

Laserspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption und Reaktion von CO auf katalytisch aktiven Oberflächen

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Michael Schweitzer
aus Mannheim

Heidelberg 2003

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen-Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Michael Schweitzer
aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 2. 2003

Laserspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption und Reaktion von CO auf katalytisch aktiven Oberflächen

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Wolfrum
Prof. Dr. Eva Gutheil

Laserspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption und Reaktion von CO auf katalytisch aktiven Oberflächen

In dieser Arbeit wurde die optische Summenfrequenz-Spektroskopie (SFG) verwendet, um ausgehend von einer Kalibrierung der CO SFG-Spektren gegen die absolute Oberflächenbedeckung mittels kombinierter TPD-, LEED- und SFG-Messungen sowie kinetischer Modellrechnungen die CO-Adsorption auf Pt(111)-, Rh(111)- und polykristallinen Pt- und Rh-Oberfläche über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar und unter praxisrelevanten Oxidationsbedingungen zu untersuchen. Mit Hilfe eines Modells, das die CO-Adsorption über den gesamten Druck- und Temperaturbereich beschreibt, konnte die CO-Adsorption und insbesondere der beobachtete Dissoziationsvorgang auf der Pt(111)-Oberfläche vollständig beschrieben werden. Demnach hat die CO-Dissoziation auf der Pt(111)-Oberfläche die Ablagerung von Kohlenstoff und Sauerstoff zur Folge. Im Gegensatz dazu ergaben Untersuchungen auf den Rh-Oberflächen, dass die erstmals beobachtete CO-Dissoziation über die Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ abläuft. Abschließend konnte erstmals die Oxidation von CO auf einer Rh(111)-Oberfläche bzw. einer polykristallinen Rh-Folie mittels der SFG-Methode unter praxisrelevanten Bedingungen untersucht werden. Dabei gelang es, mit Hilfe eines Mean-Field-Ansatzes, basierend auf einem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus und den aus den Adsorptionsmessungen gewonnenen kinetischen Parametern, die Gesamtreaktion auf der Rh(111)-Oberfläche vollständig zu modellieren.

Laserspectroscopic investigations of the adsorption and reaction of CO on catalytic active surfaces

In this work the optical sum-frequency generation (SFG) spectroscopy was used to investigate the CO adsorption on a Pt(111), Rh(111) and polycrystalline Pt- and Rh-foils over a pressure range of $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar and under realistic catalytic conditions. These investigations were based on a calibration of the CO SFG-spectra against the total coverage, combining LEED-, TPD- and SFG-measurements and kinetic calculations. By the use of a model it was possible to describe the CO adsorption and especially the observed CO- dissociation on the Pt(111) surface over the complete pressure and temperature range. Following this model the CO dissociation results in the formation of carbon and oxygen on the surface. In contrast the measurements on the Rh-surfaces showed that the observed CO dissociation proceeds via the Boudouard-reaction $2\text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$. Finally the oxidation of CO on a Rh(111) single crystal and a polycrystalline Rh-foil was investigated under realistic catalytic conditions. The measurements on the Rh(111) single crystal are in good agreement with a simulation based on a mean field approach using a Langmuir-Hinshelwood reaction scheme and kinetic data derived from the surface science studies.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der heterogenen Katalyse	7
3	Experimentelle Methoden	15
	3.1 Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	15
	3.1.1 Grundlagen der Auger-Elektronen-Spektroskopie	16
	3.1.2 Grundlagen der Beugung niederenergetischer Elektronen	18
	3.1.3 Experimentelle Realisierung	21
	3.2 Die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	23
	3.2.1 Theorie der Thermischen Desorptionsspektroskopie	23
	3.2.2 Experimentelle Realisierung	25
	3.3 Die Summenfrequenz-Spektroskopie (SFG)	26
	3.3.1 Theorie der nichtlinearen Optik	26
	3.3.2 Theorie der nichtlinearen optischen Summenfrequenz- Erzeugung (SFG) an Grenzflächen	28
	3.3.3 Summenfrequenz-Spektroskopie zum Nachweis zweiatomiger Moleküle auf Oberflächen	36
	3.3.4 Experimentelle Realisierung	40
	3.4 Überblick über das Gesamtsystem	44
4	Charakterisierung der katalytischen Oberflächen	47
	4.1 Beschreibung von Oberflächen	47
	4.2 Sauberkeit der Katalysatoroberfläche	50
5	Untersuchung der Adsorption von CO auf Pt(111)	55
	5.1 Kalibrierung der CO SFG-Spektren	60
	5.2 Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf Pt(111)	66

5.3	Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption auf Pt(111)	70
5.4	Untersuchung der Adsorption von CO auf einer polykristallinen Pt-Oberfläche	88
6	Untersuchung der Adsorption von CO auf Rh(111)	95
6.1	Kalibrierung der CO SFG-Spektren	98
6.2	Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf Rh(111)	104
6.3	Polarisationsabhängige Messung der CO-Adsorption auf einer Rh(111)- Oberfläche	112
6.4	Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption auf Rh(111)	115
7	Untersuchung der CO-Adsorption auf einer gesputterten Rh(111) Oberfläche	131
7.1	Druckabhängigkeit der CO-Adsorption	134
7.2	Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption	139
8	Untersuchung der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Rh-Folie	143
8.1	Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Rh-Folie	148
8.2	Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Rh-Folie	153
9	Untersuchung der katalytischen CO-Oxidation auf Rhodium-Oberflächen	163
9.1	CO-Oxidation auf einer Rh(111)-Oberfläche	166
9.2	CO-Oxidation auf einer polykristallinen Rh-Folie	176
10	Ausblick	183
11	Zusammenfassung	187
12	Literaturverzeichnis	191

1 Einleitung

"In mehr als achtzig Prozent aller industriellen chemischen Prozesse "mischen sie mit" - und doch unterliegt ihre Auswahl nicht selten dem Prinzip von "trial and error". Katalysatoren bleiben auf atomarer Ebene bislang so gut wie unerforscht."

Forschungsmagazin RUBIN 2/98.

Mehr als achtzig Prozent aller industriell chemischen Prozesse enthalten katalytische Verfahrensschritte, wobei ihr Anteil an den Produktionskosten nur zwischen 0,1 - 0,2 % liegt. Die Katalysatoren bewirken dabei eine gezielte Reaktionsbeschleunigung. Dies erlaubt häufig geringere Anlagengrößen und Reaktionstemperaturen, was zu erheblichen Kosten- und Energieeinsparungen führt und somit einen positiven Einfluss auf die Umweltbilanz hat. An einem ganz anderen Punkt setzt dagegen der bekannteste Vertreter der Katalysator-technologie, der 3-Wege-Abgaskatalysator des Automobils an. Er wird verwendet, um die Unzulänglichkeiten bestehender Technologien auszugleichen. Er ist ein typischer Vertreter der sogenannten "end of pipe"-Technologie, die einmal entstandene Schadstoffe, z.B. aus Verbrennungsprozessen, in harmlosere Substanzen umwandelt. Beim 3-Wege-Abgaskatalysator werden platin-, rhodium- und palladiumhaltige Katalysatorkomponenten verwendet, um reduzierende Schadstoffe wie Kohlenmonoxid (CO) und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) mit Hilfe des Schadstoffs Stickstoffmonoxid (NO) zu oxidieren und stabilere umweltfreundlichere Reaktionsprodukte (H_2O , CO_2 , und N_2) zu erhalten. Zur Optimierung dieser Reaktionsprozesse wurden in letzter Zeit auf Computersimulationen basierende Modelle entwickelt, die eine rechnergestützte Simulation dieser Reaktionen ermöglichen sollen [Deut94, Eise99, Deut01, Chat01]. Um solch eine Modellierung jedoch erfolgversprechend durchführen zu können, ist es notwendig, alle kinetischen Reaktionsparameter, die z.B. zur Adsorption, Desorption, Oberflächendiffusion usw. beitragen, experimentell und *unter realistischen Reaktionsbedingungen* zu ermitteln. Der Ort der

katalytischen Reaktion ist im 3-Wege-Katalysator die Festkörperoberfläche. Diese Oberfläche besteht aus der Wand eines irregulären Porensystems im Inneren der Katalysatorkörner. Diese Geometrie macht eine direkte Untersuchung mit mikroskopisch- bzw. spektroskopischen Untersuchungsmethoden nur schwer realisierbar. Die Oberfläche kann dabei die zur Reaktion notwendigen katalytischen Komponenten in verschiedenen Strukturen enthalten, die in unterschiedlicher Weise katalysatorische Wirkungen besitzen. Dies führt dazu, dass bisher nur wenige Kenntnisse über die katalytischen Vorgänge auf atomarer Ebene vorliegen. Die wenigen vorhandenen Informationen sind dabei mit Hilfe einer Vielzahl unterschiedlichster Untersuchungsmethoden ermittelt worden, die meistens so konzipiert sind, dass sie nur über einen kleinen Teilaspekt der katalytischen Reaktion Auskunft geben können. Zu nennen wären hier zum Beispiel die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low Energy Electron Diffraction, kurz: LEED), die Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (engl.: Energy Electron Loss Spectroscopy, kurz: EELS) oder die Auger-Elektronenspektroskopie (AES), die zu den typischen Vertretern der sogenannten klassischen Oberflächenmethoden gehören. Der Nachteil dieser klassischen Methoden ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt und basiert darauf, dass diese klassischen Oberflächenmethoden meistens materielle Sonden wie z.B. Elektronen, Atome oder Ionen verwenden und daher aufgrund deren geringer freier Weglänge oder aus beugungsspezifischen Oberflächenanforderungen nur im Ultrahochvakuum und/oder auf Einkristalloberflächen angewendet werden können. Diese Bedingungen sind weit entfernt von den realistischen Reaktionsbedingungen katalytischer Prozesse, was im allgemeinen durch die in Abb. 1.1 dargestellten Begriffe der "Drucklücke" bzw. der "Materiallücke" beschrieben wird. Die klassischen Oberflächenmethoden erfüllen somit nicht die Grundvoraussetzungen, um brauchbare kinetische Daten zur rechnergestützten Modellierung von katalytischen Reaktionsprozessen *unter realistischen Reaktionsbedingungen* zu liefern.

Andere Untersuchungsmethoden wie z.B. die Infrarotspektroskopie ermöglichen es zwar, die Reaktionen unter realistischen Bedingungen zu beobachten, jedoch ist es mit ihnen nicht möglich, Moleküle, die am katalytischen Prozess auf der Oberfläche teilnehmen, von Molekülen zu unterscheiden, die als "Zuschauer" z.B. in der Gasphase oder auf nichtreaktiven Oberflächenplätzen vorliegen. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren neue auf der Technik der Laserspektroskopie basierende Methoden entwickelt, die es ermöglichen, katalytische Prozesse direkt auf der Oberfläche *in situ* zu untersuchen und so kinetische Para-

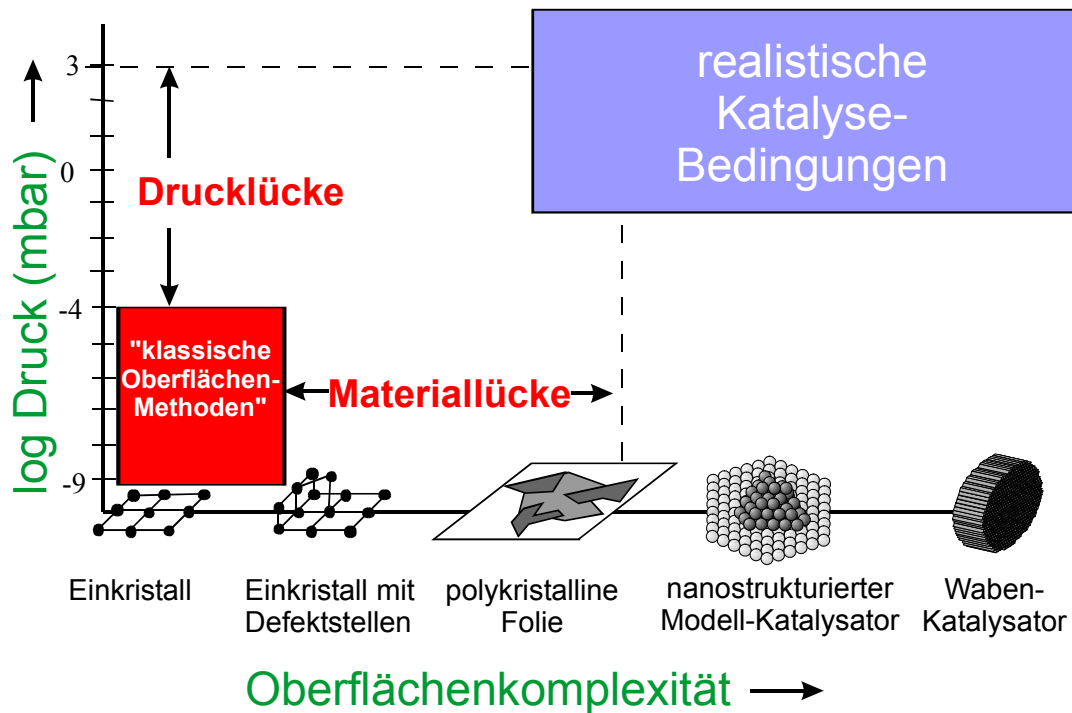


Abb. 1.1 Schematische Darstellung der sogenannten Druck- bzw. Materiallücke, die die Diskrepanz zwischen den sogenannten klassischen Oberflächenmethoden und den realistischen, bei katalytischen Prozessen verwendeten Bedingungen darstellt.

meter unter realistischen Reaktionsbedingungen zu ermitteln, die eine computergestützte Modellierung der katalytischen Prozesse ermöglichen. Eine dieser neuen Methoden, die in dieser Arbeit angewendet wurde, ist die sogenannte Summenfrequenz-Spektroskopie (kurz: SFG). Diese Methode wurde 1987 von Shen und Mitarbeitern [Zhu87, Guyo87] in die Oberflächenanalytik eingeführt und ermöglichte aufgrund der ständigen Verbesserung der kommerziellen Lasertechnologie in den letzten Jahren den Nachweis adsorbierter Moleküle auf Festkörperoberflächen im hohen Druck- und Temperaturbereich [Su96, Will98].

Im Rahmen dieser Arbeit soll die SFG-Spektroskopie eingesetzt werden, um erstmals auf Platin sowie auf Rhodium-Oberflächen die Adsorption von CO vollständig sowohl über einen weitem Temperaturbereich (300 - 800 K) und Druckbereich (10^{-8} - 1000 mbar) zu untersuchen. Die Adsorption von CO auf diesen Katalysatorkomponenten stellt z.B. einen der wichtigsten Reaktionsschritte bei der katalytischen CO-Oxidation $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$ im 3-Wege-Abgaskatalysator dar. Die Messungen werden dabei so durchgeführt, dass sowohl die in Abb. 1.1 dargestellte Druck- als auch die Materiallücke vollständig überbrückt wird und somit für die Modellierung von Oberflächenreaktionen, wie z.B. die katalytische CO-

Oxidation, Parameter wie die Oberflächenbedeckung mit CO-Molekülen unter realistischen Reaktionsbedingungen ermittelt werden können.

In dieser Arbeit werden zunächst nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der heterogenen Katalyse (Kapitel 2) die verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt (Kap.3), mit deren Hilfe z.B. die Struktur und Reinheit der untersuchten Oberflächen bestimmt wird (Kap.4). In Kapitel 5 wird dann, ausgehend von einer ausführlichen Kalibrierung der SFG-Methode mittels kombinierter thermischer Desorptions- (TDS) und SFG-Messungen sowie der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), die CO-Adsorption auf einem Pt(111)-Kristall und zum Vergleich auf einer polykristallinen Pt-Folie untersucht. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Untersuchungen im hohen Druck- und Temperaturbereich, in dem neuere Untersuchungen erstmals das Auftreten der dissoziativen CO-Adsorption zeigen konnten [Kung00, Metk00, McCr01]. Da in diesen Veröffentlichungen der Vorgang der CO-Dissoziation jedoch unterschiedlich beschrieben wird, bestand die Hauptaufgabe der in dieser Arbeit auf den Pt-Oberflächen durchgeführten Untersuchungen darin, ein umfassendes Modell der molekularen bzw. dissoziativen CO-Adsorption aufzustellen, das die Adsorption vollständig beschreibt und in Einklang mit den unterschiedlichen in der Literatur [Kung00, Metk00, McCr01] bekannten Untersuchungsergebnissen ist.

Die mit Hilfe der Summenfrequenz-Spektroskopie erstmals durchgeführte Untersuchung der CO-Adsorption auf Rh-Oberflächen wird in Kapitel 6 - 8 vorgestellt. Dazu wurde, wieder ausgehend von einer ausführlichen Kalibrierung der SFG-Methode gegen die CO-Oberflächenbedeckung, durch Untersuchungen auf einem Rh(111)-Kristall (Kap. 6), auf einem Rh(111)-Kristall, auf den mittels Ionenbeschuss Defektstrukturen erzeugt wurden (Kap. 7) und auf einer polykristallinen Rh-Folie (Kap. 8) systematisch die Druck- und Materiallücke überbrückt. Dies ermöglicht eine erstmalige Untersuchung eventuell auftretender Hochdruckphänomene, die mit den klassischen Oberflächenmethoden nicht beobachtet werden können.

Anhand der so gewonnenen Informationen zur Adsorption von CO auf Pt- und Rh-Oberflächen sollen kinetische Parameter, wie z.B. die CO-Oberflächenbedeckung unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen, zur computergestützten Modellierung von katalytischen Reaktionsprozessen unter realistischen Reaktionsbedingungen ermittelt werden. Mit Hilfe dieser Parameter soll erstmals die Oxidation von CO auf Rh-Oberflächen mittels der SFG-Methode und numerischen Simulationen, die in der Gruppe von Prof. J.

Warnatz am Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg (IWR) durchgeführt werden, untersucht werden. Diese Messungen, die in Kapitel 9 vorgestellt werden, wurden in einer definierten Staupunktströmungsgeometrie, einem Temperaturbereich von 300 -750 K und im mbar Druckbereich durchgeführt, wobei die Partialdrücke der reaktiven Komponenten CO und O₂ so gewählt wurden wie sie auch im 3-Wege-Abgaskatalysator vorliegen. Dies ermöglichte sowohl einen Test der SFG-Methode unter reaktiven Bedingungen als auch des verwendeten Modellsystems zur Beschreibung der katalytischen Reaktion. Die Arbeit schließt mit einem kurzen Ausblick und einer Zusammenfassung.

2 Grundlagen der heterogenen Katalyse

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der heterogenen Katalyse vorgestellt, die mit Hilfe von Wechselwirkungen von Adsorbaten mit Oberflächen beschrieben werden kann. Dabei wird nur ein kurzer zusammenfassender Überblick gegeben, der im wesentlichen die aus der Literatur bekannten Grundlagen wiedergibt, auf die der interessierte Leser für eine detaillierte Beschreibung verwiesen sei [Atki 96, Breh02].

Jede Reaktion benötigt einen Mindestbetrag an Energie, ohne die sie nicht abläuft. Dieser Mindestbetrag wird Aktivierungsenergie E_a genannt. Viele thermodynamisch mögliche Reaktionen sind kinetisch gehemmt, das heißt sie laufen nicht mit merklicher Geschwindigkeit ab, weil ihre Aktivierungsenergie sehr hoch ist. Die Verwendung eines Katalysators ermöglicht es nun, derartige Reaktionen stark zu beschleunigen, indem man einen Reaktionsweg mit geringerer Aktivierungsenergie zugänglich macht. Dies ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. Der Prozess der Katalyse beruht dabei auf einer Bildung einer Zwischenbindung aus Katalysator und Substrat, die eine Aktivierung eines oder mehrerer Ausgangsstoffe zur Folge hat. Prinzipiell wird unterschieden, ob an der Reaktion

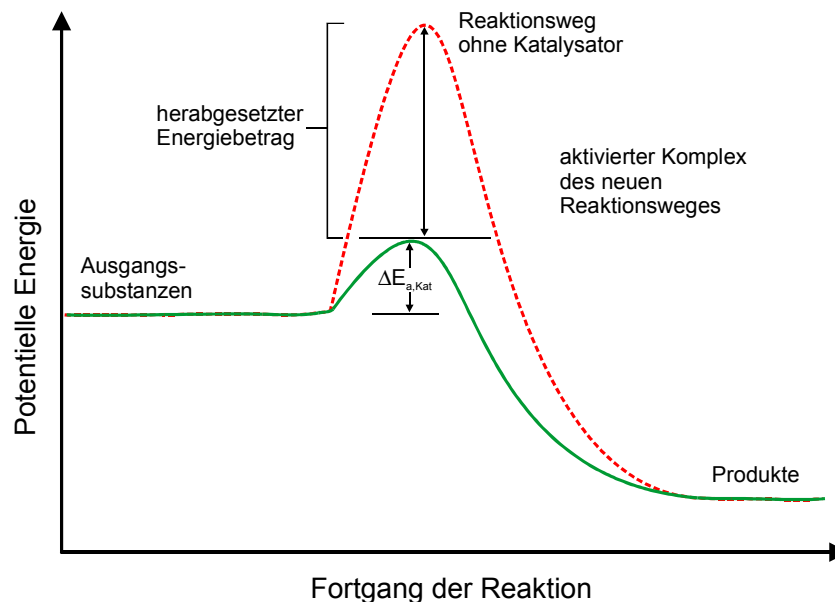


Abb. 2.1 Das Grundprinzip der Katalyse besteht aus dem Herabsetzen der Aktivierungsenergie einer Reaktion durch die Verwendung eines Katalysators.

Stoffe (Edukte, Produkte, Katalysatoren oder Hilfs- und Begleitstoffe) beteiligt sind, die in ein- und derselben Phase vorliegen oder ob mehrere Phasen vorliegen. Im ersten Fall spricht man von einer homogenen, im zweiten von einer heterogenen Katalyse.

Aus diesem Grund werden im Folgenden kurz die Grundlagen der heterogenen Katalyse vorgestellt. Die heterogene Katalyse lässt sich in verschiedene Teilschritte gliedern, wie z.B. die Adsorption/Desorption der beteiligten Moleküle, ihre Oberflächendiffusion und schließlich der Oberflächenreaktion, die die katalysierten Produkte zur Folge hat.

Grundvoraussetzung der heterogenen Katalyse ist die Bindung von mindestens einem der Edukte an die katalytische Oberfläche, die als Adsorption bezeichnet wird. Je nach der Stärke der Wechselwirkung im Adsorptionskomplex unterscheidet man zwischen der physikalischen Adsorption (Physisorption) und der chemischen Adsorption (Chemisorption). Dies ist in Abb. 2.2 in Form des typischen Potentialverlaufs eines Teilchens als Funktion des Abstands von der Oberfläche dargestellt. Der Nullpunkt der potentiellen Energie ist dabei durch die potentielle Energie unendlich entfernter Moleküle festgelegt. Nähert sich ein Teilchen der Oberfläche, so verringert sich seine Energie, wenn es in das erste Potentialminimum kommt, das der Physisorption entspricht. Die Physisorption kommt durch langreichweitige, aber schwache Van-der-Waals-Kräfte zustande, die das Molekül an der Oberfläche halten. Ein typisches Beispiel für eine Physisorption ist die Adsorption von Gasen auf Aktivkohle [Breh02]. Sofern das Gasmolekül befähigt ist, mit den Oberflächenmolekülen des Katalysators eine chemische Wechselwirkung einzugehen, erfolgt nach der Überwindung der Aktivierungsenergie der Übergang von der Physisorption zur Chemisorption. Die Bindung des Adsorbats entspricht dabei einer Vorstufe einer chemische Bindung und führt häufig sogar zu einer echten Oberflächenverbindung. Die Chemisorption stellt eine der Grundvoraussetzungen für die heterogene Katalyse dar. Man unterscheidet zwischen der molekularen Chemisorption, bei der das Adsorbatmolekül seine ursprüngliche Form beibehält und der dissoziativen Adsorption, die mit einem Auseinanderbrechen des Adsorbatmoleküls verbunden ist.

Die Geschwindigkeit, mit der die Adsorption auf der Oberfläche stattfindet, lässt sich mit Hilfe des sogenannten Haftkoeffizienten S beschreiben, der definiert ist als das Verhältnis der Teilchenstöße, die zur Adsorption führen, zu der Gesamtzahl der Stöße mit der Oberfläche.

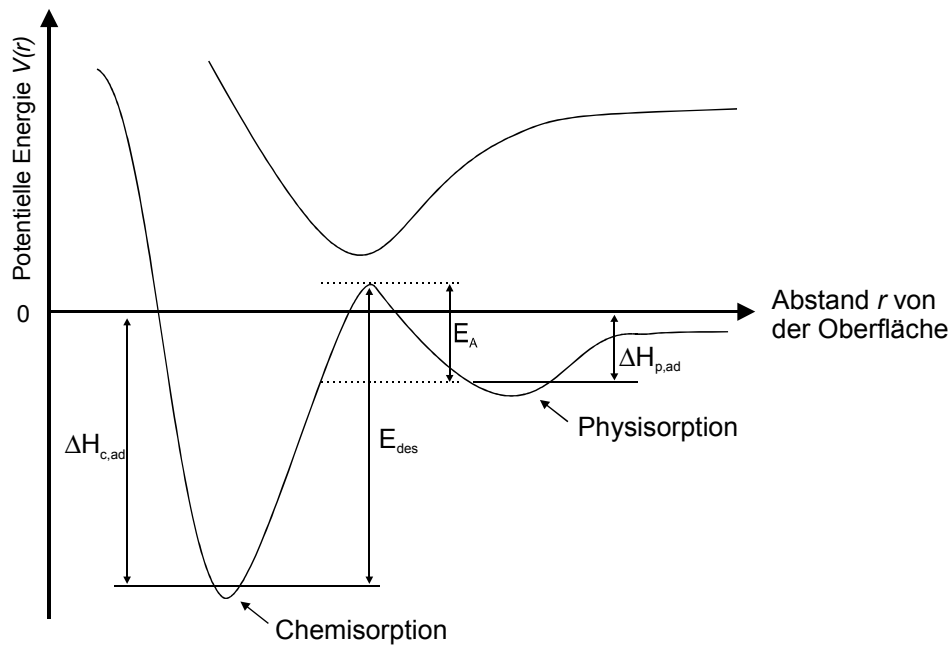


Abb. 2.2 Schema des Adsorptions/Desorptionspotentials als Funktion der Abstandes r . $\Delta H_{c,ad}$ entspricht der Enthalpie der Chemisorption, $\Delta H_{p,ad}$ der Enthalpie der Physisorption und E_A ist die Potentialschwelle zwischen dem chemisorbierten- und dem physisorbierten Zustand. Die endliche Nullpunktsenergie wurde bei der Darstellung der Energiedifferenzen berücksichtigt [Thom96].

Der Haftkoeffizient ermöglicht eine Abschätzung, wie leicht die Adsorption unter verschiedenen Reaktionsbedingungen abläuft und beschreibt somit die Wirksamkeit einer katalytischen Oberfläche. Experimentell können Haftkoeffizienten $S(N^{ad})$ aus der zeitlichen Änderung der Zahl der adsorbierten Moleküle N^{ad} bei konstanter Oberflächentemperatur T_S und bei konstantem Druck p z.B. mit Hilfe von Molekularstrahlexperimenten bestimmt werden. Es gilt:

$$\frac{dN^{ad}}{dt} = S(N^{ad}) \cdot Z = S(N^{ad}) \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot k \cdot T_S}} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet $Z = p / \sqrt{2\pi \cdot m \cdot k T_S}$ die Anzahl der Stöße mit der Oberfläche, die über den Partialdruck p , die Masse m und die Temperatur T_S berechnet werden kann, wobei k für die Boltzmannkonstante steht. Der Haftkoeffizient S ist im allgemeinen stark von der Oberflächengeometrie, der Konzentration an Stufen oder Defekten und vom Bedeckungsgrad bereits adsorbierter Teilchen abhängig. Der Bedeckungsgrad θ ist ein Maß für die Konzentration der adsorbierten Teilchen und ist definiert durch:

$$\theta = \frac{N^{ad}}{\text{Gesamtzahl an Adsorptionsplätzen}} \quad (2.2)$$

Der Bedeckungsgrad θ wird dabei in der Einheit Monolagen [ML] gemessen. Eine Oberfläche ist mit einer Monolage Adsorbatmoleküle bedeckt, wenn genau so viele Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche vorhanden sind wie die Oberflächenlage Atome besitzt.

Bei der in dieser Arbeit untersuchten Adsorption von CO auf Pt- bzw. Rh-Oberflächen handelt es sich um eine Chemisorption. Diese kann in beiden Fällen durch das Modell von Blyholder beschrieben werden, welches die bei der linearen Bindung vom CO gebildeten Molekülorbitale erklären kann. Dieses Modell ist schematisch in Abb. 2.3 für den Fall einer Pt-Oberfläche dargestellt. Die Metall-Carbonyl-Bindung wird dabei hauptsächlich durch das 5σ - sowie das $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls vermittelt. Die chemische σ -Bindung entsteht in diesem Modell durch den Überlapp der Wellenfunktionen des Elektronenpaares im 5σ -Orbital des CO mit einem nur teilweise besetzten $5d$ -Orbital der Platinoberfläche. Dadurch findet ein negativer Ladungstransfer von dem CO-Molekül zur Platinoberfläche statt, die sogenannte " σ -donation". Um diesen Ladungstransfer teilweise wieder auszugleichen, findet gleichzeitig eine Überlappung des nur partiell besetzten $5d$ -Orbitals der Platinoberfläche mit dem freien antibindenden $2\pi^*$ -Orbitals des CO-Moleküls statt. Diesen Ladungsrücktransfer bezeichnet man als "backdonation". Der Bindungsvorgang hat eine Stärkung der Bindung zwischen Adsorbat und Metalloberfläche zur Folge, schwächt aber gleichzeitig die C-O Molekülbindung.

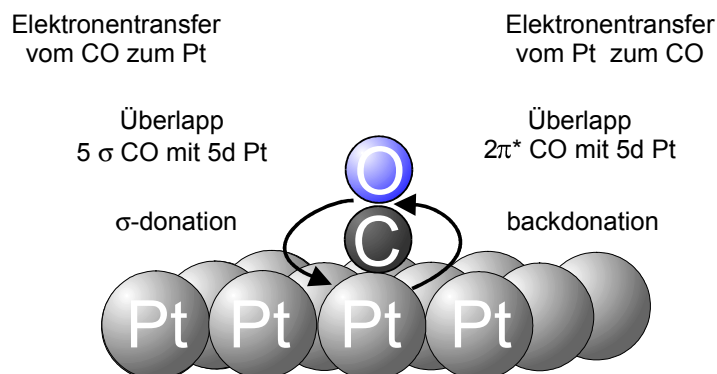


Abb. 2.3 Blyholdermodell zur Beschreibung der Chemisorption von CO auf einer Platinoberfläche. Für die Bindung von CO auf Rhodiumoberflächen gilt eine analoge Beschreibung.

Dies spiegelt sich in einer Erniedrigung der CO-Streckschwingungsfrequenz des adsorbierten CO-Moleküls im Vergleich zum freiem CO in der Gasphase wieder, die auch experimentell beobachtet werden kann [Metk00, McCr01].

Den zur Adsorption gegenläufigen Prozess, der das Aufbrechen chemischer Bindungen und das Entfernen adsorbierter Teilchen von der Oberfläche beschreibt, bezeichnet man als Desorption. Die Desorption kann dabei entweder durch thermische Anregung oder durch gezielte Anregung bestimmter elektronischer oder vibronischer Freiheitsgrade initiiert werden.

Ändert man die thermodynamischen Bedingungen von höheren zu niedrigeren Bedeckungsgraden adsorbierter Teilchen, treten temperatur- und bedeckungsabhängige Desorptionsraten auf, die sich formal beschreiben lassen über:

$$-\frac{dN^{ad}}{dt} = \gamma \cdot e^{-\left(\frac{E_{des}}{RT_S}\right)} \cdot (N^{ad})^n \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnet n die Reaktionsordnung, γ den präexponentiellen Faktor, E_{des} die Aktivierungsenergie der Desorption und R die allgemeine Gaskonstante. Da die mit Gleichung (2.1) beschriebene Adsorption und die mit Gleichung (2.3) beschriebene Desorption sich gegensätzlich auf die Oberflächenbedeckung auswirken, läßt sich die Gleichgewichtsbelegung der Oberfläche durch die Kombination dieser beiden Gleichungen beschreiben. Bei gegebenem Gasphasendruck p und gegebener Substrattemperatur T_S kann die Gleichgewichtsbelegung somit für den stationären Fall durch das Lösen der Differentialgleichung

$$\frac{dN^{ad}}{dt} = S(N^{ad}) \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT_S}} - \gamma \cdot e^{-\left(\frac{E_{des}}{RT_S}\right)} \cdot (N^{ad})^n = 0 \quad (2.4)$$

ermittelt werden.

Mit der in Gleichung (2.4) beschriebenen Beziehung läßt sich nun der Vorgang der Adsorption/Desorption der Teilchen auf der Oberfläche, der die Grundlage einer heterogenen katalytischen Reaktion ist, formal beschreiben. Einen sehr entscheidenden Bestandteil der Oberflächenreaktion stellt jedoch auch die Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche die sogenannte Oberflächendiffusion, dar. Für den Fall, dass z.B. die adsorbierten Teilchen so fest gebunden sind, dass sie nicht über die Oberfläche diffundieren können, verliert der Katalysator seine Wirkung, da die adsorbierten Teilchen keine Möglichkeit haben, auf der

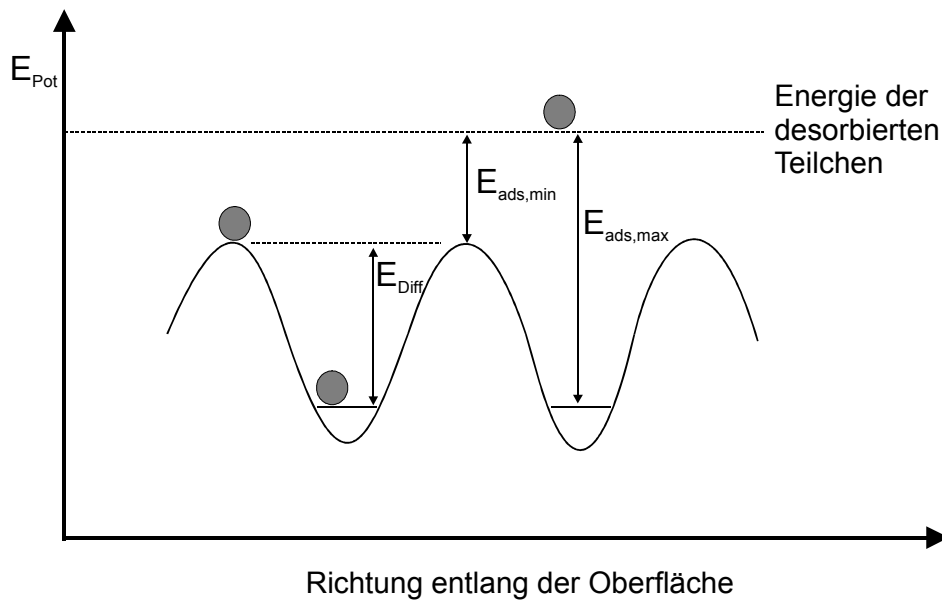


Abb. 2.4 Modell zur Oberflächendiffusion: Die Oberflächendiffusion adsorbierter Teilchen kann mit Hilfe eines periodischen Potentials beschrieben werden.

Oberfläche wechselwirken zu können. Die Möglichkeit der adsorbierten Teilchen, sich z.B. auf einer Kristalloberfläche zu bewegen, lässt sich mit Hilfe eines periodischen Potentials beschreiben, wie es beispielhaft in Abb. 2.4 dargestellt ist. Für die Beweglichkeit der adsorbierten Teilchen ist das Verhältnis zwischen der Höhe der Potentialbarriere und der thermischen Energie kT_S des Teilchens bestimmend. Dabei lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Wenn die Diffusionsenergie E_{Diff} deutlich kleiner als die thermische Energie ist, bewegen sich die adsorbierten Teilchen praktisch frei über die Oberfläche. Ist E_{Diff} deutlich größer als kT_S , dann ist die Bewegung der adsorbierten Moleküle einem Springen von einem Oberflächenatom zum nächsten vergleichbar. Eine erhöhte Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche hat unter der Voraussetzung, dass adsorbierte Oberflächenmoleküle untereinander reagieren, somit eine Erhöhung der Oberflächenreaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Die Reaktion adsorbierter Oberflächenmoleküle ist jedoch nicht die einzige Möglichkeit zum Auftreten einer Oberflächenreaktion. Im allgemeinen unterscheidet man zwei verschiedene Mechanismen bei der Beschreibung von Oberflächenreaktionen. Diese sind schematisch in Abb. 2.5 dargestellt. Beim Eley-Rideal-Mechanismus (Abb. 2.5a) läuft die Reaktion ab, indem ein Teilchen (B) aus der Gasphase mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Molekül (A) kollidiert. Die Geschwindigkeit, mit der das Produkt (P) gebildet wird, ist in diesem Fall

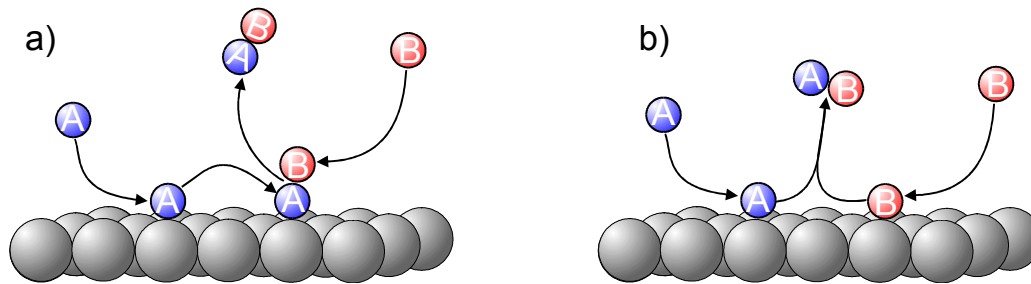
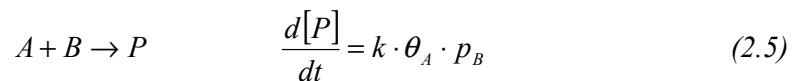


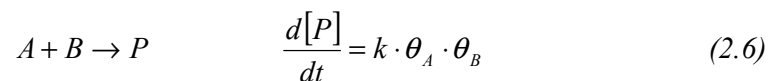
Abb. 2.5 Oberflächenreaktionen werden im allgemeinen entweder mit Hilfe der Eley-Rideal- (a) oder des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (b) beschrieben.

proportional zu dem Partialdruck p_B des nicht adsorbierten Gases (B) sowie der Belegung der Oberfläche mit dem Reaktionspartner (A). Mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes lässt sich somit die Geschwindigkeit, mit der das Produkt (P) gebildet wird, beschreiben als:



Dabei bezeichnet θ_A die Bedeckung der Oberfläche mit A . Die Geschwindigkeitskonstante k kann viel größer sein als bei der nicht katalysierten Gasphasen-Reaktion, da die Reaktion auf der Oberfläche wie in Abb. 2.1 gezeigt eine viel kleinere Aktivierungsenergie aufweisen kann.

Der in der Praxis wichtigere Mechanismus, mit dem auch die in Kap. 9 untersuchte katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid auf Rh-Oberflächen beschrieben werden kann, ist der sogenannte Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus (Abb. 2.5b). Hierbei beruht die Reaktion auf Stößen zwischen adsorbierten Teilchen (eventuell Molekülfragmenten oder Atomen). In diesem Fall ist die Geschwindigkeit, mit der das Produkt (P) gebildet wird, proportional der Belegung der Oberfläche mit (A) sowie auch mit (B). Damit folgt für das Geschwindigkeitsgesetz:



Wie man an Gleichung (2.6) erkennen kann, ist es von erheblicher Bedeutung, dass beide adsorbierten Spezies in einer möglichst hohen Bedeckung auf der Oberfläche vorliegen müssen, um eine maximale Menge des Reaktionsproduktes zu erhalten. Ein Schwerpunkt in der Katalysatorforschung besteht daher neben der Herstellung neuer Katalysatormaterialien bzw.

-strukturen in der Festlegung der Reaktionsbedingungen, unter denen ein maximaler Umsatz möglich ist.

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Dabei handelt es sich um die Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED = engl.: Low Energy Electron Diffraction) sowie die Thermische Desorptions- (TDS) und die Summenfrequenz-Spektroskopie (engl.: sum frequency generation, kurz: SFG). AES, LEED und TDS sind klassische Oberflächenmethoden und werden daher seit langem zur Untersuchung von Adsorbaten verwendet. Aus diesem Grund werden diese Methoden nur kurz in einem Überblick in Kap. 3.1 bzw. 3.2 vorgestellt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den Untersuchungen der CO-Adsorption auf verschiedenen Oberflächen mittels der Summenfrequenz-Spektroskopie. Deshalb es sich hierbei um eine relativ neue Anwendung der Oberflächenspektroskopie handelt, wird die SFG-Methode etwas ausführlicher in Kap. 3.3 vorgestellt. Wie die verschiedenen Messmethoden in einem einzigen experimentellen Aufbau integriert wurden, wird schließlich in Kap. 3.4 anhand eines Gesamtüberblicks über das Untersuchungssystem dargestellt.

3.1 Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Die in dieser Arbeit verwendete Einheit zur Auger-Elektronen-Spektroskopie ist so angelegt, dass sie sowohl für die AES-Untersuchungen als auch zur Beugung niederenergetischer Elektronen verwendet werden kann. Aus diesem Grund werden diese beiden Methoden in einem Kapitel zusammen vorgestellt, wobei nur ein kurzer Überblick gegeben werden soll und für Details auf [Henz94, Schw00] verwiesen sei. Bei beiden Methoden handelt es sich um oberflächensensitive Methoden. Generell ist eine experimentelle Methode oberflächensensitiv, wenn die eingesetzte Primärstrahlung oder die Teilchen, die detektiert werden sollen, nicht mehr als einige Lagen durch den Festkörper zurücklegen können. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen, die bei den in diesem Abschnitt betrachteten Spektroskopiemethoden verwendet wird, ist stark von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig. Für kinetische Energien im Bereich 15-1000 eV, wie sie in den durchgeführten Experimenten verwendet wurden, beträgt die mittlere freie Weglänge im UHV ca. 1-2 nm [Metk00].

Optimale Oberflächenempfindlichkeit kann mit kinetischen Energien im Bereich 50-250 eV erzielt werden, bei denen über die Hälfte der Elektronen mit Atomen der ersten passierten Lage wechselwirken [Niem93].

3.1.1 Grundlagen der Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie ist eine Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Die Grundlage dieser Spektroskopieart ist der Auger-Effekt, mit dem Pierre Auger 1920 die strahlungslose Relaxation angeregter Atome in einer Nebelkammer beschrieb [Auge25]. Die Auger-Elektronen-Emission wird initiiert durch die Entstehung eines Ions mit einer Lücke in einer inneren Schale, die meistens durch Elektronenbeschuß erzeugt wird. Bei der Relaxation des angeregten Ions werden dabei die Auger Elektronen emittiert. Bei diesem Prozeß entsteht gleichzeitig mit der Auffüllung der Lücke durch das Nachrücken eines Elektrons einer höheren Schale ein Auger Elektron. Der Prozeß, der durch die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen maßgeblich beeinflusst wird, hinterläßt schließlich ein zweifach ionisiertes Atom. Auger Elektronen-Emission ist einer von zwei möglichen Relaxationsprozessen. Der andere ist die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung. Dies ist schematisch in Abb. 3.1.1 für den Fall dargestellt, dass mittels Elektronenbeschuß ein Elektron aus der K-Schale eines Substrats herausgelöst wurde. Wenn nun ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale (in Abb. 3.1.1 die $2p_{L_{II}}$ -Schale) diese Lücke auffüllt, so wird die dabei frei werdende Energie entweder zur Emission einer Augerelektrons (Abb. 3.1.1links) aus einer energetisch höheren Schale (in Abb. 3.1.1 die $2p_{L_{III}}$ -Schale) oder zur Emission eines Röntgenphotons verwendet

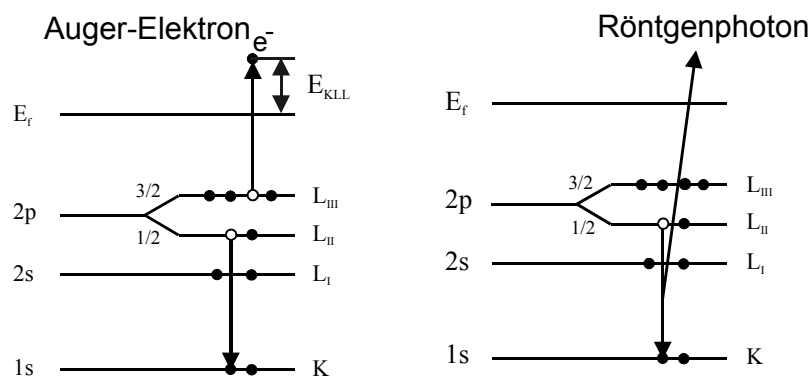


Abb. 3.1.1 Schematische Darstellung der Auger-Elektronen Emission (links) und der Röntgenemission (rechts), nach dem Herauslösen eines K-Schalen-Elektrons.

(Abb. 3.1.1rechts). Die kinetische Energie des Auger-Elektrons wird nur durch die an dem Auger-Prozeß beteiligten elektronischen Niveaus bestimmt und ist daher aufgrund der charakteristischen Schalenstruktur verschiedener Elemente elementspezifisch.

Detektiert man die von der Oberfläche kommenden Elektronen energieaufgelöst, so erhält man ein Spektrum, das schematisch in Abbildung 3.1.2 a) dargestellt ist. Die Auger-Elektronen werden dabei als kleine Maxima auf einem intensiven Untergrund beobachtet, der von den herausgeschlagenen Sekundärelektronen herrührt. Diese Sekundärelektronen entsprechen den Elektronen, die durch den Elektronenbeschuss zunächst aus dem Substrat herausgelöst wurden. Zusätzlich erkennt man in Abb. 3.1.2a elastisch gestreute Elektronen sowie Elektronen, die inelastisch unter Abgabe von Energie an Moleküle an der Oberfläche gestreut wurden (Verlust-Elektronen) oder einen Teil ihrer Energie durch kollektive Anregung des Elektronensees (Plasmonen) verloren haben. Wie man erkennen kann, sitzen die eigentlich interessanten Augerlinien auf der Flanke des Sekundärpeaks und sind nur in hoher Auflösung sichtbar. Man wählt deshalb oft eine andere Darstellungsform, die in Abb. 3.1.2b gezeigt wird. Dabei wird nicht die Zahl der detektierten Elektronen, sondern die Ableitung der Zahl der Elektronen nach der Energie gegen die Auger-Elektron-Energie aufgetragen. Bei dieser Darstellungsweise wird der nahezu linear abfallende Untergrund des Sekundärpeaks eliminiert.

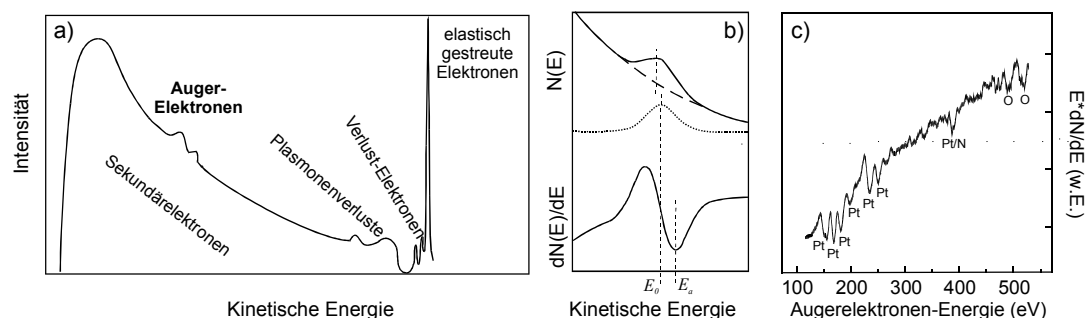


Abb. 3.1.2 a) Energiespektrum von Elektronen, die mit Hilfe eines Elektronenstrahls aus einer Oberfläche emittiert werden.

b) Schematische Darstellung der in der AES verwendeten differentiellen Darstellungsweise [Niem93]

c) AE-Spektrum einer mit NO bedeckten Pt(111)-Oberfläche.

Obwohl die eigentliche kinetische Energie der Auger-Elektronen dem Mittelwert des integralen Peaks (E_0) entspricht, wird im allgemeinen die Energie des Minimums der

Ableitung (E_a) angegeben. Die Energie eines bestimmten Auger-Übergangs, z. B. KLL (vgl. Abb. 3.1.1a), ist in erster Näherung gegeben durch [Niem93]:

$$E_{KLL} \approx E_K - E_{L_{II}} - E_{L_{III}} - \delta E - \varphi \quad (3.1.1)$$

Dabei bezeichnet E_{KLL} die kinetische Energie des Auger-Elektrons, E_i die Bindungsenergie eines Elektrons in der i -Schale und φ die Austrittsarbeit. δE ist ein Korrekturterm, der Relaxationseffekte berücksichtigt, die beim Zerfallsprozess zu einem hoch angeregten, zweifach ionisierten Atom auftreten. Mittels der kinetischen Energie der Auger-Elektronen ist es somit möglich, anhand des jeweiligen Elektronenübergangs entsprechende Elemente zu charakterisieren und so die Oberflächenzusammensetzung zu ermitteln. Dies ist exemplarisch in Abb. 3.1.2c für eine Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Die Oberfläche wurde zuvor über einen Zeitraum von $t = 170$ Minuten bei einer Substrattemperatur von $T_S = 300$ K unter einem Druck von $p_{NO} = 10^{-4}$ mbar mit NO-Molekülen belegt. Wie man in Ab. 3.1.2c deutlich erkennen kann, spiegelt das Augerspektrum die Oberflächenzusammensetzung wieder. So ist neben den zahlreichen Pt-Linien des Substrats zusätzlich eine Linie bei ca. 389 eV bzw. 2 Linien bei ca. 510 eV, zu erkennen, die aufgrund der Energieinformation Stickstoff bzw. Sauerstoff auf der Oberfläche zugesprochen werden können [Davi95]. Dabei wurde eine Form der Darstellung gewählt, in der die in Abb. 3.1.2b Ableitung der Zahl der Elektronen nach der Energie zusätzlich noch einmal mit der Elektronenenergie multipliziert wurde. Dies ermöglicht es, die energetisch höheren Augerlinien besser zu erkennen.

3.1.2 Grundlagen der Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) dient zur qualitativen Bestimmung von periodischen Oberflächenstrukturen und deren quantitativer Analyse [Chr91, Ertl85]. Grundlage dieser Methode ist die elastische Streuung langsamer Elektronen (30 - 500 eV) an einem zweidimensionalen periodischen Strukturelement einer Probe. In diesem Energiebereich können aufgrund der de Broglie-Beziehung die Elektronen als Wellen mit der Wellenlänge :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{kin}}} \quad (3.1.2)$$

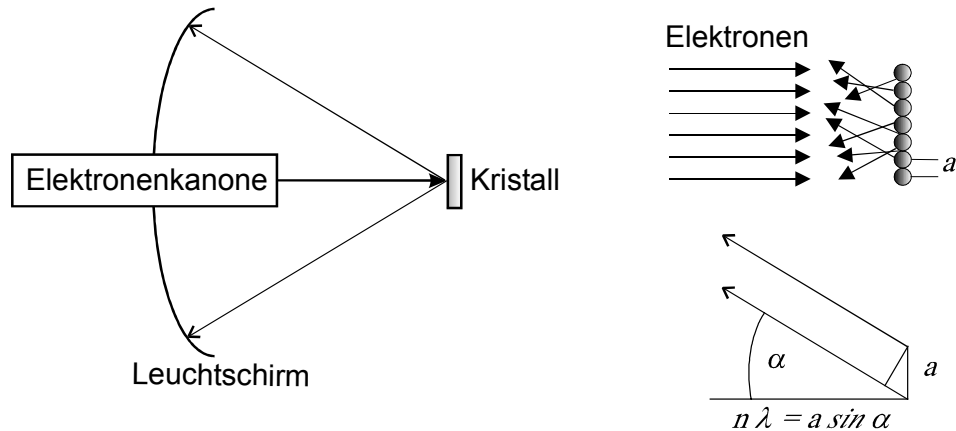


Abb. 3.1.3 LEED-Prinzip. Monoenergetische Elektronen werden an einer Oberfläche gestreut. Aufgrund der periodischen Anordnung der Oberflächenatome zeigen die elastisch gestreuten Elektronen konstruktive Interferenz, falls sich die Weglängen einzelner gestreuter Elektronen um ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge der Elektronen λ unterscheiden. a bezeichnet die Gitterkonstante der Oberfläche [Niem93].

betrachtet werden, wobei es unter gewissen Winkeln zu einer konstruktiven Interferenz der elastisch gestreuten Elektronen kommt. Dabei bezeichnet h die Planck'sche Konstante, m_e die Elektronenmasse und E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen. Das LEED-Prinzip ist schematisch in Abb. 3.1.3 dargestellt. Macht man nun die elastisch gestreuten Elektronen mit Hilfe eines Leuchtschirms sichtbar, beobachtet man zahlreiche Reflexe, von denen jeder einzelne einer bestimmten Richtung zugeordnet werden kann, unter der konstruktive Interferenz auftritt. Dabei gilt, dass aufgrund des inversen Zusammenhangs zwischen interatomaren Abständen und der Richtung, unter der konstruktive Interferenz auftritt, die Beugungsreflexe weit voneinander entfernt liegen, falls die interatomaren Abstände klein sind und umgekehrt. Daher hat das Beugungsbild dasselbe Aussehen wie das aus der Festkörperphysik bekannte reziproke Gitter der Oberfläche. Da sich Adsorbatmoleküle aufgrund ihrer intermolekularen Wechselwirkung auf Oberflächen häufig ebenfalls regelmäßig anordnen, beobachtet man im Falle einer Adsorption von Molekülen auf einer Substratoberfläche ein zusätzliches Beugungsbild, das seinen Ursprung in der Adsorbatstruktur hat. Die reziproken Basisvektoren dieser Adsorbatstruktur können dann relativ zu den reziproken Basisvektoren des Substrats sofort angegeben werden. Dies erlaubt die Bestimmung von absoluten Oberflächenbedeckungen, da es anhand des aufgenommenen LEED-Bildes möglich ist, auf die verursachende Adsorbatstruktur zurück zu rechnen. Zur

Beschreibung der Oberflächenstruktur von Adsorbaten verwendet man dazu die Vektoren \vec{c}_1 und \vec{c}_2 , die durch das Vergleichsnetz \vec{a}_1 und \vec{a}_2 der Substratoberfläche mit Hilfe der Matrixoperation P ausgedrückt werden können (Gleichung 3.1.3):

$$\begin{pmatrix} \vec{c}_1 \\ \vec{c}_2 \end{pmatrix} = P \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} \quad (3.1.3)$$

Wenn die Voraussetzung, dass die eingeschlossenen Winkel der beiden Maschen übereinstimmen, erfüllt ist, kann die häufig verwendete Kurzschreibweise von E.A. Wood angewendet werden [Henz94]. In dieser Schreibweise wird der Zusammenhang zwischen der Masche \vec{c}_1 , \vec{c}_2 des Adsorbats und der Vergleichsmasche \vec{a}_1 , \vec{a}_2 der reinen Oberfläche mittels der Nomenklatur

$$\left(\left| \frac{c_1}{a_1} \right| \times \left| \frac{c_2}{a_2} \right| \right) R\alpha \quad (3.1.4)$$

durch die Beträge der Maschenbasisvektoren und den Winkel α ausgedrückt, der die relative Rotation R der beiden Maschen zueinander angibt (siehe auch Abb. 3.1.4). Ist $\alpha = 0$, so wird der Winkel nicht geschrieben. Vor den Ausdruck in (3.1.4.) wird manchmal noch ein Kürzel für die Art der Einheitsmasche geschrieben. So steht ein p für eine primitive und ein c für eine zentrierte Einheitsmasche. Die Wood'sche Schreibweise ist beispielhaft, für eine fcc(111), d.h. für die (111)-Fläche einer fcc-Struktur wie sie z.B. Pt(111) besitzt, in Abb. 3.1.4. dargestellt. Die Adsorbatmoleküle (schwarze Punkte) bilden dabei je die Ecken der eingezeichneten Adsorbatmaschen.

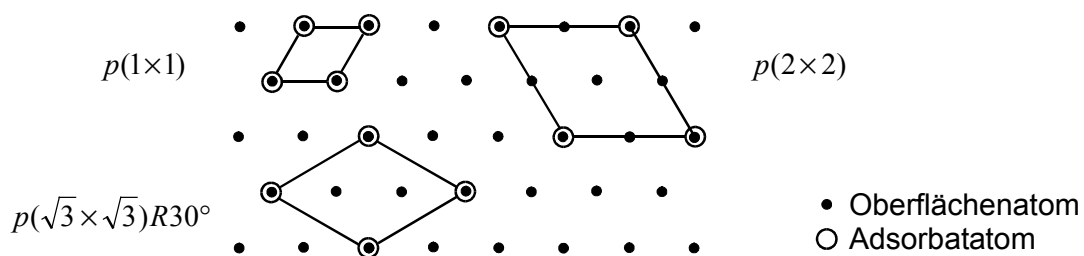


Abb. 3.1.4 Wood'sche Schreibweise für geordnete Übersichten von Adsorbaten auf einer (111)-Oberfläche [Niem93].

3.1.3 Experimentelle Realisierung

Sowohl die AES- als auch die LEED- Messungen wurden alle mit Hilfe eines Retarding Field Analyzers (RFA) durchgeführt. Der RFA besitzt zwar, im Gegensatz zu dem häufig in der AE-Spektroskopie verwendeten Cylindrical Mirror Analyzer (CMA), eine verringerte Auflösung, jedoch ist es möglich, mit ihm sowohl AES- als auch LEED-Untersuchungen durchzuführen. Der Retarding Field Analyzer (ErLEED 190, Vacuum Science Instruments GmbH) besteht im wesentlichen aus vier Gittern, einem Leuchtschirm, einer Elektronenkanone und einem Viewport, der einen freien Blick auf den Leuchtschirm ermöglicht. Dieser Aufbau ist schematisch in Abb. 3.1.5 dargestellt. Die Gitter sind in Form von Metallnetzen realisiert, von denen das erste und das vierte, wie die Probe selbst, auf Erdpotential liegt. Wird die Probe mit Hilfe der Elektronenkanone beschossen, so können die emittierten Elektronen bzw. die Beugungsreflexe der elastisch gestreuten Elektronen (in Abb. 3.1.5 durch die Stangen des reziproken Gitters dargestellt) unter Verwendung des Leuchtschirmes detektiert werden. Im LEED-Modus wird an das zweite und dritte Gitter eine Gegenspannung angelegt, die ungefähr der Energie der elastisch gestreuten Elektronen entspricht und so die störenden Sekundärelektronen eliminiert. Auf dem Leuchtschirm wird dann das entstehende Beugungsbild, das die Oberflächenstruktur widerspiegelt, abgebildet.

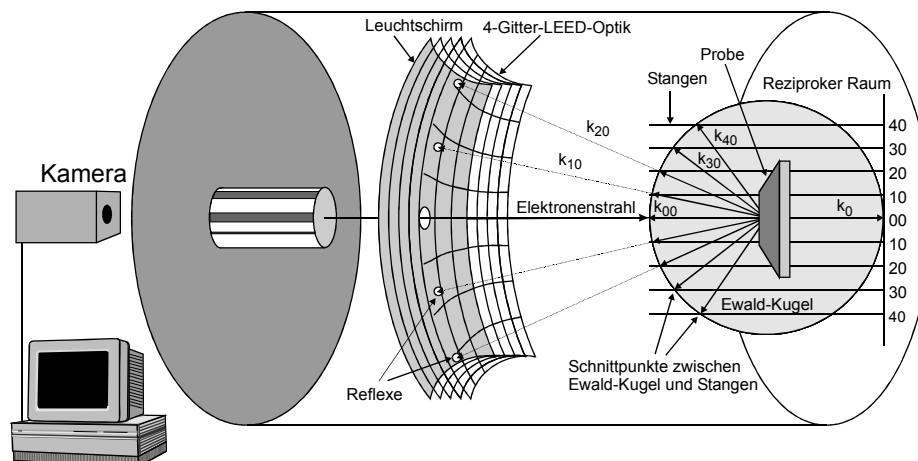


Abb. 3.1.5 Schematischer Aufbau des Retarding Field Analyzers, der sowohl LEED-Untersuchungen als auch die Aufnahme von Auger-Elektronen Spektren ermöglicht.

Bei der Auger-Elektronen Spektroskopie wird die Gegenspannung zwischen dem zweiten und dritten Gitter variiert, um ein Spektrum der rückgestreuten Elektronen aufnehmen zu können. Zusätzlich wird dieser Spannung eine Wechsellspannung mit fester Amplitude (10 V) und fester Frequenz (10 kHz) überlagert. Der Leuchtschirm wird dabei als Detektor verwendet. Die auftretenden Intensitätsveränderungen in Abhängigkeit von der Gegenspannung werden mittels eines Lock-In-Verstärkers ausgelesen. Die Zahl der detektierten Elektronen pro Energieintervall $N(E)$ ergibt sich dann aus der Oszillationsamplitude der Fourierkomponente der Grundfrequenz (ω) des Signals, während die Amplitude der ersten harmonischen (2ω) der Ableitung dN/dE der Elektronenzahl entspricht.

3.2 Die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Die thermische Desorptionsspektroskopie von Gasen und Metallen liefert Informationen über die Anzahl der Adsorptionszustände und deren Population, die Aktivierungsenergie der Desorption einzelner Bindungszustände, die Ordnung der Desorptionsreaktion und den präexponentiellen Faktor [Ehrl63, Redh62, King75].

3.2.1 Theorie der Thermischen Desorptionsspektroskopie

Die Aufnahme eines TD-Spektrums erfolgt nach der Adsorption einer definierten Dosis eines Gases auf einer gereinigten Substratoberfläche. Durch kontrolliertes Heizen der Probe mit einer linearen Heizrate wird das Adsorbat wieder desorbiert und die Änderung des Partialdruckes der adsorbierten Spezies mit Hilfe eines Massenspektrometers aufgenommen. Dies ist schematisch in Abb. 3.2.1 anhand eines TD-Spektrums von CO, das auf einer polykristallinen Pt-Oberfläche adsorbiert ist, dargestellt. Wie man erkennen kann, hat das Heizen der Oberfläche auf $T_s = 1200$ K die Desorption der CO-Moleküle zur Folge. Durch die Variation des Produkts aus Belegzeit und Partialdruck lassen sich verschiedene Adsorbatdichten auf dem Substrat einstellen. Für CO an Platin werden z.B. etwa 10 L (Langmuir) benötigt, um Sättigungsbelegung zu erreichen. 1 L entspricht einem Druck von 10^{-6} Torr für 1 s. Wird die Ultrahochvakuumkammer, in der sich sowohl die Probe als auch das Massenspektrometer befindet, mit konstanter Rate abgepumpt, steigt der Druck aufgrund der Desorption der CO-Moleküle zunächst an, durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder auf den Ausgangswert ab.

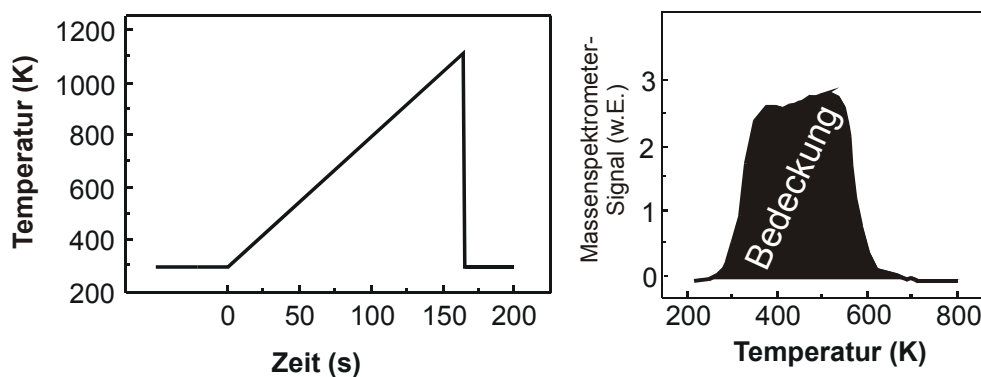


Abb. 3.2.1 Prinzip der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) (siehe Text).

Der Desorptionsvorgang lässt sich formal durch die sogenannte Polanyi-Wigner-Gleichung beschreiben:

$$\frac{d\theta}{dt} = -\nu \cdot \theta^m(t) \cdot e^{-\frac{E_{des}}{kT(t)}}. \quad (3.2.1)$$

Dabei ist θ die Bedeckung der Oberfläche mit dem entsprechenden Adsorbat ($\theta = 1$ entspricht einer Monolage, d.h. ein Adsorbatmolekül pro Substratmolekül), E_{des} bezeichnet die Desorptionsenergie und m entspricht der Desorptionsordnung. Betrachtet man die Desorption als Reaktion ohne Aktivierungsenergie, so kann E_{des} als die Bindungsenergie angesehen werden. Den präexponentiellen Faktor der thermisch aktivierten Reaktion ν kann man sich anschaulich im Fall einer Desorption erster Ordnung (d. h. $m = 1$) als Schwingungsfrequenz des Adsorbats senkrecht zur Oberfläche vorstellen, wobei sein Zahlenwert gerade der Anzahl der Desorptionsversuche des Teilchens pro Zeiteinheit entspricht.

Die zweite grundlegende Gleichung, die zur quantitativen Auswertung von TD-Spektren benötigt wird, ist die Kontinuitätsgleichung. Sie beschreibt die Tatsache, dass im Gesamtsystem das Gesetz der Teilchenzahlerhaltung erfüllt sein muß:

$$\frac{dN^g}{dt} = -\frac{dN^{ad}}{dt} - \frac{N^g \cdot S_p}{V} \quad (3.2.2)$$

Der erste Term gibt die zeitliche Änderung der Anzahl der Teilchen in der Gasphase N^g an, der zweite Term die zeitliche Änderung der Anzahl der adsorbierten Teilchen N^{ad} und der dritte die zeitlich konstante Abpumprate. S_p bezeichnet die Pumpgeschwindigkeit und V das Volumen der Apparatur.

Aus Gleichung 3.2.2 erhält man in Verbindung mit dem idealen Gasgesetz $p \cdot V = N^g \cdot k \cdot T$ und der charakteristischen Abpumpzeit $\tau = V/S_p$ als Differentialgleichung für den Partialdruck des Adsorbatgases:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{k \cdot T}{V} \cdot \frac{dN^{ad}}{dt} - \frac{p}{\tau} \quad (3.2.3)$$

Im wichtigen Grenzfall großer Pumpraten, der durch die Verwendung einer Turbomolekularpumpe experimentell gewährleistet ist, ist der Partialdruck direkt proportional zur Desorptionsrate und aus Gl. 3.2.2 folgt nach Integration:

$$N^{ad}(t_0) - N^{ad}(t_{end}) = \frac{S_p}{k \cdot T} \cdot \int_{t_0}^{t_{end}} p(t) \cdot dt \quad (3.2.4)$$

Setzt man $N^{ad}(t_{end}) = 0$, so kann aus Gleichung (3.2.4) aus der Fläche unter den Desorptionsspektren der ursprüngliche Bedeckungsgrad direkt ermittelt werden. Dies ist formal in Abb. 3.2.1 durch die schraffierte Fläche unter dem TD-Spektrum angedeutet.

3.2.2 Experimentelle Realisierung

Die thermischen Desorptionsuntersuchungen wurden im Ultrahochvakuum mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Firma Balzers, QMS 311), durchgeführt, das mit einem Sekundärelektronenvervielfacher ausgestattet ist und Messungen in einem Druckbereich von 10^{-10} bis 10^{-6} mbar ermöglicht. Die Steuerung der Probenheizung erfolgt über einen PID-Regler (Eurotherm), der über eine separate Software programmierbar ist. Dies ermöglicht eine stufenlose Variation der Temperatur der Probenoberfläche über einen Temperaturbereich von $T_S = 300 - 1200$ K. Der experimentelle Aufbau der bei der thermischen Desorptionsspektroskopie eingesetzten Komponenten ist schematisch in Abb. 3.2.2 dargestellt.

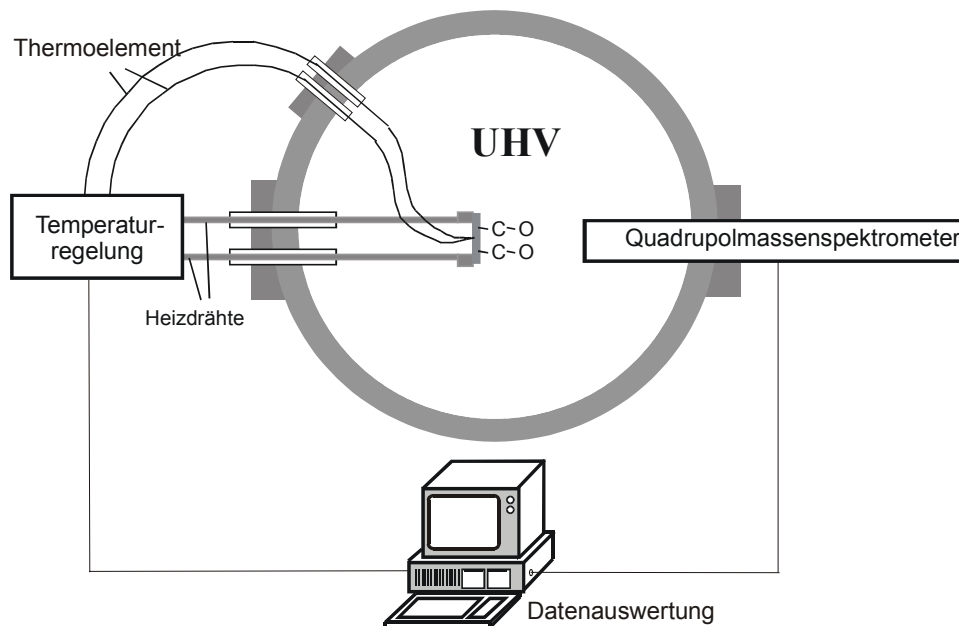


Abb. 3.2.2 Aufbau zur Messung thermischer Desorptionsspektren (TDS).

3.3 Die Summenfrequenz-Spektroskopie

In diesem Kapitel wird die nichtlineare optische Summenfrequenz-Spektroskopie (SFG = engl.: Sum-Frequency-Generation) beschrieben, die in dieser Arbeit verwendet wurde, um Adsorbatmoleküle auf katalytischen Oberflächen zu untersuchen. Dazu wird zuerst in Kapitel 3.3.1 die Theorie der nichtlinearen Optik vorgestellt, die die Grundlage der Summenfrequenz-Spektroskopie bildet, deren theoretische Beschreibung in Kap. 3.3.2 behandelt wird. In Kap. 3.3.3 wird die Umsetzung dieser Theorie zum Nachweis von Adsorbatmolekülen auf Katalysatoroberflächen erläutert, deren experimentelle Realisierung in Kap. 3.3.4 vorgestellt wird. Die im folgenden gegebene Zusammenfassung gibt nur einen kleinen Teil der umfangreichen Theorie der Summenfrequenz-Erzeugung wieder und orientiert sich im wesentlichen an den ausführlicheren in [Metk00, Volp01b] beschriebenen Grundlagen, an die der interessierte Leser für Details verwiesen sei.

3.3.1 Theorie der nichtlinearen Optik

Mit der Herstellung der ersten gepulsten Lasersysteme, die in der Lage waren eine hohe Energie zu liefern, wurde es möglich, die ersten nichtlinearen optischen Phänomene zu beobachten, die aufgrund der Wechselwirkung zwischen hochenergetischer Laserstrahlung und bestrahltem Material entstehen können [Shen84]. Um diese Phänomene verstehen zu können, muß man die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Oberflächen betrachten. Dies lässt sich am besten bewerkstelligen, wenn man sich zunächst mit den Grundlagen der nichtlinearen Optik beschäftigt.

Die Ausbreitung einer optischen Welle lässt sich mit Hilfe der Wellengleichung

$$\left[\nabla \times (\nabla \times) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \quad (3.3.1)$$

beschreiben, die aus der Maxwellgleichung für elektrische und magnetische Felder in Materie abgeleitet werden kann [Jack62]. In der elektrischen Dipolnäherung, in der magnetische Dipole und Beiträge höherer Multipole vernachlässigt werden, stellt $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ die elektrische Dipol-Polarisation dar. Wenn mehrere monochromatische Feldkomponenten beteiligt sind, können \mathbf{E} und \mathbf{P} in Fourier-Komponenten dargestellt werden und die induzierte Polarisation

kann als eine Reihenentwicklung von $\mathbf{E}(\omega_i)$ geschrieben werden. In diesem Fall kann die Polarisation bei einer Frequenz ω dargestellt werden als:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\omega) &= \mathbf{P}^{(1)}(\omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\omega) + \dots \\ &= \boldsymbol{\chi}^{(1)}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \boldsymbol{\chi}^{(2)}(\omega = \omega_i + \omega_j) : \mathbf{E}(\omega_i) \mathbf{E}(\omega_j) + \\ &\quad \boldsymbol{\chi}^{(3)}(\omega = \omega_i + \omega_j + \omega_l) \vdots \mathbf{E}(\omega_i) \mathbf{E}(\omega_j) \mathbf{E}(\omega_l) + \dots \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Dabei ist $\boldsymbol{\chi}^{(n)}$ die Suszeptibilität n ter Ordnung, die in Form eines Tensors $(n+1)$ -Stufe dargestellt werden kann. Aus diesem Grund besteht z.B. die Suszeptibilität zweiter bzw. dritter Ordnung, $\boldsymbol{\chi}^{(2)}$ und $\boldsymbol{\chi}^{(3)}$, aus jeweils $3^{(2+1)} = 27$ bzw. $3^{(3+1)} = 81$ Tensorelementen. Die makroskopische Suszeptibilität ist eine charakteristische Eigenschaft des jeweiligen Mediums und spiegelt die mikroskopischen Details der elektronischen und molekularen Struktur des Mediums wieder. Aus diesem Grund benötigen quantenmechanische Rechnungen die mikroskopischen Ausdrücke zur Beschreibung der makroskopischen Suszeptibilität. Dies wird dadurch erleichtert, dass die Zahl der unabhängigen Tensorelemente mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen erheblich reduziert werden kann [Butc90]. So kann z.B. gezeigt werden, dass bei einer inversionssymmetrischen Transformation für ein Medium in der elektrischen Dipolnäherung die Beziehung

$$\boldsymbol{\chi}^{(n)} = (-1)^{n+1} \boldsymbol{\chi}^{(n)} \quad (3.3.3)$$

gelten muß [Butc90]. Dies hat zur Folge, dass $\boldsymbol{\chi}^{(n)}$ für gerade n den Wert null besitzen muß und daher alle Suszeptibilitäten gerader Ordnung in Medien mit Inversionssymmetrie verschwinden. Als Folge daraus sind alle nichtlinearen Prozesse zweiter Ordnung wie z.B. die in dieser Arbeit verwendete Summenfrequenz-Erzeugung in Medien mit Inversionssymmetrie, wie z.B. einer Gasphase oder dem Inneren eines Katalysators, verboten. Dies hat unmittelbar zur Konsequenz, dass Signale, die aufgrund der Summenfrequenz-Erzeugung entstehen, nur an Grenzflächen erzeugt werden können und sich diese Methode somit hervorragend eignet, um Adsorbate auf Oberflächen nachzuweisen. Eine detailliertere theoretische Beschreibung dieses Sachverhaltes erfolgt im nächsten Kapitel.

3.3.2 Theorie der nichtlinearen optischen Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) an Grenzflächen

Zur Anwendung der Summenfrequenz-Erzeugung auf Grenzflächen wird meistens die sogenannte Reflexionsgeometrie verwendet, die in Abb. 3.3.1 dargestellt ist. Im Summenfrequenz-Prozess wird die nichtlineare Polarisation $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SF}})$ erzeugt, indem an einer Grenzfläche zwei Laserstrahlen, die durch die optischen Felder $\mathbf{E}(\omega_1)$ und $\mathbf{E}(\omega_2)$ charakterisiert werden können, überlagert werden. Bei den Grenzflächen kann es sich sowohl um reine Oberflächen als auch um Oberflächen, die mit Adsorbaten bedeckt sind, handeln. Aufgrund von $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SF}})$ entsteht ein Summenfrequenz-Signal mit der Frequenz $\omega_{\text{SF}} = \omega_1 + \omega_2$, das kohärent ist und dessen Reflexionswinkel θ_{SF} sich aufgrund der Impuls- bzw. Energieerhaltung mittels

$$\omega_{\text{SF}} \sin\theta_{\text{SF}} = \omega_1 \sin\theta_1 + \omega_2 \sin\theta_2 \quad (3.3.4)$$

berechnen lässt. Dabei sind gemäß [Hunt87] θ_1 und θ_2 die Einfallswinkel der beiden einfallenden Laserstrahlen bezogen zur Oberflächennormalen wie in Abb. 3.3.1 dargestellt.

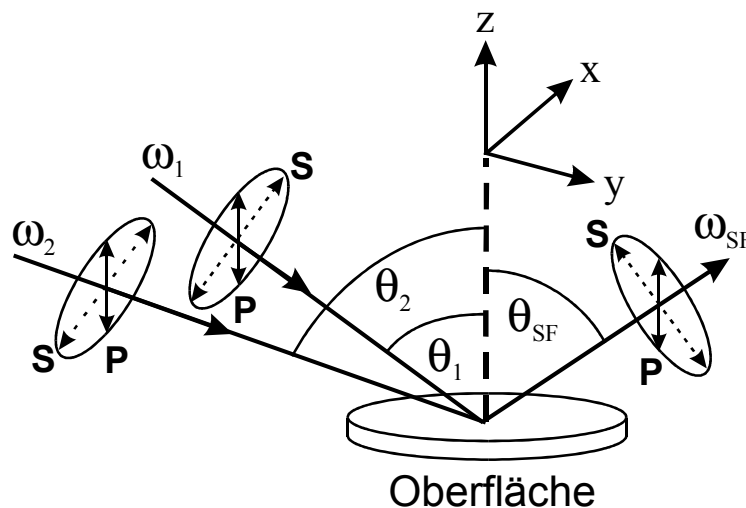


Abb. 3.3.1 Polarisationsanordnung der in der Summenfrequenz-Spektroskopie verwendeten Laserstrahlung. Durch die gezeigte Reflexionsgeometrie lässt sich die Summenfrequenz-Erzeugung im Laborkoordinatensystem theoretisch beschreiben.

Die nichtlineare Polarisation, die für den Summenfrequenzprozess verantwortlich ist, kann in der Komponentenschreibweise dargestellt werden als:

$$\begin{aligned} P_i^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j^s(\omega_1) E_k^s(\omega_2) \\ &= \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} K_j(\omega_1) E_j(\omega_1) K_k(\omega_2) E_k(\omega_2) \end{aligned} \quad (3.3.5)$$

Dabei verdeutlicht der Index s (für engl.: surface), dass $E_j^s(\omega_1)$ und $E_j^s(\omega_2)$ die elektrischen Feldkomponenten auf der Oberfläche darstellen, die mit Hilfe der Fresneffaktoren $K_j(\omega_1)$ und $K_k(\omega_2)$ in Bezug zu den einfallenden Feldkomponenten $E_j(\omega_1)$ und $E_k(\omega_2)$ gesetzt werden. Das elektrische Feld hängt dabei über die Beziehung

$$E_i(\omega_{\text{SF}}) = L_i(\omega_{\text{SF}}) P_i^{(2)}(\omega_{\text{SF}}), \quad (3.3.6)$$

mit der nichtlinearen Polarisation $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SF}})$ zusammen, wobei $L_j(\omega_{\text{SF}})$ wieder für den Fresneffaktor steht. Die Fresneffaktoren können über einen theoretischen Ansatz wie er z.B. in [Mizr88, Sipe87] dargestellt ist, bestimmt werden. Unter Verwendung der Definition $F_{ijk} := L_j K_j K_k$ lässt sich folgender Ausdruck für die gemittelte Intensität des Summenfrequenz-Signals darstellen als:

$$I^{\text{SF}} = \frac{c}{2} |E(\omega_{\text{SF}})|^2 = \frac{c}{2} \left| \sum_{i,j,k} F_{i,j,k} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_i(\omega_2) \right|^2. \quad (3.3.7)$$

Mit Hilfe des in Abb. 3.3.1 definierten Laborkoordinatensystems, in dem die xy -Ebene die Oberfläche beschreibt und die z -Achse die Richtung der Oberflächennormalen angibt, lässt sich somit der Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ allgemein schreiben als:

$$\chi^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyx} & \chi_{xxz} & \chi_{xyx} & \chi_{xyy} & \chi_{xyz} & \chi_{zxx} & \chi_{zxy} & \chi_{zxx} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yxy} & \chi_{yxz} & \chi_{yyx} & \chi_{yyy} & \chi_{yyz} & \chi_{yzx} & \chi_{yzy} & \chi_{yzz} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zxy} & \chi_{zxx} & \chi_{zyx} & \chi_{zyy} & \chi_{zyz} & \chi_{zxx} & \chi_{zzy} & \chi_{zxx} \end{pmatrix} \quad (3.3.8)$$

Diese 27 Tensorelemente können wie bereits in Kap. 3.3.1 erwähnt mit Hilfe von Symmetriebetrachtungen vereinfacht werden [Butc90]. So reduziert sich die Zahl der unabhängigen Tensorelemente, wenn die Oberfläche eine Rotationssymmetrie zur z-Achse besitzt und außerdem noch eine Spiegelsymmetrie bezüglich der z-Achse vorliegt. [Volp01b]. Dies ist bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Oberflächen der Fall [Metk00], so dass sich $\chi^{(2)}$ in der folgenden Form gemäß [Lamp97] darstellen lässt:

$$\chi^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \chi_{\text{xxz}} & 0 & 0 & 0 & \chi_{\text{xzx}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{\text{yyz}} & 0 & \chi_{\text{yzy}} & 0 \\ \chi_{\text{zxx}} & 0 & 0 & 0 & \chi_{\text{zyy}} & 0 & 0 & 0 & \chi_{\text{zzz}} \end{pmatrix} \quad (3.3.9)$$

wobei gilt:

$$\chi_{\text{zxx}} = \chi_{\text{zyy}}, \quad \chi_{\text{xxz}} = \chi_{\text{yyz}}, \quad \chi_{\text{xzx}} = \chi_{\text{yzy}}. \quad (3.3.10)$$

Aus diesem Grund besitzt $\chi^{(2)}(\omega_{\text{SF}})$ und somit der Summenfrequenz-Prozess, der mit ihrer Hilfe beschrieben wird, im Falle einer isotropen Grenzfläche nur vier unabhängige Tensorelemente, und die nichtlineare Polarisation $\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) = \chi^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) : \mathbf{E}^s(\omega_1) \mathbf{E}^s(\omega_2)$ lässt sich darstellen als:

$$\begin{aligned} P_x^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \chi_{\text{xxz}} E_x^s(\omega_1) E_z^s(\omega_2) + \chi_{\text{xzx}} E_z^s(\omega_1) E_x^s(\omega_2) \\ P_y^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \chi_{\text{yyz}} E_y^s(\omega_1) E_z^s(\omega_2) + \chi_{\text{yzy}} E_z^s(\omega_1) E_y^s(\omega_2) \\ P_z^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \chi_{\text{zxx}} E_x^s(\omega_1) E_x^s(\omega_2) + \chi_{\text{zyy}} E_y^s(\omega_1) E_y^s(\omega_2) + \chi_{\text{zzz}} E_z^s(\omega_1) E_z^s(\omega_2) \end{aligned} \quad (3.3.11)$$

Diese vier übrigen Tensorelemente von $\chi^{(2)}$ lassen sich mit Hilfe von Experimenten ermitteln, in denen Laserstrahlen mit unterschiedlichen Polarisierungen verwendet werden und somit die einzelnen Komponenten gezielt untersucht werden können [Supe91]. Wenn z.B. der erste einfallende Laserstrahl p -polarisiert ist (siehe Abb. 3.3.1), $\mathbf{E}_p(\omega_1) = [E_x(\omega_1), 0, E_z(\omega_1)]$, und der zweite s-Polarisation besitzt, $\mathbf{E}_s(\omega_2) = [0, E_y(\omega_2), 0]$, hat das auf der Oberfläche resultierende elektrische Feld folgende Form:

$$\mathbf{E}_P^s(\omega_1) = \begin{pmatrix} E_x^s(\omega_1) \\ 0 \\ E_z^s(\omega_1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_x(\omega_1)E_x(\omega_1) \\ 0 \\ K_z(\omega_1)E_z(\omega_1) \end{pmatrix} \quad \mathbf{E}_S^s(\omega_2) = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y^s(\omega_2) \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ K_y(\omega_2)E_y(\omega_2) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.3.12)$$

Eine Auswertung des Ausdrucks $\chi^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) : \mathbf{E}_P^s(\omega_1) \mathbf{E}_S^s(\omega_2)$ zeigt, dass die daraus resultierende nichtlineare Polarisation und somit das entstehende Summenfrequenz-Signal s -polarisiert ist:

$$\mathbf{P}_S^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) = \begin{pmatrix} 0 \\ P_y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{yzy} E_z^s(\omega_1) E_y^s(\omega_2) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.3.13)$$

Im allgemeinen spricht man in diesem Fall gemäß der in [Bald99] verwendeten Notation von einer sogenannten *sps*-Konfiguration. Dies bedeutet, dass das Summenfrequenz-Signal s -polarisiert, der erste einfallende Laserstrahl p -polarisiert und der zweite einfallende Laserstrahl s -polarisiert ist, wobei die beteiligten Strahlungen nach zunehmender Wellenlänge sortiert werden [Metk00]. Die vier möglichen Polarisationskombinationen, unter denen ein SFG-Signal entstehen kann, sind somit:

$$\begin{aligned} \mathbf{SPS} : \mathbf{P}_S^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \begin{pmatrix} 0 \\ P_y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{yzy} E_z^s(\omega_1) E_y^s(\omega_2) \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{PSS} : \mathbf{P}_P^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \chi_{zyy} E_y^s(\omega_1) E_y^s(\omega_2) \end{pmatrix} \\ \mathbf{SSP} : \mathbf{P}_S^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \begin{pmatrix} 0 \\ P_y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{yyz} E_y^s(\omega_1) E_z^s(\omega_2) \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{PPP} : \mathbf{P}_P^{(2)}(\omega_{\text{SF}}) &= \begin{pmatrix} P_x \\ 0 \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xxz} E_z^s(\omega_1) E_x^s(\omega_2) + \chi_{xxz} E_x^s(\omega_1) E_z^s(\omega_2) \\ 0 \\ \chi_{zxx} E_x^s(\omega_1) E_x^s(\omega_2) + \chi_{zzz} E_z^s(\omega_1) E_z^s(\omega_2) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.3.14)$$

Wie man an Gleichung (3.3.14) erkennen kann, ist es möglich, mit Hilfe von Summenfrequenz-Untersuchungen, die unter Verwendung verschiedener Laserpolarisationen durchgeführt werden, die verschiedenen Komponenten des makroskopischen Suszeptibilitätstensors der Grenzfläche zu ermitteln (siehe z.B. [Bald99]).

Die Beschreibung der nichtlinearen Polarisation an Grenzflächen läßt sich ohne Probleme auch auf Oberflächen erweitern, die mit Adsorbatmolekülen bedeckt sind. Dies entspricht einem System wie es in dieser Arbeit bei der Untersuchung von Kohlenmonoxid auf Katalysatoroberflächen vorliegt. Für eine mit einem Adsorbat bedeckte Oberfläche sind die Komponenten des makroskopischen Suszeptibilitätstensors im Oberflächenkoordinatensystem abhängig von der molekularen Hyperpolarisierbarkeit. Diese ist definiert durch:

$$\chi_{xyz}^{(2)} = N \langle \beta_{xyz}^{(2)} \rangle, \quad (3.3.15)$$

wobei N für die Anzahldichte der adsorbierten Moleküle (oder kurz Adsorbatdichte) steht und die Klammern verdeutlichen, dass über alle möglichen Orientierungen der Adsorbatmoleküle gemittelt wird [Hiro92]. Die Komponenten der molekularen Hyperpolarisierbarkeit im Oberflächenkoordinatensystem (xyz) sind über die Beziehung

$$\beta_{xyz}^{(2)} = \sum_{lmn} u_{xyz:lmn} \beta_{lmn}^{(2)}, \quad (3.3.16)$$

mit dem Molekülkoordinatensystem (lmn) gekoppelt. Dies ermöglicht es, mit Hilfe von polarisationsabhängigen Messungen Informationen über die Dichte und Orientierung von Adsorbatmolekülen auf einer Oberfläche zu erhalten [Self95]. Exakte Ausdrücke für die Transformationskoeffizienten $u_{xyz:lmn}$ lassen sich z.B. in [Hiro92] finden.

Dieser Nachweis von Adsorbatmolekülen auf einer Oberfläche wurde erstmals in der Gruppe von Shen und Mitarbeitern erbracht [Shen89]. Dabei wurden, unter Verwendung der SHG-Methode (engl.: Second Harmonic Generation), die einen Spezialfall der Summenfrequenz-Erzeugung mit $\omega_1 = \omega_2$ darstellt, Rhodamin-Farbstoffmoleküle auf Quarz nachgewiesen. In späteren Messungen konnte unter Verwendung von unterschiedlich polarisierten Laserstrahlen die Orientierung dieser Rhodaminmoleküle auf der Oberfläche ermittelt werden und so der Winkel, gegen den die Moleküle gegen die Oberflächennormale verkippt adsorbieren, festgelegt werden. Um Adsorbate molekulspezifisch auf Oberflächen zu detektieren, wird jedoch meistens die Methode der Summenfrequenz-Erzeugung verwendet.

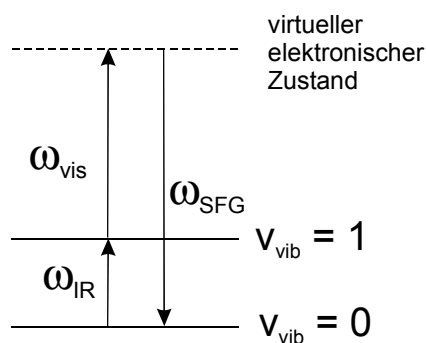


Abb. 3.3.2 Schematische Darstellung des Dreiwellen-Mischungsprozesses der Summenfrequenz-Erzeugung (engl.: Sum Frequency Generation, kurz: SFG).

Dieser Dreiwellenmischprozess ist schematisch in Abb. 3.3.2 dargestellt. Die Frequenz des zweiten Laserstrahls ω_2 ist dabei über den infraroten Wellenlängenbereich ($\omega_2 = \omega_{\text{IR}}$), in dem die charakteristische Streckschwingung des Adsorbatmoleküls liegt, abstimmbare. Wenn außerdem die Frequenz ω_1 im sichtbaren Wellenlängenbereich ($\omega_1 = \omega_{\text{VIS}}$) liegt, ist das resultierende Summenfrequenz-Signal auch im sichtbaren Bereich ($\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{VIS}} + \omega_{\text{IR}}$) und lässt sich daher leicht mittels eines Photomultipliers detektieren. Die ersten Nachweise von Adsorbatmolekülen auf Oberflächen gelangen zunächst für organische Moleküle auf Quarz und Wasser/Luft-Grenzschichten und wurden schließlich in letzter Zeit auch auf Halbleiter- und Metalloberflächen ausgeweitet [Somo99a, Buck01, Rupp01b].

Um die gemessenen SFG-Spektren auch theoretisch analysieren zu können, wird die molekulare Hyperpolarisierbarkeit $\beta^{(2)}$ im Molekülkoordinatensystem meistens in einen nichtresonanten Teil $\beta_{\text{NR}}^{(2)}$ und einen resonanten Teil $\beta_{\text{R}}^{(2)}$, der von der Schwingungsresonanz des Adsorbatmoleküls abhängt, aufgeteilt [Supe90]:

$$\beta_{\text{R,lmn}}^{(2)}(\omega_{\text{IR}}) = \sum_q \frac{A_{\text{lmn}}^q \Delta\rho_q}{(\omega_q - \omega_{\text{IR}} + i\Gamma_q)}. \quad (3.3.17)$$

Hierbei stehen ω_q und Γ_q für die Schwingungsresonanzfrequenz bzw. die Dämpfungskonstante. $\Delta\rho_q$ stellt die Besetzungsdifferenz zwischen dem ersten angeregten Schwingungszustand und dem Grundzustand der q Molekülschwingungen dar. A_{lmn}^q ist die zugehörige resonante Schwingungsamplitude, die gegeben ist durch:

$$A_{lmn}^q = \left(\frac{\partial \alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q} \frac{\partial \mu_n}{\partial Q} \right)^q. \quad (3.3.18)$$

Dabei stellen $\frac{\partial \alpha_{lm}^{(1)}}{\partial Q}$ und $\frac{\partial \mu_n}{\partial Q}$ die Änderung der Polarisierbarkeit und des Dipolmoments in Bezug auf die Normalkoordinate Q der Schwingungsmode dar. Daraus folgt direkt, dass eine "SFG aktive" Schwingungsmode sowohl Raman- als auch infrarotaktiv sein muss [Volp01b]. Bei SFG-Untersuchungen von Adsorbaten auf Metalloberflächen, wie z.B. in dieser Arbeit im Falle der Adsorption von CO auf Pt- bzw. Rh-Oberflächen, liegt außerdem ein Sonderfall vor, der die Polarisationskombinationen der Summenfrequenz-Erzeugung reduziert. So konnte in [Bald99] gezeigt werden, dass die x- und y-Komponenten des elektrischen Feldes $\mathbf{E}(\omega_2)$ (ω_2 steht hier für den infraroten Laserstrahl) durch die Leitungselektronen der Metalloberfläche effizient abgeschwächt werden, so dass $E_x^s(\omega_2) \approx 0$ als auch $E_y^s(\omega_2) \approx 0$ gilt. Wie man anhand der in Gleichung (3.3.14) dargestellten Ergebnisse sofort erkennen kann, folgt daraus, dass ein SFG-Signal auf einer adsorbatbedeckten Metalloberfläche nur mit der *ssp*- bzw. *ppp*-Polarisationskombination entstehen kann und nur die Terme

$$\begin{aligned} \mathbf{SSP} : P_s^{(2)}(\omega_{SF}) &= \begin{pmatrix} 0 \\ P_y \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{yyz} E_y^s(\omega_{VIS}) E_z^s(\omega_{IR}) \\ 0 \end{pmatrix} \\ \mathbf{PPP} : P_p^{(2)}(\omega_{SF}) &= \begin{pmatrix} P_x \\ 0 \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{xxz} E_x^s(\omega_{VIS}) E_z^s(\omega_{IR}) \\ 0 \\ \chi_{zzz} E_z^s(\omega_{VIS}) E_z^s(\omega_{IR}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.3.19)$$

ungleich null sind. Die SFG-Intensität lässt sich daher in der *ssp*-Polarisationsanordnung ausdrücken als

$$I^{\text{SF,SSP}} = \frac{c}{2} |E(\omega_{SF})|^2 = \frac{c}{2} |F_{yyz} \chi_{yyz} E_y^s(\omega_{VIS}) E_z^s(\omega_{IR})|^2, \quad (3.3.20)$$

und die SFG-Intensität in der *ppp*-Polarisationsanordnung ist gegeben durch:

$$I^{\text{SF,PPP}} = \frac{c}{2} |F_{xxz} \chi_{xxz} E_x^s(\omega_{VIS}) E_z^s(\omega_{IR}) + F_{zzz} \chi_{zzz} E_z^s(\omega_{VIS}) E_z^s(\omega_{IR})|^2, \quad (3.3.21)$$

Für den Fall einer zweidimensionalen isotropen Adsorbatlage, die aus Molekülen besteht, bei denen $\beta_{\text{R}}^{(2)}$ von einer einzelnen achsialen Komponente $\beta_{\text{R,nnn}}^{(2)}$ dominiert wird, kann für die jeweiligen Suszeptibilitätskomponenten folgende Beziehung aufgestellt werden,

$$\chi_{\text{yyz}} = \chi_{\text{xxz}} = \frac{1}{2} N \langle \cos \phi \sin^2 \phi \rangle \beta_{\text{R,nnn}}^{(2)}, \quad (3.3.22)$$

$$\chi_{\text{zzz}} = N \langle \cos^3 \phi \rangle \beta_{\text{R,nnn}}^{(2)}, \quad (3.3.23)$$

wobei ϕ für den Kippwinkel eines Adsorbatmoleküls zwischen der Molekülachse und Oberflächennormale steht. Die Klammern verdeutlichen, dass über die gesamte Winkelverteilung der einzelnen Moleküle gemittelt wird. Auf diese Weise lässt sich durch Kombination der oben dargestellten Gleichungen der durchschnittliche Kippwinkel ϕ der Adsorbatmoleküle über die Beziehung

$$\frac{I^{\text{SF,SSP}}}{I^{\text{SF,PPP}}} = \frac{\left| \frac{1}{2} \cos \phi \sin^2 \phi \beta_{\text{R,nnn}}^{(2)} F_{\text{yyz}} \right|^2}{\left| \frac{1}{2} \cos \phi \sin^2 \phi \beta_{\text{R,nnn}}^{(2)} F_{\text{xxz}} + \cos^3 \phi \beta_{\text{R,nnn}}^{(2)} F_{\text{zzz}} \right|^2}, \quad (3.3.24)$$

ermitteln, indem man SFG-Spektren von Adsorbatmolekülen unter Verwendung verschiedener Polarisierungen der beteiligten Laserstrahlen aufnimmt. Dies wird in dieser Arbeit anhand von CO-Molekülen, die auf einer Rh(111)-Oberflächen adsorbiert sind, gezeigt (siehe Kap. 6.3).

3.3.3 Summenfrequenz-Spektroskopie zum Nachweis zweiatomiger Moleküle auf Oberflächen

Nachdem in Kap. 3.3.2 die Summenfrequenz-Spektroskopie zum Nachweis von Oberflächenadsorbaten theoretisch beschrieben wurde, widmet sich dieses Kapitel der praktischen Umsetzung des SF-Prinzips und der Linienformanalyse der SFG-Spektren, die es ermöglicht, detaillierte Informationen über die Adsorbatdichte der Moleküle auf der Oberfläche zu erhalten.

Eine typische Umsetzung eines SFG-Experimentes zum Nachweis von Adsorbatmolekülen ist in Abb. 3.3.3 dargestellt. Dabei wird ein über die Schwingungsresonanzfrequenz des Adsorbatmoleküls abstimmbarer infraroter Laserstrahl (rot) auf einer Oberfläche mit einem festfrequenten Laserstrahl (grün), dessen Wellenlänge im sichtbaren Bereich liegt, überlagert und das resultierende Summenfrequenzsignal (blau) detektiert. Dazu wird, wie in Abb. 3.3.3 angedeutet, die von der Oberfläche reflektierte infrarote bzw. sichtbare Laserstrahlung mittels eines speziellen Filters ausgeblendet, um störende Untergrundsignale zu eliminieren. Der Prozeß der Summenfrequenz-Erzeugung, der auf der Oberfläche abläuft, ist noch einmal in Abb. 3.3.3 rechts im Schwingungspotential des Adsorbatmoleküls dargestellt. In einem vereinfachten Bild wird dabei, wenn der infrarote Laserstrahl über die Schwingungsresonanz der Adsorbatmoleküls abgestimmt wird, ein Übergang vom Grund- in einen angeregten Schwingungszustand erzeugt. Gleichzeitig induziert der sichtbare Laserstrahl einen Übergang

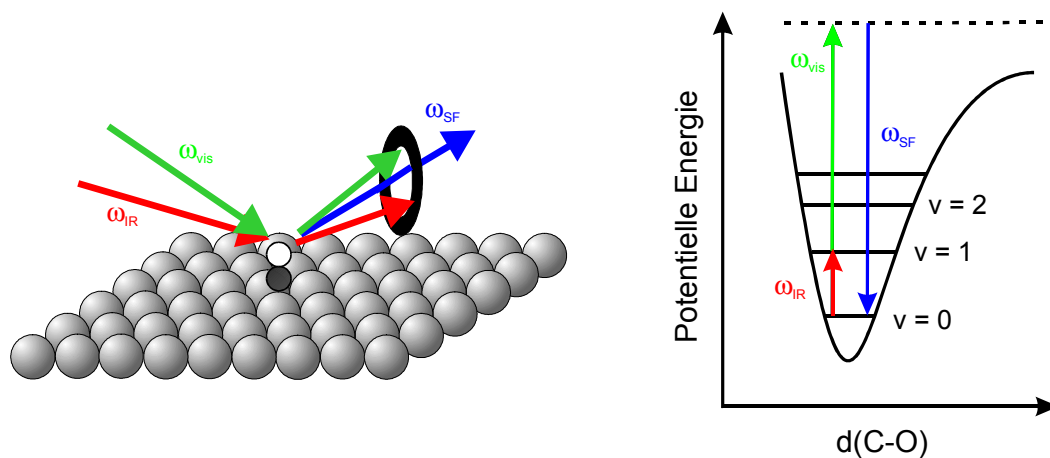


Abb. 3.3.3 Schematische Darstellung der Summenfrequenz-Erzeugung zum Nachweis von adsorbierten CO-Molekülen auf Katalysatoroberflächen.

in einen höherenergetischen virtuellen Zustand über einen Raman-Prozess. Wenn der höherenergetische virtuelle Zustand relaxiert, wird schließlich ein Photon mit einer Frequenz, die gerade der Summe der einfallenden Felder entspricht, freigesetzt. Da es sich bei der Summenfrequenz-Erzeugung um eine rein optische Methode handelt, hängt sie weder von Druck- noch von Materialbedingungen ab und eignet sich daher hervorragend, um die in der Einleitung beschriebene Druck- bzw. -Materiallücke zwischen den klassischen Oberflächenmethoden und den realistischen Katalysebedingungen zu überbrücken.

In Abb. 3.3.4 sind zwei typische SFG-Spektren, in diesem Fall für CO-Moleküle, die auf einer Pt(111)-Oberfläche adsorbiert sind, dargestellt. Das Spektrum dient hierbei nur als Beispiel, um den Leser in die Linienformanalyse der SFG-Spektren einzuführen. Zu den Details zur CO Adsorption auf Pt(111)-Oberflächen sei auf Kap. 5 verwiesen. Die in Abb. 3.3.4 gezeigten SFG-Spektren wurden bei einem CO-Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar und einer Oberflächentemperatur von $T_{\text{S}} = 300$ K aufgenommen, indem der infrarote Laserstrahl über einen Frequenzbereich von $\omega_{\text{R}} = 1700\text{--}2150$ cm^{-1} abgestimmt wurde. In diesem Bereich liegen die charakteristischen Streckschwingungen der adsorbierten CO-Moleküle. Die SFG-Spektren wurden sowohl in der *ppp*-Polarisation (alle beteiligten Laserstrahlen sind *p*-polarisiert) als auch in der *ssp*-Polarisation (SFG-Signal und sichtbarer Laser sind *s*-polarisiert, der infrarote Laser ist *p*-polarisiert) aufgenommen. Jeder der in Abbildung 3.3.4

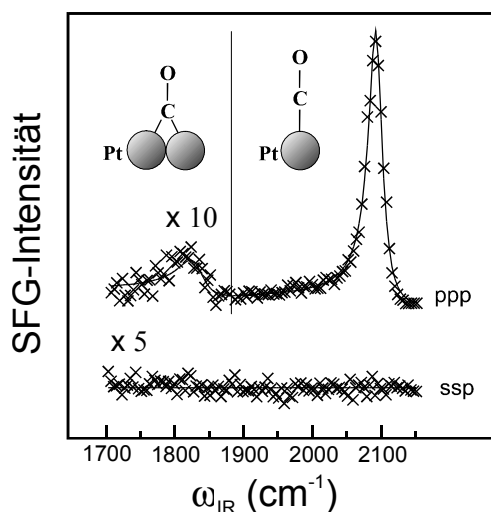


Abb. 3.3.4 SFG-Spektren von CO auf Pt(111) aufgenommen mit der *ppp*- bzw. *ssp*-Polarisationsanordnung. Unter den verwendeten Bedingungen ($p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar, $T_{\text{S}} = 300$ K) lassen sich CO-Moleküle, die in der Brücken- bzw. in der "ontop"-Position gebunden sind, nachweisen.

dargestellten Messpunkte (Kreuze) wurde ermittelt, indem über 120 Laserschüsse mit einer Repetitionsrate von 10 Hz gemittelt wurde. Wie man an dem in der *ppp*-Polarisation aufgenommenen SFG-Spektrum erkennen kann, lassen sich auf der Oberfläche, wie schematisch angedeutet CO-Moleküle, die auf zwei verschiedenen Oberflächenplätzen adsorbiert sind nachweisen, deren Schwingungsmaxima bei 1840 cm^{-1} bzw. 2090 cm^{-1} liegt. Dieser Frequenzbereich ist charakteristisch für CO-Moleküle, die in der Muldenlage bzw. der "ontop"-Position gebunden sind (siehe Kap. 5). Wie man erkennen kann, lassen sich in der *ssp*-Polarisationsanordnung keine CO-Moleküle auf der Oberfläche nachweisen. Daraus folgt -wie man an Gleichung (3.3.24) erkennen kann- dass die CO-Moleküle unter diesen Bedingungen senkrecht auf der Oberfläche adsorbiert vorliegen. Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.3.4 sind das Ergebnis einer Linienformanalyse der SFG-Spektren. Um diese durchführen zu können, ist es notwendig, die für die Linienform verantwortlichen Größen näher zu betrachten. Die SFG-Signalintensität ist unter Verwendung der Dipolnäherung proportional zum Betragsquadrat der makroskopischen nichtlinearen Oberflächensuszeptibilität,

$$I_{SF} \propto |\chi_S^{(2)}|^2 = \left| \chi_{NR}^{(2)} + \sum_v \chi_{v,R}^{(2)} \right|^2 \quad (3.3.25)$$

$$\text{mit } \chi_{NR}^{(2)} \equiv A_{NR} e^{i\delta}$$

$$\text{und } \chi_{v,R}^{(2)} \equiv \frac{A_{R,v}}{(\omega_{IR} - \omega_v + i\Gamma_v)} = \frac{N_A T_{v,lm} M_{v,n}}{\hbar(\omega_v - \omega_{IR} + i\Gamma_v)}$$

sowie dem Produkt der Intensitäten des infraroten bzw. sichtbaren Laserstrahls [Mira90]:

$$I_{SF}(\omega_R) \propto |\chi_s^{(2)}(\omega_R)|^2 \cdot I_{VIS} \cdot I_{IR} \quad (3.3.26)$$

Dabei wird A_{NR} als nichtresonante Amplitude bezeichnet. Da es sich bei den beiden Suszeptibilitäten $\chi_{NR}^{(2)}$ und $\chi_R^{(2)}$ um komplexe Größen handelt, wird zusätzlich ein Phasenfaktor δ benötigt, der die relative Phasenlage der beiden Größen zueinander beschreibt, um den Betrag der Summe dieser beiden Größen eindeutig festzulegen [Metk00]. Der resonante Anteil wird beschrieben durch die homogene Linienbreite Γ_v , die Resonanzfrequenz ω_v und die sogenannte resonante Amplitude $A_{R,v}$ der Molekül-

schwingung ν . Diese resonante Amplitude beinhaltet das IR-Übergangsmatrixelement M_n sowie den Ramantensor T_{lm} . Daraus folgt abermals, wie bereits in Kap. 3.3.2 gezeigt, dass eine Schwingung, die mittels der SFG-Methode detektierbar ist, sowohl Raman- als auch Infrarot-aktiv sein muss. Diese Tatsache hat auch unmittelbar Auswirkung auf die Signalintensitäten der verschiedenen Adsorbatspezies. So ist z.B. auffällig, dass in Abb. 3.3.4 die Intensität der Resonanz bei 1840 cm^{-1} deutlich geringer ist als die der Resonanz bei 2090 cm^{-1} , obwohl, wie z.B. in [Volp01a] gezeigt wurde, diese beiden Spezies in gleichen Anteilen unter den verwendeten Bedingungen auf der Oberfläche vorliegen. Dies hängt zum einen mit den unterschiedlichen Infrarot- bzw. Raman-Komponenten der auf unterschiedlichen Plätzen adsorbierten CO-Moleküle zusammen und ist außerdem das Resultat der starken Dipol-Dipol-Wechselwirkung der adsorbierten CO-Moleküle, die zur Folge hat, dass Intensität aus der niederfrequenten Resonanz ("bridge") in die hochfrequente Resonanz ("on-top") transferiert wird [Holl92]. Die "on-top" Resonanz enthält damit auch Information über die "bridge"-adsorbierten CO-Moleküle.

Die Gesamtintensität einer Molekülschwingung ν erhält man durch Integration über ω_{IR} :

$$I_\nu = \int_0^\infty d\omega_{IR} I_{SFG}(\omega_{IR}) \propto \int_0^\infty d\omega_{IR} |\chi_{\nu,R}^{(2)}|^2 = \int_0^\infty d\omega_{IR} \frac{A_{R,\nu}^2}{(\omega_\nu - \omega_{IR})^2 + \Gamma_\nu^2} \quad (3.3.27)$$

Durch Vergleich dieses Integrals mit der normierten Lorentzfunktion $L(\omega_{IR})$ lässt sich dieses lösen und darstellen als:

$$\int_{-\infty}^\infty d\omega_{IR} L(\omega_{IR}) = \int_{-\infty}^\infty d\omega_{IR} \frac{\Gamma/\pi}{(\omega_\nu - \omega_{IR})^2 + \Gamma^2} = 1 \quad (3.3.28)$$

Durch Koeffizientenvergleich folgt damit direkt für die integrierte Intensität I_ν einer Molekülschwingung:

$$I_\nu \propto \frac{A_{R,\nu}^2}{\Gamma_\nu} \quad (3.3.29)$$

Da die integrierte Intensität gemäß Gleichung (3.3.26) proportional zur Suszeptibilität ist und diese wiederum proportional zur Adsorbatdichte (Gleichung 3.3.15) sollte die integrierte Intensität nun direkt ein Maß für die Anzahl der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche sein:

$$I_\nu \propto N_A^2 \quad (3.3.30)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3.3.29) und (3.3.30) lässt sich nun die relative Adsorbatdichte der z.B. auf verschiedenen Plätzen adsorbierten Moleküle ermitteln, die im Folgenden, wenn sie sich auf in festen Plätzen adsorbierte Moleküle bezieht, mit $n_{\text{Platz-Molekül}}$ abgekürzt wird. So gilt für die Adsorbatdichte der in Abb. 3.3.4 in der "ontop"-Position adsorbierten CO-Moleküle:

$$n_{\text{ontop-CO}} \propto \sqrt{\frac{A_{R,V}^2}{\Gamma_V}} \quad (3.3.31)$$

Um die relativ Adsorbatdichte der in der "ontop"-Position adsorbierten CO-Moleküle zu ermitteln, ist es somit nur notwendig, eine numerische Simulation des in Abb. 3.3.4 gezeigten SFG-Spektrums mit Hilfe der Gleichung (3.3.25) durchzuführen und die jeweiligen Parameter zu bestimmen. Die durchgezogenen Linien in Abb. 3.3.4 sind das Ergebnis einer solchen Linienformanalyse. Unter Verwendung der Gleichung (3.3.31) ist es so möglich, die relative Adsorbatdichte der verschiedenen auf unterschiedlichen Plätzen adsorbierten Moleküle zu ermitteln.

Der hier theoretisch ermittelte Zusammenhang zwischen der Adsorbatdichte n und den mittels der Linienformanalyse ermittelten Parameter, die das SFG-Signal beschreiben, muss jedoch für jedes Adsorbat/Substrat-System experimentell verifiziert werden, da aufgrund von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen dieser Zusammenhang nicht uneingeschränkt gültig ist [Metk00]. Dieses Problem wird im Detail eingehend in den Kapiteln 5 - 9 untersucht.

3.3.4 Experimentelle Realisierung

Zum Nachweis adsorbierter Moleküle mit Hilfe der Summenfrequenz-Erzeugung benötigt man schmalbandige, kontinuierlich abstimmbare Laserstrahlung im mittleren infraroten Spektralbereich mit ausreichender Intensität. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines Pikosekunden-Lasersystems und eines zweistufigen optisch parametrischen Erzeugers und Verstärkers generiert [Will98]. Der Aufbau des gesamten Lasersystems ist in Abb. 3.3.5 schematisch dargestellt. Der Nd:YAG-Laser (Model 502 DPS; BM Industries) erzeugt eine Strahlung mit einer festen Frequenz von 1064 nm. Mittels zweier nichtlinearer optischer Kristalle (Deuteriertes Kalium-Diphosphat, KDP*) werden außerdem die Harmonischen bei Wellenlängen von 532 nm bzw. 355 nm generiert. Die Laserstrahlung weist ein nahezu gaußförmiges Intensitätsprofil bei einer Pulsdauer von 40 ± 5 ps und einer Repetitionsrate von 10 Hz auf.

Die Pulsenergie beträgt für die Fundamentale (1064 nm) 75 mJ, für die zweite Harmonische (532 nm) 50 mJ und für die dritte Harmonische (355 nm) 18 mJ, wobei die Puls-zu-Puls Schwankungen ca. 5% betragen. Die dritte Harmonische des Nd:YAG-Lasers bei 355 nm wird mit Pulsenergien von ca. 12 mJ zum Pumpen eines Optisch Parametrischen Erzeugers und Verstärkers (LBO-OPG/OPA) verwendet. Dieser besteht aus zwei Litiumborat-Kristallen (LBO), in denen durch nichtlinear optisch parametrische Prozesse Laserstrahlung im Wellenlängenbereich von 1,17 μm bis 1,9 μm erzeugt wird. Mittels der optisch parametrischen Erzeugung (engl.: Optical Parametric Generation; OPG) wird zunächst im ersten Kristall breitbandige Laserstrahlung erzeugt, aus der ein holographisches Gitter einen schmalbandigen Wellenlängenbereich selektiert. Diese schmalbandige Laserstrahlung wird beim zweiten Durchgang durch den ersten Kristall sowie beim Durchgang durch den zweiten

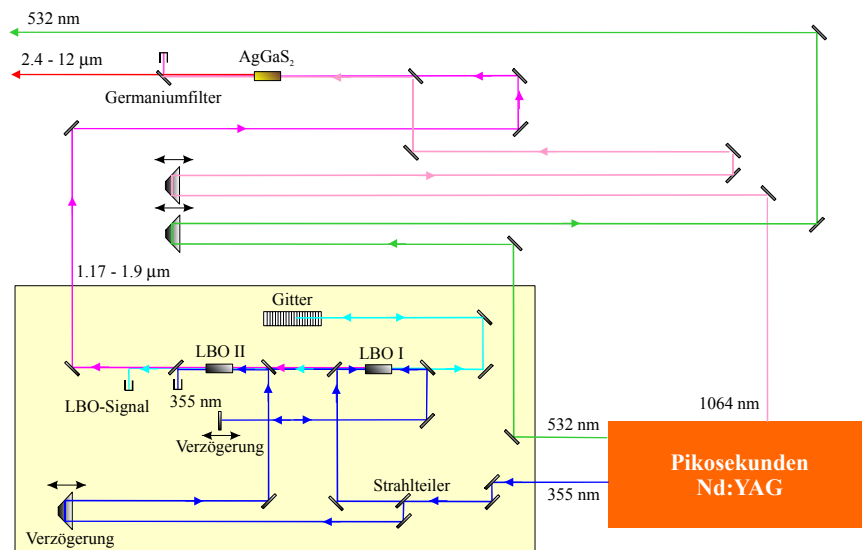


Abb. 3.3.5 Aufbau des Pikosenkunden-Lasersystems bestehend aus einem Nd:YAG-Laser, einem Optisch Parametrischen Erzeuger und Verstärker für sichtbare und nahinfrarote Laserstrahlung (LBO-OPG/OPA) und einem Optisch Parametrischen Verstärker für die infrarote Laserstrahlung (AgGaS₂-OPA).

LBO-Kristall mittels des Prozesses der optisch parametrischen Verstärkung (engl.: Optical Parametric Amplification; OPA) verstärkt. Als Pumpstrahlung wird dabei die dritte Harmonische des Nd:YAG-Lasers verwendet. Aus Gründen der Energieerhaltung bleibt dabei die Bandbreite konstant. Die in Abb. 3.3.5 eingezeichneten Verzögerungsstrecken und Umlenkspiegel dienen dazu, den räumlichen und zeitlichen Überlapp der Laserstrahlen zu

optimieren. Für Details zur Erzeugung durchstimmbarer Laserstrahlung mittels nichtlinearer optisch parametrischer Prozesse sei z.B. auf [Metk97] verwiesen.

In der zweiten Stufe der Optisch Parametrischen Erzeugung wird Strahlung im mittleren infraroten Spektralbereich erzeugt, die für die Summenfrequenzspektroskopie und die Schwingungsanregung der Adsorbatmoleküle benötigt wird. Die nahinfrarote Laserstrahlung des LBO-OPG/OPA wird dazu mit der schmalbandigen Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers bei 1064 nm in einem nichtlinearen AgGaS₂-Kristall überlagert. Der räumliche und zeitliche Überlapp wird über Verzögerungsstrecken sowie mehrere Umlenkspiegel eingestellt. Die Pulsenergie der Fundamentalen lässt sich mit einem Glan-Thomson-Polarisator und einem $\lambda/2$ -Plättchen im Rahmen der Schwankungen der Laserenergie auf 1.04 mJ bei einem Strahlquerschnitt von 5 mm abschwächen. Die maximale Intensität der Strahlung ist durch die Zerstörschwelle des AgGaS₂-Kristalls von 2 GW/cm² festgelegt. Aufgrund der nichtlinearen Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Kristall kommt es durch die selben parametrischen Prozesse, die bereits im LBO-OPG/OPA-System stattfanden, zur Erzeugung der Differenzfrequenz, die im mittleren infraroten Spektralbereich liegt (2,4 - 12 μm). Dieser Wellenlängenbereich überdeckt gerade den charakteristischen Schwingungsbereich der zu untersuchenden Adsorbatmoleküle. Abschließend trennt ein speziell beschichteter Germaniumfilter Laserstrahlung mit kürzeren Wellenlängen von der erzeugten Laserstrahlung im mittleren infraroten Spektralbereich.

Die so generierte infrarote Laserstrahlung, die *p*-polarisiert ist, wird mit der zweiten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers auf der Substratoberfläche überlagert (Abb. 3.3.6). Dazu wird die infrarote Laserstrahlung zunächst durch eine CaF₂-Linse ($f = 300$ mm) gebündelt und dann mit einer zweiten CaF₂-Linse ($f = 160$ mm) auf der Katalysatoroberfläche fokussiert. Polarisation und Energie der sichtbaren Laserstrahlung (532 nm) können ebenfalls durch ein Glan-Polarisationsprisma und einen Polarisator variabel eingestellt werden. Bei den ausgeführten Experimenten lag die Pulsenergie immer im Bereich von ca. 500 μJ . Die Winkel, unter denen die Katalysatoroberfläche von den beiden einfallenden Laserstrahlen bestrahlt wird, sind in Abb. 3.3.6 dargestellt und betragen $\theta_{IR} = 55^\circ$ und $\theta_{vis} = 35^\circ$. Durch die Kenntnis dieser Einfallswinkel ist es möglich, gemäß Gleichung (3.3.4) den Ausfallswinkel θ_{SFG} des SFG-Signals zu berechnen und dieses zu detektieren. Das an der Oberfläche erzeugte Summenfrequenzsignal wird über zwei antireflex-beschichtete Linsen ($f = 160$ mm und $f = 100$ mm) auf den Eintrittsspalt eines Doppelmonochromators abgebildet.

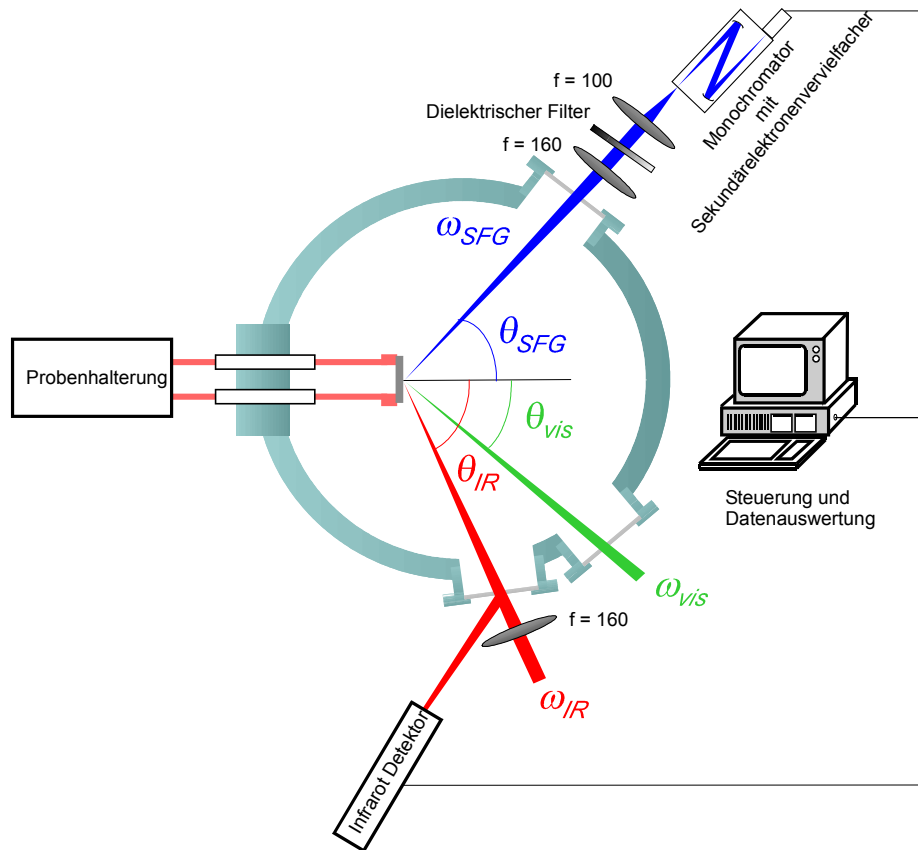


Abb. 3.3.6 Experimenteller Aufbau zur Aufnahme von Summenfrequenzspektren.

Ein dielektrisches Filter dient zusätzlich zur Unterdrückung der einfallenden sichtbaren Laserstrahlung, die sonst ein erhebliches Untergrundsignal in den SFG-Messungen erzeugen würde.

Die Aufnahme eines Summenfrequenz-Spektrums erfolgt vollständig computergesteuert. Dazu werden nacheinander die gewünschten infraroten Wellenlängen angefahren und die Intensität des Summenfrequenzsignals aufgezeichnet. Ein Messpunkt wird dabei durch eine 120-malige Mittelung des Messwertes erhalten. Zusätzlich wird ebenfalls die Energie des infraroten Laserstrahls über den rückgestreuten Reflex vom Eintrittsfenster des infraroten Strahls zur Kammer aufgezeichnet (vgl. Abb. 3.3.6). Dies ermöglicht es, das SFG-Signal auf die Energie des einfallenden infraroten Laserstrahls zu normieren [Will98].

3.4 Überblick über das Gesamtsystem

Der experimentelle Aufbau, der die Durchführung aller bereits dargestellten Verfahren ermöglicht, ist in Abbildung 3.4.1 schematisch dargestellt. Mit der dabei verwendeten Ultrahochvakuum-Kammer ist es möglich, sowohl Untersuchung von Adsorptionsprozessen, als auch die Untersuchung von katalytischen Reaktionen in einem weiten Druckbereich von UHV-Bedingungen (Basisdruck $3 \cdot 10^{-10}$ mbar) bis Atmosphärendruck durchzuführen. Sie ist dabei so konzipiert, dass die verschiedenen beschriebenen Untersuchungsmethoden integriert und unabhängig voneinander betrieben werden können.

Die Kammer wird durch einen Pumpenstand, bestehend aus einer Drehschieber- und einer Wälzkolbenpumpe, vorgepumpt. Eine Turbomolekularpumpe sowie eine Titansublimationspumpe ermöglichen das Erreichen des Basisdrucks. Mit Hilfe verschiedener Feindosierventile können reine Gase bzw. Gasgemische (CO, NO, Ar, O₂, N₂,...) in Staupunktströmungsanordnung auf die Katalysatoroberfläche geleitet werden. Diese Strömungsgeometrie ermöglicht es, eine Modellierung des Gasflusses auf die Oberfläche durchzuführen und so Reaktionsprozesse wie z.B. die katalytische CO-Oxidation (Kap.9) detailliert zu beschreiben. Zur Regelung der Flussraten dienen Flussregler der Firma Tylan. Durch mehrere Ventile und Schieber kann die Pumpleistung reduziert werden, so dass der gesamte Druckbereich von

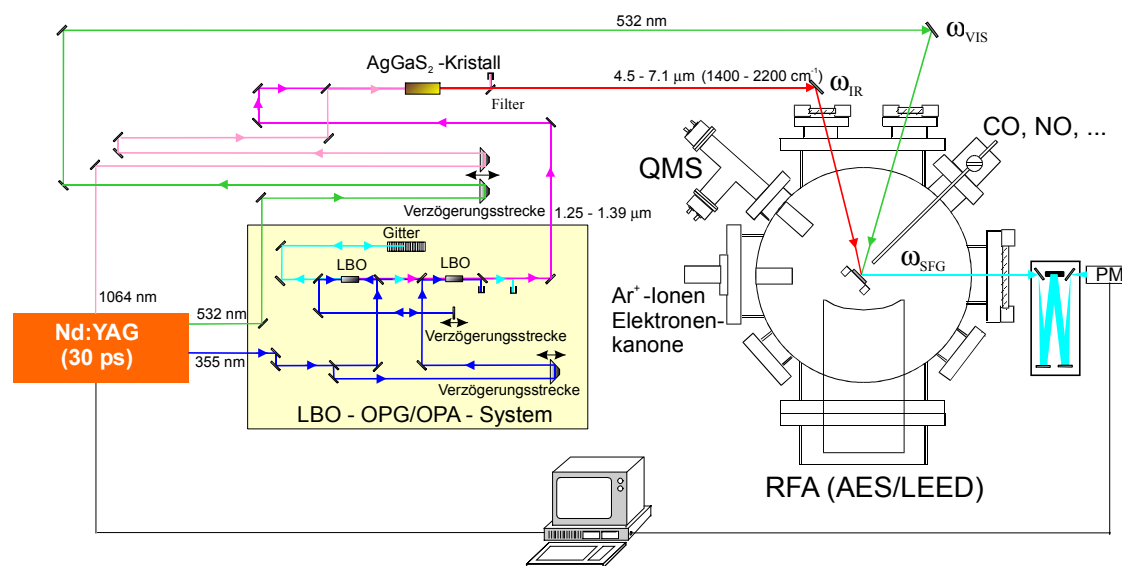


Abb. 3.4.1 Überblick über das in dieser Arbeit verwendete Gesamtsystem. Einzelheiten zu den verschiedenen experimentellen Methoden können in den zugehörigen Kapiteln nachgelesen werden.

$3 \cdot 10^{-10}$ mbar bis 1000 mbar in den Experimenten stufenlos einstellbar ist. Die Bestimmung des Drucks erfolgt mit verschiedenen Druckmessgeräten, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Wirkungsweisen immer nur einen Teil des gesamten Druckspektrums überwachen können. Im Bereich $3 \cdot 10^{-10}$ mbar bis $1 \cdot 10^{-4}$ mbar wird eine Ionisationsmessröhre verwendet, im Bereich von $1 \cdot 10^{-4}$ mbar bis 10 mbar eine Thermische Leitfähigkeitsröhre und zwischen 10 mbar bis 1000 mbar ein Baratron. Die Thermischen Desorptions-Messungen wurden mit einem Massenspektrometer der Firma Balzers (QMG 311) aufgenommen. Außerdem ist die Kammer mit einer Ar^+ -Ionenquelle (Specs) zur Reinigung der Probe und dem beschriebenen 4-Gitter Retarding Field Analyser (Vacuum Science Instruments GmbH, ErLEED) zur Aufnahme von Auger-Elektronen Spektren und für LEED Untersuchungen ausgerüstet. Ein CaF_2 und zwei Quarzfenster dienen als Ein- bzw. Auslass für die Laserstrahlung.

Ein zweites differentiell gepumptes Massenspektrometer (Balzers, QMG 421C; nicht eingezeichnet) ist in den Abgasstrom der Turbomolekularpumpe integriert und ermöglicht die Analyse der Gaszusammensetzung bei Hochdruckuntersuchungen ($1 \cdot 10^{-4}$ - 1000 mbar).

Die verschiedenen Probenoberflächen sind zwischen zwei Kupferblöcke montiert und können mit Hilfe eines XYZ-Manipulators und einer Dreheinheit in alle Richtungen verschoben bzw. gedreht werden, so dass sie den verschiedenen Untersuchungsmethoden zugänglich sind. Die Kupferblöcke sind in Kontakt mit einem Dewargefäß, in das von außen zur Kühlung flüssiger Stickstoff eingeleitet werden kann. Außerdem kann durch einen Proportional-Integral-Derivative-Regler (PID; Eurotherm) ein Wechselstrom durch die Oberflächen geleitet werden, so dass die Temperatur des Substrats im Bereich von $T_S = 150$ K bis 1200 K stufenlos reguliert werden kann.

4 Charakterisierung der katalytischen Oberfläche

Um eine katalytische Oberfläche vollständig zu beschreiben, ist es nicht nur notwendig zu wissen, aus welchen Komponenten sie aufgebaut ist, sondern auch wo auf der Oberfläche sich einzelne Atome befinden und wie sie sich anordnen. Deshalb wird in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über die geometrische Struktur der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen gegeben. Dabei handelte es sich um Einkristalle, Einkristalle auf denen mittels Ionenbeschuß künstlich Defektstrukturen erzeugt wurden und um polykristalline Folien. In Kapitel 4.1 wird zunächst ein kurzer Überblick über die phänomologische Beschreibung der verschiedenen Oberflächenstrukturen gegeben. Der interessierte Leser sei für eine ausführlichere Beschreibung auf Fachliteratur verwiesen [Henz 94, Atki96, Kitt99].

Da es für eine systematische Untersuchung katalytischer Prozesse unabdingbar ist, vergleichende Messungen immer unter denselben Oberflächenbedingungen durchzuführen, ist es unerlässlich, die Oberflächen mittels verschiedener Reinigungsmethoden vor jeder Messreihe zu reinigen, um Verunreinigungen zu entfernen, die die Ergebnisse beeinflussen könnten. Die für die verschiedenen Messungen verwendete Reinigungsprozedur wird deshalb kurz in Kap. 4.2 vorgestellt.

4.1 Beschreibung von Oberflächen

Zur Beschreibung von Oberflächen ist es notwendig, die Lage der einzelnen Oberflächenatome zu kennen, um sie in Relation zu den benachbarten Oberflächenatomen setzen zu können. Den einfachsten Fall stellt dabei die Einkristalloberfläche dar, bei der alle Oberflächenatome eine vollständige, kristallographisch wohldefinierte Gitterebene auf Plätzen bilden, die durch die Periodizität des Kristallinnern vorgegeben sind. Für derartige Strukturen ist die Beschreibung der Position aller Oberflächenatome besonders einfach. Die Ortsvektoren der Oberflächenatome sind gegeben durch:

$$\vec{r} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2, \quad (4.1.1)$$

wobei \vec{a}_1 und \vec{a}_2 Vektoren in der Oberfläche sind, die die Periodizität der Anordnung in zwei linear unabhängigen Richtungen angeben. Dabei wird \vec{a}_1 so gewählt, dass $|\vec{a}_1| < |\vec{a}_2|$ gilt. Liegt ein Atom im Nullpunkt des Systems, dann läßt sich durch geeignete Wahl ganzzahliger

Werte m_1 und m_2 die Position aller Atome der idealen, fehlerfreien Oberfläche beschreiben. Für die aus der Festkörperphysik bekannten primitiven Gitterstrukturen ergeben sich die in Abbildung 4.1.1 dargestellten fünf sogenannten Bravais-Netze [Henz94].

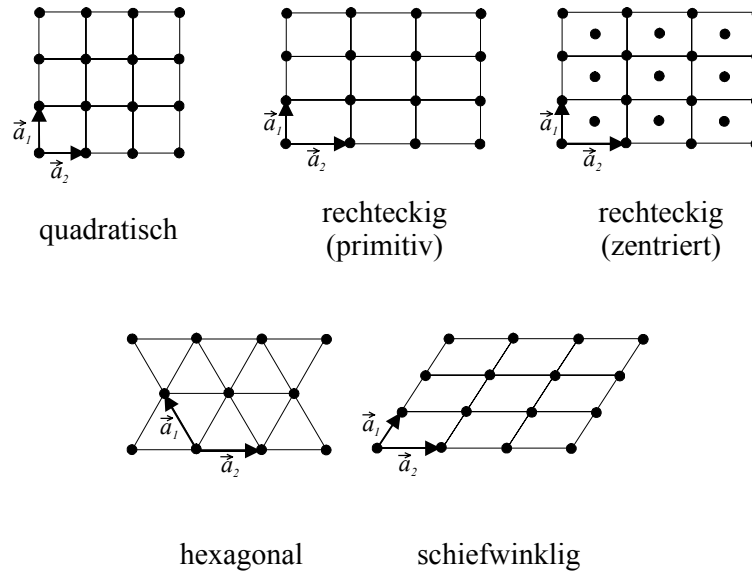


Abb 4.1.1 Die fünf möglichen Bravais-Netze zur Beschreibung der Oberflächengeometrie von Einkristallen mittels der Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 .

Die geeignete Wahl von verschiedenen Schnittebenen durch einen Einkristall ermöglicht es nun, Oberflächen mit unterschiedlichen Bravais-Netzen herzustellen. Die verschiedenen Schnittebenen sind in Abb. 4.1.2 beispielhaft für einen kubisch flächenzentrierten Kristall dargestellt. Zur Nomenklatur verwendet man die sogenannten Miller'schen Indizes, wie sie in Abb. 4.1.2 für die verschiedenen Oberflächen angewendet werden. Dabei gibt der Vektor (x,y,z) die Richtung der Oberflächennormalen im Basiskoordinatensystem des Kristalls an.

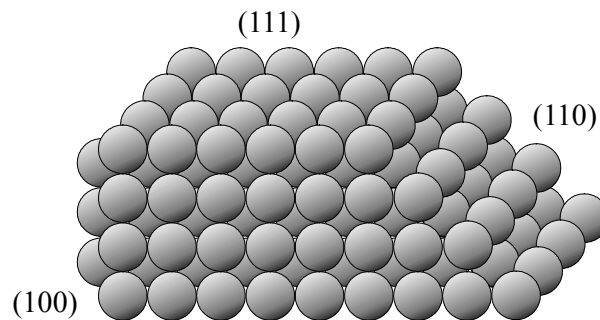


Abb. 4.1.2 Mögliche Schnittebenen durch einen kubisch flächenzentrierten Kristall.

Für Details zur Oberflächennomenklatur sei auf [Kitt99] verwiesen. Wie man durch Vergleich mit den in Abb. 4.1.1 dargestellten Bravais-Netzen erkennen kann, lässt sich die (100)-Oberfläche durch ein quadratisches, die (110)-Oberfläche durch ein primitiv rechteckiges und die (111)-Oberfläche durch ein hexagonales Bravais-Netz beschreiben. In dieser Arbeit wurden Untersuchungen auf Pt(111)- bzw. Rh(111)-Oberflächen durchgeführt, die -wie man an Abb. 4.1.2 erkennen kann- die am dichtesten gepackte aller Oberflächenstrukturen darstellt. Da wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, das Ziel dieser Arbeit war, sowohl die Druck- als auch die Materiallücke mittels der SFG-Methode zu schliessen, wurden neben den Einkristall-Untersuchungen auch Messungen auf komplexeren Oberflächen durchgeführt. Dabei handelte es sich um Einkristalle, auf denen mittels Ionenbeschuss künstlich Defektstrukturen erzeugt wurden und um polykristalline Folien. Der Unterschied zwischen diesen Oberflächen und den in Abb. 4.1.2 gezeigten Oberflächen besteht z.B. in der erhöhten Defektstruktur auf den Oberflächen, die die Periodizität der wohldefinierten Oberfläche stören. Mögliche Defektstellen sind z.B., wie in Abb. 4.1.3 gezeigt, atomare Stufen, Domä-

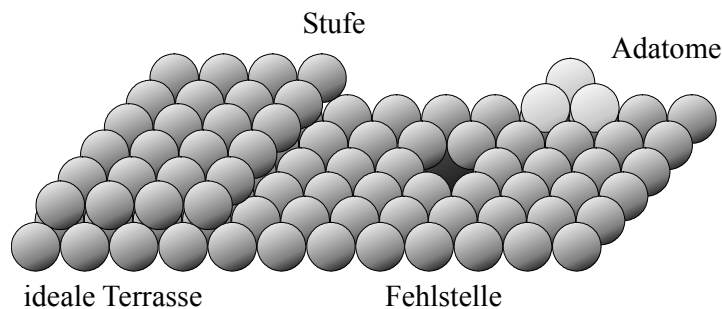


Abb. 4.1.2. Mögliche Defektstellen, die neben der idealen Terrassenstruktur auf den in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen auftreten können.

nengrenzen oder verschiedene Punkteffekte wie z.B. Adatome oder Fehlstellen. Die Untersuchungen sollten auch zeigen, ob sich die (111)-Oberfläche auf der mittels Ionenbeschuss künstlich Defekte erzeugt wurden, ähnlich wie die wohlgeordnete Oberfläche verhält oder ob die Defektstellen die einzelnen Oberflächenprozesse stark beeinflussen.

Eine Beschreibung der polykristallinen Oberflächen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, fällt dabei erheblich schwerer. Meistens geht man von der Annahme aus, dass diese aus variierenden Anteilen verschiedener Einkristalloberflächen besteht. So fanden beispielsweise Lauterbach et al., dass sich eine unter UHV-Bedingungen präparierte Platinfolie zu ca. 10% aus (111)-Domänen, zu ca. 40% aus (100)-Domänen und zu ca. 50%

aus (110)-Domänen zusammensetzt [Laut99]. Dies ist jedoch nicht allgemein gültig und variiert stark in Abhängigkeit von dem verwendeten Folienmaterial und der Präparation der Oberfläche vor der Messung.

4.2 Sauberkeit der Katalysatoroberfläche

Bei fast allen oberflächenempfindlichen Untersuchungsmethoden muß ein hoher Anspruch bezüglich der Sauberkeit der zu untersuchenden Oberflächen gestellt werden, da Oberflächenverunreinigungen die Ergebnisse erheblich beeinflussen. Die Überprüfung der Oberflächenreinheit ist dabei mittels der in Kap. 3.1 beschriebenen Auger-Elektronenspektroskopie möglich.

Die Schwierigkeiten, Verunreinigungen auf Pt-Oberflächen nachzuweisen, wurden bereits 1985 von M. Mundsuh und R. Vanselow [Mun 85] beschrieben. Bei einer genaueren Analyse von über 70 Veröffentlichungen, die Auger-Spektren von Pt(100) enthielten, fanden sie bei näheren Betrachtungen kein einziges, aus dem man ohne Zweifel auf eine reine Oberfläche schließen konnte. Meistens war dabei die Ursache darin zu suchen, dass Auger-Linien, die durch Verunreinigungen verursacht wurden, im Bereich der eigentlich zu detektierenden Pt-Linien lagen und so durch Überlagerung von Linien der zu untersuchenden Probe teilweise verdeckt wurden. Spätere Untersuchungen ergaben, dass es bei Verunreinigungen von bis zu 0,2 Monolagen nicht möglich ist, diese mittels AES zu erkennen, wenn deren Spektren im Bereich der Linien des zu untersuchenden Substrats liegen [Jen 81, Lam 82, Gew 82, Lam 83]. Dies gibt bereits einen kleinen Überblick über die auftretenden Schwierigkeiten beim Nachweis von Verunreinigungen mittels der Auger-Methode.

Die Oberflächen wurden mit einer von Willms entwickelten Reinigungsprozedur gesäubert, die ausführlich in [Will98] beschrieben ist. Diese Reinigungsprozedur enthält im wesentlichen folgenden Schritte:

1. Ausheizen im UHV
2. Beschießen der Probe mit Ar^+ -Ionen
3. Heizen in Sauerstoff

Diese Reinigungsschritte werden unter teilweise leicht verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen über einen Zeitraum von zwei Tagen mehrmals durchgeführt. Durch mehrere solcher Zyklen lassen sich z.B Kohlenstoffverunreinigungen auf der Pt(111)-Oberfläche bis auf eine mit der Auger-Elektronen Spektroskopie nicht mehr nachweisbare Restkonzentration reduzieren [Schw00]. Die Nachweisgrenze der Auger-Elektronen Spektroskopie liegt dabei bei ca. 0.01 Monolagen [Mund85]. Das Heizen in Sauerstoff bewirkt zudem, wie Untersuchungen von Shigeishi et al. ergaben [Shig76], dass sich die Oberflächenatome neu anordnen, was mit einem Ausheilen von Defekten verbunden ist.

Die Effizienz dieser Reinigungsprozedur wurde mit Hilfe der Auger-Elektronen Spektroskopie bereits in unserer Gruppe für die Pt(111)-Oberfläche überprüft [Schw00]. Dabei zeigte sich, dass die Hauptverunreinigungen auf der Pt(111)-Oberfläche aus Kohlenstoff und Silizium bestanden, die vollständig mittels der Reinigungsprozedur beseitigt werden konnten. Auf eine ausführliche Darstellung der Augeruntersuchungen auf der Pt(111)-Oberfläche wird daher verzichtet, da sie vollständig mit den in [Schw00] gezeigten Ergebnissen übereinstimmen.

Zur Untersuchung der Reinheit der Rh-Oberflächen wurden die Rhodiumsubstrate zunächst in die Vakuumkammer eingebracht und der Druck auf weniger als 10^{-9} mbar verringert. Dann wurde das Substrat auf ca. 1000 K geheizt, um adsorbierte Verunreinigungen mit niedrigem Dampfdruck wie Wasser, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu desorbieren. Nach Abkühlen der Probe wurde ein erstes AE-Spektrum aufgenommen, um die verbliebenen Verunreinigungen zu identifizieren. Ein solches Spektrum einer polykristallinen Rh-Oberfläche ist in Abbildung 4.2.1a wiedergegeben. Sowohl auf der Rh(111)-Oberfläche als auch auf der Rh-Folie ergaben die Augeruntersuchungen, dass die Hauptverunreinigungen aus Kohlenstoff bzw. Sauerstoff bestehen. Dies erkennt man anhand der charakteristischen Kohlenstofflinie bei 275 eV bzw. der Sauerstofflinie bei 510 eV. Der Kohlenstoff entsteht vermutlich bei der Dissoziation von adsorbierten Kohlenwasserstoffen und kann nicht durch einfaches Erhitzen in Vakuum entfernt werden. Der Sauerstoff liegt dabei in Form von Rh-Oxid vor.

In Abb. 4.2.1b ist das Auger-Spektrum derselben Oberfläche nach dem Durchführen der zweitägigen Reinigungsprozedur dargestellt. Wie man eindeutig erkennen kann, konnten sowohl die Kohlenstoff- als auch die Sauerstoffverunreinigungen bis auf ein nicht mehr nachweisbares Minimum reduziert werden. Dies zeigt, dass auch für die Rh-Oberflächen die verwendete Reinigungsprozedur eine hervorragende Effektivität besitzt. Die Auger-Unter-

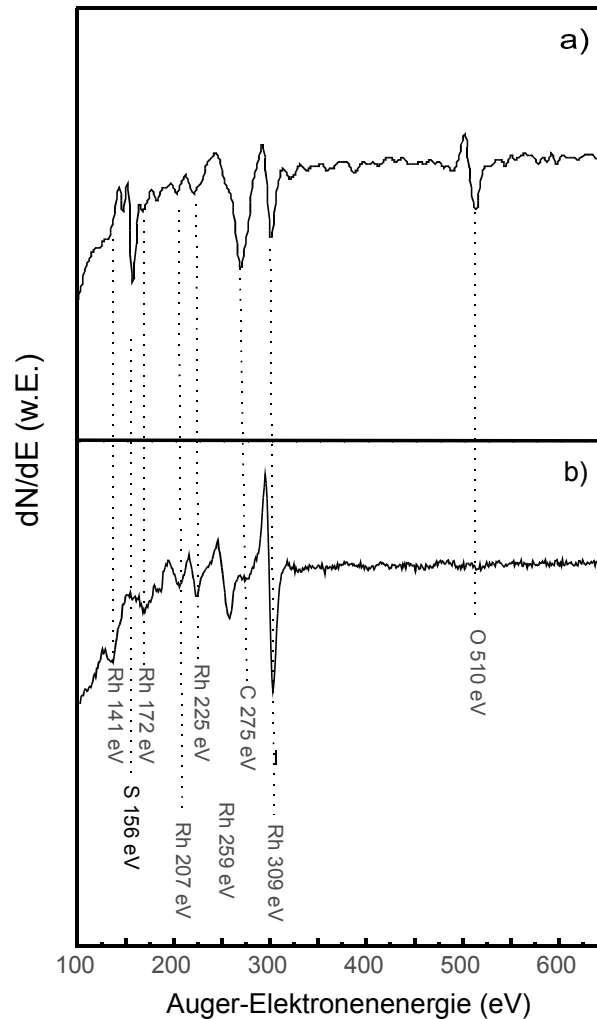


Abb. 4.2.1 a) Auger-Spektrum einer Rh-Folie nach dem Neuaufbau.

b) Auger-Spektrum einer Rh-Folie nach der Durchführung der Reinigungsprozedur.

Es ist deutlich die vollständige Entfernung der Hauptverunreinigungen (Kohlenstoff und Sauerstoff) zu erkennen.

suchungen auf der Rh(111)-Oberfläche lieferten analoge Ergebnisse wie die in Abb. 4.2.1 gezeigten Messungen auf der Rh-Folie. Auf eine zusätzliche Darstellung der Ergebnisse wird daher verzichtet. Die Auger-Spektren sind dabei alle in vollständiger Übereinstimmung mit den in [Davi95] gezeigten, die alle auf verunreinigungsfreien Oberflächen aufgenommen wurden.

Auf den untersuchten Pt- bzw. Rh(111)-Oberflächen existiert neben der Auger-Methode zusätzlich aufgrund der regelmäßigen Struktur dieser Oberfläche auch noch die Möglichkeit, die Reinheit der Oberfläche mittels der LEED-Methode zu untersuchen. In Abbildung 4.2.2

ist links beispielhaft das LEED-Bild einer Pt(111)-Oberfläche wiedergegeben, das direkt im Anschluss an die vollständige Reinigungsprozedur und dem Erhitzen in Sauerstoff aufgenommen wurde. Dieses LEED-Bild zeigt die wohlbekannte hexagonale Struktur der Pt(111) Oberfläche insbesondere ohne störende Hintergrundstreuung.

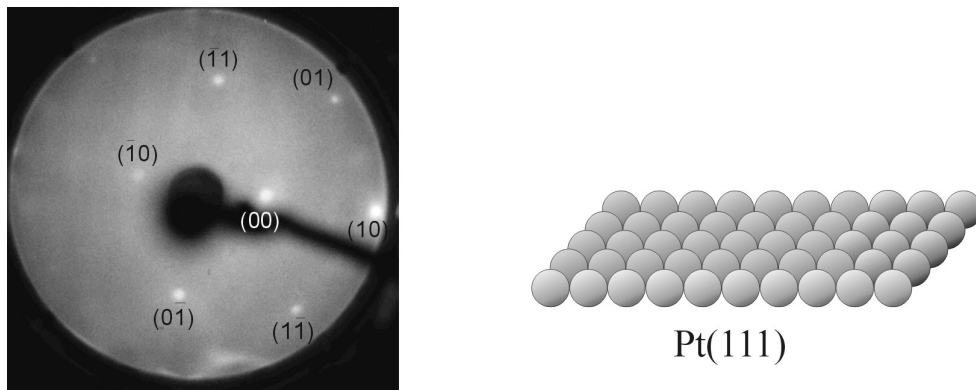


Abb. 4.2.2 LEED-Bild eines Pt(111)-Kristalls, aufgenommen mit einer Elektronenenergie von 99 eV nach der Reinigungsprozedur. Die Bezeichnung der Beugungsreflexe richtet sich nach [VanH86].
Im rechten Teil der Abbildung ist die daraus abgeleitete Oberflächenstruktur wiedergegeben.

Aufgrund des reziproken Zusammenhangs zwischen Beugungsbild und Verteilung der Oberflächenatome (vgl. Kap. 3.1.2) kann aus diesem Bild die (111)-Oberflächenstruktur abgeleitet werden. Das Fehlen von Hintergrundstrahlung wird außerdem als Anzeichen gewertet, dass auf der Oberfläche nur wenige Verunreinigungen oder Defektstellen vorliegen, da diese die Periodizität des Beugungsbildes beeinflussen würden, was eine erhöhte Hintergrundstrahlung zur Folge hat. Bei dem in Abb. 4.2.2. gezeigten LEED-Bild handelt es sich somit um das Bild einer wohldefinierten hexagonalen Struktur mit einer geringen Defektstellkonzentration bzw. mit wenigen Verunreinigungen, was ebenfalls die Effektivität der Reinigungsprozedur unterstreicht.

5 Untersuchung der Adsorption von CO auf Pt(111)

In diesem Kapitel wird die Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem Pt(111)-Kristall untersucht. Die Adsorption von CO auf Platin stellt einen der wichtigsten Reaktionsschritte sowohl bei der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid als auch bei der katalytischen Reduktion von Stickoxid im Dreiwegekatalysator dar [Tayl93, Heck95] und wurde deshalb schon ausführlich mit den verschiedensten Messmethoden untersucht [Ertl77, King75].

Bei der Bindung von CO an Platin handelt es sich um eine Chemisorption, die sich über das Blyholdermodell beschreiben lässt (siehe Kapitel 2). Die Stärke der π -Bindung, mit der die Bindung von CO an Platin im Blyholdermodell erklärt wird, ist dabei abhängig von der Koordinationszahl n des Platinatoms, an welchem das CO gebunden ist. Unter der Koordinationszahl versteht man die Zahl der Substratome mit der das Substratom, auf dem das Adsorbat gebunden ist, direkt Kontakt hat. Da die Stärke der π -Bindung nun direkt von dieser Koordinationszahl abhängt, ist nicht nur die Möglichkeit gegeben, unterschiedliche Adsorbatspezies auf der Oberfläche zu unterscheiden sondern auch für ein einzelnes Molekül, auf der Oberfläche den Bindungsplatz aufgrund der charakteristischen Schwingungsfrequenz des Adsorbats zu ermitteln. Dies ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt. Je geringer die Koordinationszahl dieses Pt-Atoms ist, desto weniger Platinatome konkurrieren um die vom CO abgegebenen zusätzlichen Elektronen der σ -Bindung. Damit können Platinatome mit kleiner Koordinationszahl mehr Elektronen an das CO zurückgeben als Platinatome auf einer idealen Oberfläche. Daraus folgt, dass die Besetzung des antibindenden $2\pi^*$ -Orbitals größer ist, je kleiner die Koordinationszahl des Pt-Atoms ist. Eine höhere Besetzung in einem antibindenden Orbital bedeutet gleichzeitig eine Schwächung der Bindung, was mit einer kleineren Frequenz der entsprechenden Streckschwingung verbunden ist. Wie man erkennen kann, folgt daraus, dass mit höherer Koordinationszahl die CO Schwingungsresonanz, die im allgemeinen in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben wird, ansteigt. Aus der Schwingungsfrequenz kann somit auf den mikroskopischen Bindungsplatz der CO-Moleküle geschlossen werden.

Die in Abbildung 5.1. angegebenen Frequenzintervalle kommen durch die Bedeckungsabhängigkeit des in Kap. 2 beschriebenen "back-donation"-Effekts zustande. Ist die Packungsdichte der CO-Moleküle groß, d. h. es liegt eine große Bedeckung vor, wird die "back-donation" pro CO-Molekül reduziert und damit die intramolekulare CO-Bindung

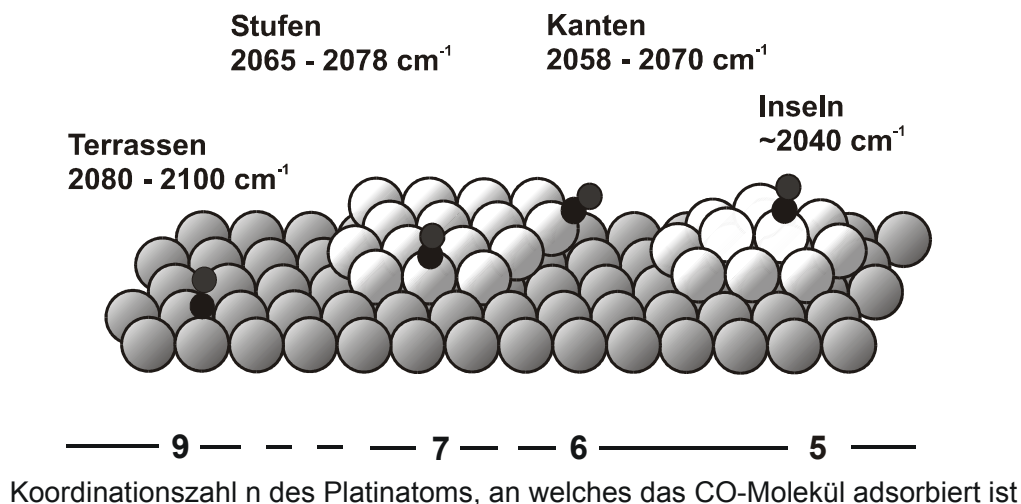


Abb. 5.1 Mögliche Adsorptionsplätze von CO auf einer defektreichen Oberfläche. Zusätzlich sind die empirisch gefundenen Resonanzfrequenzen der CO-Streckschwingung angegeben [Bran92].

gestärkt. Dies ist mit einer Frequenzverschiebung zu höheren Wellenzahlen verbunden [Blyh64, Klün96]. Doch auch innerhalb der einzelnen Adsorptionsplätze ist es möglich, aufgrund des Einflusses der "back-donation" detaillierte Aussagen zu machen und die Adsorptionsmöglichkeiten weiter zu verifizieren. So ist es zum Beispiel möglich, CO-Moleküle, die alle auf den Terrassenplätzen adsorbiert sind, aufgrund ihrer charakteristischen Schwingungsfrequenz weiter zu unterscheiden. Dies ist in Abb. 5.2 beispielhaft für die Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Wie sich eindeutig erkennen läßt, unterscheiden sich die CO-Moleküle in der linearen Position (englisch : "on-top position"), der Brückenlage (englisch : "bridge-position") oder der Muldenlage (englisch : "hollow-position") erheblich in ihrer Schwingungsfrequenz aufgrund der unterschiedlichen Bindungsmechanismen und können somit auf der Oberfläche durch die Messung der CO-Schwingungsfrequenz unterschieden werden.

Die Desorptionsenergien von "on-top" adsorbiertem CO und "bridge" adsorbiertem CO auf Pt(111) liegen in der gleichen Größenordnung [Bond00], wobei eine starke Bedeckungsabhängigkeit angenommen werden muß. Diese meist linear angenommene Bedeckungsabhängigkeit resultiert aus der starken Dipol-Dipol-Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle und ist in zahlreichen Veröffentlichungen dokumentiert. [Ertl77, Yeo97]. Da die Desorption des "bridge"-CO immer über den Zwischenzustand "on-top" verläuft, wird bei thermischen Desorptionmessungen nur ein Maximum beobachtet.

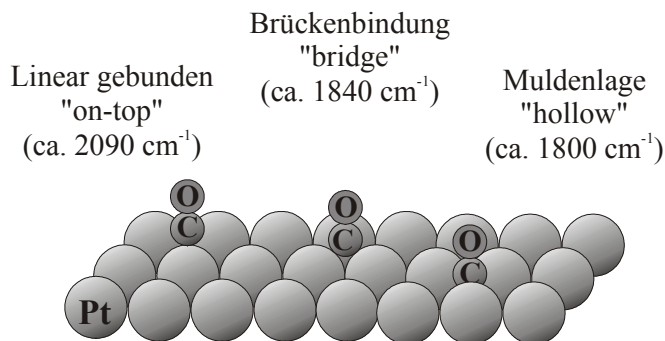


Abb. 5.2 Mögliche Adsorptionsplätze von CO auf einer Pt(111)-Oberfläche. Zusätzlich sind die Frequenzen der CO-Streckschwingung angegeben.

Die Desorptionsenergie der adsorbierten CO-Moleküle ist stark von der Gesamtbedeckung abhängig [Ertl77]. Auch finden sich für an Defekte gebundenes CO höhere Desorptionsenergien. Dies ist ebenfalls eine direkte Folge des zuvor erläuterten Bindungsmechanismus [Kose99].

Da bei der CO-Adsorption auf Pt, die CO-Streckschwingung wie oben gezeigt aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenmorphologie aufweist, eignet sie sich hervorragend zur Untersuchung mittels schwingungsspektroskopischer Methoden. Die CO-Adsorption stellt deshalb auch eines der ersten Testsysteme dar, die für die ersten Messungen mittels der SFG-Methode untersucht wurden [Su96]. Aus diesem Grund existiert daher bereits eine Vielzahl von SFG-Untersuchungen auf Pt-Oberflächen, bei denen die SFG-Methode angewendet wurde [Su96, Metk00, Rupp01a, Rupp01b, Schw00, Volp01a]. Ein genauerer Blick auf diese Veröffentlichungen zeigt jedoch, dass es erhebliche Unterschiede in den Untersuchungen bzw. in den Deutungen der unterschiedlichen Messergebnisse gibt. So zeigten z.B. Somorjai et al., [Su96] mittels druckabhängiger SFG-Messungen bis zu Atmosphärendruck, dass sich die Schwingungsspektren von CO auf Pt(111) mit dem Druck erheblich ändern. So konnte für $p_{\text{CO}} > 15$ mbar eine neue CO-Streckschwingung nachgewiesen werden, die Platin-carbonylclustern zugesprochen wurde und das Resultat einer druckinduzierten Oberflächenumordnung sein soll [Jens98]. Das Auftreten dieser neuen CO-Streckschwingung, die unter Ultrahochvakuum-Bedingungen bisher nicht beobachtet werden konnte, wurde später ebenfalls in anderen druckabhängigen Messungen [Metk00] und bei der katalytischen

Oxidation auf der Pt(111)-Oberfläche unter atmosphärischen Druckbedingungen beobachtet [Su97]. Im Gegensatz dazu konnte in neueren Untersuchungen das Auftreten dieser Schwingungsresonanz unter den gleichen Bedingungen nicht mehr beobachtet werden [Rupp01a, Rupp01b, Volp01b]. Außerdem zeigen neuere Untersuchungen, dass es im Hochdruckbereich erstmals möglich ist, auch die CO-Dissoziation auf Platin-Oberflächen zu beobachten und so neue Reaktionswege z.B. bei der katalytischen CO-Oxidation auftreten können. [Kung00, Volp01a, Metk00, McCr01]. Dies zeigt eindrucksvoll, welche neuen Möglichkeiten die SFG-Methode vor allem im nun zugänglichen Hochdruckbereich bietet. Wie bereits bei den druckabhängigen Messungen zeigen sich aber auch bei den Untersuchungen zur CO-Dissoziation teilweise erhebliche Unterschiede in den Messergebnissen bzw. deren Interpretation. Während z.B. die Gruppe von Somorjai et al. [Kung00, McCr01] zu dem Ergebnis kommt, dass die CO-Dissoziation auf Pt(111) über die Boudouard-Reaktion $2 \text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ abläuft, zeigen andere Untersuchungen, dass die CO-Dissoziation auf Pt(111) zur Bildung von Platinoxid führt [Metk00, Volp01b].

Dieser kurze Überblick verdeutlicht bereits, dass obwohl bereits eine Vielzahl an Untersuchungen zur Adsorption von CO auf Pt(111) auch mittels der SFG-Methode durchgeführt wurde, immer noch kein einheitliches Bild bzgl. elementarer Grundvorgänge wie der Hochdruckadsorption bzw. der CO-Dissoziation vorliegt. Aus diesem Grund wird zunächst in diesem Kapitel die CO-Adsorption mittels der SFG-Methode noch einmal ausführlich untersucht. Dabei wird das Augenmerk besonders auf die in der Literatur widersprüchlich behandelten elementaren Grundvorgänge wie die Hochdruckadsorption bzw. die CO-Dissoziation gelegt, um ein einheitliches Bild zu entwickeln, das in der Lage ist, die teilweise widersprüchlichen Untersuchungsergebnisse zu erklären. Prozesse wie z.B. die Adsorption von CO unter Ultrahochvakuumbedingungen, die in der Literatur bereits eingehend und übereinstimmend beschrieben wurden, werden deshalb nur kurz behandelt, wenn dies für das Gesamtverständnis notwendig ist, ansonsten wird auf die jeweiligen schon in der Literatur bekannten Messungen verwiesen. Mit Hilfe der in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchung soll es schließlich möglich sein, den Vorgang der CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche vollständig zu beschreiben. Am Ende des Kapitels wird zusätzlich noch ein Vergleich mit Messungen auf einer polykristallinen Pt-Oberfläche durchgeführt. Basierend auf diesen Messergebnissen wird schließlich in den Kapiteln 6-8 die Adsorption von CO auf verschiedenen Rh-Oberflächen untersucht. Dies ermöglicht eine vollständige Beschreibung des elementaren Grundschrilles der CO-Adsorption auf den beiden

für den Autoabgaskatalysator wichtigsten Materialkomponenten. Als Test der Anwendbarkeit der in den Kapiteln 5-8 ermittelten Adsorptionsdaten wird schließlich die katalytische CO-Oxidation auf Rh-Oberflächen in Kapitel 9 untersucht.

5.1. Kalibrierung der CO SFG-Spektren

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit der Kalibrierung der CO SFG-Spektren gegen die Oberflächenbedeckung. Dies ist notwendig, um anhand von SFG-Messungen Aussagen über die absolute Oberflächenbedeckung auch unter Bedingungen machen zu können, die den klassischen Methoden wie z.B. der Thermischen Desorptionsspektroskopie nicht zugänglich sind. Zwar wurde in Kapitel 3.3.2 ein theoretischer Zusammenhang zwischen der Summenfrequenzintensität und der absoluten Oberflächenbedeckung abgeleitet, jedoch zeigte sich, dass dieser nicht allgemein gültig ist, wie erstmals SFG-Untersuchungen des Systems CO/Ni(111) ergaben [Band98].

Um die SFG-Signale gegen die absolute Oberflächenbedeckung zu kalibrieren, wurden bereits mehrere Untersuchungen auf den verschiedensten Pt-Oberflächen durchgeführt [Metk00, Schw00, Här199]. Dabei zeigte sich, dass je nach Oberfläche sich eine andere theoretische Größe zur Kalibrierung gegen die absolute Oberflächenbedeckung eignet. So wurde in [Här199] gezeigt, dass bei der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Oberfläche die SFG-Signalintensität an der Stelle der Resonanzfrequenz $I_{\text{SFG}}(\omega_{\text{CO}})$ am besten als Kalibrierungsgröße verwendet werden kann. Auf der Pt(111)-Oberfläche dagegen wurde die in Kap 3.3.3 beschriebene relative Adsorbatdichte $n_{\text{ontop-CO}}$ als Kalibrierungsgröße gegen die absolute Bedeckung verwendet [Metk00]. Um einen Zusammenhang zwischen der Intensität des resonanten Summenfrequenzsignals und der tatsächlichen Bedeckung zu finden, wurden in dieser Untersuchung klassische Oberflächenmethoden, mit deren Hilfe Bedeckungsgrade gemessen werden können, parallel mit der Summenfrequenz-Spektroskopie eingesetzt. Diese Kombination ermöglichte es, Kalibrierungskurven aufzuzeichnen, die dann den quantitativen Einsatz der Summenfrequenz-Spektroskopie erlaubten. Da diese Methode in [Metk00] sehr erfolgreich angewendet wurde, wird sie auch für die hier durchgeführten Messungen verwendet und ist in Abb. 5.1.1 dargestellt. Dazu wurden SFG-Messungen (Abb. 5.1.1 linke Spalte), LEED-Untersuchungen (Abb. 5.1.1 mittlere Spalte) sowie thermische programmierte Desorptionsspektren (Abb. 5.1.1 rechte Spalte), unter gleichen Bedingungen durchgeführt und die Ergebnisse untereinander verglichen. Im Folgenden wird zu diesen Messungen nur ein kurzer zusammenfassender Überblick gegeben. Der interessierte Leser sei für Details auf [Metk00] verwiesen.

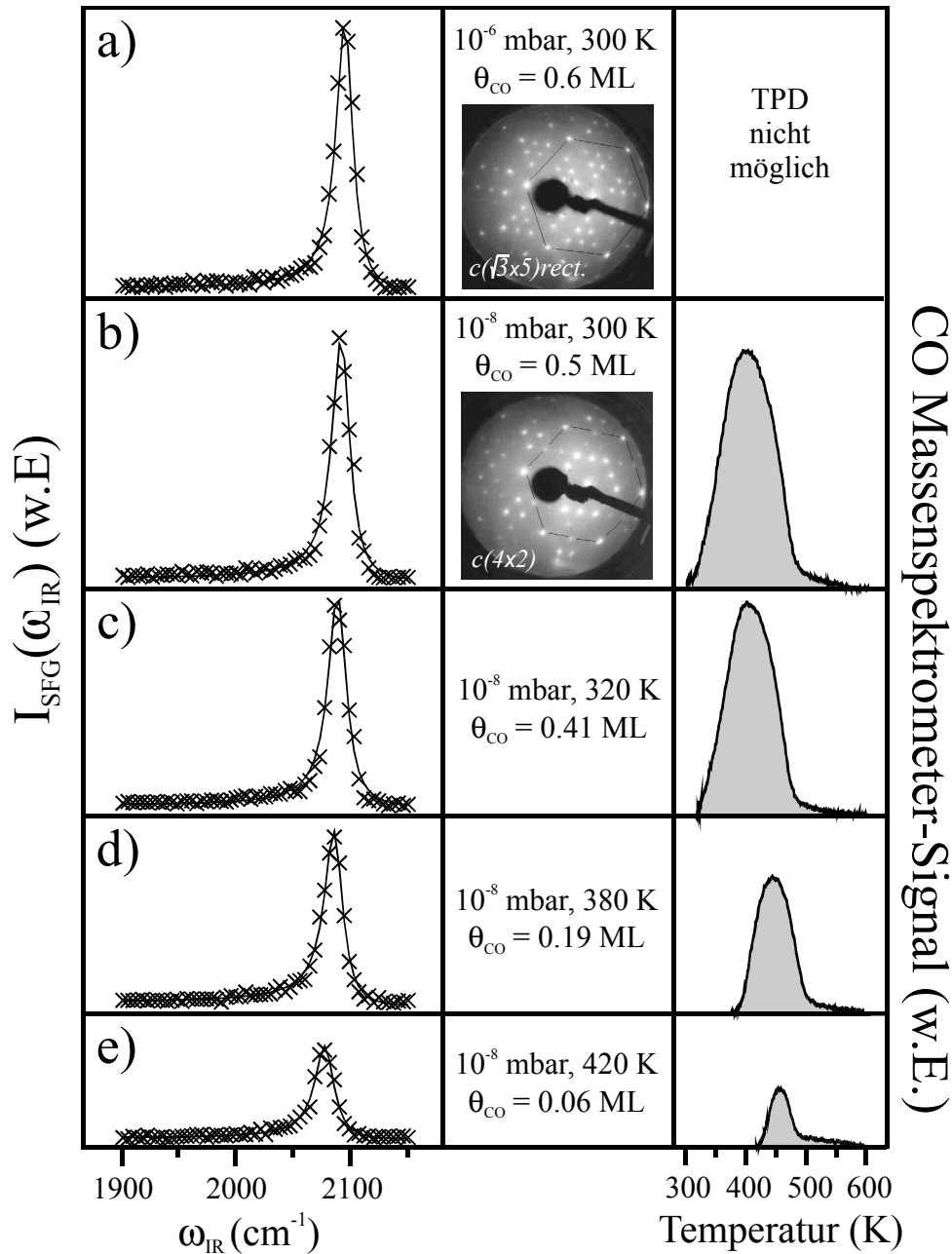


Abb. 5.1.1 Kalibrierung der CO SFG-Spektren auf Pt(111) gemäß [Metk00] mit Hilfe kombinierter LEED-Bilder, sowie SFG- und TD-Spektren von CO auf Pt(111) unter verschiedenen Adsorptionsbedingungen.

- a) $p_{CO} = 10^{-6}$ mbar; $T_S = 300$ K; Bedeckung aus LEED-Bild ermittelt: $\theta_{CO} = 0,6$ ML.
 b) $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar; $T_S = 300$ K; Bedeckung aus LEED-Bild ermittelt: $\theta_{CO} = 0,5$ ML.
 c) $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar; $T_S = 320$ K; Bedeckung aus TPD ermittelt: $\theta_{CO} = 0,4$ ML.
 d) $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar; $T_S = 380$ K; Bedeckung aus TPD ermittelt: $\theta_{CO} = 0,19$ ML.
 e) $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar; $T_S = 420$ K; Bedeckung aus TPD ermittelt: $\theta_{CO} = 0,06$ ML.

Für die Kalibrierung werden außerdem in anderen Druck- und Temperaturbereichen SFG-Spektren verwendet, auf die in späteren Kapiteln noch einmal detaillierter eingegangen wird. Dies ist deshalb wichtig, da für eine vollständige Kalibrierung der SFG-Spektren sowohl Ultrahochvakuum-Messungen als auch Messungen im hohen Druckbereich benötigt werden, die gleichzeitig einen großen Temperaturbereich einnehmen. In Abb. 5.1.1. sind in der linken Spalte SFG-Spektren jeweils bei verschiedenen Druck- bzw. Temperaturbedingungen dargestellt (Abb. 5.1.1a-e). Alle SFG-Spektren wurden aufgenommen, indem der infrarote Laserstrahl über einen Frequenzbereich von $\omega_{\text{CO}} = 1900 - 2150 \text{ cm}^{-1}$ abgestimmt wurde. Die Kreuze stellen dabei die experimentellen Messpunkte dar, die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis einer numerischen Simulation der SFG-Linienform gemäß Gleichung 3.3.25. In Abb. 5.1.1a ist in der linken Spalte das CO SFG-Spektrum bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-6} \text{ mbar}$ und einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$ dargestellt. Das Spektrum sowie alle in Abb. 5.1.1 gezeigten SFG-Spektren werden von einer einzelnen Resonanzschwingung dominiert, die aufgrund ihrer Frequenz eindeutig CO-Molekülen zugewiesen werden können, die in der "on-top"-Position auf der Oberfläche adsorbiert sind. In Abb. 5.1.1a ist in der Mitte das unter denselben Bedingungen aufgenommene LEED-Bild der CO-Moleküle auf der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Dieses Beugungsbild zeigt ein direktes Abbild der reziproken Oberflächenstruktur des Substrats und des Adsorbats und wird durch eine $c(\sqrt{3} \times 5)rect$. Adsorbatstruktur auf einer hexagonalen Oberfläche hervorgerufen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen liefern für diese Struktur ein Verhältnis von "on-top" CO zu "bridge" CO von 2:1 und eine Gesamtbedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0.6 \text{ ML}$ [Kost97, Tüsh90]. Da die SFG-Spektren aufgrund der reduzierten Sensitivität bei der Detektion von multikoordiniert gebundenen CO-Molekülen nicht das reale "on-top" zu "bridge"-Signal widerspiegeln (vergleiche Kap. 3.3) und die Kalibrierung gemäß [Metk00] gegen die relative Adsorbatdichte der CO "on-top"-Moleküle durchgeführt wird, wurde auf eine Darstellung des Frequenzbereichs der "bridge"-Moleküle verzichtet. Ein zugehöriges TD-Spektrum (Abb. 5.1.1a rechts) war aufgrund des hohen CO-Gasphasendrucks unter diesen Bedingungen nicht möglich.

In Abb. 5.1.1b ist in der linken Spalte das CO SFG-Spektrum bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8} \text{ mbar}$ und einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$ dargestellt. Das zugehörige LEED-Bild wird durch eine $c(4 \times 2)$ Adsorbatstruktur auf einer hexagonalen Oberfläche hervorgerufen. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass diese Struktur durch eine CO-Oberflächenstruktur hervorgerufen wird, bei der CO-Moleküle im Verhältnis

1:1 in der "on-top"- bzw. "bridge-Position adsorbieren [Tüsh90]. Diese beiden Spezies bilden, jeweils für sich genommen, eine $c(4 \times 2)$ Struktur, die mit einer Bedeckung von 0.25 ML korreliert, so dass die Gesamtbedeckung $\theta_{CO} = \theta_{CO,on-top} + \theta_{CO,bridge} = 0.5 \text{ ML}$ beträgt [Metk00]. In Abb. 5.1.1b ist in der rechten Spalte das zugehörige TD-Spektrum, das jetzt aufgrund des geringeren Gasphasendrucks gegenüber der Messung in Abb. 5.1.1a aufgenommen werden kann, dargestellt.

Die Messungen in Abb. 5.1.1c-e zeigen kombinierte SFG- und TD-Messungen bei $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar und unterschiedlichen Substrattemperaturen. Unter den angegebenen Bedingungen läßt sich aufgrund der hohen Oberflächenmobilität der CO-Moleküle kein LEED-Bild mehr aufnehmen, jedoch ist es möglich, über die Fläche, die man mittels Integration aus den TD-Spektren ermitteln kann, diese in Relation zu dem in Abb. 5.1.1b dargestellten TD-Spektrum zu stellen. Da diesem mit Hilfe des LEED-Bildes eine absolute Bedeckung von 0,5 ML zugewiesen werden kann, ist es möglich auch für den niederen Bedeckungsbereich, der sich unter den in Abb. 5.1.1c-e verwendeten Bedingungen einstellt, die absoluten Oberflächenbedeckungen zu ermitteln, die in den jeweiligen Abbildungen angegeben sind.

Mit den in Abb. 5.1.1 gezeigten Messungen ist es möglich, die SFG-Spektren in einem Bedeckungsbereich bis zu $\theta_{CO} = 0,6 \text{ ML}$ in Beziehung zu ihrer absoluten Oberflächenbedeckung zu setzen. Im höheren Bedeckungsbereich, der über größere CO-Drücke erreicht werden kann, ist es jedoch nicht möglich, die SFG-Messungen mit einer anderen Methode zu kombinieren, da sowohl thermische Desorptionsmessungen als auch die LEED-Methode in diesem Druckbereich nicht angewendet werden kann. Um in diesem hohen Druckbereich das SFG-Signal auch noch in Beziehung zur absoluten Oberflächenbedeckung setzen zu können, wurde in [Metk00] eine kinetische Modellierung der CO-Bedeckung auf Pt(111) basierend auf aus der Literatur bekannten kinetischen Daten durchgeführt. Diese ist in Abb. 5.1.2 dargestellt. In Abb. 5.1.2a erkennt man, dass für die Desorptionsenergie eine lineare Abnahme mit der CO-Bedeckung angenommen wurde. Die Grenzwerte betragen dabei $E_{Des} = 140 \text{ kJ/mol}$ für die bedeckungsfreie Oberfläche bzw. $E_{Des} = 80 \text{ kJ/mol}$ für die sättigungsbedeckte Oberfläche. Für den Haftkoeffizienten S_{CO} in Abb. 5.1.2.b wurde ebenfalls ein bedeckungsabhängiger Verlauf angenommen, dessen Grenzwerte der Literatur entnommen sind [Shig76, Ertl77]. Die durchgeführte Modellierung gibt dabei den in Abb. 5.1.1 gemessenen niederen Bedeckungsbereich wieder und lässt sich zusätzlich auch auf

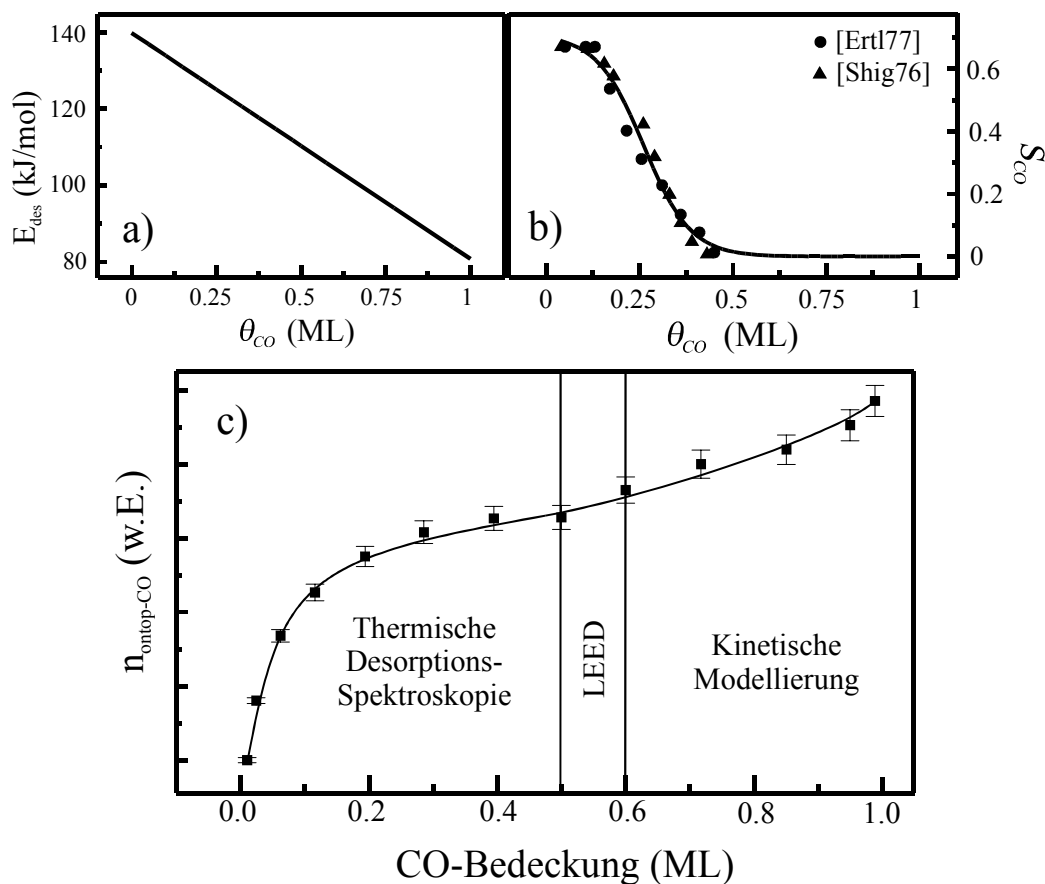


Abb. 5.1.2 Kinetische Modellierung der CO-Adsorption auf Pt(111) [Met00]

Durchgezogene Linie: Modellierung; Punkte : Messung

a) Desorptionsenergie in Abhängigkeit der Bedeckung.

b) Haftkoeffizient für CO auf Pt(111) bei $T_S = 300$ K als Funktion der Bedeckung, wie er von King et al. [Shig76] und Ertl et al. [Ertl77] gemessen wurde. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis einer numerischen Anpassung.

c) Bedeckungsabhängigkeit (in w.E.) der relativen Adsorbatdichte $n_{\text{on-top-CO}}$ der in der "on-top"-Position gebunden CO-Moleküle, ermittelt aus den aus Abb. 5.1.1 bestimmten experimentellen Werten und der mit Hilfe der in a) und b) gezeigten Parameter durchgeführten kinetischen Modellierung.

den hohen Bedeckungsbereich erweitern, der mit klassischen Oberflächenmethoden nicht zugänglich ist. Zu Details bezüglich der kinetischen Modellierung sei auf [Metk00] verwiesen. In Abb. 5.1.2c ist die aus den in Abb. 5.1.1 gezeigten Messungen und der kinetischen Modellierung ermittelte Kalibrierungskurve dargestellt. Es zeigt sich, dass die relative Adsorbatdichte der in der "on-top"-Position adsorbierten CO-Moleküle, die sich über

die numerische Simulation der SFG-Spektren gemäß Gleichung 3.3.25 errechnen läßt, sich als Kalibrierungsgröße gegen die absolute Oberflächenbedeckung eignet. Dabei lässt sich die in Abb. 5.1.2c gezeigte Kurve in drei Teile gliedern. Der niedere Bedeckungsbereich bis zu einer Oberflächenbedeckung von $\theta_{\text{CO}} \leq 0,5 \text{ ML}$, der mittels der thermischen Desorptionsspektroskopie zugänglich ist (Abb. 5.1.1b-e), dem mittleren Bedeckungsbereich ($\theta_{\text{CO}} = 0.5 - 0.6 \text{ ML}$), der mittels der LEED-Untersuchung in Abb. 5.1.1a+b zugänglich wird und dem hohen Bedeckungsbereich ($\theta_{\text{CO}} > 0.6 \text{ ML}$), der sich über die kinetische Modellierung erschließt. Die Werte für $n_{\text{ontop-CO}}$ im hohen Bedeckungsbereich wurden dabei aus den in Kap. 5.2 gezeigten druckabhängigen Messungen ermittelt.

Mittels der in diesem Kapitel durchgeführten Kalibrierung der CO SFG-Spektren ist es nun möglich, direkt aus den SFG-Spektren über die Bestimmung der relativen Adsorbatdichte der CO-Moleküle in der "on-top"-Position auf die absolute Oberflächenbedeckung zu schließen. Dies ermöglicht eine detaillierte Untersuchung der Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption, die in den folgenden Kapiteln durchgeführt wird.

5.2 Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf Pt(111)

Mit der in Kap. 5.1 aufgestellten Kalibrierungskurve ist es nun möglich, die Adsorption von CO detailliert zu untersuchen und Rückschlüsse auf die absolute Oberflächenbedeckung zu ziehen. Dies wird in diesem Kapitel für die Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf dem Pt(111)-Kristall durchgeführt. Dazu wurden SFG-Spektren von auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiertem CO in einem Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 700 mbar bei einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 300$ K im Adsorptions/Desorptionsgleichgewicht aufgenommen, die auszugswise in Abb. 5.2.1 dargestellt sind. Die Einkristalloberfläche wurde vorher mit der in Kapitel 4 beschriebenen Prozedur gereinigt, so dass keine Oberflächenverunreinigungen mehr mittels Auger-Untersuchungen detektierbar waren. Thermisch programmierte Desorptionmessungen (TPD) zeigten, dass der Wert der Defektkonzentration kleiner als 2% war. Für den CO-Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar bzw. $p_{\text{CO}} = 10^{-6}$ mbar konnten die deutlich strukturierten $c(\sqrt{3} \times 5)_{\text{rect.}}$ - bzw. $c(4 \times 2)$ -Adsorbatstrukturen mittels der LEED-Methode nachgewiesen werden, die einer Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0,5$ ML bzw. $\theta_{\text{CO}} = 0,6$ ML entsprechen (vergleiche Abb. 5.1.1). Unter diesen Bedingungen konnte neben den charakteristischen "on-top"-Schwingungsresonanz auch die Resonanz der CO-Moleküle, die in der bridge-Position gebunden sind, nachgewiesen werden. Dies ist beispielhaft im 10^{-8} mbar Spektrum in Abb. 5.2.1 dargestellt. Die experimentellen Messdaten sind wieder durch Kreuze markiert und die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis der numerische Simulation zur Ermittlung der die Linienform beschreibenden Parameter aus Gleichung 3.3.25. Aufgrund der in Kap. 3.3.3 beschriebenen reduzierten Sensitivität für multikoordiniert gebundene CO-Moleküle spiegelt das SFG "on-top" zu "bridge"-Signalverhältnis allerdings nicht das wirkliche Oberflächenverhältnis dieser beiden Adsorbatplätze wieder. Für CO-Drücke oberhalb 10^{-6} mbar konnte kein in der bridge-Position gebundenes CO mehr nachgewiesen werden, was zeigt, dass das CO für $\theta_{\text{CO}} > 0,6$ ML überwiegend in der "on-top"-Position adsorbiert. Die in Abb. 5.2.1 gezeigten Spektren wurden alle in der *ppp*-Polarisation aufgenommen. In der *ssp*-Anordnung konnten keine SFG-Signale detektiert werden, was darauf hinweist, dass das CO unter diesen Bedingungen in der senkrechten Konfiguration adsorbiert. Die aufgenommenen SFG-Spektren im Druckbereich oberhalb 1 mbar wurden alle bezüglich der Gasphasenabsorption des infraroten Laserstrahls normiert. Im höheren Druckbereich kann eine leichte Abnahme des SFG-Signals der in der "on-top"-Position ge-

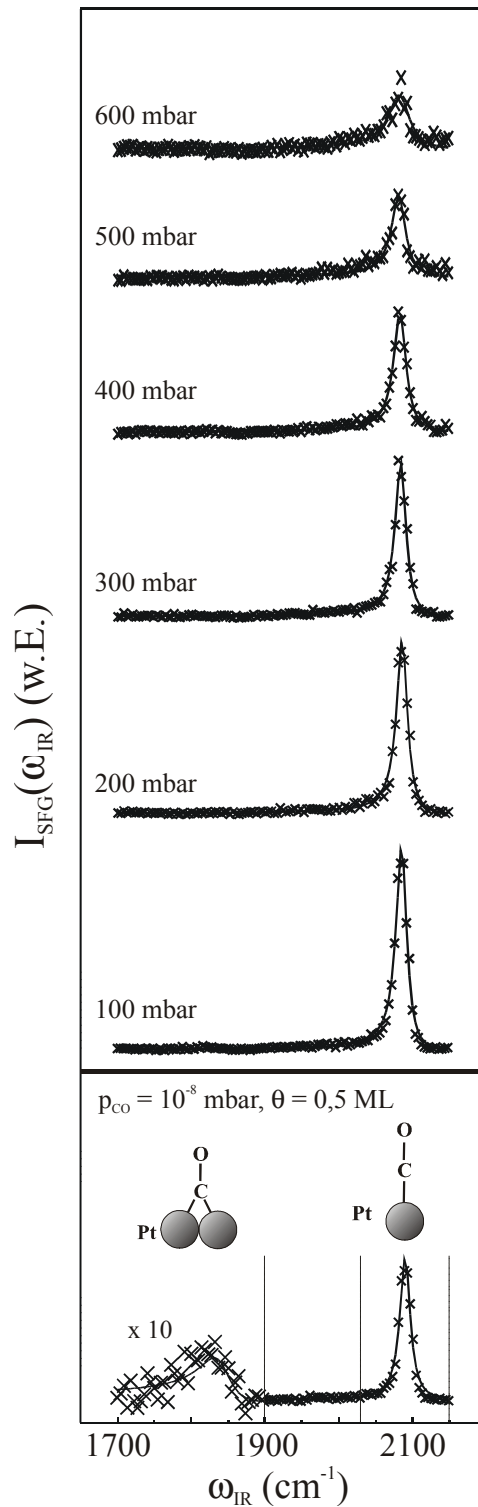


Abb. 5.2.1 Druckabhängige SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei $T_S = 300$ K. Im niederen Druckbereich lassen sich neben der charakteristischen Linie der "on-top"-Moleküle auch CO-Moleküle in der "bridge"-Position nachweisen.

bundenen CO-Moleküle beobachtet werden, jedoch nicht das Auftreten einer neuen Schwingungsresonanz wie z.B. in [Su96] beschrieben.

Die durchgeführte Linienformanalyse zeigt, dass die relative Adsorbatdichte $n_{\text{ontop-CO}}$ im Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 10 mbar ansteigt und erst oberhalb 10 mbar wieder leicht abfällt. Dies ist in Abb. 5.2.2 zusammen mit der Druckabhängigkeit der CO-Schwingungsfrequenz dargestellt. Die Schwingungsfrequenz verschiebt sich dabei leicht von einem Wert von $\omega_{\text{CO}} = 2090 \text{ cm}^{-1}$ bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar zu einer Frequenz von $\omega_{\text{CO}} = 2096 \text{ cm}^{-1}$ bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10$ mbar. Eine weitere Druckerhöhung führt zu keiner weiteren Blauverschiebung der Resonanzfrequenz. Es ist sogar wieder eine leichte Abnahme der Resonanzfrequenz zu beobachten. Die in Abb. 5.2.1 gezeigten Messungen waren vollständig reversibel.

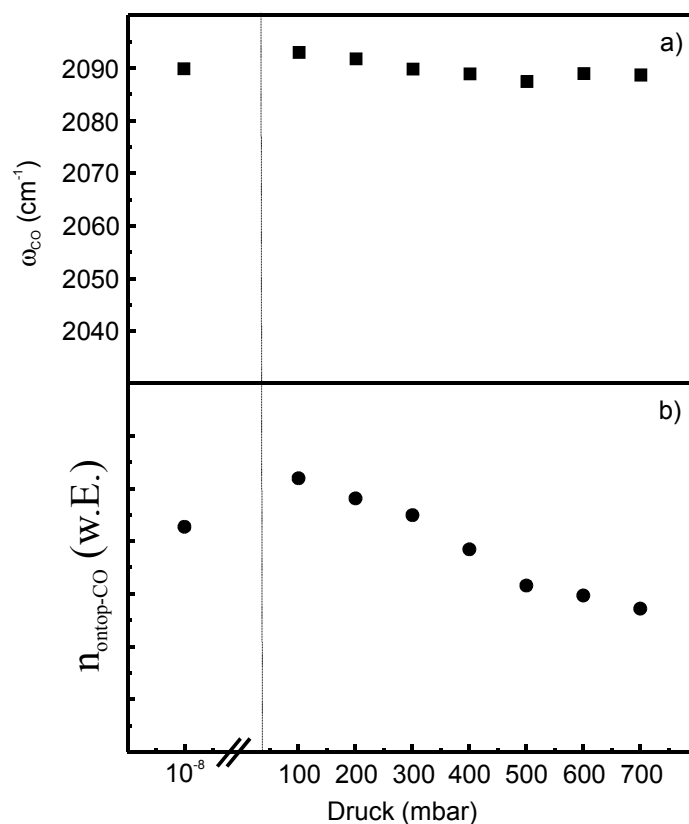


Abb. 5.2.2 a) Druckabhängigkeit der CO-Resonanzfrequenz (für "ontop" gebundenes CO)

b) Druckabhängigkeit von $n_{\text{ontop-CO}}$.

Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen zur Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf einem Pt(111)-Kristall sind in vollständiger Übereinstimmung mit den Messungen, die in der Gruppe von Freund und Mitarbeitern durchgeführt wurden [Rupp01a]. Auch in diesen Untersuchungen konnte nicht das Auftreten einer neuen niederfrequenten Schwingungsresonanz bei ca. 2045 cm^{-1} , die in früheren Studien in der Gruppe von Somorjai gemessen wurde, beobachtet werden [Su96]. Diese Untersuchungen zeigen eine neue niederfrequente Schwingungsmode bei einem CO Druck von 15 mbar, die schließlich das SFG-Spektrum bei $p_{\text{CO}} > 150\text{ mbar}$ dominiert. Diese neue Schwingungsmode wurde Platincarbonylen $\text{Pt}(\text{CO})_n$ ($n = 1 - 4$) zugesprochen, die sich aufgrund einer adsorbatinduzierten Oberflächenrekonstruktion bilden sollten. Diese Vermutung wurde damit begründet, dass Photoemissionsuntersuchungen der Reaktion von CO mit Platinclustern zeigten, dass die Schwingungsfrequenz von CO in neutralen $\text{Pt}_3(\text{CO})_6$ -Clustern bei ca. 2020 cm^{-1} liegt und damit im Bereich der neu nachgewiesenen Schwingungsfrequenz auf dem Pt(111)-Kristall. Das Auftreten dieser neuen Schwingungsfrequenz in den Messungen von Somorjai et al. kann jedoch auch auf eine leicht fehlerhafte Normierung der Laserintensität des infraroten Laserstrahles zurückzuführen sein [Rupp02]. Dass eine ungenaue Normierung der Laserstrahlung im Hochdruckbereich bei SFG-Signalen neue, in Wirklichkeit nicht reale Signale erzeugen oder die Signalintensität beeinflussen kann, wurde z.B. in [Pery02] gezeigt und könnte auch die leichte Abnahme des SFG-Signals im hohen Druckbereich in Abb. 5.2.1 erklären.

Die Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf einem Pt(111)-Kristall zeigen somit, dass keinerlei neue Schwingungsresonanzen, wie sie in früheren Untersuchungen [Su96] berichtet wurden, beobachtet werden konnten. In Übereinstimmung mit den meisten aus der Gruppe von Freund [Rupp01a] veröffentlichten Messungen zeigen die Untersuchungen, dass der CO-Adsorptionsprozess vollständig reversibel abläuft und dass die CO-Adsorbatgeometrie bis zu einem CO-Druck von 700 mbar vollständig druckunabhängig ist, so dass eine adsorbatinduzierte Oberflächenrekonstruktion, wie in [Su96] vorgeschlagen, ausgeschlossen werden kann.

5.3 Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption auf Pt(111)

Die Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption wurde bereits in einer Reihe von Veröffentlichungen untersucht [Schw00, Metk00]. Dabei konnten zwei verschiedene Temperatur- bzw. Druckbereiche unterschieden werden: Zum einen ein reversibler Niederdruckbereich und zum anderen ein irreversibler Hochdruckbereich, in dem das Auftreten der CO-Dissoziation beobachtet werden konnte. Während alle Untersuchungen bei der Niederdruckadsorption zu demselben Ergebnis kommen, variieren die Messergebnisse und deren Deutungen bei den temperaturabhängigen Hochdruckuntersuchungen teilweise erheblich. [Kung00, Volp01a, Metk00, McCr01]. Aus diesem Grund wird die CO-Adsorption im Niederdruckbereich in diesem Kapitel nur in einer kurzen Zusammenfassung angesprochen und das Hauptaugenmerk auf die irreversible temperaturabhängige Hochdruckadsorption gelegt.

Reversibler Niederdruckbereich

Die CO-Adsorption wurde zunächst im UHV-Bereich (10^{-8} mbar $\geq p_{CO} \geq 10^{-4}$ mbar) untersucht. Mit Hilfe der in Kapitel 5.1 beschriebenen Kalibrierung war es möglich, die Temperaturabhängigkeit ($T_S \geq 300$ K) der CO-Gleichgewichtsbedeckung bei verschiedenen CO-Gasphasendrücken zu untersuchen.

Dabei wurden unter stationären Bedingungen mit einer Schrittweite von 20 K SFG-Spektren aufgenommen. Diese Spektren sind auszugsweise in Abbildung 5.3.1 für die CO-Drücke von 10^{-8} , 10^{-6} und 10^{-4} mbar dargestellt. Auf eine Darstellung des Frequenzintervalls der in der "bridge"-Position adsorbierten CO-Spezies wurde verzichtet. Die Messungen zeigen das aus der Literatur bekannte Verhalten [Schw00], wobei man zunächst die Zunahme der resonanten SFG-Signalintensität bei konstanter Temperatur und steigendem Druck erkennt. Dies ist durch die Zunahme der Oberflächenbedeckung mit adsorbierten CO-Moleküle zu erklären. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des resonanten SFG-Signalbeitrags aufgrund der stärker werdenden Desorption und der damit verbundenen niedrigeren Oberflächenbedeckung der adsorbierten CO-Moleküle ab.

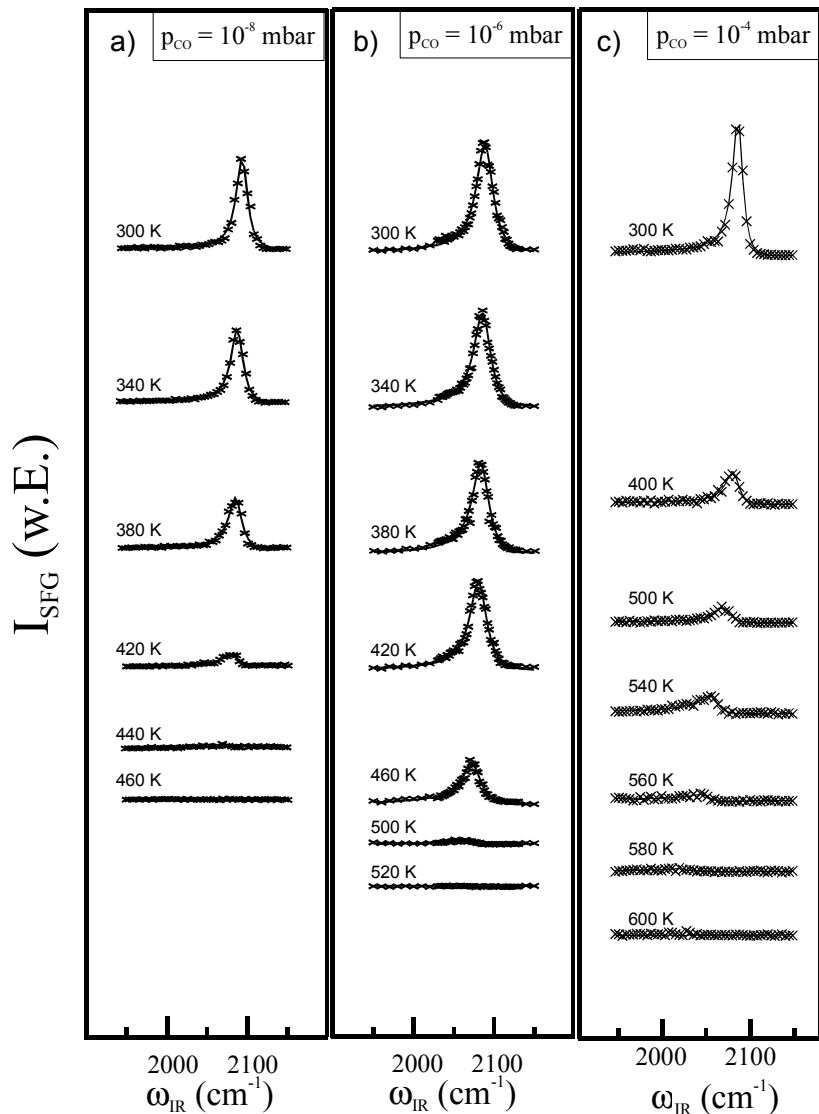


Abb. 5.3.1 Temperaturabhängigkeit der SFG-Spektren bei einem CO-Gasphasendruck von 10^{-8} mbar (a), 10^{-6} mbar (b) und 10^{-4} mbar (c).

In Abbildung 5.3.2a ist die Bedeckungsabhängigkeit der Resonanzfrequenz ω_{CO} für die drei verschiedenen CO-Drücke dargestellt, wie sie durch die numerische Anpassung der SFG-Spektren aus Abb. 5.3.1 ermittelt wurde. Die Werte steigen von 2072 ± 2 cm^{-1} im Grenzfall verschwindender CO-Bedeckung auf einen Wert von 2091 ± 2 cm^{-1} bei $\theta_{CO} = 0.6$ ML für die 10^{-6} mbar Messung. Diese Werte stimmen hervorragend mit Ergebnissen überein, die von Olsen et al. [Olse88] mittels IRAS-Untersuchungen gewonnen wurden und sind alle typisch für CO adsorbiert "on-top" auf einer idealen, defektfreien Pt(111) Oberfläche [Su96, Klün96].

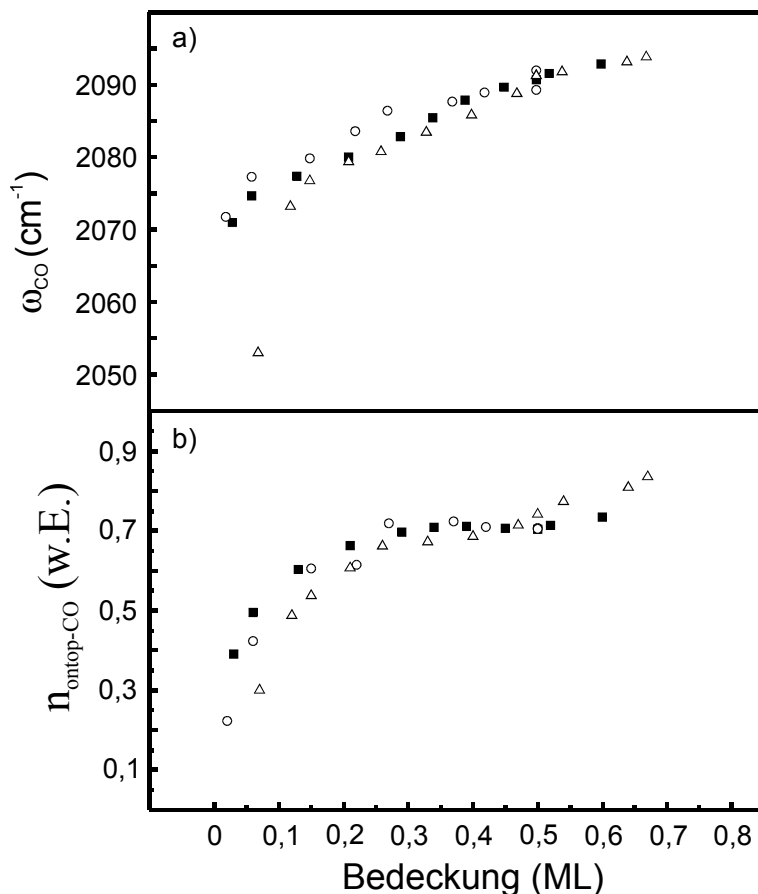


Abb. 5.3.2 Bedeckungsabhängigkeit von ω_{CO} (a) und $n_{\text{on-top-CO}}$ (b) wie sie aus den SFG Spektren aus Abb. 5.3.1 ermittelt wurde (offene Kreise: $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar; gefüllte Quadrate: $p_{\text{CO}} = 10^{-6}$ mbar und offene Dreiecke: $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar).

In Abb. 5.3.2b ist die Bedeckungsabhängigkeit der relativen Adsorbatdichte der "on-top"-Moleküle $n_{\text{on-top-CO}}$ dargestellt. Wie man erkennen kann, nimmt deren Wert kontinuierlich mit der Bedeckung zu, was zeigt, dass auf der Pt(111)-Oberfläche im hohen Bedeckungsbereich eine Adsorbatstruktur vorliegt, bei der die CO-Oberflächenbedeckung durch den zusätzlichen Einbau von CO-Molekülen in der "on-top"-Position erhöht wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Abb. 5.1.1 gezeigten LEED-Strukturen sowie anderen Veröffentlichungen [Ertl77, Ibac82, Kost97], aus denen sich ebenfalls eine Zunahme der "on-top"-Moleküle mit höherer Bedeckung ermitteln lässt.

Auffällig in Abb. 5.3.2 ist die Abweichung eines CO-Frequenzwertes bei 10^{-4} mbar im niederen Bedeckungsbereich. (was einer hohen Substrattemperatur in Abb. 5.3.1 entspricht). Dieser zeigt eine sehr viel kleinere Schwingungsresonanzfrequenz von ca. $2053 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei

$\theta_{CO} = 0.1$ ML. Dieser Frequenzbereich liegt im Rahmen der Werte, die auch bei irreversiblen SFG-Messungen im hohen Druck- und Temperaturbereich beobachtet werden konnten [Metk00] und stellt somit den Übergang zum irreversiblen Hochdruckbereich dar, der nun im Folgenden behandelt werden soll.

Irreversibler Hochdruckbereich

Im Gegensatz zu den Messungen im reversiblen Niederdruckbereich weisen die bereits durchgeführten Untersuchungsergebnisse im temperaturabhängigen Hochdruckbereich erhebliche Unterschiede auf. Zwar wird in allen bisherigen Veröffentlichungen ein Einsetzen der CO-Dissoziation unter zum Teil sehr unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen beschrieben, aber über die dabei auftretenden Reaktionsschritte besteht keine Einigkeit. So wurde z.B. in [Kung00, McCr01] die CO-Dissoziation auf Pt(111) bei einem Druck von $p_{CO} = 400$ Torr und einer Subtrattemperatur von $T_S = 673$ K mittels der SFG-Methode untersucht. Bei diesen Messungen konnte mittels "postreaktiver" Auger-Untersuchungen nur Kohlenstoff und kein Sauerstoff auf der Pt-Oberfläche nachgewiesen werden. Daraus wurde gefolgert, dass die CO-Dissoziation auf der Pt(111)-Oberfläche über die Boudouard-Reaktion $2CO \rightarrow C(s) + CO_2$ abläuft. Im Gegensatz dazu stehen die Untersuchungen in [Metk00], bei denen die CO-Dissoziation auf Pt(111) bei einem Druck von $p_{CO} = 1$ mbar und einer Subtrattemperatur von $T_S = 550$ K untersucht wurde. Diese Messungen konnten mittels "postreaktiver" Auger-Untersuchungen Kohlenstoff und Sauerstoff auf der Pt-Oberfläche nachweisen. Der Sauerstoff liegt dabei in einer Platinoxidform vor. Daraus wird gefolgert, dass die CO-Dissoziation auf der Pt(111)-Oberfläche nicht über die Boudouard-Reaktion abläuft. Dies zeigt bereits die gravierenden Unterschiede, die bei der Beschreibung der CO-Dissoziation auf Pt(111) vorliegen. Im Folgenden wird daher die CO-Dissoziation eingehend untersucht. Dazu werden sowohl die Messungen in [Metk00] als auch in [Kung00] reproduziert. Da zwischen diesen beiden Messungen ein erheblicher Unterschied bei den verwendeten Druck- bzw. Temperaturbedingungen vorliegt, werden zusätzlich Messungen durchgeführt, die sowohl den Druck- als auch Temperaturbereich dazwischen ausführlich untersuchen. Auf diese Weise soll der Vorgang der CO-Dissoziation auf Pt(111)-Oberflächen erstmals vollständig analysiert werden. Die erhaltenen Messergebnisse sollen dabei Auskunft geben, welche der beiden Beschreibungen der CO-Dissoziation gültig ist oder ob ein Prozess vorliegt, der sich mit beiden Untersuchungen in Einklang bringen lässt.

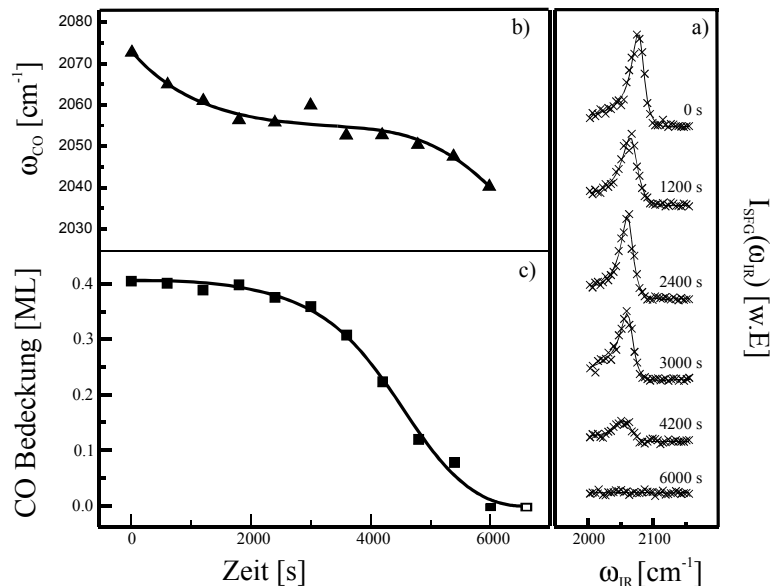


Abb. 5.3.3 CO-Dissoziation auf Pt(111) [Met00]:

- a) zeitabhängige SFG-Spektren von CO an Pt(111) bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ und $T_{\text{S}} = 550 \text{ K}$.
- b) aus a) ermittelter zeitlicher Frequenzverlauf von ω_{CO} .
- c) aus a) ermittelter zeitlicher Verlauf der CO-Bedeckung.

Dazu wurden zunächst die Messungen in [Metk00] nachvollzogen, die zusammenfassend in Abb. 5.3.3 dargestellt sind. Diese Untersuchungen wurden bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ und einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 550 \text{ K}$ durchgeführt. Unter diesen Druckbedingungen kann, wie ergänzende Messungen zeigten, CO auf der Pt(111)-Oberfläche bis zu einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 620 \text{ K}$ nachgewiesen werden. Die in Abb. 5.3.3a dargestellten SFG-Spektren wurden auf der gereinigten sauberen Pt(111)-Oberfläche zeitabhängig aufgenommen. Dazu wurde ein konstanter Gasphasendruck von $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ eingestellt, die Substrattemperatur auf $T_{\text{S}} = 550 \text{ K}$ erhöht und die zeitliche Entwicklung des SFG-Signals beobachtet. Wie die Messungen zeigen, ändert sich die resonante Signalintensität dabei als Funktion der Zeit zunächst nur unmerklich ($0 \text{ s} \leq t \leq 2400 \text{ s}$). Allerdings kann eine geringfügige Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Werten beobachtet werden. Nach mehr als 2400 s setzt eine drastische Abnahme der resonanten SFG-Signalintensität ein, die mit einer weiteren Verschiebung der Resonanzfrequenz verbunden ist. Nach 6000 s kann kein chemisorbiertes CO mehr nachgewiesen werden. In Abb. 5.3.3c ist die Zeitabhängigkeit der CO-Bedeckung dargestellt. Sie läßt sich aus der Frequenz (Abb. 5.3.3b), die man über die numerische Simulation der SFG-Linienform erhält, mit Hilfe der in Abb. 5.1.2 gezeigten

Kalibrierungskurve ermitteln. Wie man deutlich erkennen kann, nimmt die CO-Bedeckung kontinuierlich mit der Zeit ab, bis nach ca. 6000 s kein CO mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann (was durch das offene Symbol in Abb. 5.3.3c gekennzeichnet ist). Die Tatsache, dass sowohl eine Erniedrigung des Druckes als auch der Substrattemperatur nicht mehr zum Wiederauftreten der Schwingungsresonanz führt, zeigt in Übereinstimmung mit den Resultaten der Gruppe von Somorjai [Kung00], dass es sich hierbei um einen irreversiblen Adsorptionsprozess handelt.

Ein Auger-Spektrum, das aufgenommen wurde nachdem die Substrattemperatur auf $T_S = 300$ K reduziert und die Vakuumkammer bis auf einen Restdruck von ca. 10^{-9} mbar abgepumpt war, ist in Abb. 5.3.4 wiedergegeben. Zur besseren Darstellung der Augerlinien im hohen Energiebereich ist dabei eine Darstellungsform gewählt, bei der das Augersignal zusätzlich mit der Elektronenenergie multipliziert wird und die detektierten Linien geglättet werden. Dies ermöglicht eine bessere Darstellung der Augerlinien im hohen Energiebereich. Wie man deutlich erkennen kann, können zusätzlich zu den charakteristischen Pt-Linien auch Signale bei 275 eV bzw. 510 eV detektiert werden. Diese Energien sind typisch für Kohlenstoff (275 eV) bzw. Sauerstoff (510 eV) [Davi95].

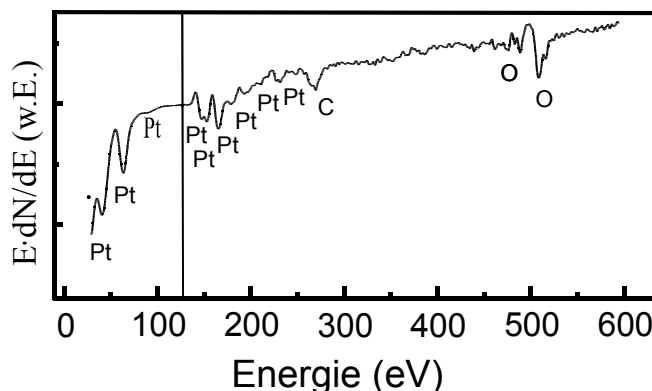


Abb. 5.3.4 Postreaktives Auger-Spektrum aufgenommen nach 6000 s bei 1 mbar CO und 550 K [Metk00].

Während die Bildung von Kohlenstoff auf der Pt(111)-Oberfläche während der in Abb. 5.3.3 gezeigten SFG-Messung nach [Kung00] über das Einsetzen der Boudouard-Reaktion beschrieben werden kann, ist das Auftreten der Sauerstofflinie in den Auger-Untersuchungen nicht so leicht zu erklären. In erster Linie stellt sich zunächst die Frage, um welche Sauerstoffform es sich dabei handelt. So wurde z.B. die Bildung von Platinoxid, das für das Augersignal verantwortlich sein könnte, in jüngsten CO-Oxidationsstudien auf der Pt(100)-

Oberfläche von Rotermund und Mitarbeitern bei einer Substrattemperatur von $T_S = 473$ K und im mbar Druckbereich beobachtet [Dick00]. Die Bildung von Platinoxid führte dabei zur Deaktivierung des Katalysators. In diesen Untersuchungen wurde das Platinoxid mit Hilfe von Auger- und TPD-Untersuchungen nachgewiesen. Die TPD-Messungen zeigten, dass eine O_2 -Desorption vom deaktivierten Katalysator nur im hohen Temperaturbereich von 900 - 1200 K beobachtet werden konnte, was auf die hohe thermische Stabilität einer Oxidform zurückgeführt wurde. Ebenso konnte die Bildung von Platinoxid auch während der CO-Oxidation auf einem Pt(111)-Kristall nachgewiesen werden [Cole98].

Der in Abb. 5.3.4 mittels der Auger-Untersuchung nachgewiesene Sauerstoff konnte in [Metk00] auf die gleiche Weise als Oxid verifiziert werden. Dazu wurden die in Abb. 5.3.3 gezeigte Messungen wiederholt und eine Pt(111)-Oberfläche bei einem Druck von $p_{CO} = 1$ mbar

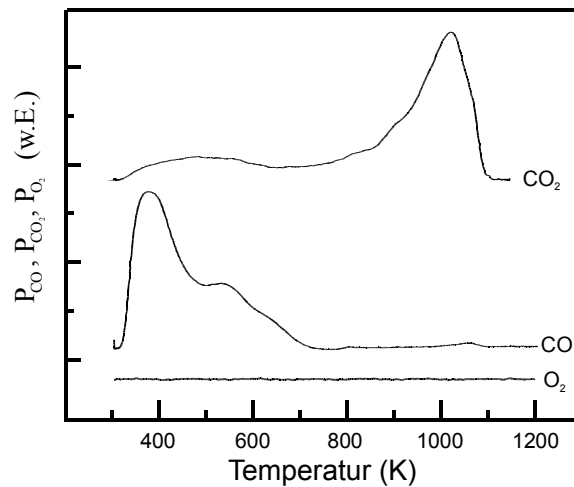


Abb. 5.3.5 Postreaktives TPD-Spektrum von O_2 , CO und CO_2 aufgenommen nach 6000 s bei $p_{CO} = 1$ mbar und $T_S = 550$ K.

6000 s auf eine Temperatur von $T_S = 550$ K erhitzt bis kein CO-SFG-Signal mehr auf der Oberfläche nachweisbar war. Nach dieser Messung wurde die Oberfläche auf $T_S = 300$ K abgekühlt. Unter diesen Bedingungen konnte abermals kein CO-SFG-Signal mehr detektiert werden. Danach wurde die Vakuumkammer auf einen Restdruck von 10^{-9} mbar evakuiert und schließlich TPD-Spektren für die Massen 28 (CO), 32 (O_2) und 44 (CO_2) aufgenommen. Diese sind in Abb. 5.3.5 dargestellt. Wie man erkennen kann, konnte kein desorbierendes O_2 im Temperaturbereich von $T_S = 300 - 1200$ K nachgewiesen werden. Dagegen konnte die Desorption von CO bis zu einer Temperatur von $T_S = 700$ K beobachtet werden, wobei man drei Desorptionsmaxima bei ungefähr 370 K, 530 K und 620 K erkennen kann. Außerdem

konnte zusätzlich noch die Desorption von CO₂ nachgewiesen werden, wobei das Maximum in der CO₂-Desorption bei 1020 K liegt und eine zusätzliche leichte Desorption bei ungefähr 500 K beobachtet werden kann. Der höhere Temperaturbereich der CO₂-Desorption liegt dabei genau in dem Bereich, in dem eigentlich die Desorption des Sauerstoffs, der in der Oxidform gebunden ist, erwartet werden sollte [Salm81, Dick00]. Eine Erklärung dieses Sachverhaltes findet sich, wenn man berücksichtigt, dass neben dem Sauerstoff auf der Oberfläche, der mit dem Platin wechselwirkt, auch noch Kohlenstoff auf der Oberfläche vorhanden ist, der die Desorptionsmessungen ebenfalls beeinflussen kann. So wurde in TPD-Messungen von CO auf polykristallinem Graphit nachgewiesen, dass das CO in einem Temperaturbereich von T_S = 400 - 700 K desorbiert [Marc88]. Dabei konnten drei Desorptionsmaxima bei 393 K, 503 K und 673 K nachgewiesen werden, die oxidierten Kohlenstoffspezies zugesprochen wurden. CO₂-Desorptionsspektren, die aufgenommen wurden nachdem die Graphitoberfläche bei Raumtemperatur mit CO belegt wurde, zeigten außerdem Desorptionsmaxima, bei 443 K, 673 K und 923 K. Die doch sehr deutliche Übereinstimmung der Desorptionsmaxima in den TPD-Messungen von Abb. 5.3.5 mit den Messungen von CO auf der polykristallinen Graphitoberfläche lassen daher vermuten, dass die in Abb. 5.3.4 gezeigten Augerlinien von Kohlenstoff und Sauerstoff auf Graphit bzw. Platinoxid zurückzuführen sind, welches sich auf der Pt-Oberfläche gebildet hat. Diese Annahme wird noch dadurch unterstützt, dass nach den Messungen kein SFG-Signal mehr detektierbar war. Auf die Bildung des Graphits auf der Oberfläche wird im weiteren Verlauf noch ausführlicher eingegangen. Die hier gezeigten Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit den in [Metk00] ermittelten Resultaten. Dabei wurde mittels kombinierter TPD/LEED-Untersuchungen nachgewiesen, dass auch auf der Pt(111)-Oberfläche Oxid nur im hohen Temperaturbereich desorbiert, was eindeutig zeigt, dass der Sauerstoff, der zur Bildung des CO₂-TPD-Signals notwendig ist, auf der Oberfläche in einer Form von Oxid dem sogenannten "subsurface oxid" vorliegt. Dabei handelt es sich um eine Oxidform, die sich nicht direkt auf der Oberfläche, sondern im Bereich der ersten Oberflächenlage zwischen bzw. unter den Oberflächenatomen anordnet. Diese Ergebnisse zeigen somit eindeutig, dass die CO-Dissoziation nicht über die Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ wie in [Kung00, McCr01] beschrieben abläuft.

Es stellt sich nun die Frage, warum in den in der Gruppe von Somorjai durchgeführten Messungen nur Kohlenstoff nach der CO-Dissoziation nachgewiesen wurde [Kung00, McCr01]. Bei diesen Untersuchungen wurden temperaturabhängige SFG-Messungen bei

einem Druck von $p_{\text{CO}} = 400$ Torr, was ungefähr 530 mbar entspricht, vorgenommen. Dabei konnte CO bis zu einer Substrattemperatur von $T_S = 673$ K nachgewiesen werden. Die anschließende Augeruntersuchung ist in [Kung00] allerdings nur im Energiebereich von 0 - 350 eV dargestellt, so dass der Sauerstoffbereich (510 eV) dem Leser nicht zugänglich ist. Im Text wird allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen, dass nur Kohlenstoff zusätzlich zu den charakteristischen Pt-Linie nachweisbar war. Um diese Messungen zu überprüfen, wurden die selben Bedingungen wie in [Kung00] eingestellt. Im Gegensatz zu diesen Messungen konnte bei $p_{\text{CO}} = 530$ mbar und $T_S = 673$ K allerdings kein CO SFG-Signal mehr detektiert werden. Dies kann z.B. an den unterschiedlichen verwendeten Messaufbauten liegen, da die SFG-Methode sehr empfindlich z.B. auf die Laserenergien ist und eine höhere

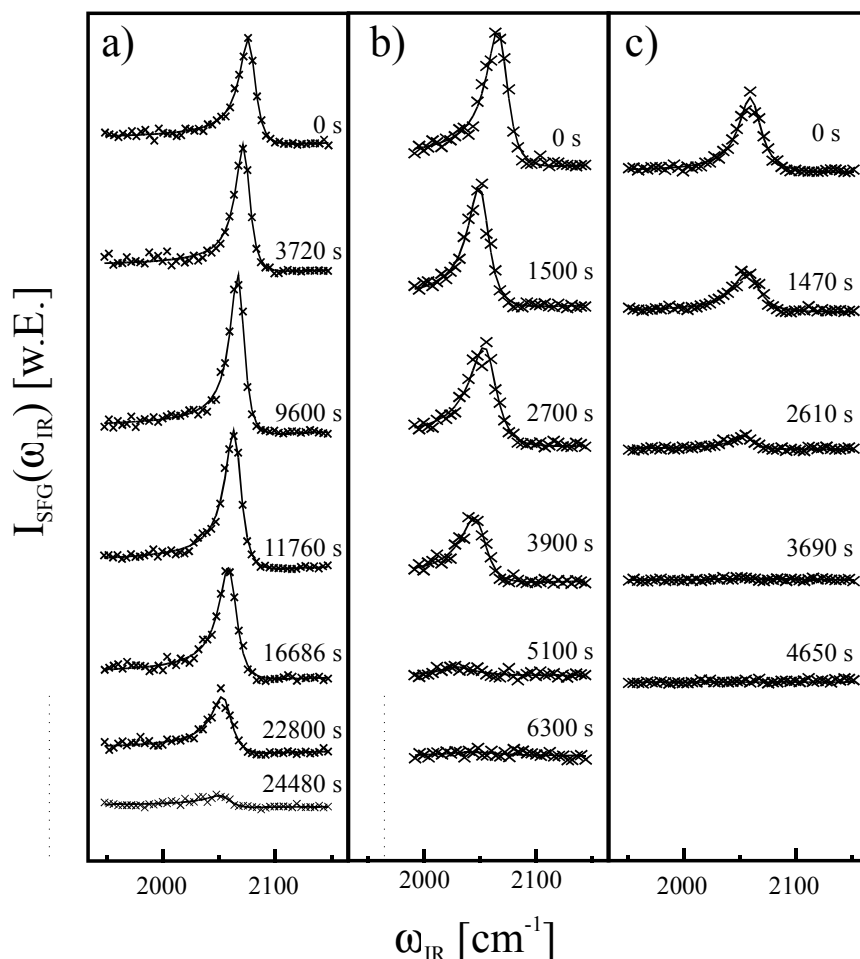


Abb. 5.3.6 Zeitabhängige CO-Dissoziation auf Pt(111) unter verschiedenen Adsorptionsbedingungen:

- a) $p_{\text{CO}} = 1$ mbar; $T_S = 500$ K.
- b) $p_{\text{CO}} = 1$ mbar; $T_S = 550$ K.
- c) $p_{\text{CO}} = 100$ mbar; $T_S = 673$ K.

Laserenergie zu einer erhöhten Empfindlichkeit führt. Um trotzdem die durchgeführten Messungen mit denen von [Kung00] vergleichen zu können, wurden zunächst Messungen in Temperatur- bzw. Druckbereichen durchgeführt, die zwischen den Messungen von [Metk00] und [Kung00] liegen. Diese sind in Abb. 5.3.6 dargestellt. Abb. 5.3.6a zeigt eine zeitabhängige SFG-Messung bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar und $T_{\text{S}} = 500$ K, Abb. 5.3.6b die zeitabhängige SFG-Messung bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar und $T_{\text{S}} = 550$ K und Abb. 5.3.6c eine zeitabhängige SFG-Messung bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar und $T_{\text{S}} = 673$ K. Wie man deutlich erkennen kann, nimmt die SFG-Signalintensität aufgrund des einsetzenden CO-Dissoziationsvorgangs bei allen Messungen mit der Zeit ab, wobei zu beobachten ist, dass sich die Dissoziationsgeschwindigkeit mit höherem Druck bzw. höherer Oberflächentemperatur erhöht.

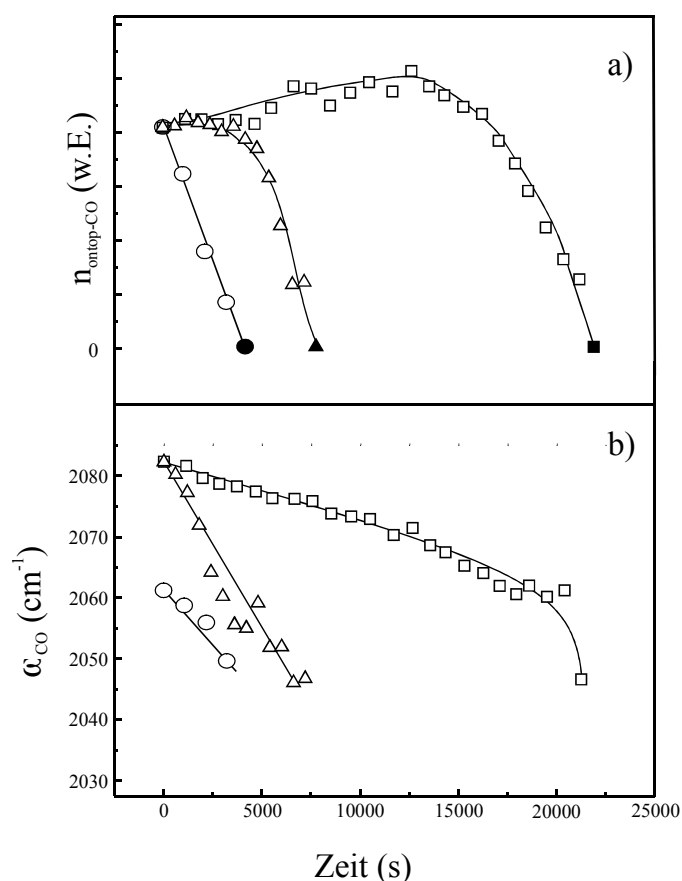


Abb. 5.3.7 α_{CO} und $n_{\text{ontop-CO}}$ in Abhängigkeit der Zeit wie sie aus den Messungen in Abb. 5.3.6 ermittelt werden können; Quadrate: $p_{\text{CO}} = 1$ mbar; $T = 500$ K; Dreiecke: $p_{\text{CO}} = 1$ mbar; $T = 550$ K; Kreise: $p_{\text{CO}} = 100$ mbar; $T = 673$ K. Die gefüllten Symbole entsprechen dem Zeitpunkt, an dem kein SFG-Signal mehr messbar ist.

So können z.B. bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar und $T_{\text{S}} = 500$ K die CO-Moleküle auf der Oberfläche noch nach über 22000 s nachgewiesen werden, während bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar und $T_{\text{S}} = 673$ K bereits nach 4000 s kein CO SFG-Signal mehr detektierbar ist.

Die mit Hilfe der Linienformanalyse ermittelten Werte für $n_{\text{ontop-CO}}$ bzw. ω_{CO} sind in Abb. 5.3.7 dargestellt. Wie man bereits an den in Abb. 5.3.6 gezeigten SFG-Spektren erkennen konnte, nimmt die relative Adsorbatdichte der in der "on-top"-Position adsorbierten CO-Moleküle bei allen drei Messungen mit der Zeit ab, bis jeweils kein CO auf der Oberfläche mehr nachweisbar ist (in Abb. 5.3.7a mit den gefüllten Symbolen gekennzeichnet). Mit dieser Abnahme ist außerdem eine Verschiebung der CO-Schwingungsresonanzfrequenz zu kleineren Werten verbunden (Abb. 5.3.7b). In allen Messungen liegt dabei der letzte noch messbare Frequenzwert bei ca. 2045 cm^{-1} . Ein ähnlich niedriger Wert wurde auch bei den Messungen in der Gruppe von Somorjai beobachtet und dabei als Effekt erklärt, der durch die Coadsorption von C und CO hervorgerufen wird [Kung00].

Wie bereits erwähnt, war es nicht möglich, die in der Gruppe von Somorjai durchgeführten Messungen [Kung00] nachzuvollziehen da unter den verwendeten Untersuchungsbedingungen ($p_{\text{CO}} = 530$ mbar $T_{\text{S}} = 673$ K) kein SFG-Signal von adsorbierten CO-Molekülen auf der Pt(111)-Oberfläche detektiert werden konnte. Jedoch war es möglich, eine Auger-Untersuchung unter den beschriebenen Bedingungen vorzunehmen, die interessante Ergebnisse und eine Erklärung für die widersprüchlichen Ergebnisse in der Beschreibung der CO-Dissoziation zwischen [Kung00, McCr01] und [Metk00] liefert. Diese Messung ist zusammen mit weiteren Augeruntersuchungen unter verschiedenen Bedingungen in Abb. 5.3.8 dargestellt. In Abb. 5.3.8a ist zunächst zum Vergleich das Auger-Spektrum einer reinen verunreinigungsfreien Pt(111)-Oberfläche dargestellt, das nur die charakteristischen Pt-Linien zeigt. In Abb. 5.3.8b ist das Auger-Spektrum nach der Adsorptionsuntersuchung bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar und $T_{\text{S}} = 550$ K (nach 7000 s) aufgenommen, wie sie auch in [Metk00] durchgeführt wurde. Abb. 5.3.8c zeigt die Auger-Messung nach der in Abb. 5.3.6b durchgeführten SFG-Untersuchung bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar und $T_{\text{S}} = 673$ K (nach 5000 s). In Abb. 5.3.8d ist schließlich das Ergebnis der Auger-Analyse dargestellt, welches den Messungen von Somorjai entspricht. Dazu wurde eine temperaturabhängige SFG-Messung bei $p_{\text{CO}} = 530$ mbar durchgeführt. Dabei konnten CO-Moleküle bis zu einer Temperatur von $T_{\text{S}} = 530$ K auf der Pt(111)-Oberfläche nachgewiesen werden. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 673 K konnte kein CO mehr mittels der SFG-Methode detektiert

werden. Dies ist ebenfalls nicht möglich, wenn die Substrattemperatur direkt von $T_S = 300$ K auf $T_S = 673$ K erhöht wird. Die in Abb. 5.3.8d gezeigte Auger-Untersuchung wurde dann durchgeführt nachdem die Oberfläche wieder auf 300 K abgekühlt und die Vakuumkammer auf 10^{-9} mbar evakuiert wurde. Damit entspricht das in Abb. 5.3.8d gezeigte Auger-Spektrum genau dem in [Kung00] veröffentlichten. Wie man erkennen kann, nehmen in Abb. 5.3.8 b-d die Temperatur- bzw. Druckbedingungen, unter denen die CO-Dissoziationsexperimente durchgeführt wurden, jeweils zu, was wie man bereits oben gesehen hat, zur Folge hat, dass die jeweilige Dissoziationsgeschwindigkeit auch zunimmt. Interessant ist ein Vergleich der Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffsignale zwischen den verschiedenen Messungen. So ist eine kontinuierliche Zunahme der charakteristischen Kohlenstofflinie bei 275 eV zu beobachten,

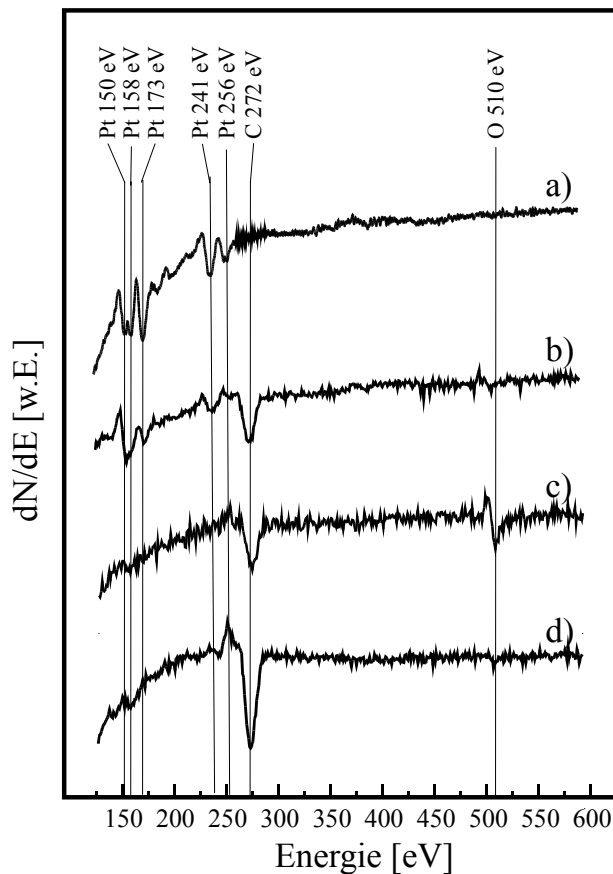


Abb. 5.3.8 Postreaktive Auger-Spektren nach unterschiedlichen CO-Dissoziationsexperimenten

- a) Auger-Vergleichsspektrum einer sauberen gereinigten Pt(111)-Oberfläche.
- b) Nach einer SFG-Messung bei $p_{CO} = 1$ mbar; $T_S = 550$ K; (7000 s).
- c) Nach einer SFG-Messung bei $p_{CO} = 100$ mbar; $T_S = 673$ K; (5000 s).
- d) Nach einer SFG-Messung bei $p_{CO} = 530$ mbar und Temperaturerhöhung bis $T_S = 673$ K.

was zeigt, dass aufgrund der höheren Dissoziationsrate die Konzentration an Kohlenstoff auf der Oberfläche zunimmt. Anders ist dies beim Vergleich der Sauerstofflinie bei 510 eV. Während in Abb. 5.3.8.b das charakteristische Sauerstoffsignal, das dem Pt-Oxid zuzuordnen ist, bereits schwach zu erkennen ist und sich mit den höheren Druck bzw. Temperaturbedingungen in Abb. 5.3.8c noch verstärkt, ist bei der Auger-Messung nach den extremsten Dissoziationsbedingungen bei $p_{\text{CO}} = 530$ mbar und $T_{\text{S}} = 673$ K (Abb. 5.3.8d) nur noch ein verschwindend geringes Sauerstoffsignal zu erkennen. Dies steht nun wiederum vollständig in Übereinstimmung mit den in [Kung00] gezeigten Messungen, in denen aufgrund der Kohlenstofflinie und dem Fehlen des Sauerstoffsignals im Auger-Spektrum die Boudouard-Reaktion: $2\text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ als CO-Dissoziationspfad vorgeschlagen wurde. Aus diesem Grund wurde die beobachtete Rotverschiebung der CO-Schwingungsfrequenz mit CO-Molekülen, die mit Kohlenstoff auf der Oberfläche adsorbiert vorliegen, begründet.

Um nun diese offensichtliche Diskrepanz zwischen den in [Kung00] und [Metk00] gezeigten Messungen erklären zu können, müssen die in Abb. 5.3.8 gezeigten Spektren näher untersucht werden. Dazu ist es notwendig, zunächst die Kohlenstofflinie zu analysieren, die in den in Abb. 5.3.8 gezeigten Spektren kontinuierlich zunimmt und zu klären, um welche Form von Kohlenstoff es sich dabei handelt. So zeigten Messungen, die den Einfluss von Kohlenstoff auf das Adsorptionsverhalten von CO auf einem Pt(111)-Kristall untersuchten, dass der Kohlenstoff die CO-Adsorption effektiv blockiert [Abon86]. Diese Untersuchungen, die mittels der Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS) durchgeführt wurden, zeigten gleichzeitig, dass die Anwesenheit von Kohlenstoff auf der Oberfläche bis zu einer C-Bedeckung von $\theta_{\text{C}} = 0,5$ ML keinen Einfluss auf die CO-Schwingungsfrequenz besitzt. Messungen der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ in diesen Untersuchungen zeigten außerdem, dass im Bedeckungsbereich von $\theta_{\text{C}} = 0,5 - 0,75$ ML nur ein durchschnittlicher Wert von $\Delta\phi \approx -0,5$ eV ermittelt werden konnte. Dies ist eine erheblich kleinere Änderung im Vergleich zu anderen Messungen, bei denen sehr starke Graphitablagerungen auf Pt(111)-Oberflächen untersucht wurden und bei denen ein Wert von $\Delta\phi \approx -1,1$ eV ermittelt wurde [Glan75]. Eine solch starke Abnahme von $\Delta\phi$ deutet darauf hin, dass ein erheblicher Ladungstransfer zum Metall vorliegt [Abon86]. Dies erscheint auf den ersten Blick überraschend, da der Kohlenstoff eine deutlich höhere Elektronegativität besitzt als das Platin. Dies kann jedoch damit erklärt werden, dass der Kohlenstoff sich auf der Oberfläche formiert und eine Graphitstruktur ausbildet. [Abon86]. Da Graphit eine Austrittsarbeit von $\Delta\phi \approx 4,5$ eV besitzt [Lyon67], die damit größer als die einer sauberen Platinoberfläche ist [Nieu76], kann somit der Ladungstransfer zum

Platin erklärt werden. Daher erfahren CO-Moleküle, die neben Kohlenstoffatomen, die Graphitinseln gebildet haben, adsorbiert sind, eine erhebliche Abschwächung der C-O-Bindung aufgrund des höheren "backdonation"-Effekts in das antibindende $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls, was zu der beobachteten Abschwächung der CO-Resonanzfrequenz führt [Blyh64, Holl92]. Mit Hilfe der Bildung von Graphit aus dem an der Oberfläche abgelagerten Kohlenstoff lässt sich nun auch ein Gesamtbild der CO-Adsorption bzw. -Dissoziation formulieren, das sowohl die Messungen von [Kung00] als auch die von [Metk00] in Einklang

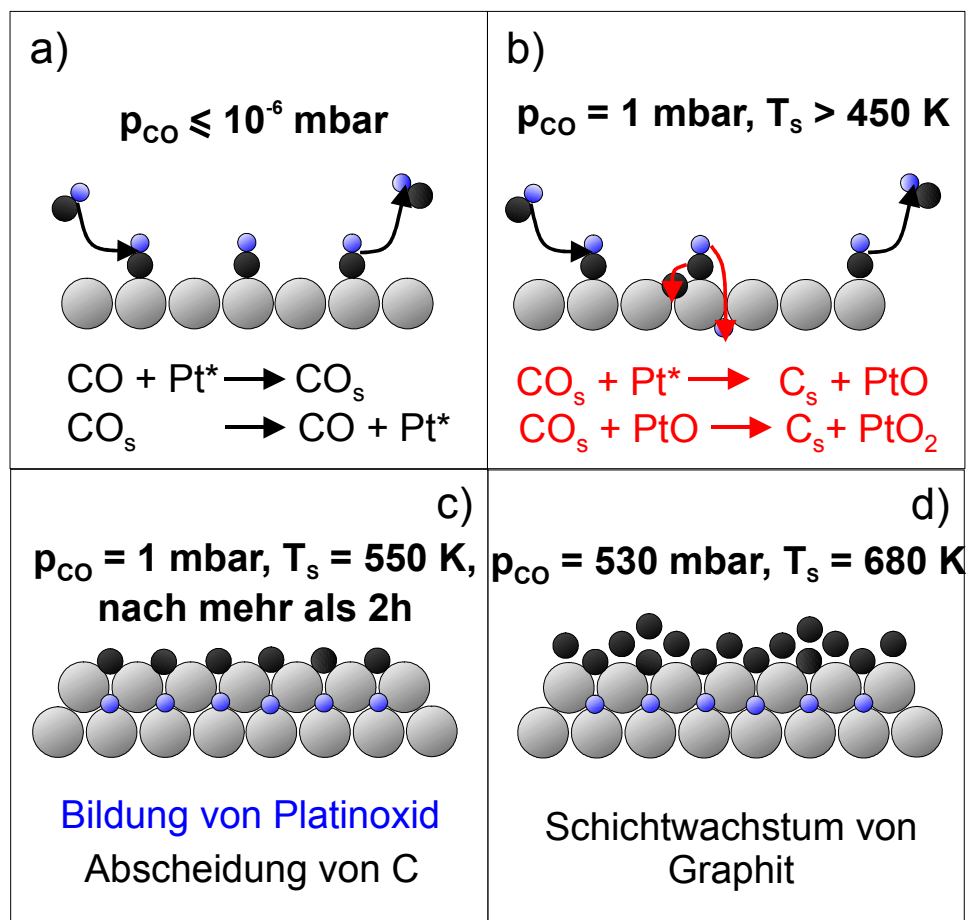


Abb. 5.3.9 Modell zur CO-Dissoziation im hohen Druck und Temperaturbereich.

- molekularer CO-Adsorptionsprozess auf einer Pt(111)-Oberfläche im niederen Druckbereich
- dissoziativer CO-Adsorptionsprozess auf einer Pt(111)-Oberfläche bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar; $T_s > 450$ K. Es bildet sich Oberflächenkohlenstoff sowie Pt-Oxid.
- C/Pt-Oxid Struktur nach 2 Stunden bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar; $T_s = 550$ K.
- Die Graphitschichtstruktur bei $p_{\text{CO}} = 530$ mbar; $T_s = 680$ K verhindert den Nachweis des Oxids mittels AES aufgrund der Abschirmung der Augerelektronen durch die Graphitschicht (siehe Text).

bringt und die unterschiedlichen Stärken der Oxidlinien in den in Abb. 5.3.8 gezeigten Augerspektren erklärt. Dies ist in einem Überblick in Abb. 5.3.9 dargestellt.

In Abb. 5.3.9a ist die CO-Adsorption dargestellt, wie sie im Druckbereich von $p_{\text{CO}} < 10^{-6}$ mbar beschrieben werden kann. In diesem Druckbereich konnte auf der Pt(111)-Oberfläche kein Nachweis für einen möglichen CO-Dissoziationsvorgang gefunden werden. Eine Erhöhung der Substrattemperatur in diesem Druckbereich hat somit nur die Desorption des adsorbierten CO zur Folge. In Abb. 5.3.9b ist der Vorgang der CO-Adsorption bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 1$ mbar und einer Substrattemperatur oberhalb 450 K beschrieben. Dieser Zustand herrscht z.B. zu Beginn der in Abb. 5.3.6a+b beschriebenen zeitabhängigen Messungen bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar und einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 500$ bzw. 550 K.

In diesem Druck- und Temperaturbereich kann zum ersten Mal neben der molekularen auch die dissoziative Adsorption von CO beobachtet werden, die in der Abscheidung von Oberflächenkohlenstoff sowie der Bildung von Pt-Oxid resultiert. Das Pt-Oxid ordnet sich dabei wie in [Metk00] gezeigt, als sogenanntes "subsurface oxid" unter der Oberfläche des Pt(111)-Kristalls an. Wie in den SFG-Messungen in Abb. 5.3.6 gezeigt wurde, führen diese Adsorptionsbedingungen nach einer gewissen Zeit zu einer Erniedrigung der SFG-Signalintensität, bis schließlich (im Fall der Adsorptionsuntersuchung bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar und $T_{\text{S}} = 550$ K nach mehr als 2 Stunden) kein CO mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Dies ist in Abb. 5.3.9c dargestellt. Die Oberfläche ist unter diesen Bedingungen schließlich vollständig mit Kohlenstoff bedeckt, während sich das Platinoxid unter der Oberfläche angeordnet hat. Dies hat zur Folge, dass auf solch einer Oberfläche kein CO mehr adsorbieren und somit kein SFG-Signal mehr nachgewiesen werden kann. Eine Augeruntersuchung einer solchen Oberfläche liefert sowohl ein Kohlenstoff- als auch ein Sauerstoffsignal, da der Elektronenstrahl, der zur Erzeugung der Augerelektronen verwendet wird, eine wenn auch geringe Eindringtiefe besitzt [Davi95]. Dadurch lassen sich die in Abb. 5.3.8b+c gezeigten Auger-Spektren nach dem SFG-Untersuchungen erklären. Unter diesen Bedingungen, die auch in [Metk00] verwendet wurden, lassen sich somit sowohl Sauerstoff- als auch Kohlenstofflinien mittels der Auger-Methode nachweisen. In Abb. 5.3.9d ist schließlich die Pt-Oberfläche dargestellt, wie sie sich bei den in der Gruppe von Somorjai verwendeten Bedingungen einstellt [Kung00, McCr01]. Unter diesen extremen Bedingungen ($p_{\text{CO}} = 530$ mbar und $T_{\text{S}} = 673$ K) läuft die CO-Dissoziation so schnell ab, dass die Pt-Oberfläche quasi sofort mit Kohlenstoff belegt ist. Dieser Kohlenstoff kann dann Graphitinseln und schließlich zwei- bzw. dreidimensionale Graphitschichtstrukturen bilden

[Davi86]. Auf dieser Oberfläche kann ebenfalls kein CO mehr adsorbieren, so dass kein SFG-Signal mehr nachgewiesen werden kann. Eine wie in Abb. 5.3.9d gezeigte Oberfläche liefert in Auger-Untersuchungen praktisch kein Sauerstoffsignal mehr, da der Elektronenstrahl zur Erzeugung der Augerelektronen die Oberfläche zwar durchdringen kann, die Augerelektronen jedoch aufgrund ihrer niederen Energie eine zu kleine mittlere Weglänge besitzen, um die Graphitschichtstruktur zu durchdringen [Davi95]. Die Auger-Messung liefert daher nur das von der Oberfläche kommende Kohlenstoffsignal wie es auch in [Kung00] gezeigt wird.

Anhand des in Abb. 5.3.9 gezeigten Modells zur Beschreibung der CO-Adsorption bzw. Dissoziation ist es somit erstmals möglich, den zum Teil widersprüchlich beschriebenen Vorgang der CO-Dissoziation wiederzugeben. Dabei zeigt sich, dass sowohl die Messungen [Metk00] als auch in [Kung00] und ihre widersprüchlichen Deutungen mit Hilfe dieses Modells in Einklang gebracht werden können. Demnach läuft die CO-Dissoziation nicht über die Boudouard-Reaktion ab, sondern führt zu der Bildung von Oberflächenkohlenstoff bzw. Graphit und Platinoxid. Entscheidend ist dabei der Übergang von einer mit Kohlenstoff bedeckten zu einer mit einer Graphit bedeckten Pt(111)-Oberfläche. Um diesen Übergang noch eindeutiger festzulegen, wurden temperaturabhängige Messungen bei verschiedenen CO-Drücken durchgeführt, die jedoch im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Messungen nicht zeitabhängig durchgeführt wurden. Dies wird in Abb. 5.3.10 gezeigt. Dort sind temperaturabhängige SFG-Messungen bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-2}$ mbar (a), $p_{\text{CO}} = 10$ mbar (b) und bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar dargestellt. Die in Abb. 5.3.10a dargestellte Messung spiegelt deutlich das Verhalten der CO-Adsorption im nichtdissoziativen niederen Druckbereich wieder, bei dem eine kontinuierliche Abnahme des CO "on-top"-Signals beobachtbar ist, bis schließlich bei $T_{\text{S}} = 620$ K kein SFG-Signal mehr nachweisbar ist. Dies verhält sich ähnlich bei der in Abb. 5.3.10b gezeigten Messung bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 1$ mbar, jedoch ist im Bereich von $T_{\text{S}} = 500 - 540$ K eine leichte Zunahme des SFG-Signals zu beobachten. Aufgrund des höheren Druckes und der daraus resultierenden höheren Bedeckung lässt sich das CO-Signal auch noch im Vergleich zu Abb. 5.3.10a höheren Temperaturbereich detektieren. Noch deutlicher wird die Abnahme bzw. Zunahme des SFG-Signals bei der in Abb. 5.3.10c gezeigten temperaturabhängigen Messung bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar. Hier ist deutlich zunächst die Abnahme der Signalintensität im Temperaturbereich von $T_{\text{S}} = 475 - 575$ K beobachtbar. Eine weitere Erhöhung der Oberflächentemperatur führt schließlich wieder zu einer erhöhten SFG-Signalintensität. Dies ist ein recht überraschendes

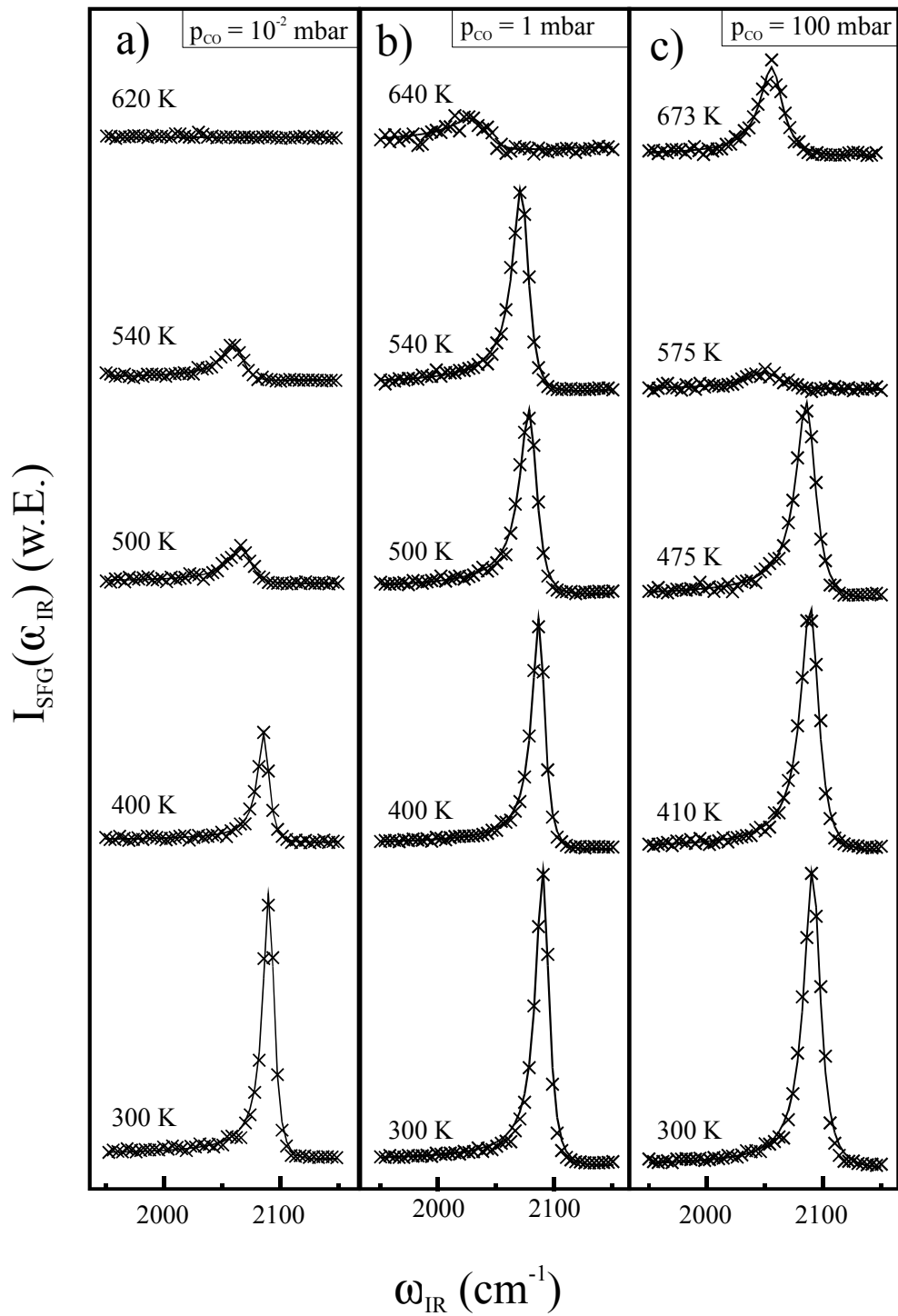


Abb. 5.3.10 Temperaturabhängige SFG-Spektren von CO auf Pt(111) unter verschiedenen Druckbedingungen:

- a) $p_{CO} = 10^{-2}$ mbar;
- b) $p_{CO} = 1$ mbar;
- c) $p_{CO} = 100$ mbar;

Verhalten. Eigentlich sollte man davon ausgehen, dass eine höhere Substrattemperatur zu einer niedrigeren CO-Bedeckung führt, was eine kleinere Signalintensität zur Folge hat. Der Intensitätsverlauf der SFG-Spektren läßt sich jedoch mit dem in Abb. 5.3.9 vorgeschlagenen Modell zur CO-Adsorption vollständig beschreiben. Die plötzliche Abnahme der SFG-Signalintensität kennzeichnet den Übergang von einer mit Kohlenstoff bedeckten Pt(111)-Oberfläche zu einer Oberfläche, aus der sich aus dem Kohlenstoff die kompakteren Graphitinseln gebildet haben. So beginnt mit dem Einsetzen der CO-Dissoziation unter den in Abb. 5.3.10b+c gezeigten Bedingungen, zunächst die Oberflächenbedeckung mit Kohlenstoff anzuwachsen. Dies reduziert die freien Plätze zur möglichen CO-Adsorption. Die Erniedrigung der CO-Bedeckung hat eine Verkleinerung der SFG-Signalintensität der CO-Moleküle auf der Oberfläche zur Folge. Wenn sich ausreichend Kohlenstoff auf der Oberfläche angelagert hat, beginnt bei höheren Temperaturen der Übergang von einer Kohlenstoffstruktur zu einer Graphitstruktur. Da die Graphitstruktur eine im Vergleich zum Kohlenstoff erheblich kompaktere Struktur besitzt, lässt sich dieser Vorgang anschaulich als ein "Zusammenziehen" des Kohlenstoffs in die Graphitstruktur beschreiben. Daraus folgt, dass nun wieder erheblich mehr Plätze zur Adsorption von CO-Molekülen vorhanden sind und sich somit die absolute Oberflächenbedeckung mit CO-Molekülen erhöht. Dies ist verbunden mit der in Abb. 5.3.10b und noch sehr deutlicher in Abb. 5.3.10c gezeigten SFG-Signalerhöhung im hohen Temperaturbereich.

Mit den in diesen Kapitel vorgestellten Untersuchungen war es somit erstmals möglich, ein Modell für die Adsorption von CO auf einer Pt(111)-Oberfläche zu erstellen, das auch den in der Literatur [Kung00, McCr01, Metk00] kontrovers diskutierten Vorgang der CO-Dissoziation beschreibt. Mit Hilfe des Modells ist es möglich, den gesamten Druck- ($p_{\text{CO}} = 10^{-8} - 1000$ mbar) als auch Temperaturbereich ($T_{\text{S}} = 300 - 800$ K) der CO-Adsorption zu beschreiben und die in der Literatur bekannten Messungen [Kung00, McCr01, Metk00], die teilweise gegenläufige Interpretationen aufwiesen, übereinstimmend zu erklären.

Der Vorgang der CO-Dissoziation ist dabei ein Vorgang, der nur im hohen Druckbereich auftritt und deshalb in UHV-Messungen nicht beobachtet werden kann. Ob er auch auf komplexeren Oberflächen zu beobachten ist, wird im folgenden Unterkapitel mittels der Untersuchung der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Pt-Folie untersucht.

5.4 Untersuchung der Adsorption von CO auf einer polykristallinen Pt-Oberfläche

In diesem Kapitel wird die CO-Adsorption auf einer polykristallinen Pt-Folie untersucht. Diese Untersuchungen wurden bereits ausführlich auch mittels der SFG-Methode durchgeführt [Härl99, Metk00]. Dabei konnten sowohl die Kalibrierung der SFG-Spektren gegen die Oberflächenbedeckung als auch die Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit und Druckabhängigkeit vollständig, erfolgreich und übereinstimmend durchgeführt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen konnten dieselben Ergebnisse reproduzieren. Da sie jedoch keinerlei neue Erkenntnisse lieferten, wird auf eine Darstellung verzichtet und der interessierte Leser sei auf [Härl99, Metk00] verwiesen. Untersuchungen bzgl. der CO-Dissoziation auf der polykristallinen Pt-Oberfläche wurden jedoch bisher noch nicht durchgeführt. Aus diesem Grund werden in diesem Kapitel nur die Studien gezeigt, mit deren Hilfe eine mögliche CO-Dissoziation auf der Pt-Folie nachgewiesen werden soll.

Wie Untersuchungen in [Metk00] zeigten, unterscheidet sich die Platinfolie, wenn sie vor den Messungen mit der in Kapitel 4 beschriebenen Prozedur gereinigt wurde, nicht stark von der ausgeheilten Pt(111)-Oberfläche. Die Desorptionsenergien reichen von $E_{des} = 145$ kJ/mol bei großer Bedeckung bis zu $E_{des} = 159$ kJ/mol bei kleiner Bedeckung. Für den präexponentiellen Faktor der Desorption kann dabei ein Wert von $\nu = 10^{15} \text{ s}^{-1}$ angenommen werden [Metk00]. Die CO-Desorption wird dabei als Reaktion erster Ordnung betrachtet ($m = 1$). Diese Parameter sind typisch für Defektstrukturen wie z.B. Stufendefekte [Kose99]. Das Verhältnis zwischen (111)-Terrassen und Defektstrukturen beträgt 80/20. So konnte zum Beispiel mit Hilfe von thermischen Desorptionsspektren gezeigt werden, dass die Folienoberflächen zu 80% aus idealen (111)-Terrassen sowie aus 20% Defektstrukturen bestehen [Metk00].

Um eine mögliche CO-Dissoziation auf der Pt-Folie nachzuweisen, wurden SFG-Messungen bei den analogen Bedingungen durchgeführt, bei denen auch auf der Pt(111)-Oberfläche die CO-Dissoziation beobachtet werden konnte. Diese zeitabhängigen SFG-Untersuchungen sind in Abb. 5.4.1 dargestellt. Dort ist in Abb. 5.4.1a eine Messung bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar und einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 500$ K gezeigt. In Abb. 5.4.1b sind SFG-Spektren dargestellt, die bei den gleichen Druckbedingungen, jedoch bei einer leicht höheren Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 550$ K aufgenommen wurden. Sowohl bei den in a) als auch in b) gezeigten Bedingungen

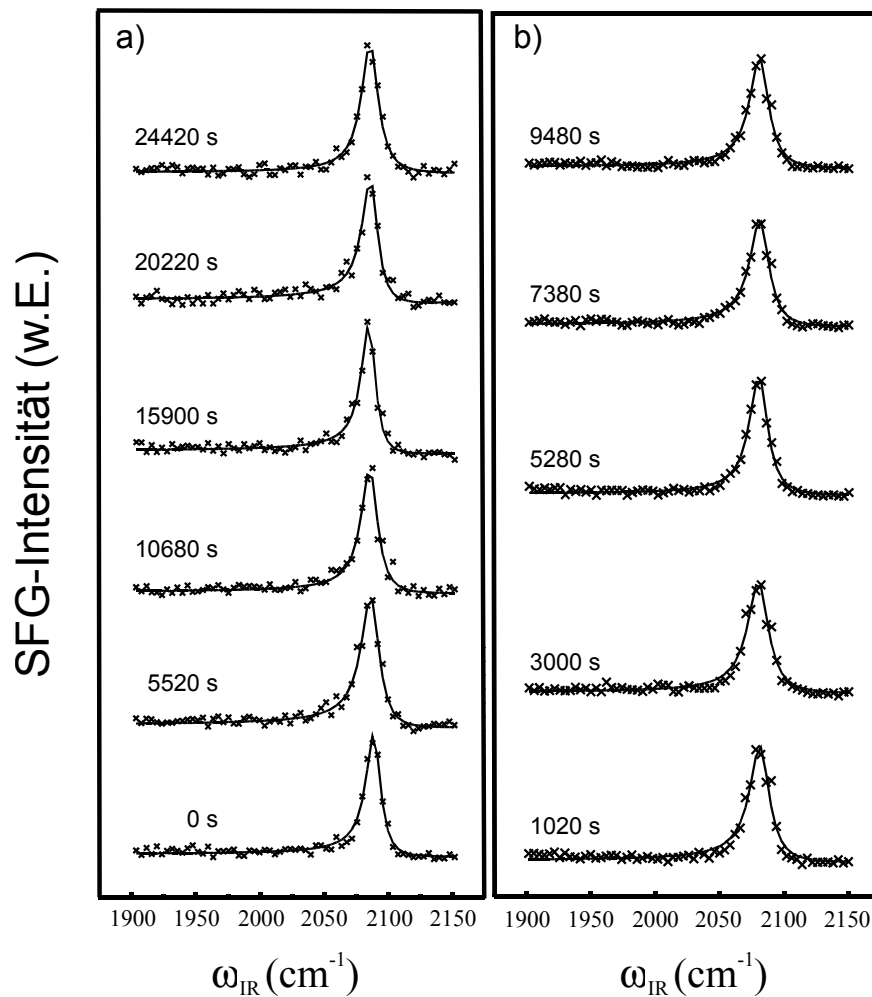


Abb. 5.4.1 Untersuchung der Adsorption von CO auf polykristalliner Pt-Folie:

- a) Zeitabhängige SFG-Spektren bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$, $T = 500 \text{ K}$;
- b) Zeitabhängige SFG-Spektren bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$, $T = 550 \text{ K}$;

konnte bei den Dissoziationsuntersuchungen auf der Pt(111)-Oberfläche eine Abnahme der SFG-Signalintensität aufgrund des Einsetzens der CO-Dissoziation beobachtet werden, was schließlich zu einem vollständigen Verschwinden des CO SFG-Signals nach 25000 s ($T_{\text{S}} = 500 \text{ K}$) bzw. 7000 s ($T_{\text{S}} = 550 \text{ K}$) führte (vergleiche Abb. 5.3.6a+b). Wie auch bei den Messungen auf dem Einkristall werden auch die Folienspektren von einer einzelnen Schwingungsmode dominiert, die anhand ihrer Frequenz eindeutig CO-Molekülen zugeordnet werden kann, die in der "on-top"-Position auf der Oberfläche adsorbiert sind. Wie man in Abb. 5.4.1 erkennen kann, verhält sich die CO-Adsorption auf Pt-Folie im Vergleich zur Einkristalloberfläche vollkommen anders. So kann bei beiden Messungen, die im Vergleich

zu den Messungen auf der Pt(111)-Oberfläche über denselben Zeitraum durchgeführt wurden, keine zeitliche Abnahme der SFG-Signalintensität beobachtet werden. Dies zeigt, dass im Gegensatz zu der Pt(111)-Oberfläche die dissoziative CO-Adsorption unter diesen Druck- bzw. Temperaturbedingungen nicht auftritt. Unterstrichen wird dies auch von der durchgeführten Linienformanalyse der in Abb. 5.4.1 gezeigten Spektren. Deren Ergebnis ist

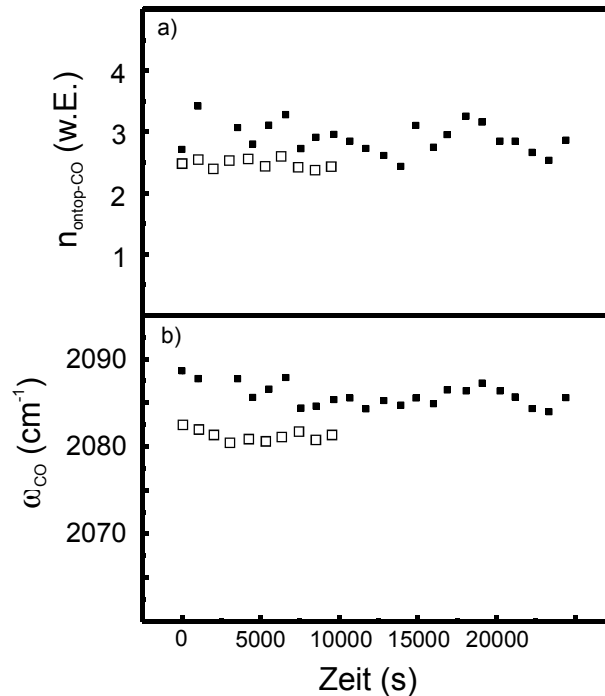


Abb. 5.4.2 Untersuchung der Adsorption von CO auf polykristalliner Pt-Folie.

Aus den Spektren in 5.4.1) ermittelte Zeitabhängigkeit der relativen Adsorbatdichte a) und der Schwingungsfrequenz b); offene Symbole: Messung bei $p_{CO} = 1$ mbar, $T = 550$ K; geschlossene Symbole: Messung bei $p_{CO} = 1$ mbar, $T = 500$ K;

in Abb. 5.4.2 dargestellt. Wie man in Abb. 5.4.2a erkennen kann, bleibt sowohl bei der Messung bei $T_S = 500$ K (gefüllte Quadrate) als auch bei $T_S = 550$ K (leere Quadrate) die relative Adsorbatdichte $n_{\text{top-CO}}$ über die gesamte Messdauer im Rahmen der Fehlergrenzen konstant. Die im Vergleich zu den Messungen auf der Pt(111)-Oberflächen stärkeren Schwankungen der Messwerte sind eine Folge der erheblich kleineren SFG-Signalstärke von SFG-Spektren auf polykristallinen Folien gegen Einkristalloberflächen. Die kleinere Signalstärke ist eine Folge der größeren Streuung des SFG-Signals auf der Folie aufgrund der unregelmäßigeren Oberfläche im Vergleich zum Einkristall. Dies führt zu erheblichen Streuverlusten bei der Fokussierung des SFG-Signals. Wie man anhand der in Abb. 5.4.1

gezeigten Spektren erkennen kann, bleibt auch die Signalintensität im Resonanzmaximum über die gesamte Messdauer konstant. Diese Größe kann wie in [Härl99] dargestellt wurde, als Kalibrierungsgröße gegen die Oberflächenbedeckung verwendet werden und zeigt dabei ein lineares Verhalten zur Oberflächenbedeckung. Daraus folgt, dass in den beiden in Abb. 5.4.1 gezeigten Messungen auch die Oberflächenbedeckung konstant bleibt und somit eine CO-Dissoziation, die ja die Adsorptionsplätze reduzieren würde, ausgeschlossen werden kann. Bestätigt wird dies auch aus dem Schwingungsfrequenzverlauf der in Abb. 5.4.1 gezeigten Messungen. Dieser ist in Abb. 5.4.2b dargestellt. Wie man erkennen kann, bleibt die charakteristische Schwingungsfrequenz der "on-top"-Moleküle über den gesamten Zeitraum konstant. Da die Schwingungsfrequenz über die in Kap. 5 gezeigten CO-CO-Kopplungseffekte ebenfalls von der Oberflächenbedeckung abhängt, verdeutlicht dies ebenfalls, dass unter den verwendeten Messbedingungen die dissoziative CO-Adsorption nicht möglich ist. Da auf polykristallinen Oberflächen eine CO-Nachweis mittels der SFG-Methode aufgrund viel höherer Streuverluste gegenüber den Einkristalloberflächen nur erschwert möglich ist (dies zeigt sich auch in den in Abb.5.4.1 gezeigten SFG-Spektren, die eine im Vergleich zum Pt(111)-Oberfläche 5 - 10 mal kleinere Signalintensität besitzen), konnten analoge SFG-Messungen wie sie beim Einkristall bei höheren Druckbedingungen ($p_{\text{CO}} = 100 \text{ mbar}$ bzw. $p_{\text{CO}} = 530 \text{ mbar}$) bzw. höheren Substrattemperaturen ($T_{\text{S}} = 673 \text{ K}$) durchgeführt wurden nicht ausgeführt werden. Die unter diesen Bedingungen auf der Pt-Folie aufgenommenen SFG-Spektren zeigten aufgrund der kleineren Oberflächenbedeckung, im Vergleich zu den in Abb. 5.4.1 dargestellten Messungen, ein Signal- zu Rauschverhältnis das eine aussagekräftige Analyse nicht mehr ermöglichte. Aus diesem Grund wurde auf eine Darstellung dieser Spektren verzichtet.

Die hier vorgestellten Messdaten zeigen eindeutig, dass die CO-Dissoziation unter Bedingungen, die auf der Pt(111)-Oberfläche zur Dissoziation führen, auf der Pt-Folie nicht beobachtet werden konnte. Dies ist deshalb sehr überraschend, da im allgemeinen davon ausgegangen wird, dass eine erhöhte Defektkonzentration, wie sie auf der Folie gegenüber dem Einkristall eindeutig vorliegt, normalerweise als günstig für dissoziative Reaktionsprozesse angesehen wird. Aus diesem Grund wurde auch in den Untersuchungen in der Gruppe von Somorjai und Mitarbeitern [Kung00, McCr01] die CO-Dissoziation mit einer Oberflächenumstrukturierung erklärt, bei der eine "Oberflächenaufrauung" auftritt, die Stufen und Kanten auf der Oberfläche produziert. Dies hat eine höhere Defektkonzentration zur Folge, was die CO-Dissoziation begünstigen sollte. Die Untersuchungen zur CO-

Adsorption, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, zeigen nun genau das Gegenteil. Im Gegensatz zu den Messungen auf dem Pt(111)-Einkristall, bei den unter den verwendeten Bedingungen die CO-Dissoziation beobachtet werden konnte, scheint die komplexere Folienoberfläche die CO-Dissoziation sogar zu verhindern. Somit kann eine Relation zwischen einer hohen Stufen- bzw. Kantenkonzentration mit der CO-Dissoziation ausgeschlossen werden. Daraus folgt, dass es sich bei der CO-Dissoziation um einen Effekt handelt, der auf die regelmäßige Struktur von Einkristallobereflächen angewiesen ist. Daraus folgt vermutlich auch, dass die erst kürzlich beobachtete CO-Dissoziation auf einer Pt(557) [McCr01] auf die auf dieser Oberfläche vorhandene (111)-Terrassenstruktur zurückzuführen ist und nicht an den Kanten bzw. Ecken der Oberfläche abläuft. Dies ermöglicht es, unter Umständen vollkommen neue Reaktionswege zu finden, die auf regelmäßig strukturierten Oberflächen zugänglich sind. Auf den Dreibege-Abgaskatalysator, der eine noch viel komplexere Struktur besitzt bezogen, bedeutet dies, dass für den Pt-Anteil des Katalysators eine mögliche CO-Dissoziation nicht zu erwarten wäre. Dazu sind allerdings noch weitere ausführlichere Untersuchungen notwendig.

Zusammenfassung der Messungen zur CO-Adsorption auf Pt-Oberflächen:

Mit Hilfe der in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen konnte zum erstenmal die Adsorption von CO auf einer Pt(111)-Oberfläche vollständig beschrieben werden. Ausgehend von einer Kalibrierung der CO SFG-Spektren gegen die absolute Oberflächenbedeckung mittels kombinierter TPD-, LEED- und SFG-Messungen konnte die CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar nachgewiesen werden. Diese Messungen, bei denen die in der Einleitung beschriebene Drucklücke geschlossen werden konnte, zeigten in Übereinstimmung mit den Untersuchungen in der Gruppe von Freund und Mitarbeitern [Rupp01a], dass der Prozeß der CO-Adsorption bei Raumtemperatur über den gesamten Druckbereich reversibel ist. Insbesondere konnte, wie auch in [Rupp00a], das Auftreten einer neuen niederen Schwingungsresonanz -wie in früheren Arbeiten berichtet [Su96]-, nicht nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen, in denen die Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption unter verschiedenen Druckbedingungen untersucht wurde, zeigten das Auftreten eines irreversiblen dissoziativen CO-Adsorptionsprozesses. Mit Hilfe eines Modells, das die CO-Adsorption über den gesamten

Druck- und Temperaturbereich beschreibt, konnte dabei der CO-Dissoziationsvorgang erstmals vollständig dargestellt werden. Mit diesem Modell war es insbesondere möglich, die verschiedenen Studien zur CO-Dissoziation auf Pt(111) [Kung00, Metk00, McCr01] und ihre widersprüchlichen Auslegungen untereinander zu vereinbaren. Demnach läuft die CO-Dissoziation nicht wie in [Kung00, McCr01] beschrieben über die Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ ab, sondern hat neben der Ablagerung von Kohlenstoff auf der Oberfläche auch die Bildung von Platinoxid zur Folge. Der Kohlenstoff liegt dabei je nach den verwendeten Untersuchungsbedingungen in Form von Kohlenstoff bzw. einer Graphitstruktur vor. Diese Graphitstruktur verhindert auch den Nachweis von Platinoxid unter den in [Kung00, McCr01] beschriebenen Dissoziationsbedingungen und erklärt somit die dort gezeigten Messergebnisse.

Ein Vergleich mit Messungen zur CO-Adsorption auf einer polykristallinen Pt-Folie zeigte, dass auf dieser Oberfläche die CO-Dissoziation, unter zur Pt(111)-Oberfläche analogen Bedingungen, nicht zu beobachten ist. Dies verdeutlicht, dass der Dissoziationsprozess nicht wie in [Kung00, McCr01] beschrieben an Defektstellen bzw. Kanten und Ecken auf der Oberfläche abläuft. Daher könnte es möglich sein, auf Einkristallobereflächen neue Reaktionswege zu finden, die bisher unter Verwendung von komplexeren Katalysatoroberflächen nicht zugänglich sind.

6 Untersuchung der Adsorption von CO auf Rh(111)

Nachdem in Kap.5 anhand der Untersuchung der Adsorption von CO auf Pt ein Überblick über die Möglichkeiten und auftretenden Probleme bei der Untersuchung von Adsorbaten mittels der SFG-Methode gegeben wurde, widmet sich dieses Kapitel der ausführlichen Untersuchung der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer Rh(111)-Oberfläche. Rhodium ist ein in der Praxis häufig eingesetzter Katalysator und wird z.B. bei der Fisher-Tropsch-Synthese zur Herstellung von Methanol aus Kohlenmonoxid [Som94, Thom96] eingesetzt. Da Rhodium außerdem neben Pt ein Hauptbestandteil im Dreibegeabgaskatalysator ist, eignet sich eine Untersuchung dieses Materials hervorragend, um anhand der in Kapitel 5 bereits gewonnenen Erkenntnisse tiefere Einblicke auf den Einfluss der verschiedenen Materialkomponenten auf Oberflächenreaktionen wie z.B. die Oxidation von Kohlenmonoxid und Sauerstoff zu Kohlendioxid zu erhalten. Die Verwendung von Rh im Dreibegekatalysator basiert vor allem auf seiner hohen Effizienz in der Reduktion von NO zu N₂ und bei der CO-Oxidation zu CO₂ [Tayl93, Heck95]. Aus diesem Grund existiert seit der erstmaligen Untersuchung von Grant et al. [Gran70] eine Vielzahl von Untersuchungen bezüglich der Adsorption von CO auf der Rh(111)-Oberfläche [Gran70, Cast78, VanH83, DeLo84, Schm95].

Bei diesen ersten Experimenten im Ultrahochvakuum wurde die CO-Adsorption auf Rh(111) von Grant und Haas mittels der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) untersucht. Dabei wurde eine (2x2) Struktur ermittelt. Thiel und Mitarbeiter fanden 1979 zwei weitere Strukturen, eine mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ und eine mit (2x2) Periodizität, mit Bedeckungen von 0,33 bzw. 0,75 ML [Thie79]. Außerdem enthielt ihre Arbeit einen Hinweis auf eine (2x2) Struktur mit einer Bedeckung von 0,25 ML. Bei der Arbeit von Payne und Mitarbeitern, die auf kinetischen Desorptionsdaten beruht, wurde die Existenz mehrerer geordneter Phasen vorausgesagt [Payn92]. Bei Bedeckungen von 0,33 und 0,66 ML sollte demnach eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, bei 0,25 und 0,75 ML eine (2x2)-Struktur sowie bei 0,5 ML eine (2x1) Struktur vorliegen. Nur wenige dieser Strukturen konnten mittels LEED beobachtet werden. Dieser Überblick zeigt bereits, dass für das System CO auf Rh(111) eine Vielzahl zum Teil widersprüchlicher Untersuchungsergebnisse bezüglich möglicher Adsorbat-

strukturen vorliegt. Im allgemeinen allerdings zeigt sich, dass sowohl die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei einer Bedeckung von 0,33 ML und die $(2 \times 2)3CO$ -Struktur bei einer Bedeckung von 0,75 ML in den meisten Veröffentlichungen verifiziert werden konnte. Beide Strukturen wurden z.B. ausführlich mittels der Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS) von Gierer et al. untersucht [Gier97]. Alle diese Messungen konnten jedoch aufgrund der Limitierung der klassischen Oberflächen-Untersuchungsmethoden auf Ultrahochvakuumbedingungen nur im niederen Druckbereich und bei niederen Temperaturen durchgeführt werden. Unter Hochdruckbedingungen im atmosphärischen Druckbereich wurden bisher nur zwei Studien bezüglich der Adsorption von CO auf Rh(111) durchgeführt. In diesen Untersuchungen, beide in der Gruppe von Somorjai et al., wurde die CO-Adsorption mittels Summenfrequenz-Erzeugung [Somo99a, Somo99b] sowie der Rastertunnelmikroskopie (kurz: STM) [Cern00] untersucht. Dabei wurde die Adsorption von CO auf Rh(111) bei Zimmertemperatur bis zu einem Druck von $p_{CO} = 1000$ mbar analysiert.

Die STM-Messungen bestätigten die zwei bereits erwähnten Strukturen mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ und $(2 \times 2)3CO$ Periodizität. Allerdings konnte auch eine völlig neue Struktur mit $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ Periodizität ermittelt werden. Diese Struktur wurde ab einem Druck von 10^{-6} mbar beobachtet. Bei diesem Druck waren alle CO-Moleküle in der Einheitszelle in der Muldenlage (engl.: "hollow"-Position) adsorbiert, während bei höher werdenden Drücken zusätzlich ein CO-Molekül in der "on-top" Position beobachtet werden konnte. Die Beschreibung einer Struktur, bei der alle CO-Moleküle in der Muldenlage gebunden sind, steht im Widerspruch zu druckabhängigen SFG-Messungen derselben Gruppe, in denen die Existenz von "on-top"-Molekülen im gesamten Druckbereich von 10^{-8} - 1000 mbar nachgewiesen wurde [Somo99a, Somo99b]. Unstimmigkeiten treten auch bei der Frage auf, ob die druckabhängigen Messungen reversibel sind. So wird in [Somo99a] bei 900 mbar ein SFG-Signal bei 2040 cm^{-1} detektiert, das CO-Molekülen zugeordnet wird, die in der "on-top"-Position auf Defektstellen adsorbiert sind. Die Bildung der Defektstellen wird durch druckinduzierte Verschiebungen auf der katalytischen Oberfläche erklärt, die zu einer Oberflächenaufrauung führen. Dieser Prozess wird als reversibel betrachtet, da das Signal, wenn der Druck reduziert wird, wieder verschwindet. In [Somo99b] kommt dieselbe Gruppe zu dem Ergebnis, dass die Adsorption von CO auf Rh(111) im hohen Druckbereich irreversibel verläuft. Dort wird eine erhebliche Reduzierung der SFG-Signalintensität beobachtet, wenn der CO-Druck nach einer Erhöhung auf 900 mbar wieder auf 1 mbar reduziert wird. Als Erklärung wird eine irreversible Veränderung der Oberfläche im hohen

Druckbereich vorgeschlagen, die durch die Adsorption von CO stabilisiert wird. Eine Erläuterung, wie es zu diesen deutlich unterschiedlichen Ergebnissen beider Messungen kommt, wird allerdings nicht gegeben.

Dieser kurze Überblick zeigt bereits, dass es erhebliche Lücken in der Untersuchung der Adsorption von CO auf Rh(111) gibt und die vorhandenen Ergebnisse zum Teil widersprüchlich sind. Im folgenden Kapitel wird deshalb ausgehend von einer ausführlichen Kalibrierung des CO SFG-Signals gegen die absolute Oberflächenbedeckung mit Hilfe kombinierter thermischer Desorptions- (TDS) und Summenfrequenz-Messungen sowie detaillierter Modellrechnungen (Kap. 6.1) die Adsorption von CO auf Rh(111) untersucht. Dazu wurden sowohl druckabhängige (Kap. 6.2) als auch temperaturabhängige (Kap. 6.4) Messungen durchgeführt. Die Irreversibilität des Adsorptionsprozesses, die wie die Untersuchungen zeigen werden, auf einen auftretenden, erstmals beobachteten CO-Dissoziationsmechanismus zurückzuführen ist, wird in Kap. 6.4 näher betrachtet.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden alle auf einer Rh(111)-Oberfläche durchgeführt, die vor den Messungen gemäß der in Kap. 4 dargestellten Prozedur gereinigt wurden. LEED- als auch Auger-Untersuchungen zeigten, dass die Oberflächen jeweils vollständig ausgeheilt waren und keine Anzeichen von Verunreinigungen zeigten.

6.1 Kalibrierung der CO SFG-Spektren

Wie wichtig eine detaillierte Kalibrierung der SFG Methode gegen die Oberflächenbedeckung ist, wurde bereits in Kapitel 5.1 anhand der Adsorption von CO auf Pt(111) dargestellt. Nur mit Hilfe dieser Kalibrierung ist es möglich, Parameter wie z.B. die absolute Oberflächenbedeckung, die zur detaillierten Modellierung von Oberflächenprozessen notwendig ist, zu ermitteln. Das Vorgehen ist dabei analog zu den Untersuchungen auf der Pt(111)-Oberfläche. Mittels kombinierter thermischer Desorptions- und Summenfrequenz-Messungen im niedrigen Druckbereich kann eine relative Normierung des SFG-Signals gegen die Bedeckung durchgeführt werden. Der dabei ermittelte Bedeckungsverlauf in Abhängigkeit des Druckes bzw. der Temperatur wird dann verwendet, um eine detaillierte Modellierung der Adsorptionsprozesse durchzuführen, die sich zum Teil auf den aus den Messungen ermittelten Bedeckungsabhängigkeiten und zum Teil aus kinetischen Daten anderer aus der Literatur bekannter Untersuchungen zusammensetzen. Im Gegensatz zur Kalibrierung, die für CO auf Pt(111) durchgeführt wurde, kann experimentell jedoch keine absolute Bedeckung ermittelt werden, da im Gegensatz zur Pt-Oberfläche auf der Rh(111)-Oberfläche im für den Versuchsaufbau zugänglichen Temperatur- und Druckbereich keine LEED-Bilder aufgenommen werden können. Dies ist eine Folge der hohen Oberflächenmobilität der CO-Moleküle auf der Rh(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur [Cast78]. Wie bereits bei der Untersuchung auf der Pt(111)-Oberfläche wird zuerst das Ergebnis der Kalibrierung vorgestellt, das bereits Ergebnisse der druck- bzw. temperaturabhängigen Messungen (Kap. 6.2 und Kap.6.4) beinhaltet, da dies eine verständlichere Deutung der späteren Messergebnisse erlaubt.

Zur Kalibrierung des SFG-Signals gegen die absolute Oberflächenbedeckung wurden druck- bzw. temperaturabhängige SFG-Untersuchungen im Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1 mbar und im Temperaturbereich von $T_{\text{S}} = 300$ - 800 K durchgeführt. Im niedrigen Druckbereich war es dabei möglich, mit Hilfe thermischer Desorptionsmessungen ein Verhältnis zwischen dem SFG-Signal und der relativen Oberflächenbedeckung zu ermitteln. Beispielhaft ist dafür eine temperaturabhängige Messung bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar in Abb. 6.1.1 dargestellt. Die typischen CO SFG-Spektren, die bei verschiedenen Oberflächentemperaturen aufgenommen wurden, sind auf der rechten Seite dargestellt. Die experimentelle Daten sind abermals mit Kreuzen gekennzeichnet und die durchgezogene Linie entspricht einer numerischen Simulation basierend auf der theoretischen Beschreibung der SFG-Linienformen (siehe Gleichung 3.3.25).

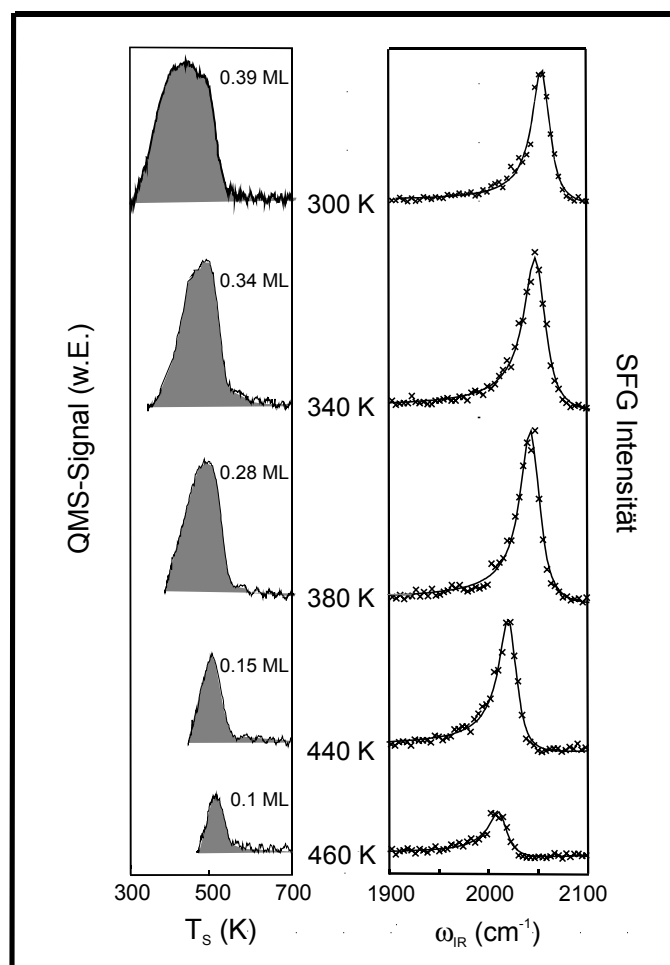


Abb. 6.1.1 Kalibrierung der CO-SFG-Spektren (rechts) gegen CO-TDS-Spektren eines Rh(111)-Kristalls (links). Die Spektren wurden jeweils bei $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar und unterschiedlichen Oberflächentemperaturen aufgenommen. Die absolute CO-Oberflächenbedeckung wurde durch eine kinetischen Modellierung ermittelt (siehe Text).

Alle SFG-Spektren wurden unter laminaren Flußbedingungen aufgenommen und werden dominiert von einer Schwingungsresonanz im Bereich von $\omega_{CO} = 2000 - 2040 \text{ cm}^{-1}$, welche charakteristisch für CO-Moleküle ist, die in der "on top"-Position auf Rh(111)-Oberflächen gebunden sind [Dubo80]. Auf der linken Seite sind die zugehörigen thermischen Desorptionsspektren (TPD) dargestellt, die unter gleichen Druck- bzw. Temperaturbedingungen aufgenommen wurden. Die TPD-Spektren wurden jeweils sofort im Anschluss an die zugehörigen SFG-Messungen aufgenommen, wobei die Desorption bei den in Abb. 6.1.1 angegebenen Oberflächentemperaturen gestartet wurde. Die relative Oberflächen-

bedeckung wurde aus den TPD-Spektren über die Flächenintegration (wie in Kap 3.2 beschrieben) ermittelt. Da unter den hier gezeigten Bedingungen die Aufnahme von LEED-Bildern aufgrund der hohen Oberflächenmobilität der CO-Moleküle nicht möglich ist [Cast78], wurde die Kalibrierung gegen die absolute Oberflächenbedeckung mittels detaillierter Modellrechnungen durchgeführt, die in Zusammenarbeit mit dem Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg erstellt wurden. Die Randbedingungen der verwendeten kinetischen Parameter, wie die Desorptionsenergie E_{Des} , der CO-Haftkoeffizient S_{CO} und der präexponentielle Faktor ν , wurden dabei der Literatur entnommen [Seeb88] und sind in Abb. 6.1.2. dargestellt. Ihre Bedeckungsabhängigkeit wurde so gewählt, dass sie den aus den TPD-Spektren ermittelten relativen Bedeckungsverlauf widerspiegeln. Der angenommene Wert der Sättigungsbedeckung θ_{Sat} beträgt dabei 0.75 ML [Cern00]. Der gemessene relative Bedeckungsverlauf konnte sowohl bei der Desorptionsenergie E_{Des} , dem CO-Haftkoeffizient S_{CO} als auch dem präexponentiellen Faktor ν mittels einer linearen Abnahme mit zunehmender Bedeckung angepasst werden.

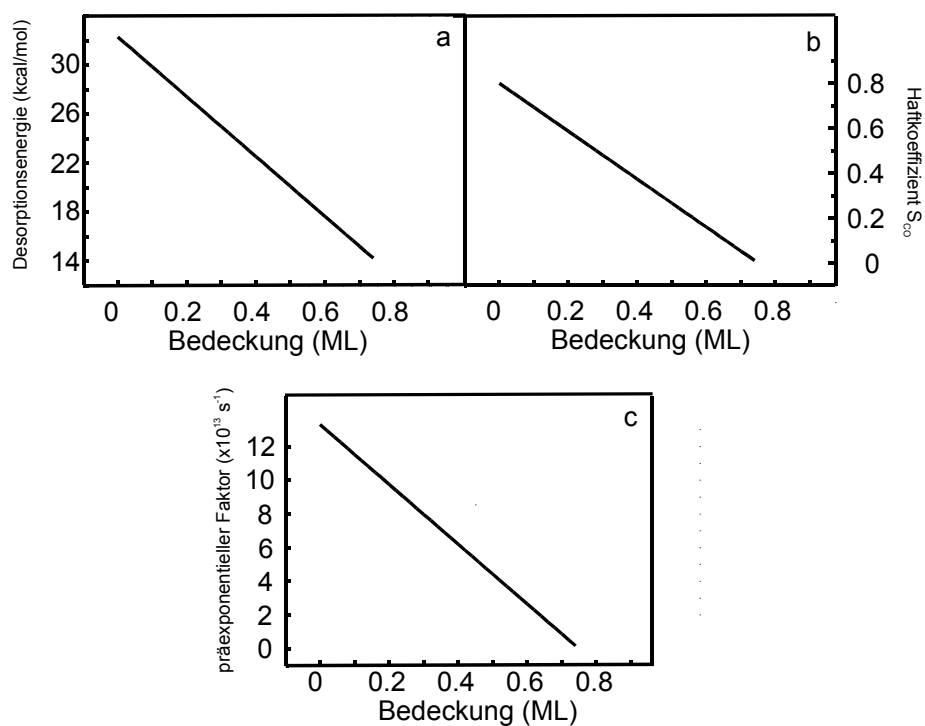


Abb. 6.1.2 Bedeckungsabhängigkeit der zur Modellierung der CO-Oberflächenbedeckung verwendeten kinetischen Parameter: a) Desorptionsenergie E_{Des} , b) Haftkoeffizient S_{CO} , c) präexponentieller Faktor ν .

Die Desorptionsenergie E_{Des} variiert dabei von 32 kcal/mol bis 14 kcal/mol [Seeb88], der Haftkoeffizient S_{CO} von 0.8 bis 0 [Seeb88] und der präexponentielle Faktor ν nimmt im Maximum einen Wert von $1,3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ an [Seeb88]. Die maximale Bedeckung, die bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8} \text{ mbar}$ erreicht werden kann, ergibt sich dabei laut Modellierung zu 0,39 ML bei Raumtemperatur. Um die Kalibrierung auf höhere Bedeckungen auszuweiten, wurden SFG-Messungen bei Raumtemperatur und höheren Drücken bis zu 10 mbar durchgeführt (vergleiche druckabhängige Messungen Kap. 6.2). Die mittels der Linienformanalyse ermittelten Werte für die Bedeckungsabhängigkeit der relativen Adsorbatdichte der "on top"-Moleküle $n_{\text{on-top}}$, sowie die Schwingungsresonanzfrequenz der "on-top"-Moleküle sind in Abb. 6.1.3 dargestellt. Die leeren Symbole repräsentieren dabei die Ergebnisse, die aus der temperaturabhängigen Messung bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8} \text{ mbar}$ ermittelt wurden (Abb. 6.1.1), die gefüllten Symbole sind das Resultat von druckabhängigen SFG-Messungen bei Raumtemperatur im Bereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8} - 10 \text{ mbar}$, in denen die reversible Adsorption von CO beobachtet werden konnte (siehe Kap. 6.2). Diese druckabhängigen Messungen ermöglichen es, den Bereich der CO-Adsorption zu untersuchen, in dem sich gemäss der Modellierung unter Verwendung der in Abb. 6.1.2 gezeigten kinetischen Daten die Sättigungsbedeckung einstellt (bei ca. $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$). Um die Ergebnisse dieser Auswertung zu überprüfen, wurde eine Reihe von temperaturabhängigen Messungen im Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8} - 1 \text{ mbar}$ ausgeführt. Die Abweichungen, die sich dabei ergeben, sind nur gering und sind in Abb. 6.1.3a in Form der Fehlerbalken bzw. als Fehlerregion (Abb. 6.1.3b, graue Unterlegung) markiert. Die Auswertung zeigt nun im Vergleich zur Kalibrierung auf der Pt(111)-Oberfläche einen erheblichen Unterschied. Wie bereits in Kap. 5 erwähnt, existiert keine für die Kalibrierung von SFG-Spektren allgemein gültige Methode, und es zeigt sich, dass je nach Oberfläche andere Parameter wie z.B. die relative Adsorbatdichte (Kap. 5) oder das SFG-Signal im Maximum der Schwingungsresonanz [Här198] als Kalibrierungsgröße gegen die absolute Oberflächenbedeckung verwendet werden können. Im Gegensatz zu den Messungen zur CO-Adsorption auf Pt(111) (Kap. 5) zeigt die relative Adsorbatdichte der "on-top"-Moleküle $n_{\text{on-top}}$ einen erheblich anderen bedeckungsabhängigen Verlauf (Abb. 6.1.3a). Während der Wert von $n_{\text{on-top}}$ zunächst bis zu einer Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0,25 \text{ ML}$ steil ansteigt und bis $\theta_{\text{CO}} = 0,4 \text{ ML}$ relativ konstant bleibt, kann eine kontinuierliche Abnahme im Bedeckungsbereich oberhalb $\theta_{\text{CO}} = 0,4 \text{ ML}$ beobachtet werden.

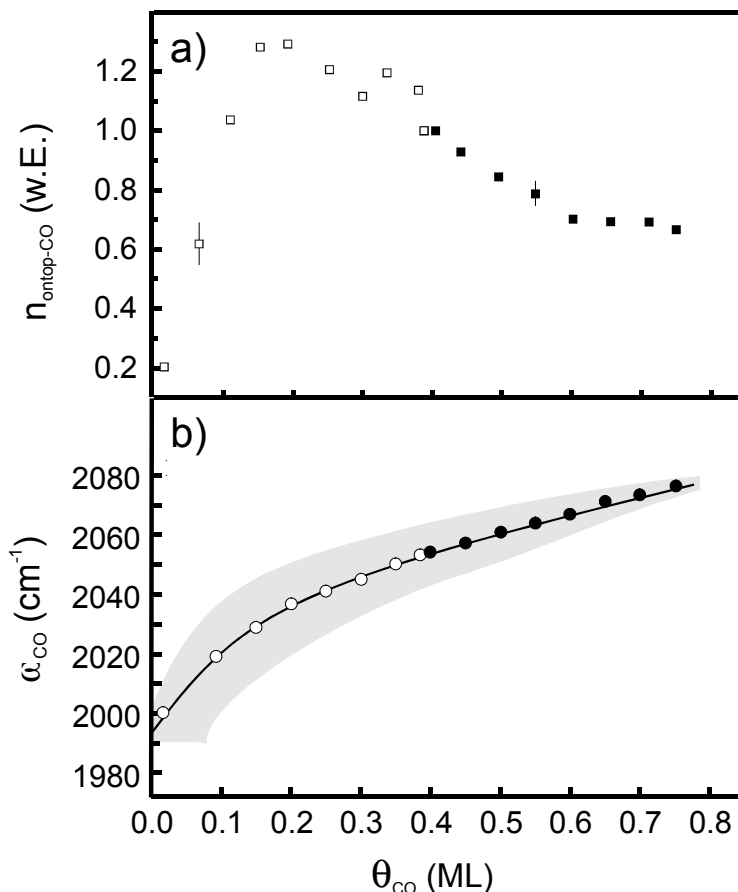


Abb. 6.1.3 a) Abhängigkeit der Adsorbatdichte $n_{\text{ontop-CO}}$ von der Oberflächenbedeckung θ_{CO} .

b) Abhängigkeit der CO-Schwingungsfrequenz ω_{CO} von der Oberflächenbedeckung θ_{CO} .

Die offenen Symbole stellen die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messung bei $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar, die gefüllten Symbole die Messwerte einer druckabhängigen Messung bei Raumtemperatur dar (siehe Kapitel 5).

Dies ist in guter Übereinstimmung mit neueren LEED- [VanH98] bzw. Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen [Cern00], die eine bedeckungsabhängige Verschiebung der CO-Moleküle von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Adsorptionsstruktur auf der Oberfläche, in der alle CO-Moleküle in der "on top"-Position gebunden sind ($\theta_{CO} \leq 0,33$ ML) [VanH98] zu einer $(2 \times 2)3CO$ -Sättigungsstruktur (für $\theta_{CO} = 0,75$ ML), bei der CO-Moleküle im Verhältnis 1:2 in "on-top"- bzw. Muldenlage adsorbierten, beobachteten [Cern00]. Die Abnahme von $n_{\text{on-top}}$ lässt sich dadurch erklären, dass bei der Sättigungsstruktur die "on top"-Moleküle nur noch eine Bedeckung von $\theta_{\text{on-top}} = 0,25$ ML einnehmen, was die Abnahme von $n_{\text{on-top}}$ zur Folge hat. Dies

zeigt, dass sich im Gegensatz zu der Kalibrierung auf der Pt(111)-Oberfläche, bei der mit zunehmender Bedeckung mehr "on-top"-Moleküle auf der Oberfläche adsorbierten und der Wert von $n_{\text{on-top}}$ kontinuierlich mit der Gesamtbedeckung zunahm (Kap. 5.1), der Wert von $n_{\text{on-top}}$ auf der Rh(111)-Oberfläche sich nicht als Kalibrierungsgröße für die absolute Bedeckung eignet. Die Bedeckungsabhängigkeit der Resonanzfrequenz ω_{CO} der "on-top"-Moleküle ist in Abb.6.1.3b dargestellt. Im Gegensatz zur Adsorption von CO auf der Pt(111)-Oberfläche variiert ω_{CO} mit der Gesamtbedeckung über einen erheblich weiteren Frequenzbereich von $\omega_{\text{CO}} = 2000 - 2080 \text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungsresonanzfrequenz nimmt dabei stetig mit der Bedeckung aufgrund der in Kap. 5 beschriebenen Kopplungseffekte zu und eignet sich daher gut, um das SFG-Signal gegen die absolute Oberflächenbedeckung zu kalibrieren. Die graue Unterlegung in Abb.6.1.3b stellt die Abweichungen dar, die die Frequenzauswertung vergleichender SFG-Messungen in verschiedenen Druck- bzw. Temperaturbereichen (Kap. 6.2, Kap. 6.4) ergaben und kann als Fehlerbereich der Kalibrierungskurve (durchgezogene Linie) verwendet werden. Dies zeigt, dass sich die "on-top"-Schwingungsfrequenz zur Ermittlung der absoluten Oberflächenbedeckung auf der Rh(111)-Oberfläche eignet. Die in Abb. 6.1.3b dargestellte Kurve wurde im Folgenden verwendet, um sowohl in den druck- (Kap. 6.2) als auch in den temperaturabhängigen Messungen (Kap. 6.4) die Oberflächenbedeckung zu ermitteln und um die Temperaturabhängigkeit der CO-Bedeckung in Experimenten zur Oxidation von Kohlenmonoxid auf einem Rh(111)-Kristall zu verifizieren (Kap. 9).

6.2 Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf Rh(111)

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf einem Rh(111)-Kristall. Die Untersuchung stellt den ersten Schritt auf dem Weg zu Messungen katalytischer Prozesse unter realistischen Bedingungen, wie in Abb. 6.2.1 dargestellt, dar.

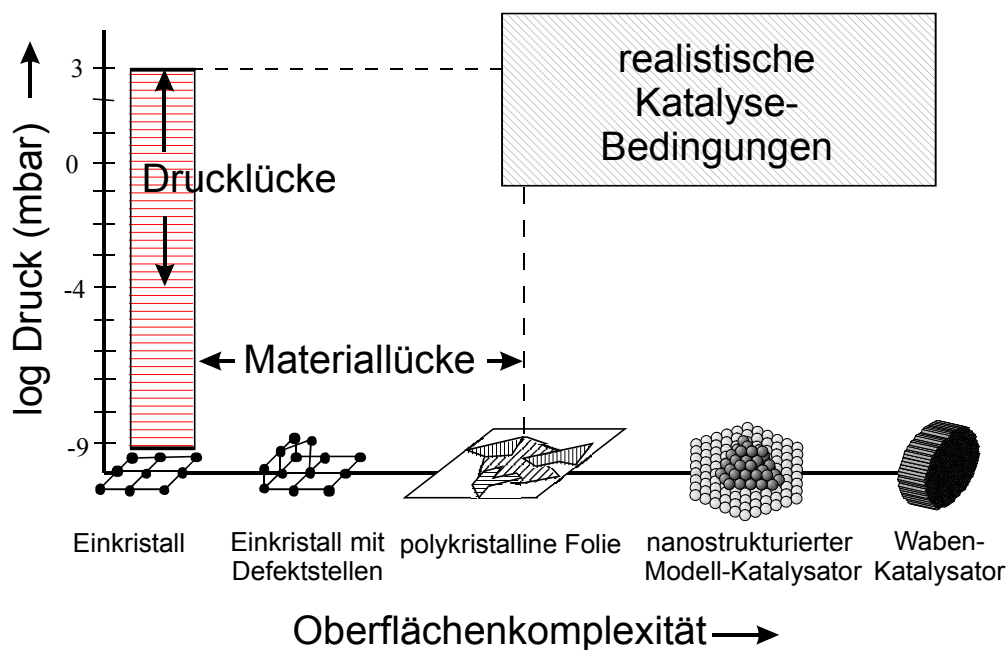


Abb. 6.2.1. Druck- bzw. Materiallucke in der heterogenen Katalyse. Mittels der in diesem Kapitel dargestellten Messungen gelang es, die Drucklucke auf einer Rh(111)-Oberfläche zu überbrücken.

Die Messungen wurden im Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8} - 1000$ mbar durchgeführt, wobei alle beteiligten Laserstrahlen p -polarisiert waren. Sie sind auszugsweise in Abb. 6.2.2 dargestellt. Alle Spektren wurden im Adsorption/Desorptionsgleichgewicht aufgenommen indem der infrarote Laserstrahl über den Wellenlängenbereich von $\omega_{\text{CO}} = 1850 - 2150 \text{ cm}^{-1}$ abgestimmt wurde. Die Spektren wurden auf die reale Intensität des infraroten Laserstrahls auf der Oberfläche normiert, der aufgrund der Gasphasenabsorption im höheren Druckbereich abgeschwächt wird. Für Details zur druckabhängigen Normierung der infraroten Laserstrahlung auf Rh(111) sei auf [Pery02] verwiesen. Die durchgezogenen Linien in Ab-

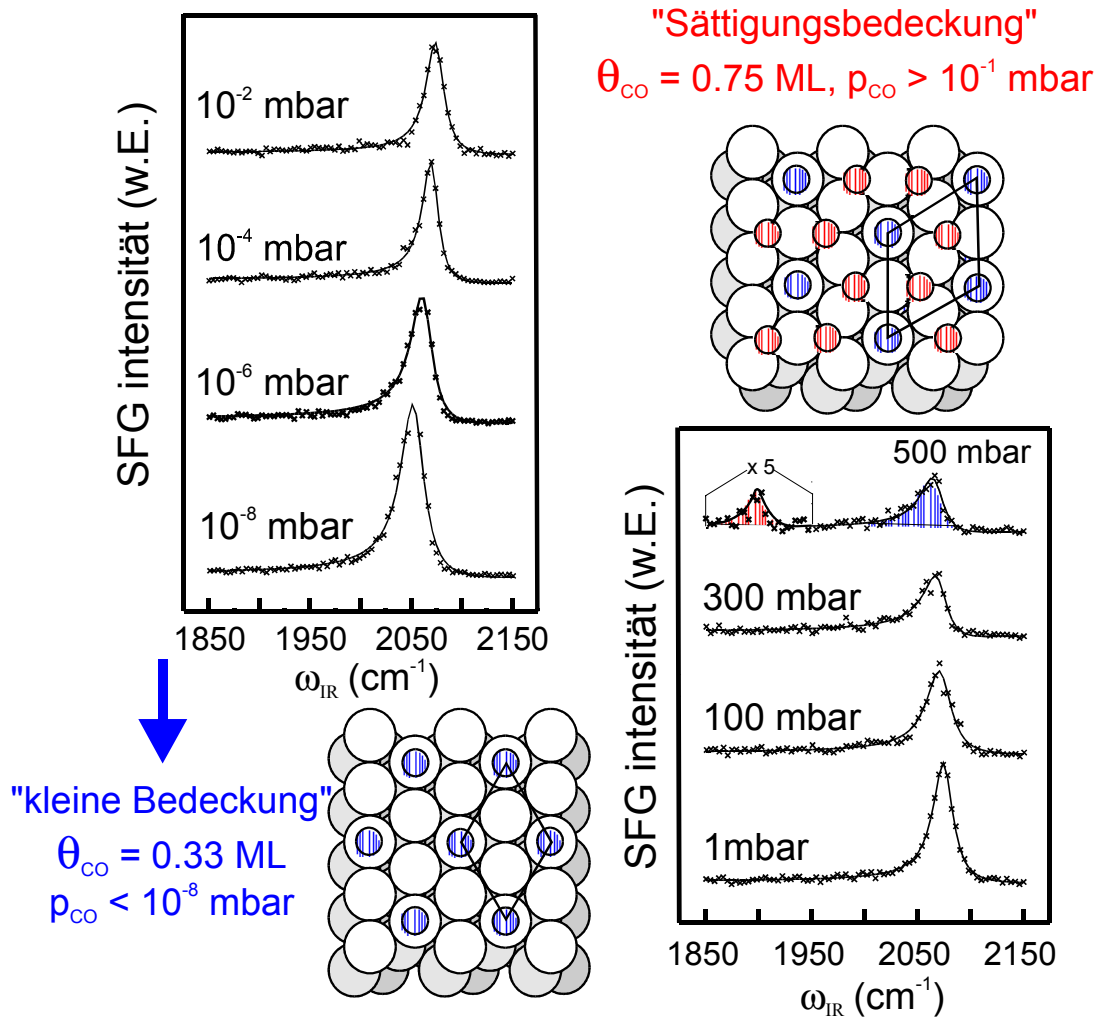


Abb. 6.2.2. Druckabhängige Messung der CO-Adsorption auf Rh(111) über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 500 mbar. Der Verlauf der SFG-Signalintensität reflektiert die bedeckungsabhängige Umstrukturierung der Adsorbatstrukturen von einer niederen Oberflächenbedeckung, in der CO-Moleküle in der "on-top"-Position adsorbieren (blau), zu einer Sättigungsbedeckung, in der CO-Moleküle in der "on top"- und Muldenlage (rot) im Verhältnis 1:2 adsorbieren.

bildung 6.2.2. und in den folgenden Spektren stellen die mit Hilfe von Gleichung 3.3.25 angepasste numerische Simulation der experimentell ermittelten Meßpunkte (Kreuze) dar. Die Spektren werden alle von einem Maximum im Bereich von $2053 - 2075 \text{ cm}^{-1}$ dominiert. Dieser Frequenzbereich ist typisch für die Anregung von CO-Streckschwingungen bei "on-top" gebundenen Kohlenmonoxid [Dubo80]. Eine genauere Analyse der Spektren zeigt im hohen Druckbereich eine weitere Schwingungsresonanz bei $\text{ca. } 1899 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, die im 500 mbar-Spektrum fünffach vergrößert und rot unterlegt dargestellt ist. Dieses Maximum

wird CO-Streckschwingungen von 3-fach verbrückenden, in Muldenlagen gebunden CO-Molekülen zugeordnet [VanH98]. Die druckabhängige Veränderung der SFG-Signalintensität ist in guter Übereinstimmung mit neueren LEED [VanH98] und Rastertunnelmikroskop-Untersuchungen [Cern00]. Diese Messungen zeigen eine druckabhängige Verschiebung der besetzten CO-Adsorptionsplätze von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Adsorptionstruktur, bei der alle CO-Moleküle in der "on-top"-Position adsorbieren (für $\theta_{CO} \leq 0,33$ ML, Abb. 6.2.2 unten), zu einer Sättigungsstruktur, bei der die CO-Moleküle in der "on-top" bzw. Muldenlage (engl.: hollow position) mit einem Verhältnis von 1 : 2 adsorbieren ($(2 \times 2)3CO$ -Struktur, Abb. 6.2.2 oben) Daraus folgt, dass bei der Sättigungsbedeckung weniger CO-Moleküle in der "on-top"-Position gebunden sind als z.B. in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit einer erheblich kleineren Gesamtbedeckung ($\theta_{CO} = \theta_{on-top} = 0,33$ ML). Die relativen SFG-Signalintensitäten spiegeln allerdings nicht das "hollow" / "on top" Bedeckungsverhältnis von 2:1 wieder, das in verschiedenen Arbeiten für diese Adsorbatstruktur ermittelt worden ist [Beut98, Gier97]. Dies hängt mit der geringeren Empfindlichkeit der Summenfrequenz-Spektroskopie für den Nachweis von verbrückenden Oberflächenspezies zusammen [Band97]. Aufgrund der geringen Nachweisempfindlichkeit für CO-Moleküle in der Muldenlage wird im Folgenden die Analyse von SFG-Spektren auf CO-Moleküle in der "on-top" Position beschränkt.

Die Druckabhängigkeit der relativen "on-top" Adsorbatdichte ($n_{CO-on-top}$), die sich gemäß der Gleichungen 3.3.25 aus der integrierten Signalintensität mittels der Linienformanalyse ermitteln lässt, ist in Abb. 6.2.3a zusammen mit dem Frequenzverlauf der CO "on-top"-Moleküle dargestellt (Abb. 6.2.3b). Zum Vergleich ist die Druckabhängigkeit der Oberflächenbedeckung, wie sie sich aus den in Abb. 6.1.2 gezeigten kinetischen Daten ermitteln lässt, in Abb. 6.2.3c dargestellt.

Die Änderung der Adsorbatdichte mit dem CO-Druck stimmt mit früheren Arbeiten überein, in denen druckabhängige Veränderungen der Adsorbatstruktur beschrieben werden (siehe oben). Am Verlauf wird zunächst eine Abnahme der Adsorbatdichte beobachtet, obwohl bei steigendem Druck die Gesamtbedeckung zunimmt. Bei niedrigen Drücken liegt ein Maximum der "on-top" Adsorbatdichte vor. Dies deutet auf eine Adsorbatstruktur hin, die im Bereich der von Thiel ermittelten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur liegt, die einer Bedeckung von $\theta_{CO} = 0.33$ ML entspricht, bei der alle CO-Moleküle in der "on-top" Position adsorbiert sind [Thie79].

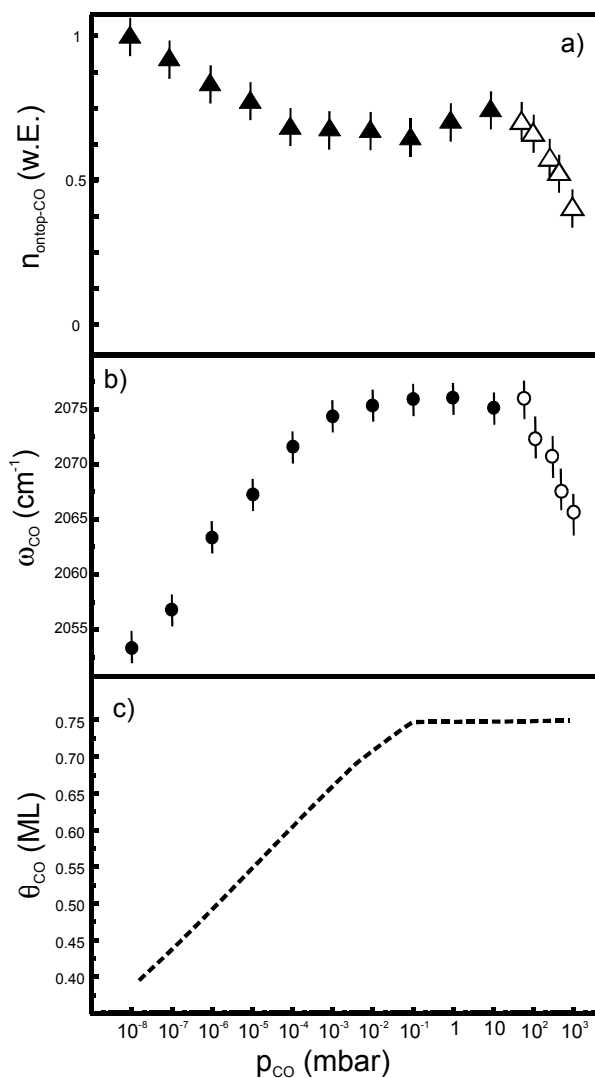


Abb. 6.2.3. a) Druckabhängigkeit der Adsorbatdichte $n_{\text{on-top-CO}}$.

b) Druckabhängigkeit der Resonanzfrequenz ω_{CO} .

c) Druckabhängigkeit der CO-Oberflächenbedeckung wie sie unter der Verwendung der in Abb. 6.1.2 dargestellten Parameter ermittelt wurde.

Die mittels der in Abb. 6.1.2 dargestellten kinetischen Parameter modellierte Oberflächenbedeckung ergibt jedoch für einen CO-Druck von 10^{-8} mbar und eine Substrattemperatur von 300 K eine etwas höhere Bedeckung von ungefähr 0.4 ML. Dies weist darauf hin, dass unter diesen Bedingungen nicht die maximale Anzahl von in der "on-top" Position adsorbierten CO-Molekülen auf der Oberfläche gebunden ist. Detaillierte Untersuchungen der Adsorbatstruktur im niederen Bedeckungsbereich folgen in Kap. 6.4. Im

hohen Bedeckungsbereich spiegelt der Verlauf der Adsorbatdichte den bedeckungsabhängigen Verlauf der Population der "on-top"-Moleküle dar, der in früheren Arbeiten ermittelt wurde. In Übereinstimmung mit diesen Arbeiten kann man aufgrund des Verlaufes der Adsorbatstruktur annehmen, dass diese Adsorbatstruktur bei höher werdenden Drücken übergeht in eine, bei der CO in der "on-top" und "hollow" Position im Verhältnis 1:3 adsorbiert ist (bei einer Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0.57 \text{ ML}$) [Cern00], bis schließlich bei höheren Drücken die Struktur gebildet wird, bei der "on-top" und "hollow" Positionen im Verhältnis 1:2 belegt werden (bei Sättigungsbedeckung $\theta_{\text{CO}} = 0.75 \text{ ML}$) [Cern00]. Dies entspricht einer "on-top" Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0.14 \text{ ML}$ bzw. $\theta_{\text{CO}} = 0.25 \text{ ML}$.

In Übereinstimmung mit früheren SFG-Messungen [Somo99a, Somo99b] zeigen die Ergebnisse in Ab. 6.2.3b, dass die "on-top"-Resonanzfrequenzen bei höheren Drücken blauverschoben sind. Sie reichen von $2054 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 10^{-8} mbar bis $2075 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 10^{-2} mbar . In [Somo99a] wird die Blauverschiebung auf CO-CO Schwingungskopplungen mit steigender CO-Bedeckung zurückgeführt (siehe Abb. 6.2.3c). Bei noch höheren Drücken (im Bereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-3} - 100 \text{ mbar}$) bleibt die Resonanzfrequenz im Rahmen der Fehlergrenzen konstant. Hieraus lässt sich schließen, dass aufgrund von starken abstossenden Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen die CO-Bedeckung nicht erhöht werden kann, nachdem die Sättigungbedeckung erreicht ist. Ein Vergleich zwischen dem druckabhängigen Verlauf der CO-Schwingungsfrequenz (Abb. 6.2.3b) und der Oberflächenbedeckung zeigt, dass bis zu einem Druck von ca. 100 mbar die Zunahme der Schwingungsfrequenz mit der Zunahme der Oberflächenbedeckung korreliert. Dies unterstreicht, wie bereits in Kap. 6.1 gezeigt, dass die Schwingungsresonanzfrequenz der "on-top"-Moleküle in diesem Bereich hervorragend als Indikator für die Oberflächenbedeckung geeignet ist und als Kalibrierungsparameter verwendet werden kann. Die Schwingungsfrequenz als auch Adsorbatdichte sinkt allerdings bei CO-Drücken oberhalb 100 mbar (leere Symbole in Abb. 6.2.3a+b) und erreicht bei $p_{\text{CO}} = 1000 \text{ mbar}$ einen Wert von $\omega_{\text{CO}} = 2065 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Dies weist auf eine Abnahme der CO-Bedeckung auf der Oberfläche hin, steht jedoch im Gegensatz zu der in Abb. 6.2.3c gezeigten Oberflächenbedeckung, die oberhalb 10 mbar konstant in Sättigung bleiben sollte. Eine Erklärung dieses Sachverhaltes findet sich, wenn nach der Adsorptionsmessung, die durchgeführt wurde, indem der Druck kontinuierlich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8} \text{ mbar}$ auf $p_{\text{CO}} = 1000 \text{ mbar}$ erhöht wurde, dieser wieder verringert wird.

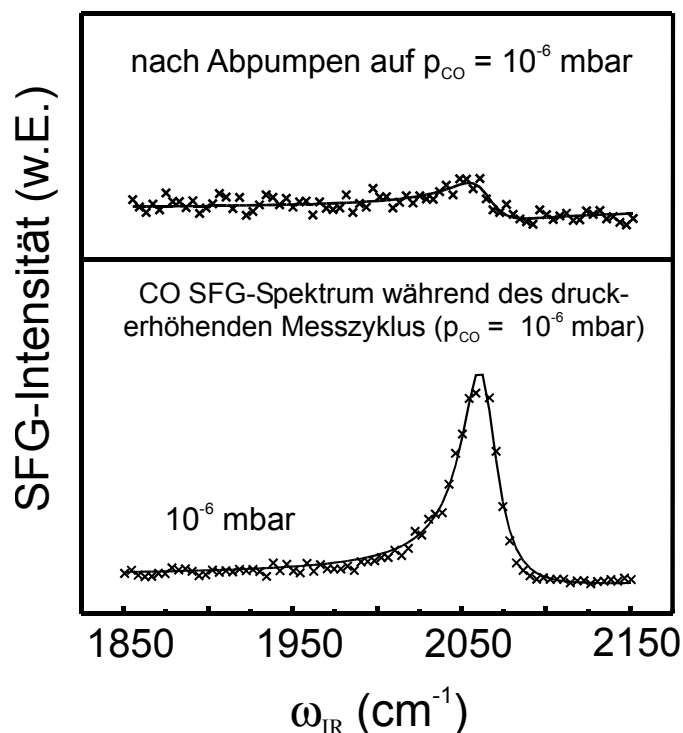


Abb. 6.2.4. Vergleich eines CO SFG-Spektrums nachdem der Druck nach den druckabhängigen Adsorptionsmessungen auf 10^{-6} mbar reduziert wurde (oben) mit dem Spektrum unter gleichen Druckbedingungen im ansteigenden Druckzyklus (unten) (Details siehe Text).

Dies ist in Abb. 6.2.4 dargestellt. Der Vergleich der SFG-Signalintensität des Spektrums, das nach dem Abpumpen auf 10^{-6} mbar aufgenommen wurde, mit dem Spektrum bei 10^{-6} mbar im ansteigenden Druckzyklus zeigt eine drastische Reduzierung der SFG-Signalintensität. Dies verdeutlicht, dass es sich bei der CO-Adsorption im Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar um einen nichtreversiblen Prozess handelt. Diese Nichtreversibilität spiegelt sich in der plötzlichen Abnahme der Adsorbatdichte und der CO-Schwingungsfrequenz im Druckbereich über 100 mbar wieder. Um eine Erklärung für diese Nichtreversibilität der Adsorption, die nie zuvor in UHV-Experimenten beobachtet wurde, zu erhalten, wurden im Anschluss an die Adsorptionsmessungen postreaktive Augerelektronen-Untersuchungen durchgeführt. Ein Augerspektrum, wie es nach der CO-Adsorption unter hohen Druckbedingungen von der Rh(111)-Oberfläche aufgenommen wurde, ist in Abb. 6.2.5 dargestellt. Wie man deutlich erkennen kann, läßt sich zusätzlich zu den charakteristischen Rh-Linien eine Linie bei 275 eV detektieren, die Kohlenstoff an der Oberfläche zugesprochen werden kann [Davi95].

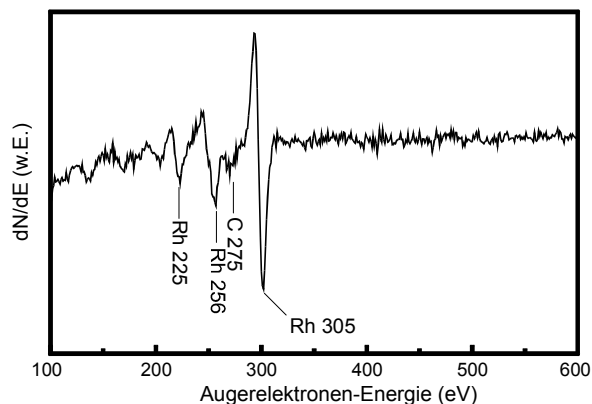


Abb. 6.2.5. Augerspektrum der Rh-Oberfläche nach der Adsorptionsuntersuchung. Neben den charakteristischen Rh-Linien ist eine zusätzliche Kohlenstofflinie bei 275 eV erkennbar, die auf einen dissoziativen CO-Adsorptionsvorgang hinweist.

Dies zeigt, dass unter den verwendeten Untersuchungsbedingungen bei Raumtemperatur neben der molekularen auch die dissoziative Adsorption von CO auf der Rh(111)-Oberfläche möglich ist. Dies konnte bisher in keiner der vielzähligen Untersuchungen zur CO-Adsorption auf Rh beobachtet werden. Im Gegensatz zu Untersuchungen zur CO-Dissoziation auf der Pt(111)-Oberfläche (Kap. 5) kann in der Augeruntersuchung jedoch kein Hinweis auf Sauerstoff- oder Oxidspezies auf der Oberfläche gefunden werden. So zeigt sich, dass die Dissoziation von CO unter diesen Bedingungen nur zu Ablagerungen von Kohlenstoff auf der Oberfläche führt. Die Abnahme sowohl der Adsorbatdichte als auch der CO-Schwingungsfrequenz im Druckbereich oberhalb 100 mbar (Abb. 6.2.3a+b) ist demnach auf das Einsetzen der CO-Dissoziation zurückzuführen. Diese Dissoziation ist verantwortlich für Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche, die Plätze blockieren, auf denen die CO-Moleküle sonst adsorbiert werden können. Daraus resultiert eine kleinere Oberflächenbedeckung und dies spiegelt sich in der geringeren Resonanzfrequenz aufgrund der geringeren CO-CO Kopplungseffekte wieder. Auf das Phänomen der CO-Dissoziation auf der Rh(111)-Oberfläche wird in Kap. 6.4 weiter eingegangen, in dem mittels temperaturabhängiger CO-Adsorptionsuntersuchungen unter verschiedenen Druckbedingungen die Randbedingungen, unter denen die Dissoziation möglich ist, festgelegt werden.

Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen wurden alle SFG-Messungen in der sogenannten *ppp*-Polarisation durchgeführt, das heißt alle beteiligten Laserstrahlen waren *p*-polarisiert. Es ist jedoch möglich, auch Untersuchungen mit unterschiedlichen Laser-

polarisationen durchzuführen und daraus Rückschlüsse auf Adsorptionsstrukturen sowie Adsorptionswinkel, unter denen sich Moleküle an der Oberfläche anordnen, zu ziehen [Metk00, Metk00b]. Dies wird im nächsten Unterkapitel beschrieben.

6.3 Polarisationsabhängige Messungen der CO-Adsorption auf einer Rh(111)-Oberfläche

Neben den in Kapitel 6.2. vorgestellten druckabhängigen Messungen zur CO-Adsorption, die alle in der sogenannten *ppp*-Polarisation durchgeführt wurden, bei der alle beteiligten Laserstrahlen *p*-polarisiert sind, ist es auch möglich, SFG-Messungen mit der sogenannten *ssp*-Polarisation durchzuführen (siehe Kap. 3.2). Dabei ist der sichtbare Laser sowie das SFG-Signal *s*-polarisiert, während der infrarote Laserstrahl *p*-polarisiert ist. Für den Fall, dass sowohl in *ssp*- als auch in *ppp*-Polarisationsanordnung ein resonantes SFG-Signal detektiert werden kann, ist es möglich, den Verkippwinkel ϕ der CO-Moleküle gegen die Oberflächennormale zu bestimmen (siehe Kap. 3.2) [Metk00b].

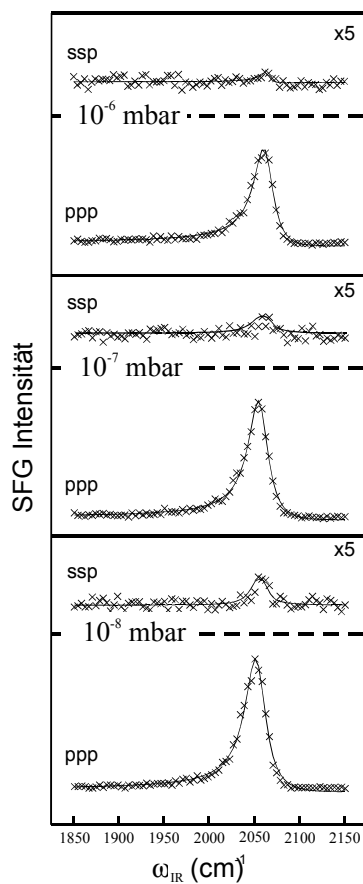


Abb. 6.3.1 SFG-Spektren in *ssp*- und *ppp*-Polarisationsanordnung von "on-top" adsorbiertem CO auf Rh(111) bei einer Subtrattemperatur von $T_s = 300$ K und in einem Druckbereich von $p_{CO} = 10^{-8} - 10^{-6}$ mbar.

In Abb. 6.3.1 ist eine Reihe von SFG-Spektren gezeigt, die in *ssp*- und *ppp*-Polarisation bei verschiedenen Drücken im Bereich von 10^{-8} - 10^{-6} mbar bei einer Substrattemperatur von $T_S = 300$ K aufgenommen wurde. Die Signalintensität in der *ssp*-Polarisationsanordnung ist viel geringer als die in der *ppp*-Anordnung. Trotzdem kann man aus dem Verhältnis der Spektren in den verschiedenen Polarisationsanordnungen den Verkippwinkel ϕ der CO-Moleküle bestimmen. Für $p_{CO} > 10^{-6}$ konnte kein SFG-Signal in der *ssp*-Polarisationsanordnung beobachtet werden.

In Abb. 6.3.2 ist der gemäß Gleichung 3.3.24 berechnete Verkippwinkel als Funktion der CO-Bedeckung dargestellt, die aus dem Frequenzverlauf der in Abb. 6.3.1 gezeigten SFG-Spektren mittels der Kalibrierungskurve (siehe Abb. 6.1.3) ermittelt wurde. Die Auswertung der in *ppp*- und *ssp*-Polarisationsanordnung aufgenommenen SFG-Spektren ergibt, dass die CO-Moleküle bei einer mittleren Bedeckung von $\theta_{CO} = 0.35 - 0.45$ ML um $(15 \pm 2)^\circ$ gegen die Oberflächennormale verkippt stehen. Mit höherer Bedeckung wird dieser Winkel kleiner und beträgt bei $\theta_{CO} = 0.5$ ML nur noch $(10 \pm 2)^\circ$.

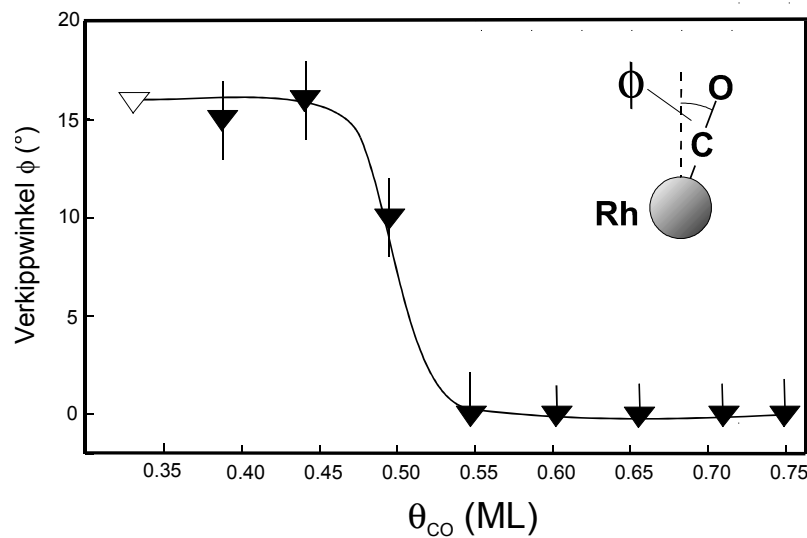


Abb. 6.3.2 Bedeckungsabhängigkeit des Verkippwinkels von "ontop-CO" auf einer Rh(111) Oberfläche. Die gefüllten Symbole zeigen das Ergebnis aus den polarisationsabhängigen Messungen in Abb. 6.3.1. Das offene Symbol stellt das Ergebnis einer LEED-Untersuchung dar [Gier97]. Die Ergebnisse zeigen die Anwesenheit von verkippt adsorbierten CO-Molekülen im niederen Bedeckungsbereich ($0.3 \leq \theta_{CO} \leq 0.55$), die sich für höheren Bedeckungsbereich in die senkrechte Position aufrichten ($0.55 < \theta_{CO} \leq 0.75$).

Bei höheren Bedeckungen bzw. Drücken konnte kein *ssp*-Signal mehr detektiert werden. Dies bedeutet, dass ab einer CO-Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0.55$ ML die "on-top" adsorbierten CO-Moleküle senkrecht auf der Oberfläche stehen. Zum Vergleich wurde der Verkippungswinkel, der in Arbeiten von Somorjai et al. für eine CO Bedeckung von 0.33 ML ermittelt wurde (dies entspricht einem CO-Druck von ca. 10^{-9} mbar bei Raumtemperatur) [Gier97], in einem offenen Dreieck hinzugefügt. In der Literatur wird eine anisotrope Beuge-Schwingung als mögliche Ursache für die "Verkippung" der adsorbierten CO-Moleküle genannt [Witt93]. Die Tatsache einer verkippten Anordnung der CO-Moleküle auf der Rh(111)-Oberfläche zeigt wiederum einen interessanten Unterschied zur Adsorption von CO auf der Pt(111)-Oberfläche, auf der mittels polarisationsabhängiger Messungen kein Signal in der *ssp*-Konfiguration ermittelt werden konnte (siehe Kap. 3.3). Dies zeigt, dass CO auf der Pt(111)-Oberfläche im Gegensatz zu der Rh(111)-Oberfläche senkrecht adsorbiert. In früheren Arbeiten unserer Gruppe konnte für das System NO auf Pt(111) eine Verkippung der adsorbierten Moleküle beobachtet werden [Metk00b]. Das NO-Molekül zeigte dabei interessanterweise ein gegenläufiges Verhalten und adsorbierte bei kleinen Bedeckungen senkrecht, um dann bei höheren Bedeckungen in eine gewinkelte Lage überzugehen.

6.4 Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption auf Rh(111)

Nachdem in Kap. 6.2 die Druckabhängigkeit der CO-Adsorption auf Rh(111) untersucht wurde, widmet sich dieses Unterkapitel der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit. Wie in Kap. 6.2 gezeigt wurde, konnte bereits bei Raumtemperatur oberhalb $p_{\text{CO}} \geq 100$ mbar die dissoziative Adsorption von CO beobachtet werden. Da wie bei den CO-Dissoziationsuntersuchungen auf der Pt(111)-Oberfläche (Kap. 5), der Dissoziationsprozess maßgeblich von der Oberflächentemperatur abhängt, eignen sich die temperaturabhängigen Messungen gut, um den Dissoziationsvorgang näher zu untersuchen. Im Folgenden werden zunächst temperaturabhängige Messungen in Druckbereichen vorgestellt, in denen die CO-Adsorption reversibel abläuft. Der zweite Teil beschäftigt sich schließlich mit Reaktionsbedingungen im höheren Druck- und Temperaturbereich, unter denen die CO-Dissoziation beobachtet wurde, was zu einer Irreversibilität des Adsorptionsvorgangs führt.

Reversible Adsorptionsbedingungen

Die temperaturabhängigen SFG-Messungen im niedrigen Druckbereich waren bis zu einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar vollständig reversibel. Nach Abkühlen der Oberfläche auf Raumtemperatur konnte keine Reduzierung der SFG-Signalintensität beobachtet werden. Postreaktive Messungen zeigten keinerlei Anzeichen für Dissoziationprodukte.

In Abbildung 6.4.1 sind SFG-Spektren von temperaturabhängigen Messungen in *ppp*-Polarisationsanordnung bei verschiedenen CO-Drücken ($p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar, 10^{-6} mbar und 10^{-4} mbar) dargestellt. In *ssp*-Polarisationsanordnung konnte für Substrattemperaturen über 300 K kein resonantes SFG-Signal detektiert werden. Bei allen drei Messungen sinkt die SFG-Intensität bei höher werdenden Temperaturen. Außerdem kann eine kontinuierliche Rotverschiebung der Resonanzfrequenz mit steigender Temperatur beobachtet werden. Dies kann mit einer kleiner werdenden Bedeckung und der dadurch schwächer werdenden CO-CO-Kopplung erklärt werden. Die Abnahme der Bedeckung läßt sich dadurch erklären, dass die Desorption der adsorbierten CO-Moleküle bei einer Erhöhung der Temperatur stärker wird. Alle Spektren werden von der charakteristischen Resonanz der CO "on-top"-Moleküle dominiert.

Bei einem CO-Druck von 10^{-8} mbar konnte "on-top" adsorbiertes CO bis zu einer Substrattemperatur von 480 K detektiert werden. Bei $p_{\text{CO}} = 10^{-6}$ mbar und $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar wurde "on-top" adsorbiertes CO bis zu wesentlich höheren Temperaturen von 520 K bzw. 620 K auf der Oberfläche beobachtet. Selbst bei der höchsten Temperatur, bei der ein SFG-Signal detektiert werden konnte, läßt sich das SFG-Signal im Bereich der Schwingungsanregung von "on-top" adsorbiertem CO durch eine einzige Schwingungsanregung beschreiben. Die Temperatur- bzw. Bedeckungsabhängigkeiten der Adsorbatdichte $n_{\text{on-top}}$ bzw. der CO-Resonanzfrequenz ω_{CO} sind in Abb. 6.4.2. dargestellt. Um die Übersichtlichkeit zu erhalten, wurde auf eine Darstellung der Fehlerbalken verzichtet. In Teil a der Abbildung ist die Adsorbatdichte gegen

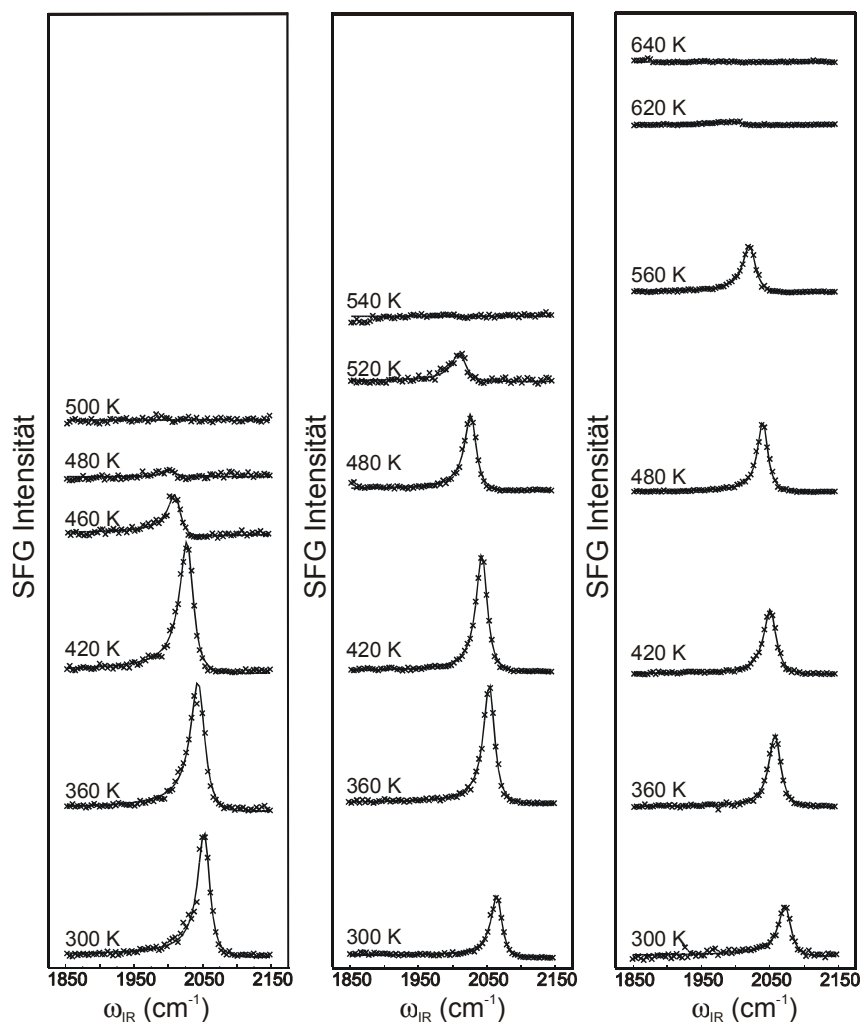


Abb. 6.4.1 SFG-Spektren von adsorbiertem CO auf Rh(111) bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar (links), 10^{-6} mbar (Mitte), 10^{-4} mbar (rechts) über einen Substrattemperaturbereich von 300 K bis 640 K.

die Temperatur aufgetragen. Man sieht, dass die Adsorbatdichte bei allen drei CO-Drücken bei steigender Temperatur zunächst steigt, um dann bei noch höheren Temperaturen mehr oder weniger kontinuierlich abzufallen. Auffallend ist, dass die Temperaturen, bei denen die Adsorbatdichte bei allen drei Messungen am größten ist nach Abb. 6.4.2b alle in einem Frequenzbereich von ca. $2050 \text{ cm}^{-1} \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ liegen. Dies ist abermals ein Hinweis auf die bereits bei der druckabhängigen Messung besprochene, bedeckungsabhängige Veränderung der Adsorbatstruktur während der Messung. Obwohl die Gesamtbedeckung bei steigender Temperatur ständig sinkt, erkennbar an der kontinuierlichen Abnahme der Resonanzfrequenz (Abb. 6.4.2b), steigt die $\text{CO}_{\text{on-top}}$ -Adsorbatdichte, die ein Mass für die Zahl der in der "ontop"-Position gebundenen CO-Moleküle ist zunächst an, bevor sie bei höheren Temperaturen kontinuierlich sinkt. Man kann somit annehmen, dass die Adsorbatstruktur, die bei den Maxima der $\text{CO}_{\text{on-top}}$ -Adsorbatdichte vorliegt, die bereits besprochene $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur mit einer maximalen "on-top"-Bedeckung von 0.33 ML ist.

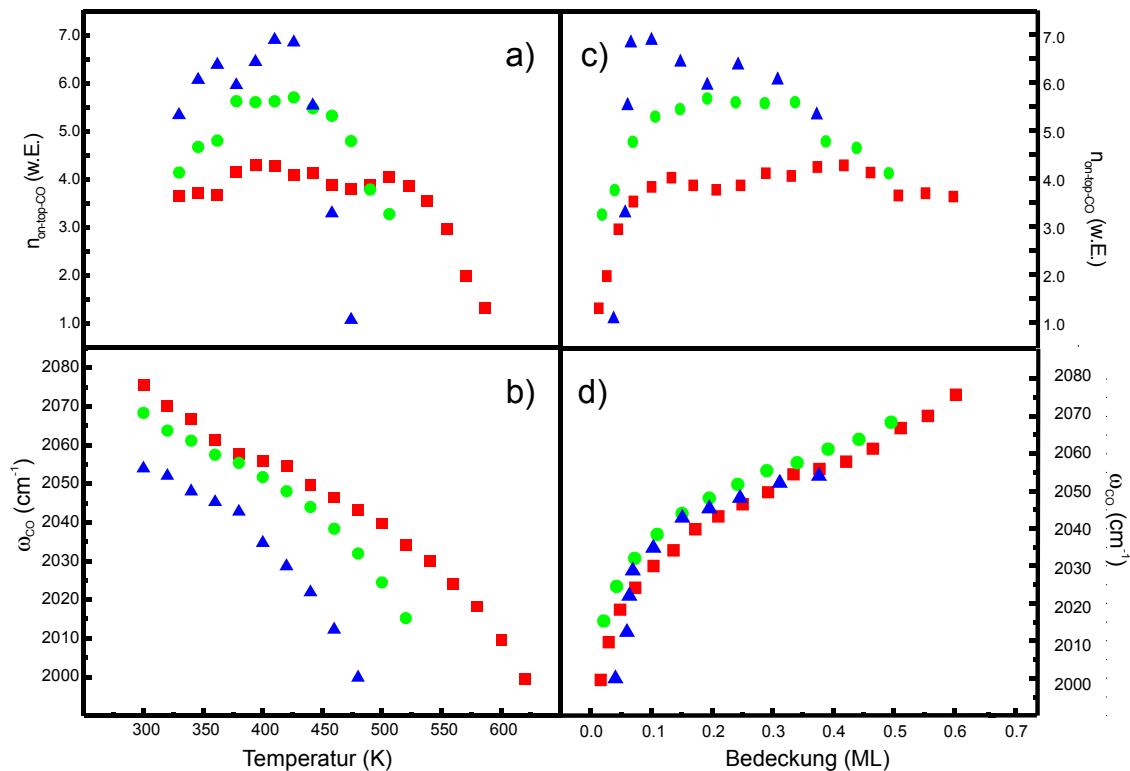


Abb. 6.4.2 Temperaturabhängigkeit von $n_{\text{ontop-CO}}$ (a) und ω_{CO} (b) und Bedeckungsabhängigkeit von $n_{\text{ontop-CO}}$ (c) und ω_{CO} (d), wie sie aus den in Abb. 6.4.1 gezeigten SFG-Spektren ermittelt wurden (10^8 mbar : Dreiecke, 10^6 mbar : Kreise; 10^4 mbar : Quadrate).

In Abb. 6.4.2b ist die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz dargestellt, die durch numerische Anpassung der SFG-Spektren ermittelt wurde. Bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar ist ein Abnahme des Wertes der Resonanzfrequenz von $2055 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 300 K auf $2000 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 460 K zu beobachten. Im Falle der 10^{-6} mbar Messung sinken die Werte von $2068 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 300 K auf $2020 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 520 K und bei der 10^{-4} mbar Messung von $2076 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 300 K auf $2000 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 640 K ab. Diese fast lineare Abnahme der Resonanzfrequenz deutet darauf hin, dass die CO-Bedeckung auf der Oberfläche aufgrund der immer größeren Desorption kontinuierlich kleiner wird.

Mittels der in Abb. 6.1.3 dargestellten Kalibrierungskurve ist es nun möglich, anhand des Frequenzverlaufs der in Abb. 6.4.1 gezeigten SFG-Spektren, die absolute Oberflächenbedeckung zu ermitteln. Die Bedeckungsabhängigkeit der Adsorbatdichte ist in Abb. 6.4.2c, die der Resonanzfrequenz in Abb. 6.4.2d dargestellt. Die Adsorbatdichte zeigt in der bedeckungsabhängigen Darstellung einen ähnlichen Verlauf wie in der temperaturabhängigen Darstellung und eignet sich aufgrund der beschriebenen Umstrukturierung der CO-Moleküle von der "on-top"- in die "hollow"-Position mit steigender Bedeckung nicht als Größe, die Aussagen über die Oberflächenbedeckung erlaubt. Der in Abb. 6.4.2d ermittelte bedeckungsabhängige Frequenzverlauf zeigt deutlich eine stetige Erhöhung der Resonanzfrequenz mit der Bedeckung aufgrund der beschriebenen CO-CO Kopplungseffekte und folgt dem Verlauf der in Abb. 6.1.3 gezeigten Kalibrierungskurve. Die drei Messungen bei unterschiedlichen CO-Drücken variieren dabei nur wenig von einander, was verdeutlicht, wie gut sich die Resonanzfrequenz als Größe zur Oberflächenkalibrierung eignet. Die leichten Abweichungen der einzelnen Messungen liegen dabei im Rahmen der Fehlergrenzen. Diese Abweichungen wurden daher verwendet, um die in der Kalibrierungskurve (Abb. 6.1.3) grau unterlegte Fehlerregion zu ermitteln.

Die in Abb. 6.4.1 gezeigten SFG-Spektren sind völlig reversibel, d.h., dass die Adsorbatdichte und Resonanzfrequenz des Spektrums, das aufgenommen wurde, nachdem der Katalysator nach der vollständigen Untersuchung wieder auf 300 K abgekühlt war, mit den Werten bei gleicher Temperatur vor der Untersuchung übereinstimmt. Ein AE-Spektrum, das aufgenommen wurde, nachdem die Messung bei $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar durchgeführt wurde und der CO-Druck wieder auf 10^{-9} mbar und die Substrattemperatur auf 300 K gesenkt war, ist in Abb. 6.4.3 dargestellt. In diesem Spektrum können lediglich die charakteristischen Rh-Linien und keine Signale, die auf Dissoziationsprodukte hinweisen, nachgewiesen werden. Die AE-

Spektren, die nach den Messungen bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar und $p_{\text{CO}} = 10^{-6}$ mbar aufgenommen wurden, zeigten ebenfalls ausschließlich Rh-Signale.

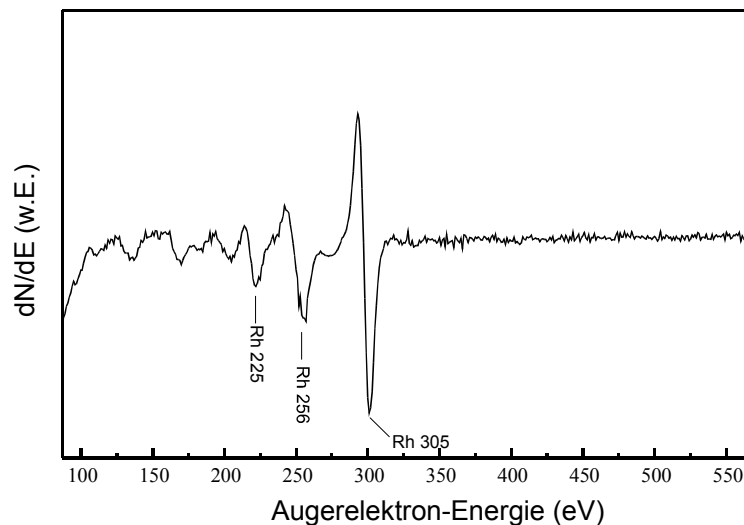


Abb. 6.4.3 Auger-Elektronen-Spektrum einer Rh(111)-Oberfläche, aufgenommen nach der temperaturabhängigen Adsorptionsmessung von CO bei einem Gasphasendruck von $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar.

Irreversible Adsorptionsbedingungen

Bei den Abb. 6.4.1 gezeigten SFG-Spektren bis zu einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar konnte nur die molekulare Adsorption beobachtet werden. Dies ändert sich, wenn man die CO-Adsorption bei höherem CO-Druck untersucht.

Während bei den oben beschriebenen Messungen bei CO-Drücken bis $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar bei allen SFG-Spektren sich das SFG-Signal im Bereich der Schwingungsanregung von "on-top" adsorbiertem CO durch eine einzige Schwingungsmode beschreiben lässt, ist bei höheren Drücken und Substrattemperaturen eine weitere Schwingungsmode bei Resonanzfrequenzen beobachtbar, die ungefähr 45 cm^{-1} niedriger liegt als die Resonanzfrequenz der Hauptmode. Sie besitzt allerdings eine viel geringere SFG-Intensität als die Hauptmode. Dies wird in Abb. 6.4.4 gezeigt, in der SFG-Spektren einer temperaturabhängigen Messung bei einem CO-Druck von $p_{\text{CO}} = 1$ mbar dargestellt sind. Unter diesen Bedingungen ist es möglich, CO-Moleküle bis zu einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 760 \text{ K}$ zu beobachten.

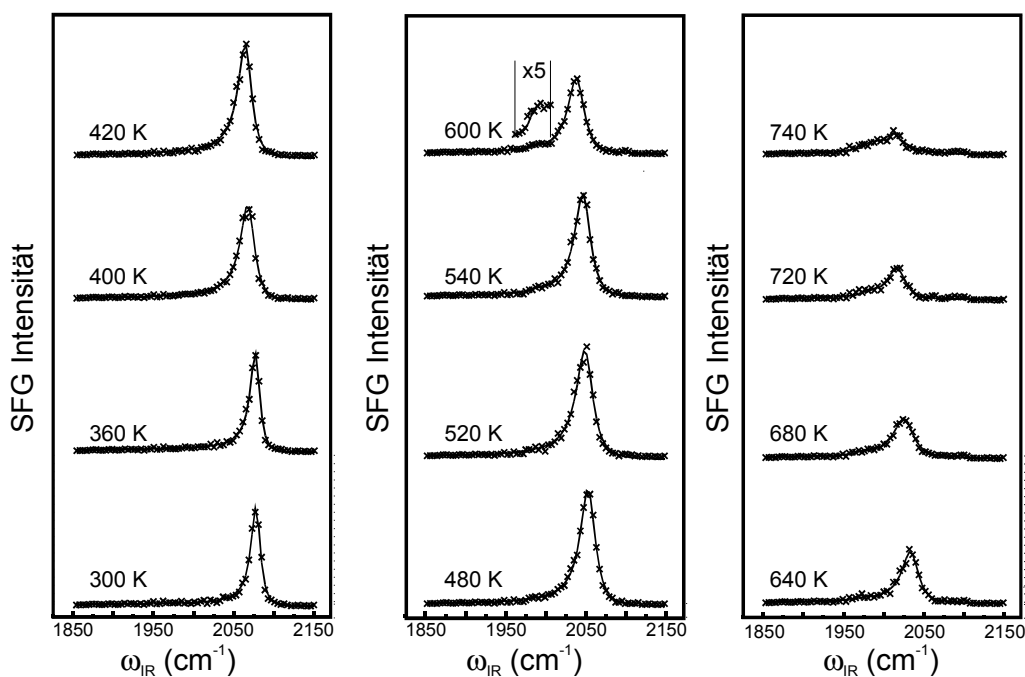


Abb. 6.4.4. Temperaturabhängige SFG-Spektren von CO auf einer Rh(111)-Oberfläche bei $p_{CO} = 1$ mbar.

Mit steigender Temperatur nimmt hier die Resonanzfrequenz der CO-Schwingungen aufgrund der kleiner werdenden Bedeckung und der dadurch schwächer werdenden CO-CO-Kopplung ebenfalls ab. Zunächst ist bei niedrigen Temperaturen nur eine Schwingungsmode beobachtbar. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 480 K) tritt eine weitere Schwingungsmode bei einer kleineren Frequenz auf. Diese besitzt eine kleine SFG-Signalintensität und wurde in Abbildung 6.4.4 im 600 K - Spektrum fünffach vergrößert dargestellt. Diese zusätzliche Schwingungsmode gewinnt mit höherer Oberflächentemperatur leicht an Intensität während das "on-top"-Signal aufgrund der kleineren Bedeckung abnimmt. Eine zusätzliche Schwingungsresonanz im gleichen Frequenzbereich im SFG-Spektrum konnte bereits in der Gruppe von Somorjai et al. [Somo99b] beobachtet werden. Sie wurde dabei CO Molekülen, die an Defektstellen auf der Rh(111)-Oberfläche gebunden sind, zugesprochen. Eine genauere Analyse dieser niederen Schwingungsfrequenz wird weiter unten durchgeführt (siehe Abb. 6.4.10).

Ein SFG-Signal konnte bis zu einer relativ hohen Substrattemperatur von $T_S = 760$ K detektiert werden. Bei dieser Temperatur lag der Wert der Resonanzfrequenz bei 2000 cm^{-1} . Hier zeigt sich ein erheblicher Unterschied im Verhalten der verschiedenen Bestandteile des Autoabgaskatalysators. Bei den in Kap. 5 gezeigten Messungen zur Adsorption von CO auf

Pt(111) konnte CO-Moleküle unter gleichen Druckbedingungen nur bis zu einer Oberflächentemperatur von $T_s = 640$ K nachgewiesen werden. Dies könnte große Bedeutung bei der Realkatalyse haben, da diese bei hohen Temperaturen stattfindet. Katalysator-komponenten wie hier auf der Rh(111)-Oberfläche beobachtet, die bei hohen Temperaturen eine größere Adsorptionswahrscheinlichkeit haben, können somit einen größeren Einfluß auf die Gesamtreaktion besitzen. In Abb. 6.4.5 ist im Teil a die Temperaturabhängigkeit der $\text{CO}_{\text{on-top}}$ -Adsorbatdichte und im Teil b die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz zusammen mit einem Augerspektrum, das nach der Messung aufgenommen wurde, dargestellt.

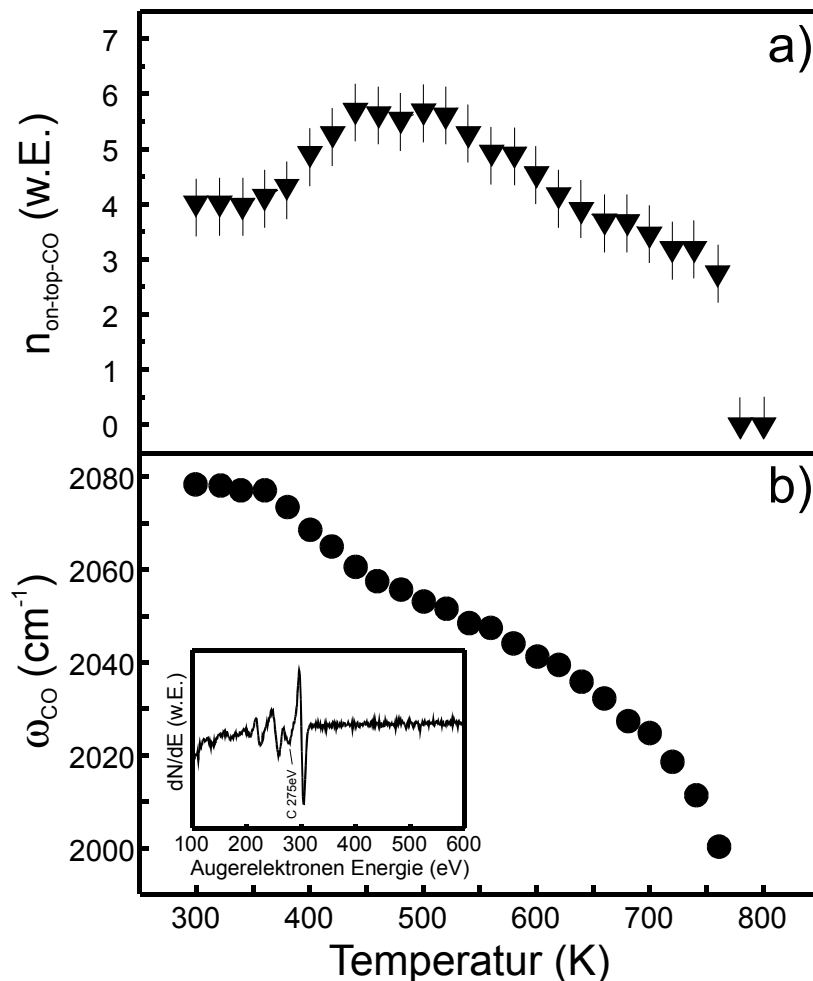


Abb. 6.4.5 a) Temperaturabhängigkeit der Adsorbatdichte $n_{\text{on-top-CO}}$ bei 1 mbar.

b) Temperaturabhängigkeit der CO-Resonanzfrequenz bei 1 mbar; als Einsatz das nach der Messung aufgenommene AE-Spektrum, das deutlich eine C-Linie zeigt.

Der Verlauf dieser beiden Parameter ähnelt qualitativ sehr stark dem der reversiblen temperaturabhängigen Messungen. Aufgrund des hohen CO-Druckes und der daraus resultierenden höheren Bedeckung ist jedoch die Resonanzfrequenz von $2078 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Substrattemperatur von $T_S = 300 \text{ K}$ höher als die Resonanzfrequenz bei gleicher Temperatur und kleineren CO-Drücken. Im Teil a der Abbildung ist die Temperaturabhängigkeit der $\text{CO}_{\text{on-top}}$ -Adsorbatdichte dargestellt. Diese steigt zunächst an, bleibt dann in einem Substrattemperaturbereich von 440 K bis 520 K bei einem maximalen Wert konstant und sinkt dann bei noch höheren Temperaturen. Der Temperaturbereich, in dem sich das Maximum der Adsorbatdichte befindet, entspricht wie bei den Niederdruckmessungen einer Resonanzfrequenz von ca. 2050 cm^{-1} . Man kann wieder annehmen, dass bei diesem Maximum der $\text{CO}_{\text{on-top}}$ -Adsorbatdichte und diesem Wert der Resonanzfrequenz die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Adsorbatstruktur mit einer Bedeckung von 0.33 ML vorliegt. Die Irreversibilität dieser Hochdruckmessung zeigt sich durch eine wesentlich kleinere Signalintensität des SFG-Spektrums, das aufgenommen wurde, nachdem die Messung vollständig durchgeführt wurde und der Katalysator wieder auf eine Substrattemperatur von 300 K abgekühlt war, im Vergleich zur Signalintensität des Spektrums im temperaturerhöhenden Zyklus. In dem AE-Spektrum, das im Anschluß an die Untersuchung aufgenommen wurde, nachdem der CO-Druck auf 10^{-9} mbar reduziert war (Abb. 6.4.5b), ist neben den Linien, die durch das Rhodiumsubstrat hervorgerufen werden, eine weitere Linie bei 275 eV deutlich zu erkennen, die Kohlenstoff zugeordnet werden kann [Davi95]. Dies zeigt, dass bei einem CO-Druck $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ bei den temperaturabhängigen Messungen eine irreversible dissoziative CO-Adsorption auftritt.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse dieser Messung, dass die CO-Adsorption unter den bei der Messung vorherrschenden Reaktionsbedingungen irreversibel ist und dass sich während der Messung Kohlenstoff auf der Oberfläche abscheidet. Die dissoziative Adsorption läuft jedoch sehr langsam ab und ermöglicht die Messung der CO-Adsorption bis zu einer hohen Substrattemperatur von $T_S = 760 \text{ K}$. Es handelt sich hier um einen Grenzfall. Eine Irreversibilität ist zwar deutlich zu erkennen, die Kohlenstoffabscheidung auf der Oberfläche läuft jedoch bei diesem CO-Druck noch so langsam ab, dass die Spektren und der Verlauf der daraus ermittelten Parameter noch denen einer reversiblen Reaktion ähneln.

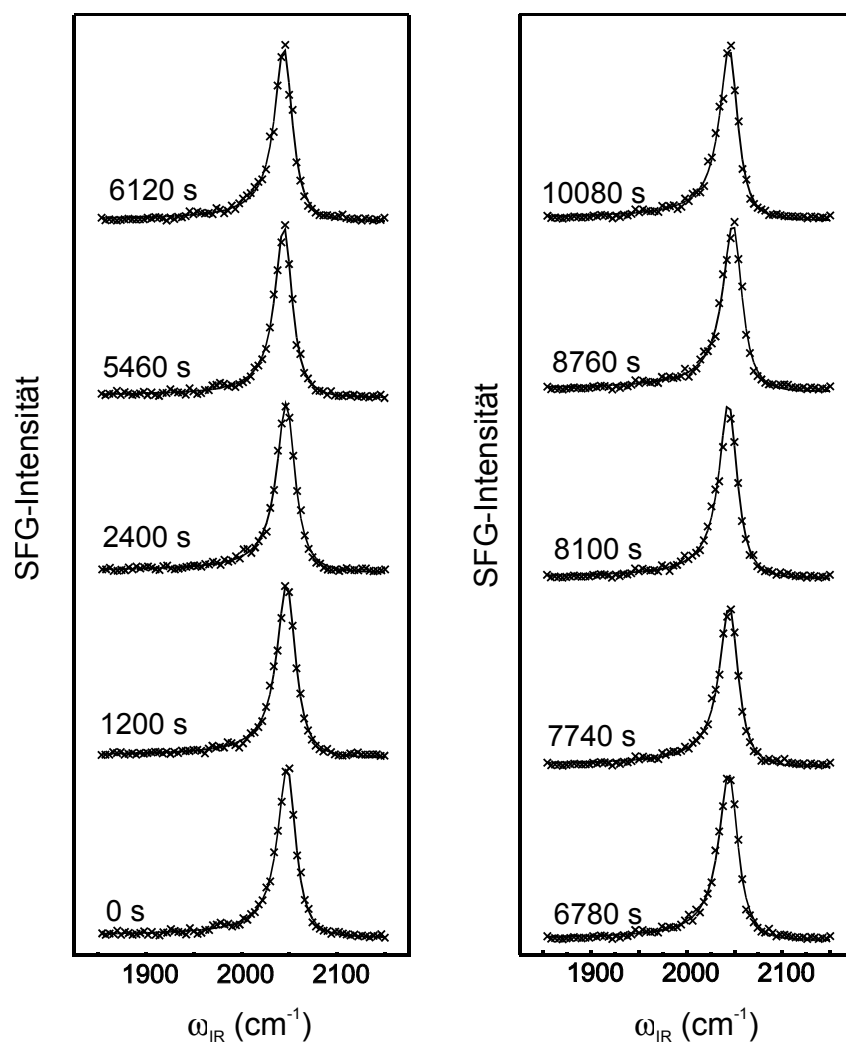


Abb. 6.4.6. Zeitabhängige Untersuchung der CO-Adsorption auf Rh(111) bei $T_S = 550 \text{ K}$ und $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$.

Dass bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ der CO-Dissoziationsvorgang nur sehr langsam abläuft, wird anhand der in Abb. 6.4.6 gezeigten Messungen deutlich. Bei diesen Messungen wurden zeitabhängige SFG-Spektren bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ und $T_S = 550 \text{ K}$ aufgenommen. In diesem Temperaturbereich konnte, wie in Abb. 6.4.4 gezeigt wurde, das Einsetzen einer zusätzlichen niederen Resonanz beobachtet werden, die bei den reversiblen Messungen nicht gesehen wurde. Die Oberflächentemperatur von $T_S = 550 \text{ K}$ wurde dabei so gewählt, dass sie in einem Bereich liegt, indem sich diese Resonanz ausbildet, was auf den Beginn des Disso-

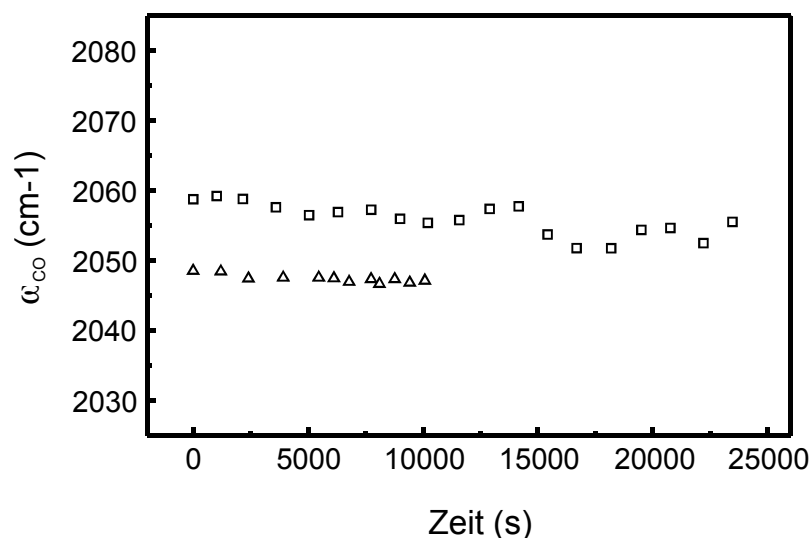


Abb. 6.4.7 Zeitabhängige Untersuchung der CO-Adsorption auf Rh(111) bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$:
bei $T_{\text{S}} = 500 \text{ K}$ (Quadrate) bei $T_{\text{S}} = 550 \text{ K}$ (Dreiecke).

zationsvorgangs hinweist. Unter diesen Bedingungen konnte außerdem auf der Pt(111)-Oberfläche die CO-Dissoziation beobachtet werden (Vergleiche Kap. 5). Wie man anhand Abb. 6.4.6 erkennen kann, zeigt das SFG-Signal innerhalb der ca. 10000 s, in denen die Messung durchgeführt wurde, keine Änderung in der Signalintensität. Die Zeitabhängigkeit der CO-Resonanzfrequenz ist in Abb. 6.4.7 dargestellt. Zusätzlich zu den aus Abb. 6.4.6 mittels der Linienformanalyse ermittelten Werten (Dreiecke) sind die Ergebnisse einer SFG-Messung bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ und $T_{\text{S}} = 500 \text{ K}$ dargestellt (Quadrate). Die Messungen bei $T_{\text{S}} = 500 \text{ K}$ wurden dabei über einen Zeitraum von ca. 25000 s durchgeführt. Beide Untersuchungen zeigen, dass im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche (Kap. 5) die CO-Dissoziation entweder nicht oder nur so langsam abläuft, dass sie keinen Einfluss auf die Resonanzfrequenz besitzt. Bezogen auf den Dreiwege-Abgaskatalysator würde dies bedeuten, dass die Pt-Komponente unter diesen Bedingungen den einzigen Reaktionsweg ermöglicht, unter dem die CO-Dissoziation möglich ist. Dies könnte entscheidenden Einfluss auf Reaktionsprozesse z.B. im Dreiwegkatalysator besitzen, falls sich diese Dissoziationprozesse auch auf komplexeren Oberflächen wiederfinden.

Wie sehr der CO-Druck die Geschwindigkeit der CO-Dissoziation auf der Rh(111)-Oberfläche beeinflusst, zeigt die in Abb. 6.4.8 dargestellte Messreihe. Die CO SFG-Spektren

in Abb. 6.4.8 wurden bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 100$ mbar und bei verschiedenen Oberflächentemperaturen aufgenommen. Obwohl der Druck im Vergleich zu den in Abbil-

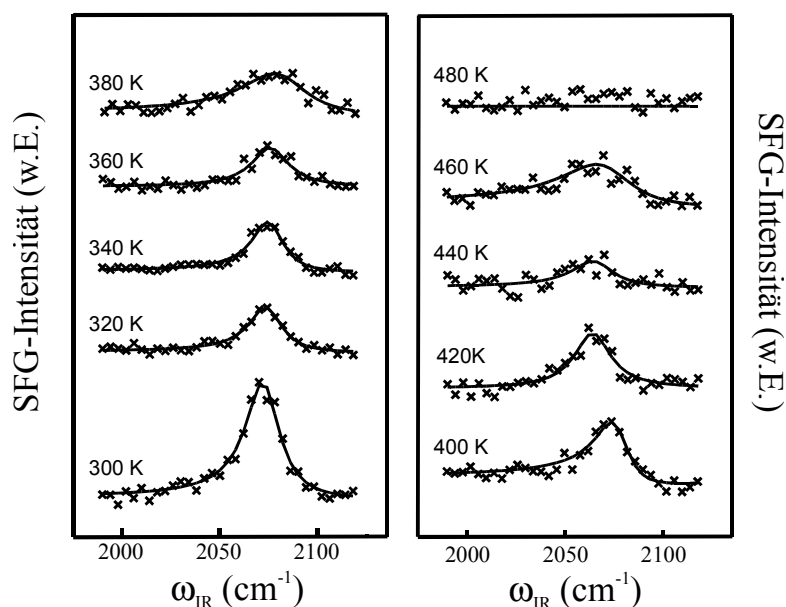


Abb. 6.4.8. Temperaturabhängige SFG-Spektren von CO an einer Rh(111)-Oberfläche bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar.

dung. 6.4.6 gezeigten Messungen 100fach höher ist, was zu einer höheren Oberflächenbedeckung führen sollte, können unter diesen Bedingungen CO-Moleküle nur bis zu einer Substrattemperatur von $T_{\text{S}} = 480$ K auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Der Grund dafür ist eine erhebliche Beschleunigung des CO-Dissoziationsprozesses unter diesen Bedingungen. Das Ergebnis der postreaktiven Augeruntersuchung ist in Abb. 6.4.9 zusammen mit der Temperaturabhängigkeit der CO-Resonanzfrequenz, wie sie aus den in Abb. 6.4.8 gezeigten SFG-Spektren ermittelt wurde, dargestellt. Wie man anhand der dominierenden C-Linie bei 275 eV erkennen kann, ist die Rhodiumoberfläche nach dieser Untersuchung vollständig mit Kohlenstoff belegt. Die Kohlenstoffablagerungen sind dabei so stark, dass keine Rh-Linien mehr detektierbar sind. Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur CO-Dissoziation auf der Pt(111)-Oberfläche (Kap. 5) konnte in keiner der hier gezeigten CO-Dissoziationsuntersuchungen ein Sauerstoff-, bzw. Oxid signal in den Augermessungen nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass die CO-Dissoziation auf der Rh(111)-Oberfläche über die Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ abläuft. Die CO-Dissoziation ist bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar so stark, dass auch nach Abkühlen der Oberfläche auf Zimmertemperatur und nach Abpumpen des Drucks auf $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar keine CO-Moleküle mehr mittels der SFG-

Methode nachgewiesen werden konnten. Daraus folgt, dass die Oberfläche vollständig mit Kohlenstoffatomen besetzt ist und die CO-Moleküle keine Möglichkeit zur Adsorption auf freien Plätzen besitzen.

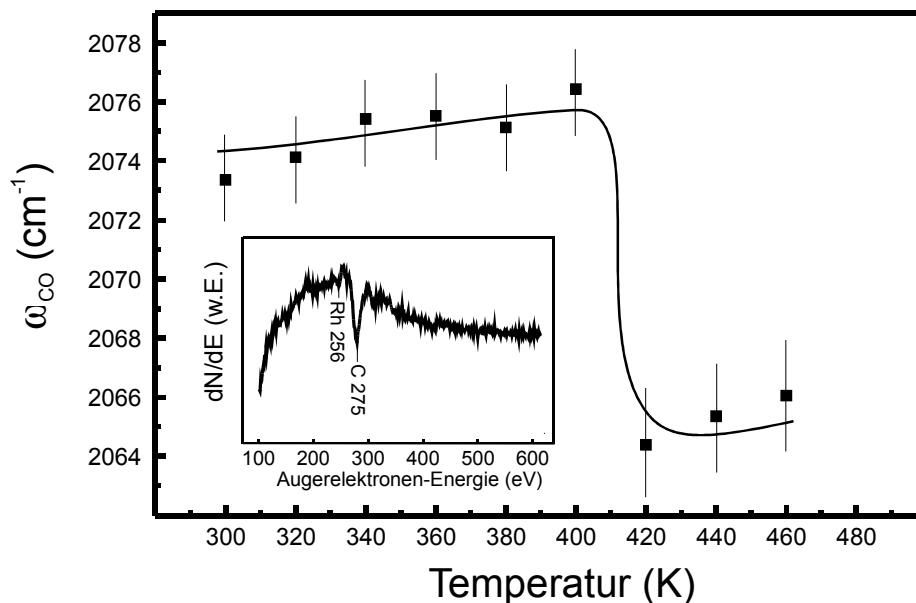


Abb. 6.4.9 Temperaturabhängiger Verlauf der Resonanzfrequenz der CO-Adsorptionsmessung bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar. Als Einschub das AE-Spektrum nach der Adsorptionsuntersuchung. Es ist deutlich die dominierende C-Linie bei 275 eV zu erkennen, die auf einen starken CO-Dissoziationsvorgang hinweist.

Die Auswertung der Frequenzabhängigkeit in Abb. 6.4.9 zeigt einen Sprung in der Resonanzfrequenz bei einer Substrattemperatur von $T_S = 420$ K. Die Fehler bei dieser Auswertung müssen jedoch aufgrund der kleinen Signalintensität als groß angenommen werden. Die deutliche sprunghafte Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Werten und das anschließende Verschwinden des SFG-Signals oberhalb $T_S = 460$ K markiert das Einsetzen der CO-Dissoziation, die sehr schnell die Oberfläche mit Kohlenstoff blockiert. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz, wie auch das Auftreten der zusätzlichen Schwingungsresonanz bei niedrigen Frequenzen, wie es in der 1 mbar Messung beobachtet werden konnte (Abb. 6.4.4), steht im direkten Zusammenhang mit den Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche.

Die Korrelation zwischen dem auf der Oberfläche abgeschiedenen Kohlenstoff und dem Niederfrequenz-Signal des "on-top" adsorbierten Kohlenmonoxids (Abb. 6.4.4) konnte in

einer anschließenden Untersuchung demonstriert werden. Durch die beträchtliche Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs während der temperaturabhängigen Messung bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar (Abb. 6.4.9) mußten große Anstrengungen unternommen werden, um den Kohlenstoff von der Rhodium-Oberfläche zu entfernen. Die zweitägige Reinigungsprozedur, bei der durch Argonionen-Beschuss die obersten Schichten des Kristalls abgetragen werden (siehe Kap. 4), reichte in diesem Fall nicht aus. In Abb. 6.4.10a ist im unteren Teil ein AE-Spektrum der Rhodium-Oberfläche nach einem solchen zweitägigen Reinigungszyklus gezeigt. Im oberen Teil ist ein SFG-Spektrum abgebildet, das auf dieser Oberfläche bei einem CO-Druck von 10^{-8} mbar und einer Substrattemperatur von $T_s = 300$ K aufgenommen wurde. Im AE-Spektrum ist das Kohlenstoffsignal bei 275 eV noch vorhanden. Das SFG-Signal der niederfrequenten Schwingungsmode ist ebenfalls deutlich erkennbar. Teil b der Abb. 6.4.10 zeigt ein AE- sowie ein SFG-Spektrum, die aufgenommen wurden, nachdem die Oberfläche einem weiteren Zyklus der zweitägigen Reinigungsprozedur unterzogen wurde. Hier sieht man, dass das Kohlenstoffsignal noch immer im AE-Spektrum erkennbar, seine Intensität jedoch viel geringer ist. Entsprechend kleiner ist die Intensität des SFG-Signals der niederfrequenten Schwingungsmode. In Teil c der Abbildung ist schließlich im unteren Teil ein AE-Spektrum der nun sauberen Oberfläche dargestellt, nachdem weitere Reinigungszyklen durchgeführt wurden.

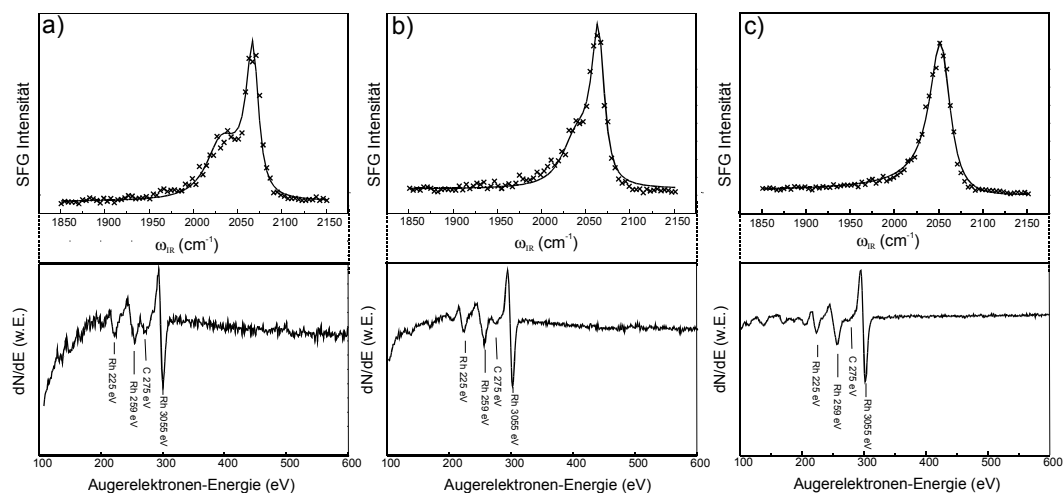


Abb. 6.4.10 Korrelation der Signalintensität der niederfrequenten Schwingungsmode im SFG-Spektrum mit dem Kohlenstoffsignal im AE-Spektrum bei $T_s = 300$ K und $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar nach den in Abb. 6.4.8 gezeigten Hochdruckmessungen: a) nach einem Zyklus der zweitägigen Reinigungsprozedur. b) nach zwei Zyklen der Reinigungsprozedur. c) nach weiteren Zyklen der zweitägigen Reinigungsprozedur.

Das entsprechende SFG-Spektrum, das ebenfalls bei einem CO-Druck von 10^{-8} mbar und einer Substrattemperatur von 300 K aufgenommen wurde, ist oben abgebildet. Das SFG-Spektrum kann nur noch durch die einzelne Schwingungsresonanz aufgrund der in der "on-top"-Position adsorbierten CO-Moleküle beschrieben werden. Eine Korrelation der Signalintensität der niederfrequenten Schwingungsmode mit der Menge des auf der Oberfläche abgeschiedenen Kohlenstoffs ist offensichtlich und legt nahe, dass die niederfrequente Schwingungsmode, die in dieser Arbeit und in früheren Adsorptions-Untersuchungen im Hochdruckbereich [Somo99b] beobachtet werden konnte, auf die Adsorption von CO neben abgeschiedenem Kohlenstoff zurückzuführen ist und nicht, wie in [Somo99a] vorgeschlagen, durch eine reversible, adsorbatinduzierte Oberflächen-Aufrauhung zu erklären ist. Für die Realkatalyse bedeutet die dissoziative Adsorption, dass ein weiterer Reaktionsweg in die theoretische Beschreibung der Gesamtreaktion der katalytischen CO-Oxidation eingebaut werden muss, der den auf der Oberfläche abgeschiedenen Kohlenstoff berücksichtigt, falls der neuartige CO-Dissoziationsmechanismus auch auf komplexeren Oberflächen bestätigt wird.

Zusammenfassung der Messungen zur CO-Adsorption auf einer Rh(111)-Oberfläche

Basierend auf einer Kalibrierung der SFG-Spektren gegen die absolute Oberflächenbedeckung mittels kombinierter thermischer Desorptions-, Summenfrequenzmessungen und kinetischer Modellrechnungen konnte sowohl die Druck- als auch die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von CO auf einem Rh(111)-Kristall untersucht werden. Die Messungen zur Kalibrierung der SFG-Spektren zeigten, dass sich die Schwingungsresonanzfrequenz der in der "on-top"-Position gebundenen CO-Moleküle sehr gut als Indikator der absoluten Oberflächenbedeckung eignet.

In druckabhängigen Messungen über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar konnte die reversible Adsorption von CO auf Rh(111) bis zu einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10$ mbar nachgewiesen werden. SFG-Messungen bei Raumtemperatur im Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 10 mbar unter Verwendung verschiedener Laserpolarisationen zeigten, dass die CO-Moleküle bei mittleren Bedeckungen ($\theta_{\text{CO}} = 0.3$ - 0.5 ML) gewinkelt auf der Oberfläche adsorbieren und sich zu höheren Bedeckungen in die senkrecht Anordnung aufrichten. Die temperaturabhängigen Messungen ergaben, dass CO-Moleküle auf der Rh(111)-Oberfläche

im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche auch bei erheblich höheren Temperaturen noch adsorbieren können [Schw02].

Für CO-Drücke oberhalb 10 mbar konnte erstmals bei Raumtemperatur ein dissoziativer Adsorptionsmechanismus nachgewiesen werden. Bei dieser Temperatur sowie bei Substrattemperaturen bis $T_S = 800$ K führt die CO-Dissoziation, wie zahlreiche Messungen ergaben, zur Bildung von Oberflächenkohlenstoff als einziges nachweisbares Dissoziationsprodukt. Dies zeigt, dass die CO-Dissoziation auf der Rh(111)-Oberfläche über die Boudouardreaktion: $2 \text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ abläuft.

7 Untersuchung der CO-Adsorption auf einer gesputterten Rh(111)-Oberfläche

Nachdem in Kap. 6 die Adsorption von CO auf einer Rh(111)-Oberfläche untersucht wurde, widmet sich dieses Kapitel der Untersuchung der CO-Adsorption einer Rh(111)-Oberfläche, auf der mittels Beschuss durch hochenergetische Elektronen künstlich Defektstellen erzeugt wurden. Dazu wurde die vor jeder Messung durchgeführte Reinigungsprozedur (siehe Kap. 4) modifiziert. Von besonderer Bedeutung war bisher jeweils der letzte Schritt der Reinigungsprozedur. Um eine gut ausgeheilte (111)-Oberfläche zu erhalten, war es notwendig, den Einkristall unter Sauerstoffeinwirkung (10^{-8} mbar) 5 min auf 1100 K zu erhitzen. Dieses sogenannte Ausheilen der Oberfläche führt zu einer wohlgeordneten defektfreien Oberfläche [Metk00]. Jetzt wurde auf diesen Teil der Reinigungsprozedur verzichtet und statt dessen die Probe 25 min bei einem Ionenstrom von $1 \mu\text{A}$ und einer Beschleunigungsspannung von 500 V mit Ar^+ -Ionen beschossen. Dies führt, wie in [Metk00] gezeigt wurde, zum Entstehen von Defektstrukturen auf der Oberfläche.

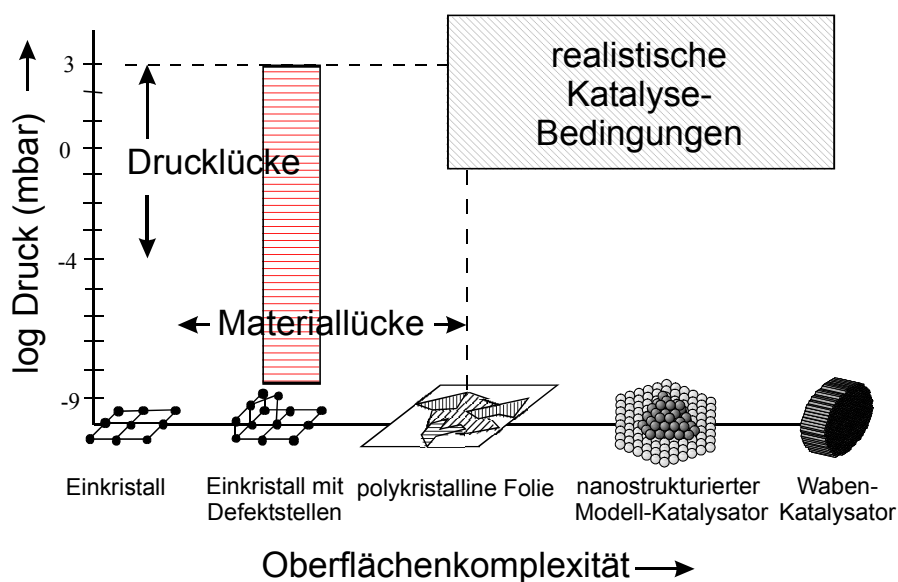


Abb. 7.1 Druck- bzw. Materiallücke der heterogenen Katalyse. Mittels der in diesem Kapitel dargestellten Messungen gelang es, die Drucklücke auf einer gesputterten Rh(111)-Oberfläche zu überbrücken und sich den realistischen Katalysebedingungen zu nähern.

Der Beschuss einer Oberfläche mit Ionen zur Erzeugung von Defekten bzw. zum Abtragen von Oberflächenverunreinigungen wird im Englischen "sputtern" genannt. Der Einfachheit halber wird deshalb die Rh-Oberfläche, auf der mittels Ionenbeschuss Defektstrukturen erzeugt wurden, im Folgenden kurz "die gesputterte Oberfläche" genannt. Die Untersuchung dieser Oberfläche stellt wie in Abb. 7.1 gezeigt den nächsten Schritt auf dem Weg zu Untersuchungen unter realistischen katalytischen Bedingungen dar. Untersuchungen auf gesputterten Oberflächen mit der SFG-Methode wurden bisher nur wenige durchgeführt. Diese beschränkten sich dabei auf die Adsorption von CO auf einer gesputterten Pt(111)-Oberfläche [Metk00]. Die Messungen zeigten, dass CO mit einer deutlich höheren Adsorptionsenergie an den Defektstellen adsorbiert wird, was unter anderem zu einer leicht höheren Gesamtbedeckung unter gleichen Adsorptionsbedingungen gegenüber der ausgeheilten Oberfläche führt. Untersuchungen auf gesputterten Rh-Oberflächen mittels der SFG-Methode sind bisher keine bekannt.

Da die bereits erwähnten Untersuchungen auf der gesputterten Pt(111)-Oberfläche eine leicht höhere Gesamtbedeckung zeigten, wurden zunächst massenspektrometrische Untersuchungen auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche durchgeführt, um Informationen über den Bedeckungsgrad zu erhalten. Diese sind in Abb. 7.2 dargestellt, wobei die dort gezeigten thermischen Desorptions-Spektren beide bei einem CO-Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar und einer Ausgangstemperatur von $T_S = 300$ K unter stationären CO-Druckbedingungen

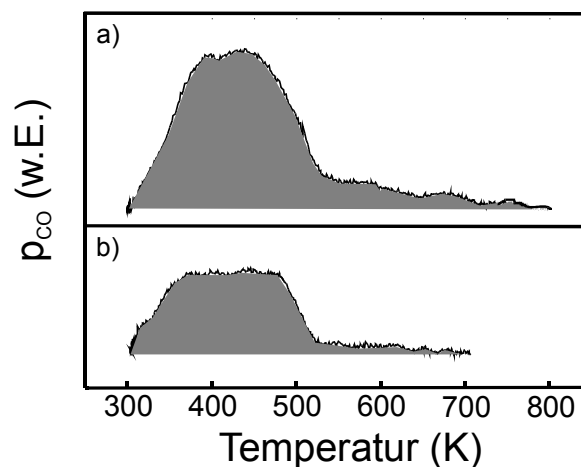


Abb. 7.2 Thermische Desorptions-Spektren von adsorbiertem CO bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar und $T_S = 300$ K auf:

a) einer gesputterten Rh(111)-Oberfläche.

b) einer ausgeheilten defektfreien Rh(111)-Oberfläche.

aufgenommen wurden. Bei dem in Abb. 7.2a gezeigten TD-Spektrum handelt es sich um das Spektrum der gesputterten Rh(111)- und in Abb. 7.2b um das Spektrum einer ausgeheilten defektfreien Rh(111)-Oberfläche. Ein Vergleich der integrierten TD-Spektren zeigt, dass die Bedeckung auf der gesputterten Oberfläche ungefähr doppelt so groß ist wie die Bedeckung auf der ausgeheilten Oberfläche. Dies bedeutet, dass das CO an den Defektstrukturen mit einer deutlich größeren Adsorptionsenergie bindet, was wiederum zu einer höheren Gesamtbedeckung führt. Zu erkennen ist dies auch aus der deutlich höheren Desorption bei höheren Temperaturen. Ein Vergleich mit TD-Spektren von gesputterten Pt(111)-Oberflächen zeigt, dass auf der Rh-Oberfläche die Defektstrukturen einen erheblich größeren Einfluss auf die Gesamtbedeckung besitzen und daher zu einer prozentual deutlich stärkeren Erhöhung der Gesamtbedeckung führen.

Die deutlich höhere Bedeckung auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche gegenüber der ausgeheilten Oberfläche sollte sich auch auf die SFG-Spektren, die man von dieser Oberfläche aufnehmen kann, auswirken. Dazu wurden druck- bzw. temperaturabhängige Messungen bezüglich der CO-Adsorption auf dieser Oberfläche mittels der SFG-Methode durchgeführt, die in den beiden folgenden Unterkapiteln vorgestellt werden.

7.1 Druckabhängigkeit der CO-Adsorption

In Abbildung 7.1.1 ist eine Reihe von SFG-Spektren abgebildet, die analog zu der Messung auf der ausgeheilten Oberfläche (Abb. 6.2.2) in *ppp*-Polarisation bei verschiedenen Drücken im Bereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar auf der gesputterten Oberfläche aufgenommen wurde. Qualitativ scheint die CO-Adsorption für beide Systeme CO/Rh(111)_{ausgeheilt} und

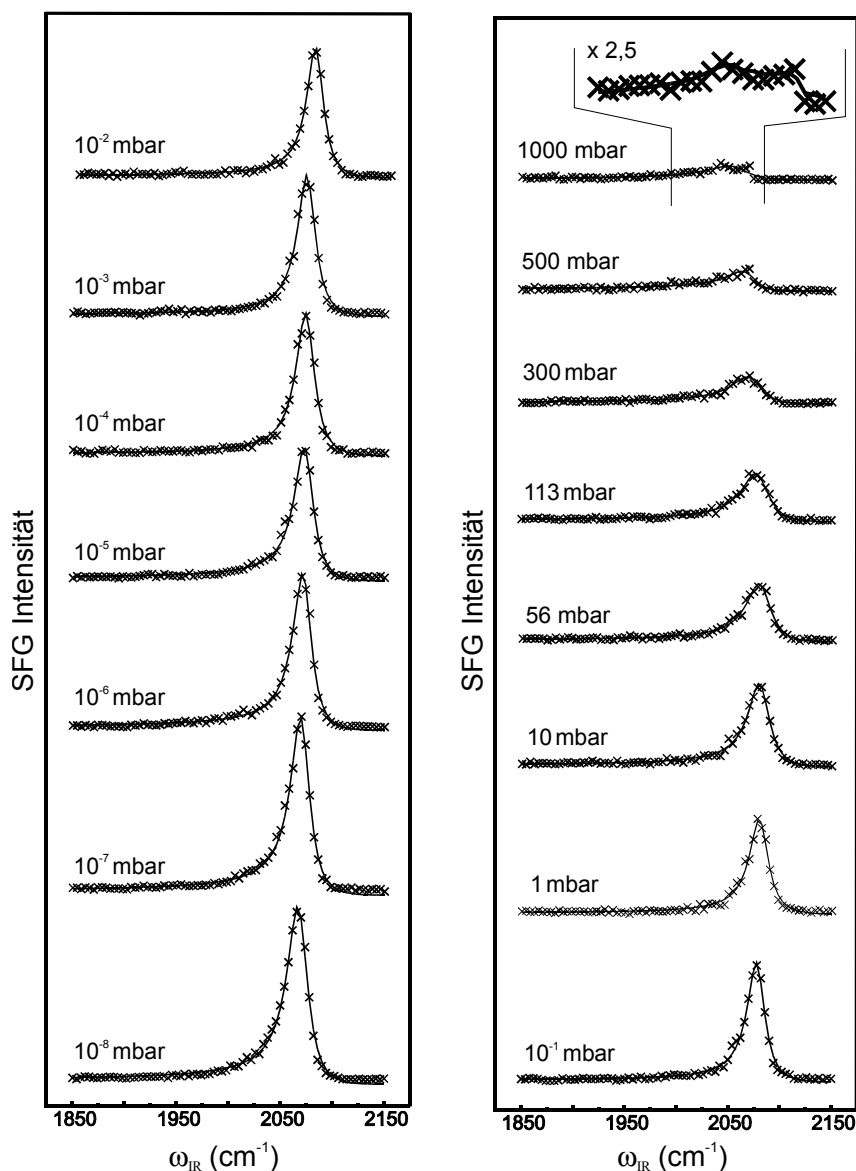


Abb. 7.1.1 SFG-Spektren von adsorbierten CO auf einer gesputterten Rh(111)-Oberfläche, bei einer Substrattemperatur von $T_s = 300$ K über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar.

CO/Rh(111)_{gesputtert} ähnlich zu sein. Abermals werden die SFG-Spektren von dem Signal der in der "on-top"-Position adsorbierten CO-Moleküle dominiert. Auch bei den gesputterten Spektren ist eine deutliche Abnahme der SFG-Signalintensität im hohen Druckbereich zu beobachten. Ebenso wie bei der Untersuchung der CO-Adsorption auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche ist bei der gesputterten Oberfläche die SFG-Signalintensität des Spektrums, das aufgenommen wurde, nachdem der CO-Druck im Anschluß an die vollständige Messreihe auf 10^{-6} mbar reduziert wurde, viel kleiner als die SFG-Signalintensität des ersten Spektrums im druckerhöhenden Messzyklus. Dies deutet darauf hin, dass die CO-Adsorption bei hohem Druck auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche ebenfalls ein irreversibler Vorgang ist und wie bei den Untersuchungen auf der ausgeheilten Oberfläche die irreversible dissoziative Adsorption im hohen Druckbereich bei Raumtemperatur möglich ist (vergleiche Kap. 6.2). So wird unter anderem im hohen Druckbereich (am deutlichsten im 1000 mbar SFG-Spektrum in Abb. 7.1.1 zu erkennen) abermals das Auftreten einer zusätzlichen Schwingungsresonanz auf der niederfrequenten Seite des "on-top"-Signals beobachtet. Dieses Signal konnte in Kap. 6 eindeutig CO-Molekülen zugewiesen werden, die mit Kohlenstoffatomen coadsorbiert auf der Oberfläche vorliegen. Die Signalstärke dieser zusätzlichen Schwingungsresonanz ist sogar noch ein wenig größer als die auf der ausgeheilten Oberfläche, was auf eine höhere Dissoziationsrate und damit auf eine stärkere Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche schließen lässt.

Dies wird ebenfalls von der in Abb. 7.1.2 gezeigten Augeruntersuchung unterstrichen, die nach den in Abb. 7.1.1 gezeigten Adsorptionsmessungen aufgenommen wurde. Ebenfalls wie bei den Messungen auf der ausgeheilten Oberfläche ist zusätzlich zu den charakteristischen Rh-Linien eine Linie bei 275 eV zu erkennen, die eindeutig Kohlenstoff zugeschrieben werden kann. Abermals konnte wie auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche kein Sauerstoff bzw. keine Rh-Oxidform nachgewiesen werden. Es zeigt sich, dass analog zu den Untersuchungen auf der ausgeheilten Oberfläche auch hier der CO-Dissoziationsvorgang wieder über die Boudouard-Reaktion abläuft. Ein Vergleich mit dem Augerspektrum nach den druckabhängigen Messungen auf der ausgeheilten Oberfläche (Abb. 6.2.5) lässt erkennen, dass das Kohlenstoffsignal auf der gesputterten Oberfläche eine noch größere Intensität besitzt. Dies zeigt ebenfalls, dass auf der gesputterten Oberfläche der Dissoziationsvorgang leichter abläuft, was zu einer größeren Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff führt. Damit verbunden ist unter anderem die verstärkte Intensität der niederfre-

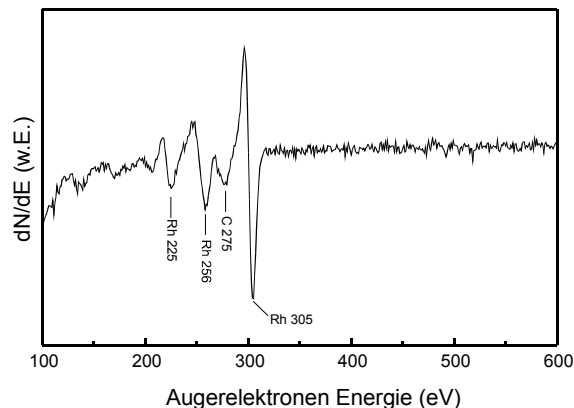


Abb. 7.1.2 Auger-Spektrum der gesputterten Rh(111)-Oberfläche nach der druckabhängigen CO-Adsorptionsuntersuchung.

quenten Schwingungsresonanz im 1000 mbar Spektrum in Abb. 7.1.1., da aufgrund der erhöhten Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff mehr CO-Moleküle coadsorbiert mit Kohlenstoff auf der Oberfläche vorliegen.

In Abbildung 7.1.3 sind die Resonanzfrequenzen der CO-Schwingungen in Abhängigkeit vom CO-Druck, wie sie sich aus den in Abb. 7.1.1 gezeigten SFG-Spektren ermitteln lassen, sowohl für die gesputterte Oberfläche (Rauten) als auch für die ausgeheilte Oberfläche (Kreise) druckabhängig dargestellt. Sie reichen für die gesputterte Oberfläche von $2069 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 10^{-8} mbar bis $2081 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ bei 1 mbar. Die Resonanzfrequenz erniedrigt sich bei CO-Drücken oberhalb 10 mbar und erreicht auf der gesputterten Oberfläche bei $p_{\text{CO}} = 1000$ mbar eine Frequenz von $\omega_{\text{CO}} = 2054 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Diese Abnahme der Resonanzfrequenz ist wie bei den Messungen auf der ausgeheilten Oberfläche auf das Einsetzen der CO-Dissoziation zurückzuführen. Der Hochdruckbereich, in dem die dissoziative Adsorption auftritt, ist ebenfalls wie in Kapitel 6.2 wieder durch leere Symbole in Abb. 7.1.3 dargestellt. Die höhere CO-Bedeckung auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche spiegelt sich in der höheren Schwingungsresonanzfrequenz wieder. Dies ist in Übereinstimmung mit den durchgeführten Kalibrierungsmessungen auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche, bei der eine höhere Oberflächenbedeckung aufgrund der CO-CO-Kopplungseffekte zu einer höheren Schwingungsresonanzfrequenz führte (Kap. 6.1).

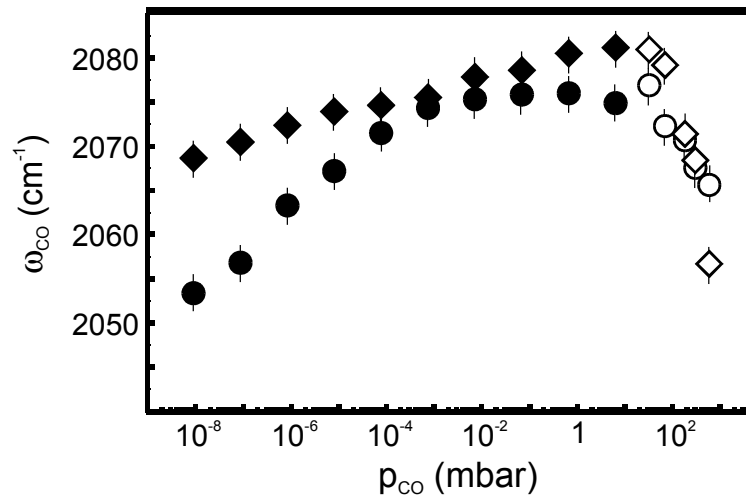


Abb. 7.1.3 Druckabhängigkeit der Resonanzfrequenz der CO-Schwingung auf der gesputterten- (Rauten) bzw. auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche (Kreise). Die offenen Symbole verdeutlichen den Druckbereich, in dem der Dissoziationsvorgang einsetzt.

So liegt beispielsweise beim System CO/Rh(111)_{gesputtert} die Resonanzfrequenz für $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar bei 2069 cm^{-1} , während sie beim System CO/Rh(111)_{ausgeheilt} bei gleichem Druck bei 2053 cm^{-1} liegt. Wenn man die auf der ausgeheilten Oberfläche ermittelte Kalibrierungskurve zu Grunde legt (Abb. 6.1.3), erhält man eine CO-Bedeckung auf der gesputterten Oberfläche bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar ($T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$) von $\theta_{\text{CO}} = 0,65 \pm 0,1 \text{ ML}$, während sich auf der ausgeheilten Oberfläche eine Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0,4 \pm 0,1 \text{ ML}$ ermitteln lässt. Wenn man den relativ großen Fehlerbereich einbezieht, der sich aus der in Abb. 6.1.3 eingezeichneten grau unterlegten Fehlerregion ergibt, so können diese Ergebnisse in Einklang mit den thermischen Desorptionmessungen gebracht werden, die ein Bedeckungsverhältnis ergaben, bei dem die gesputterte Oberfläche eine fast doppelt so große Bedeckung besitzt wie die ausgeheilte Oberfläche. Dies zeigt abermals eindrucksvoll, wie gut sich die Bestimmung der Schwingungsresonanzfrequenz der "on-top"-Moleküle zur Kalibrierung der absoluten Oberflächenbedeckung auf der Rh(111)-Oberfläche einsetzen lässt. Im höheren Druckbereich bis ca. $p_{\text{CO}} = 1$ mbar steigt die Resonanzfrequenz auf der ausgeheilten Oberfläche aufgrund der beschriebenen CO-CO Kopplungseffekte an und nähert sich der Resonanzfrequenz, die auf der gesputterten Oberfläche zu beobachten ist. Es zeigt sich allerdings, dass die CO-Resonanzfrequenz auf der gesputterten Oberfläche unter gleichen Bedingungen immer einen etwas höheren Wert besitzt. Das bedeutet, dass auf dieser

Oberfläche höhere Oberflächenbedeckungen erreicht werden können. Dies wird durch den maximalen Frequenzwert von $\omega_{\text{CO}} = 2081 \text{ cm}^{-1}$ bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10 \text{ mbar}$ bestätigt. Dieser Wert liegt außerhalb der für den ausgeheilten Rh(111)-Kristall verwendeten Kalibrierungskurve (Abb. 6.1.3), was verdeutlicht, dass auf der gesputterten Oberfläche höhere CO-Bedeckungen erzeugt werden können als die Sättigungsbedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0.75 \text{ ML}$, die auf dem ausgeheilten Rh(111)-Kristall möglich ist.

Die druckabhängigen Messungen auf der gesputterten Oberfläche zeigen somit ein ähnliches Verhalten wie die Messungen auf der ausgeheilten Oberfläche. Es kann abermals das Einsetzen der CO-Dissoziation in Druckbereichen von $p_{\text{CO}} > 10 \text{ mbar}$ bei Raumtemperatur beobachtet werden, was zu Kohlenstoffablagerungen aber nicht zu Sauerstoffablagerungen führt. Der einzige Unterschied besteht in der etwas höheren CO-Bedeckung, die auf der gesputterten Oberfläche erzeugt werden kann. Ob diese höhere Bedeckung Auswirkungen auf die temperaturabhängigen Messungen besitzt, wird im nächsten Unterkapitel untersucht.

7.2 Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption

Wie bereits in Kapitel 7.1 gezeigt, erhöht das Sputtern der Rh-Oberfläche die absolute CO-Bedeckung. Der Einfluss, den die durch das Sputtern erzeugte defektreiche Oberfläche auf die temperaturabhängigen Messungen besitzt, wird in diesem Kapitel untersucht.

In Abbildung 7.2.1 sind SFG-Spektren einer temperaturabhängigen Messung bei einem CO-Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar dargestellt. Bei diesem Druck konnte "on-top" adsorbiertes CO bis zu einer Substrattemperatur von 480 K detektiert werden. Bei allen Spektren wird eine einzige Schwingungsmode beobachtet, die den in der "on-top"-Position gebundenen CO-Molekülen zugeordnet werden kann. Diese Oberflächentemperatur $T_s = 480$ K stellte auch bei den temperaturabhängigen Messungen auf der ausgeheilten Oberfläche (Abb. 6.4.2) das Tempera-

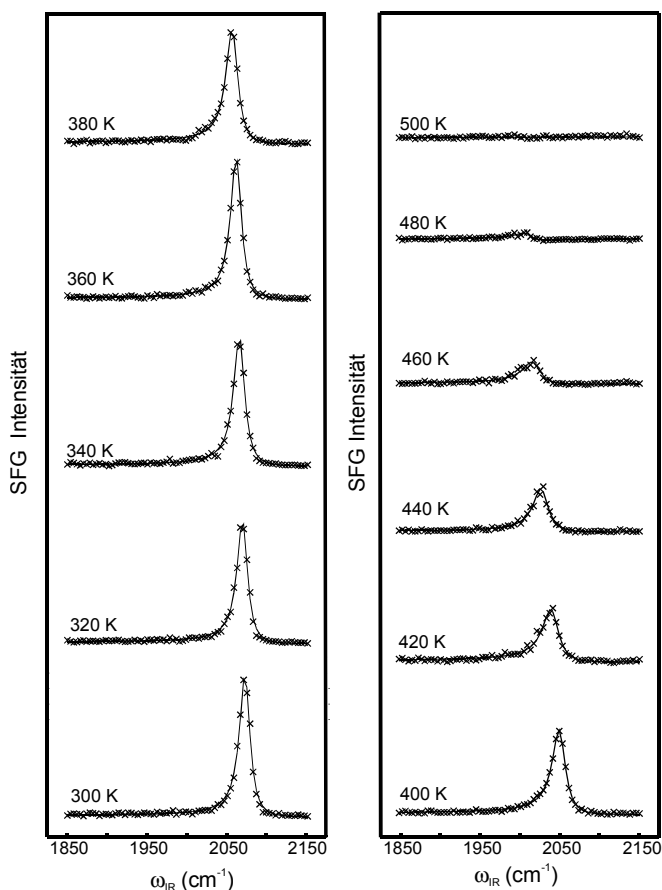


Abb. 7.2.1 SFG-Spektren von adsorbierten CO an einer gesputterten Rh(111)-Oberfläche bei einer Substrattemperatur von $T_s = 300$ K über einen Temperaturbereich von 300 - 500 K bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar.

turmaximum dar, bei dem noch CO-Moleküle nachweisbar waren.

Die Resonanzfrequenz der CO-Schwingung sinkt mit steigender Temperatur aufgrund der kleiner werdenden Bedeckung. Sie reicht von 2072 cm^{-1} bei $T_S = 300 \text{ K}$ bis 2010 cm^{-1} bei $T_S = 480 \text{ K}$. Dies wird in Abbildung 7.2.2 gezeigt, in der zum Vergleich neben der Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz auf der gesputterten Oberfläche (Quadrate) auch die auf der ausgeheilten Oberfläche (Dreiecke) dargestellt ist. Wie bereits bei den druckabhängigen Messungen beobachtet, kann man auf der gesputterten Oberfläche eine höhere CO-Schwingungsfrequenz, die auf die höhere Oberflächenbedeckung zurückzuführen ist, beobachten. Im höheren Temperaturbereich nähern sich die Werte der gesputterten und der ausgeheilten Oberfläche an. Dies ist auf eine Änderung der Defektkonzentration bei höheren Temperaturen zurückzuführen. Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt führt eine hohe Oberflächentemperatur zu einem Ausheilen von Defektstrukturen auf Einkristalloberflächen [Shig76]. Dies hat zur Folge, dass mit höheren Temperaturen die Defektkonzentration abnimmt und sich die CO-Resonanzfrequenz der gesputterten Oberfläche der der ausgeheilten annähert. Das lässt sich auch dadurch belegen, dass nach dem Abkühlen der Oberflächen auf $T_S = 320 \text{ K}$, die SFG-Signalstärke zwar gleich bleibt, der Wert der CO-Resonanzfrequenz jedoch um 5 cm^{-1} kleiner ist als beim temperaturerhöhenden Messzyklus. Es zeigt, dass

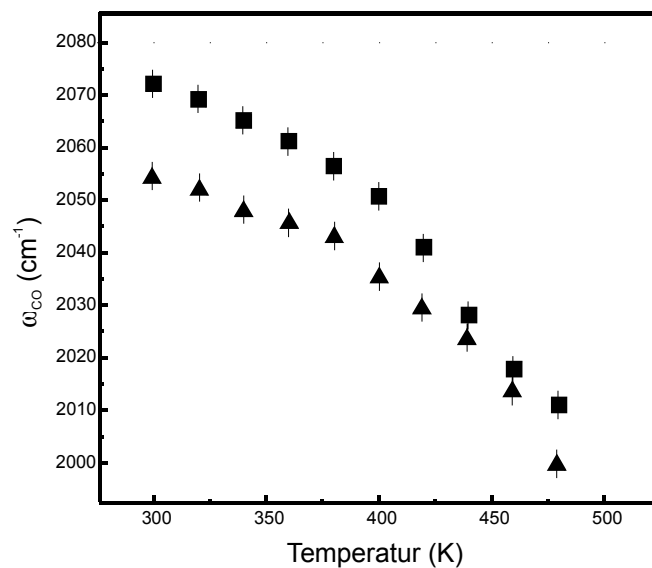


Abb. 7.2.2 Temperaturabhängigkeit der CO-Schwingungsfrequenz bei $p_{CO} = 10^{-8} \text{ mbar}$ auf einer gesputterten Rh(111)-Oberfläche (Quadrate) und auf einer ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche (Dreiecke).

aufgrund der hohen Temperatur die Defektkonzentration abgenommen hat, was in einer niedrigeren Schwingungsfrequenz im Vergleich zum Beginn der Messreihe führt.

Eine Auger-Untersuchung der Oberfläche nach der temperaturabhängigen Messreihe zeigte wie bereits bei den Messungen auf der ausgeheilten Oberfläche keinerlei Anzeichen für das Einsetzen einer CO-Dissoziation unter diesen Messbedingungen, so dass nur die charakteristischen Rh-Linien zu detektieren waren.

Wie die temperaturabhängige Messung der CO-Adsorption bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar gezeigt haben, ändert sich mit höheren Temperaturen die Defektstruktur, d.h. mit Hilfe des Sputterns ist keine temperaturstabile Oberflächenstruktur zu erzielen. Wie in Kap. 6.4 mittels temperaturabhängiger Messungen unter verschiedenen Druckbedingungen gezeigt, können im hohen Druckbereich CO-Moleküle bis zu einer noch viel höheren Oberflächentemperatur von $T_S = 750$ K auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Da in diesem hohen Temperaturbereich das Ausheilen der Defektstrukturen sofort die Oberflächenstruktur der gesputterten Oberfläche verändert und daher keine stabile defektreiche Oberfläche für die Untersuchungen vorhanden ist, können Messungen auf der gesputterten Oberfläche unter diesen Bedingungen keine aussagekräftigen Daten liefern. Deshalb wurde auf die Durchführung dieser Messungen verzichtet.

Zusammenfassung der Untersuchungen der Adsorption von CO auf einer gesputterten Rh(111)-Oberfläche:

Mit Hilfe der Untersuchungen der CO-Adsorption auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche konnte ein weiterer Schritt in Richtung des Ziels, katalytische Prozesse unter realistischen Bedingungen zu untersuchen, gemacht werden. Dazu wurde aus einer Rh(111)-Oberfläche mittels Ionenbeschuss eine defektreiche und komplexere Oberfläche geschaffen.

Die Untersuchungen zeigten, dass sich die CO-Adsorption auf der gesputterten Oberfläche nahezu gleich verhält wie auf der ausgeheilten Oberfläche. Abermals konnte bereits bei Raumtemperatur das Einsetzen der CO-Dissoziation bei $p_{\text{CO}} > 10$ mbar beobachtet werden, die über die Boudouard-Reaktion abläuft und die Ablagerung von Kohlenstoff auf der Oberfläche zur Folge hat. Mit Hilfe massenspektrometrischer und Summenfrequenz-Messungen ließ sich zeigen, dass das CO auf der defektreicheren Oberfläche mit einer deutlich höheren Adsorptionsenergie adsorbiert, was eine beinahe doppelt so große

Gesamtbedeckung bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar ($T_{\text{S}} = 300$ K) gegenüber der ausgeheilten Oberfläche erzeugt. Da sich die Defektstrukturen im hohen Temperaturbereich als nicht stabil erwiesen, ist es notwendig, Untersuchungen auf anderen temperaturstabilen komplexen Oberflächen durchzuführen, um verlässliche Aussagen über den Einfluss, den die komplexe Oberflächenstruktur auf die CO-Adsorption hat, zu erhalten. Deshalb widmet sich das nächste Kapitel der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Rh-Folie.

8 Untersuchung der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Rh-Folie

Nach den Untersuchungen zur CO-Adsorption auf der Rh(111)- und der gesputterten Rh(111)-Oberfläche in Kapitel 6 bzw. 7 beschäftigt sich dieses Kapitel mit druck- bzw. temperaturabhängigen Untersuchungen der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Rh-Oberfläche. Damit wird sowohl, wie in Abb. 8.1 dargestellt, die Druck- als auch die Materiallücke zwischen den klassischen Oberflächenmethoden und den realistischen Katalysebedingungen geschlossen. Dies ermöglicht es, die beiden Hauptkomponenten des Dreiwegabgaskatalysators (Pt und Rh) unter realistischen Reaktionsbedingungen zu untersuchen und damit die Voraussetzung für eine erfolgversprechende Simulation der Oberflächenreaktionen zu schaffen.

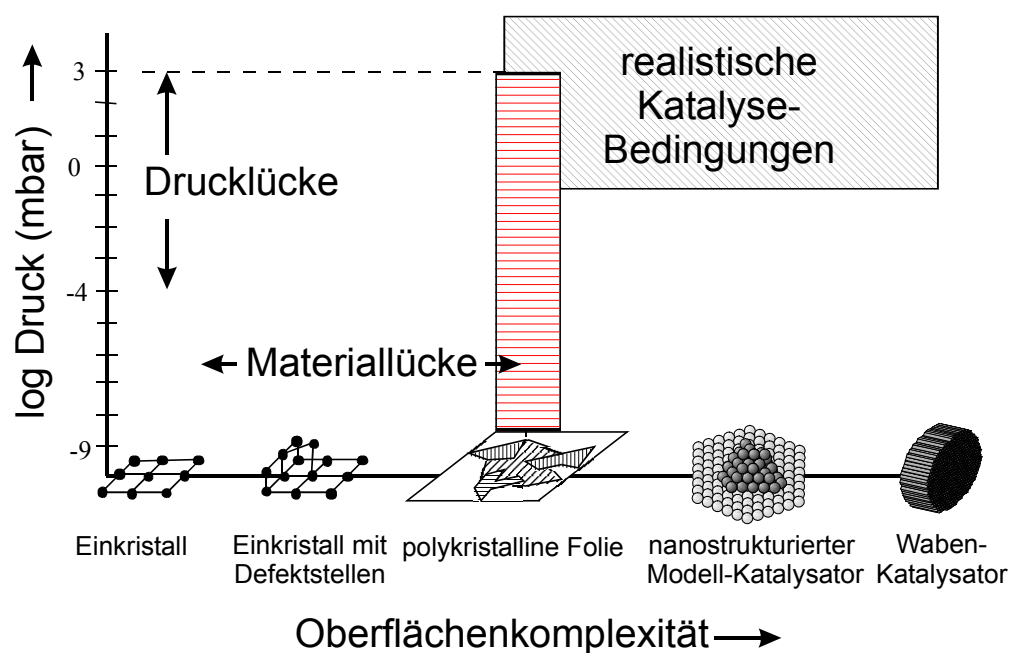


Abb. 8.1 Druck- bzw. Materiallücke der heterogenen Katalyse. Mittels der in diesem Kapitel dargestellten Messungen gelang es, die Drucklücke auf einer Rh-Folie zu überbrücken und Messungen im Bereich realistischer Katalysebedingungen durchzuführen.

Die klassischen Oberflächenmethoden wie z.B. Energy Electron Loss Spectroscopy (kurz.: EELS) ermöglichten zwar eine ausführliche Untersuchung der CO-Adsorption auf polykristallinen Rh-Oberflächen, jedoch war es bisher nicht möglich, den Adsorptionsprozess auf der Oberfläche *in situ* zu beobachten. Dies wird nun durch die Verwendung der Summenfrequenzspektroskopie möglich.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen zur Adsorption von CO auf polykristalliner Rhodiumfolie [Camp,78, Camp79a, Camp79b, Bald98] haben gezeigt, dass das CO nicht dissoziativ auf der reinen Oberfläche adsorbiert, so dass eine Langmuir-Adsorptionskinetik erster Ordnung angenommen werden kann [Camp78]. Die Desorptionsenergie von CO liegt dabei bei $E_{\text{Des}} \approx 31$ kcal/mol [Camp79a], wobei ein Haftkoeffizient von 0,5 bei $T_S = 330$ K angenommen werden kann [Camp78]. Für den präexponentiellen Faktor ν wurde dabei ein Wert von $\nu = 3,15 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ verwendet [Camp79a]. Ein Vergleich dieser Werte mit denen in Kap. 6 zur Simulation der CO-Bedeckung auf einer Rh(111)-Oberfläche verwendeten zeigt, dass diese im vergleichbaren Rahmen liegen. In Kapitel 6 wurde mit Hilfe der kinetischen Parameter eine Modellierung der Oberflächenbedeckung durchgeführt, die schließlich zu der in Abb. 6.1.3 gezeigten Kalibrierungskurve führte. In Kap. 7 konnte gezeigt werden, dass diese Kalibrierungskurve trotz der erhöhten Defektkonzentration auch auf einer gesputterten Rh(111)-Oberfläche verwendet werden konnte. Ob dies auch auf der polykristallinen Rh-Folie zulässig ist, wurde zunächst mit Hilfe thermischer Desorptionsmessungen untersucht. Dazu wurde die Rh-Folie mit der in Kapitel 4 vorgestellten Prozedur gereinigt und anschließend bei dem Abkühlen auf $T_S = 300$ K bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar mit CO-Molekülen belegt. Das daraufhin aufgenommene TD-Spektrum ist in Abb. 8.2a zusammen mit dem TD-Spektrum von CO auf einer Rh(111)-Oberfläche, das unter denselben Bedingungen aufgenommen wurde, dargestellt (Abb. 8.2.b). Dabei wurde sichergestellt, dass die Fläche, die den CO-Molekülen auf der Rh-Folie zur Adsorption zur Verfügung stehen, gleich der auf der Einkristalloberfläche war. Ein Vergleich dieser Spektren zeigt bereits, wie bei den Messungen auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche, dass die Oberflächenbedeckung mit CO auf der Rh-Folie eindeutig größer als auf der ausgeheilten Einkristalloberfläche ist. Bei den Messungen auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche konnte über eine Integration der Fläche, die die TD-Spektren bedecken und die proportional zur Oberflächenbedeckung ist, gezeigt werden, dass auf der gesputterten Oberfläche fast doppelt so viele CO-Moleküle adsorbieren wie auf der ausgeheilten Oberfläche. Dies deckt sich ebenfalls mit der Frequenzinformation, die sich aus den SFG-Spektren dieser Oberfläche ermitteln ließ.

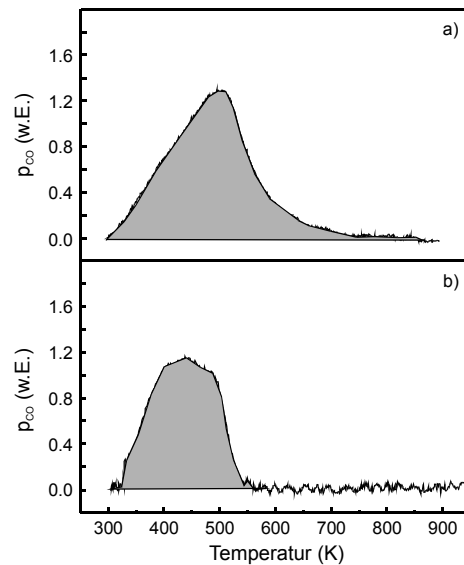


Abb. 8.2 Vergleich der TD-Spektren von CO auf einer polykristallinen Rh-Folie (a) und einem Rh(111)-Kristall bei einem CO-Druck von $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar.

Eine Analyse der in Abb. 8.2 dargestellten thermischen Desorptions-Spektren ergibt, dass die Oberflächenbedeckung mit CO auf der Rh-Folie ungefähr 60 % höher ist als die auf der ausgeheilten Einkristalloberfläche. Dies zeigt, dass auf der Folie weniger CO adsorbiert als auf der gesputterten Einkristalloberfläche. Auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche wurde die erhöhte CO-Bedeckung auf die erhöhte Defektkonzentration zurückgeführt (siehe Kap. 7), da das CO an den Defektstrukturen mit einer deutlich größeren Adsorptionsenergie bindet. Zwar besitzt die Rh-Folie eine im Vergleich zur (111)-Oberfläche höhere Defektkonzentration, allerdings zeigten Untersuchungen auf polykristallinen Pt-Folien, dass mit der hier verwendeten Reinigungsprozedur Folienoberflächen nur wenig Defekte besitzen [Metk00]. Dies führte dazu, dass sich die Pt-Folienoberfläche beschreiben lässt als eine Oberfläche, die aus verschiedenen Einkristallfacetten besteht. Dies würde auch erklären, warum auf der gesputterten Rh(111)-Oberfläche mehr CO-Moleküle adsorbieren als auf der Rh-Folie unter vergleichbaren Bedingungen. Andererseits zeigen die TD-Messungen aber eine erhöhte CO-Adsorption auf der Folie gegenüber der nicht gesputterten Einkristalloberfläche, da eine aus mehreren Adsorptionsdomänen bestehende Oberfläche zwangsläufig eine erhöhte Anzahl an Domänengrenzen und damit Defektstrukturen besitzt. Um zu überprüfen, ob sich diese erhöhte Oberflächenbedeckung auch in den SFG-Spektren

widerspiegelt, wurden zunächst analog zu den Messungen auf der Rh(111)-Oberfläche (Abb. 6.1.1) kombinierte thermische Desorptions- und SFG-Messungen durchgeführt. Diese sind für einen Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar in Abb. 8.3 auszugsweise dargestellt. Auf der linken Seite sind dabei die thermischen Desorptions- auf der rechten Seite die SFG-Spektren abgebildet. Die zugehörige Oberflächentemperatur ist jeweils in den einzelnen Spektren angegeben.

Wie man erkennen kann, nimmt die Oberflächenbedeckung aufgrund der Desorption der CO-Moleküle bei höheren Oberflächentemperaturen ab, was mit einer kleineren SFG-Signalintensität und einer Verschiebung der CO-Resonanzfrequenz zu kleineren Wellenzahlen verbunden ist. Der Frequenzbereich des SFG-Signals ist dabei wieder charakteristisch für die in der "ontop"-Position gebundenen CO-Moleküle [Dubo80]. Eine ausführliche Analyse dieser SFG-Spektren wird in Kap. 8.2 bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption durchgeführt. Interessant ist ein Vergleich der CO-Resonanzfrequenz bei der Starttemperatur von $T_s = 300$ K mit den analogen Messungen auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche (Abb. 6.1.1). So liegt die Resonanzfrequenz auf der

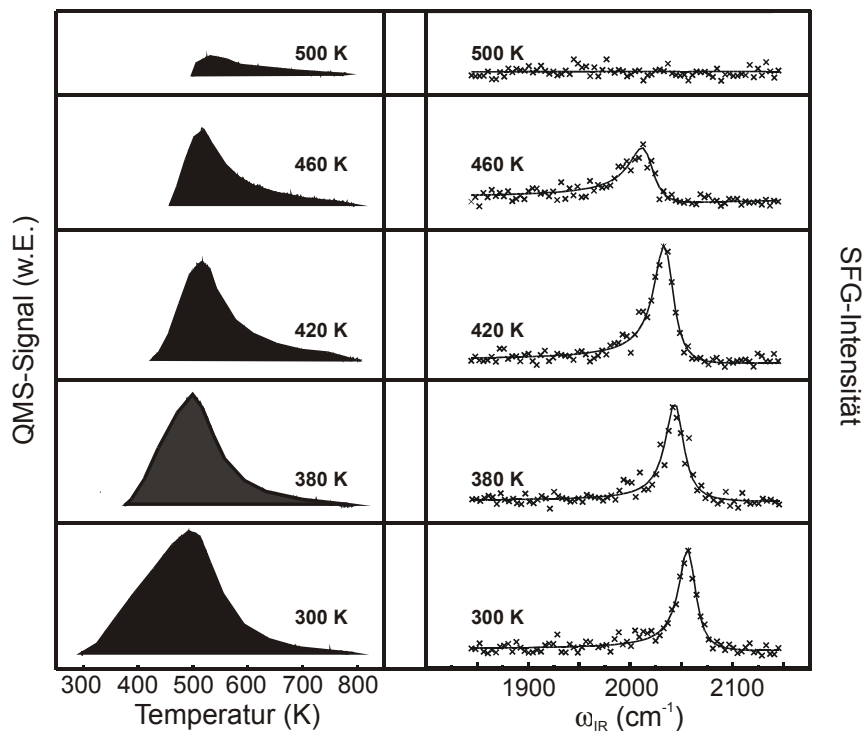


Abb. 8.3 Temperaturabhängige CO-Adsorptionsuntersuchung auf einer polykristallinen Rh-Folie
links: TD-Spektren aufgenommen bei einem CO-Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar.
rechts: SFG-Spektren aufgenommen bei einem CO-Druck von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar.

Rh-Folie bei $T_s = 300$ K und $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar bei ca. $\omega_{CO} = 2060 \pm 4$ cm^{-1} im Vergleich zu $\omega_{CO} = 2055 \pm 2$ cm^{-1} auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche. Der größere Fehlerbereich kommt daher zustande, dass aufgrund der unregelmäßigeren Folienoberfläche mehr Streuverluste auftreten und daher das SFG-Signal erheblich kleiner ist als auf Einkristallobereflächen. Dies hat auch eine deutliche Erhöhung des Untergrunds zur Folge. Mit Hilfe der auf der Folie ermittelten Resonanzfrequenz läßt sich aus der in 6.1.3 gezeigten Kalibrierungskurve eine Oberflächenbedeckung von $\theta_{CO} = 0,51 \pm 0,1$ ML ermitteln. Unter Einbeziehung des relativ großen Fehlerbereichs liegt dieser Bedeckungswert ungefähr 60 % höher als der Wert, der sich auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche ermitteln läßt und stimmt somit mit dem mit Hilfe der thermischen Desorptionsspektren ermittelten Wert überein. Es zeigt sich, dass -wie auch auf der gesputterten Oberfläche- die Kalibrierungskurve aus Abb. 6.1.3 sich auch auf die polykristalline Oberfläche anwenden läßt, da die Kalibrierung dort gegen die absolute Oberflächenbedeckung durchgeführt wurde und diese sich aufgrund der bereits beschriebenen CO-CO Kopplung in der Resonanzfrequenz der "ontop"-Moleküle widerspiegelt.

Mit Hilfe dieser Kalibrierungskurve ist es nun möglich, in den folgenden Kapiteln zur Druck- (Kap. 8.1) bzw. zur Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption (Kap. 8.2), die absolute CO-Oberflächenbedeckung direkt aus den SFG-Spektren zu ermitteln.

8.1 Druckabhängigkeit der Adsorption von CO auf einer polykristallinen Rh-Folie

In den folgenden Untersuchungen soll sowohl die Druck- (Kap. 8.1) als auch die Temperaturabhängigkeit (Kap. 8.2) der CO-Adsorption auf der polykristallinen Rh-Folie untersucht werden. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf den Vergleich der Messungen auf der Rh(111)-, der gesputterten Rh(111)- und der polykristallinen Oberfläche gelegt, um Informationen über die Auswirkung der Oberflächenstruktur auf die CO-Adsorption zu erhalten. Dabei wird eine analoge Darstellung wie in Kapitel 6 und 7 gewählt, um den Vergleich zwischen den verschiedenen Messungen zu erleichtern. Untersuchungen zur CO-Adsorption auf Rh-Folien mittels der SFG-Methode sind bisher in der Literatur nicht bekannt.

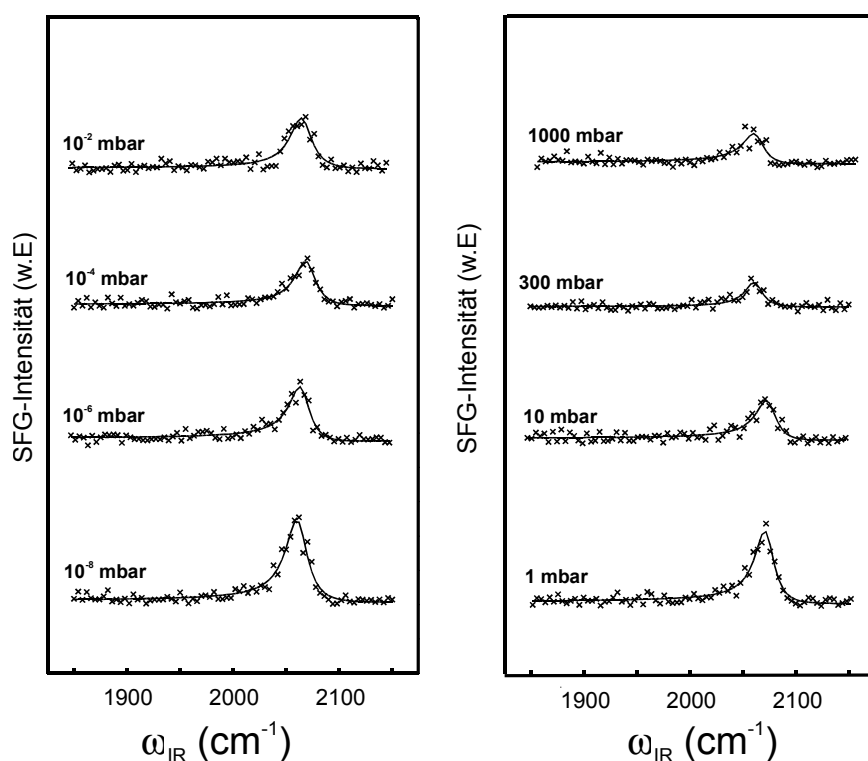


Abb. 8.1.1 SFG-Spektren von adsorbiertem CO auf einer polykristallinen Rh-Folie bei einer Substrattemperatur von $T_S = 300$ K über einen Druckbereich von $p_{CO} = 10^{-8} - 1000$ mbar.

Die druckabhängigen Messungen zur CO-Adsorption sind in Abb. 8.1.1 auszugsweise über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar dargestellt. Die experimentellen Daten sind abermals durch Kreuze dargestellt, die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis der Linienformanalyse gemäß Gleichung 3.3.25 dar. Wie bereits erwähnt, ist die SFG-Signalintensität im Vergleich zu den Einkristallmessungen aufgrund erhöhter Streuverluste erheblich verringert. Alle in Abb. 8.1.1 gezeigten SFG-Spektren werden von einer einzelnen Schwingungsresonanz dominiert, die aufgrund der Frequenzinformation eindeutig CO-Molekülen, die in der "ontop"-Position gebunden sind, zugeordnet werden können [Dubo80]. Multikoordiniert gebundene CO-Moleküle konnten im Gegensatz zu den Messungen auf der Rh(111)-Oberfläche (Abb. 6.2.2) nicht nachgewiesen werden. Dies kann jedoch auch in Zusammenhang mit der bereits erwähnten reduzierten Signalempfindlichkeit für CO-Moleküle verbunden sein, die nicht in der "ontop"-Position gebunden sind. Die in Abb. 8.1.1 gezeigten Spektren wurden abermals aufgenommen, indem der Druck von 10^{-8} mbar auf 1000 mbar erhöht wurde. Dabei konnte eine leichte Abnahme der SFG-Intensität im hohen Druckbereich beobachtet werden. Diese Abnahme wurde bei den Einkristallmessungen auf ein Einsetzen der dissoziativen CO-Adsorption zurückgeführt, was zur Folge hat, dass der Adsorptionsprozess irreversibel verläuft. Ein Vergleich eines SFG-Spektrums, welches bei $p_{\text{CO}} = 10^{-6}$ mbar aufgenommen wurde, nachdem der Druck nach den druckabhängigen

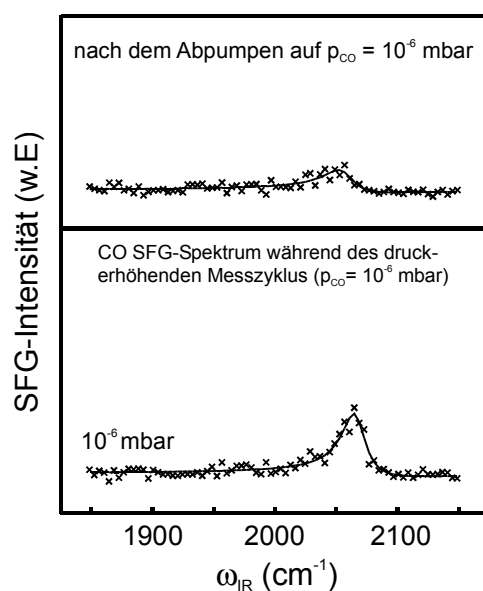


Abb. 8.1.2 Vergleich eines CO SFG-Spektrums, nachdem der Druck nach den druckabhängigen Adsorptionsmessungen auf 10^{-6} mbar reduziert wurde (oben), mit dem Spektrum unter gleichen Druckbedingungen im ansteigenden Druckzyklus (unten).

Messungen wieder reduziert wurde, mit dem SFG-Spektrum im ansteigenden Druckzyklus (Abb. 8.1.2), weist wie bereits bei den Messungen auf der Einkristalloberfläche eine drastische Reduzierung der Signalintensität auf. Dies zeigt, dass auch auf der polykristallinen Folienoberfläche die druckabhängige CO-Adsorption irreversibel abläuft. Auch hier ist die Irreversibilität wieder auf ein Einsetzen der CO-Dissoziation zurückzuführen, wie eine Auger-Untersuchung nach den druckabhängigen Messungen zeigt. In dieser Auger-Untersuchung, in Abb. 8.1.3 dargestellt, ist abermals zusätzlich zu den charakteristischen Rh-Linien die C-Linie bei 275 eV zu erkennen. Die Intensität der Linie liegt dabei zwischen der der Messung auf der ausgeheilten und der gesputterten Rh(111)-Oberfläche. Dies zeigt, dass die Dissoziationsstärke auf der Folienoberfläche im Bereich zwischen der ausgeheilten und der gesputterten Oberfläche liegt. Wie schon bei den Einkristalloberflächen konnte kein Sauerstoff auf der Oberfläche mittels der Augeruntersuchung nachgewiesen werden, was verdeutlicht, dass der CO-Dissoziationsvorgang ebenfalls über die Boudouard-Reaktion $2 \text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ abläuft. Die mittels der Linieformanalyse aus den in Abb. 8.1.1 dargestellten Spektren ermittelten Werte für die relative Adsorbatdichte der "ontop"-Moleküle $n_{\text{ontop-CO}}$ und der CO-Resonanzfrequenz ω_{CO} sind in Abb. 8.1.4 wiedergegeben. Die relative Adsorbatdichte zeigt dabei ein zur Einkristalloberfläche (vergleiche Abb. 6.2.3) sehr ähnliches Verhalten. So kann mit ansteigendem Druck zunächst eine Abnahme von $n_{\text{ontop-CO}}$ beobachtet werden. Dies kann mit einer Verschiebung der CO-Moleküle aus der "ontop"-Position in die Mulden- bzw. Brückenposition erklärt werden. Auf der Rh(111)-Oberfläche

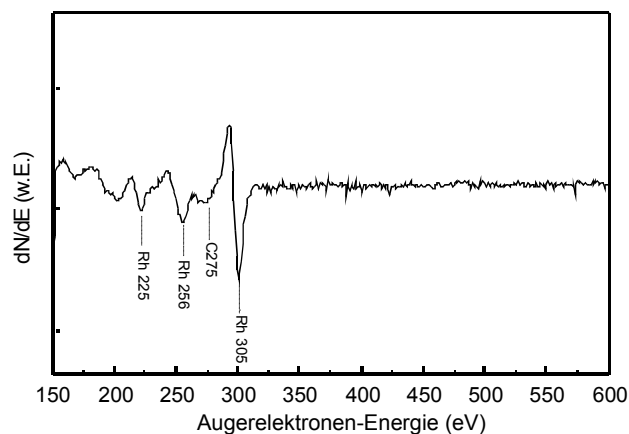


Abb. 8.1.3 Augerspektrum der Rh-Oberfläche nach der Adsorptionsuntersuchung. Analog zu den Messungen auf der Einkristalloberfläche ist abermals Kohlenstoff auf der Oberfläche nachweisbar, was auf die dissoziative Adsorption von CO hinweist.

ließ sich dies anhand von LEED-Untersuchungen nachweisen, die eine Umordnung der CO-Moleküle von einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in eine $(2 \times 2)3\text{CO}$ -Struktur zeigte, in der weniger "ontop"-Moleküle vorhanden sind. Aufgrund des Fehlens der geordneten Oberflächenstruktur ist dieser Nachweis auf der Folienoberfläche nicht möglich, jedoch läßt der in Abb. 8.1.4 gezeigte Verlauf vermuten, dass hier ein ähnlicher Prozess vorliegt. Im mittleren Druckbereich bis ca. 10 mbar bleibt die Adsorbatdichte relativ konstant, bis sie im hohen Druckbereich wieder abfällt. Dies ist auf das Einsetzen der beobachteten CO-Dissoziation zurückzuführen, was eine Abnahme der freien Oberflächenplätze zur Adsorption zur Folge hat und daher die Oberflächenbedeckung beeinflusst. Der Bereich, in dem die CO-Dissoziation eintritt und unter anderem zu einer Abnahme der Signalintensität führt (siehe Abb. 8.1.1), ist in Abb. 8.1.4 wieder durch die Verwendung leerer Symbole angedeutet. Die Druckabhängigkeit der CO-Schwingungsfrequenz ω_{CO} ist in Abb. 8.1.4b dargestellt. Aufgrund des höheren Druckes und der damit verbundenen höheren Oberflächenbedeckung steigt die Schwingungsfrequenz bis zum Einsetzen der CO-Dissoziation (leere Kreise) an. Bei $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar liegt die Schwingungsfrequenz wie bereits erwähnt gegenüber der (111)-Oberfläche ein wenig höher, was mit der

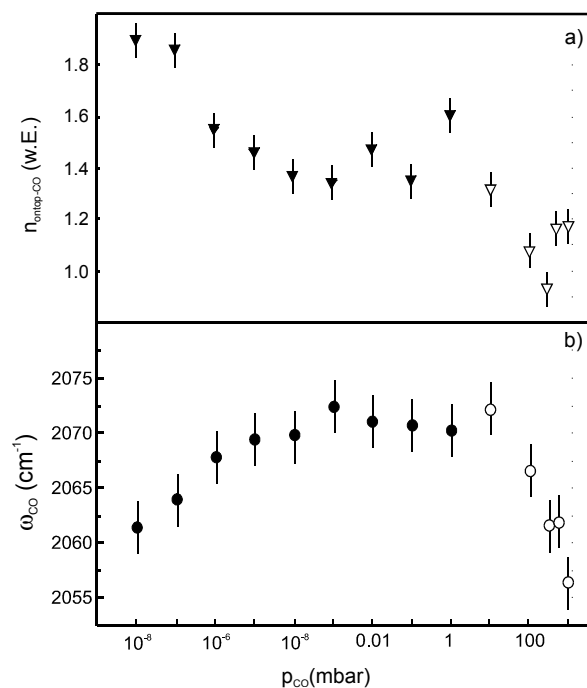


Abb. 8.1.4 a) Druckabhängigkeit der Adsorbatdichte $n_{\text{ontop-CO}}$.

b) Druckabhängigkeit der Resonanzfrequenz ω_{CO} .

60 % höheren Oberflächenbedeckung begründet werden kann (siehe Abb. 8.2). Im höheren Druckbereich bis 10 mbar geht die Resonanzfrequenz in einen Sättigungsbereich über, der im Rahmen des Fehlers mit den Werten übereinstimmt, die auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche ermittelt wurden. Da die Schwingungsresonanz über die beschriebenen CO-CO Kopplungseffekte mit der Oberflächenbedeckung korreliert, zeigt dies, dass im hohen Druckbereich auf der Rh-Folie genauso viel CO adsorbiert wird wie auf der Rh(111)-Oberfläche. Die druckabhängigen Messungen zeigen, dass -wie bereits auf den Einkristalloberflächen beobachtet- die CO-Adsorption im hohen Druckbereich dissoziativ abläuft. Dies führt abermals zur Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche, jedoch nicht von Sauerstoff wie die Auger-Untersuchungen zeigten. Die CO-Dissoziation kann daher auch auf der Rh-Folie über die Boudard-Reaktion $2 \text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ beschrieben werden.

Ob sich die CO-Adsorption auf der Rh-Folie auch in anderen Druck- bzw. Temperaturbereichen analog zur Rh(111)-Oberfläche beschreiben läßt, wird im folgenden Kapitel, das sich mit der Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption beschäftigt, untersucht.

8.2 Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption auf einer polykristallinen Rh-Folie

Die in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen zur temperaturabhängigen CO-Adsorption auf einer polykristallinen Rh-Folie wurden analog zu den in Kap. 6 und 7 gezeigten Messungen auf der Einkristalloberfläche durchgeführt. In diesen Untersuchungen konnte ein reversibler Niederdruckbereich und ein irreversibler Hochdruckbereich auf der Rh(111)-Oberfläche nachgewiesen werden. Im niederen Druckbereich wurden deshalb zunächst auf der polykristallinen Rh-Folie temperaturabhängige Messungen über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8} - 10^{-4}$ mbar durchgeführt.

Niederer Druckbereich

In Abb. 8.2.1 sind temperaturabhängige SFG-Messungen bei verschiedenen CO-Drücken dargestellt (links: $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ mbar, Mitte: $p_{\text{CO}} = 10^{-6}$ mbar, rechts: $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar). Die dort gezeigten Spektren wurden wie auch alle nachfolgenden in der *ppp*-Polarisationsanordnung aufgenommen, da es auf der Rh-Folie nicht möglich war, Spektren in der *ssp*-Polarisation aufzunehmen. Aufgrund des höher werdenden Druckes in diesem Bereich und der daraus folgenden höheren Oberflächenbedeckung lassen sich die CO-Moleküle mit steigendem Druck bis zu höheren Subtrattemperaturen nachweisen. So steigt die maximale Temperatur, bis zu der die CO-Moleküle noch auf der Oberfläche adsorbieren, mit dem Druck von $T_{\text{S}} = 460$ K auf 500 K und schließlich auf 560 K an. Diese maximalen Temperaturen liegen in dem Bereich, der unter gleichen Bedingungen auch auf der Rh(111)-Oberfläche nachgewiesen werden konnte (vergleiche Kap. 6). Alle Spektren werden wieder von einer einzelnen Schwingungsresonanz dominiert, die, wie auch in den druckabhängigen Messungen bereits gezeigt, auf CO-Moleküle zurückzuführen ist, die in der "ontop"-Position auf der Oberfläche adsorbiert sind.

Die mit Hilfe der Linienformanalyse ermittelten Werte für die CO-Schwingungsfrequenz und die relative Adsorbatdichte sind in Abb. 8.2.2 dargestellt. Diese Werte werden dabei zum einen in der temperaturabhängigen Darstellung (a) und (c) und zum anderen in der bedeckungsabhängigen Darstellung (b) und (d) gezeigt. Die Bedeckungsabhängigkeit konnte

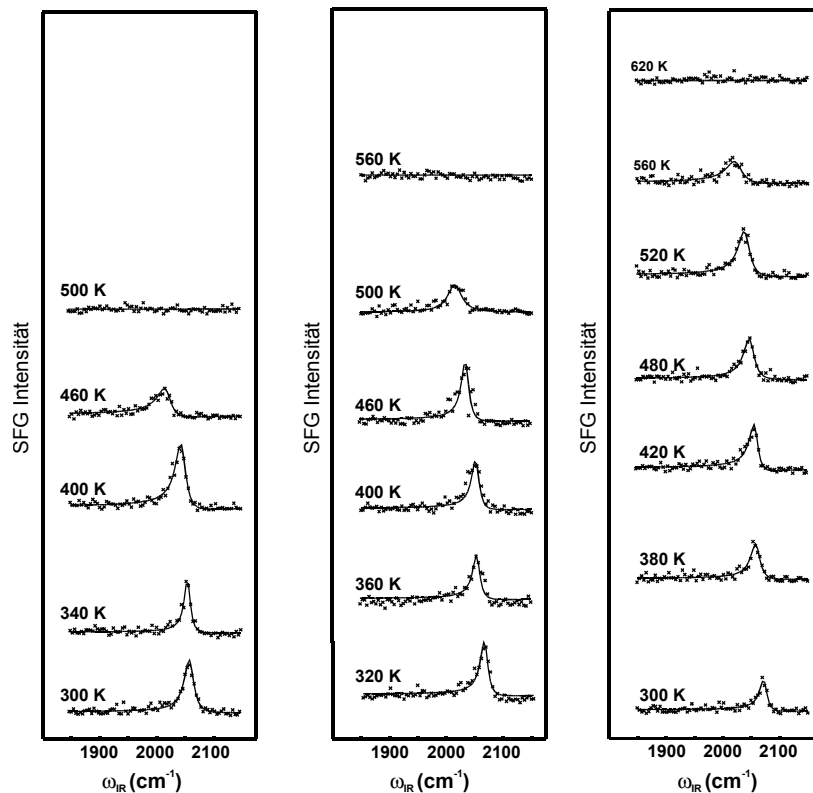


Abb. 8.2.1 Temperaturabhängige CO SFG-Spektren aufgenommen auf einer polykristallinen Rh-Folie bei
 a) $p_{CO} = 10^{-8}$ mbar, b) $p_{CO} = 10^{-6}$ mbar, c) $p_{CO} = 10^{-4}$ mbar.

dabei über die Frequenzinformation mit Hilfe der in Abb. 6.1.3 gezeigten Kalibrierungskurve ermittelt werden. Wie man in Abb. 8.2.2 erkennen kann, zeigt die relative Adsorbatdichte der in der "ontop"-Position adsorbierten CO-Moleküle $n_{\text{ontop-CO}}$ das im Vergleich zu den Einkristallmessungen gleiche nichtlineare Verhalten, das auf eine Verschiebung der "ontop"-Moleküle in multikoordinierte Adsorptionsplätze schließen läßt. Da eine genaue Zuordnung der CO-Moleküle zu ihren Adsorbatplätzen auf der Rh-Folie jedoch nicht möglich ist, lassen sich aus diesem Verlauf nicht sehr viele Informationen gewinnen. Dies ändert sich bei der temperaturabhängigen Darstellung der CO-Schwingungsfrequenz ω_{CO} , die in Abb. 8.2.2c gezeigt wird. Wie auch bei den Messungen auf den Einkristalloberflächen zeigt ω_{CO} eine kontinuierliche Abnahme bei höheren Temperaturen. Aufgrund der höheren Temperatur und der daraus resultierenden niedrigeren Oberflächenbedeckung sinken die Werte von ω_{CO} mit zunehmender Temperatur. Dies verdeutlicht die gute Eignung der CO-Schwingungsfrequenz als Größe, die proportional zur Oberflächenbedeckung ist und rechtfertigt damit ebenfalls die

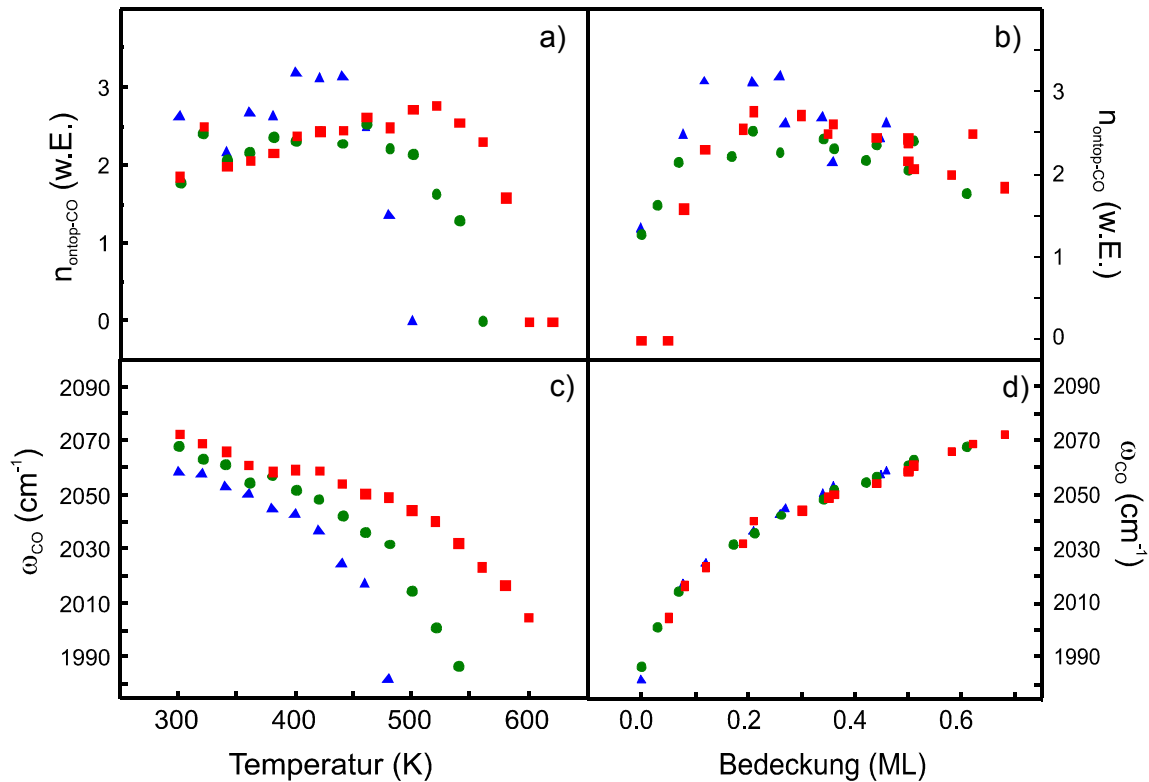


Abb. 8.2.2 Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz (c) und der relativen Adsorbatdichte $n_{\text{ontop-CO}}$ (a) bzw. Bedeckungsabhängigkeit der Resonanzfrequenz (d) und der relativen Adsorbatdichte $n_{\text{ontop-CO}}$ (b) von CO auf einer polykristallinen Rh-Folie, wie sie sich aus den SFG-Spektren aus Abb. 8.2.1 ergeben (10^{-8} mbar: Dreiecke, 10^{-6} mbar: Kreise, 10^{-4} mbar: Quadrate).

Verwendung der in Abb. 6.1.3 gezeigten Kalibrierungskurve zur Bedeckungsbestimmung. Die mit Hilfe dieser Kalibrierungskurve ermittelte Bedeckungsabhängigkeit von $n_{\text{ontop-CO}}$ ist in Abb. 8.2.2b dargestellt. Wie man erkennen kann, steigt $n_{\text{ontop-CO}}$ im niederen Bedeckungsbereich zunächst steil an, was darauf hindeutet, dass die Oberflächenbedeckung zunächst durch die Adsorption von CO-Molekülen, die in der "ontop"-Position gebunden sind, erhöht wird. Im mittleren Bedeckungsbereich bleibt $n_{\text{ontop-CO}}$ zunächst konstant, was darauf hindeutet, dass in diesem Bereich multikoordiniert gebundene CO-Moleküle in die Adsorptionsstruktur eingebaut werden. Im Sättigungsbereich kann schließlich eine leichte Abnahme von $n_{\text{ontop-CO}}$ beobachtet werden. Dies weist auf die bereits erwähnte Verschiebung der "ontop"-Moleküle in multikoordiniert gebundene Adsorptionsplätze hin. Die Abhängigkeit von ω_{CO} von der Bedeckung ist in Abb. 8.2.2d dargestellt. Sie spiegelt im wesent-

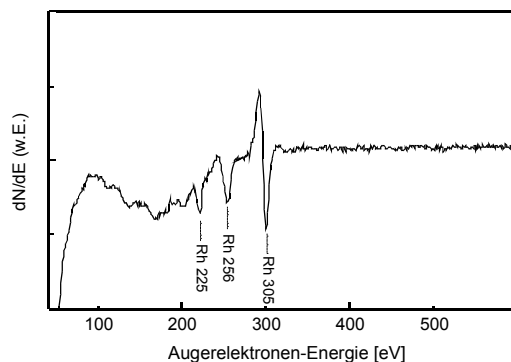


Abb. 8.2.3 Auger-Spektrum nach der temperaturabhängigen CO-Adsorptionsuntersuchung auf der polykristallinen Rh-Folie bei $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar.

lichen den niederen Bedeckungsbereich der Kalibrierungskurve wieder und ermöglicht die direkte Bestimmung der Oberflächenbedeckung aus den in Abb. 8.2.2c gezeigten Messwerten. Die in Abb. 8.2.1 gezeigten SFG-Spektren waren alle vollständig reversibel und zeigten keinerlei Hinweis auf ein Einsetzen eines dissoziativen Adsorptionsprozesses.

Ein Auger-Spektrum, das nach der Adsorptionsuntersuchung bei $p_{\text{CO}} = 10^{-4}$ mbar aufgenommen wurde, ist in Abb. 8.2.3 dargestellt. Es sind nur die charakteristischen Rh-Linien zu erkennen und keinerlei Linien, die auf mögliche Dissoziationsprodukte hinweisen würden. Auch dies zeigt, dass in Übereinstimmung zu den Untersuchungen auf der Rh(111)-Oberfläche, im niederen Druckbereich nur die molekulare Adsorption von CO beobachtet werden kann und keinerlei Hinweise auf einen möglichen dissoziativen und irreversiblen Adsorptionsprozess vorhanden sind.

Hoher Druckbereich

Dieses Unterkapitel beschäftigt sich mit temperaturabhängigen Messungen der CO-Adsorption auf der polykristallinen Rh-Folie im hohen Druckbereich, in dem auf der Einkristalloberfläche die dissoziative CO-Adsorption nachgewiesen werden konnte (Kap. 6 und 7). Dazu wurde zunächst analog zu den Einkristallmessungen die CO-Adsorption bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar über einen Temperaturbereich von $T_{\text{S}} = 300 - 800$ K untersucht. Dies ist in Abb. 8.2.4 dargestellt. Wie bereits bei den Messungen auf der Rh(111)-Kristalloberfläche (vergleiche Abb. 6.4.4) konnten bis zu einer Temperatur von ca. 760 K CO-Moleküle auf der

Oberfläche nachgewiesen werden, was ein erheblich höherer Wert ist als der, welcher auf der Pt-Oberfläche unter gleichen Bedingungen ermittelt werden konnte (Kap. 5). Das Auftreten der in Kap. 6 beschriebenen neuen niederfrequenten Schwingungsresonanz, die CO-Molekülen, welche mit Kohlenstoff coadsorbiert auf der Oberfläche vorlagen zugesprochen wurde, konnte auf der Rh-Folie nicht beobachtet werden.

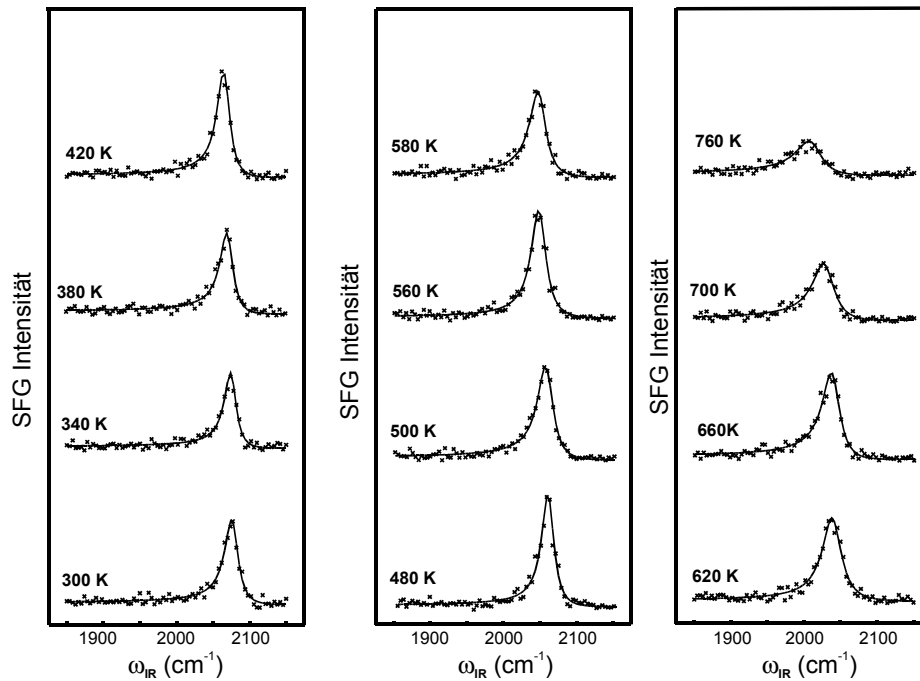


Abb. 8.2.4 Temperaturabhängige SFG-Spektren von CO auf polykristalliner Rh-Folie bei $p_{\text{CO}} = 1$ mbar.

Dies kann z.B. mit der erheblich reduzierten SFG-Signalintensität auf der Folie gegenüber dem Einkristall aufgrund erhöhter Streuverluste begründet werden. Da das Signal dieser neuen Schwingungsresonanz auf der (111)-Kristalloberfläche bereits nur eine sehr kleine Signalstärke besitzt, könnten die erhöhten Streuverluste einen Nachweis dieser Resonanz auf der Rh-Folie verhindern. Die aus den in Abb. 8.2.4 gezeigten SFG-Spektren ermittelten Werte für $n_{\text{ontop-CO}}$ und ω_{CO} sind in Abb. 8.2.5 dargestellt. Im Gegensatz zu den Messungen auf der Rh(111)-Oberfläche (Abb. 6.4.5) zeigt die Temperaturabhängigkeit von $n_{\text{ontop-CO}}$ einen leicht unterschiedlichen Verlauf. Während der Wert von $n_{\text{ontop-CO}}$ zunächst über einen weiten Temperaturbereich relativ konstant bleibt, fällt er oberhalb von $T_S = 700$ K steil ab. In diesem Bereich findet somit eine drastische Reduzierung der CO-Moleküle, die in der "ontop"-

Position gebunden sind, statt. Der temperaturabhängige Verlauf von ω_{CO} zeigt die gleiche Abhängigkeit wie auch auf der Einkristalloberfläche. Der maximale Frequenzwert von ca. 2078 cm^{-1} bei $T_{\text{S}} = 300 \text{ K}$ ist vergleichbar zu dem Wert auf der Einkristalloberfläche genau wie auch der fast lineare Abfall bis ca. 760 K . Die beiden letzten meßbaren Frequenzwerte liegen mit 1980 cm^{-1} leicht unter denen, die auf der Rh(111)-Oberfläche detektiert wurden. In Abb. 8.2.5 ist zusätzlich noch das Auger-Spektrum dargestellt, das nach der Adsorptionsuntersuchung aufgenommen wurde. Wie man erkennen kann, können nur geringe Spuren von Kohlenstoff auf der Oberfläche nachgewiesen werden, was verdeutlicht, dass der einsetzende Dissoziationsprozess auf der Oberfläche unter diesen Bedingungen nur sehr langsam abläuft. Aus diesem Grund lassen sich die CO-Moleküle auch bis zu einer relativ hohen Substrattemperatur bei dem gewählten CO-Druck von $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ nachweisen. Wie die Untersuchungen auf der Einkristalloberfläche zeigten, kann sich dies in höheren Druckbereichen erheblich ändern. Dies verdeutlicht auch die in Abb. 8.2.6 gezeigte

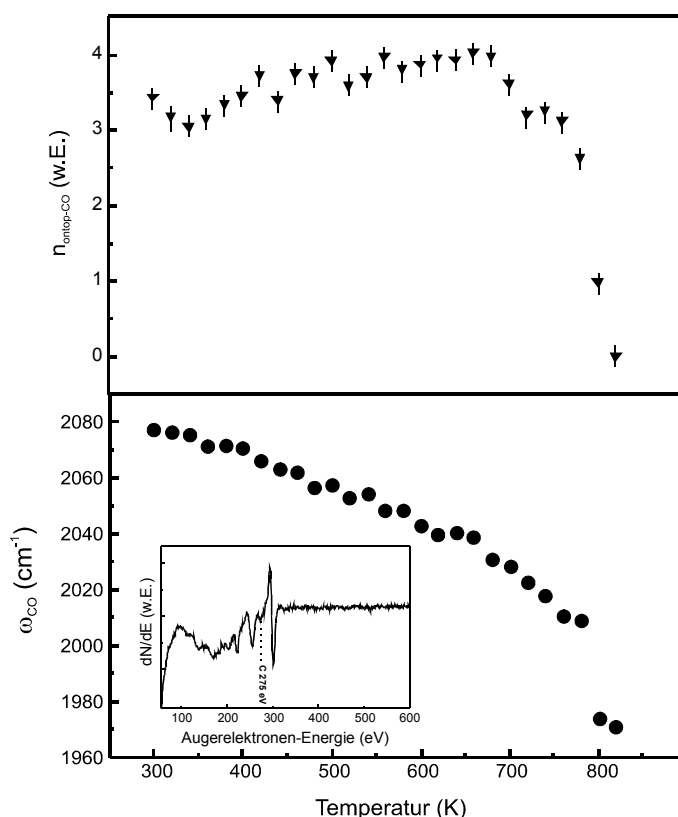


Abb. 8.2.5 Aus den in Abb. 8.2.4 gezeigten SFG-Spektren ermittelte Werte für $n_{\text{top-CO}}$ und ω_{CO} . Als Einschub ist das Auger-Spektrum gezeigt, welches nach der in Abb. 8.2.4 dargestellten temperaturabhängigen Adsorptionsmessung bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ aufgenommen wurde.

temperaturabhängige SFG-Messung auf der Rh-Folie, die bei einem Druck von $p_{\text{CO}} = 100$ mbar durchgeführt wurde. Trotz des im Vergleich zu den Messungen bei 1 mbar erheblich höheren CO-Druckes, der eigentlich zu einer höheren CO-Bedeckung auf der Oberfläche führen sollte, können unter diesen Bedingungen die CO-Moleküle bereits bei einer Oberflächentemperatur von $T_{\text{S}} = 420$ K nicht mehr mit der SFG-Methode nachgewiesen werden. Dies ist eine Folge des unter diesen Bedingungen stark einsetzenden CO-Dissoziationsvorgangs, bei dem die Oberfläche mit Kohlenstoff besetzt und somit die CO-Adsorption blockiert wird. Im Vergleich zu den Einkristallmessungen, bei denen die CO-Adsorption bis zu einer Temperatur von $T_{\text{S}} = 460$ K nachgewiesen werden konnte, läuft der Dissoziationsvorgang auf der Rh-Folie etwas schneller ab, was zu der geringeren Nachweistemperatur führt. Dies wird auch von Auger-Messungen bestätigt, die eine erhebliche Kohlenstoffkonzentration auf der polykristallinen Oberfläche nachwies, die etwas über der in Abb. 6.4.9 gezeigten Messung auf der Rh(111)-Oberfläche liegt. Dass die CO-Dissoziation auf der Rh-Folie gegenüber dem Rh(111)-Kristall leichter abläuft, zeigen auch Untersuchungen, die analog zu den in Kap. 5, 6 und 7 aufgeführten Messungen durchgeführt wurden. In diesen Messungen wurde die zeitabhängige Adsorption von CO auf Pt bzw. Rh-Einkristalloberflächen untersucht. Die verwendeten Dissoziationsbedingungen lagen dabei bei $T_{\text{S}} = 550$ K und $p_{\text{CO}} = 1$ mbar. Unter diesen Bedingungen führte die CO-Dissoziation auf der Pt(111)-Oberfläche (Kap. 5) zu einer vollständigen Bedeckung der Ober-

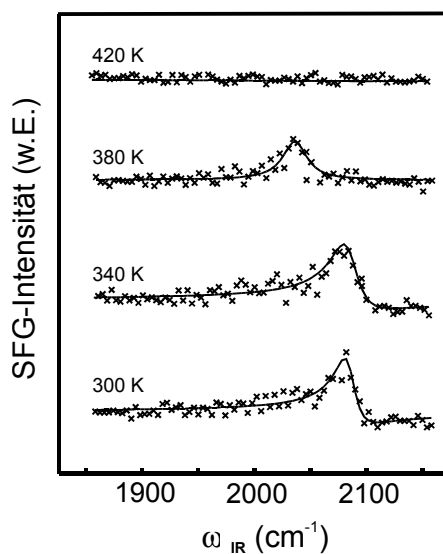


Abb. 8.2.6 Temperaturabhängige SFG-Spektren bei $p_{\text{CO}} = 100$ mbar.

fläche mit Kohlenstoff. Dadurch erfolgte ein Erlöschen des SFG-Signals nach ca. 6300 s. Unter den gleichen Bedingungen konnte die CO-Dissoziation auf der Pt-Folie jedoch nicht nachgewiesen werden (Kap. 5). Dies war ebenfalls nicht auf der ausgeheilten Rh(111)-Oberfläche möglich, bei der innerhalb von ca. 10000 s keine Veränderung in der SFG-Signalintensität beobachtet werden konnte, die auf ein Einsetzen der CO-Dissoziation hinweist (siehe Abb. 6.4.6). Die vergleichenden Messungen auf der Rh-Folie sind zeitabhängig in Abb. 8.2.7 dargestellt.

Wie man erkennen kann, ist innerhalb der ca. 16000 s, während der die Dissoziationsuntersuchung durchgeführt wurde, eine leichte Abnahme der SFG-Signalintensität zu beobachten. Dies ist wie bereits bei den Messungen zur CO-Dissoziation auf der Pt(111)-Oberfläche auf ein Einsetzen der CO-Dissoziation zurückzuführen, die die Zahl der freien Plätze auf der Oberfläche reduziert und somit die Signalintensität beeinflusst.

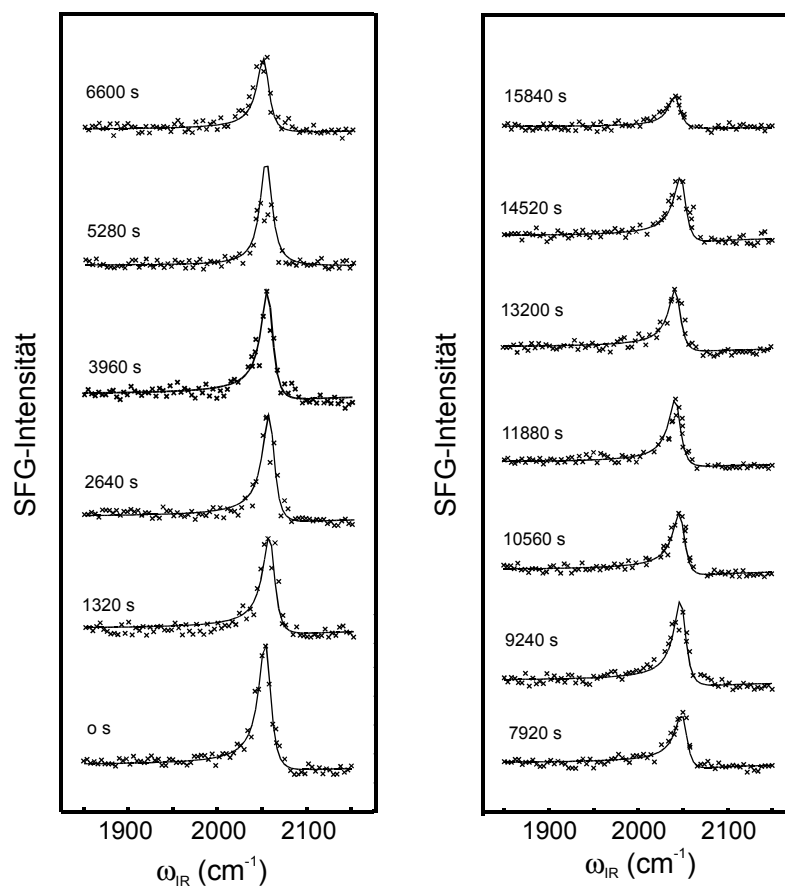


Abb. 8.2.7 Zeitabhängige SFG-Spektren bei $p_{CO} = 1$ mbar und $T_S = 550$ K.

Wie man anhand der großen Messdauer und der damit verbundenen geringen Abnahme der Signalintensität erkennen kann, läuft der Dissoziationsvorgang auf der Rh-Folie unter diesen Bedingungen nur sehr langsam ab. Es zeigt sich, dass die CO-Dissoziation im Vergleich zu der Pt(111)-Oberfläche, erheblich langsamer abläuft, jedoch mehr CO dissoziiert als auf der Rh(111)-Oberfläche bzw. der Pt-Folie. Dies erkennt man auch aus Auger-Untersuchungen, die nach der Messung durchgeführt wurden und ein im Vergleich zur Pt(111)-Oberfläche erheblich geringeres Kohlenstoffsignal zeigen. Auch die Frequenzanalyse der in Abb. 8.2.7 gezeigten Spektren, die in Abb. 8.2.8 dargestellt ist, verdeutlicht dies. Innerhalb der 16000 s, in denen die CO-Adsorption untersucht wurde ist eine kontinuierlich Abnahme der CO-Schwingungsfrequenz zu beobachten. Die Frequenz verschiebt sich dabei von einem Wert von ca. 2058 cm^{-1} zu Beginn der Messreihe bis auf einen Wert von ca. 2042 cm^{-1} nach 16000 s. Dies kann abermals mit der Abnahme der Oberflächenbedeckung aufgrund des Einsetzens des Dissoziationsvorgangs erklärt werden, da wie bereits erwähnt die CO-Resonanzfrequenz über die CO-CO Kopplungseffekte mit der Oberflächenbedeckung korreliert.

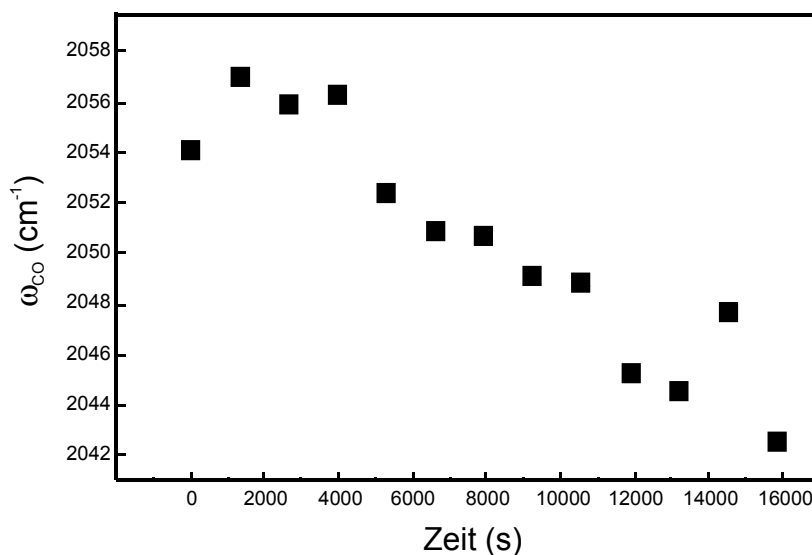


Abb. 8.2.8 Zeitabhängigkeit der CO-Resonanzfrequenz der in Abb. 8.2.7 gezeigten SFG-Spektren.

Insgesamt zeigen die Dissoziations-Untersuchungen, dass im Gegensatz zu den Messungen auf der Pt-Folie auf der Rh-Folie die dissoziative CO-Adsorption möglich ist und mittels der SFG-Methode auch im hohen Temperatur- bzw. Druckbereich nachgewiesen werden konnte. Es stellt sich nun die Frage, in wie weit ein möglicher CO-Dissoziationsvorgang auf Rh-

Komponenten Einfluss auf Reaktionsprozesse wie z.B. die im Dreiwege-Katalysator ablaufenden Schadstoffumwandlungen besitzt. Das Auftreten der CO-Dissoziation unter den im Katalysator vorherrschenden Bedingungen hätte die Ablagerung von Kohlenstoff und daraus folgend eine Vergiftung der Oberfläche zur Folge. Dies würde ein Erlöschen der katalytischen Aktivität nach sich ziehen, das jedoch in der Praxis nicht beobachtet werden kann. Um den Einfluss einer möglichen CO-Dissoziation auf Rh-Komponenten im Dreiwegeabgas-Katalysator zu ermitteln, wurde als Testreaktion die katalytische Oxidation von CO untersucht. Diese Messungen, die gleichzeitig die Möglichkeit geben, die erlangten Kenntnisse zur CO-Adsorption auf Rh anzuwenden, werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

Zusammenfassung der Untersuchungen zur Adsorption von CO auf einer polykristallinen Rh-Folie:

Mit den in diesem Kapitel gezeigten Untersuchungen war es erstmals möglich, die Adsorption von CO auf einer polykristallinen Rh-Folie über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8} - 1000$ mbar und einen Temperaturbereich von $T_{\text{S}} = 300 - 800$ K zu untersuchen. Damit konnte sowohl die Druck- als auch die Materiallücke zwischen den klassischen Oberflächenmethoden und den realen Katalysebedingungen geschlossen werden. Thermische Desorptions- sowie SFG-Untersuchungen zeigten, dass im niederen Bedeckungsbereich auf der Rh-Folie im Vergleich zu dem Rh(111)-Kristall ungefähr 60 % mehr CO-Moleküle adsorbieren, während die Sättigungsbedeckung auf beiden Oberflächen vergleichbar ist. Sowohl im Atmosphärendruckbereich bei Raumtemperatur als auch im hohen Temperaturbereich bei 1 - 100 mbar CO-Druck konnte erstmals wie auch auf der Rh(111)-Oberfläche das Auftreten der dissoziativen CO-Adsorption beobachtet werden. Dies zeigt, dass im Gegensatz zu den Untersuchungen auf der polykristallinen Pt-Folie auf Rh-Folien die Dissoziation von CO möglich ist. Damit öffnet sich zusätzlich zur aus der Literatur bekannten molekularen Adsorption ein weiterer Adsorptionsweg, der bei der Beschreibung von Reaktionsprozessen berücksichtigt werden muss.

9 Untersuchung der Oxidation von CO auf Rhodium-Oberflächen

Mit den in Kap. 6 und Kap. 8 erlangten Kenntnissen bzgl. der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Rh(111)- bzw. auf der polykristallinen Oberfläche ist es nun möglich, erste Reaktionsuntersuchungen auf diesen Oberflächen mittels der Summenfrequenz-Erzeugung durchzuführen. Dazu wurde als Testreaktion die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid ausgewählt. Untersuchungen bzgl. dieser Reaktion auf Rhodiumoberflächen mittels der SFG-Methode sind bisher keine bekannt, jedoch finden sich in der Literatur SFG-Messungen zur CO-Oxidation auf Pt(111) bzw. auf polykristallinen Pt-Oberflächen [Su96, Kiss00b, Metk00].

Die Oxidation von Kohlenmonoxid mittels Edelmetall-Katalysatoren im CO-Partialdruckbereich bis 10 mbar stellt einen der Hauptreaktionswege im Dreiwege-Katalysator dar [Schw86]. Der Anteil des CO's am Abgasgemisch ist dabei abhängig vom Luft/Brennstoffgemisch im Verbrennungsmotor. Die CO-Oxidation auf Pd-, Pt- und Rh-Oberflächen wurde deshalb bereits sehr früh eingehend untersucht, wobei auf Grund der Limitierung der klassischen Oberflächenuntersuchungsmethoden die meisten Messungen jedoch nur im Ultrahochvakuum und nicht unter realistischen Katalysebedingungen ausgeführt wurden [Camp78, Enge79, Bart81, Golc78, Dani85, Mats84, Glan78]. Die zur Beschreibung der Reaktion notwendigen kinetischen Parameter wurden in zahlreichen Untersuchungen zur Adsorption/Desorption von CO, O₂, und CO₂ ermittelt. CO adsorbiert normalerweise molekular auf polykristallinen- [Camp78] und Rh(111)-Oberflächen [Thie79, Root83] bzw. wie in Kap. 6 und 8 gezeigt unter bestimmten Bedingungen auch dissoziativ. CO desorbiert von Rh(111) bei einer Temperatur von ca. $T_S = 500$ K mit einer Desorptionsenergie von ungefähr 31 kcal/mol [Thie79, Root83]. Sauerstoff adsorbiert dissoziativ auf polykristallinen- [Camp78, Mats84b] und Rh(111)-Oberflächen [Thie79b, Root85] und desorbiert im Temperaturbereich von $T_S = 800 - 1100$ K mit einer Desorptionsenergie von ca. 85 kcal/mol auf sauberen Oberflächen [Root83]. Bei hohen Sauerstoffbedeckungen sinkt die Desorptionsenergie auf Werte im Bereich von 10 kcal/mol [Enge79, Root83, Mats84b]. Obwohl in einigen älteren Untersuchungen die Möglichkeit einer Diffusion von O ins Innere des Kristalls erwähnt wurde [Thie79b, Camp79b], konnten Fisher und Schmiege eindeutig zeigen, dass die einzige Möglichkeit, um Sauerstoff von der sauberen Rh-Oberfläche zu ent-

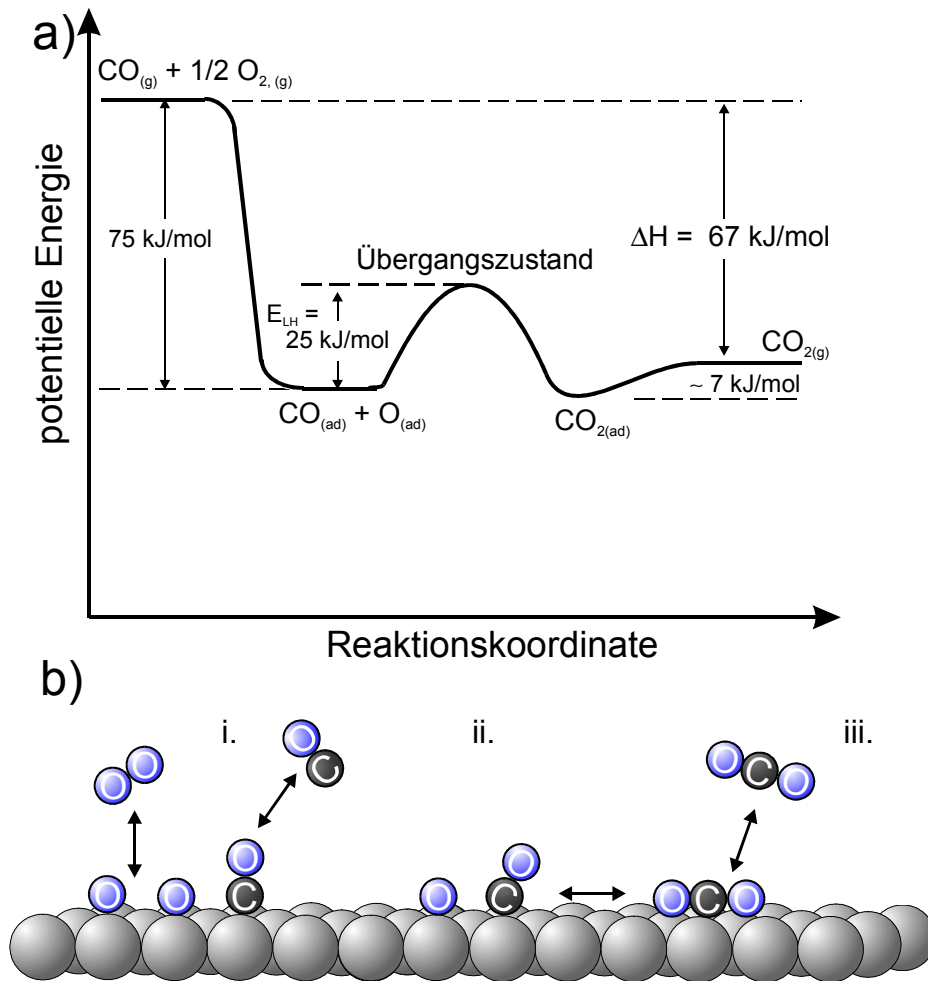


Abb. 9.1 a) Eindimensionales Energiediagramm für die Langmuir-Hinshelwood (LH) Reaktion für die CO-Oxidation auf Rh[Brow88]. Die Energien beziehen sich auf die CO-Oxidation auf Rh(111) bei niederen Bedeckungen.

b) Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood Reaktionsmechanismus für die CO-Oxidation auf Rh. Die elementaren Schritte sind die molekulare Adsorption von O_2 (i) und die Kombination von adsorbiertem CO und atomarem Sauerstoff (ii) zu CO_2 (iii).

fernen, entweder die Desorption oder die Reaktion ist [Fish83]. Kohlendioxid adsorbiert dagegen nicht auf Rh(111) bei Raumtemperatur [Schw86]. In all diesen Veröffentlichungen wird übereinstimmend davon ausgegangen, dass die Oxidation von CO auf Rhodium über den sogenannten Langmuir-Hinshelwood Mechanismus abläuft. Dieser ist in Abb. 9.1 zusammen mit dem zugehörigen eindimensionalen Energiediagramm des Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus für die Oxidation von CO auf Rh dargestellt. Die elementaren

Reaktionsschritte des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus sind die molekulare Adsorption von CO, die dissoziative Adsorption von O₂ und die Reaktion von adsorbiertem CO und adsorbiertem atomarem Sauerstoff zu Kohlendioxid.

Die katalytische Oxidation von CO wurde im Rahmen dieser Arbeit unter Partialdruckbedingungen untersucht, wie sie annähernd im Autoabgaskatalysator vorliegen. Für die Partialdrücke von CO und O₂ wurde ein Verhältnis von 1 : 2 bei Flüssen von 15 bzw. 30 Standardkubikzentimeter (sccm) gewählt. Zusätzlich wurde ein Fluss von 105 sccm Argon eingestellt. Argon übt keinen Einfluss auf die Oberflächenbedeckungen der reaktiven Gase aus, ermöglicht es aber, absolute CO₂-Produktionsraten zu messen [Will98, Härl98]. Der Gesamtdruck in der Messkammer betrug 20 mbar. Alle Messungen wurden mit einer Staupunktströmungsgeometrie durchgeführt, um den Vergleich mit Modellrechnungen zu ermöglichen. Die ermittelten Ergebnisse werden in Abschnitt 9.1 für den Rh(111)- Kristall und in Abschnitt 9.2 für die Rh-Folie diskutiert.

9.1 CO-Oxidation auf einer Rh(111)-Oberfläche

In diesem Unterkapitel werden die Messergebnisse zur Oxidation von CO auf einer Rh(111)-Oberfläche vorgestellt, die verwendet wurden, um eine detaillierte Modellierung des Oberflächenreaktionsprozesses durchzuführen.

Vor den Messungen unter reaktiven Bedingungen wurde zunächst der Partialdruck von CO bei 300 K mit einem Fluß von 30 sccm bis auf 2 mbar erhöht. Anschließend wurden die Ar- und O₂-Flüsse eingestellt. Dabei konnte weder eine Intensitätsabnahme noch eine Frequenzverschiebung in den SFG-Spektren beobachtet werden. Um die Temperaturabhängigkeit der CO-Bedeckung unter reaktiven Bedingungen zu messen, wurde daraufhin die Temperatur schrittweise um 50 K bis auf 750 K erhöht. Die unter diesen Bedingungen aufgenommenen SFG-Spektren sind in Abb. 9.1.1b) dargestellt. Über 700 K konnte kein chemisorbiertes CO nachgewiesen werden. In Abb. 9.1.1a ist zum Vergleich eine SFG-Messung gezeigt, die unter ähnlichem CO-Partialdruck durchgeführt wurde, jedoch in reiner CO-Gasphase. Deutlich ist in beiden SFG-Serien die kontinuierliche Intensitätsabnahme des SFG-Signals mit steigender Temperatur zu erkennen. Dies ist wie bereits in Kapitel 5 gezeigt, auf die Abnahme der Bedeckung mit höherer Temperatur aufgrund der Desorption der Adsorbate zurückzuführen. Diese Abnahme ist bei den SFG-Spektren, die unter den reinen nichtreaktiven Bedingungen (Abb. 9.1.1a) aufgenommen wurden, ausgeprägter zu beobachten als bei den unter reaktiven Bedingungen (Abb. 9.1.1b). So bleibt unter reaktiven Bedingungen zunächst die Intensität des SFG-Signals nahezu konstant, ehe eine drastische Abnahme oberhalb 550 K zu beobachten ist.

Die in Abb. 9.1.1b gezeigten Untersuchungen ermöglichen es nun erstmals, die Oxidation von CO auf Rh(111) in situ unter praxisrelevanten Partialdruckbedingungen genauer zu untersuchen. Dazu wurde in Zusammenarbeit mit dem Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg eine Modellierung der Gesamtreaktion durchgeführt. Die Simulation basiert dabei auf einem Modell, in dem ein Gasgemisch in einer wohldefinierten Staupunktströmung auf eine katalytisch aktive Oberfläche gerichtet ist [Kiss00a]. Dieses Modell wurde bereits in unserer Gruppe zur Beschreibung der CO-Oxidation auf Pt-Oberflächen erfolgreich verwendet [Kiss00b] und beinhaltet eine umfassende auf kinetischen Daten basierende Reaktionsbibliothek. Auf eine detaillierte Beschreibung dieser Simulation kann hier aufgrund der Komplexität des Modells [Kiss00a] nicht ausführlich eingegangen werden. Es wird daher nur eine kurze

Zusammenfassung vorgestellt. Der interessierte Leser sei für ausführlichere Informationen auf [Kiss00a] verwiesen. Die Integrationsfläche, d.h. das für den Gasstrom relevante Volumen dieser Simulation ist der Bereich zwischen dem Gaseinlass und der katalytischen Oberfläche. Die Variablen wie z.B. die Dichte, der Impuls oder die Temperatur der einzelnen Gasspezies sind unabhängig vom Radius des Gaseinlasses und hängen nur vom Abstand zur Oberfläche ab. Das System wurde mittels der idealen Gasgleichung geschlossen. Die Lösung des Gasphasenproblems ist gekoppelt mit der Oberflächenbeschaffenheit und dem Reaktionsmechanismus. Als Reaktionsmechanismus für die Oxidation von CO wurde der in Abb. 9.1.b dargestellte Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus verwendet.

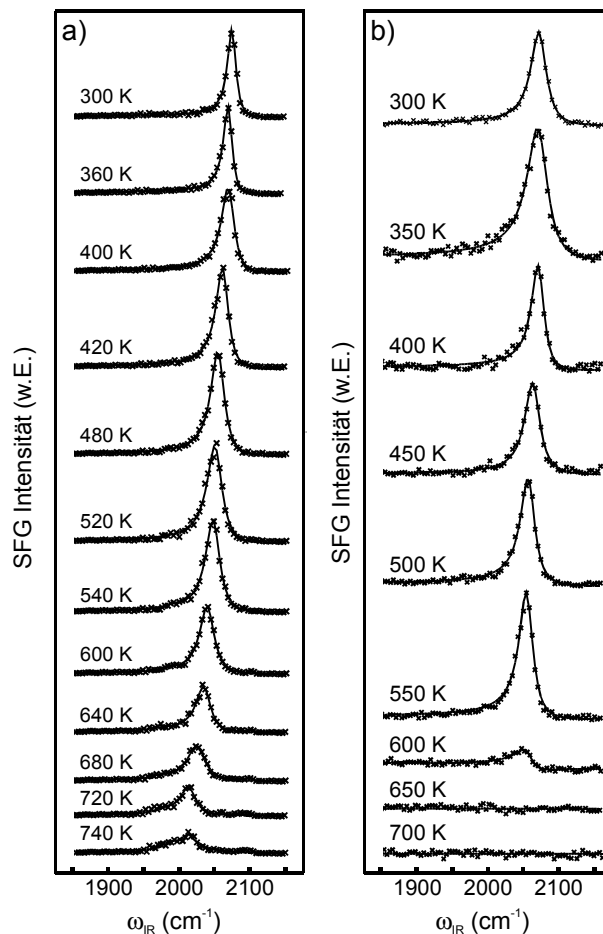


Abb. 9.1.1 a) SFG-Spektrum von CO auf Rh(111) bei $p_{CO} = 1$ mbar.

b) SFG-Spektrum von CO auf Rh(111) aufgenommen unter laminaren Flußbedingungen in einer Staupunktströmung bei einem Gesamtdruck von 20 mbar (CO: 15 sccm; O₂: 30 sccm; Ar: 105 sccm) (siehe Text)

Zur Simulation der Oberflächenreaktion wurden die Bedeckungsabhängigkeiten der Desorptionsenergie, des Haftkoeffizienten und des präexponentiellen Faktors verwendet wie sie bereits in Abb. 6.1.2 zur Modellierung der CO-Bedeckung auf dem Rh(111)-Kristall benutzt wurden. Diese sind zur besseren Übersicht zusammen mit den kinetischen Parametern zur Sauerstoffadsorption/Desorption und zur CO₂-Bildung in Tabelle 1 noch einmal aufgeführt. In das Modell wurde ein Mean-Field-Ansatz integriert, der den Oberflächenzustand mittels gemittelter Oberflächenbedeckungen der verschiedenen Adsorbate beschreibt [Kiss00a]. Die zeitliche Entwicklung der Oberflächenbedeckung wird dabei über makros-

TABELLE 1: Oberflächen-Reaktionsmechanismus und kinetische Parameter für die Oxidation von CO auf Rh(111).

Reaktion	v_0 (s ⁻¹)	v_1 (s ⁻¹)	E_0 (kcal/mol)	E_1 (kcal/mol)	S_0	Ref.
O ₂ ads					0.9	[VanH86, Yate79]
O ₂ des	$3 \cdot 10^5$		24			[Root83]
CO ads					0.8	[Seeb88]
CO des	$1.33 \cdot 10^{14}$	$1.0 \cdot 10^{10}$	32.3	18.3		[Seeb88]
CO ₂ prod	$1 \cdot 10^{12}$		25.3			[Pede88, Hops00]

v_0 und v_1 (E_0 und E_1) sind die präexponentiellen Faktoren (Aktivierungsenergien) für ein einzelnes bzw. für ein Molekül bei Sättigungsbedeckung, (Abkürzungen: ads = Adsorption; des = Desorption; prod = Produktion.); S_0 ist der für die Adsorption der einzelnen Gasspezies angenommenen Haftkoeffizient.

kopische Oberflächenreaktionsraten beschrieben und Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten gehen über Mittelwerte in das Modell ein, wobei eine willkürliche Verteilung der adsorbierten Moleküle angenommen wird. Eine detaillierte Beschreibung der wichtigsten Gleichungen und der Randbedingungen findet sich in [Deut98]. Die zur Beschreibung der Gasphase verwendete Navier-Stokes-Gleichung resultiert unter Verwendung der Randbedingungen in ein differenzielles Gleichungssystem. Um dieses zu lösen, wurde ein endliches Diskretisierungsschema, d.h. ein auf endlichen Schritten basierendes Lösungsverfahren verwendet, das auf einem statistisch angepassten nicht äquidistanten Gitter basiert. Dies führt zu einem Satz gewöhnlicher Differentialgleichungen, die mittels des Lösungsprogrammes LIMEX gelöst wurden [Deuf87].

Mittels dieser Simulation konnte eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt werden, die es ermöglicht, die für die Gesamtreaktion wichtigsten Elementarschritte zu ermitteln. In Abb. 9.1.2 ist die mit Hilfe der Kalibrierungskurve (Abb. 6.1.3) ermittelte Temperaturab-

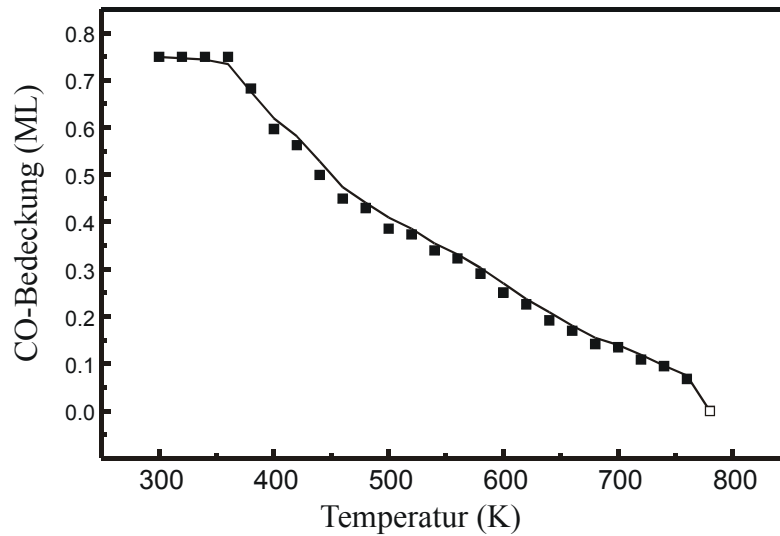


Abb. 9.1.2 Temperaturabhängigkeit der CO-Bedeckung (in Monolagen) bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$. Die durchgezogene Linie stellt eine unter Verwendung der in Tabelle 1 aufgeführten Parameter durchgeführte Modellierung der Messwerte (Quadrate) dar.

hängigkeit der absoluten CO-Oberflächenbedeckung auf Rh(111) aufgetragen, wie sie sich aus den in Abb. 9.1.1a gezeigten SFG-Spektren zur reinen CO-Adsorption bei $p_{\text{CO}} = 1 \text{ mbar}$ bestimmen läßt. Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der durchgeführten Modellierung unter Verwendung der in Tabelle 1 bzw. Abb. 6.1.2 gezeigten Parameter zur Adsorption/Desorption von CO auf Rh(111). Wie man deutlich erkennt, gibt die Simulation die experimentell ermittelten Werte sehr gut wieder und eignet sich daher zur Untersuchung der CO-Oxidation auf der Rh(111)-Oberfläche. Um die in Abb. 9.1.1b gezeigten Spektren, die unter den oben beschriebenen Bedingungen aufgenommen wurden, modellieren zu können, wurden neben den Adsorptions/Desorptions-Parametern die in Tabelle 1 gezeigten Werte zur Sauerstoffadsorption/Desorption und zur CO_2 -Bildung verwendet. Die Abhängigkeit des Sauerstoffhaftkoeffizienten von der CO-Bedeckung ist in Abb. 9.1.3 dargestellt. Für den Sauerstoffhaftkoeffizienten wurde angenommen, dass er von der CO-Oberflächenbedeckung abhängt. Im Limit einer CO-Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0 \text{ ML}$, wurde nach [VanH86] ein Wert von 0.9 angesetzt, der schnell auf 1% dieses Wertes für eine CO-Bedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0.4 \text{ ML}$ abfällt. Dieser Verlauf wird, wie Monte-Carlo-Rechnungen zeigen, durch eine verringerte Verfügbarkeit von für die Sauerstoff-Adsorption notwendigen freien Plätzen infolge repulsiver Wechselwirkungen zwischen den CO-Molekülen motiviert [Kiss00a].

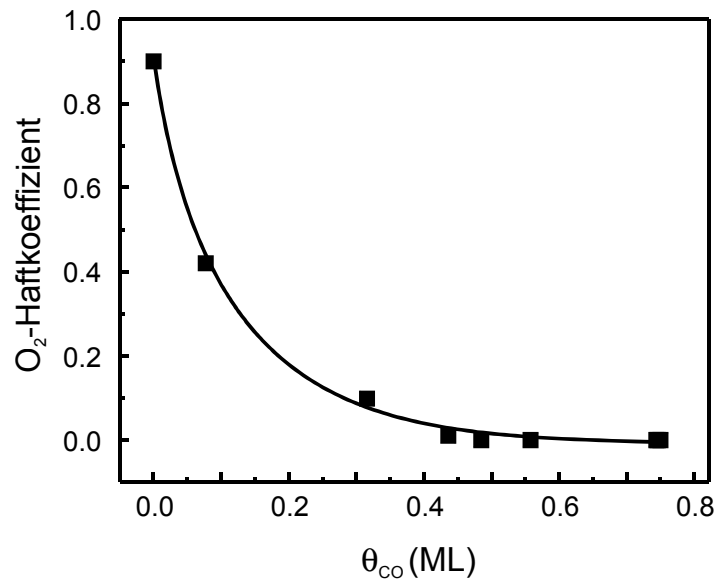


Abb. 9.1.3 Abhängigkeit des O_2 -Haftkoeffizienten von der absoluten CO-Bedeckung θ_{CO} (in Monolagen).

Mit Hilfe dieser kinetischen Parameter war es möglich, eine Modellierung der CO-Oxidation durchzuführen. In Abb. 9.1.4a ist der aus den in Abb. 9.1.1b gezeigten SFG-Spektren ermittelte temperaturabhängige Verlauf der CO-Schwingungsfrequenz dargestellt. Der temperaturabhängige Verlauf der CO-Bedeckung unter reaktiven Bedingungen wie er mit Hilfe der Kalibrierungskurve (Abb. 6.1.3) ermittelt wurde, ist in Abb. 9.1.4b, zusammen mit dem simultan gemessenen CO_2 -Fluß (Abb. 9.1.4c), der mit Hilfe des Massenspektrometers bestimmt wurde, dargestellt. Postreaktive Augerelektronen-Untersuchungen nach den Oxidationsmessungen zeigten, dass nur verschwindende Mengen von Kohlenstoff und Oberflächenoxiden während der CO-Oxidation unter den verwendeten Reaktionsbedingungen entstehen. Die Bildung von Oberflächenoxiden wurde unter anderem in früheren Untersuchungen zur Oxidation von CO auf Rh(111) für Sauerstoff-Partialdrücke von ca. 500 mbar beobachtet [Pede88]. Wie man anhand Abb. 9.1.4a+b erkennen kann, beeinflusst die Anwesenheit von Sauerstoff in der Staupunktströmung die absolute CO-Bedeckung nicht. Der Wert von $\omega_{\text{CO}} = 2075 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ stimmt mit der Schwingungsfrequenz der CO-Moleküle in den reinen CO-Adsorptionsmessungen bei gleichem Partialdruck überein, was einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{\text{CO}} = 0,75 \text{ ML}$ entspricht.

Dies zeigt, dass bis zu einer Oberflächentemperatur von $T_S = 400$ K das Kohlenmonoxid die Sauerstoffadsorption sehr effizient verhindert. Erst oberhalb von $T_S = 400$ K nimmt die Oberflächenbedeckung kleinere Werte als die Sättigungsbedeckung von $\theta_{CO} = 0,75$ ML an, während gleichzeitig das Einsetzen der CO_2 -Produktion zu beobachten ist. Im Temperaturbereich von $T_S = 400 - 600$ K nimmt die CO-Oberflächenbedeckung beinahe

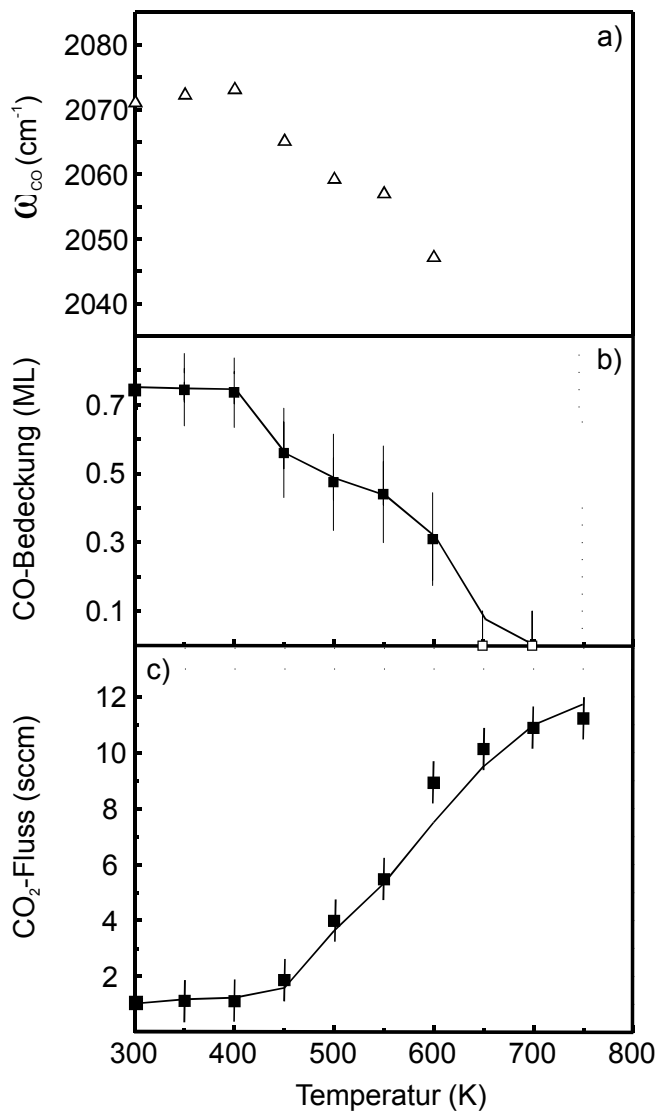


Abb. 9.1.4 a) Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz ω_{CO} während der CO-Oxidation auf Rh(111).

b) CO-Oberflächenbedeckung während der Oxidation (offene Symbole entsprechen $\theta_{CO} = 0$ ML).

c) Messung der CO_2 -Produktionsrate während der CO-Oxidation.

Die durchgezogenen Linien in b) und c) sind das Resultat einer Simulation unter Verwendung der Parameter aus Tabelle 1.

linear ab, während gleichzeitig die CO₂-Produktion kontinuierlich ansteigt. Der die CO₂-Produktionsrate limitierende Schritt ist dabei die dissoziative Adsorption von O₂, die durch eine hohe CO-Bedeckung verhindert wird. Die plötzliche Abnahme der CO-Bedeckung für $T_S \geq 600$ K, die auch in den SFG-Spektren in Form einer plötzlichen Abnahme der SFG-Signalintensität zu beobachten ist (Abb. 9.1.1b), ist zurückzuführen auf einen Übergang von einer ehemals überwiegend CO bedeckten zu einer sauerstoffbedeckten Oberfläche aufgrund der Erhöhung der dissoziativen O₂-Adsorption bei abnehmender CO-Bedeckung. Begünstigt wird dies außerdem noch von der Erhöhung der CO₂-Produktionsrate mit höherer Oberflächentemperatur. In diesem Temperaturbereich ist außerdem die Verweilzeit des CO auf der Oberfläche, bis es mit dem adsorbierten O reagiert, so gering [Lind85], dass es nicht mehr mittels der SFG-Methode nachgewiesen werden kann. Oberhalb $T_S \geq 650$ K geht die CO₂-Produktion in einen Sättigungsbereich über, in dem die CO-Bedeckung einen Wert von 0 besitzt (offene Quadrate in Abb. 9.1.4b). In diesem Bereich wird der Übergang von einer oberflächenlimitierten Reaktion zu einer Reaktion, die nur durch den Transport des Gases limitiert wird, vollzogen.

Die durchgezogenen Linien in Abb.9.1.4b+c sind das Ergebnis der Modellierung, die mit Hilfe des Mean-Field-Ansatzes und basierend auf dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus durchgeführt wurde. Wie schon bei den Ergebnissen zur reinen CO-Adsorption (Abb. 9.1.2) sind auch diese Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung zu den experimentellen Daten. Dies zeigt die gute Eignung dieses Modellansatzes zur Beschreibung der Oberflächenreaktion.

In Abb. 9.1.5. ist die Sensitivitätsanalyse der CO-Bedeckung auf der Rh(111)-Oberfläche dargestellt, die es ermöglicht, wie oben bereits beschrieben, die für die Gesamtreaktion wichtigsten Elementarschritte zu ermitteln. Die Methode der Sensitivitätsanalyse ermöglicht es, mit Hilfe von Sensitivitätskoeffizient den Einfluss der einzelnen kinetischen Parameter auf die Gesamtreaktion darzustellen. So beschreibt z.B. der Sensitivitätsfaktor der CO-Adsorption den Einfluss, den eine veränderte CO-Adsorption auf einen ausgewählten Reaktionsschritt bzw. einen kinetischen Parameter der Gesamtreaktion besitzt. Ein den Reaktionsschritt unterstützender Einfluss wird dabei durch einen positiven, ein den Reaktionsschritt hemmender Einfluss durch einen negativen Sensitivitätskoeffizienten beschrieben.

Dies ist beispielhaft in Abb. 9.1.5 für die CO-Bedeckung auf der Rh(111)-Oberfläche während der CO-Oxidation dargestellt. Der Einfluss verschiedener Elementarschritte der CO-Oxidation wie z.B. die CO-Adsorption/Desorption, die O₂-Adsorption/Desorption und der

Beitrag des Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsschritts auf die CO-Bedeckung auf der Oberfläche kann nun mittels der Sensitivitätsanalyse untersucht werden.

Die Parameter für die CO-Adsorption (rot) bzw. Desorption (dunkelblau) haben wie zu erwarten den größten Einfluss auf die CO-Bedeckung. Ein Anstieg der Sauerstoffbedeckung (grün) würde zur Abnahme der CO-Bedeckung führen. Die Absolutwerte der Sensitivitätskoeffizienten steigen mit zunehmender Temperatur bis zu einem Wert von $T_S = 600$ K.

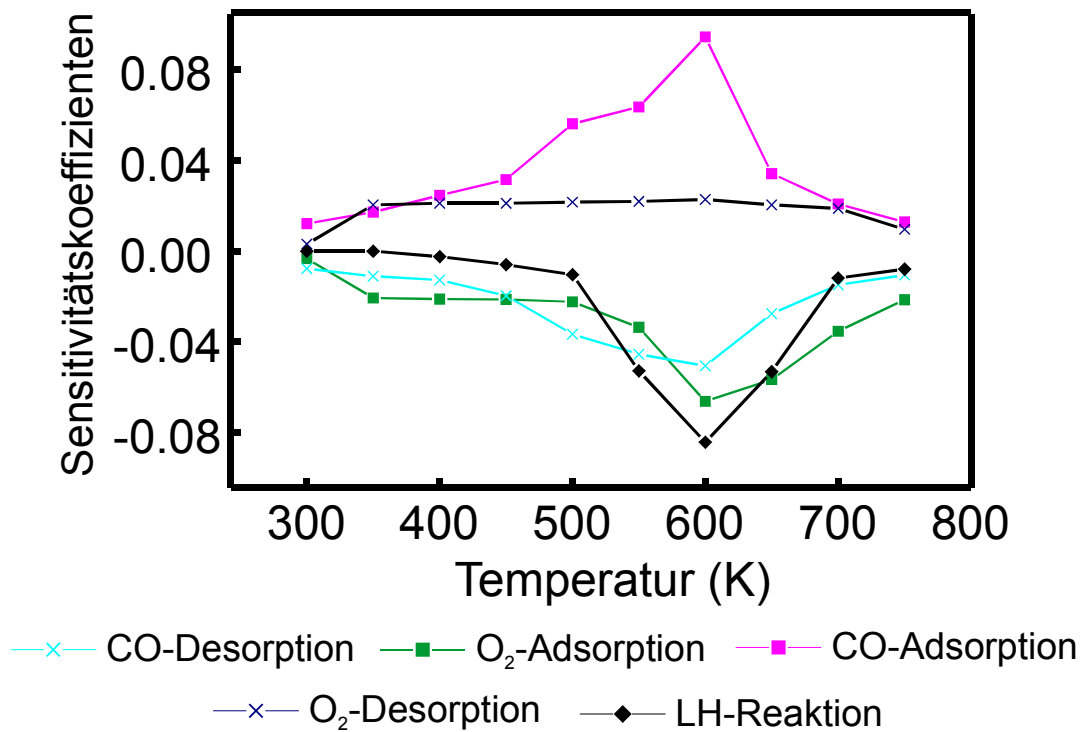


Abb. 9.1.5 Sensitivitätsanalyse der CO-Bedeckung auf Rh(111) bezüglich der kinetischen Parameter mit den größten Einflüssen. Hellblau: CO-Desorption, grün: O₂-Adsorption, rot: CO-Adsorption, dunkelblau: O₂-Desorption, schwarz: Langmuir-Hinshelwood-Reaktion.

Die maximale Sensitivität kennzeichnet den kinetischen Phasenübergang bei dieser Temperatur. Ein weiterer Anstieg der Temperatur hat eine rasche Abnahme der Sensitivitäten zur Folge. Dieses Verhalten ist typisch für ein System, welches von einem nichtreaktiven Zustand, der hauptsächlich durch Oberflächenreaktionen bestimmt wird, in einen reaktiven Zustand übergeht, in dem das System weitgehend transportlimitiert ist [Kiss00a].

In Abb. 9.1.6 ist die Sensitivitätsanalyse bezüglich der CO₂-Produktion auf dem Rh(111)-Kristall dargestellt. Wie zu erwarten zeigt sich, dass der reaktionslimitierende Schritt bei der

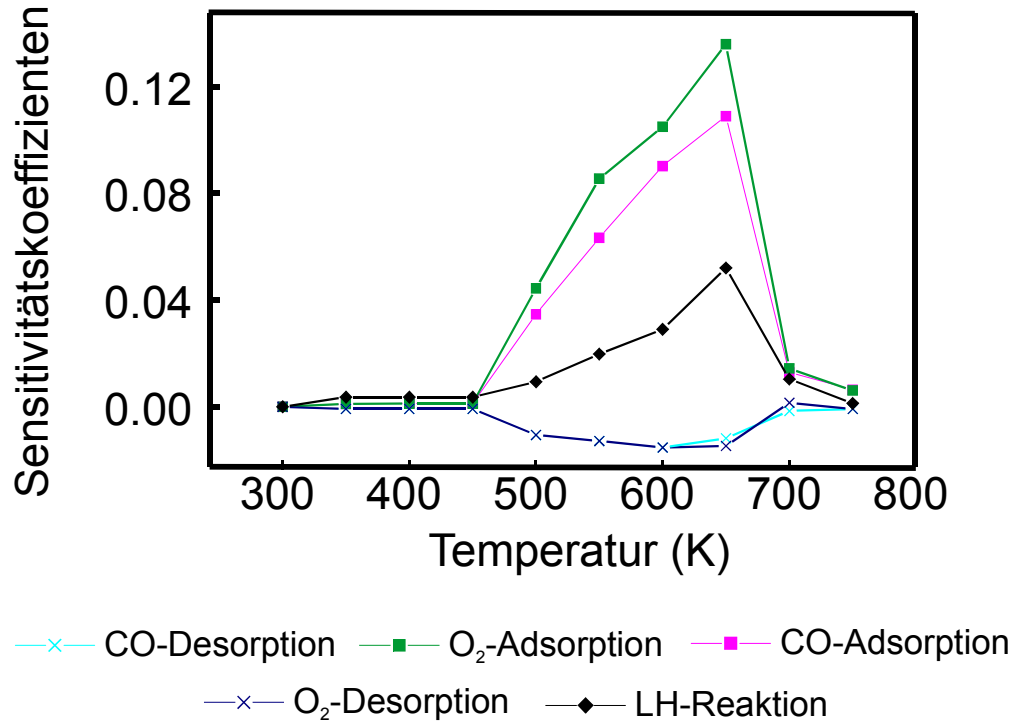


Abb. 9.1.6 Sensitivitätsanalyse der CO_2 -Produktion auf Rh(111) bezüglich der kinetischen Parameter mit den größten Einflüssen. Hellblau: CO-Desorption, grün: O_2 -Adsorption, rot: CO-Adsorption, dunkelblau: O_2 -Desorption, schwarz: Langmuir-Hinshelwood-Reaktion.

Gesamtreaktion die O_2 -Adsorption (grün) ist. Da die Adsorption von O_2 dissoziativ abläuft und daher zwei Oberflächenplätze benötigt, sollte sie im niederen Temperaturbereich von einer hohen CO-Bedeckung behindert werden. Im höheren Temperaturbereich, in dem über die CO-Desorption genügend Plätze frei geworden sind, steigt demnach wegen der höheren O_2 -Dissoziation die Reaktionsrate an. Dies sollte sich in den zugehörigen Sensitivitätskoeffizienten widerspiegeln. Im Vergleich zu den Untersuchungen zur CO-Oxidation auf einer Pt(111)-Oberfläche [Kiss00b] zeigt sich allerdings, dass der Einfluss der CO-Adsorption sich nicht so dramatisch auf die CO_2 -Produktionsrate auswirkt, sondern die CO-Adsorption im hohen Temperaturbereich einen positiven Beitrag liefert, wie man am Sensitivitätsdiagramm erkennen kann. Ein weiterer Anstieg der Temperatur hat eine rasche Abnahme der Sensitivitäten zur Folge. Auch dies kann, wie bereits oben bei der Beschreibung der Sensitivitätsfaktoren der CO-Adsorption erwähnt, auf einen Übergang in den transportlimitierten Zustand erklärt werden.

Mit Hilfe der In Kapitel 6 geführten Voruntersuchung zur Adsorption von CO auf der Rh(111)-Oberfläche war es somit möglich, die Oxidation von Kohlenmonoxid auf dieser Oberfläche zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass sowohl die CO₂-Produktionsrate als auch die absolute CO-Oberflächenbedeckung, die über die Frequenzinformation der SFG-Spektren ermittelt wurde, geeignet ist, um die verwendeten Modelle zu verifizieren.

9.2. CO-Oxidation auf einer polykristallinen Rh-Folie

Dieses Unterkapitel widmet sich der Untersuchung der CO-Oxidation auf einer polykristallinen Rh-Folie. Dazu wurden die in Kap. 9.1 durchgeführten Messungen zur CO-Oxidation auf der Rh(111)-Oberfläche analog (d.h. mit denselben Partialdruck- und Flussbedingungen und in demselben Temperaturbereich) nachvollzogen, um einen Vergleich der katalytischen Aktivität der beiden Rh-Oberflächen durchführen zu können. Da, wie in Kap. 8 gezeigt wurde, die Kalibrierungskurve (Abb. 6.1.3) auch auf der polykristallinen Oberfläche angewendet werden kann, ermöglichen diese Messungen es außerdem, detaillierte Aussagen über die CO-Oberflächenbedeckung unter reaktiven Bedingungen zu erhalten. Dies erlaubt es, das für die CO-Oxidation auf der Rh(111)-Oberfläche aufgestellte Modellierungsprogramm mit kinetischen Daten, die aus der Literatur für die polykristalline Oberfläche vorliegen, zu erweitern und anhand der durch die SFG-Messungen ermittelten Daten die Anwendbarkeit dieser Parameter zu überprüfen.

Vor den Messungen unter reaktiven Bedingungen wurde abermals der Partialdruck von CO bei 300 K mit einem Fluß von 30 sccm bis auf 2 mbar erhöht. Anschließend wurden wieder die Ar- und O₂-Flüsse eingestellt. Hierbei zeigte sich bereits ein erheblicher Unterschied zu den reaktiven Messungen auf der Rh(111)-Oberfläche. Während bei der Zugabe des Ar bzw. des O₂ auf der Einkristalloberfläche weder eine Intensitätsabnahme noch eine Frequenzverschiebung in den SFG-Spektren beobachtet werden konnte, zeigte sich, dass auf der polykristallinen Rh-Oberfläche eine eindeutige Signalabnahme sowie eine Verschiebung der Schwingungsresonanzfrequenz zu niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten war. Um die Temperaturabhängigkeit der CO-Bedeckung unter reaktiven Bedingungen zu messen, wurde abermals die Temperatur schrittweise um 50 K bis auf 750 K erhöht. Die unter diesen Bedingungen aufgenommenen SFG-Spektren sind in Abb. 9.2.1 dargestellt. Wie man erkennen kann, konnte ab ca. 600 K kein chemisorbiertes CO mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden. Dies ist im Vergleich zur Rh(111)-Oberfläche ein etwas kleinerer Wert, der jedoch auch auf die erhöhte Streuintensität der polykristallinen Oberfläche zurückzuführen sein kann, die die Signalintensität stark beeinflusst und verschlechtert, so dass daher ein Nachweis einer geringen Menge CO-Moleküle auf der Oberfläche verhindert wird. Die ebenfalls zu beobachtende Abnahme der SFG-Signalintensität mit der Oberflächentemperatur ist wieder auf die erhöhte Desorption der CO-Moleküle und der damit verbundenen niedrigeren CO-Bedeckung zurückzuführen.

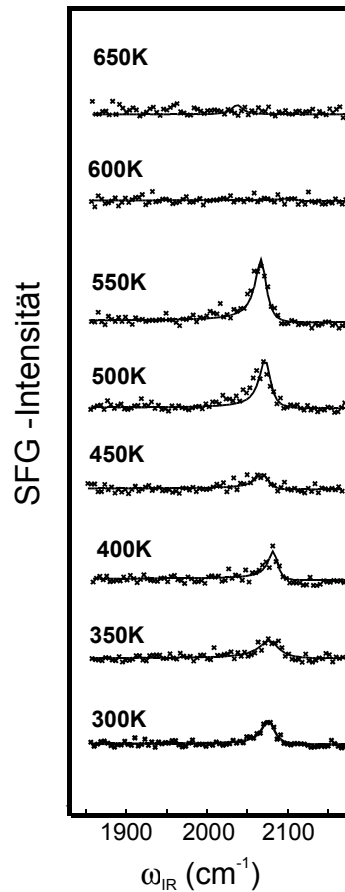


Abb. 9.2.1 SFG-Spektrum von CO auf polykristalliner Rh-Folie aufgenommen unter laminaren Flußbedingungen in einer Staupunktströmung bei einem Gesamtdruck von 20 mbar (CO: 15 sccm; O₂: 30 sccm; Ar: 105 sccm).

Der Unterschied zwischen den CO-Oxidationsmessungen auf der Einkristall- bzw. auf der Folien-Oberfläche zeigt sich auch, wenn man die Linienformanalyse der in Abb. 9.2.1 gezeigten SFG-Spektren durchführt (durchgezogene Linie) und aus ihr die CO-Resonanzfrequenz bzw. mittels der Kalibrierungskurve die absolute CO-Oberflächenbedeckung ermittelt. Diese Parameter sind temperaturabhängig in Abb. 9.2.2 dargestellt. Wie man anhand eines Vergleichs der SFG-Messungen, die unter ähnlichen CO-Partialdruckbedingungen jedoch in der reinen CO-Gasphase (ohne Sauerstoff) aufgenommen wurden, erkennen kann (Abb. 8.2.5) liegt die CO-Resonanzfrequenz unter reaktiven Bedingungen ($\omega_{\text{CO}} = 2061 \text{ cm}^{-1} \pm 4 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich mit den reinen CO-Messungen erheblich niedriger ($\omega_{\text{CO}} = 2078 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$). Dies zeigt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff unter oxidativen

Bedingungen zu einer Erniedrigung der CO-Schwingungsresonanz führt und lässt sich z.B. durch eine reduzierte Anzahl von Adsorbatplätzen für die CO-Moleküle aufgrund der Adsorption von Sauerstoffmolekülen aus der Gasphase erklären. Dies deutet darauf hin, dass auf der polykristallinen Oberfläche die Möglichkeit der Sauerstoffadsorption auf den Terrassenplätzen möglich ist, was die Anzahl der freien Plätze, auf denen die CO-Moleküle in der "ontop"-Position adsorbieren können, reduziert.

Mit Hilfe der in Kap. 6 erstellten Kalibrierungskurve ist es nun möglich, diese Reduzierung der freien Adsorbatplätze direkt anhand der CO-Resonanzfrequenz der in der "ontop"-Position gebundenen CO-Moleküle zu ermitteln. Dies ist in Abb. 9.2.2b dargestellt. Wie man erkennen kann, liegt die CO-Oberflächenbedeckung unter den oxidativen Bedingungen auf der Rh-Folie nur noch bei einem Wert von ca. $\theta_{\text{CO}} = 0,5 \text{ ML}$. Im Vergleich zu den Messungen

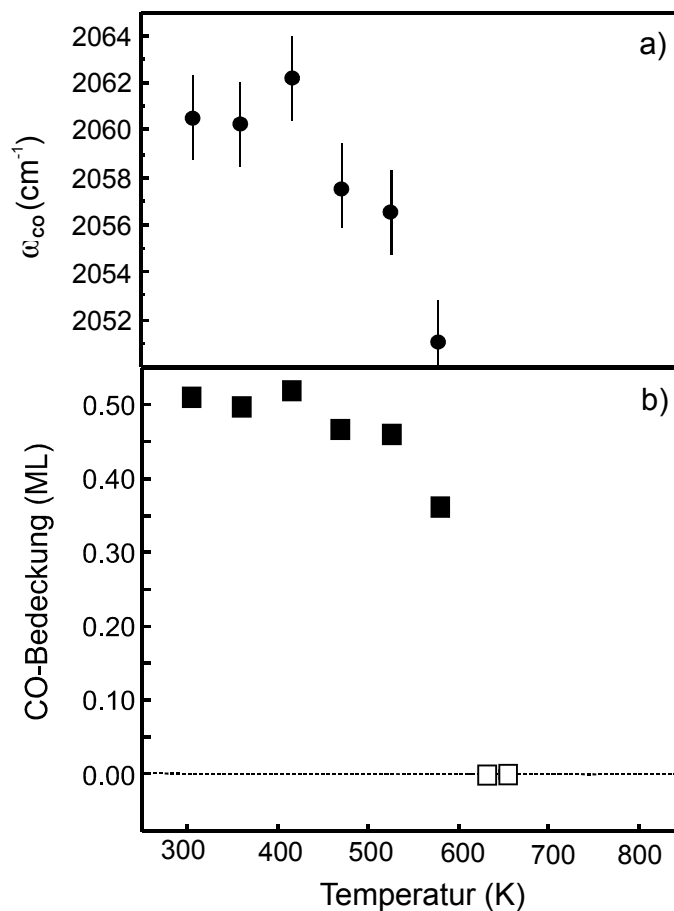


Abb. 9.2.2 Aus den in Abb. 9.2.1 gezeigten SFG-Spektren ermittelte Temperaturabhängigkeit der CO-Schwingungsfrequenz ω_{CO} (a) und der CO-Bedeckung (b). Die offenen Symbole sollen verdeutlichen, dass unter diesen Temperaturbedingungen kein CO mehr auf der Oberfläche nachweisbar ist.

unter reiner CO-Gasphase, bei denen sich über die Schwingungsresonanzfrequenz mittels der Kalibrierungskurve ein Wert von ca. $\theta_{\text{CO}} = 0,75$ ML ermitteln ließ, bedeutet dies, dass aufgrund der adsorbierten Sauerstoffmoleküle die gesamte CO-Bedeckung um ca. 0,25 ML erniedrigt ist.

Die CO-Bedeckungsreduzierung wirkt sich allerdings im Vergleich zu den Messungen auf der Rh(111)-Oberfläche nicht auf die CO_2 -Produktionsrate aus. Diese wurde ebenfalls analog zu den SFG-Spektren mittels des Massenspektrometers aufgezeichnet und ist in Abb. 9.2.3 temperaturabhängig dargestellt. Wie man erkennen kann, liegt die absolute CO_2 -Produktionsrate (Quadrate in Abb. 9.2.3), die wie schon auf den Rh(111)-Messungen ein Maximum bei Temperaturen oberhalb $T > 700$ K erreicht, mit einem Wert von ca. 11,0 sccm in einem vergleichbaren Rahmen wie bei den Messungen auf der Einkristalloberfläche. Dies lässt sich wie bei den Oxidationsmessungen auf dem Rh(111)-Kristall durch den Übergang zu einer transportlimitierten Reaktion im hohen Temperaturbereich erklären. Eine interessante Beobachtung konnte bei der Erniedrigung der Oberflächentemperatur nach den in Abb. 9.2.1 gezeigten SFG-Messungen gemacht werden. Wie in Abb. 9.2.3 dargestellt (Kreise), lag die aufgenommene CO_2 -Produktionsrate im temperaturerniedrigenden Messzyklus immer deutlich oberhalb der beobachteten CO_2 -Produktionsrate im temperaturerhöhenden Messzyk-

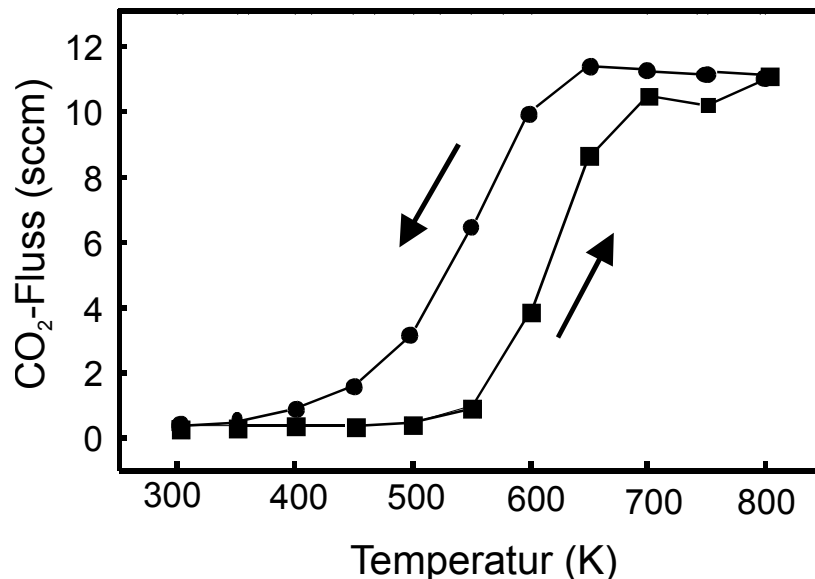


Abb. 9.2.3 CO_2 -Produktionsrate während der CO-Oxidationsmessung. Es ist eindeutig eine temperaturabhängige Hysterese zu beobachten. Die Quadrate entsprechen den Messwerten während der temperaturerhöhenden Messreihe, die Kreise entsprechen den Messwerten der temperaturerniedrigenden Messreihe.

lus, so dass sich eine temperaturabhängige Hysterese in der CO₂-Produktionsrate ergab. Eine abermalige Erhöhung auf Temperaturen oberhalb 700 K zeigte jedoch, dass die CO₂-Produktionsrate im Maximum konstant bleibt. Da die gegebenen Versuchsparameter wie Gasfluss, Partialdruckverhältnisse oder z.B. die Oberflächentemperaturen der jeweiligen Messpunkte im temperaturerhöhenden- bzw. erniedrigenden Messzyklus konstant gehalten wurden, kann die Änderung der CO₂-Produktionsrate nur auf eine Größe zurückzuführen sein, die nicht experimentell konstant gehalten werden kann. Ein ähnliches Verhalten in der CO₂-Produktionsrate konnte bereits früher bei der Untersuchung der CO-Oxidation auf einer Pt(111)-Oberfläche unserer Gruppe unter ähnlichen Versuchsbedingungen beobachtet werden [Metk00]. Diese Untersuchungen zeigten, dass sich auf der Pt(111)-Oberfläche unter den reaktiven Bedingungen sowohl Kohlenstoff als auch Platinoxid auf der Oberfläche ablagert. Aufgrund dieser Ablagerungen liegen bei den CO-Oxidationsmessungen unter den temperaturerhöhenden Messbedingungen andere Oberflächenverhältnisse vor wie bei den temperaturerniedrigenden Messungen, die aufgrund der erhöhten Ablagerungen nun auf einer modifizierten Oberfläche stattfinden. Diese Oberflächenmodifikation wurde für die erhöhte CO₂-Produktionsrate im temperaturerniedrigenden Messzyklus verantwortlich gemacht. Da allerdings die Ablagerung von Kohlenstoff, ähnlich wie bei den in dieser Arbeit durchgeführten CO-Dissoziationsmessungen (siehe z.B. Abb. 5.3.3), zu einem Erlöschen der CO₂-Produktionsrate führen würde, was aber experimentell nicht beobachtet werden konnte, wurde gleichzeitig die Existenz einer weiteren Oberflächenreaktion postuliert, die eine Vergiftung der Oberfläche verhindert und so die Reaktion aufrecht erhält [Metk00]. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wurde jedoch nicht weiter erläutert.

Der Vergleich mit diesen Messungen auf der Pt(111)-Oberfläche lässt vermuten, dass bei der in Abb. 9.3.3 beobachteten Hysterese in der CO₂-Produktionsrate ein ähnlicher Grundmechanismus wie bei den Pt(111)-Messungen vorliegt. Um dies zu überprüfen, wurde nach der oben beschriebenen Messung zur CO-Oxidation auf der polykristallinen Rh-Folie die Messkammer auf einen Basisdruck von 10⁻⁸ mbar evakuiert und ein Auger-Spektrum der Oberfläche aufgenommen. Neben den charakteristischen Rh-Linien konnte, wie bereits bei den Messungen zur CO-Dissoziation auf dieser Oberfläche (Vergl. Kap. 8), das Auftreten einer zusätzlichen Linie bei 275 eV beobachtet werden, die aufgrund ihrer energetischen Lage eindeutig Kohlenstoff zugesprochen werden kann. Die beobachtete Intensität liegt dabei in dem Bereich, wie sie auch bei den Dissoziationsmessungen auf dieser Oberfläche nachgewiesen wurde. Dies lässt darauf schließen, dass der Vorgang der CO-Dissoziation der

auf der polykristallinen Rh-Folie zu beobachten war, auch bei den Oxidationsexperimenten eine Rolle spielt. Die CO-Dissoziation führt dabei zu einer Oberflächenmodifikation, die die veränderten CO₂-Produktionsraten in den temperaturenhöhen bzw. erniedrigenden Messzyklen erklären können. Diese Aussage läßt sich auch auf die in [Metk00] gezeigten Messungen erweitern. Wie oben erwähnt, konnte in diesen Messungen nach der CO-Oxidation sowohl Kohlenstoff als auch Platinoxid auf der Pt(111)-Oberfläche nachgewiesen werden. Wie bereits in Kap. 5 gezeigt, konnte in dieser Arbeit die CO-Dissoziation auf derselben Oberfläche nachgewiesen werden und führte wie Augeruntersuchungen zeigten, ebenfalls zu Kohlenstoff- bzw. Platinoxidablagerungen. Sowohl für die Pt(111)- als auch die polykristallinen Rh-Oberfläche bedeutet dies, dass der Vorgang der CO-Dissoziation einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische CO-Oxidation auf diesen Oberflächen besitzt und in die Beschreibung der Gesamtreaktion einbezogen werden muss. Wie bereits in [Metk00] postuliert, muss allerdings auch auf der Rh-Folie ein weiterer Reaktionsschritt eingeführt werden, der die Vergiftung der Oberfläche in Form einer kompletten Bedeckung mit Kohlenstoff verhindert und die Gesamtreaktion, wie experimentell beobachtet, aufrechterhält. Um eine computergestützte Simulation der Gesamtreaktion durchführen zu können, muss das zur Beschreibung der CO-Oxidation auf der Rh(111)-Oberfläche verwendete Programm (siehe Kap. 9.1) nicht nur um experimentell auf polykristallinen Rh-Oberflächen ermittelte Reaktionsdaten erweitert werden, sondern der CO-Dissoziationsprozess muss zusätzlich in das Programm integriert werden. Da dazu nicht nur der Einfluss der reduzierten Zahl der Adsorptionsplätze aufgrund der Kohlenstoffablagerungen auf der Oberfläche, sondern auch die Wechselwirkung zwischen abgelagerten Kohlenstoff und adsorbiertem Kohlenmonoxid bzw. Sauerstoff berücksichtigt werden muss, ist dies sowohl mit erheblichem programmtechnischem als auch rechentechnischem Aufwand verbunden. Um diese Aufgabe zu lösen, wurde in jüngster Zeit im Interdisziplinären Zentrum für wissenschaftliches Rechnen das Programmpaket "Material Studios" von Accelrys angeschafft, mit welchem es möglich sein wird, Oberflächenprozesse sowie Wechselwirkungen von auf der Oberfläche adsorbierten Molekülen mittels quantenmechanischer Berechnungen zu untersuchen.

Die Arbeiten zur Modellierung der Gesamtreaktion auf der polykristallinen Rh-Oberfläche dauern zur Zeit noch an und sollen wenn sie beendet sind, dazu beitragen, die Gesamtreaktion komplett zu beschreiben und insbesondere den fehlenden Reaktionsschritt, der die Vergiftung der Katalysatoroberfläche verhindert, zu ermitteln. Anhand dieser Grundlage sollte es schließlich außerdem möglich sein, zu erklären warum auf der Rh(111)-Oberfläche unter

reaktiven Bedingungen (Vergl. Kap. 9.1) weder eine Hysterese in der CO₂-Produktionsrate noch das Auftreten der CO-Dissoziation zu beobachten ist. Dies würde einen erheblichen Fortschritt im Gesamtverständnis der im Dreiwegeabgas-Katalysator ablaufenden Reaktionsmechanismen liefern und könnte von großem Vorteil bei der Optimierung und Herstellung vorhandener bzw. neuer Katalysatorsysteme sein.

Zusammenfassung der Ergebnisse zur CO-Oxidation auf Rh-Oberflächen

Basierend auf den in Kapitel 6-8 erlangten Kenntnissen zur Adsorption von CO auf Rhodium-Oberflächen konnte in diesem Kapitel zum ersten Mal die Oxidation von CO auf einer Rh(111)-Oberfläche bzw. auf einer polykristallinen Pt-Folie mittels der Summenfrequenz-Methode untersucht werden. Dabei wurden für die Reaktanden Partialdruckbedingungen gewählt, wie sie auch im Dreiwegeabgas-Katalysator vorliegen. In Zusammenarbeit mit dem Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg gelang es mit Hilfe eines Mean-Field-Ansatzes, basierend auf einem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus, die Gesamtreaktion auf dem Einkristall vollständig zu modellieren. Dieser Ansatz ermöglichte es, sowohl die Untersuchungen zur reinen CO-Adsorption als auch die CO-Oxidationsmessungen vollständig und übereinstimmend mit den SFG-Messungen zu beschreiben.

Bei den Oxidationsmessungen auf der Pt-Folie zeigte sich, dass das Einsetzen der CO-Dissoziation, die bei den oxidativen Einkristallmessungen nicht beobachtet wurde, berücksichtigt werden muss. Die Dissoziation führt, wie schon in den Messungen zur reinen CO-Adsorption (Kap. 8) beobachtet, zur Ablagerung von Kohlenstoff auf der Oberfläche. Dies hat eine Oberflächenmodifikation während der oxidativen Messungen zur Folge und kann das Auftreten einer in den Experimenten beobachteten Hysterese in der CO₂-Produktionsrate erklären.

10 Ausblick

Basierend auf den in dieser Arbeit erlangten Kenntnissen zur Adsorption von CO auf Rhodium-Oberflächen konnte zum ersten Mal die Oxidation von CO auf einer Rh(111)-Oberfläche bzw. einer polykristallinen Rh-Folie mittels der Summenfrequenz-Methode untersucht werden. In Zusammenarbeit mit dem Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg gelang es, mit Hilfe eines Mean-Field-Ansatzes, basierend auf einem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus und den aus den reinen Adsorptionsmessungen gewonnenen kinetischen Parametern, die Gesamtreaktion auf der Rh(111)-Oberfläche vollständig zu modellieren. Auf der komplizierter strukturierten polykristallinen Rh-Oberfläche war es allerdings aufgrund des Einsetzens der CO-Dissoziation nicht möglich diese Modellierung auch auf die Rh-Folienoberfläche zu übertragen.

Zukünftige Arbeiten werden sich deshalb darauf konzentrieren, zum einen das Modellierungsprogramm zu erweitern und zum anderen die Untersuchungen auf noch komplexeren Oberflächen durchzuführen. Dazu wurde wie in Abb. 10.1 schematisch dargestellt parallel zu den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen ein Konzept entwickelt und in großen Teilen auch bereits in Angriff genommen, das es ermöglichen soll, neuartigen Katalysatormaterialien herzustellen und diese, aufgrund der nun vorhandenen Kenntnisse, vollständig auf mikroskopischer Ebene zu charakterisieren und über computergesteuerte Modellsysteme zu beschreiben und zu optimieren. Kernstück des Gesamtkonzepts ist dabei eine Laserablationsanlage zur Erzeugung katalytischer Nanopulver, die während den in dieser Arbeit gezeigten Messungen parallel aufgebaut wurde. Das Prinzip der Laserablation, auf das hier aufgrund der Übersichtlichkeit dieser Arbeit nicht ausführlicher eingegangen werden soll (der interessierte Leser sei auf [Amor99, Mill94, Bäue96] verwiesen), erlaubt es, Katalysatormaterialien im Nanometer-Größenbereich herzustellen. Dabei wird wie in Abb. 10.1 schematisch dargestellt mittels eines hochenergetischen Laserstrahls auf einer aus dem Katalysatormaterial bestehenden Oberfläche ein Plasma erzeugt, aus dem sich mittels der geeigneten Wahl des dabei verwendeten Gasgemisches nanometergroße Partikel des Katalysatormaterials erzeugen lassen. Bei Verwendung eines geeigneten Substrates lassen sich dadurch die Nanopartikel auf Oberflächen abscheiden und so verschiedenartige Katalysatoroberflächen erzeugen. Da bei dieser Methode der Vorteil besteht, dass auch mehrere

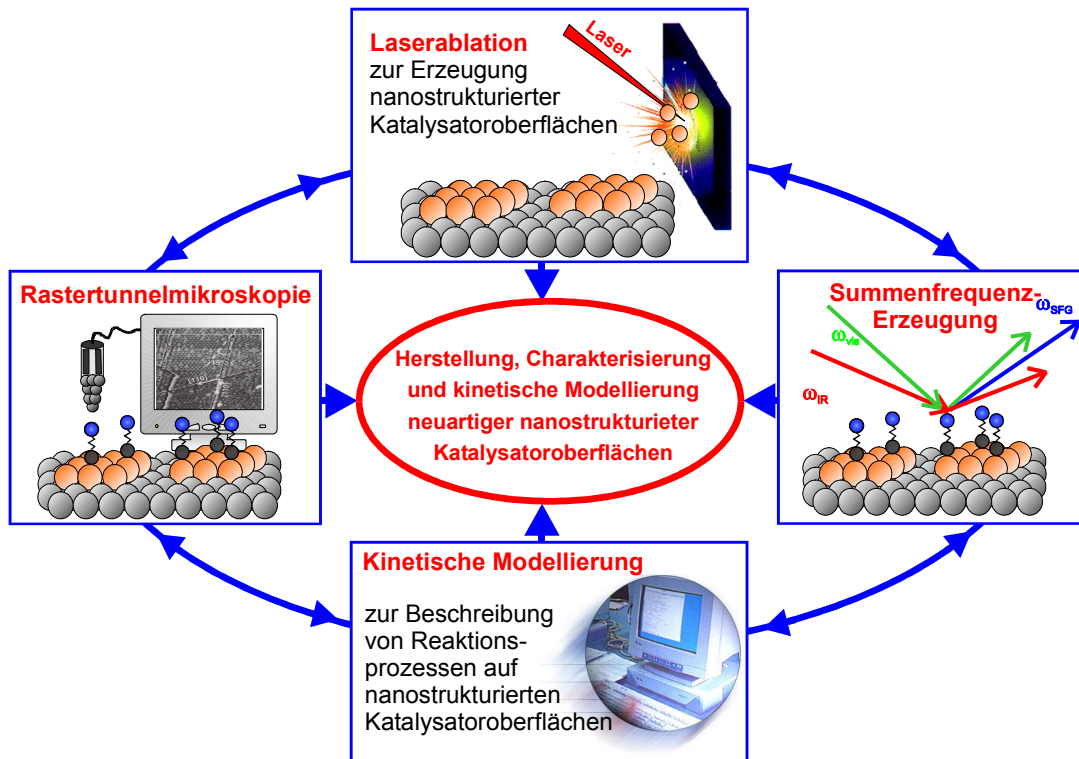


Abb. 10.1 Ausblick: Gesamtkonzept zur Herstellung, Charakterisierung und kinetischen Modellierung neuartiger nanostrukturierter Katalysatormaterialien. Mit Hilfe einer neukonstruierten Laserablationsanlage wird es erstmals möglich sein, gezielt nanostrukturierte Katalysatormaterialien zu erzeugen und die Auswirkung der Partikelgröße auf deren katalytische Aktivität zu untersuchen. Um neben den Adsorptionsprozessen, die mittels der SFG-Methode zugänglich sind, auch die Einflüsse der Oberflächentopologie zu untersuchen, wird die Anlage um ein Rastertunnelmikroskop erweitert, das ebenfalls unter realistischen Reaktionsbedingungen einsetzbar ist. Anhand der so zu ermittelten Daten kann das bereits entwickelte Modellsystem um oberflächenspezifische Parameter erweitert werden und so die Katalysatoroberflächen und die darauf ablaufenden Reaktionsprozesse vollständig beschrieben und optimiert werden.

Katalysatormaterialien gleichzeitig abgeschieden werden können, ist es möglich, verschieden gemischte Katalysatoren quasi ohne Mischungslücke herzustellen. Basierend auf den in dieser Arbeit erlangten Kenntnissen können nun, diese neuartigen Katalysatoren, die auch auf Rh- bzw. Pt-Basis hergestellt werden können, mittels der SFG-Methode untersucht und fundamentale Prozesse wie z.B. die CO-Adsorption schnell charakterisiert werden. Die so erhaltenen Daten könnten direkt in das Programm zur kinetischen Modellierung der Reaktionsprozesse integriert und um diese erweitert werden. Da wie die Untersuchungen in dieser Arbeit gezeigt haben, das Adsorptionsverhalten erheblich von der Oberflächen-

topologie abhängt, ist es notwendig, zur Beschreibung der Reaktionsprozesse auf diesen Oberflächen das Modellsystem um Parameter, die die Oberflächenstruktur einbeziehen, zu erweitern. Da die Informationen, die sich mittels der SFG-Methode über die Oberflächenstruktur ermitteln lassen, sehr begrenzt sind, soll die Anlage um ein Rastertunnelmikroskop erweitert werden, so dass dieses neben der SFG-Methode auch unter realistischen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden kann. Das Rastertunnelmikroskop wird noch in diesem Jahr einsatzbereit sein und es ermöglichen, die Oberflächenstruktur der neu hergestellten Katalysatoroberflächen zu untersuchen und die Informationen in die kinetische Modellierung einzubeziehen. Mit Hilfe dieses Gesamtkonzeptes sollen die neuartigen Katalysatormaterialien nicht nur charakterisiert werden, sondern mittels des kombinierten Einsatzes dieser umfangreichen und verschiedenartigen Methoden sollte außerdem eine schrittweise Optimierung der Katalysatoroberflächen zur Verwendung in realen katalytischen Reaktionsprozessen möglich sein.

11 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals, das Adsorptionsverhalten von CO auf ausgewählten Pt- bzw. Rh-Oberflächen, die als Hauptbestandteil des Dreiwegeabgaskatalysators eine große Bedeutung in der PKW-Abgasnachbehandlung besitzen, vollständig zu untersuchen und zu charakterisieren. Mittels der dabei verwendeten Methode der nichtlinearen optischen Summenfrequenz-Erzeugung, war es möglich diesen Adsorptionsprozess sowohl unter realen Druckbedingungen als auch auf komplexeren Oberflächen in situ zu untersuchen. Damit konnte die in der Einleitung beschriebene Druck- bzw. Materiallücke, die zwischen den klassischen Oberflächenmethoden und den realistischen Katalysebedingungen besteht, geschlossen werden.

Bei den verwendeten Oberflächen handelte es sich um eine Pt(111)-Oberfläche, eine polykristalline Pt-Folie, einen Rh(111)-Kristall, einen Rh(111)-Kristall bei dem mittels Ionenbeschuss künstlich Defektstellen erzeugt wurden und eine polykristalline Rh-Folie. Die Untersuchungen waren dabei so aufgebaut, dass ausgehend von den einfachen regelmäßig strukturierten Einkristalloberflächen die Oberflächenkomplexität jeweils schrittweise erhöht wurde, um den Einfluss der Oberflächentopologie auf den Adsorptionsmechanismus untersuchen zu können. Basierend auf den dabei erlangten Kenntnissen zum Adsorptionsverhalten konnte in Zusammenarbeit mit dem Interdisziplinären Zentrum für wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg ein Modell entwickelt werden, das in der Lage ist, Oberflächenreaktionen, wie z.B. die katalytische CO-Oxidation auf diesen Oberflächen zu beschreiben.

Ausgehend von einer Kalibrierung der CO SFG-Spektren gegen die absolute Oberflächenbedeckung mittels kombinierter TPD-, LEED- und SFG-Messungen konnte die CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche über den gesamten Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar nachgewiesen werden. Diese Messungen, bei denen die in der Einleitung beschriebene Drucklücke geschlossen werden konnte, zeigten in Übereinstimmung mit den Untersuchungen in der Gruppe von Freund und Mitarbeitern [Rupp01a], dass der Prozess der CO-Adsorption bei Raumtemperatur über der gesamten Druckbereich reversibel ist. Insbesondere konnte, wie auch in [Rupp00a], das Auftreten einer neuen niederen Schwingungsresonanz im hohen Druckbereich, wie in früheren Arbeiten berichtet [Su96], nicht nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen auf der Pt(111)-Oberfläche, in denen

die Temperaturabhängigkeit der CO-Adsorption unter verschiedenen Druckbedingungen untersucht wurde, zeigten das Auftreten eines irreversiblen dissoziativen CO-Adsorptionsprozesses. Mit Hilfe eines Modells, das die CO-Adsorption über den gesamten Druck- und Temperaturbereich beschreibt, konnte dabei der CO-Dissoziationsvorgang erstmals vollständig dargestellt werden. Mit diesem Modell war es insbesondere möglich, die verschiedenen Studien zur CO-Dissoziation auf Pt(111) [Kung00, Metk00, McCr01] und ihre widersprüchlichen Auslegungen untereinander zu vereinbaren. Demnach läuft die CO-Dissoziation nicht wie in [Kung00, McCr01] beschrieben über die Boudouard-Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ ab, sondern hat neben der Ablagerung von Kohlenstoff auf der Oberfläche auch die Bildung von Platinoxid zur Folge. Der Kohlenstoff liegt dabei wie die Untersuchungen zeigten je nach den verwendeten Bedingungen in Form von adsorbiertem Kohlenstoff bzw. in einer kompakteren Graphitstruktur vor. Diese Graphitstruktur verhindert auch den Nachweis von Platinoxid unter den in [Kung00, McCr01] beschriebenen Dissoziationsbedingungen und erklärt somit die dort gezeigten Messergebnisse.

Ein Vergleich mit Messungen zur CO-Adsorption auf einer polykristallinen Pt-Folie zeigte, dass auf dieser Oberfläche die CO-Dissoziation unter zur Pt(111)-Oberfläche analogen Bedingungen nicht zu beobachten ist. Dies verdeutlicht, dass der Dissoziationsprozess nicht wie in [Kung00, McCr01] beschrieben an Defektstellen bzw. Kanten und Ecken auf der Oberfläche abläuft. Daher könnte es möglich sein, dass auf Einkristalloberflächen andere Reaktionswege existieren, die bisher unter Verwendung von komplexeren Katalysatoroberflächen nicht beobachtet wurden.

Basierend auf einer Kalibrierung der SFG-Spektren gegen die absolute Oberflächenbedeckung mittels kombinierter thermischer Desorptions-, Summenfrequenzmessungen und kinetischer Modellrechnungen konnte erstmals sowohl die Druck- als auch die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von CO auf einem Rh(111)-Kristall und auf einem Rh(111)-Kristall, auf dem mittels Ionenbeschuss Defektstellen erzeugt wurden sowie auf einer polykristallinen Rh-Folie untersucht werden. Die Messungen zur Kalibrierung der SFG-Spektren zeigten, dass sich die Schwingungsresonanzfrequenz der in der "on-top"-Position gebundenen CO-Moleküle sehr gut als Indikator der absoluten Oberflächenbedeckung für alle drei Oberflächentopologien eignet.

In druckabhängigen Messungen über einen Druckbereich von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 1000 mbar konnte die reversible Adsorption von CO auf den Oberflächen im niederen Druckbereich bis ca. $p_{\text{CO}} = 10$ mbar nachgewiesen werden. SFG-Messungen bei Raumtemperatur im Druckbereich

von $p_{\text{CO}} = 10^{-8}$ - 10 mbar unter Verwendung verschiedener Laserpolarisationen zeigten, dass die CO-Moleküle auf einem Rh(111)-Kristall bei mittleren Bedeckungen ($\theta_{\text{CO}} = 0.3 - 0.5$ ML) gewinkelt auf der Oberfläche adsorbieren und sich zu höheren Bedeckungen in die senkrechte Anordnung aufrichten. Auf den komplexeren Rh-Oberflächen konnte eine Verkippung der CO-Moleküle gegen die Oberflächennormale nicht nachgewiesen werden. Die temperaturabhängigen Messungen ergaben, dass CO-Moleküle auf den Rh-Oberflächen im Gegensatz zu den Pt-Oberflächen auch bei erheblich höheren Temperaturen noch adsorbieren können. Dies könnte erhebliche Auswirkungen auf die Gesamtreaktionen im Dreiwegekatalysator haben, da die Rh-Komponente im hohen Temperaturbereich, in dem der Dreiwegekatalysator arbeitet, somit einen größeren Einfluss auf den Gesamtverlauf der Reaktion besitzen kann. Für CO-Drücke oberhalb 10 mbar konnte erstmals bei Raumtemperatur ein dissoziativer Adsorptionsmechanismus auf Rh nachgewiesen werden. Bei dieser Temperatur sowie bei Substrattemperaturen bis $T_s = 800$ K resultiert die CO-Dissoziation in der Bildung von Oberflächenkohlenstoff als einziges nachweisbares Dissoziationsprodukt. Dies zeigt, dass die CO-Dissoziation auf den Rh-Oberflächen über die Boudouardreaktion: $2 \text{CO} \rightarrow \text{C(s)} + \text{CO}_2$ abläuft. Wie postreaktive Augerelektronen-Untersuchungen zeigten, ist die Dissoziationswahrscheinlichkeit auf den komplexeren Rh-Oberflächen gegenüber der Einkristalloberfläche erhöht. Dies kann unter anderem durch eine erhöhte Oberflächenbedeckung gegenüber den Einkristall-Untersuchungen erklärt werden, wie z.B. thermische Desorptionmessungen zeigten, die z.B. auf der polykristallinen Rh-Folie eine um ca. 60 % erhöhte CO-Bedeckung gegenüber dem Rh(111)-Kristall ergaben. Dadurch wird auf dieser Oberfläche das Auftreten der CO-Dissoziation, die z.B. auf der polykristallinen Pt-Folie nicht beobachtet wurde, möglich. Damit öffnet sich zusätzlich zur aus der Literatur bekannten molekularen Adsorption ein weiterer Adsorptionsweg, der bei der Beschreibung von Reaktionsprozessen unter Umständen berücksichtigt werden muss.

Basierend auf den in dieser Arbeit erlangten Kenntnissen zur Adsorption von CO auf Rhodium-Oberflächen konnte abschließend zum ersten Mal die Oxidation von CO auf einer Rh(111)-Oberfläche bzw. einer polykristallinen Rh-Folie mittels der Summenfrequenz-Methode untersucht werden. Dabei wurden für die Reaktanden Partialdruckbedingungen gewählt, wie sie auch im Dreiwegeabgas-Katalysator vorliegen. In Zusammenarbeit mit dem Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR) der Universität Heidelberg gelang es, mit Hilfe eines Mean-Field-Ansatzes, basierend auf einem Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmechanismus und den aus den reinen Adsorptionmessungen

gewonnenen kinetischen Parametern, die Gesamtreaktion auf der Rh(111)-Oberfläche vollständig zu modellieren. Dieser Ansatz ermöglichte es, sowohl die Untersuchungen zur reinen CO-Adsorption als auch die CO-Oxidationsmessungen vollständig und übereinstimmend mit den SFG-Messungen zu beschreiben. Bei den Oxidationsmessungen auf der Pt-Folie zeigte sich, dass das Einsetzen der CO-Dissoziation, die bei den oxidativen Einkristallmessungen nicht beobachtet wurde, berücksichtigt werden muss. Die Dissoziation führt zur Ablagerung von Kohlenstoff auf der Oberfläche. Dies hat eine Oberflächenmodifikation während der oxidativen Messungen zur Folge und kann das Auftreten einer in den Experimenten beobachteten Hysterese in der CO₂-Produktionsrate erklären.

12 Literaturverzeichnis

- [Abon86] M. Abon, J. Billy, J. C. Bertolini, B. Tardy, *Surf. Sci.* **167** (1986) 1.
- [Amor99] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli and R. Velotta, *J. Phys. B.: Mol. Opt. Phys.* **32**, (1999) 132.
- [Atki96] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim (1996).
- [Auge25] P. Auger, *J. Physique Radium* **6** (1925) 205.
- [Bald98] D.J. Bald, S.L. Bernasek; *Journ. of Chem. Phys.* **109** (1998) 746.
- [Band97] A. Bandara, S. Dobashi, J. Kubota, K. Onda, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, S. S. Kano, *Surf. Sci.* **387** (1997) 312.
- [Band98] A. Bandara, S. Katano, J. Kubota, K. Onda, A. Wada, K. Domen, C. Hirose, *Chem. Phys. Lett.* **290** (1998) 261.
- [Bald99] S. Baldelli, N. Markovic, P. Ross, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 8920.
- [Bart81] M.A. Barteau, E.I. Ko, R.J. Madix, *Surf. Sci.* **104** (1981), 163.
- [Bäue96] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [Beut98] A. Beutler, A. Sandell, A. J. Jaworowski, M. Wiklund, R. Nyholm, J. N. Andersen, *Surf. Sci.* **418** (1998) 457.
- [Blyh64] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2772.
- [Bond00] F. Bondino, G. Comelli, F. Esch, A. Locatelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci, R. Rosei, *Surf. Sci.* **459** (2000) L467.
- [Bran92] R. K. Brandt, R. S. Sorbello, R. G. Greenler, *Surf. Sci.* **66** (1992) 605.
- [Breh02] A. Brehm, *Praktikum der Technischen Chemie*, Universität Oldenburg (2002)
- [Brow88] L.S. Brown, S.J. Sibener, *J. Phys. Chem.* **90** (1988), 2807.
- [Buck01] M. Buck, M. Himmelhaus, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (2001) in press.
- [Butc90] P. N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, University Press, Cambridge (1990).
- [Camp78] C. T. Campbell, J.M. White, *J. Catal.* **54** (1978), 289.

-
- [Camp79a] C. T. Campbell, S.-K. Shi, J.M. White, , J. Vac. Sci. Technol. **10** (1979) 695.
- [Camp79b] C. T. Campbell, S. Shi, J.M. White, Surf. Sci. **2** (1979), 382.
- [Cast78] D.G. Castner, B. A. Sexton, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **71** (1978) 519.
- [Cern00] P. Cernota, K. Rider, H. A. Yoon, M. Salmeron, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **445** (2000) 249.
- [Chat01] D. Chatterjee; Doktorarbeit, Universität Heidelberg (2001)
- [Chri91] K. Christmann, "Introduction to Surface Physical Chemistry", Topics in Physical Chemistry, Eds. H. Baumgärtel, E.U. Frank, W. Grünbein (Steinkopf Darmstadt, Springer New York, 1991)
- [Cole98] R. E. R Colen, J. Christoph, F. Peña, H. H. Rotermund, Surf. Sci. **406** (1998) 310.
- [Dani85] W.M. Daniel, J.M. White, Int. J. Chem. Kin. **17** (1985) 413
- [Davi86] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, J. Catal. **77** (1982) 439.
- [Davi95] L.E. Davis, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Physical Electronics 1995
- [DeLo84] L. A. DeLouise, E. J. White, N. Winograd, Surf. Sci. **147** (1984) 252.
- [Deuf87] P. Deufelhard, U. Nowak in: P. Deufelhard, B. Enquist (Eds.), *Progress in Scientific Computing*, Vol. 7, Birkenhaueser, Boston (1987)
- [Deut94] O. Deutschmann, F. Behrendt, J. Warnatz, Catal. Today **21** (1994) 461.
- [Deut98] O. Deutschmann, F. Behrendt, J. Warnatz, Catal. Today **46** (1998) 155.
- [Deut01] O. Deutschmann, J. Warnatz in: J. B. Jeffries, K.-H. Kohse-Höinghaus (Eds.), *Applied Combustion Diagnostics*, Taylor & Francis, New York (2001).
- [Dick00] J. Dicke, H. H. Rotermund, J. Lauterbach, Surf. Sci. **454-456** (2000) 352.
- [Dubo80] L.H. Dubois, G.A. Somorjai, Surf. Sci., **91**, (1980), 514.
- [Ehrl63] G. Ehrlich Modern Methods in Surface Kinetics, Flash Desorption, Field Emission, Microscopy and Ultrahigh Vacuum Techniques, Adv. Catal. Rel. Subj. **14**, (1963) 255.
- [Eise99] F. Eisert, F. Gudmundson, A. Rosen, Appl. Phys. B **68** (1999) 579.
- [Enge79] T. Engel, G. Ertl, Adv. Catal. **28** (1979), 1.
- [Ertl77] G. Ertl, M. Neumann, K. M. Streit, Surf. Sci. **97** (1977) 393.

-
- [Ertl85] G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie Weinheim (1985).
- [Fish83] G.B. Fisher, S.J. Schmieg, J. Vac. Sci. Technol. A ,**A1** (1983), 1443.
- [Gew 82] G. Gewinner, J.C. Peruchetti und A. Jaegle, *Surf. Sci.* **122** (1982), S.383
- [Gier97] M. Gierer, A. Barbieri, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **391** (1997) 176.
- [Glan75] J. L. Gland, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **41** (1975) 387.
- [Glan83] J.L Gland, E.B. Kollin, *J. Chem Phys.* **78** (1983) 963.
- [Golc78] A. Golchet, J.M. White, *J. Catal* **53**, (1978) 266
- [Gran70] J. T. Grant, T. W. Haas, *Surf. Sci.* **21** (1970) 76.
- [Guyo87] P. Guyot-Sionnest, J. H. Hunt, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1597.
- [Här198] H. Härle, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1998).
- [Här199] H. Härle, A. Lehnert, U. Metka, H.-R. Volpp, L. Willms, J. Wolfrum, *Appl. Phys. B* **68** (1999) 567.
- [Heck95] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control*, Wiley, New York (1995).
- [Henz94] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, Stuttgart (1994).
- [Hiro92] C. Hirose, N. Akamtsu, K. Domen, *Appl. Spectr.* **46** (1992) 1051.
- [Hops00] Hopstaken, M. J. P., Niemantsverdriet, J. W., *J. Chem. Phys.* **113**, (2000), 5457.
- [Hunt87] J. H. Hunt, P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **133** (1987) 189.
- [Ibac82] H. Ibach, D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York (1982)
- [Holl92] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* **16** (1992) 51.
- [Jack62] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley, New York (1962).
- [Jen 81] V. Jensen, J.N. Andersen, H.B. Nielsen und D.L. Adams, *Surf. Sci.* **112** (1981), 785.
- [Jens98] J. A. Jensen., K. B. Rider, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 1228.
- [King75] D. A. King, *Surf. Sci.* **47** (1975) 384.

-
- [Kiss00a] R. Kissel-Osterrieder, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-University Heidelberg (2000)
- [Kiss00b] R. Kissel-Osterrieder, F. Behrend, J. Warnatz, U. Metka, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, Proc. Combust. Inst. **28** (2000) 1341.
- [Kitt99] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Auflage, Oldenbourg Verlag, München (1999).
- [Klün96] C. Klünker, M. Balden, S. Lehwald, W. Daum, Surf. Sci. **360** (1996) 104.
- [Kose99] R. Kose, D. A. King, Chem. Phys. Lett. **313** (1999) 1.
- [Kost97] K. L. Kostov, P. Jakob, D. Menzel, Surf. Sci. **377-379** (1997) 802.
- [Kung00] K. Y. Kung, P. Chen, F. Wei, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **463** (2000) 627.
- [Lam 82] J.F. Foord und R.M. Lambert, *Surf. Sci.* **115** (1982), 141
- [Lam 83] J.S. Foord, A.P.C. Reed und R.M. Lambert, *Surf. Sci.* **129** (1983), 79.
- [Lamb97] H. M. Lambert, P. J. Dagdigian, Chem. Phys. Lett. **275** (1997) 499.
- [Laut99] J. Lauterbach, Firtz-Haber-Institut Berlin, persönliche Mitteilung (1999).
- [Lill 95] H. Lillich, J. Wolfrum, V. Zumbach, L.E. Aleandri, D.J. Jones, J. Roziere, P. Albers, K. Seibold, A. Freund, J. Phys. Chem. **99** (1995), 12413.
- [Lind85] T.H. Lindstrom, T.T. Tsotsis, Surf. Sci. **150** (1984) 487.
- [Lyon67] H. B. Lyon, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. **46** (1967) 2539.
- [Marc88] B. Marchon, W. T. Tysoe, J. Carraza, H. Heinemann, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. **92** (1988) 5744.
- [Mats84] T. Matsushima, J. Catal. **85** (1984), 98.
- [McCr01] K. McCrea, J.S. Parker, P.L. Chen, Surf. Sci. **494** (3) (2001) 238.
- [Metk97] U. Metka, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1997).
- [Metk00] U. Metka, Dissertation, Universität Heidelberg (2000)
- [Metk00b] U. Metka, M.G. Schweitzer, H.R. Volpp, J. Wolfrum, J. Warnatz, Zeitschr. f. Phys. Chem. **214** (2000) 865.
- [Mill94] J. C. Miller (Ed.), *Laser Ablation. Principles and Applications*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994.
- [Mira90] J. Miragliotta, R. S. Polizzotti, P. Rabinowitz, S. D. Cameron, R. B. Hall, Chem. Phys. Lett. **143** (1990) 123.

-
- [Mizr88] V. Mizrahi, J. E. Sipe, J. Opt. Soc. Am. B **5** (1988) 660.
- [Niem93] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*, VCH-Verlag, Weinheim (1993).
- [Nieu76] B. E. Nieuwenhuys, Surf. Sci. **59** (1976) 430.
- [Olse88] C. W. Olsen, R. I. Masel, Surf. Sci. **201** (1988) 444.
- [Pede88] Peden, C. H. F., Goodman, D. W., Blair, D. S., Berlowitz, P. J., Fisher, G. B., Oh, S. H., J. Phys. Chem. **92**, (1988), 1563.
- [Pery02] T. Pery, Diplomarbeit, Heidelberg 2002
- [Redh62] P.A. Redhead, Thermal Desorption of Gases, Vacuum **12** (1962) 203.
- [Root83] Root, T. W., Schmidt, L. D., Fisher, G. B., Surf. Sci. **134**, (1983), 30.
- [Root85] W. T. Root, L.D. Schmidt, G.B. Fisher, Surf. Sci. **150** (1983) 127.
- [Rupp01a] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt, H.-J. Freund, J. Phys. Chem. B **105** (2001) 3797.
- [Rupp01b] G. Rupprechter, Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001) 4621.
- [Rupp02] G. Rupprechter, persönliche Mitteilung 2002
- [Salm81] M. Salmeron, L. Brewer, G. A. Somorjai, Surf. Sci. **112** (1981) 207.
- [Schm95] W.A. Schmidt, Y. Suchorski, J.H. Block, H. J. Kreuzer, R. L. C. Wang, Surf. Sci. **326** (1995) 243.
- [Schw86] S.B. Schwartz, L.D. Schmidt, G. B. Fisher, J. Phys, Chem **90** (1986), 6294.
- [Schw00] M.G. Schweitzer, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (2000)
- [Schw02] M.G. Schweitzer, T. Pery, H.-R. Volpp, J. Wolfrum, L. Ciossu, O. Deutschmann, J. Warnatz, 29th Symp. (Int.) on Combustion, The Combustion Institute (2002), in press
- [Seeb88] Seebauer, E. G., Kong, A. C. F., Schmidt, L. D., Appl. Surf. Sci. **31**, (1988), 163.
- [Sefl95] G. A. Sefler, Q. Du, P. B. Mirande, Y. R. Shen, Chem. Phys. Lett. **235** (1995) 347.
- [Shen86] Y. R. Shen in: R. B. Hall, A. B. Ellis (Eds.), *New Laser and Optical Investigations of Chemistry and Structure of Interfaces*, Verlag Chemie, Weinheim (1986).
- [Shen89] Y. R. Shen, Annu. Rev. Phys. Chem. **40** (1989) 327.
- [Shig76] R. A. Shigeishi, D. A. King, Surf. Sci. **58** (1976) 134.

- [Sipe87] J. E. Sipe, *J. Opt. Soc. Am. B* **4** (1987) 481.
- [Somo94] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York (1994).
- [Somo99a] G. A. Somorjai, G. Rupprechter, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 1623.
- [Somo99b] G. A. Somorjai, X. Su, K. R. McCrea, K. B. Rider, *Topics in Catalysis* **8** (1999) 23.
- [Su96] X. Su, P. S. Cremer, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3858.
- [Su97] X. Su, P. S. Cremer, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 3994.
- [Supe90] R. Superfine, J. Y. Huang, Y. R. Shen, *Chem. Phys. Lett.* **172** (1990) 303.
- [Supe91] R. Superfine, J. Y. Huang, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1066.
- [Tayl93] K. C. Taylor, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **36** (1993) 457.
- [Thie79] P.A. Thiel, E.D. Williams, J.T. Yates Jr., W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* **84** (1979) 54.
- [Thie79b] P.A. Thiel, J.T. Yates, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* **82** (1979) 22.
- [Thom96] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH-Verlag, Weinheim (1996).
- [Tüsh90] M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A. M. Bradshaw, B. Persson, *Appl. Phys. A* **51** (1990) 91.
- [VanH83] M.A. Van Hove, R.J. Koestner, J.C. Frost, G.A. Somorjai *Surf. Sci.*, **129** (1983) 482.
- [Vanh86] Van Hove, M. A., Weinberg, W. H., Chan, C.-M., *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer Verlag, Berlin, 1986.
- [VanH98] M. A. Van Hove, *Isr. J. Chem.* **38** (1998) 349.
- [Volp01a] H.-R. Volpp, J. Wolfrum in: J. B. Jeffries, K.-H. Kohse-Höinghaus (Eds.), *Applied Combustion Diagnostics*, Taylor & Francis, New York (2001)
- [Volp01b] H.-R. Volpp, Habilitation, Universität Heidelberg (2001)
- [Will 94] H. Willwohl, J. Wolfrum, V. Zumbach, P. Albers, K. Seibold, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 2242

-
- [Will98] L. Willms, Dissertation, Universität Heidelberg (1998)
- [Witt93] G. Witte, H. Range, J. P. Toennies, C. Wöll, J. Electron Spectrosc. Related Phenom. **64/65** (1993) 715.
- [Yate79] Yates, J. T. Jr., Thiel, P. A., Weinberg, W. H., Surf. Sci. **82**, (1979), 45.
- [Yeo97] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King, J. Chem. Phys. **106** (1997) 392.
- [Zhu87] X. D. Zhu, H. Suhr, Y. R. Shen, Phys. Rev. B **35** (1987) 3047.

Erklärung :

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfaßt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Heidelberg, den 9.1.2003

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. J. Wolfrum für die Möglichkeit, in einem hervorragend ausgerüsteten Arbeitskreis eine abwechslungsreiche und anspruchsvolle wissenschaftliche Aufgabe übernehmen zu können und für sein unermüdliches Interesse an dieser Arbeit.

Frau Prof. Dr. E. Gutheil für die Übernahme des Zweitgutachtens von Seiten des Physikalisch-Chemischen Instituts.

Herrn Priv. Doz. Dr. H.-R. Volpp für die kompetente und souveräne Betreuung sowie für die Möglichkeit, auch außerhalb des eigentlichen Arbeitsgebietes Erfahrungen sammeln zu können.

Herrn Dr. U. Metka für die Einführung in die verschiedenen Oberflächenmethoden sowie die Vielzahl der Dinge, die er mir während meiner Zeit als "sein" Diplomand beigebracht hat.

Herrn Tal Pery und Frau Silvia Udrea für die reibungslose und fruchtbare Zusammenarbeit bei den im "SFG-Labor" durchgeführten Messungen.

Frau Lavinia Ciossu sowie den Herren Dr. O. Deutschmann und Prof. Dr. Dr. h. c. J. Warnatz vom Interdisziplinären Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg für die erfolgreiche interdisziplinäre Zusammenarbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 359 "Reaktive Strömungen, Diffusion und Transport".

Frau Renate Schwiedernoch für die nette Arbeitsatmosphäre sowie ihre Hilfe bei unzähligen Computerproblemen.

Dr. G. Ruppachter vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, für einen offenen Gedankenaustausch.

Den Damen der Verwaltung und den Herren der verschiedenen Werkstätten, insbesondere für die ständige Hilfsbereitschaft.

Mein herzlichster Dank gilt meinen Eltern für das jahrelange Vertrauen, den Rückhalt und die Unterstützung, auf die ich mich immer verlassen konnte.