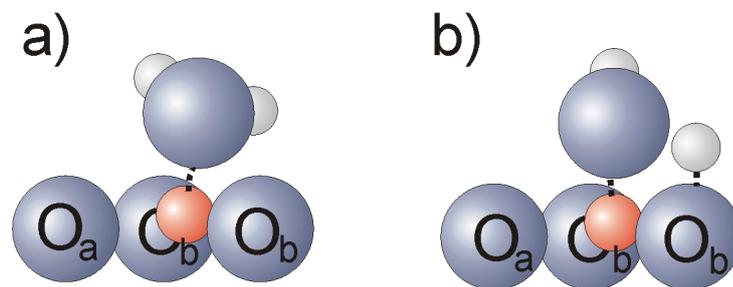


Abbildung 6.16: schematische Darstellung des Dissoziationsprozesses von Wasser auf Fe₃O₄(111): (Substrat: Ionenradien Adsorbat: kovalente Radien). a) Wasser, b) OH + H

β_2 -Spezies ist nicht groß. Der Grund für diese monomere Adsorption ist daher wahrscheinlich eine im Vergleich zu Metallen elektronisch stärker korrigierte Oberfläche mit spezifischeren Adsorptionsplätzen. Dennoch bildet sich keine langreichweitige Ordnung aus, die mit LEED zu beobachten gewesen wäre.

Das Spektrum der β_2 -Spezies deutet auf Wasserstoffbrücken hin, und die Sättigungsbedeckung ist größer als die der β_1 -Spezies. Die Bildung einer wasserstoffverbrückten Wasserdoppellage mit einer eisähnlichen Struktur ist daher anzunehmen. Eine solche Struktur ist bereits schon beobachtet worden.⁷⁰ Die zweite Wasserlage verbindet die Wassermoleküle der ersten Lage über Wasserstoffbrücken. Ein Wasserstoffatom zeigt dabei von der Oberfläche weg. Diese Anordnung führt zu gewellten hexagonalen Ringen (vgl. Abbildung 6.15c)) wie im hexagonalen Eis. Durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken zwischen erster und zweiter Lage wird der Abstand zwischen den Wassermolekülen der ersten Lage kleiner. Die Doppellage wächst daher inkommensurabel, und ihre Sättigungsbedeckung ist mehr als doppelt so groß wie die der β_1 -Spezies allein.

In Abbildung 6.17a) ist die saubere Fe₃O₄(111)-Oberfläche gezeigt. Die koordinativ ungesättigten Eisenzentren wirken hier als LEWIS-Säuren, die mit dem freien Elektronenpaar der Wassermoleküle, der LEWIS-Basen, wechselwirken. Die entstehende Substrat-Adsorbat-Bindung schwächt die OH-Bindung innerhalb des Wassermoleküls und erleichtert so die Dissoziation. Nach der Dissoziation verbleibt die OH-Gruppe am Eisenzentrum, während der Wasserstoff an einen benachbarten Gittersauerstoff (BRØNSTED-Base) bindet. Diese Konfiguration ist in Abbildung 6.17b) mit (1) dargestellt. Daß die Eisen- und Sauerstoffzentren der Fe₃O₄(111)-Oberfläche eine nahezu ideale Geometrie für eine Dissoziation haben, ist in Abbildung 6.16 gezeigt.

Die Rekombination erfolgt nach einer Kinetik 2. Ordnung, so daß wenigstens ein Reaktionspartner mobil sein muß. Im Modell der Abbildung 6.17b) ist es der Wasserstoff. Dieser kann über die Oberfläche diffundieren und im zeitlichen Mittel die

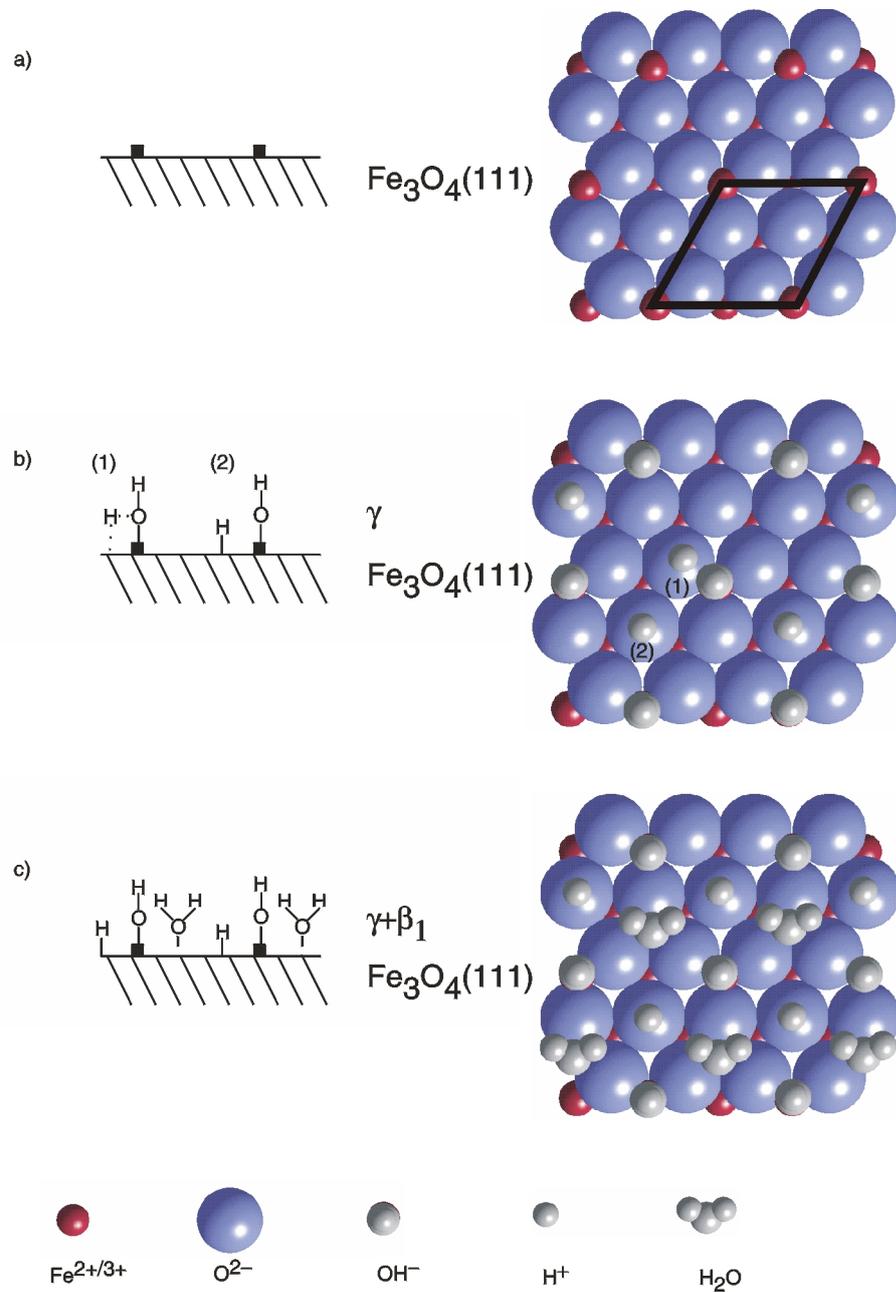


Abbildung 6.17: Adsorptionsmodelle von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$: links) schematische Seitenansicht, rechts) Aufsicht (Substrat: Ionenradien; Adsorbat: 50% VAN-DER-WAALS-Radien. a) saubere $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ Oberfläche, b) dissoziativ adsorbiertes Wasser ($\text{OH} + \text{H}$), c) $\text{OH} + \text{H}$ mit koadsorbiertem Wasser in 3-fach Muldenplätzen.

Position auf einem von den Eisenzentren weiter entfernten Sauerstoffzentrum (2) einnehmen. Blicke der Wasserstoff an der Position wie in Konfiguration (1), wäre die Kinetik quasi-erster Ordnung. Auch der Frequenzfaktor wäre eher in der normalen Größenordnung¹⁶ ($\sim 1\text{cm}^2\text{s}^{-1}$). Diese adsorbierte Spezies sättigt bei $d/l_e = 0.43$. Der Zwischenraum zwischen dem adsorbierten OH + H ist noch groß genug, daß weiteres Wasser adsorbieren kann. Da diese freien Plätze wieder 3-fach Muldenplätze sind und der Abstand zwischen diesen zu groß für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken ist, ist auch hier die Annahme von monomeren physisorbierten Wassermolekülen plausibel (vgl. Abbildung 6.17c)). Diese Adsorption ist bis zur doppelten Bedeckung der γ -Spezies möglich. Die Ausbildung einer Eisdoppellage ist hier nicht möglich, da die koadsorbierten OH-Gruppen eine für die Ausbildung der Wasserstoffbrücken notwendige Kompression der unteren Lage nicht erlauben.

6.1.2 Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)

Die NEXAFS-Spektren von Eis und gasförmigem Wasser sind bekannt und gut verstanden.^{134–136} Das Gasphasenspektrum zeigt fünf Resonanzen. Die erste Resonanz wird einer $\text{O } 1s \rightarrow 4a_1^*$ Anregung zugeordnet, die zweite einer Anregung in das $2b_2^*$ Molekülorbital. Die restlichen drei Resonanzen sind Anregungen zugeordnet, die mit RYDBERG-Zuständen ($3p$, $4s/4p$ und $5s/5p$)^{134,137} mischen. Im Vergleich zu den Resonanzen des Wassers sollten im NEXAFS-Spektrum von OH nur zwei Resonanzen zu beobachten sein. Beim OH gibt es kein Äquivalent zum $2b_2$ Molekülorbital, und damit fehlen die entsprechenden Resonanzen (2, 4 und 5). Die verbleibenden Resonanzen (1 und 3) werden Anregungen in das $4\sigma^*$ MO und Mischungen mit RYDBERG-Zuständen zugeordnet. Im Elektronenenergieverlust-Spektrum von HF werden diese zwei Resonanzen beobachtet.¹³⁸ Trotz dieses einfachen Bildes sind die NEXAFS-Spektren von adsorbiertem OH oder Wasser in der Literatur weder in der Zahl noch in den Positionen der Resonanzen übereinstimmend.

Auf Ru(001)¹³⁶ wurden sowohl eine Wassermonolage wie auch ein Bilage untersucht. Da jedoch die Spektren mit der strukturreichen Substratmission überlagert sind, ist eine Zuordnung der Resonanzen schwierig. Trotzdem zeigen alle Spektren, unabhängig von der Bedeckung und dem Einfallswinkel des Lichts, eine breite Struktur mit zwei Maxima zwischen 536 und 540 eV. Auf OH-bedecktem Si(111)¹³⁹ ist nur ein breites Signal zu beobachten, das keine Variation mit dem Einfallswinkel des Lichts zeigt. Auf Si(100),¹⁴⁰ das mit OH bedeckt ist, ist ein breites Signal bei 538 eV mit einer schwachen Schulter bei niedrigen Photonenenergien zu beobachten. Zusätzlich findet man ein zweites Signal bei 558 eV. Erstaunlicherweise sind beide Signale hier mit Hilfe der Wasser-Molekülorbitale

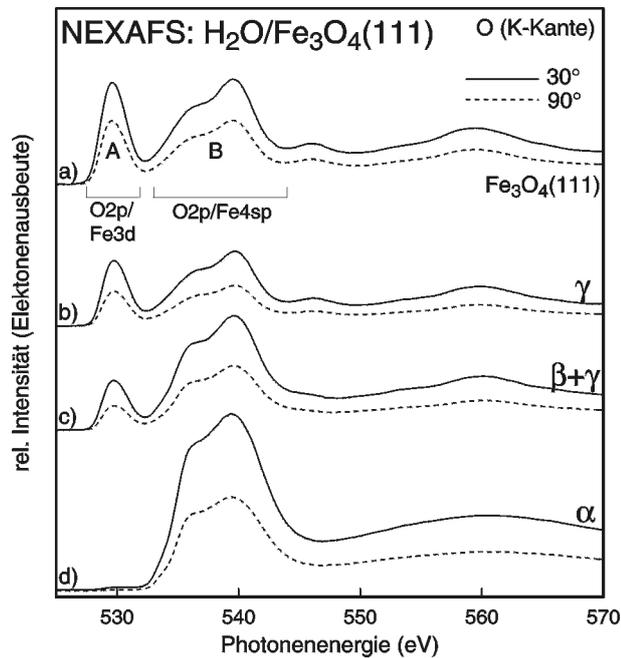


Abbildung 6.18: Adsorption von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ (NEXAFS-Rohdaten). a) saubere $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ Oberfläche, b) dissoziativ adsorbiertes Wasser ($\text{OH} + \text{H}$), c) $\text{OH} + \text{H}$ mit koadsorbiertem Wasser, d) Eis.

erklärt, obwohl adsorbiertes OH beobachtet werden sollte. Für den chemisorbierten Zustand auf $\text{Ni}(110)^{141}$ wurden ebenfalls zwei Signale gefunden (536 und 560 eV). Das Signal bei 536 eV zeigt im Gegensatz zu anderen Messungen keine Schulter bei niedrigeren Photonenenergien, jedoch verschiebt es sich zu niedrigeren Photonenenergien bei mehr streifendem Einfall des anregenden Lichts. Außerdem zeigen die Signale eine höhere Intensität bei senkrechtem Einfall. Auf $\text{NaCl}(100)^{142}$ wurde versucht, Wasser an vorher erzeugten F-Zentren zu adsorbieren. Die Wasserspektren sind denen der Gasphase oder des Eises ähnlich und ein Verkippungswinkel des Wassermoleküls von $57^\circ \pm 6^\circ$ wurde berechnet. Für adsorbiertes OH sind leider nur die Rohdaten und keine Differenzspektren gezeigt. Die Daten zeigen nur eine scharfe Resonanz bei 534.5 eV, die der $1\sigma \rightarrow 4\sigma^*$ Anregung zugeordnet wird. Die Winkelabhängigkeit der Daten ergibt einen berechneten Verkippungswinkel von 40° .

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen kommt erschwerend hinzu, daß nicht nur das Wasser sondern auch das Oxidsubstrat an der Sauerstoffkante Resonanzen zeigt und diese Anteile vor der Interpretation separiert werden müssen. Betrachtet man die gemessenen NEXAFS-Rohdaten von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ (Abbildung 6.18), stellt man fest, daß mit wachsender

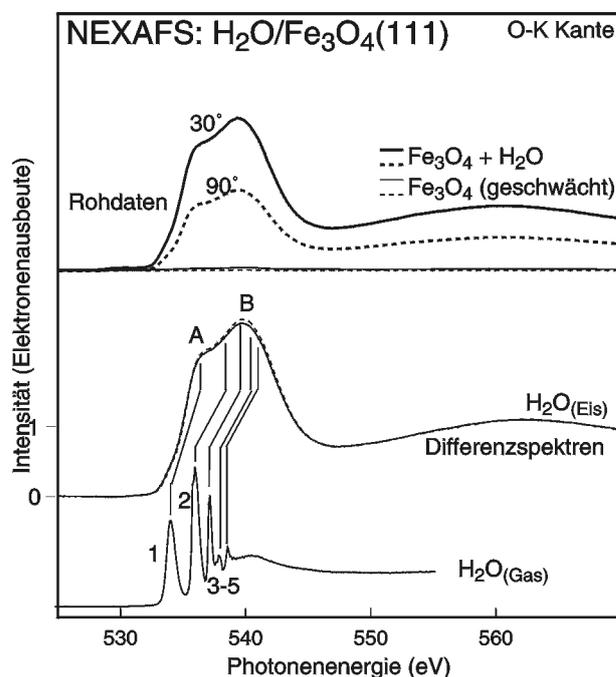


Abbildung 6.19: Adsorption von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. NEXAFS-Asorbatspektrum von Eis verglichen mit dem Wasser-Gasphasenspektrum.

Wasserbedeckung (a \rightarrow d) die Intensität der ersten Resonanz (A) abnimmt und bei der dicken Eisschicht nahezu ganz verschwindet. Es ist daher wahrscheinlich, daß dieses Signal nur dem Substrat zuzuschreiben ist. Von den wasserbedeckten Spektren wurde daher das entsprechend geschwächte Substratspektrum abgezogen, so daß bei 530 eV kein Signal mehr vorhanden ist. Dadurch konnte der Substratanteil in den jeweiligen adsorbatbedeckten Spektren eliminiert werden. Diese Auswerteprozedur ist in den Abbildungen 6.19 - 6.21 ausführlich dargestellt.

Für die $(\beta_1 + \gamma)$ - und die α -Spezies (vgl. Abbildung 6.20 und 6.19) funktioniert die Separation des Adsorbatspektrums von der Substratintensität gut, während es für die γ -Spezies problematischer ist. Es sollte auch erwähnt werden, daß die Schwächungsfaktoren, die bei der Differenzbildung angewandt werden, nicht für eine Bedeckungsbestimmung genutzt werden können, da die absolute Intensität aller Spektren durch die Intensität des einfallenden Lichts modifiziert werden. Die Werte sind jedoch in der richtigen Größenordnung.

Abbildung 6.19 zeigt das Adsorbatspektrum von Eis. Dies weist in Übereinstimmung mit der Literatur^{134,136,141} ein breites Signal mit zwei Maxima bei 536.4 eV (A) und 539.5 eV (B) auf. Die Positionen des Gasphasenspektrums (1-5) sind ebenfalls angegeben. Die Signale müssen um 2.5 eV zu höheren Photonenenergi-

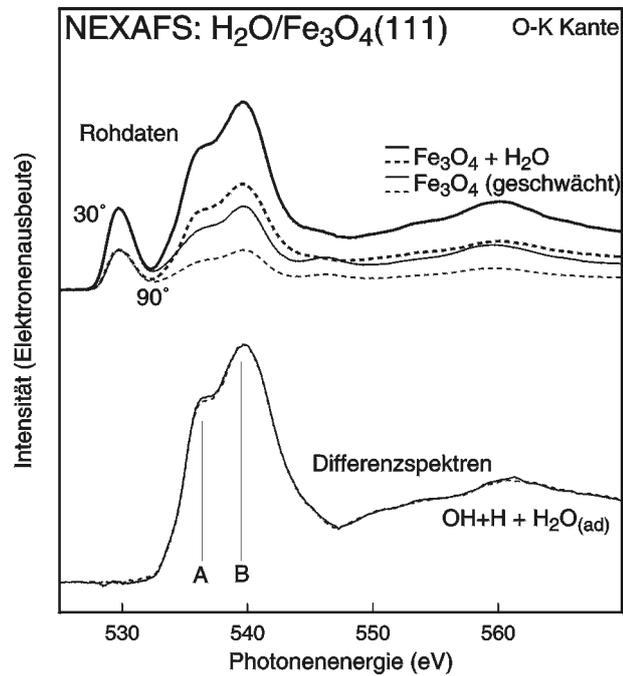


Abbildung 6.20: Adsorption von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. NEXAFS-Adsorptionspektrum von OH + H mit koadsorbiertem Wasser.

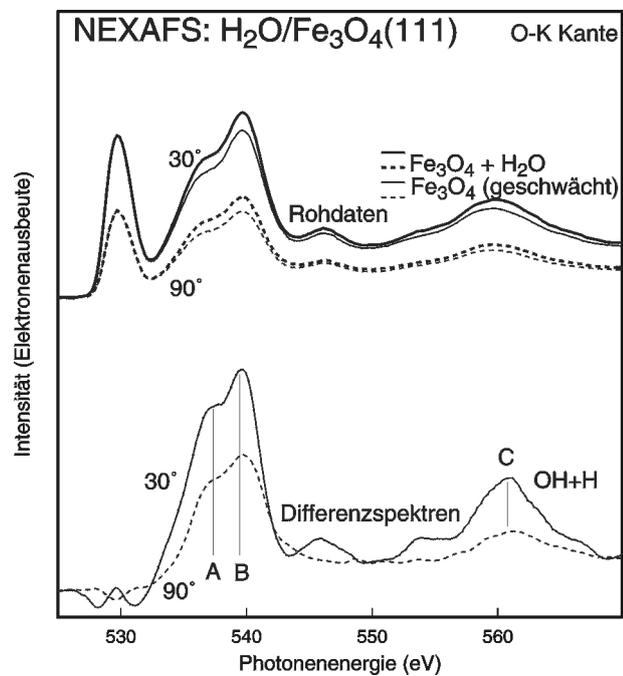


Abbildung 6.21: Adsorption von Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. NEXAFS-Adsorptionspektrum von dissoziiertem Wasser.

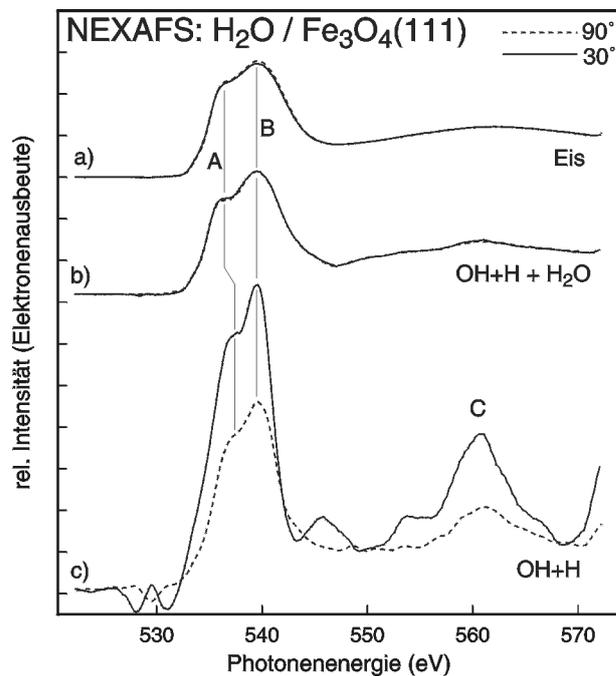


Abbildung 6.22: Adsorption von Wasser auf Fe₃O₄(111). NEXAFS-Asorbatspektren von a) Eis, b) OH + H mit koadsorbiertem Wasser, c) OH + H.

en verschoben werden, um eine Zuordnung zu erlauben. In der Literatur wird dies damit begründet, daß die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu einem stärker antibindenden Charakter der Molekülorbitale und damit zu einer Verschiebung zu höheren Photonenergien führt.^{106, 135} In Abbildung 6.20 ist das Adsorbatspektrum für die ($\beta_1 + \gamma$)-Spezies gezeigt. Abbildung 6.21 zeigt das der γ -Spezies. Hier sind die Differenzen zwischen der sauberen und adsorbatbedeckten Probe nur klein, so daß selbst kleine Veränderungen im Adsorbatspektrum sichtbar sind. Speziell in der Region, wo das Spektrum angepaßt wird ist dies zu erkennen (~ 530 eV). Die sauberen und adsorbatbedeckten Proben unterscheiden sich ganz leicht in der mittleren Halbwertsbreite (FWHM) der Signale, so daß hier bei der Differenzbildung ein kleiner Doppelpeak entsteht. Ob diese Änderung der Halbwertsbreite aufgrund einer leicht veränderten Meßbedingung entstanden ist oder aufgrund einer Wechselwirkung des Adsorbats mit den Fe-d-Bändern, ist nicht klar.

Zum Vergleich der Adsorbatspektren wurden diese auf die Adsorptionskante normiert. Diese Spektren sind in Abbildung 6.22 gezeigt. Das Spektrum der ($\beta_1 + \gamma$)-Spezies ist dem des Eises ähnlich, aber die Signale A und B sind schärfer. Außerdem ist das Signal B in b) intensiver als in a). Dies kann in einer Verschiebung

der Peaks 2, 4 oder 5 des Gasphasensignals oder einem Fehlen dieser Peaks in dem γ -Anteil dieses Spektrums begründet sein. Bei beiden Spektren ist keine Winkelabhängigkeit der Messungen zu beobachten. Die Spektren der γ -Spezies (OH + H) sind aufgrund der Differenzbildungprozedur nicht so gut. Trotzdem sind die drei resultierenden Signale (A-C) bei vernünftigen energetischen Positionen, und die Spektren zeigen einige interessante Aspekte. Das erste Maximum ist zu größeren Photonenenergien (537.4 eV) verschoben. Das zweite Maximum ist viel schärfer, und die hochenergetische Flanke ist nicht mehr so ausgeprägt. Dies erlaubt eine Zuordnung zu den Molekülorbitalen des OH. Da beim OH das Äquivalent zum $2b_2^*$ Molekülorbital des Wassers fehlt, fehlen auch die entsprechenden Resonanzen (2,4 und 5). Die Resonanzen (A und B) können Anregungen in das $4\sigma^*$ MO und Mischungen mit RYDBERG-Zuständen zugeordnet werden. Außerdem ist die Intensität beider Resonanzen unter streifendem Lichteinfall größer als unter senkrechtem. Dies deutet in Übereinstimmung mit den Austrittsarbemessungen (vgl. s. 81) auf eine eher aufrechte Adsorptionsgeometrie der OH-Gruppen hin. Auch das Signal C (~ 560 eV), das O-O Streuungen (EXAFS) zugeordnet wird, zeigt die gleiche Winkelabhängigkeit. Dies ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur.¹⁴¹

6.2 Ethylbenzol

6.2.1 Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS)

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Ethylbenzol auf FeO(111) und Fe₃O₄(111) sind bereits in der Literatur bekannt.⁴⁰ Auf FeO(111) findet eine sequentielle Adsorption von zwei Ethylbenzol Spezies statt. Diese Spezies wurden als physisorbiertes und kondensiertes Ethylbenzol identifiziert. Auf Fe₃O₄(111) adsorbiert Ethylbenzol sequentiell in drei verschiedenen Spezies. Hier wurde chemisorbiertes, physisorbiertes und kondensiertes Ethylbenzol beobachtet.

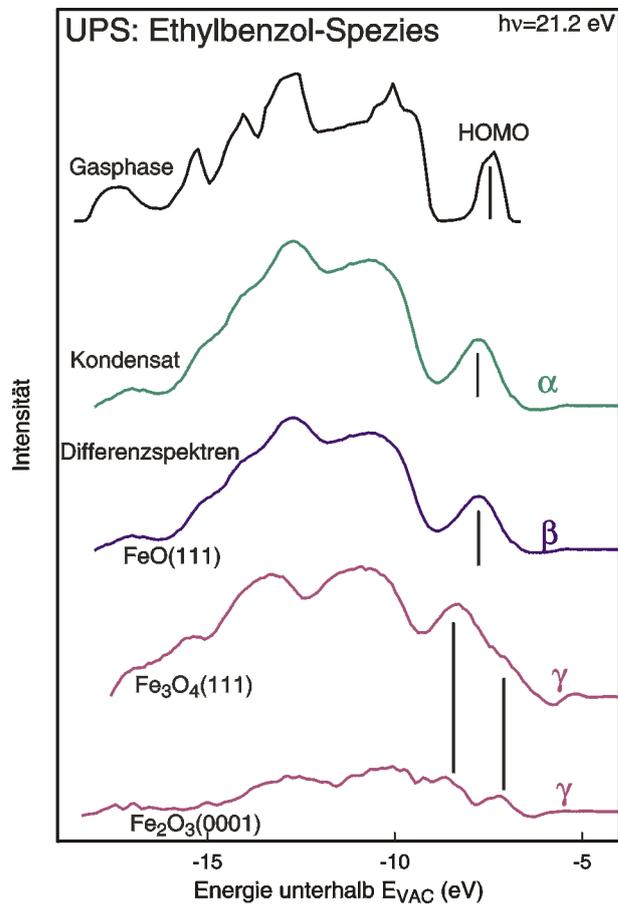


Abbildung 6.23: UP-Adsorbatspektren der ersten Ethylbenzolspezies auf FeO(111): β (molekular physisorbiert),⁴⁰ Fe₃O₄(111) γ (chemisorbiert)⁴⁰ und α -Fe₂O₃(0001) γ (chemisorbiert) im Vergleich mit dem Kondensat- und dem Gasphasenspektrum.¹⁴⁴

Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit TDS-Untersuchungen.¹⁴³ Die zugehörigen UP-Spektren der ersten adsorbierten Spezies bei ihrer Sättigungsbedeckung sind in Abbildung 6.23 im Vergleich mit dem Gasphasenspektrum¹⁴⁴ und dem Spektrum des Chemisorbats auf α -Fe₂O₃(0001), ebenfalls bei der Sättigungsbedeckung, dargestellt.

Bei den Spektrenformen der chemisorbierten Spezies ist nur eine Aufspaltung und Verschiebung speziell des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) zu beobachten. Dies deutet auf intakt adsorbierte Moleküle hin die über den Phenylring mit der Oberfläche wechselwirken. Bei den physisorbierten Spezies wird eine solche starke spezifische Wechselwirkung nicht beobachtet.

6.2.2 Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)

In Abbildung 6.24 ist das NEXAFS-Spektrum der Kohlenstoff K-Kante von kondensiertem Ethylbenzol mit dem Spektren von kondensiertem Benzol und Oktan sowie mit dem Gasphasenspektrum des Ethylbenzols verglichen.

Die energetischen Positionen des Kondensat-Spektrums und Zuordnungen der Resonanzen analog der Kondensatspektren von Oktan¹⁴⁵ und Benzol¹⁴⁶ sind in Tabelle 6.2 angegeben.

Resonanz	Position (eV)	Zuordnung
A	285.0	π^* , Ring (Benzol: $C1s \rightarrow e_{2u}$)
B	286.9	Rydberg, Seitenkette (Oktan)
	287.6	Rydberg, Ring (Benzol)
	288.0	Rydberg, Seitenkette (Oktan)
	288.9	π^* , Ring (Benzol: $C1s \rightarrow b_{2g}$)
C	291.3	σ^* , Seitenkette (Oktan)
	293.3	σ^* , Ring (Benzol: $C1s \rightarrow e_{1u}$)
E	300.2	σ^* , Ring (Benzol: $C1s \rightarrow e_{1u} + a_{2g}$)
	301.0	σ^* , Seitenkette (Oktan)

Tabelle 6.2: Energetische Positionen der Resonanzen des EB-Kondensat-Spektrums und Zuordnungen analog der Kondensatspektren von Oktan¹⁴⁵ und Benzol.¹⁴⁶

Im Vergleich zum Benzolspektrum ist die erste Resonanz des Ethylbenzolspektrums leicht verbreitert. Dies beruht auf der geringeren Symmetrie des Ethylbenzols gegenüber dem Benzol. Durch die Einführung der Seitenkette in das Molekül werden die ursprünglich äquivalenten Kohlenstoffatome des Ringes inäquivalent. Dies bewirkt, wie in der Literatur beschrieben^{147,148} leicht veränderte Anregungsenergien. Die Rydberg-Resonanz B hat im Ethylbenzolspektrum eine höhere Intensität. Auch dies kann dem Vorhandensein der Seitenkette zugeschrieben wer-

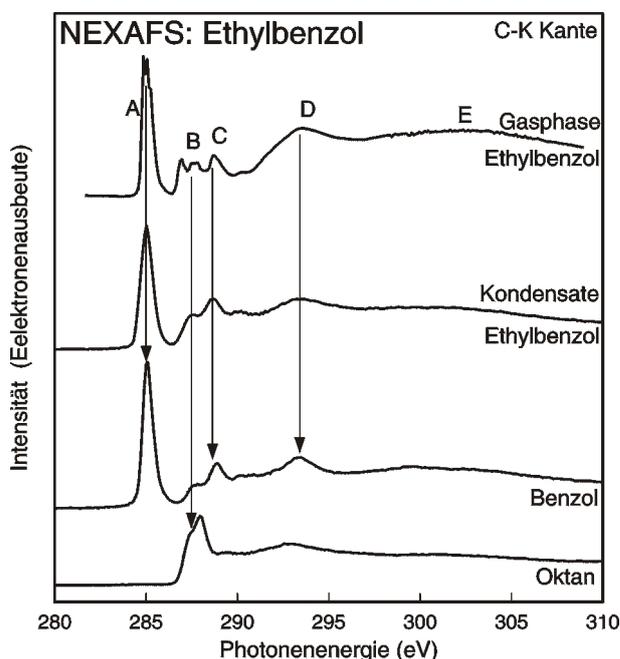


Abbildung 6.24: Das NEXAFS-Spektrum von kondensiertem Ethylbenzol im Vergleich mit den Spektren von kondensiertem Benzol und Oktan sowie mit dem Gasphasenspektrum.

den.¹⁴⁸

In Abbildung 6.25 sind die NEXAFS-Spektren der Kohlenstoff K-Kanten von adsorbiertem Ethylbenzol gezeigt und mit dem Kondensatspektrum und dem Spektrum von gasförmigem Ethylbenzol verglichen. Die Bedeckungen liegen hier alle im Submonolagenbereich. Die Bedeckung des Ethylbenzols auf α -Fe₂O₃(0001) ($\Theta_{r,EB}=0.5$) liegt hier in der Größenordnung im Bereich der Bedeckung bei realen katalytischen Bedingungen ($\Theta_{r,EB}=0.37$). Alle energetischen Positionen stimmen mit denen des Kondensatspektrums überein. Ethylbenzol adsorbiert also intakt ohne Zersetzungserscheinungen wie auch bereits mit UPS festgestellt.⁴⁰

Die Resonanz A (LUMO) ist im Kondensatspektrum relativ scharf (FWHM = 0.7 eV). Im Spektrum des auf FeO(111) physisorbierten Ethylbenzols ist diese Resonanz leicht verbreitert (FWHM = 0.9 eV). Diese Verbreiterung ist noch stärker bei dem auf Fe₃O₄(111) und α -Fe₂O₃(0001) adsorbierten Ethylbenzol (FWHM = 1.2 eV). Dies zeigt deutlich den Trend in der Stärke der Wechselwirkung. Auf FeO(111) findet in Übereinstimmung mit den UPS⁴⁰ und TDS-Messungen²⁴ nur eine Physisorption statt. Die anderen beiden Oberflächen zeigen chemisorbierte Ethylbenzol-Spezies.^{40,149} Die Ethylbenzol-Moleküle auf den Fe₃O₄(111)- und α -Fe₂O₃(0001) -Oberflächen sollte also über die höchsten besetzten Ethyl-

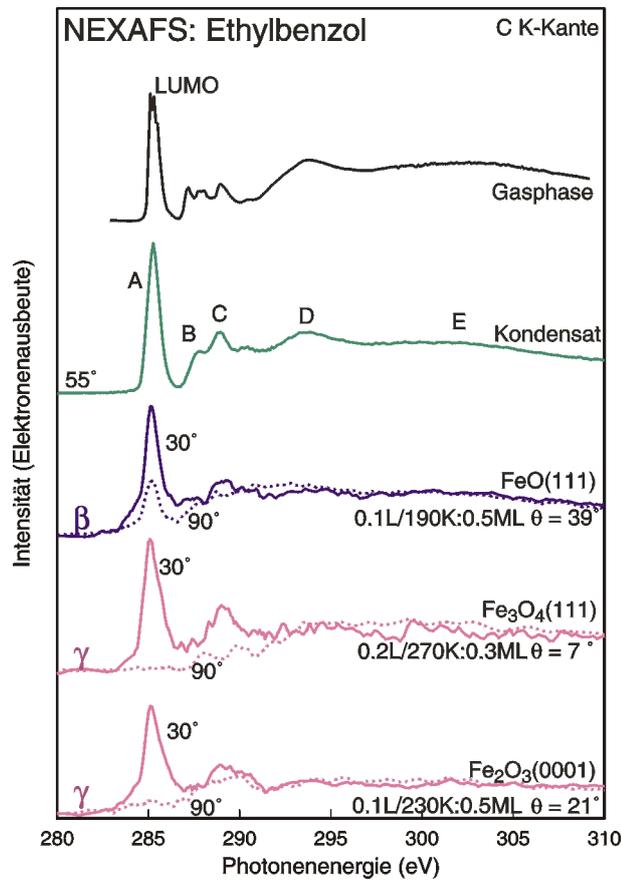


Abbildung 6.25: NEXAFS-Adsorbatspektren von Ethylbenzol auf FeO(111), Fe₃O₄(111) und α-Fe₂O₃(0001) verglichen mit dem Kondensatspektrum und dem Spektrum der Gasphase.

benzolorbitale (HOMO) und die unbesetzten (Fe 3d) Zustände der Oberfläche wechselwirken. Gleichzeitig sollte Elektronendichte aus den besetzten (Fe 3d) Zuständen der Oberfläche in die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) des Ethylbenzols übergehen.

In der anorganischen Komplexchemie werden solche Bindungen zwischen Zentralatomen und π-Liganden häufig mit zwei verschiedenen Bindungsmodellen¹⁵⁰ beschrieben:

- Im Dewar-Chatt-Duncanson-Modell wird die Bindung durch zwei Wechselwirkungen beschrieben. Zum einen gibt der Ligand aus seinem HOMO Elektronen in leere d-Orbitale des Zentralkations, und zum anderen gibt das Zentralkation Elektronendichte von besetzten d-Orbitalen in das LUMO des Liganden. Diese Wechselwirkungen (Hin- und Rückbindung) setzen

einen solchen aromatischen Ring als einzähnigen Liganden voraus, der nur sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff enthält. Der Ring deformiert sich daher bei der Bindung nicht.

- Im anderen Modell wird der aromatische Ring als sechszähniger Ligand betrachtet. In ihm liegen die Kohlenstoffatome eher sp^3 hybridisiert vor, die je eine Bindung mit dem Zentralkation bilden. Die Bindungen zu den Wasserstoffatomen liegen dann deswegen nicht mehr in der Ringebene sondern sind von ihr weg gebogen.

In beiden Bindungsmodellen werden jedoch die Bindungen innerhalb des Moleküls geschwächt. Es wird angenommen, daß die wahre Bindungssituation zwischen diesen Modellen liegt und es zur Ausbildung eines η^6 -Komplexes kommt. Auch die Spektren sind mit einer solchen η^6 -artigen Anordnung des Ringes in Übereinstimmung. Die Intensitäten der ersten π^* -Resonanzen zeigen nämlich eine starke Abhängigkeit vom Winkel des eingestrahlten Lichts. Diese Abhängigkeit ist jedoch für auf FeO(111) adsorbiertes Ethylbenzol kleiner. Nach der Herleitung aus Kapitel 2 kann formal der Verkippungswinkel zwischen der Ringebene und der Oberfläche (bzw. zwischen der Oberflächennormale und der Richtung des Dipolmatrixelements) aus den Intensitätsverhältnissen berechnet werden. Die aus den Spektren in Abbildung 6.25 berechneten Verkippungswinkel sind 39° für FeO(111), 7° für $Fe_3O_4(111)$ und 21° für $\alpha-Fe_2O_3(0001)$. Die σ^* -Resonanzen zeigen ein umgekehrtes Intensitätsverhalten. Die Geometrien der Chemisorbatkomplexe auf $Fe_3O_4(111)$ bei Bedeckungen im Submonolagenbereich und $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ bei realkatalytisch relevanten Bedeckungen sind also in Übereinstimmung mit einer solchen η^6 -artigen Anordnung.

Daß die Verkippungswinkel hier nicht exakt 0° betragen kann mehrere Ursachen haben. Zum einen sind die realen Oxidoberflächen nicht defektfrei, d. h. die Moleküle können an solchen ausgezeichneten Plätzen in einer anderen Geometrie adsorbieren. Da diese Methode jedoch über alle Moleküle mittelt wird dann ein mittlerer Verkippungswinkel bestimmt. Zusätzlich ist in der Literatur beschrieben, daß ein Verbiegen der C-H-Bindungen am Phenylring zu einer Restintensität unter senkrechtem Einfall führen würde.^{146,151} Auch ein Einfluß der Seitenkette auf die Adsorptionsgeometrie ist zwar unwahrscheinlich kann aber nicht ausgeschlossen werden. Der Hauptgrund ist jedoch, daß der Verkippungswinkel bedeckungsabhängig ist. Dies ist in Abbildung 6.26 für Ethylbenzol auf $Fe_3O_4(111)$ exemplarisch gezeigt. Hier steigt der Verkippungswinkel bei Sättigung der chemisorbierten Spezies ($\Theta_{r,EB}=1.00$) bis auf ca. 40° an. Diese Bedeckung ist ähnlich der für die Realkatalyse relevante Bedeckung von Ethylbenzol auf $Fe_3O_4(111)$ ($\Theta_{r,EB}=0.92$). Beim FeO(111) jedoch ist der Verkippungswinkel bereits von Beginn an bei ca. 45° . Unter realkatalytischen Bedingungen adsorbiert also Ethylbenzol auf $\alpha-Fe_2O_3(0001)$ mit dem Phenylring parallel zur Oberfläche,

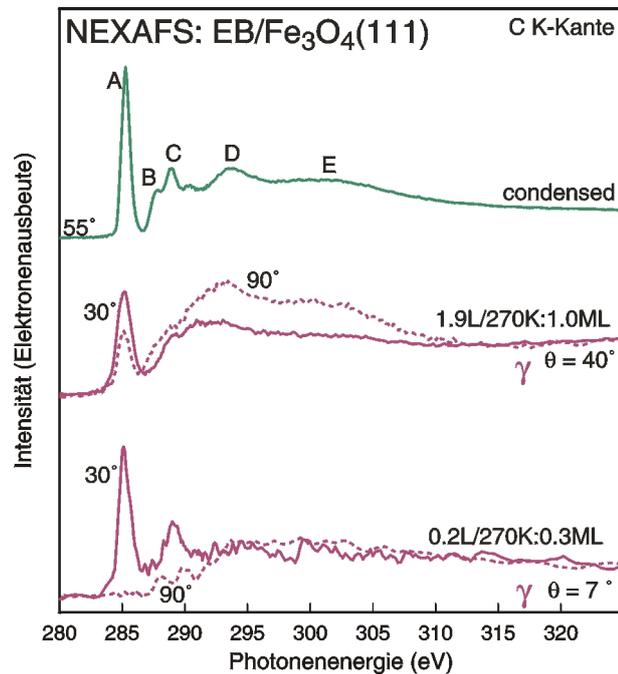


Abbildung 6.26: NEXAFS-Spektren von Ethylbenzol auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$. Abhängigkeit des Verkipfungswinkels mit wachsender Bedeckung.

während auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ der Phenylring verkippt vorliegt. Diese Untersuchung läßt vermuten, daß nicht nur das Ethylbenzol auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ mit dem Phenylring parallel zur Oberfläche als LEWIS-Base in einer η^6 -artigen Konfiguration an einem aciden Zentrum chemisorbiert, sondern diese Wechselwirkung alle Bindungen im Molekül schwächt. Mit anderen Worten: Die Bindungen innerhalb des Moleküls werden aktiviert. Dies ist besonders wichtig, da bei der Reaktion zum Styrol Wasserstoff vom Molekül zu basischen Sauerstoffzentren auf der Oberfläche transferiert werden muß. Eine C-H-Aktivierung in der Seitenkette (in benzyllischer Stellung) durch Wechselwirkung mit einem FeO^+ -Kation ist auch von Gasphasenuntersuchungen^{152,153} her bekannt.

6.3 Styrol

6.3.1 Photoelektronenspektroskopie (UPS/XPS)

Abbildung 6.27 zeigt die He I UP-Spektren der sauberen und styrolbedeckten FeO(111)-Oberfläche. Diese Spektren wurden im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei einem konstanten Styrolpartialdruck von 1×10^{-8} mbar gemessen. Dabei wurde stufenweise von Raumtemperatur auf 160 K gekühlt. Mit sinkender Temperatur steigt die Styrolbedeckung und die Substratmission wird geschwächt. Analog wurden auch Spektrensätze bei 1×10^{-7} mbar und 1×10^{-6} mbar Styrolpartialdruck gemessen.

Die Adsorbatspektren sind in Abbildung 6.28 gezeigt. Sie zeigen adsorbatinduzierte Signale, die, durch Vergleich mit dem Gasphasenspektrum ($\Delta E_R = 1.6$ eV), den Molekülorbitalen des Styrols zugeordnet werden können. Speziell das der Vinylgruppe zugeordnete Molekülorbital (π_v) ist klar erkennbar. Das heißt, die Styrolmoleküle physisorbieren intakt und zersetzen sich bei der Adsorption nicht. Lediglich am Ende eines Meßtages haben sich geringe Mengen einer irreversibel gebundenen Spezies auf der Oberfläche gebildet. Diese kann anhand ihres UP-Spektrums als Polystyrol identifiziert werden, bei dem das Vinyl- π -Orbital fehlt (vgl. 6.28, RT, St aus). Ob die Bildung vorwiegend durch das eingestrahlte Licht (durch radikalische Polymerisation) oder die Langzeitexposition mit Styrol entsteht konnte nicht geklärt werden.

Abbildung 6.29 zeigt die ermittelten Adsorptionsisobaren von Styrol auf FeO(111) bei unterschiedlichen Styrolpartialdrücken. Die β -Spezies sättigt bei $d/l_e = 0.8$. Ab $d/l_e \sim 1.6$ findet kein weiterer Anstieg der Isobaren statt. Ein solches Verhalten wurde in der Literatur¹⁵⁴ mit der Adsorption der Moleküle in dreidimensionalen Clustern erklärt. Wie auf den ersten Blick erkennbar, ist die Isobarenform im Bereich der β -Spezies von der Meßrichtung (durch Pfeile angegeben) abhängig. Dies deutete auf eine unterschiedliche Kinetik hin, in Abhängigkeit davon, ob man das Adsorptions-Desorptions Gleichgewicht von einer vollen Bedeckung erreicht, oder ob man mit einer sauberen Oberfläche beginnt. Die Form der Isobaren (von kleinen Bedeckungen ausgehend) ist im Bereich der β -Spezies für jeden Druck jedoch ähnlich. Wie für Drücke, die sich um einen konstanten Faktor unterscheiden, zu erwarten, sind diese Isobaren äquidistant. Eine Anpassung der Isobaren ist daher möglich. Die resultierende isostere Adsorptionswärme ist $q_{st} = 55$ kJ/mol. Sie ist etwas größer als die Verdampfungsenthalpie für Styrol (43.9 kJ/mol¹⁵⁵). Außerdem ist der Frequenzfaktor relativ klein ($\nu = 4.35 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$). Dies deutet auf einen sterisch anspruchsvollen Übergangszustand hin. Die Isobaren sind nur anzupassen, wenn eine Adsorption 2. Ordnung oder ein Kisliuk-Faktor $K > 1$ angenommen wird. Dies heißt, daß die Wahrscheinlichkeit der Desorption eines extrinsischen Precursors größer sein muß, als die Summe der Wahrscheinlichkei-

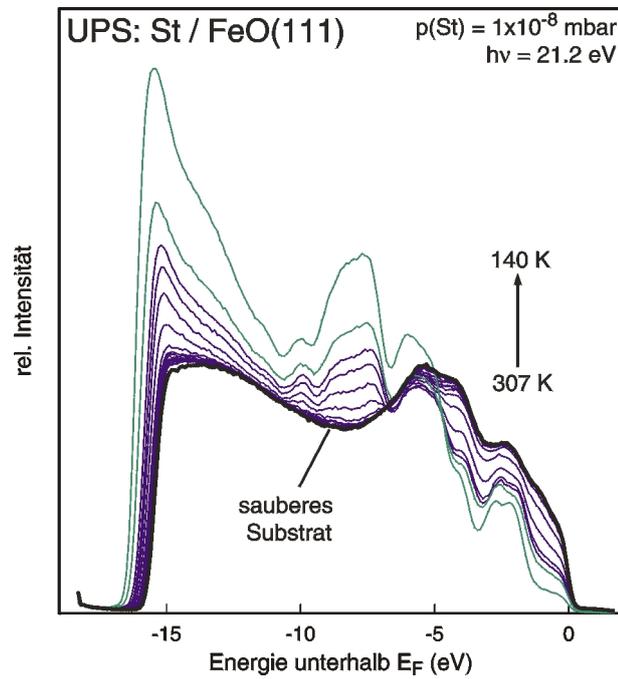


Abbildung 6.27: UP-Spektren von Styrol auf FeO(111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Spektren mit gleicher Spektralfarbe haben gleiche Farbe. dunkelblau: β , grün: α .

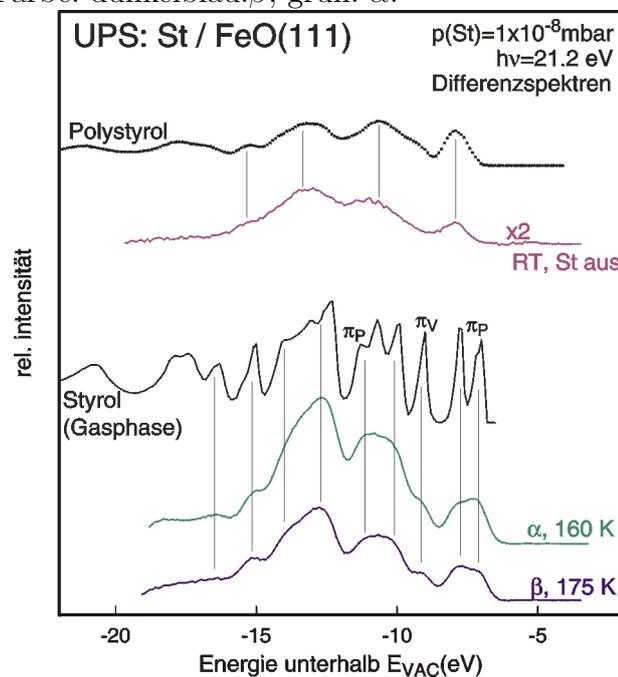


Abbildung 6.28: UP-Adsorbatspektren der Styrolspezies auf FeO(111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht: β (molekular physisorbiert), α (kondensiert). Die Spektren sind mit dem Spektrum von gasförmigem Styrol¹⁵⁶ und Polystyrol¹⁵⁷ verglichen.

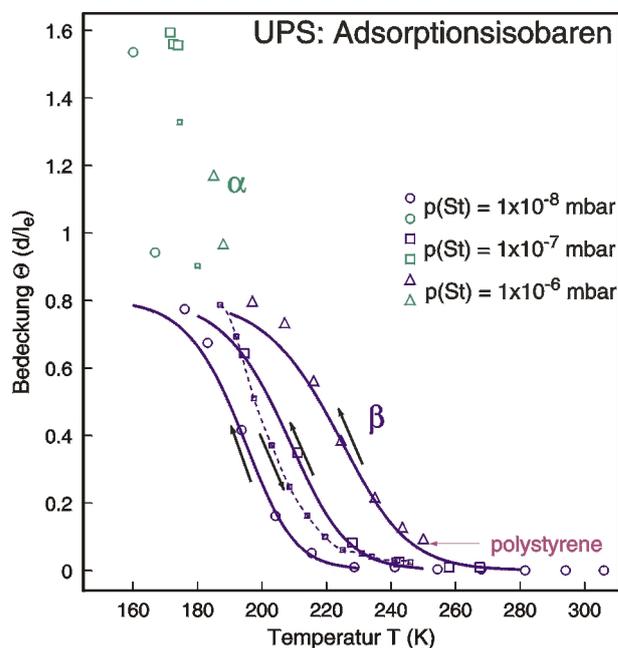


Abbildung 6.29: Adsorptionsisobaren von Styrol auf FeO(111) bei verschiedenen Styrolpartialdrücken. Die Pfeile geben die Meßrichtung an.

ten eines intrinsischen Precursors zu desorbieren oder zu chemisorbieren. Das wäre der Fall, wenn übermäßig viele Styrolmoleküle als extrinsischer Precursor vorliegen. Das heißt die Styrolmoleküle adsorbieren aufgrund stärkerer Wechselwirkung mit bereits adsorbierten Styrolmolekülen eher auf diesen, als auf der sauberen Oberfläche.

Abbildung 6.30 zeigt die He I UP-Spektren der sauberen und styrolbedeckten Fe₃O₄(111)-Oberfläche. Diese Spektren wurden im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei einem konstanten Styrolpartialdruck von 1x10⁻⁸ mbar gemessen. Dabei wurde stufenweise von Raumtemperatur auf 120 K gekühlt. Mit sinkender Temperatur steigt die Styrolbedeckung und die Substratmission wird geschwächt. Analog wurden auch Spektrensätze bei 1x10⁻⁷ mbar und 1x10⁻⁶ mbar Styrolpartialdruck gemessen.

Die Adsorbatspektren sind in Abbildung 6.31 gezeigt. Sie zeigen adsorbatinduzierte Signale, die für die Spezies γ , β , und α durch Vergleich mit dem Gasphasenspektrum ($\Delta E_R = 1.6$ eV), den Molekülorbitalen des Styrols zugeordnet werden können. Das heißt hier adsorbieren die Styrolmoleküle intakt. Die δ -Spezies zeigt weder Ähnlichkeit mit dem Styrolspektrum noch mit dem Spektrum des Polystyrols. Besonders die den π -Orbitalen des Phenylrings zugeordneten Signale sind deutlich anders. Das Spektrum dieser Spezies ist aber noch deutlich strukturiert. Diese Spezies wird auf Fe₃O₄(111) bei Temperaturen oberhalb 285 K irreversi-

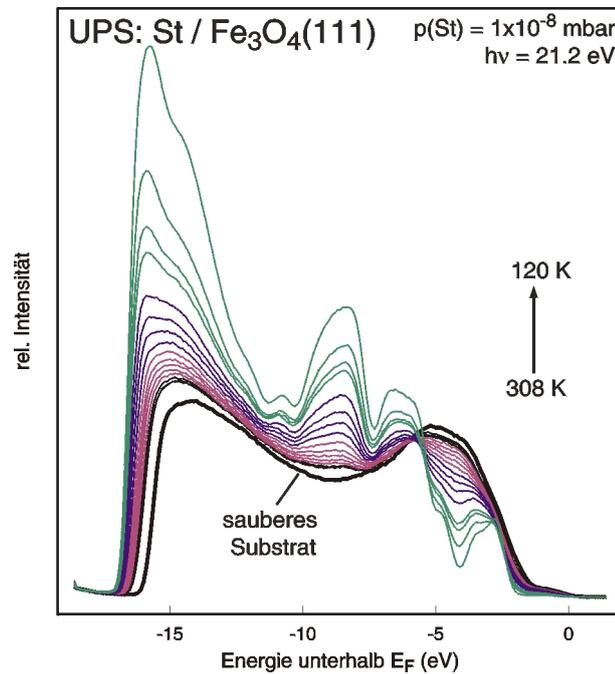


Abbildung 6.30: UP-Spektren von Styrol auf Fe₃O₄(111) aufgenommen im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Spektren mit gleicher Spektralfarbe haben gleiche Farbe. schwarz: δ , pink: γ , dunkelblau: β , grün: α

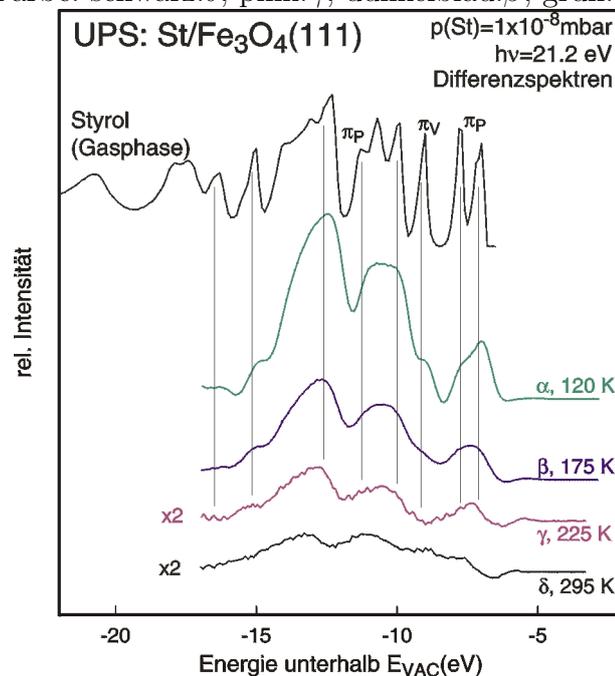


Abbildung 6.31: UP-Adsorbatspektren der Styrolspezies auf Fe₃O₄(111): δ , γ (chemisorbiert) β (molekular physisorbiert), α (kondensiert). Die Spektren sind mit dem Spektrum von gasförmigem Styrol¹⁵⁶ verglichen.

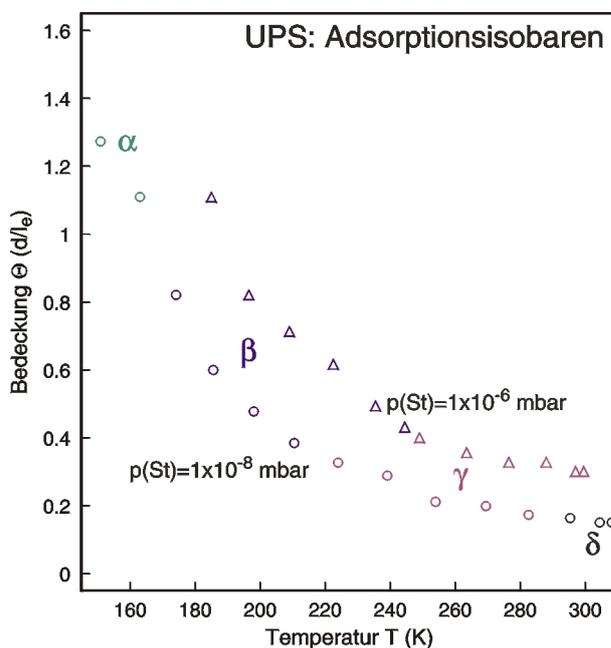


Abbildung 6.32: Adsorptionsisobaren von Styrol auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei verschiedenen Styrolpartialdrücken.

bel gebunden. Eine beginnende Zersetzung des Styrols oder eine Polymerisierung kann daher nicht ausgeschlossen werden. Die Sättigungsbedingungen der unterschiedlichen Spezies aufgrund der Spektrenform zu bestimmen ist schwierig, da diese nicht sehr verschieden sind.

Abbildung 6.32 zeigt die ermittelten Adsorptionsisobaren von Styrol auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei unterschiedlichen Styrolpartialdrücken.

In diesen Isobaren sind ebenfalls keine deutlichen Sättigungsbedeckungen erkennbar. Dies macht eine Anpassung der Isobaren unmöglich. Außerdem ist die Adsorption der δ -Spezies irreversibel und daher kein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht erreichbar. Es ist jedoch deutlich zu erkennen, daß auch hier im Bereich der α -Spezies eine Kondensation in dreidimensionalen Clustern erfolgt. Dies ist bisher in den Adsorptionsexperimenten vom Styrol auf $\text{Pt}(111)$,¹⁵⁴ $\text{FeO}(111)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ beobachtet worden. Es scheint also eine generelle Eigenschaft von Styrol aufgrund starker intermolekularer Wechselwirkungen zu sein.

Erste Adsorptionsexperimente von Styrol auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ lieferten ebenfalls ein Spektrum der ersten adsorbierten Spezies bei Ihrer Sättigungsbedeckung. Dieses sowie die UP-Adsorbatspektren von Styrol auf $\text{FeO}(111)$ und $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ bei ihren Sättigungsbedeckungen sind in Abbildung 6.33 im Vergleich mit dem Gasphasenspektrum¹⁴⁴ dargestellt.

Bei den Spektrenformen der chemisorbierten Spezies ist eine Aufspaltung und

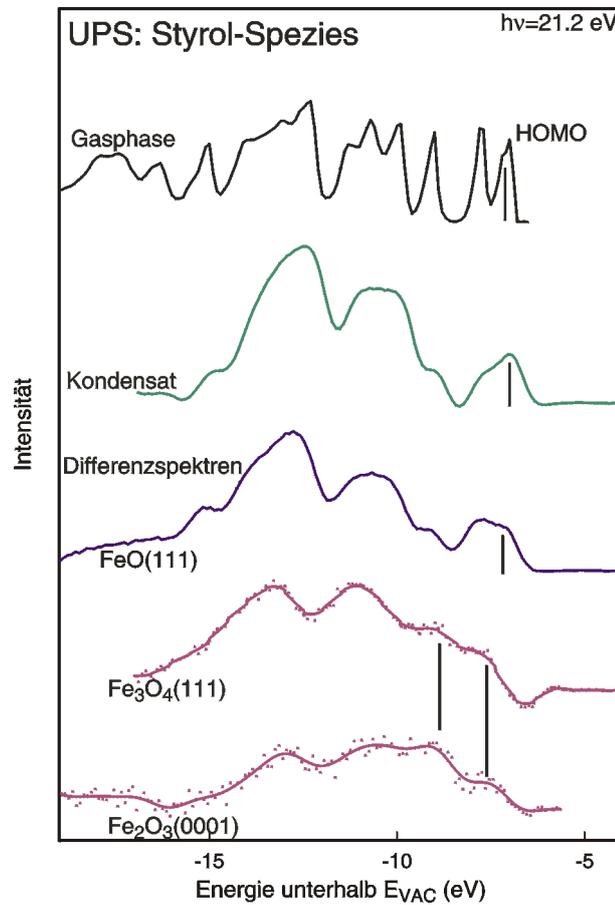


Abbildung 6.33: UP-Adsorbatspektren der ersten Styrolspezies auf FeO(111): β (molekular physisorbiert), Fe₃O₄(111): δ (chemisorbiert) und α -Fe₂O₃(0001): (chemisorbiert) im Vergleich mit dem Kondensat- und dem Gasphasenspektrum.¹⁵⁶

Verschiebung speziell des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) zu beobachten. Dies deutet, genau wie beim Ethylbenzol auf eine Wechselwirkung des Phenylringes mit der Oberfläche hin. Bei den physisorbierten Spezies wird eine solche starke spezifische Wechselwirkung nicht beobachtet.

6.3.2 Röntgenabsorption an der Nahkante (NEXAFS)

In Abbildung 6.34 ist das NEXAFS-Spektrum von kondensiertem Styrol mit dem des Ethylbenzols und dem Gasphasenspektrum verglichen. Das Styrolspektrum ähnelt dem des Ethylbenzols. Lediglich die erste π^* -Resonanz (LUMO) zeigt eine Schulter an der niederenergetischen Flanke (284.1 eV). Diese Schulter wird

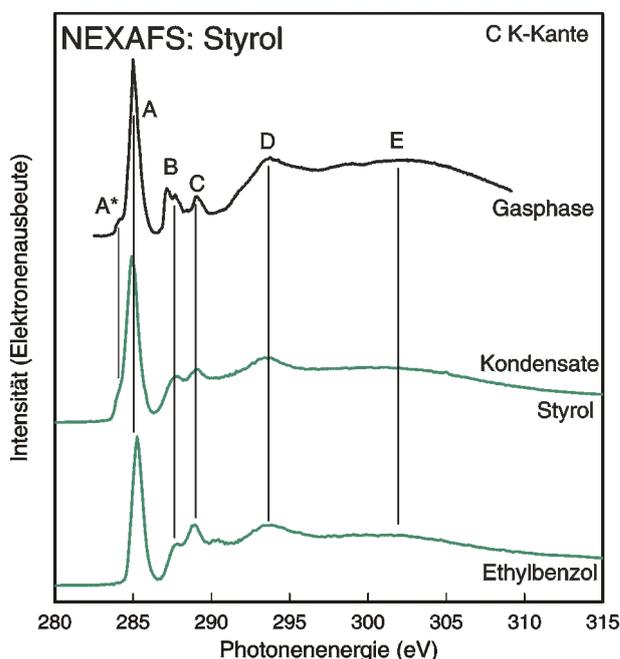


Abbildung 6.34: NEXAFS-Kondensatspektrum von Styrol verglichen mit dem des Ethylbenzols und dem Spektrum der Gasphase.

in der Literatur Anregungen aus den C 1s Elektronen der Vinylgruppe zugeordnet.^{148,158} Eine ähnliche Schulter existiert auch im Spektrum von Polyphenylacetylen,¹⁵⁹ dessen Wiederholungseinheit dem Styrol sehr ähnlich ist ($-\text{C}(\text{ph})=\text{CH}-$; ph=phenyl). Das NEXAFS-Spektrum des Polystyrol¹⁶⁰ zeigt dagegen diese Schulter nicht, da dessen Wiederholungseinheit dem Ethylbenzol sehr ähnlich ist ($-\text{CH}(\text{ph})-\text{CH}_2-$).

In Abbildung 6.35 sind die NEXAFS-Spektren der Kohlenstoff K-Kanten von adsorbiertem Styrol gezeigt und mit dem Kondensatspektrum und dem Gasphasenspektrum verglichen. Die Bedeckungen liegen hier im Submonolagenbereich. Die Bedeckung des Styrols auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ ($\Theta_{r,St}=0.3$) liegt wieder im realkatalytisch relevanten Bereich ($\Theta_{r,St}=0.29$). Alle energetischen Positionen stimmen mit denen des Kondensatspektrums überein. Styrol adsorbiert also bei den angegebenen Temperaturen überwiegend intakt ohne Zersetzungserscheinungen.

Auf FeO(111) wird bei Bedeckungen im Submonolagenbereich wieder nur, wie in den UPS-Messungen auch, eine Physisorption des Styrols beobachtet. $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ zeigen wieder chemisorbierte Styrol-Spezies. Die Halbwertsbreiten der ersten π^* -Resonanz sind wieder für die chemisorbierten Styrol-Spezies deutlich breiter (FWHM = 1.1 eV) als die des Physisorbats oder Kondensats (FWHM = 0.8 eV). Dies deutet ebenfalls wieder wie die UPS-Messungen

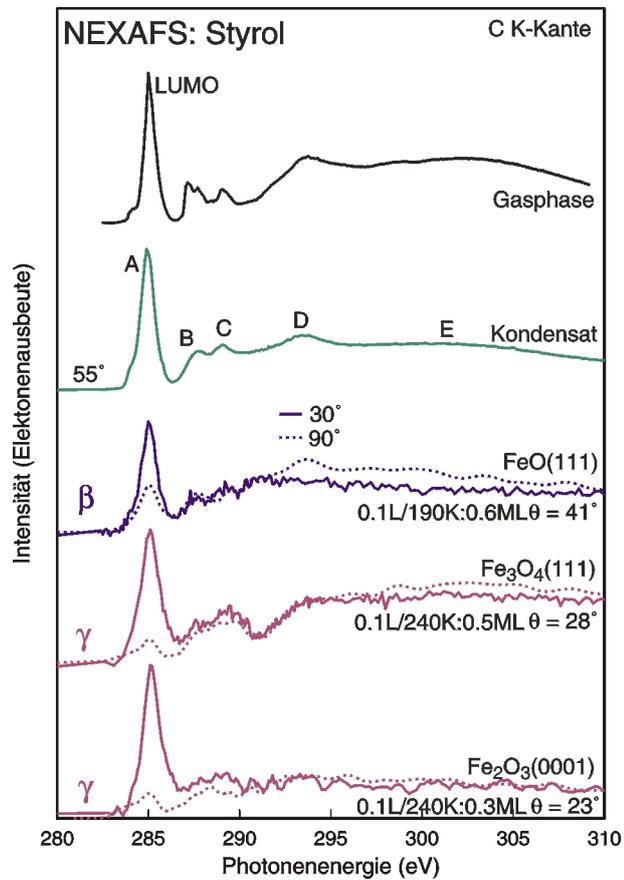


Abbildung 6.35: NEXAFS-Adsorbatspektren von Styrol auf FeO(111), Fe₃O₄(111) und α -Fe₂O₃(0001) verglichen mit dem Kondensatspektrum und dem Spektrum der Gasphase.

eine stärkere spezifische Wechselwirkung des Phenylringes mit der Oberfläche an. Und auch die berechneten Verkippungswinkel sind mit 23° für die chemisorbiertes Styrol auf α -Fe₂O₃(0001) wieder deutlich kleiner, als die der physisorbierten Spezies. Styrol adsorbiert auf Fe₃O₄(111) bei der Sättigungsbedeckung der chemisorbierten Spezies wieder verkippt.¹⁵⁸

Auch in diesem Fall kann also (wie beim Ethylbenzol) für das Styrol auf α -Fe₂O₃(0001) bei realkatalytisch relevanten Bedeckungen eine Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen dem LEWIS-basischen Phenylring und den LEWIS-aciden Eisenzentren in einem η^6 -artigen Adsorbatkomplex angenommen werden.

6.4 Fazit

6.4.1 Oberflächenphysik

Die gemessenen isothermen Adsorptionswärmern und Frequenzfaktoren der am stärksten gebundenen Spezies sind in Tabelle 6.3 Desorptionsenergien und Frequenzfaktoren der Literatur gegenübergestellt.¹⁶¹ Isostere Adsorptionswärmern aus der Literatur sind ebenfalls in diese Tabelle integriert.

System	q_{st} (eV)	ν (s^{-1}), (cm^2s^{-1})	E_{des} (eV)	ν (s^{-1}), (cm^2s^{-1})
FeO(111)				
H ₂ O	52	3×10^{15}	52	3×10^{15}
Ethylbenzol	58	4.75×10^{14}	55	5×10^{12}
Styrol	55	3×10^{10}		
Fe ₃ O ₄ (111)				
H ₂ O	65	2.4×10^{-6}	50	10^{-5}
Ethylbenzol	94-74	5×10^{12} - 2×10^{10}	86	10^{12}
Styrol			118	3×10^{11}
α -Fe ₂ O ₃ (0001)				
H ₂ O			63	10^{13}
Ethylbenzol			64	10^{12}
Styrol			73	5×10^{12}

Tabelle 6.3: Isostere Adsorptionswärmern, Desorptionsenergien und Frequenzfaktoren der auf Eisenoxiden am stärksten gebundenen Wasser-, Ethylbenzol- und Styrol-Spezies.

Die Desorptionsenergien, die aus TDS-Untersuchungen gewonnen wurden sind in recht guter Übereinstimmung mit den Adsorptionswärmern, die mittels UPS ermittelt wurden.^{24, 143} Sie zeigen deutlich die zunehmende Stärke der Adsorbat-Substrat-Bindung von FeO(111) über α -Fe₂O₃(0001) zu Fe₃O₄(111). Da es sich bei den Adsorbaten um LEWIS-Basen handelt, bei der der Phenyling bzw. das freie Elektronenpaar beim Wasser als Elektronenpaar-Donor fungiert, sind die Energien ein Maß für die Acidität der Oberfläche. Die Oberfläche des Fe₃O₄(111) ist also acider als die des α -Fe₂O₃(0001). Diese ist wiederum acider als die des FeO(111). Die aciden Zentren der Oberflächen sind jeweils die Eisenkationen, die unterschiedlich gut zugänglich sind. Im Fe₃O₄(111) ist die Oberfläche eisenterminiert und die Eisenzentren sind trotz starker Relaxation der Oberfläche gut zugänglich. Das FeO(111) ist sauerstoffterminiert und die Eisenzentren werden von den Sauerstoffzentren der Lage darüber abgeschirmt. Außerdem ist eine

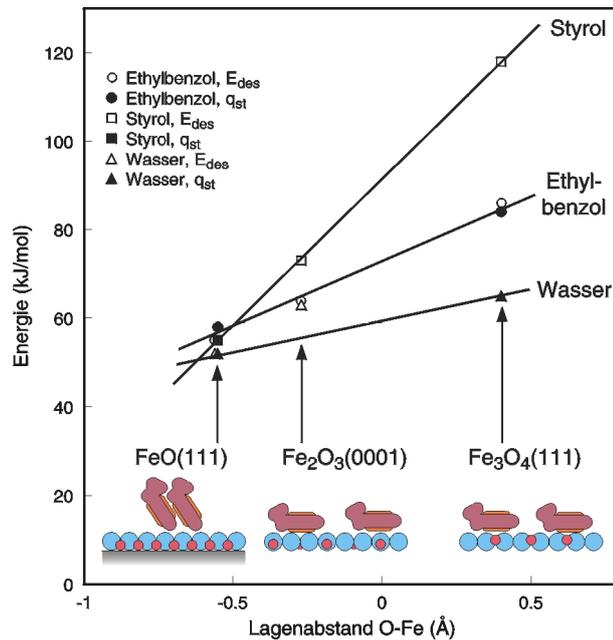


Abbildung 6.36: Abhängigkeit der Desorptionsenergien von dem Eisen-Sauerstoff-Lagenabstand der Eisenoxidoberflächen.

Wechselwirkung der Eisenzentren mit dem darunterliegenden Platin nicht auszuschließen. Beim α - $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ ist die Oberflächenterminierung noch nicht vollständig geklärt, aber die mittels LEED-IV-Analysen ermittelten Relaxationen ergeben eine Struktur bei der die Eisenzentren zwar unter der ersten Sauerstofflage liegen, jedoch nur um ein wesentlich geringeren Beitrag als beim $\text{FeO}(111)$. Sie sind damit deutlich zugänglicher. Trägt man nun die Adsorptionswärmen bzw. Desorptionsenergien der unterschiedlichen Adsorbate über den Abstand zwischen der Eisen- und der Sauerstofflage (vgl. Tabelle 4.1) auf, erhält man lineare Korrelationen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 6.36 dargestellt.

Der Eisen-Sauerstoff-Lagenabstand bestimmt also die Acidität der Oberfläche, während die Steigung der Geraden ein Maß für die Basizität der Moleküle ist. Ethylbenzol und Styrol lassen sich hier direkt vergleichen. Styrol ist deutlich basischer als Ethylbenzol. Das Wasser ist mit den beiden Aromaten nur schwer zu vergleichen. Zum einen besitzt das Wasser nur ein freies Elektronenpaar (2 Elektronen) im Vergleich zu den 6 bzw. 8 Elektronen der konjugierten π -Systeme der Aromaten. Außerdem adsorbiert Wasser auf nur einem aciden Zentrum, während die Aromaten aufgrund ihrer Größe 2 Eisenplätze benötigen. Zusätzlich muß man noch berücksichtigen, daß Wasser auf $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ dissoziiert.

6.4.2 Styrolsynthese

Reaktionsexperimente¹⁴⁹ zeigten daß von den in dieser Arbeit präparierten unpromotierten Eisenoxiden nur das α -Fe₂O₃(0001) aktiv ist. Nach einer anfänglichen Aktivierungsperiode zeigt der α -Fe₂O₃(0001)-Modellkatalysator in einem Einkristallflußreaktor einen Styrolumsatz, während FeO(111) und Fe₃O₄(111) inaktiv sind.

Durch Extrapolation der Desorptionsenergien auf Reaktionsbedingungen²⁷ kann dies erklärt werden. Die Inaktivität des FeO(111) wird dem Fehlen chemisorbierter Zustände zugeschrieben, d. h. unter Reaktionsbedingungen kommt es nicht zur Adsorption. Das Fe₃O₄(111) zeigt bei Reaktionsbedingungen zwar eine Vollbesetzung der Oberfläche mit den Aromaten, jedoch ist dies fast ausschließlich nur Styrol. Das bedeutet, selbst wenn es zu einer Reaktion von Ethylbenzol zu Styrol auf dieser Oberfläche kommt, ist die Reaktion dann beendet, da das Styrol dann nicht mehr desorbiert. Dies ist in Übereinstimmung mit der in realkatalytischen Untersuchungen¹¹ beobachteten Inhibierung der Reaktion durch Styrolzugabe, bzw. mit dem Ergebnis, daß die Styroldesorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß auch die Adsorptionsgeometrie der Aromaten bei realkatalytisch relevanten Bedeckungen auf Fe₃O₄(111) ungünstig für die Reaktion ist. Der verkippte Phenylring kann nur deutlich schlechter mit den aciden Zentren der Oberfläche wechselwirken und eine Aktivierung des Moleküls ist, im Vergleich zum α -Fe₂O₃(0001), schwieriger.

Nach der Reaktion wies der α -Fe₂O₃(0001)-Film zwar immer noch ein LEED-Bild auf, jedoch waren die Reflexe deutlich diffuser und das Bild hatte einen deutlich erhöhten Untergrund. Es wurde also angenommen, daß sich unter Reaktionsbedingungen während der Aktivierungszeit Defekte ausbilden, die für die Reaktion essentiell sind. Damit übereinstimmend zeigten Reaktionsexperimente in Abhängigkeit von der Defektdichte der Filme, daß nur defektreiche α -Fe₂O₃(0001)-Filme aktiv waren.¹⁶²

Im Zusammenhang mit diesen Reaktionsexperimenten¹⁴⁹ und den Ergebnissen dieser Arbeit kann nun ein Reaktionsmechanismus für die Styrolsynthese über unpromotierten Eisenoxiden vorgeschlagen werden. Dieser ist in Abbildung 6.37 schematisch dargestellt.

Das katalytisch aktive Zentrum besteht also aus einer α -Fe₂O₃(0001)-Oberfläche mit einem Defekt. Dieser ist in Abbildung 6.37 durch eine Stufe dargestellt.

Im ersten Schritt adsorbiert Ethylbenzol mit dem aromatischen Ring parallel zur Oberfläche an einem Eisenzentrum in einer η^6 -artigen Anordnung. Die Seitenkette zeigt dabei in Richtung der Stufe, so daß der Wasserstoff mit den exponierten basischen Zentren der Oberfläche wechselwirken kann. Die Bindung des aromatischen Ringsystems an die LEWIS-sauren Eisenzentren der Oberfläche aktiviert

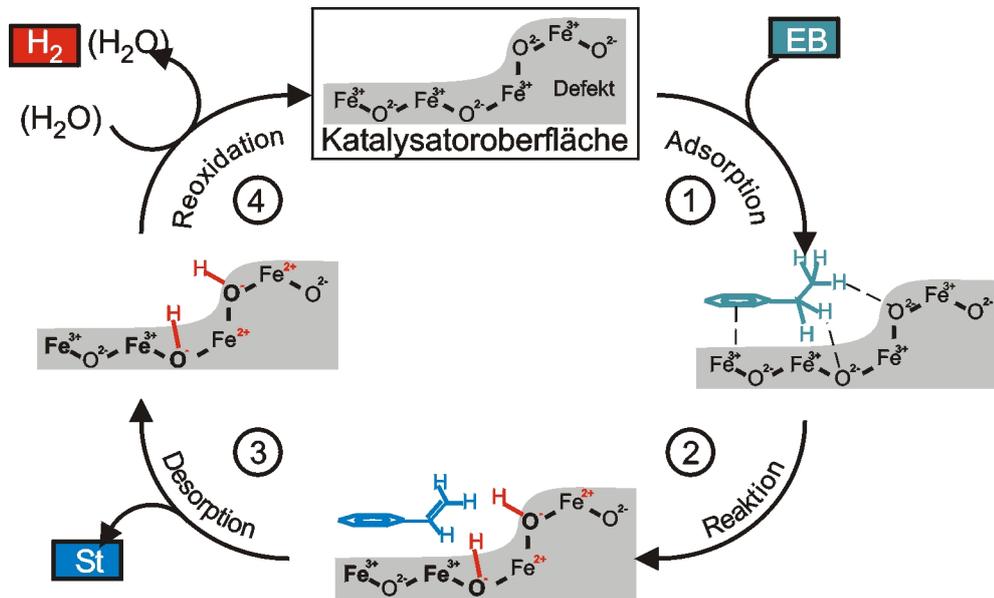


Abbildung 6.37: Möglicher Reaktionsmechanismus der Styrolsynthese über unpromotierten Eisenoxiddkatalysatoren.

hierbei die C-H-Bindungen innerhalb der Seitenkette und es kommt zur Abspaltung des Wasserstoffs und damit zur Reaktion zum Styrol. Bei dieser Reaktion wird die Katalysatoroberfläche hydroxyliert und damit reduziert. Anschließend desorbiert das gebildete Styrol und der reduzierte Katalysator muß reoxidiert werden. Ob der der Reaktion zugeführte Wasserdampf hierbei eine Rolle spielt ist unklar. Nach der Reoxidation kann der Katalysator erneut reagieren.