

**Die Schlüsselrolle des Wasserstoffs im Reaktionsverhalten
einer oxidischen Katalysatoroberfläche
am Beispiel von RuO₂(110)**

Im Fachbereich Chemie und Biologie
der Justus-Liebig-Universität Gießen
genehmigte Dissertation

von

Marcus Knapp

aus Berlin

Gießen, Mai 2006

Für meine drei wunderbaren Kinder
und für Nadia
die ihnen das Wunderbare vererbte.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2000 bis 2001 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin begonnen und von 2002 bis Mai 2006 an der Justus-Liebig-Universität in Gießen unter der Leitung von Prof. Dr. Herbert Over vollendet.

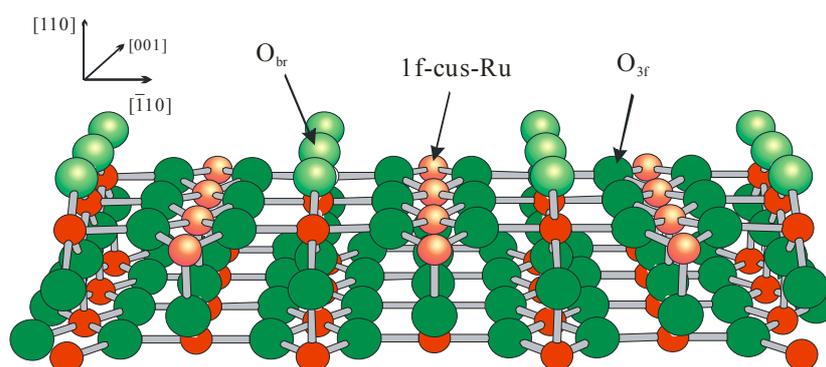
Ich versichere, diese Arbeit in allen Teilen selbständig angefertigt zu haben.

Gießen, 12.5.2006

Marcus Knapp

Abstract

The science and technology of catalysis are of central practical importance. About 80% of all industrial chemicals are manufactured by utilizing heterogeneous catalysis. Besides activity and selectivity, catalyst deactivation during use is a key issue in practical catalysis. In recent years it has been demonstrated that Rutheniumdioxide is a remarkably good oxidation catalyst. On the atomic scale this high catalytic activity is attributed to the presence of two different coordinatively unsaturated sites (*cus*). On the $\text{RuO}_2(110)$ surface there are surface Ru and O atoms which are one fold coordinatively unsaturated and are referred to 1f-cus-Ru and O_{br} respectively.



In this work it is demonstrated that there are different ways to deactivate the $\text{RuO}_2(110)$ -surface. All experiments were performed on Ru single-crystals under UHV-conditions by applying the surface science techniques including Low Energy Electron Diffraction (LEED), Thermal Desorption Spectroscopy (TDS), Scanning Tunnelling Microscopy (STM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). An active $\text{RuO}_2(110)$ film was produced by exposing a well-prepared single crystal $\text{Ru}(0001)$ surface to high doses of oxygen at elevated temperatures of 600-650 K. By increasing the preparation temperature to 750-800 K a deactivation of the RuO_2 surface occurs. Under these conditions the $\text{RuO}_2(110)$ film grows thicker and forms facets with (100) orientation. The dominating termination of the facets is a reconstructed $c(2 \times 2)$ oxide phase which is completely inactive in the oxidation of CO. This deactivation process was also observed for RuO_2 powder catalysts under high pressure conditions and it was found that the same structural deactivation takes place as under UHV conditions.

An alternative way to deactivate the $\text{RuO}_2(110)$ surface was studied by adsorbing hydrogen. On the bare (stoichiometric) surface hydrogen adsorbs at room temperature dissociatively on the O_{br} atoms forming hydroxyl groups. The hydroxyl groups are not active in the oxidation of CO. On the other hand the adsorption and desorption process of the CO molecule is not affected by the hydroxyl groups. Therefore it is possible to passivate only one kind of active sites on the $\text{RuO}_2(110)$ surface. The hydroxyl groups are stable up to a temperature around 550 K. Above this temperature water is formed by the recombination of two neighboring OH groups and desorbs into the gas phase, leaving O-vacancies on the surface. To remove the hydrogen from the O_{br} atoms at lower temperatures one needs to dose oxygen at 300 K. Water molecules are immediately formed on the 1f-cus-Ru atoms and desorb at about 400 K into the gas phase. After this oxidation step the surface is restored. The reason for this behaviour is a *hydrogen transfer reaction* on the surface: The hydrogen is initially located on the O_{br} sites whereas the subsequently dosed oxygen adsorbs atomically on the 1f-cus-Ru forming on-top-oxygen (O_{ot}). This O_{ot} picks up the hydrogen from the O_{br} and forms water molecules. The hydrogen transfer reaction plays a key role in the interaction of hydrogen with the $\text{RuO}_2(110)$

surface. By changing the dosing sequence of the two gases (i.e. firstly oxygen and secondly hydrogen) it is possible to saturate the surface with hydrogen. Then one can deposit up to 3 monolayers of hydrogen (corresponding to 1.5 monolayers of water) on the completely oxygen covered surface.

In the last section of this thesis the first steps in the oxidation of methanol over the $\text{RuO}_2(110)$ surface were analysed. First the adsorption geometry of methanol on the stoichiometric surface was determined by LEED. The methanol molecule adsorbs with its oxygen atom onto the 1f-cus-Ru whereas the O-C-bond is still intact. But with XPS and STM it was found that methanol adsorption takes place via dissociation of the O-H-bond and hydrogen transfer to the O_{br} -atoms forming hydroxyl groups. Therefore the oxidation products (especially formaldehyde) depend critically on the possibility of the methanol molecule to transfer hydrogen to O_{br} -atoms. In future work it may be possible to control the activity of the $\text{RuO}_2(110)$ surface on an atomic scale by adding or removing hydrogen to or from the O_{br} -atoms.

The experiments presented in this thesis show that it is of fundamental importance to identify the different deactivation processes because for the design of a capable catalytic system it is necessary to avoid any kind of irreversible deactivation and to control reversible deactivation processes.

Publikationsliste

- I. *Hydrogen Transfer Reaction on the Surface of an Oxide Catalyst.*
Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, Ari P.; Over, H.
J. Am. Chem. Soc., **2005**, *127*, 3236-3237.

- II. *Understanding the structural deactivation of ruthenium catalysts on an atomic scale under both oxidizing and reducing conditions.*
Abmann, J.; Crihan, D.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Löffler, E.; Muhler, M.; Narkhede, V.;
Over, H.; Schmid, M.; Seitsonen, A.P.; Varga, P.
Angew. Chem. Int. Ed., **2005**, *44*, 917-920.

- III. *Ru(0001)Model Catalyst under Oxidizing and Reducing Reaction Conditions: In-Situ High-Pressure Surface X-ray Diffraction Study.*
He, Y.B.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Over, H.
J. Phys. Chem. B, **2005**, *109*, 21825-21830.

- IV. *Complex redox chemistry on the RuO₂(110) surface. Experiment and theory.*
Wendt, S.; Seitsonen, A.P.; Kim, Y.D.; Knapp, M.; Idriss, H.; Over, H.
Surf. Sci. **2002**, *505*, 137-152.

- V. *Catalytic Activity of the RuO₂(100) Surface in the Oxidation of CO.*
Knapp, M.; Seitsonen, A.P.; Kim, Y.D.; Over, H.
J. Phys. Chem. B, **2004**, *108*, 14392-14397.

- VI. *Visualization of atomic processes on ruthenium dioxide using scanning tunneling microscopy.*
Over, H.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Seitsonen, A. P.; Schmid, M.; Varga, P.
ChemPhysChem, **2004**, *5*, 167-174.

- VII. *The Role of Weakly Bound On-Top Oxygen in the Catalytic CO Oxidation Reaction over RuO₂(110).*
Wendt, S.; Knapp, M.; Over, H.
J. Am. Chem. Soc., **2004**, *126*, 1537-1541.

- VIII. *CO adsorption on the reduced RuO₂(110) surface. Energetics and structure.*
Seitsonen, Ari P.; Kim, Y.D.; Knapp, M.; Wendt, S.; Over, H.
Physical Review B; **2002**, *65*, 035413/1-035413/9.

- IX. *Oxidation Reactions over RuO₂: A Comparative Study of the Reactivity of the (110) Single Crystal and Polycrystalline Surfaces.*
Madhavaram, H.; Idriss, H.; Wendt, S.; Kim, Y. D.; Knapp, M.; Assmann, J.; Loeffler, E.; Muhler, M.
J. Catal.; **2001**, 202, 296-307.
- X. *Die faszinierende Nanowelt der Katalyse.*
Knapp, M.; Over, H.; Spiegel der Forschung (Wissenschaftsmagazin der Justus-Liebig-Universität Gießen) **2003**, 20. Jahrgang Nr. 1/2, 73-83.
- XI. *Comment on "Interaction of Hydrogen with RuO₂(110) Surfaces: Activity Differences between Various Oxygen Species".*
Crihan, D.; Knapp, M.; Seitsonen, A.P.; Over, H.;
submitted to J. Phys. Chem. B
- XII. *Unusual Process of Water formation on RuO₂(110) by Hydrogen Exposure at Room Temperature.*
Knapp, M.; Crihan, D.; Resta, A.; Lundgren, E.; Andersen, J.; Seitsonen, A.P.; Schmid, M.; Varga, P. and Over, H.
submitted to J. Phys. Chem. Letters

Danksagung

In die Entstehung dieser Arbeit waren viele Personen involviert, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Einen Betreuer zu haben, der jederzeit für Diskussionen offen ist und auf dessen freundschaftliche Hilfe ich mich immer verlassen konnte, habe ich in den vergangenen Jahren sehr zu schätzen gelernt. Daher bin ich Herrn Professor H. Over zu besonderem Dank verpflichtet.

Ebenso danke ich Herrn Professor J. Janek, der als Institutsdirektor durch seine stets freundliche und humorvolle Art das Klima des ganzen Instituts entscheidend geprägt hat. Dies habe ich insbesondere in der ersten Zeit nach dem Umzug der AG-Over von Berlin nach Gießen als sehr angenehm empfunden. Seine scharfsinnige und zugleich moderierende Art in wissenschaftlichen Diskussionen haben mich immer begeistert.

Dr. Stefan Wendt gilt mein Dank für die vielen Diskussionen, die wir in den letzten Jahren in stundenlangen Telefonaten geführt haben.

Many thanks to Dr. Edvin Lundgren for the very fruitful collaboration and nice and sometimes funny beamtimes at MAXlab and ESRF.

Ich möchte meinen Kollegen in der AG-Over für die Zusammenarbeit meinen Dank aussprechen. Hervorheben möchte ich Daniela Crihan, die sich schnell und zielorientiert in die Oberflächenthematik einarbeitete und großes Geschick im Umgang mit der UHV-Apparatur bewiesen hat, sodass der Fluss an Ergebnissen nie abbriss.

Further I would like to thank Dr. Yunbin He for many discussions also in late nights at ESRF. Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Janek möchte ich danken, für ihre Hilfsbereitschaft beim Umzug und in der gesamten Zeit danach.

Besonderer Dank gilt natürlich den Mitgliedern der Feinmechanik- und der Elektronik-Werkstatt ohne deren Hilfe manches Teilprojekt langsamer, teurer und weniger elegant realisiert worden wäre.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken, die sicherlich am meisten unter der Anfertigung dieser Arbeit gelitten hat: meiner Frau Nadia, der ich allzu häufig Aufgaben überlassen habe, die eigentlich die meinen gewesen wären, Nicolo, dem ich den Computer zeitweise für seine Spiele sperren musste, weil ich ihn brauchte, Constantin, dem ich bei der Optimierung seiner Lego-Raumschiffe nicht mehr helfen konnte und Felicia, die den Begriff „Doktor-Arbeit“ viel zu früh kennen lernte.

Inhalt

1	Einführung	3
2	Motivation	5
3	Experimentelle Techniken	7
3.1	Beugung langsamer Elektronen (LEED)	7
3.1.1	Theoretische Grundlagen	7
3.1.2	Strukturanalyse mit LEED	10
3.2	Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)	16
3.3	XP-Spektroskopie	18
3.3.1	Physikalisches Prinzip	19
3.3.2	Analyse von Rumpfniveaus (HRCLS-Spektroskopie)	21
3.4	Rastertunnelmikroskopie (STM)	22
4	Versuchsaufbau	24
4.1	Messapparatur an der Universität Gießen	24
4.2	Strahlungsquelle und experimenteller Aufbau am Maxlab (Lund, Schweden)	27
5	Das System RuO₂	30
5.1	Präparation eines ultradünnen RuO ₂ (110)-Films	30
5.2	Die RuO ₂ (110)-Oberfläche	32
5.3	Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur	34
5.4	Die CO-Oxidation auf der RuO ₂ (110)-Oberfläche	35
6	Ergebnisse	38
6.1	Aktives contra deaktives Oxid	39
6.1.1	Ergänzende Untersuchungen zum on-top-Sauerstoff	39
6.1.2	Strukturelle Deaktivierung von RuO ₂	41
6.2	Wasserstoff	53
6.2.1	Wasserstoffbrückenbindungen	53
6.2.2	Wasserstoff auf der gekühlten RuO ₂ (110)-Oxidoberfläche	54
6.2.3	Wasserstoff auf der Oxidoberfläche bei Raumtemperatur	66
6.2.4	Koadsorption von Wasserstoff und Sauerstoff: Die Wasserstofftransferreaktion	79
6.2.5	Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid: Reversible Deaktivierung am Beispiel der CO-Oxidation	99
6.3	Wechselwirkung von Methanol mit der RuO ₂ (110)-Oberfläche	103
6.4	Ausblick	124
7	Zusammenfassung	125
8	Literaturverzeichnis	131

1 Einführung

In der chemischen Industrie werden über 80% aller Produkte unter dem Einsatz von Katalysatoren durchgeführt [1]. Dennoch gibt es bei den meisten dieser Reaktionen noch enormes Potential für weitere Verbesserungen - und eine Reihe von „Traumreaktionen“ sind bisher überhaupt noch nicht möglich. Verbesserte Katalysatoren sind besonders wichtig, wenn es darum geht, chemische Prozesse ressourcenschonender zu gestalten, das heißt, mit niedrigerem Energie- und Rohstoffeinsatz zu betreiben. Die Katalysatorforschung, insbesondere die Suche nach neuen Feststoffkatalysatoren, ist allerdings trotz enormer Fortschritte im Verständnis der Reaktionen noch stark empirisch geprägt ¹[2,3]. Die Entdeckung grundsätzlich neuer Katalysatortypen erfolgt in der Regel zufällig.

An dieser Stelle setzen Verfahren an, die unter dem Schlagwort „kombinatorische Katalyseforschung“ subsumiert werden. In der Pharmaforschung wird mit dem Begriff „kombinatorische Chemie“ ein Verfahren bezeichnet, bei dem durch Permutation unterschiedlicher Substituenten an einem Grundgerüst eine Vielzahl neuer potentieller Medikamente generiert und anschließend in einem hochparallelisierten Verfahren getestet werden. Diese Technik ist in der Pharmaforschung seit mehr als 15 Jahren etabliert. In der Katalysator- und Materialforschung steht eine solche Entwicklung noch am Anfang [4]. Die Methodologie ist nicht unmittelbar übertragbar. Daher bevorzugt man hier eher den Begriff der „Hochdurchsatzverfahren“ und meint damit eine Kombination von paralleler oder schneller serieller Synthese potentieller Feststoffkatalysatoren und deren schneller Testung in katalytischen Reaktionen. Diese Hochdurchsatzverfahren sollen es erlauben, die Herstellung und Testung von Katalysatoren um mehrere Größenordnungen zu beschleunigen und damit dem Zufall „auf die Sprünge“ zu helfen. Die Hochdurchsatzverfahren optimieren somit die empirische Suche nach neuen, effizienten und selektiven Feststoffkatalysatoren. Es ist aber kaum dazu geeignet, ein Verständnis der Wirkungsweise eines heterogenen Katalysators zu geben. Und erst dieses Verständnis wird irgendwann zum „Katalysatordesign“ führen – der Manipulation einer Katalysatoroberfläche auf atomarer Ebene, mit dem Ziel deren Eigenschaften präzise den gegebenen Anforderungen anzupassen.

Um diesem Ziel einen Schritt näher zu kommen, betrachtet man zunächst Modellsysteme, bei denen nicht eine optimierte Selektivität oder Produktausbeute im Vordergrund steht. Vielmehr

¹ Das klassische Beispiel ist die Entdeckung und Optimierung des Katalysators für die Ammoniak-Synthese durch Mittasch und seine Mitarbeiter, die dafür in über 6500 Experimenten mehr als 2500 verschiedene Katalysatoren getestet haben.

soll an einer im atomaren Detail bekannten Festkörperoberfläche („Modellkatalysator“) eine möglichst einfache chemische Reaktion („Modellreaktion“) ablaufen, die dann bezüglich all ihrer Parameter untersucht werden kann. Dass man sich dabei weitab von realkatalytischen Bedingungen befindet, muss dabei zunächst in Kauf genommen werden.

Einer der erfolgreichsten Modellkatalysatoren der vergangenen Jahre ist Rutheniumdioxid (RuO_2). Nachdem die Struktur der (110)-Oberfläche aufgeklärt worden war [5], wurde die (vielen Chemikern vielleicht trivial erscheinende) Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid untersucht, die auf dieser Oberfläche katalysiert abläuft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen offenbarten ein sehr komplexes Zusammenspiel der einzelnen Atome der Katalysatoroberfläche. So traten zwei verschiedene Reaktivitätszentren zutage, deren Blockade bzw. Entfernung die CO-Oxidation vollständig unterbanden. Andere Atome nahmen nicht direkt an der Reaktion teil, erwiesen sich jedoch in ihrer Funktion, die Reaktivitätszentren voneinander zu trennen, als äußerst wichtig. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde in der Folgezeit die Wechselwirkung weiterer Moleküle auch auf anders orientierten RuO_2 -Oberflächen untersucht. Mit dem wachsenden Verständnis der Prozesse, die sich in vieler Hinsicht von denen auf den strukturell so ähnlichen TiO_2 -Oberflächen unterscheiden, gelang es schließlich, über Druck- und Temperaturlücke hinweg, auch das Verhalten eines Ru-basierten Realkatalysators zu beschreiben.

2 Motivation

Das ursprüngliche Thema dieser Arbeit galt der Untersuchung der Oxidation niederer Alkohole, insbesondere der Methanoloxidation auf $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru0001}$. Die partielle Oxidation von Methanol ist für die technische Produktion von Formaldehyd von großer Bedeutung, da Letzteres eine Basischemikalie in der chemischen Industrie darstellt. Darüber hinaus rückt die Methanoloxidation durch die sich abzeichnende Marktreife von Brennstoffzellen (DMFC) immer stärker in den Blickpunkt des allgemeinen Interesses. Bei beiden Anwendungen wird der Ruf nach „besseren“ Katalysatoren immer lauter und ein Verständnis von deren Wirkungsweise kann maßgeblich dazu beitragen, diese auch zu finden. Die ersten Experimente zur Methanoladsorption zeigten bereits, dass der Wasserstoffabstraktion vom Methanolmolekül eine besondere Bedeutung zukommt. Da keine Desorption von molekularem Wasserstoff oberhalb Raumtemperatur beobachtet wurde, musste dessen Verbleib zunächst einmal geklärt werden. Dies war der Startpunkt für die zahlreichen Wasserstoff- und Deuterium-Experimente, die nun den Hauptteil der vorliegenden Arbeit ausmachen. Denn sowohl das Adsorptionsverhalten als auch die Fähigkeit des Wasserstoffs, die Reaktivität der Oberfläche reversibel zu beeinflussen, waren überraschend.

Der Beeinflussung der Reaktivität wurde zudem noch ein eigenes Kapitel gewidmet, in dem es um die strukturelle Deaktivierung der Oxidoberfläche geht. Es ist unbefriedigend, stets die herausragende Bedeutung der heterogenen Katalyse in der chemischen Industrie hervorzuheben, andererseits aber immer auf die Modellhaftigkeit der untersuchten Systeme zu verweisen, die eine Übertragung der Ergebnisse auf realkatalytische Systeme unmöglich erscheinen lassen. Daher wurde hier in Kooperation mit technischen Chemikern der Universität Bochum (AG Muhler) im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1091 („Brückenschläge zwischen idealen und realen Systemen in der heterogenen Katalyse“) der Versuch unternommen, mit den am Modellsystem gewonnenen Erkenntnissen das Verhalten eines RuO_2 -Pulverkatalysators unter realkatalytischen Bedingungen zu beschreiben.

Fast alle Experimente wurden unter Ultrahochvakuum-Bedingungen an einem Ru0001-Kristall durchgeführt. Die eingesetzten Techniken umfassten neben den an der Universität Gießen in der AG Over vorhandenen, „Beugung niederenergetischer Elektronen“ (LEED) und Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) auch die Rastertunnelmikroskopie (STM) an der

Universität Wien (AG Varga) und hochauflösende Rumpfniveau-Spektroskopie (HRCLS) am Synchrotron Maxlab II in Lund (Schweden).

3 Experimentelle Techniken

3.1 Beugung langsamer Elektronen (LEED)

3.1.1 Theoretische Grundlagen

Die elastische Streuung von Elektronen im Energiebereich von $E = 20$ eV bis $E = 400$ eV an einer Einkristalloberfläche bezeichnet man als LEED (Low Energy Electron Diffraction) [6, 7, 8]. Die De Broglie - Wellenlänge dieser Elektronen $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}}$ mit m als Elektronenmasse und h als Plancksches Wirkungsquantum liegt zwischen 300 pm und 60 pm und ist damit von der Größenordnung der Gitterabstände im Festkörper. Wie in *Abb.3.1- 1* gezeigt, liegt im Festkörper die mittlere freie Weglänge von Elektronen dieses Energiebereichs bei wenigen Monolagen. Verantwortlich für diese geringe Eindringtiefe sind inelastische Streuprozesse.

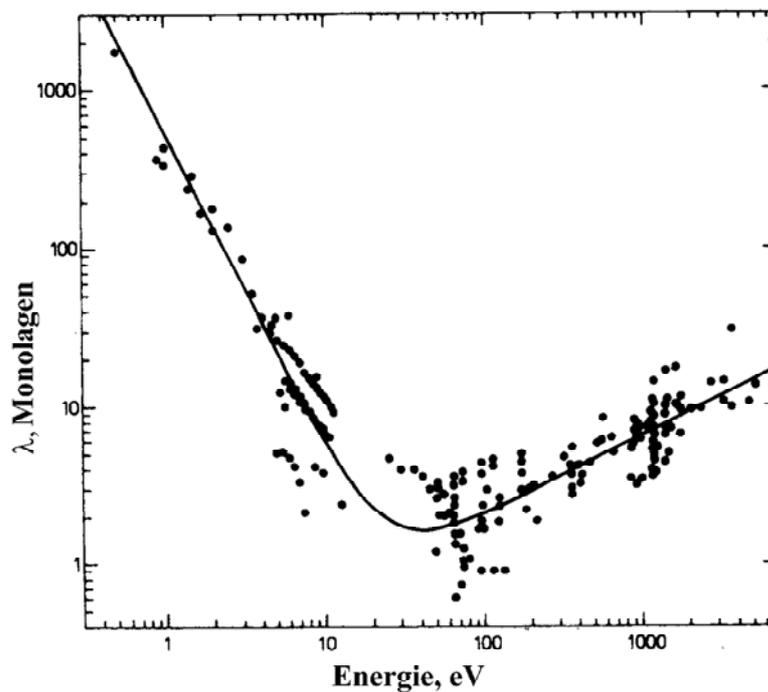


Abb.3.1- 1: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern als Funktion ihrer Energie (nach [9])

Der große Wechselwirkungsquerschnitt der niederenergetischen Elektronen mit dem Festkörper führt durch das Phänomen der Mehrfachstreuung allerdings auch zu

Schwierigkeiten, von den gemessenen Daten zur Oberflächenstruktur zu gelangen. In den letzten Jahrzehnten wurde die Theorie der Mehrfachstreuung so weit entwickelt, dass von einer gegebenen Struktur in kurzer Zeit und hoher Präzision ein komplettes LEED-Spektrum (Auftragung der Intensität in Abhängigkeit der Energie der Elektronen) für eine bestimmte Anzahl von Reflexen berechnet werden kann. Die Vorgehensweise für eine Strukturbestimmung ist daher, die LEED-Spektren für eine Anzahl von Strukturmodellen zu berechnen und diese mit den experimentellen Daten quantitativ zu vergleichen.

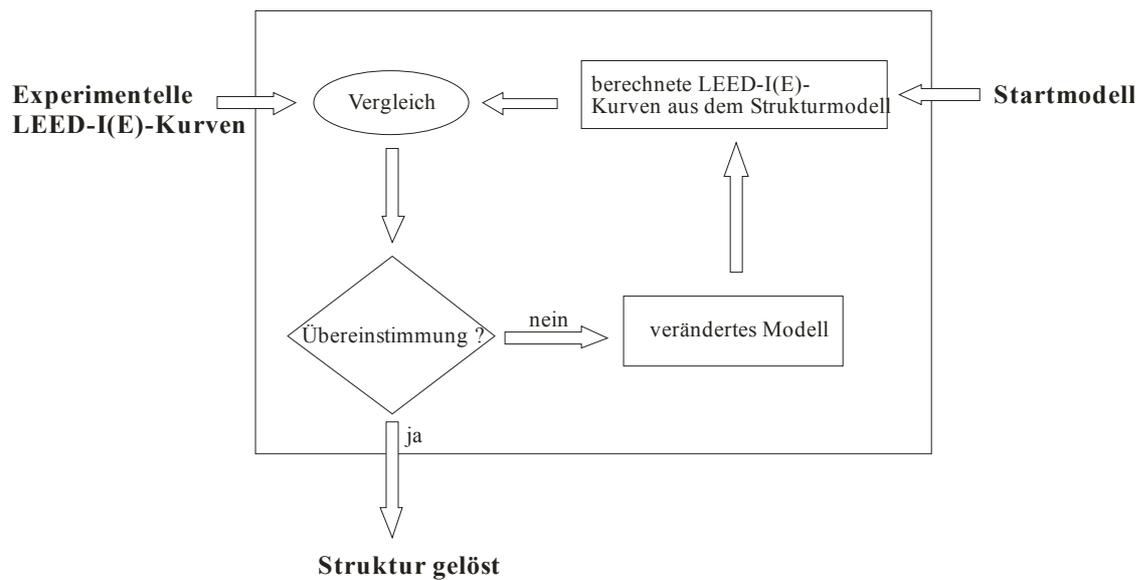


Abb.3.1- 2: Suchalgorithmus zur Strukturaufklärung mit LEED.

In dieser Arbeit wurde eine kommerzielle Vier-Gitter-Optik (SPECS) mit eingebauter dreilinsiger Elektronenkanone verwendet. Die Elektronen werden thermisch aus einem LaB₆-Kristall (Filament) emittiert und durch die gegenüber der Erde negative Primärspannung U_P auf die Energien „langsamer“ Elektronen beschleunigt. Das positive Anodenpotential U_A bündelt die Elektronen. Der entstehende Strahl wird durch drei elektrische Linsen fokussiert. Durch eine negative „Wehnelt-Spannung“ U_W an einer unmittelbar hinter der Anode angeordneten Linse kann die Qualität des Elektronenstrahls beeinflusst werden.

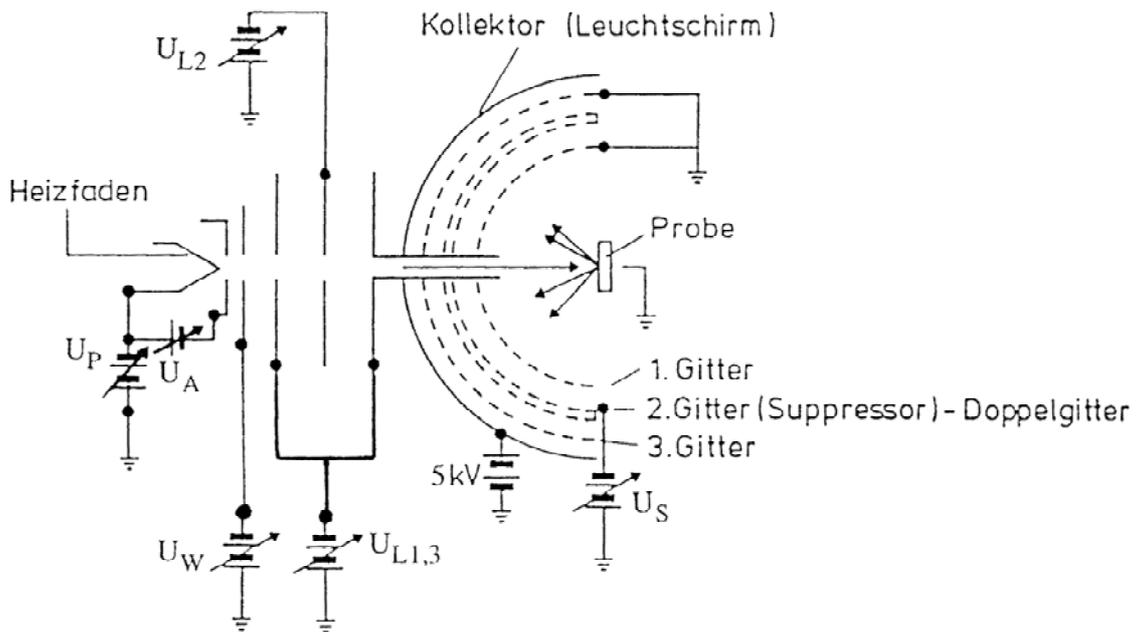


Abb.3.1- 3: Schematische Darstellung der Vier-Gitter-LEED-Optik (nach [10])

Der Elektronenstrahl trifft dann auf die auf Erdpotential liegende Probe und wird an dieser gebeugt. Die Halbkugel zwischen Probe und erstem Gitter wird dadurch elektrisch feldfrei¹ gehalten, dass dieses Gitter ebenfalls geerdet ist. Der inelastische Anteil der zurückgestreuten Elektronen wird durch ein Doppelgitter („Suppressor“) herausgefiltert, das auf negativem, ca. 15 % von der Primärspannung betragendem Potential U_S liegt. Der elastische Anteil passiert ein weiteres, auf Erdpotential liegendes Gitter und trifft dann nach Durchlauf einer konstanten Beschleunigungsspannung von 5 kV auf einen fluoreszierenden Leuchtschirm. Das entstehende Beugungsbild wird von einer hochempfindlichen CCD-Kamera der Firma PCO auf der von der Probe abgewandten Seite des Schirms aufgenommen (daher „backview-LEED“) und kann direkt auf einem Monitor beobachtet werden.

Die Daten werden auf einem Messrechner aufgenommen. Zur Auswertung der Daten wurde das von M. Opheys entwickelte, kommerziell erhältliche Softwarepaket „AIDA-PC“ verwendet. Es ermöglicht neben der Auswertung einzelner Beugungsbilder auch die Aufnahme von $I(E)$ -Kurven. Über einen Reflex-Verfolgungs-Algorithmus können bis zu 8 Beugungsreflexe gleichzeitig zusammen mit dem Emissionsstrom gemessen werden.

Zur Berechnung der theoretischen LEED- $I(E)$ -Kurven wurde das Strukturprogramm von W. Moritz [11,12] verwendet. Der Kristall lässt sich darin aus einem Volumenanteil und

¹ Die Abschirmung des Erdmagnetfeldes geschieht durch ein um die LEED-Optik gelegtes μ -Metallblech. Außerdem ist die gesamte UHV-Kammer so ausgerichtet, daß die Komponenten des Erdmagnetfeldes senkrecht zum einfallenden Strahl minimal sind.

mehreren Überstrukturschichten aufbauen, wobei sich die x, y und z-Position der Atome, die Debye-Temperatur und der Besetzungsfaktor systematisch oder automatisch variieren lassen.

3.1.2 Strukturanalyse mit LEED

Das Wellenpaket der gebeugten Elektronen enthält die Strukturinformationen der Oberfläche. Um diese Informationen in ein reales Bild der Oberfläche umsetzen zu können, bedarf es mathematischer Formalismen, die den Beugungsprozess beschreiben. Die wesentlichen Grundzüge der kinematischen und der dynamischen Beugungstheorie seien im Folgenden beschrieben.

Kinematische Beugungstheorie. Die Beugung einer ebenen Elektronenwelle an einem Ensemble von j isolierten Atomen lässt sich beschreiben durch

$$\Psi \propto \sum_j f_j(\vec{k}, \vec{k}_0) \cdot e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{R}_j} \quad (3.1)$$

Darin wird der erste Term durch die atomaren Streufaktoren f_j bestimmt, die für eine bestimmte Atomsorte von den Wellenvektoren \vec{k}_0 und \vec{k} abhängen und damit auch von der Wellenlänge und den Richtungen der einfallenden und gebeugten Wellen.

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \vec{s} \quad (3.2)$$

Der zweite Term beschreibt die Phasenverschiebung der gebeugten Welle gegenüber dem Koordinatenursprung. Die Gesamtwellenfunktion stellt sich somit als Superposition der Wellen dar, die von den einzelnen Atomen mit den entsprechenden Phasenverschiebungen ausgehen.

Findet die Beugung an einem zweidimensional periodischen Gitter statt, werden die atomaren Streufaktoren f_j durch den Strukturfaktor F der Einheitszelle ersetzt. Dieser ist abhängig von den atomaren Streufaktoren f_j und den Positionen der Atome in der Einheitszelle. Damit wird aus (3.1):

$$\Psi \propto F(\vec{k}_0, \vec{k}) \cdot \sum_{n_1=1}^{M_1} e^{in_1\vec{a}_1(\vec{k}-\vec{k}_0)} \cdot \sum_{n_2=1}^{M_2} e^{in_2\vec{a}_2(\vec{k}-\vec{k}_0)} \quad (3.3)$$

worin $M_1 \cdot M_2$ die Zahl der Gitterpunkte und \vec{a}_1, \vec{a}_2 die Vektoren der Einheitszelle sind. Das Produkt der zwei Summen wird auch als Gitterfaktor G bezeichnet und wird durch die

Periodizität von \vec{a}_1, \vec{a}_2 und dem Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl ($\vec{k} - \vec{k}_0$) bestimmt. So lässt sich (3.3) auch formulieren als

$$\Psi \propto F \cdot G \quad . \quad (3.4)$$

Die messbare Größe ist jedoch nicht die Amplitude, sondern die Intensität I :

$$I \propto |F|^2 \cdot |G|^2 \quad . \quad (3.5)$$

Diese Beziehung ist allgemein gültig für zweidimensional periodische Strukturen. Durch Ausführung der Summation (3.3) erhält man die Interferenzfunktion J :

$$J = |G|^2 = \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \cdot M_1 \vec{a}_1 (\vec{k} - \vec{k}_0) \right]}{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \cdot \vec{a}_1 (\vec{k} - \vec{k}_0) \right]} \cdot \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \cdot M_2 \vec{a}_2 (\vec{k} - \vec{k}_0) \right]}{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \cdot \vec{a}_2 (\vec{k} - \vec{k}_0) \right]} \quad (3.6)$$

Nach dieser Gleichung werden dort Intensitätsmaxima in k -Richtung auftreten, wo die Nenner der beiden Terme jeweils ein Vielfaches von π sind:

$$\frac{1}{2} \vec{a}_1 (\vec{k} - \vec{k}_0) = h_1 \pi \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} \vec{a}_2 (\vec{k} - \vec{k}_0) = h_2 \pi \quad , \quad (3.7)$$

beziehungsweise mit (3.2):

$$\vec{a}_1 (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_1 \lambda \quad \text{und} \quad \vec{a}_2 (\vec{s} - \vec{s}_0) = h_2 \lambda \quad . \quad (3.8)$$

Diese beiden Gleichungen sind die Laue-Bedingungen für die Interferenz an zweidimensionalen Gittern.

Die Höhe der Intensitätsmaxima ist nach Gleichung (3.6) proportional dem Quadrat der Anzahl der Gitterpunkte des zweidimensionalen Gitters:

$$I \propto (M_1 \cdot M_2)^2 \quad . \quad (3.9)$$

Schließlich kann Gleichung (3.6) noch zur Bestimmung der Winkelstreuung $\delta\varphi$ (d.h. des Durchmessers des Spots) verwendet werden. Im eindimensionalen Fall verschwindet die Interferenzfunktion (und damit die Intensität), wenn

$$\sin \left[\frac{1}{2} M_1 \vec{a}_1 (\vec{k} - \vec{k}_0) \right] = 0 \quad . \quad (3.10)$$

Daraus folgt

$$\delta\varphi \approx \frac{\tan \varphi}{2h_1 M_1} = \frac{\lambda}{2M_1 \vec{a}_1 \cos \varphi} = \frac{\lambda}{2d \cos \varphi} \quad , \quad (3.11)$$

wenn der Durchmesser der periodischen Region $d = M_1 \vec{a}_1$ ist. Damit ist der Spot-Durchmesser ($\delta\varphi$) umgekehrt proportional zur Zahl der Streuer innerhalb eines periodischen Feldes.

Der wesentliche Unterschied zwischen der kinematischen und der dynamischen Theorie liegt im Strukturfaktor F . F ergibt sich aus der Summation über alle Wellen, die von der Beugung

der primär einfallenden Elektronenwellen an individuellen Atomen ($j = 1, \dots, s$) innerhalb der Einheitszelle stammen.

$$F = \sum_{j=1}^s f_j e^{i(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}_j} \quad . \quad (3.12)$$

F ist somit eine Funktion der Differenz $(\vec{k} - \vec{k}_0)$.

Die Intensitäten der gebeugten Strahlen hängen aber auch sehr stark von der Periodizität des Kristalls senkrecht zur Oberfläche ab. In der dreidimensionalen kinematischen Theorie erfordert die Periodizität in z-Richtung die Erfüllung der dritten Laue-Bedingung:

$$\frac{1}{2} \vec{a}_3 (\vec{k} - \vec{k}_0) = h_3 \quad . \quad (3.13)$$

Intensitätsmaxima, die durch diese Gleichung bestimmt werden, heißen „primäre Bragg-Maxima“. Die gemessenen Intensitätsmaxima sind jedoch meist deutlich gegenüber den „primären Bragg-Maxima“ zu kleineren Energien verschoben, da sich die Wellenlänge der Elektronen innerhalb des Kristalls durch ein „inneres Potential“ V_0 verkleinert. Ein Elektron, das in die obersten Lagen eines Festkörper eindringt, erlangt eine zusätzliche kinetische Energie aufgrund des inneren Potentials und hat daher eine effektiv kürzere Wellenlänge

$$\lambda_{\text{Kristall}} = \sqrt{\frac{1.5}{V - V_0}} \quad (nm) \quad (3.14)$$

gegenüber der Wellenlänge, die es im Vakuum hätte:

$$\lambda_{\text{Vakuum}} = \sqrt{\frac{1.5}{V}} \quad (nm) \quad . \quad (3.15)$$

V_0 liegt zwischen -10 und -30 eV und hängt von der Energie des hereinkommenden Elektrons ab.

Außer den „primären Bragg-Maxima“ erscheinen in gemessenen LEED-I(E)-Kurven weitere Intensitätsmaxima. Diese sog. „sekundären Bragg-Maxima“ haben ihre Ursache in Mehrfach-Streu-Effekten und können durch die kinematische Beugungstheorie nicht erklärt werden.

Dynamische Beugungstheorien. Um eine vollständige Struktur-Analyse, d.h. die Bestimmung der Positionen aller Atome innerhalb der Einheitszelle, durchführen zu können, ist ein eingehenderes Verständnis der LEED-Intensitäten erforderlich. Dies leisten dynamische Beugungstheorien, wenn auch unter Aufgabe der analytischen Auswertbarkeit. So wird zunächst eine „plausible“, den symmetrischen Anforderungen entsprechende, Struktur entworfen, für die die Intensitäten berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden. Durch systematische Variation der strukturellen (und nicht-strukturellen) Parameter wird dann die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gesucht.

Die dynamischen Beugungstheorien beziehen im Gegensatz zur kinematischen Theorie folgende Effekte mit ein:

- a) Streuung am Potential der positiven Atomrümpfe,
- b) Mehrfachstreuung,
- c) inelastische Streuung,
- d) Temperatur-Effekte.

Die Natur dieser Effekte soll nun kurz beschrieben werden.

a) *Streupotential*. Grundlage der dynamischen Theorien ist ein „statisches Potential-Modell“, bei dem angenommen wird, daß die Atome stark lokalisiert im Gitter vorliegen. Der Hamilton-Operator

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_p + V_0 \quad , \quad (3.16)$$

der dieses Problem beschreibt, berücksichtigt das inneres Potential V_0 sowie das Gesamt-Streupotential

$$V_p = \sum_n V_n(r - R_n) \quad , \quad (3.17)$$

wobei V_n das statische Potential eines Atoms n mit seinem an R_n befindlichen Kern ist. Der Term $V_n(r-R_n)$ beschreibt das Potential eines Kerns in einem „See“ von beweglichen Elektronen, die als nicht-lokalisiert betrachtet werden. Für die Approximierung verwendet man häufig die (Ein-Elektronen)-Näherung in Gestalt des „muffin-tin“-Modells. Seine grundlegenden Eigenschaften sind in *Abb.3.1- 4* gezeigt.

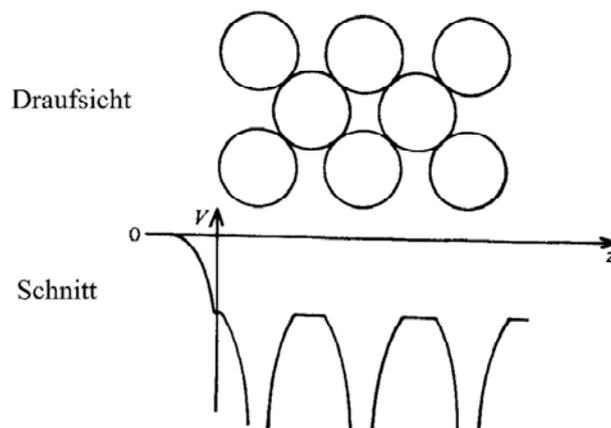


Abb.3.1- 4: „Muffin-tin“-Potential eines Festkörpers an der Oberfläche. Im Bereich um die positiven Atomrümpfe ist das Potential rotationssymmetrisch. Zwischen den Kernen ist es konstant. Zum Außenraum erfolgt ein abrupter Übergang.

Das innere Potential V_0 beschreibt den Effekt, dass die potentielle Energie für Elektronen im Kristall kleiner ist als im Vakuum – ein Effekt, der zu einer Änderung der Elektronen-Wellenlänge führt. V_0 wird meist als Anpassungsparameter behandelt.

b) *Mehrfach-Streuung*. Die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung von Elektronen basiert auf folgenden Überlegungen:

In der kinematischen Theorie wurde angenommen, dass ein einfallender Elektronenstrahl nur an einem einzigen Gitterpunkt elastisch gestreut wird und den Kristall daraufhin ungehindert wieder verlässt. Wie in *Abb.3.1- 5* gezeigt, tritt im Falle der Mehrfachstreuung der am ersten Gitterpunkt gestreute Elektronenstrahl nicht sofort wieder aus, sondern wird vor dem Verlassen des Kristalls an weiteren Gitterpunkten gestreut.

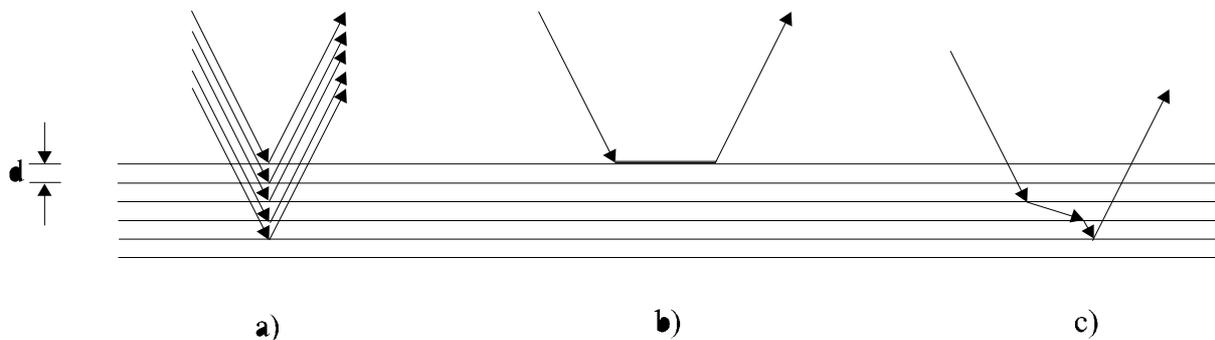


Abb.3.1- 5: Streuprozesse für die Intensitätsberechnung: a) Einfachstreuung, b) Zweifachstreuung in einer Schicht, c) Mehrfachstreuung

Die Berücksichtigung dieses Effektes basiert auf folgenden Überlegungen: Das Streupotential eines individuellen Atoms j wechselwirkt mit einem effektiven Wellenfeld, das sich aus der primären Welle (die als ebene Welle angenommen wird) und der Summe über alle gestreuten Wellen, die von den anderen Atomen stammen, zusammensetzt. Unter Verwendung dieses – zunächst unbekanntes – effektiven Wellenfeldes wird die Streuamplitude des Atoms j berechnet, das wiederum zur Streuung an den anderen Atomen beiträgt. Diese Prozedur wird so lange fortgesetzt, bis das Ergebnis selbst-konsistent ist.

c) *Inelastische Streuung*. Die Ausbreitung von Elektronen im Kristall führt zu starken Wechselwirkungen mit den Valenzelektronen. Es kommt zu einfachen und gekoppelten (Plasmonen-) Anregungen. Letztere sind für die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper verantwortlich.

Die inelastische Streuung wird berücksichtigt, indem man das Potential V_0 im Kristall komplex macht: $V_0 + iV_0'$.

Der imaginäre Teil V_0' ist dann umgekehrt proportional zur mittleren freien Weglänge und wird aus den experimentellen Daten abgeschätzt.

d) *Temperatureffekte.* Thermische Schwingungen der Atome verringern die Intensitäten der gebeugten Strahlen und erhöhen die Hintergrund-Intensität. Die exakte Berücksichtigung dieses Effektes ist kompliziert, da nicht nur jedes einzelne Streu-Ereignis, sondern wegen der Mehrfachstreuung auch die Korrelation zwischen den thermischen Bewegungen der Nachbar-Atome einbezogen werden muss. Dies vernachlässigt man jedoch und berücksichtigt nur den Einfluss auf den einzelnen Streuer durch einen effektiven Debye-Waller-Faktor e^{-M} . Die Tatsache, dass die nicht-strukturellen Parameter nur einen geringen Einfluss auf die strukturellen Parameter ausüben, rechtfertigt dieses Vorgehen.

Zur Beurteilung der Übereinstimmung der experimentell ermittelten und theoretisch aus einem Strukturmodell berechneten I(E)-Kurven, wird die R-Faktoren-Analyse (R steht für „reliability“) angewendet. Hierbei wird die Differenz zwischen Messwert und berechnetem Wert gebildet, je nach Verfahren mit Steigung oder Intensität gewichtet und für jeden Reflex normiert. Durch Aufsuchen des Minimums des R-Faktors durch Variation einer oder mehrerer Parameter, lassen sich Atomabstände auf weniger als 0.01 nm angeben.

Der in dieser Arbeit ausschließlich verwendete R-Faktor stammt von Pendry [13]:

$$r_p = \frac{\int_{E_i}^{E_f} (Y_{calc} - Y_{obs})^2 dE}{\int_{E_i}^{E_f} (Y_{calc}^2 + Y_{obs}^2) dE} \quad (3.18)$$

mit $Y(E) = L^{-1}(L^{-2} + V_{0i}^2)^{-1}$ und $L = \frac{d \ln I}{dE}$.

V_{0i} ist der Imaginäranteil des inneren Potentials.

Werte von $R_p \leq 0.2$ werden als gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie angesehen (d.h., das zugrunde liegende Strukturmodell ist sehr zuverlässig), während bei $R_p \geq 0.5$ das Strukturmodell im Allgemeinen nur geringe Ähnlichkeit mit der tatsächlichen Oberflächenstruktur besitzt. Allerdings können für komplizierte Strukturen R_p -Werte von 0.45 bereits eine Übereinstimmung der wesentlichen Strukturparameter bedeuten.

3.2 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)

Belegt man eine Probenoberfläche bei genügend niedriger Temperatur mit einem Adsorbat, indem man dieses für eine endliche Zeit aus der Gasphase anbietet, so stellt sich, nach Wiederherstellung der UHV-Bedingungen ein thermodynamisch metastabiler Zustand (bezogen auf das Gesamtsystem: Probe + Gasphase) ein. Die Desorption des Adsorbats ist kinetisch gehemmt. Diese Situation wird beim TD-Experiment genutzt, indem die Probe mit einer linearen Heizrampe $T(t) = T_0 + \beta t$ unter Desorption des Adsorbats geheizt wird.

Die Kinetik des Desorptionsprozesses läßt sich beschreiben durch

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^x \quad , \quad (3.19)$$

worin A die desorbierende Substanz, k die Geschwindigkeitskonstante und x die Reaktionsordnung sind. Die Temperaturabhängigkeit von k wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E_{des}}{RT}} \quad . \quad (3.20)$$

Ersetzt man k_0 durch den Frequenzfaktor ν und die Oberflächenkonzentration σ_s durch die Bedeckung θ_σ , erhält man unter der Annahme nicht miteinander wechselwirkender Adsorbat-Teilchen die Wigner-Polanyi-Gleichung:

$$-\frac{d\sigma}{dt} = -\sigma_{max} \cdot \frac{d\theta_\sigma}{dt} = \nu_{(x)} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{des}^*}{RT}} \cdot \theta_\sigma^x \quad . \quad (3.21)$$

Ziel von TD-Experimenten ist im Allgemeinen die Bestimmung der Bedeckung, sowie der Aktivierungsenergie für die Desorption ΔE_{des}^* (die häufig bedeckungsabhängig ist), des Frequenzfaktors ν und der Reaktionsordnung x . Dabei wird vorausgesetzt, dass das Desorptionsmaximum bei der Temperatur erscheint, wo die meisten Adsorbat-Substrat-Bindungen pro Zeiteinheit thermisch dissoziieren. Damit ist T_{max} die Größe, die sich unmittelbar aus den TD-Spektren bestimmen läßt.

In der Praxis treten bezüglich der Reaktionsordnung (= Desorptionsordnung) vier Typen häufiger auf [14]:

$x = 1$ Bei der Desorption erster Ordnung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindung. Dieser Typ ist charakteristisch für die molekulare Desorption. Die Gestalt des Desorptions-Peaks ist asymmetrisch, und das Temperaturmaximum hängt von der Heizrate ab.

$x = 2$ Die Desorption zweiter Ordnung tritt meist auf, wenn die Rekombination von zwei Oberflächen-Fragmenten geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Gestalt des Desorptionspeaks ist symmetrisch, und das Temperaturmaximum verschiebt sich mit steigender Bedeckung zu kleineren Temperaturen.

$x = 0$ Seltener ist die Desorption nullter Ordnung, die dann auftritt, wenn die Konzentration der adsorbierten Teilchen nicht geschwindigkeitsbestimmend für die Desorptionsreaktion ist. Die Desorptionspeaks weisen eine stark asymmetrische Form auf: Einem exponentiellen Anstieg auf der Tieftemperatur-Seite folgt nach Überschreiten des Maximums ein steiler (fast senkrechter) Abfall.

Desorptionen mit gebrochener Ordnung treten auf, wenn das Adsorbat zweidimensionale Inseln auf dem Substrat ausbildet und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Entfernung eines Teilchens vom Rand dieser Inseln ist. Charakteristisch für Desorptionen gebrochener Ordnung ist, dass das Desorptionsmaximum sich zu umso höheren Temperaturen verschiebt, je größer die Anfangsbedeckung ist.

Die Bestimmung der Desorptionsordnung kann allerdings durch das Auftreten von „multiple-peak“-Strukturen, in denen die Teilchen in verschiedenen Bindungszuständen vorliegen oder durch bedeckungsabhängige Desorptionsenergien ($\Delta E_{des}^*(\sigma_i)$) und Frequenzfaktoren ($\nu(\sigma_i)$) erschwert werden.

Die verwendete Apparatur erlaubt die Aufnahme von TD-Spektren von bis zu drei desorbierenden Spezies unterschiedlicher Massen „gleichzeitig“, indem das Massenspektrometer über einen Messcomputer („Macintosh Quadra“, Softwarepaket „Labview“) sequentiell im Zeittakt von ca. 0.1 s zwischen den einzelnen Massen umgeschaltet wird, deren Partialdrücke durch denselben Rechner digital gespeichert werden. Die lineare Heizrampe wird dabei durch einen analogen PID-Regler erzeugt.

3.3 XP-Spektroskopie

Durch die Arbeiten von Kai Siegbahn [15] (Nobelpreis 1981) hat sich seit den sechziger Jahren die Photoelektronenspektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung (XPS) [16] zu einer sehr aussagekräftigen Methode entwickelt.

Bei der Photoelektronenspektroskopie werden durch monochromatische Photonenstrahlung Photoelektronen ausgelöst, deren Energieverteilung analysiert wird. Durch die Verwendung von Röntgenstrahlung können auch Elektronen aus inneren Schalen auf Energien oberhalb des Vakuumniveaus angeregt werden und somit den Festkörper verlassen. Da die Außenelektronen auch in Kernnähe eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzen, schirmen sie die Kernladung auch für die weiter innen liegenden Orbitale noch teilweise ab. Die Bindungsenergie der inneren Elektronen hängt somit von der chemischen Umgebung des betrachteten Atoms ab, weshalb man mit XPS nicht nur Elemente, sondern auch ihre chem. Umgebung detektieren kann. Bei sehr hoher Energieauflösung kann auch der Beitrag der ersten Monolage vom Signal tieferer Lagen unterschieden werden (surface core level shift).

Der XPS-Prozess ist in *Abb. 3.3- 1* schematisch dargestellt. Die Probe ist elektrisch leitend mit dem Spektrometer verbunden, sodass ihre Fermi-Energien auf dem gleichen Niveau liegen. Danach ist die kinetische Energie eines Photoelektrons gegeben durch:

$$E_{\text{kin}} = h \cdot \nu - E_B - e\phi_{\text{Sp}} \quad (3.22)$$

wobei ϕ_{Sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers und ϕ diejenige der Probe darstellt. Wenn man an den Elektronenbindungsenergien bezüglich des Vakuumniveaus interessiert ist, so muss die Austrittsarbeit des Spektrometers bekannt sein (was meist nicht der Fall ist). Bei Metallen lässt sich diese Schwierigkeit umgehen, wenn man als Referenz das leicht messbare Fermi-niveau (Nullpunkt der E_B -Skala) verwendet. Im Folgenden wird das physikalische Prinzip kurz erläutert. Eine ausführliche Behandlung der Photoelektronenspektroskopie findet man unter [17]

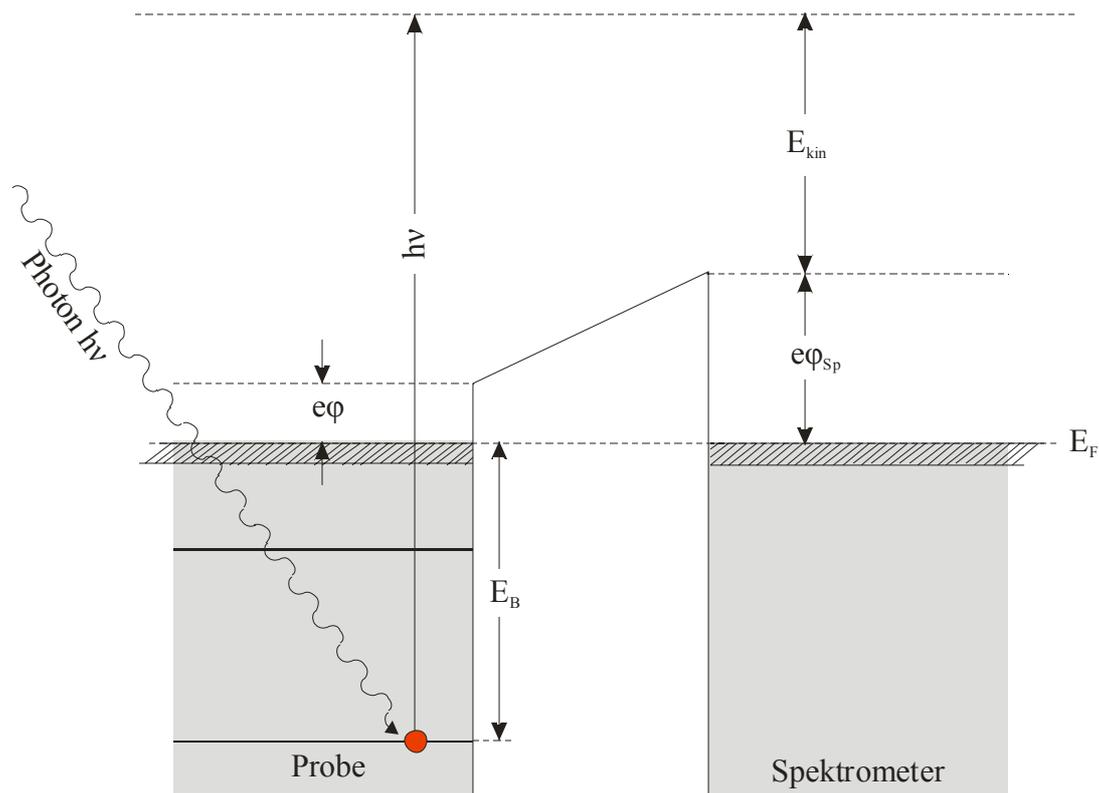


Abb. 3.3- 1: Energieniveaudiagramm mit Probe und Analysator bei der XP-Spektroskopie.

3.3.1 Physikalisches Prinzip

Ein System mit N Elektronen (beschrieben durch eine Wellenfunktion $\Psi^i(N)$ mit der Energie $E^i(N)$) wird durch Absorption eines Photons der Energie $h \cdot \nu$ angeregt und unter Abgabe eines Photoelektrons mit der kinetischen E_{kin} in ein Ion (mit $\Psi^f(N-1,k)$ und $E^f(N-1,k)$) überführt. Die Energien von Anfangs- (initial state) und Endzustand (final state) lassen sich danach formulieren als

$$E^i(N) + h \cdot \nu = E^f(N-1,k) + E_{kin} \quad (3.23)$$

wobei k das Energie-Niveau des Photoelektrons im Anfangszustand bezeichnet.

Repräsentiert die Wellenfunktion im final state ($\Psi^f(N-1,k)$) ein Atom mit einem Loch im k -Niveau und nimmt man an, dass die räumlichen Verteilungen und Energien der $N-1$ Elektronen keine Veränderungen gegenüber dem initial state (vor der Emission des Elektrons)

erfahren haben, so ist die Bindungsenergie gleich der negativen Orbitalenergie des emittierten Elektrons:

$$E_B(\mathbf{k})_{\text{K.T.}} = -\varepsilon_k \quad (3.24)$$

Dieser als Koopmann's Theorem [18] bekannte Ansatz beinhaltet folgende Näherungen:

- i) Durch das zugrunde liegende Hartree-Fock-Modell werden relativistische und Korrelationseffekte vernachlässigt, die zumeist die Bindungsenergien der Kern-Elektronen um $\delta\varepsilon_{\text{rel}}$ und $\delta\varepsilon_{\text{corr}}$ erhöhen.
- ii) „final state“-Effekte: Die verbleibenden N-1 Elektronen erfahren in Gegenwart eines Elektronenlochs eine veränderte Situation. Durch Relaxation minimiert sich ihre Gesamtenergie und die damit verbundene Relaxationsenergie $\delta\varepsilon_{\text{relax}} > 0$ vermindert sich die Bindungsenergie des emittierten Elektrons. Die Relaxationsenergie lässt sich in zwei Terme aufspalten: Einen intraatomaren, der die Relaxationsenergie im freien Atom beschreibt und einen extraatomaren Term, der von einer zusätzlichen Abschirmung des Kern-Lochs durch die Umgebung dieses Atoms im Festkörper herrührt. Bei Metallen kann der letztere Effekt in der Größenordnung von 5-10eV liegen. Des Weiteren können durch die plötzliche Ionisation auch angeregte Zustände entstehen („electron shake up“) oder Elektronen emittiert werden („electron shake off“).

Damit lässt sich Gleichung (3.23) präzisieren:

$$E_B(\mathbf{k}) = -\varepsilon_k - \delta\varepsilon_{\text{relax}} + \delta\varepsilon_{\text{rel}} + \delta\varepsilon_{\text{corr}} \quad (3.25)$$

In der Regel werden jedoch die chem. Verschiebungen als Veränderungen der (initial state) Orbitalenergien diskutiert, wonach die Energieniveaus der nicht emittierten Elektronen im Endzustand gleich bleiben („frozen orbital approximation“):

$$\Delta E_B(\mathbf{k}) = -\Delta\varepsilon_k \quad (3.26)$$

Die Korrekturen durch relativistische und Korrelations-Effekte sind meistens vernachlässigbar klein. Für die Abweichung durch die Relaxation gilt dies jedoch nicht. Der

Term für die Relaxationsenergie wird jedoch in die Bindungsenergie inkludiert, obwohl er mit ihr eigentlich nichts zu tun hat.

3.3.2 Analyse von Rumpfniveaus (HRCLS-Spektroskopie)

Das Hauptziel eines HRCLS-Experiments (High Resolution Core Level Shift) ist die Identifikation von Atomen in verschiedenen chemischen Umgebungen und die Bestimmung und ihrer Konzentrationen. Dies erreicht man dadurch, dass man das Gesamt-Spektrum in seine einzelnen Komponenten zerlegt. Diese Dekomposition basiert auf dem Auffinden der Bindungsenergien, Intensitäten und der Gestalt der Signale zu den jeweiligen Atomen.

Die Intensität eines Signals ist proportional zur Anzahl der es verursachenden Atome und ist somit ein Maß für deren Konzentration. Es kann jedoch passieren, dass die Elektronen auf dem Weg durch den Festkörper gestreut werden. Dies führt zu einer Änderung der Signalintensität und verfälscht eine Konzentrationsbestimmung. Insbesondere bei der Wahl einer niedrigen Photonenenergie tritt dieses Phänomen auf, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen mit der Photonenenergie zunimmt (siehe *Abb.3.1- 1*). Die Wahl einer höheren Photonenenergie minimiert dieses Problem zwar, führt auf der anderen Seite aber zu einem Verlust an Oberflächenempfindlichkeit. Die in dieser Arbeit gezeigten O_{1s}-Spektren wurden alle bei der (niedrigen) Photonenenergie von 580 eV aufgenommen, um eine möglichst hohe Oberflächenempfindlichkeit zu erzielen. Dadurch mussten jedoch Einbußen in der quantitativen Auswertung der Spektren durch einen hohen Sekundärelektronenhintergrund hingenommen werden.

Die resultierende Gestalt eines Signals setzt sich aus drei verschiedenen Anteilen [19] zusammen (Lorentz- und Gauss-Verbreiterung sowie einem Asymmetrie-Term). Liegen mehrere verschiedene Spezies auf der Oberfläche vor, so lässt sich das gesamte Spektrum als Summe der einzelnen Signale wiedergeben. In dieser Arbeit wurde die Analyse der Spektren mit dem Computer-Programm FitXPS [20] durchgeführt. Dabei werden als Parameter die Bindungsenergie, Intensität, Gauss- und Lorentzverbreiterung sowie die Asymmetrie für jedes Signal eingegeben. Diese Parameter werden dann vom Programm solange variiert, bis eine möglichst große Übereinstimmung zum gemessenen Spektrum erreicht ist. Nach jeder Anpassung muss das Ergebnis sorgfältig bezüglich aller Parameter geprüft werden, um die Anpassung möglicherweise in einer wiederholten Berechnung durch Einschränkung der Variationsfreiheit der einzelnen Parameter zu einem physikalisch sinnvollen Ergebnis zu führen.

3.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) wurde von Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel 1981 eingeführt und erweiterte die Oberflächenwissenschaften um eine Methode, mit der es möglich ist, Oberflächenstrukturen im realen Raum mit atomarer Auflösung abzubilden [21].

Die Grundidee ist relativ einfach: Eine atomar scharfe Metallnadel wird so nah an die Oberfläche gebracht (0.5-1.5 nm), dass Elektronen zwischen der Spitze der Metallnadel und der (elektrisch leitenden) Oberfläche hindurchtunneln können.

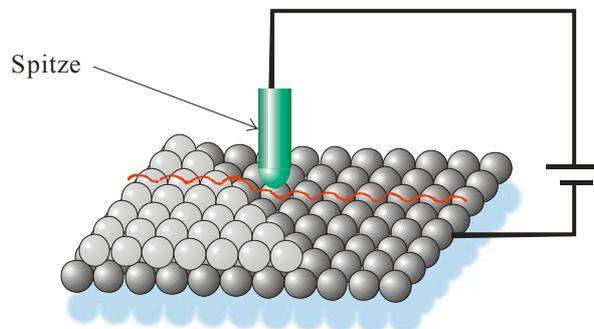


Abb. 3.4- 1: Schematische Ansicht einer STM-Spitze, die über eine Oberfläche mit einer Stufe bewegt wird. Das Anlegen einer Spannung zwischen Spitze und Oberfläche führt zu einem Tunnelstrom I , der exponentiell mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche abnimmt. Hält man den Tunnelstrom konstant (Konstantstrom-Modus), so muss die vertikale Position der Spitze während der Lateralbewegung über die Oberfläche mit Piezoelementen nachgeregelt werden. Die Darstellung der Spitzenbewegung (rote Linie) liefert dann ein Bild der Oberfläche.

Legt man eine Spannung zwischen Spitze und Oberfläche an, so fließt ein Strom („Tunnelstrom“) der exponentiell vom Abstand d zwischen Spitze und Oberfläche abhängt:

$$I \propto e^{-Ad}. \quad \text{A: Konstante [9]} \quad (3.27)$$

Führt man die Spitze nun so über die Oberfläche, dass der Strom während des Scan-Vorgangs konstant bleibt und stellt die Höhe der Spitze gegen die laterale Position auf der Oberfläche dar, so erhält man ein Bild von der Oberfläche. Im Gegensatz zu Beugungsmethoden lassen sich mit STM insbesondere nicht-periodisch auftretende Merkmale, wie z.B. Punktdefekte auf Oberflächen studieren.

Eine theoretische Beschreibung der Rastertunnelmikroskopie findet man bei Tersoff und Hamann [22]. Demnach ist der Tunnelwiderstand proportional zur lokalen Zustandsdichte am

Fermi-Niveau an der Position, wo sich die Spitze befindet. Das Ergebnis eines STM-Experiments ist somit ein Kontur-Plot einer Oberfläche mit konstanter lokaler Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Dieser muss allerdings nicht mit einem topographischen Kontur-Plot übereinstimmen. Die daraus erwachsende Schwierigkeit in der Interpretation von STM-Bildern tritt insbesondere bei Adsorbatstrukturen mit Sauerstoff auf [23]. Im Kontext zum Thema dieser Arbeit kann dies am Beispiel der strukturverwandten Verbindungen TiO_2 [24] und RuO_2 [25] (beide kristallisieren in der Rutilstruktur) verdeutlicht werden. Die (110)-terminierten Oberflächen beider Oxidverbindungen sind strukturell identisch. Doch die am stärksten exponierten Brückensauerstoffatome werden im STM im Fall von TiO_2 dunkel abgebildet, während sie beim RuO_2 hell erscheinen. Inwieweit elektronische und topographische Struktur übereinstimmen lässt sich aber aus den STM-Bildern nicht ablesen. Daher ist man experimentell auf die Kombination mit anderen Methoden angewiesen. In dieser Arbeit wurden die STM-Messungen vorwiegend von LEED- und HRCLS-Messungen flankiert. Darüber hinaus bieten aber auch DFT-Rechnungen die Möglichkeit, die lokalen Zustandsdichten zu bestimmen und in Form von STM-Simulationen direkt mit den experimentell erhaltenen STM-Bildern zu vergleichen.

4 Versuchsaufbau

4.1 Messapparatur an der Universität Gießen

Die LEED- und TDS-Messungen wurden in der von H. Bludau im Rahmen seiner Dissertation [26] entworfen und gebauten UHV-Apparatur durchgeführt. Abbildung 4.1-1 zeigt einen Schnitt und eine Seitenansicht der zylinderförmigen Messkammer. Diese wird durch eine Drehschieberpumpe (erreichbarer Vordruck: 1×10^{-3} mbar), eine Turbomolekularpumpe und eine Titansublimationspumpe gepumpt. Der nach dem Ausheizen (15 h bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$) durch dieses Pumpensystem erzielte Basisdruck beträgt $9 \cdot 10^{-11}$ mbar. Das noch verbleibende Restgas setzt sich aus H_2 , H_2O , CO und CO_2 zusammen. Der Restgasdruck während der LEED-Messungen betrug weniger als $5.0 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Im Zentrum der Meßkammer befindet sich die Probe. Sie ist ein als zylinderförmige Scheibe geschnittener Einkristall (Durchmesser: ca. 1 cm), der mit seitlichen Schlitzfenstern versehen ist. Über diese Schlitzfenster ist die Probe mit zwei Wolframdrähten (Durchmesser: 0.3 mm) an zwei Drahtstiften („Steher“; Durchmesser: 1.5 mm) aus Tantal punktgeschweißt. Letztere sind in zwei elektrisch voneinander und von der Apparaturerde isolierte Kupferblöcke geschraubt, die über ein Saphirplättchen (elektrisch isolierend) in thermischem Kontakt mit einem zweiten Kupferblock („Kühlblock“) stehen. Eine Kupferlitze verbindet den Kühlblock mit einem Kühlfinger, an dem ein kommerzieller He-Kryostat angeschlossen werden kann.¹ Die mit flüssigem Stickstoff erreichbare Proben-Temperatur liegt bei 110 K. An der Rückseite der Probe wird ein NiCr/Ni-Thermoelement („K-Typ“) zur Temperaturmessung angeschweißt. Als Temperatur-Referenz wurde Wassereis verwendet. Die Genauigkeit der Temperaturmessung kann mit ± 3 K angegeben werden. Ein Temperaturregler erlaubt die Einstellung konstanter Temperaturen sowie verschiedener Heizraten mit frei wählbaren Start- und Endtemperaturen. Die maximal erreichbare Proben-Temperatur wurde mit (1300 ± 10) K bestimmt. In dieser Arbeit wurden Heizraten zwischen 3 und 10 K/s verwendet.

¹ Während dieser Arbeit wurde der jedoch ausschließlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

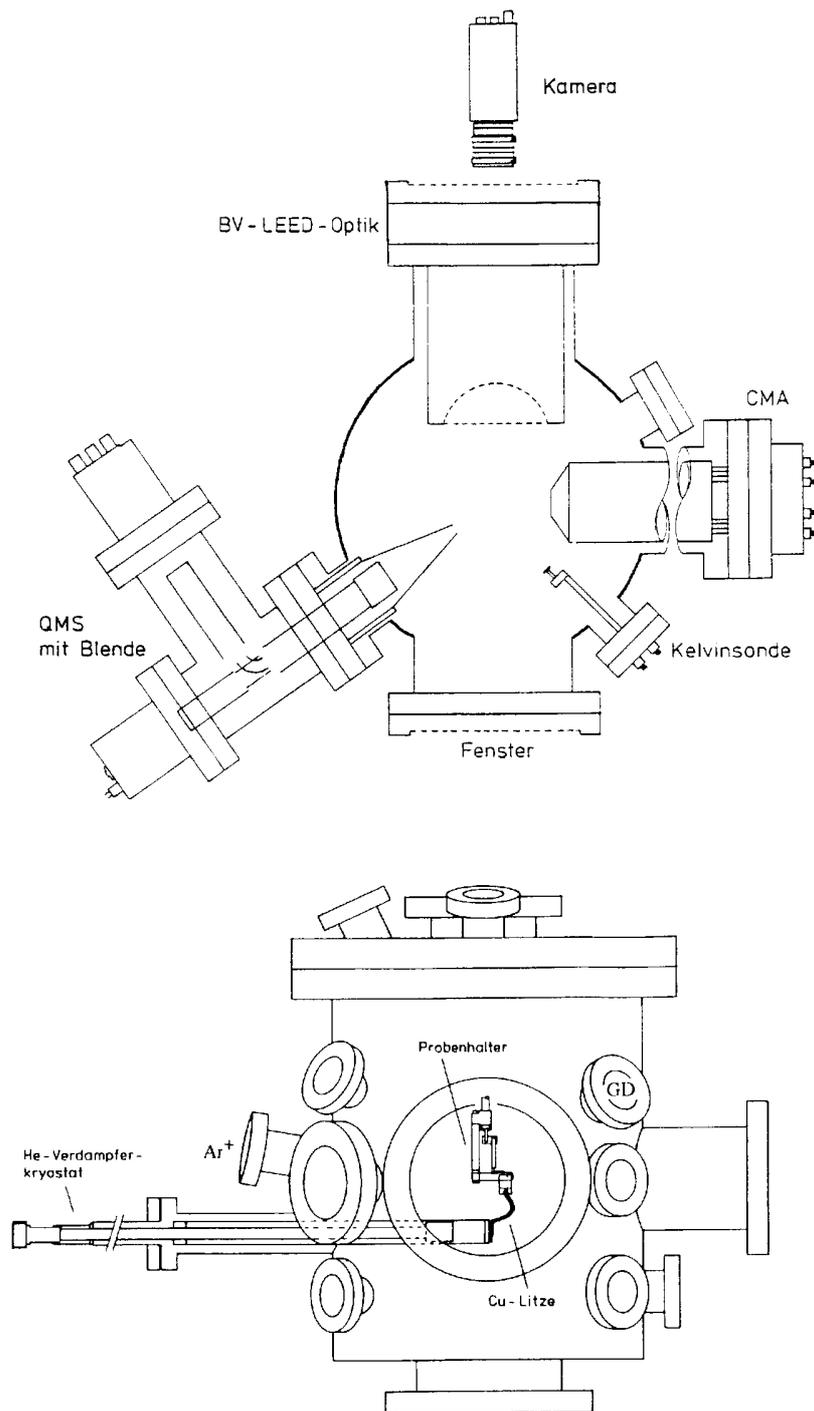


Abb. 4.1- 1: Skizze der in Gießen verwendeten UHV-Apparatur. An dem mit „Ar⁺“ bezeichneten Flansch ist eine Ionenkanone zum Sputtern der Probe installiert. Bei „GD“ befindet sich eine Gasdusche. „BV-LEED-Optik“ steht als Abkürzung für „backview-LEED-Optik“ [27].

Zusätzlich ist an der Apparatur eine „Gasdusche“ installiert, mit deren Hilfe ein gerichteter Gas-Strom (in dieser Arbeit nur Sauerstoff) direkt auf die Probe gelenkt werden kann (Abb. 4.1-2). Dadurch ist es möglich, einen hohen Gasdruck unmittelbar vor der Probe zu

erzeugen, ohne den Gesamtdruck in der Kammer zu stark zu erhöhen. So kann eine übermäßige Belegung von Kühlfinger und Innenwandung der Kammer mit Gasmolekülen während des Dosierens vermieden werden, was die Abpumpzeit nach einer Dosierung deutlich verkürzt. Da es allerdings schwierig ist, eine definierte Dosis¹ reproduzierbar über die Gasdusche anzubieten, wurde diese nur zur Präparation des Oxidfilms eingesetzt. Die „Effizienz“ der Gasdusche (reziprokes Verhältnis aus der unter Verwendung der Gasdusche über den Druckanstieg in der Kammer gemessenen „Dosis“ zu der notwendigen Dosis, um denselben Zustand der Probenoberfläche über einen räumlich homogenen Druckanstieg in der gesamten Kammer zu erhalten) hängt empfindlich vom Abstand zur Probe ab [28]. Bei einem Abstand von 1-2mm beträgt sie ca. 100 bis 140.

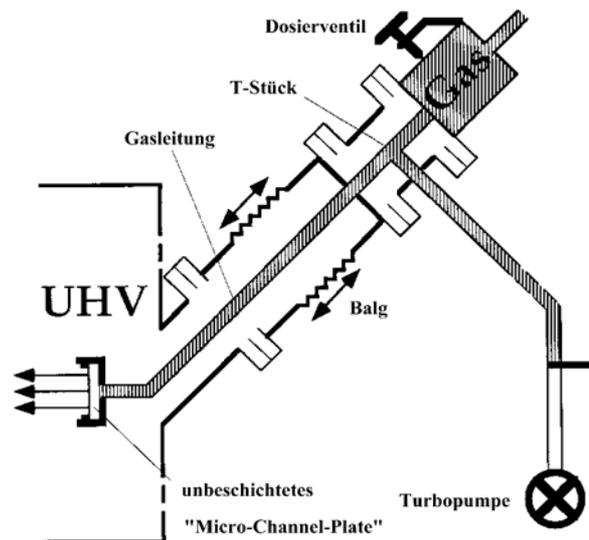


Abb. 4.1- 2: Aufbau der „Gasdusche“: Das zu dosierende Gas wird durch ein unbeschichtetes „Micro-Channel-Plate“ auf die Probe gelenkt. Das T-Stück zu einer weiteren Turbopumpe (Saugvermögen: 100l/s) dient zum Abpumpen nach dem Dosiervorgang. Während des Dosierens bleibt das Schiebeventil zur Turbopumpe geschlossen. Im Verlauf dieser Arbeit wurde diese Turbopumpe jedoch entfernt und die Leitung direkt an die Hauptkammer geführt. Das Schiebeventil blieb erhalten²

An die Messkammer sind folgende Analyseinstrumente angebaut (die eingeklammerten Punkte bezeichnen Instrumente, die bei den Experimenten der vorliegenden Arbeit nicht zum Einsatz kamen):

¹ Die „Dosis“ ist als Produkt aus Zeit und Druck definiert. Als Einheit ist $1 \text{ L} = 1.00 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}\cdot\text{s}$ üblich.

² Das Auspumpen der Doserleitung über die Hauptkammer führt unmittelbar nach dem Öffnen des Schiebeventils zu einem starken Druckanstieg in der Hauptkammer. Dabei werden mitunter Drücke $>10^{-4} \text{ mbar}$ erreicht. Die Dauer des Druckanstiegs beträgt weniger als eine Sekunde. Nach ca. 10 s ist der Druck bereits wieder in der Größenordnung, wie vor dem Abpumpen der Zuleitung.

- eine Vier-Gitter-„backview“-LEED-Optik (baugleich mit „Spectaleed“ Omicron), deren Elektronenkanone mit einer LaB₆- Kathode ausgestattet ist; Im Verlauf der Arbeit wurde diese LEED-Optik durch eine neue Drei-Gitter-„backview“-LEED-Optik der Firma SPECS ausgetauscht;
 - ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) der Firma BALZERS für TD-Experimente und zur Restgasanalyse;
 - ein Zylinderspiegel-Analysator (CMA) mit integrierter Elektronenkanone (Fa. PERKIN ELMER) zur Auger-Elektronen-Spektroskopie¹
- (•) eine Kelvin-Sonde zur Messung von Austrittsarbeitsänderungen;
- Zusätzlich ist eine Ar-Ionen-Kanone (VARIAN) zum Sputtern der Probe vorhanden.

4.2 Strahlungsquelle und experimenteller Aufbau am Maxlab (Lund, Schweden)

HRCLS-Experimente, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden, stellen hohe Anforderungen an die Strahlungsquelle. Um eine Ionisation der Rumpfniveaus zu erreichen und die Messungen auf einer vernünftigen Zeitskala durchführen zu können, sind eine hohe Photonenenergie und ein hoher Photonenfluss erforderlich. Darüber hinaus muss die Auflösung der Photonenenergie hoch genug sein, dicht beieinander liegende Rumpfniveau-Komponenten voneinander unterscheiden zu können. Um ein Maximum der Oberflächenempfindlichkeit zu erreichen, sollte die Photonenenergie variabel sein, so dass die kinetische Energie der betrachteten Elektronen (von einem bestimmten Rumpfniveau) im Bereich von 50eV-100eV gehalten werden kann. Daher ist eine durchstimmbare Lichtquelle erforderlich, die es erlaubt, verschiedene Elemente mit ihren unterschiedlichen Bindungsenergien der kernnahen Elektronen zu untersuchen.

Unter den heute verfügbaren Techniken ist die Synchrotronstrahlung die einzige Photonenquelle, die diese Erfordernisse im Bereich der VUV und der weichen Röntgenstrahlung erfüllt¹.

¹ Das Auger-Spektrometer wurde ausschließlich dazu verwendet, die Probe vor der Präparation auf ihre Reinheit zu untersuchen, da insbesondere Kohlenstoff durch die Bildung von Graphenschichten eine Oxidation der Oberfläche behinderte.

Synchrotronstrahlung wird erzeugt, wenn geladene Teilchen mit sehr hoher Geschwindigkeit (nahe Lichtgeschwindigkeit) eine Richtungsänderung erfahren. In der Praxis wird dies durch den Einsatz von Ablenk-Magneten (bending magnets) bzw. Undulatoren und Wiggler an einem Elektronenspeicherring erreicht. Einige der Vorteile der Synchrotronstrahlung seien hier noch einmal erwähnt: ein großer Spektralbereich, hoher Photonen-Fluss, gute Fokussierbarkeit des Strahls und die Möglichkeit, den Grad der Polarisation des Lichts zu wählen.

Die hier präsentierten Experimente wurden am MAXlab in Lund (Schweden) an der Beamline I311 durchgeführt. Diese Beamline verfügt über einen Undulator und ist mit einem Elektronen-Speicherring der dritten Generation (MAX II, max. Energie: 1.5 GeV) verbunden. Die experimentelle Anordnung am Ende der Beamline ist auf hochauflösende Photoemissions- und Absorptionsspektroskopie auf Festkörpern (Oberflächen und Interfaces) spezialisiert. Sie besteht aus einem vertikal angeordneten Zwei-Kammer-System, deren obere Kammer (Präparationskammer) von der unteren (Analysekammer) durch ein Schiebeventil (gate valve) getrennt ist. Beide Kammern sind über einen Manipulator mit einer Reichweite von 600mm zugänglich, der auf der oberen Kammer montiert ist. Die Präparationskammer ist für die Präparation und Charakterisierung von Oberflächen mit Ionensputterkanone, LEED-Optik und Gaseinleitungssystem ausgestattet. Durch den zusätzlichen Einbau einer Gasdusche (wie in Kap. 4.1 beschrieben) konnte die Präparation der Oxidfilme mit der in Gießen in weitgehende Übereinstimmung gebracht werden. Die Analysekammer (untere Kammer) ist mit einem hemisphärischen Elektronen-Analysator SCIENTA-SES200 für hochauflösende Photoelektronenspektroskopie ausgestattet.

¹ Vor den eigentlichen Messungen wurde geprüft, ob der Röntgenstrahl zu Veränderungen der Probenoberfläche führt („beam damage“). Dies konnte aber in keinem Fall festgestellt werden.

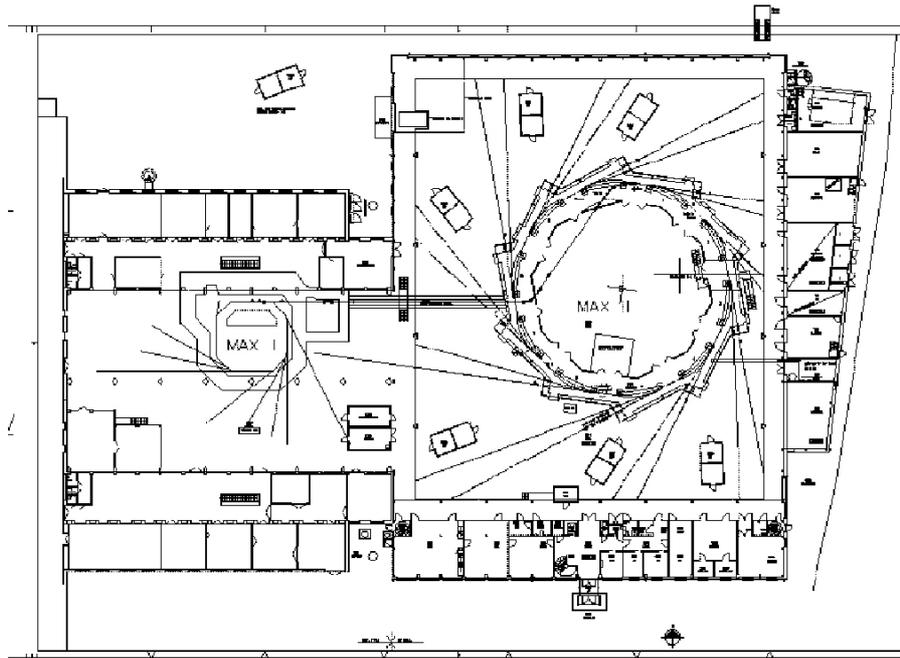


Abb. 4.2 – 1: MAXlab Synchrotron in Lund (Schweden)

5 Das System RuO₂

In diesem Kapitel werden Präparation, Restauration und Eigenschaften der RuO₂(110)-Oberfläche beschrieben, soweit sie zu Beginn dieser Arbeit bereits vorlagen und für das Verständnis der eigenen Experimente in Kapitel 6 wichtig sind. Die Informationen sind den Publikationen [5, 29, 30, 31] bzw. den Dissertationen von Y.D. Kim [32] und S. Wendt [28] entnommen.

5.1 Präparation eines ultradünnen RuO₂(110)-Films

Die Probe war ein zylinderförmiger Ruthenium-Einkristall (Durchmesser ca. 1cm, Dicke: 3 mm), der in [0001]-Richtung geschnitten und poliert war. Vor der Präparation muss die Probe gereinigt werden. Da die Oberfläche auch nach dem Heizen bis 1200 K nicht frei von Verunreinigungen ist, wurde diese bei 640 K und 1kV mit Ar⁺-Ionen 20 Minuten lang gesputtert. Danach wurde die Probe kurz bis 1200 K geheizt (Glättung der durch das Sputtern aufgerauten Oberfläche) und die Oberfläche bei niedrigen Energien (20 bis 60eV) mit LEED kontrolliert. Das LEED-Bild der so gereinigten Ru(0001)-Fläche wies scharfe, intensive Reflexe bei sehr geringer Hintergrund-Intensität auf. Verunreinigungen (insbesondere Kohlenstoff), die durch das Heizen der Probe aus dem Volumen in den oberflächennahen Bereich gelangt sind, wurden anschließend oxidativ entfernt. Dazu wurde die Probe bis auf Rotglut (1050 K) erhitzt und bei einem Sauerstoffpartialdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar 20 Minuten lang gehalten.

Frühere Untersuchungen [33, 34] an Ruthenium-Pulvern unter Atmosphärendruck zeigten, dass bei dieser Temperatur das Ruthenium oxidiert wird. Dies wird unter den vorliegenden Bedingungen jedoch nicht beobachtet. Das LEED-Bild zeigt lediglich eine von chemisorbiertem Sauerstoff herrührende 2x2-Symmetrie.

Zur eigentlichen Präparation des Oxidfilms wurde die Probe nun vor die Gasdusche positioniert. Dabei strömt Sauerstoff durch eine (unbeschichtete) Mikrokapillarplatte und trifft als laminarer Sauerstoffstrom auf die Probenoberfläche. Der lokale Sauerstoffdruck erreicht auf der ca. 2 mm vor der Gasdusche befindlichen Probenoberfläche Werte, die um zwei Größenordnungen über dem vom Ion-gauge gemessenen Hintergrunddruck liegen [28]. Auf diese Weise ist es möglich, die Probe bei einem gemessenen Hintergrunddruck von 6×10^{-6} mbar innerhalb von 1000 s bei Temperaturen zwischen 600 K und 800 K oberflächlich zu oxidieren, ohne eine nachhaltige Verschlechterung des Kammerdrucks zu erleiden.

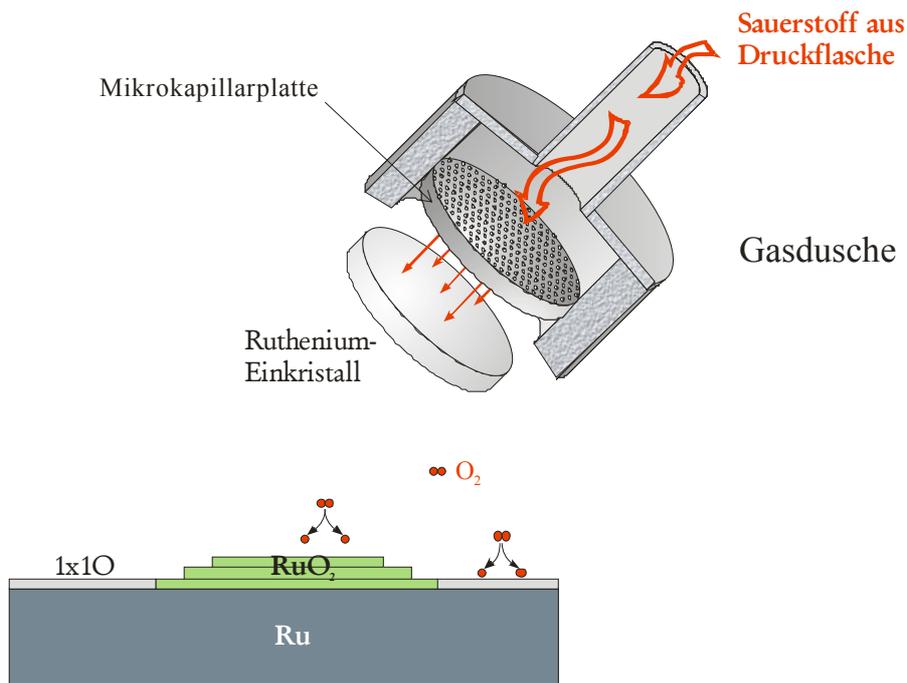


Abb. 5.1- 1: Präparation eines ultradünnen Oxidfilms auf einem Ruthenium-Einkristall mit Hilfe einer Gasdusche. Im unteren Teil ist schematisch die Koexistenz von Oxidinseln und 1x1O-Bedeckung im Schnitt dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit für Sauerstoff aus der Gasphase auf einer der Oxid-Inseln bzw. auf der 1x1O-Bedeckungsphase dissoziativ zu adsorbieren, beträgt 0.7 bzw. 10^{-6} .

Auf der Oberfläche des Ruthenium-Kristalls haben sich nun Oxid-Inseln gebildet, die von einer 1x1O-Bedeckungsphase umgeben sind. Bei dieser Bedeckungsphase handelt es sich um Sauerstoff, der auf der Ruthenium-Oberfläche adsorbiert, aber keine oxidische Phase darstellt. Im LEED-Bild ist die oxidische von der nicht-oxidischen Phase leicht zu unterscheiden. Während die 1x1O-Bedeckungsphase die gleiche hexagonale Symmetrie der Einheitszelle wie das Ruthenium-Substrat aufweist, besitzt die Oxidphase eine rechteckige Einheitszelle. Auf der Oberfläche bilden sich drei Rotationsdomänen, die jeweils um 60° gedreht sind. Das Oxid wächst inkommensurat (bezüglich der Länge der Einheitsvektoren) aber epitaktisch auf dem Ruthenium-Substrat.

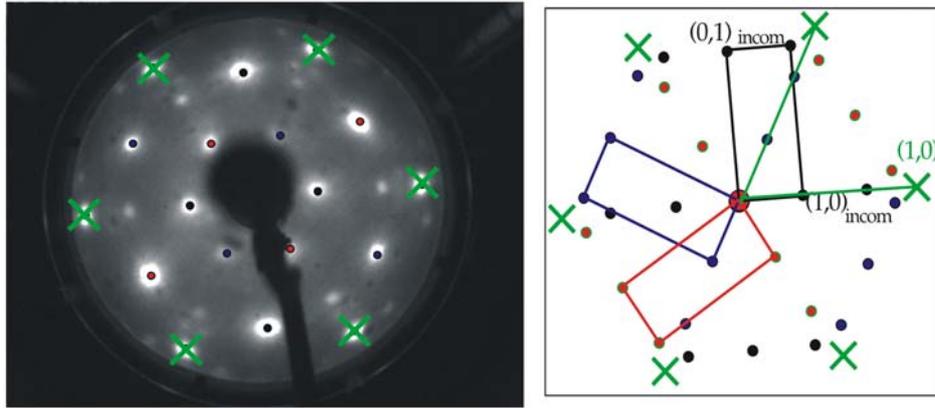


Abb. 5.1- 2: Links: LEED-Bild von $\text{RuO}_2(110)/\text{Ru0001}$ in Koexistenz mit der $1 \times 1 \text{O}$ -Phase (grüne Kreuze) bei 63 eV und 110 K.
Rechts: Skizzierung des LEED-Bildes mit den Einheitszellen der 3 Rotationsdomänen.

Das Wachstum der Oxidinseln folgt einem autokatalytischen Verlauf [31]. Auf ihr liegt der Haftkoeffizient für Sauerstoff aus der Gasphase (dissoziative Adsorption) bei 0.7 während er auf der $1 \times 1 \text{O}$ -Phase bei 10^{-6} liegt. Doch nicht nur gegenüber Sauerstoff, sondern auch bei CO , H_2 und Methanol zeigt die $1 \times 1 \text{O}$ -Phase keine messbare Reaktivität. Aufgrund dieser Passivität stört diese Phase in der Koexistenz mit dem Oxid nicht. Dennoch ist es möglich, auch die gesamte Rutheniumoberfläche mit Oxid zu überziehen, wenn man bei Temperaturen oberhalb von 800 K präpariert. Dann verschwinden die LEED-Reflexe der $1 \times 1 \text{O}$ -Phase. Allgemein sinkt aber die Qualität des LEED-Bildes (höhere Hintergrund-Intensität, unscharfe LEED-Reflexe vom Oxid). Teilweise ist überhaupt kein LEED-Bild mehr sichtbar. Dann erkennt man nur noch im TD-Spektrum am Desorptions-Signal des oxidischen Sauerstoffs oberhalb von 1000 K, dass es eine großflächige Oxidbedeckung gegeben hat.

5.2 Die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche

Rutheniumdioxid kristallisiert in der Rutil-Struktur. Darin sind die Ruthenium-Atome oktaedrisch von je 6 Sauerstoffatomen umgeben, während die Sauerstoffatome von je drei Ruthenium-Atomen koordiniert werden. Die Strukturaufklärung mit LEED zeigte, dass die (110)-Oberfläche volumenterminiert ist (nicht rekonstruiert). Die Struktur ist in *Abb. 5.2- 1* dargestellt. Auf der Oberfläche finden sich zwei verschiedene Arten von Sauerstoffatomen. Neben den O_{3f} -Atomen, die ebenso wie der Volumensauerstoff die vollständige Koordination

aufweisen, existieren einfach unterkoordinierte Sauerstoffatome, die aufgrund ihres verbrückenden Charakters im Folgenden als O_{br} bzw. Brückensauerstoffatome bezeichnet werden. Auch bei den Ruthenium-Atomen gibt es eine einfach unterkoordinierte Form an der Oberfläche. Diese liegen bei der $RuO_2(110)$ -Oberfläche zwischen den Reihen der Brückensauerstoffatome. Liegt die Oberfläche in dieser Form vor, d.h. frei von Adsorbaten bzw. Defekten und damit mit gleicher Anzahl von einfach unterkoordinierten Ruthenium (1f-cus-Ru) und Brückensauerstoffatomen (O_{br}), so wird sie im Folgenden als „stöchiometrisch“ bezeichnet. Dieser Zustand ist ein Idealzustand, der auch unter UHV-Bedingungen nur kurze Zeit angenähert werden kann, da die Restgasmoleküle H_2 , H_2O und CO bereitwillig adsorbieren. Die Adsorption erfolgt dabei immer auf den unterkoordinierten Atomen – in erster Linie auf den Metallatomen. Dies bedeutet, dass die Reaktivität der RuO_2 -Oberfläche von Art und Anzahl der unterkoordinierten Atome abhängt. Diese unterkoordinierten Atome sind die aktiven Zentren der Oberfläche. Anders als bei der strukturell sehr ähnlichen $TiO_2(110)$ -Oberfläche, wo die Reaktivität stark durch Defekte bestimmt wird, ist die Reaktivität bei der $RuO_2(110)$ -Oberfläche eine inhärente Eigenschaft der stöchiometrischen Fläche.

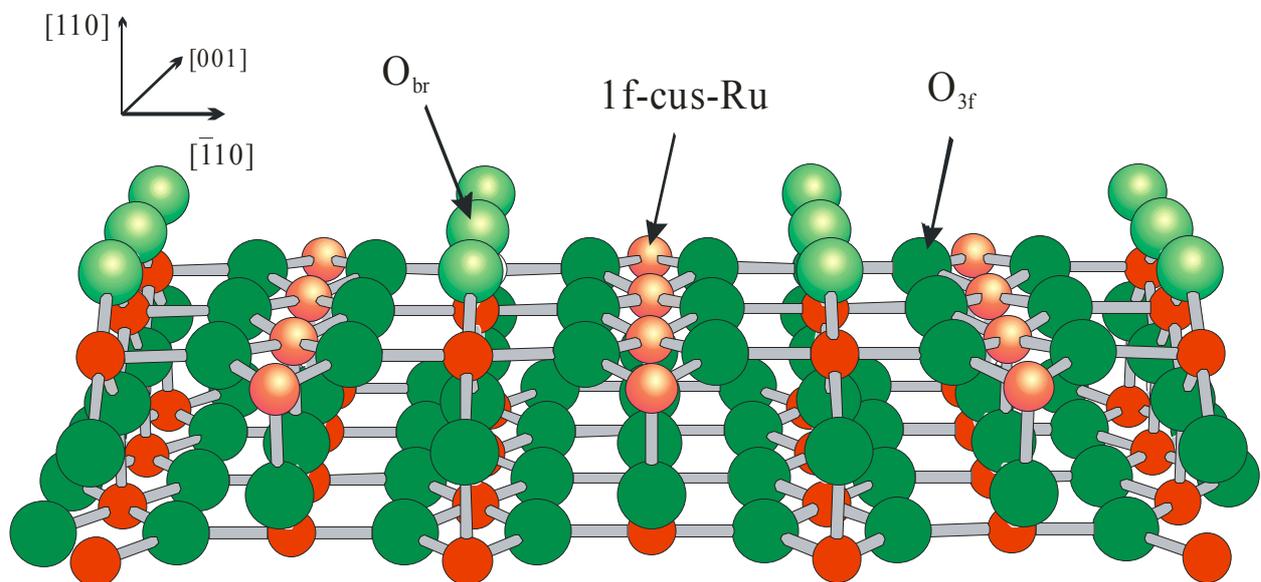


Abb. 5.2- 1: „Ball and stick“-Modell der stöchiometrischen $RuO_2(110)$ -Oberfläche. Die Sauerstoffatome sind grün und die Rutheniumatome rot dargestellt. Die unterkoordinierten Atome beider Sorten wurden in ihrer jeweiligen Grundfarbe etwas aufgehellt. Die Oberflächenenergie beträgt nach DFT-Rechnungen $71 \text{ meV}/\text{Å}^2$ [35].

5.3 Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur

Bietet man auf die stöchiometrische Oberfläche nun Sauerstoff bei Raumtemperatur an, so dissoziiert das O_2 -Molekül und die beiden Sauerstoffatome adsorbieren auf zwei benachbarten 1f-cus-Ruthenium-Atomen mit einer Bindungsenergie von jeweils 1.2 eV (DFT-Rechnungen [43]). Bei 300 K ist diese Anordnung stabil. Es findet keine Diffusion entlang der [001]-Richtung statt. Dies hat zur Folge, dass die unterkoordinierten Metallatome durch ein Sauerstoffangebot bei RT nicht vollständig belegt werden, da über isolierten, unbesetzt gebliebenen Metallatomen keine dissoziative Adsorption stattfindet. Die unter diesen Bedingungen maximal erreichbare Bedeckung wird auf ca. 80% geschätzt.

Da die einzelnen Sauerstoffatome lotrecht über den 1f-cus-Ru-Atomen gebunden sind, werden diese auch als on-top-Sauerstoff (O_{ot}) bezeichnet. Auch die Bezeichnung „schwach gebundener Sauerstoff“ wird verwendet, die auf die um 1.4 eV schwächere Bindung im Vergleich zum Brückensauerstoff hinweist. Mit Hilfe des on-top-Sauerstoffs lassen sich bis Raumtemperatur die unterkoordinierten Metallatome für andere Adsorbate blockieren. Durch Heizen der Probe bis 450 K lässt sich der Sauerstoff wieder von der Oberfläche entfernen. Die Desorption verläuft nach einer Kinetik 2. Ordnung. Die Fläche liegt danach wieder stöchiometrisch vor. Auf diese Weise lässt sich die Oberfläche auch für längere Zeit vor einer Adsorption von Restgasmolekülen schützen. Auch das Ausheilen von Defekten in den Reihen der Brückensauerstoffatome läuft über den on-top-Sauerstoff. Bereits während des Sauerstoffangebots bei Raumtemperatur werden die Defekte geschlossen. Aufbauend auf dieser Erkenntnis wurde von S. Wendt [36] eine einfache Methode entwickelt, mit der eine $RuO_2(110)$ -Oberfläche wieder in den stöchiometrischen Zustand versetzt werden kann. Danach wird bei RT eine Sauerstoffdosis angeboten, die ausreicht, die meisten unterkoordinierten Ru-Atome der Oberfläche zu besetzen (5 L). Danach wird ein TD-Spektrum bis 600 K aufgenommen und das Sauerstoffsignal detektiert. Dann lässt man die Probe wieder bis RT abkühlen, bietet erneut 5 L Sauerstoff an und nimmt erneut ein TD-Spektrum auf. Da die TD-Spektren Auskunft darüber geben, wie viel Sauerstoff von den 1f-cus-Ru-Atomen desorbiert, wird erst im Fall der stöchiometrischen Oberfläche das Desorptionssignal für Sauerstoff maximal werden. Man wiederholt diese Prozedur aus Sauerstoffdosierung und Heizen so lange, bis das Signal für $m/e=32$ nicht mehr weiter ansteigt. Im nächsten Unterkapitel (5.4) wird gezeigt werden, dass damit nicht nur fehlende

Brückensauerstoffe ersetzt werden können, sondern auch CO von der Oberfläche entfernt wird. Diese Überlegungen werden dann im Kapitel 6.2 auch auf den Wasserstoff ausgedehnt. Damit stellt dieses Vorgehen eine wirkungsvolle Restaurationsmethode der stöchiometrischen Oxidoberfläche dar, von der bei den durchgeführten Experimenten im Rahmen dieser Arbeit intensiv Gebrauch gemacht wurde.

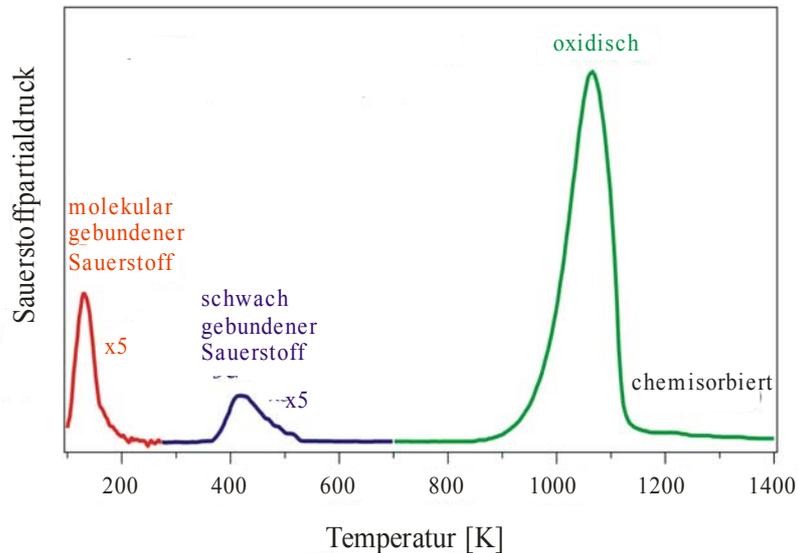


Abb. 5.3-1: Zusammengesetztes TD-Spektrum für $m/e=32$. Es sind alle Sauerstoffspezies dargestellt, die nach der im Text beschriebenen Oxidpräparation auf der Ru0001-Oberfläche bekannt sind. Der meiste Sauerstoff ist im Oxid inkorporiert. Da die Menge schwach gebundenen Sauerstoffs im Fall der Sättigung genau eine Monolage beträgt, kann man die Menge des oxidischen Sauerstoffs mit ca. 30 Monolagen angeben. Bei tiefen Temperaturen existiert auch molekular adsorbierter Sauerstoff. Dieser adsorbiert über den Reihen der 1f-cus-Ruthenium-Atome.

5.4 Die CO-Oxidation auf der RuO₂(110)-Oberfläche

Als erste Reaktion auf der RuO₂(110)-Oberfläche, bei der Edukte und Produkte nicht identisch sind, wurde die CO-Oxidation intensiv untersucht (TDS, LEED, HREELS, STM, DFT [31, 37, 38, 39, 40, 41]). Als reduzierendes Agens greift CO die Oxidoberfläche an, wobei es selbst zu CO₂ oxidiert wird. Die Oberfläche dient damit als Sauerstoffreservoir und ist nach der Reaktion nicht mehr stöchiometrisch.

Werden der stöchiometrischen Oberfläche bei einer Temperatur unterhalb von 200 K 10 L CO angeboten, so adsorbieren die CO-Moleküle molekular mit ihrem Kohlenstoffatom auf den 1f-cus-Atomen. Durch Heizen der Probe auf Raumtemperatur desorbiert ein Teil der CO-Moleküle wieder, der andere Teil jedoch greift jeweils ein benachbartes Brückensauerstoffatom an, wobei die CO-Moleküle im Übergangszustand an beide aktive Zentren gebunden sind. Die so gebildeten CO₂-Moleküle verlassen dann die Oberfläche,

indem sie sowohl die Ru-C-Bindung als auch die O_{br}-C-Bindung kappen. Auf der Oberfläche bleiben in den Reihen der Sauerstoffbrücken Defekte zurück. Bietet man 10 L CO bei Raumtemperatur auf die stöchiometrische Oberfläche an, so werden die durch die CO₂-Bildung entstandenen O_{br}-Vakanzen durch weitere CO-Moleküle aufgefüllt. Die Brückensauerstoffatome werden somit durch CO ersetzt, und die CO-Oxidation kommt zum Erliegen. In diesem Zustand wird die Oberfläche als „mild reduziert“ bezeichnet. Heizt man nun die Probe bis 600 K, so desorbieren die CO-Moleküle von der Oberfläche. Der Verlust der CO-Moleküle führt schließlich zu zahlreichen Defekten. Diese bilden größere zusammenhängende Defektbereiche an deren Rändern häufig Cluster von Ruthenium-Atomen zu finden sind. Sie ist nun „stark reduziert“.

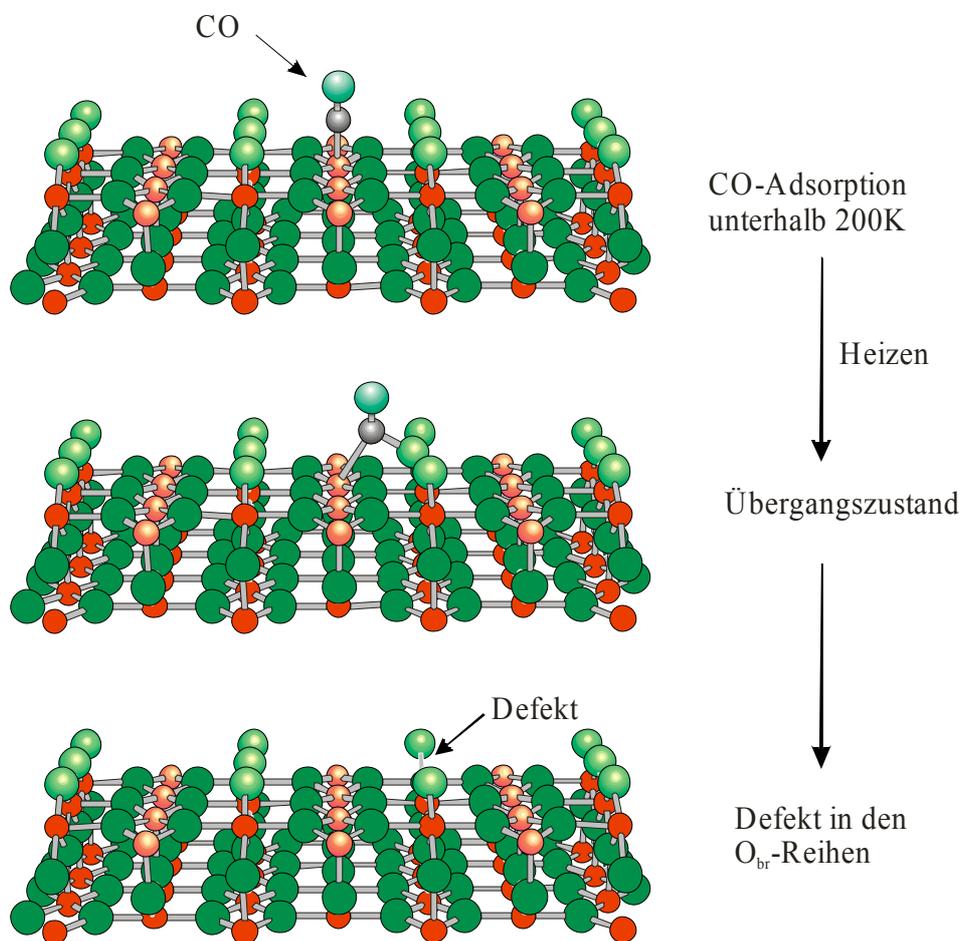


Abb. 5.4-1: Verlauf der CO-Oxidation, wenn unterhalb einer Temperatur von 200 K CO adsorbiert und anschließend geheizt wird.

Die mild reduzierte Oberfläche lässt sich problemlos wieder in den stöchiometrischen Zustand überführen, indem die im Abschnitt 5.3 beschriebene Restaurationsprozedur durchgeführt wird. Das funktioniert deshalb, weil die CO-Oxidation auch bei inverser Besetzung der

Oberfläche mit verbrückendem CO und O_{ot} abläuft (vorher: $(CO)_{ot}$ und O_{br}). Dagegen kann eine stark reduzierte Oberfläche am besten durch ein Sauerstoffangebot bei Präparationstemperatur (650 K) wieder in den stöchiometrischen Zustand überführt werden.

6 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Experimente, die Ergebnisse und ihre Diskussion präsentiert. Die Einteilung in drei Unterkapitel war gliederungstechnisch notwendig, um eine gewisse Homogenität des Umfangs der einzelnen thematischen Abschnitte zu erzielen. Sie soll auch zur besseren Lesbarkeit des Ergebnisteils dieser Arbeit verhelfen. Inhaltlich ist diese Unterteilung aber deutlich schwerer zu rechtfertigen. Alle drei Unterkapitel sind thematisch sehr eng miteinander verknüpft. Bezüglich der Reihenfolge ihrer Anordnung wurde schließlich so verfahren, dass verständnisrelevante Verweise auf nachfolgende Kapitel weitgehend vermieden wurden. Ebenso große Schwierigkeiten bestanden darin, das Thema zu begrenzen: So wird die Wasserbildung auf der RuO₂(110)-Oberfläche mit Wasserstoff beschrieben und es wäre folgerichtig zu fragen, wie die Oberfläche auf ein direktes Angebot von Wasser reagiert. Auch auf die Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen (O-H...O) wird bei der Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Oxidoberfläche eingegangen, und es wäre nahe liegend, diese Betrachtungen auch auf Moleküle auszudehnen, die andere Formen von Wasserstoffbrücken ausbilden (Ammoniak bzw. Amine). Auf diese Weise kam es zu thematischen Abgrenzungen, die inhaltlich fragwürdig erscheinen mögen, aber dennoch notwendig waren und bewusst vollzogen wurden.

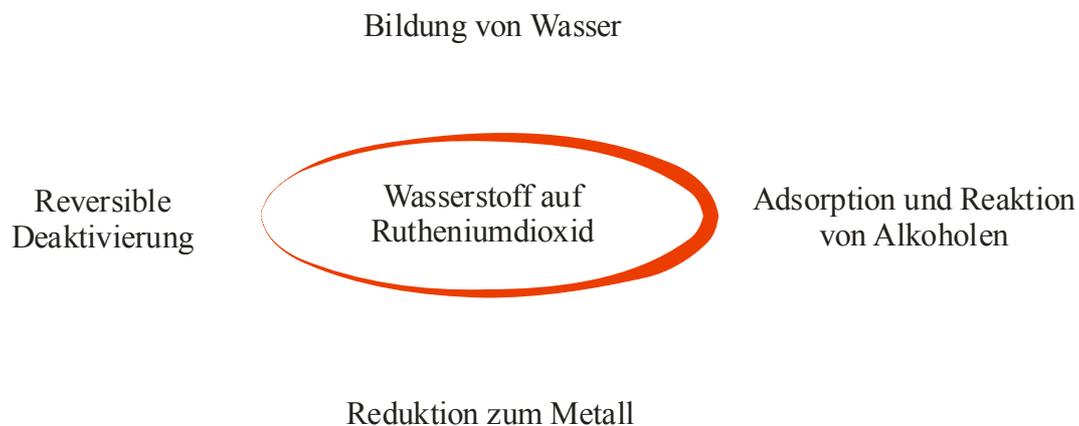


Abb. 6.0- 1: Die Untersuchung von Wasserstoff auf RuO₂ trägt wesentlich zum Verständnis einer Vielzahl von Prozessen bei, von denen hier einige aufgeführt sind.

6.1 Aktives contra deaktives Oxid

Wie bereits erwähnt wurde, führt die Präparation eines RuO₂-Films auf Ru0001 bei unterschiedlichen Temperaturen nicht zum gleichen Ergebnis. Präpariert man zwischen 600 K und 660 K, so erhält man Oxidinseln, auf denen bei Raumtemperatur Sauerstoff dissoziativ adsorbiert, und die CO-Oxidation katalysiert wird. Man kann es daher als „aktives Oxid“ bezeichnen. Mit zunehmender Erhöhung der Präparationstemperatur verliert das Oxid aber an Aktivität, bis es diese schließlich oberhalb von 800 K vollständig einbüßt. Zahlreiche Experimente haben gezeigt, dass sich über den gesamten Temperaturbereich (600 K bis 850 K) Oxidinseln bilden, die mit zunehmender Temperatur sowohl lateral als auch in ihrer Dicke deutlich zunehmen. Insbesondere das Verschwinden des LEED-Bildes bei höherer Präparationstemperatur deutet auf eine Aufrauung der Oberfläche hin, die mit einer Deaktivierung des Oxids einhergeht. In diesem Kapitel soll der Zusammenhang zwischen Struktur und Aktivität bei Rutheniumdioxid beleuchtet werden. Ihren besonderen Reiz haben diese Betrachtungen durch die Tatsache, dass sie auch das Verhalten von RuO₂-Pulvern unter realkatalytischen Bedingungen beschreiben. Damit ist die Überbrückung von Druck- und Materiallücke für dieses Modellsystem gelungen.

Diesem Kapitel soll jedoch noch eine ergänzende Untersuchung über den schwach gebundenen Sauerstoff vorangestellt werden.

6.1.1 Ergänzende Untersuchungen zum on-top-Sauerstoff

Die unterkoordinierten Metallatome der RuO₂(110)-Oberfläche werden häufig für die Adsorption von Molekülen aus der Gasphase als zwingend notwendig angesehen [69]. Die im Kapitel 6.2.4 dargestellten Koadsorptionsexperimente zeigen jedoch, dass eine Besetzung der unterkoordinierten Metallatome (1f-cus-Ru) auf der RuO₂(110)-Oberfläche mit Sauerstoff (O_{ot}) die Reaktivität der Oberfläche bezüglich der dissoziativen Wasserstoffadsorption nicht beeinträchtigt. Es stellt sich daher die Frage, ob das Vorhandensein von unterkoordinierten Metallatomen tatsächlich von genereller Bedeutung für die Adsorption von Molekülen aus der Gasphase ist. Dazu muss jedoch zunächst geklärt werden, ob es überhaupt möglich ist, die 1f-cus-Ru-Atome vollständig mit on-top-Sauerstoff zu belegen, um den Fall auszuschließen, dass die Reaktivität der Oberfläche durch unbesetzt gebliebene 1f-cus-Ru-Atome erhalten bleibt. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung von Jacobi et. al. [42] wurde dies aufgrund von Koadsorptionsexperimenten von Sauerstoff und Kohlenstoffmonoxid vehement

verneint. Die Autoren schließen aus ihren Experimenten, dass eine maximale Bedeckung der 1f-cus-Ru-Atome von lediglich 80% erreichbar sei.

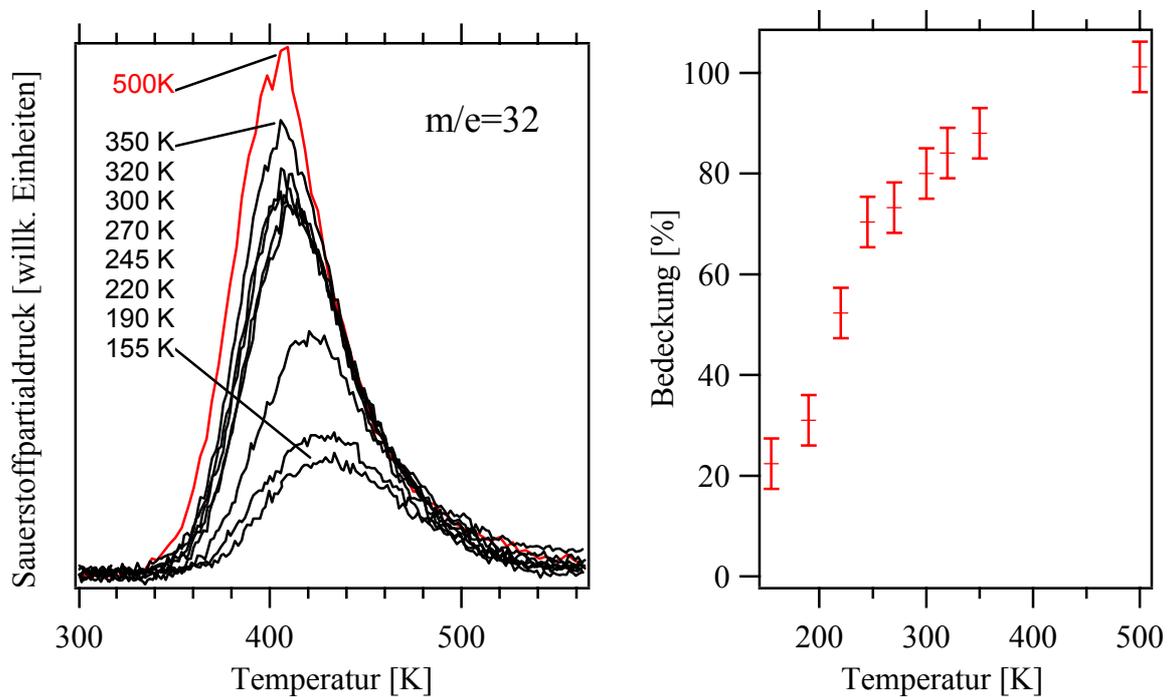


Abb. 6.1- 1: Links: Serie von Sauerstoff-TD-Spektren, die nach einem Angebot von 10 L O₂ bei den angegebenen Temperaturen aufgenommen wurden. Bei der roten Kurve wurde Sauerstoff ($p(\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) während des Abkühlens der Probe vor der Gasdusche von 500 K bis Raumtemperatur eindosiert. Rechts: Zugehörige Integrale der TD-Spektren. Als Bezugspunkt für die Bedeckung wurden nach [43] 80% bei Raumtemperatur festgesetzt.

Zur Klärung des Bedeckungsgrades mit on-top-Sauerstoff wurden in der AG-Over Thermodesorptionsexperimente durchgeführt, in denen jeweils 10 L O₂ bei Temperaturen zwischen 155 K und 350 K angeboten und anschließend die Desorption des on-top-Sauerstoffs detektiert wurde. Die Integrale der erhaltenen Spektren sind ein Maß für die Bedeckung der Oberfläche mit on-top-Sauerstoff. Mit Hilfe eines Koadsorptionsexperiments mit Stickstoff und Sauerstoff wurde nach [43] die Sauerstoffbedeckung bei RT mit 80% bestimmt, was in Einklang mit [42] steht. Mit Bezug auf diesen Wert lassen sich zwischen 155 K und 350 K Sauerstoffbedeckungen von 23% bis 88% erreichen. In einem abschließenden Experiment wurde die Probe dann bis 500 K geheizt und während des Abkühlens bis 300 K Sauerstoff angeboten ($p(\text{O}_2) = 1 \times 10^{-8}$ mbar vor der Gasdusche). Das danach aufgenommene Sauerstoff-TD-Spektrum zeigte eine nochmals höhere Sauerstoffausbeute, die innerhalb der Messfehler eine vollständige Bedeckung (100%) ergab. Demnach ist es (im Widerspruch zu [42]) möglich, alle 1f-cus-Ru-Atome der

stöchiometrischen Oberfläche mit Sauerstoff zu bedecken. Die TD-Experimente stehen auch im Einklang mit STM-Untersuchungen. Ein Sauerstoffangebot von 20 L bei (335 ± 10) K führte hier bereits zu einer Bedeckung von über 90% (*Abb. 6.1- 2*).

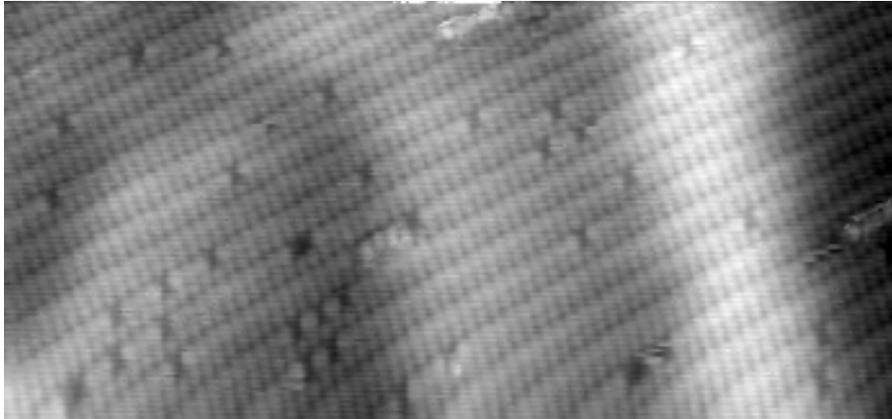


Abb. 6.1- 2: STM-Aufnahme einer RuO₂(110)-Oberfläche, die zuvor bei (335 ± 10) K mit 20 L Sauerstoff behandelt wurde. Weniger als 10% der 1f-cus-Ruthenium-Atome sind unbesetzt geblieben.

Dieses Adsorptionsverhalten ist folgendermaßen erklärbar: Bei Raumtemperatur dissoziieren die Sauerstoffmoleküle über den 1f-cus-Ru-Atomen und besetzten benachbarte Metallatome, auf denen sie (bei RT) fixiert bleiben. Einzelne Ruthenium-Atome, die zwischen zwei besetzten Ru-Atomen frei geblieben sind, können nicht mit Sauerstoff bei RT besetzt werden, da zur dissoziativen Adsorption stets zwei benachbarte freie 1f-cus-Ru-Atome nötig sind. Auf diese Weise kommt es zu einem Bedeckungsgrad von lediglich 80%. Bietet man den Sauerstoff während des Abkühlens der Probe von 500 K bis RT an, so durchläuft man zwischen 410 K und 350 K ein schmales Temperaturfenster, in dem zwar ein Teil der adsorbierten Sauerstoffatome wieder desorbiert (s. *Abb. 6.1- 1*), die Diffusionsbarriere entlang den 1f-cus-Ru-Reihen ([001]-Richtung) aber überschritten ist. Die adsorbierten Sauerstoffatome sind dann nicht mehr auf ihren ursprünglichen Adsorptionsplätzen fixiert, sondern bewegen sich entlang den Reihen, sodass die 1f-cus-Ru-Atome nun vollständig besetzt werden können.

6.1.2 Strukturelle Deaktivierung von RuO₂

Es wurde bereits in früheren Arbeiten erkannt, dass die Präparationstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität von RuO₂ besitzt [32]: Präpariert man das Oxid auf der Ru0001-Oberfläche bei 600 K, so erkennt man mit LEED neben scharfen Oxid-

Reflexen auch deutliche Reflexe, die die Symmetrie des Substrats widerspiegeln. Behandelt man nun diesen Oxidfilm vor der Gasdusche noch einmal mit der gleichen Sauerstoffdosis wie bei der anfänglichen Präparation, jedoch bei 700 K, so führt dies zu einem Verschwinden der Substratreflexe. Darüber hinaus verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis des LEED-Bildes deutlich. Die Oxid-Reflexe erscheinen nun schwächer in ihrer Intensität und weniger scharf. Bietet man bei 800 K eine weitere Sauerstoffdosis an, so verschwindet das LEED-Bild vollständig. Die Oberfläche hat nun auch ihre Reaktivität eingebüßt. Auf der Oberfläche eines auf diese Weise präparierten Oxids findet weder Sauerstoffadsorption noch CO-Oxidation statt.

Dieses Experiment zeigt zum einen, dass sich bei höherer Temperatur die gesamte Ru(0001)-Oberfläche mit Oxid bedecken lässt und zum anderen, dass die ausgedehnten RuO₂(110)-Terrassen, die bei einer Präparationstemperatur von 600 K bis 650 K dominierten, bei hoher Präparationstemperatur (800 K) verschwinden. Da von einer geordneten Oxidoberfläche ausgegangen wurde (Präparation bei 600 K), ist es schwer vorstellbar, dass das Verschwinden des LEED-Bildes seine Ursache in einer Zunahme von Unordnung an der Oberfläche hat (so wie man dies z.B. auf der mit CO stark reduzierten Oxidoberfläche beobachtet). Plausibler erscheint der Ansatz, dass spätestens ab dem Zeitpunkt, wo die gesamte Substratoberfläche mit Oxid bedeckt ist, ein Dickenwachstum einsetzt, bei dem auf Kosten der RuO₂(110)-Terrassen andere Facetten ausgebildet werden. Diese Facettierung führt zu einem Verschwinden des LEED-Bildes. Die Aufrauung der Oberfläche entspricht demnach einer Facettierung. Zur Verifizierung dieses Bildes stellt sich die Frage nach der Orientierung dieser Facetten. Unter der Annahme der bevorzugten Ausbildung niedrigst indizierter Flächen, gelangt man zu Facetten, die in [100]-Richtung orientiert sind. In *Abb. 6.1- 3* ist dargestellt, wie ein Oxid-Wachstum in [110]-Richtung („Dickenwachstum“) zur Ausbildung von [100]-Facetten führt, wobei die [110]-Terrassen herauswachsen, und die Reaktivität der Oberfläche schließlich durch die (100)-Facetten bestimmt wird.

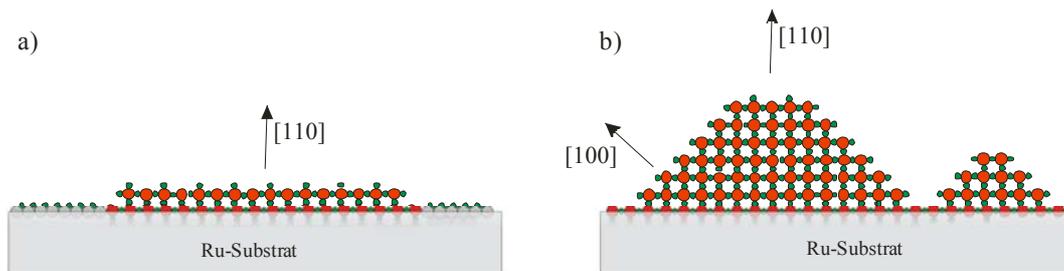


Abb. 6.1- 3: Schematische Darstellung der Facettierung der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche. Bei einer Präparationstemperatur von 600 K (a) sind die dominierenden Flächen der Oxidinseln Terrassen mit $[110]$ -Orientierung. Steigert man die Präparationstemperatur auf über 750 K bis 800 K (b), wird die gesamte Substratoberfläche mit Oxid bedeckt. Das bei dieser Temperatur einsetzende Dickenwachstum führt zur Ausbildung von Facetten mit $[100]$ -Orientierung, wobei die $[110]$ -Flächen herauswachsen.

Die Untersuchung der $[100]$ -Fläche bezüglich Struktur [44] und Reaktivität [45] wurde in ähnlicher Weise wie bei der $[110]$ -Fläche durchgeführt. Als Substrat wurde jedoch ein Ruthenium-Kristall verwendet, der in $10\bar{1}0$ -Richtung geschnitten und poliert war. Die Präparation des Oxidfilms wurde zunächst mit einer Sauerstoffdosis von 6000 L vor der Gasdusche bei 650 K durchgeführt. Im LEED-Bild (Abb. 6.1- 4) zeigt sich das Oxid mit einer rechtwinkligen Einheitszelle ($3.11 \times 4.49 \text{ \AA}$), wobei nur eine einzige Domäne gebildet wird. Das Oxid wächst in einer Richtung kommensurat bezüglich des Substrats auf.

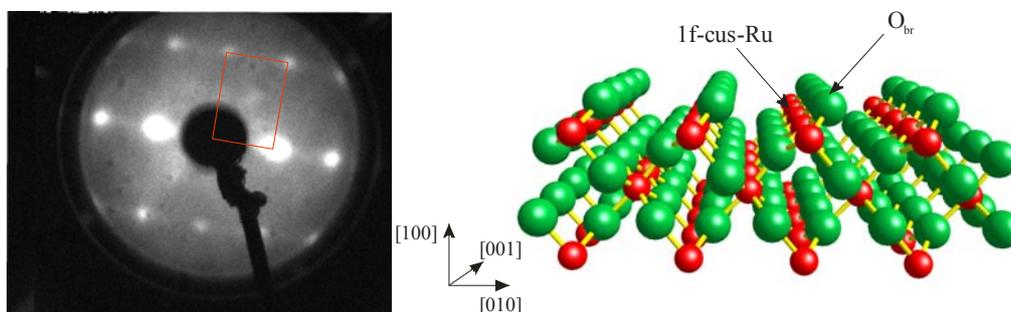


Abb. 6.1- 4: links: LEED-Bild von $\text{RuO}_2(100)/\text{Ru}10\bar{1}0$ bei einer Präparationstemperatur von 650 K. Die rechtwinklige Einheitszelle ist im LEED-Bild (aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 58 eV) eingezeichnet.

rechts: Kugel-Stab-Modell der volumenterminierten (100) -Oberfläche, wie sie die Strukturanalyse mit LEED ergeben hat [44]. Die Oberflächenenergie beträgt nach DFT-Rechnungen 87 meV/\AA^2 [35].

Der so präparierte $\text{RuO}_2(100)$ -Oxidfilm weist bezüglich seiner Reaktivität Ähnlichkeiten zum $\text{RuO}_2(110)$ -Oxidfilm auf. So lässt sich auf der (100) -Oberfläche schwach gebundener Sauerstoff bei Raumtemperatur populieren und ebenso findet die CO-Oxidation im gleichen Temperaturbereich wie auf der (110) -Oberfläche statt. Dies lässt auf gleiche Strukturmerkmale zwischen den beiden Oberflächen schließen, die durch eine LEED-Strukturanalyse auch bestätigt wurden [44]. Danach ist die (100) -Oberfläche bei einer Probertemperatur von 660 K volumenterminiert und zeigt wie die (110) -Oberfläche jeweils ein einfach unterkoordiniertes Ruthenium- ($1f\text{-cus-Ru}$) und Sauerstoffatom (O_{br}) pro

Einheitszelle. Neben diesen reaktivitätsbestimmenden Struktur-Ähnlichkeiten zwischen den Einheitszellen der (110)- und der (100)-orientierten RuO₂-Oberfläche findet man jedoch einen entscheidenden Unterschied: Während auf der (110)-Oberfläche beide Reaktivitätszentren räumlich über die O_{3f}-Atome voneinander getrennt sind, fungieren die 1f-cus-Ru-Atome auf der (100)-Oberfläche gleichzeitig als Träger der Brückensauerstoffatome (O_{br}). Diese direkte Kopplung der beiden Reaktivitätszentren führt zu Veränderungen in den TD-Spektren des schwach gebundenen Sauerstoffs. Wie in *Abb. 6.1- 5* erkennbar, findet man neben dem Peak bei 420 K bei höheren Temperaturen ein weiteres Desorptionssignal vom Sauerstoff, welches der Rekombination von O_{ot} mit O_{br} zugeordnet werden kann. Dieses Signal wurde auf der (110)-Oberfläche nie beobachtet.

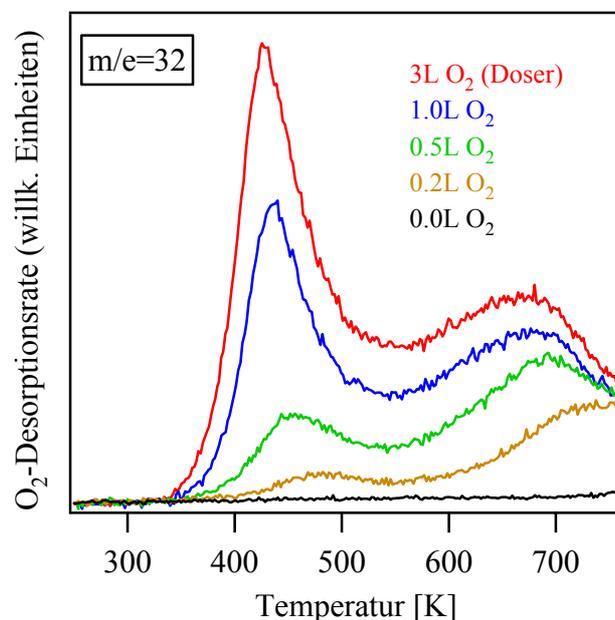


Abb. 6.1- 5: TD-Spektrenserie für $m/e=32$ zwischen 250 K und 750 K nachdem verschiedene Dosen Sauerstoff bei Raumtemperatur angeboten wurden. Heizrate: 4 K/s

Steigert man die Präparationstemperatur auf über 800 K, so verschwindet das LEED-Bild im Gegensatz zur (110)-Oberfläche nicht. Stattdessen erscheint ein zusätzlicher Reflex im Zentrum der Einheitszelle, und es wird eine $c(2 \times 2)$ -Symmetrie sichtbar. Insgesamt nimmt die Qualität des LEED-Bildes bis zu einer Präparationstemperatur von 875 K sogar deutlich zu.

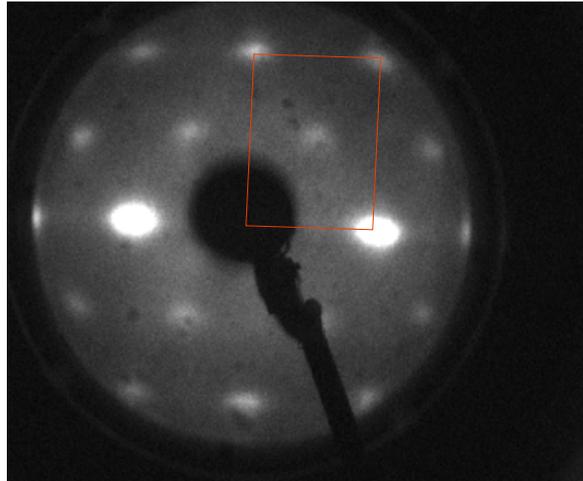


Abb. 6.1- 6: LEED-Bild von $\text{RuO}_2(100)/\text{Ru10-10}$, welches bei 800 K präpariert wurde. Die Einheitszelle (rot) weist eine $c(2 \times 2)$ -Symmetrie auf. Das LEED-Bild wurde bei einer Elektronenenergie von 62 eV aufgenommen.

Je nach Präparationstemperatur bilden sich zwei verschiedene Oxidphasen, die sich in ihrer Reaktivität deutlich voneinander unterscheiden. Während die Oxidphase mit 1×1 -Symmetrie (Präparationstemperatur: 660 K) eine ähnliche Reaktivität wie die (110)-terminierte Oxidoberfläche aufweist, zeigt die Oxidphase mit $c(2 \times 2)$ -Symmetrie (Präparationstemperatur: 750 K – 875 K) bezüglich Sauerstoffadsorption/Desorption und CO-Oxidation (Abb. 6.1- 7) keinerlei Reaktivität. Eine Strukturaufklärung der $c(2 \times 2)$ -Oxidphase steht bislang noch aus. Doch nach dem bisherigen Kenntnisstand scheint sicher, dass dort keine unterkoordinierten Sauerstoff- oder Ruthenium-Atome vorhanden bzw. für Moleküle aus der Gasphase zugänglich sind.

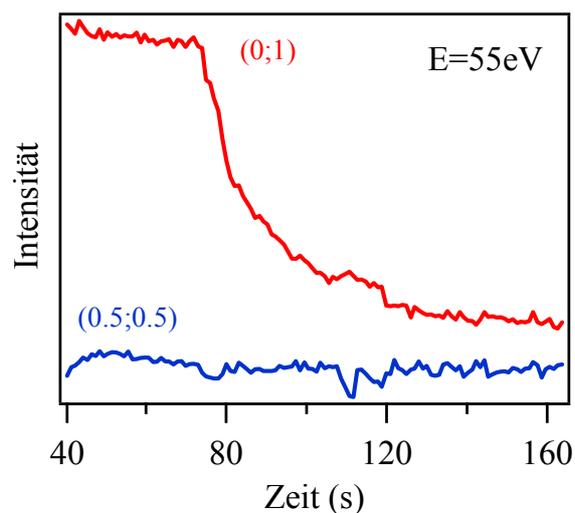


Abb. 6.1- 7: LEED- $I(t)$ -Kurven des (0;1)- und des (0.5;0.5)-Strahls von einer $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche, die sowohl 1×1 - als auch $c(2 \times 2)$ -Bereiche aufwies. Nach 70 s wurden bei 350 K $p(\text{CO})=10^{-7}$ mbar eindosiert. Während der (0.5;0.5)-Strahl, der ausschließlich aus der Beugung an den $c(2 \times 2)$ -Bereichen stammt, durch die CO-Dosierung unbeeinflusst bleibt, erfährt der (0;1)-Strahl eine deutliche Intensitätsabnahme. Dies zeigt den deutlichen Reaktivitätsunterschied zwischen, der 1×1 - und der $c(2 \times 2)$ -Oxidphase.

STM-Untersuchungen der $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche zeigen, dass bei einer Präparationstemperatur von 730 K beide Oxidphasen nebeneinander vorkommen. In *Abb. 6.1- 8* erkennt man deutlich die Bereiche, deren Reihenstruktur an die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche erinnern. Diese 1×1 -Oxidphase wird immer wieder durch ausgedehnte, schachbrettartig aussehende Bereiche unterbrochen, die die $c(2 \times 2)$ -Oxidphase bilden. Das alternierende Auftreten beider Oxidphasen, die ihre größte Ausdehnung in (010) -Richtung haben und der Oberfläche insgesamt ein streifenartiges Aussehen verleihen, kann als Charakteristikum der $\text{RuO}_2(100)$ -Oberfläche angesehen werden.

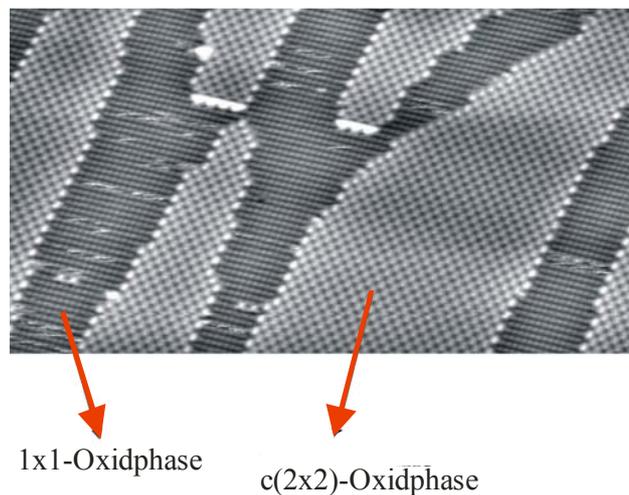


Abb. 6.1- 8: STM-Aufnahme der (100) -orientierten Oxidoberfläche, die bei 730 K präpariert wurde. Bei dieser Präparationstemperatur liegen die Oxidphasen mit 1×1 - und $c(2 \times 2)$ -Symmetrie nebeneinander vor. Bildausschnitt: 12 nm x 30 nm [37].

Basierend auf den Erkenntnissen über die (100) -terminierte Oberfläche wurde nun bei 780 K ein Oxidfilm auf dem Ru0001-Substrat präpariert und mit STM untersucht. In *Abb. 6.1- 9* erkennt man, dass aus der Oberfläche Bereiche herauswachsen, die sich bis zu 8 nm über die flachen Oxidareale erheben. Die Vergrößerung offenbart das gleiche Oberflächenmuster, wie es bei der Oxidpräparation auf dem Ru10-10-Substrat beschrieben wurde (vergl. *Abb. 6.1- 8*). Entsprechend der hohen Präparationstemperatur dominiert hier die $c(2 \times 2)$ -Oxidphase, während die Streifen mit der 1×1 -Oxidphase deutlich schmaler sind. Anhand dieses Experiments konnte gezeigt werden, dass die zu Anfang beschriebene Aufrauung der Oberfläche bei höherer Präparationstemperatur tatsächlich eine Ausbildung von Facetten mit

(100)-Orientierung darstellt, und das mit der bevorzugten Bildung der $c(2 \times 2)$ -Oxidphase eine strukturelle Deaktivierung einhergeht.

Auch reduzierende Bedingungen führen bei erhöhter Temperatur zu einer Deaktivierung. Während ein CO-Angebot bei RT lediglich zu einer „mild reduzierten“ Oberfläche führt, bei der die Brückensauerstoffatome durch CO-Moleküle ersetzt werden [36], desorbiert das CO oberhalb 450 K. Die Oberflächenstruktur wird dadurch destabilisiert und es bilden sich Rutheniumcluster an der Oberfläche. Schreitet dieser Prozess fort, so verarmt der oberflächennahe Bereich so stark an Sauerstoff, dass sich eine geschlossene metallische Schicht von Ruthenium auf dem Oxid bildet („vergrabenes Oxid“). Diese metallische Schicht verhält sich ähnlich wie die reine Ru-Metall-Oberfläche. Sie bildet bei Sauerstoffzugabe ($T < 600$ K) lediglich eine katalytisch inaktive, nicht-oxidische Sauerstoffbedeckungsphase (1×1 -O) aus [30,46].

Unter UHV-Bedingungen findet somit eine Deaktivierung des Oxids sowohl unter oxidierenden ($T > 750$ K) als auch reduzierenden ($T > 450$ K) Bedingungen statt. Die größte katalytische Aktivität wurde hingegen unter UHV-Bedingungen an sehr dünnen Oxidfilmen (1.6 nm [55]) gefunden.

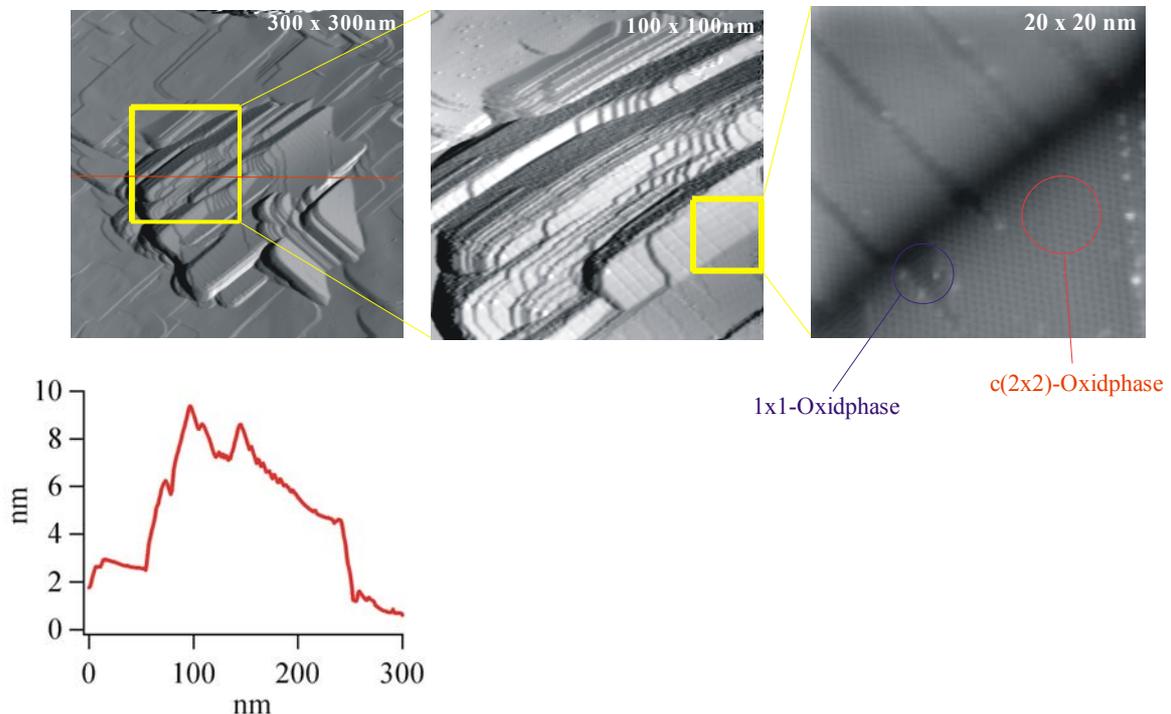


Abb. 6.1- 9: STM-Bilder eines bei 780 K präparierten Oxidfilms auf Ru(0001). Aus der Ebene mit (110)-orientierten Oxidflächen erheben sich Bereiche mit Facetten, die sich bei zunehmender Vergrößerung als (100)-orientiert erweisen. Die Struktur dieser Facetten zeigt größtenteils $c(2 \times 2)$ -Symmetrie die durch schmale Streifen mit 1×1 -Symmetrie in regelmäßigen Abständen unterbrochen wird. Die untere Darstellung zeigt ein überhöht gezeichnetes Profil entlang der roten Linie der darüber gezeigten 300 nm x 300 nm – STM-Aufnahme.[47]

In der Arbeitsgruppe von Prof. Muhler an der Ruhr-Universität Bochum wurden ähnliche Aktivitäts-Untersuchungen auch an RuO₂-Pulvern unter hohem Druck durchgeführt [47]. Deren Ergebnisse sollen im Folgenden kurz dargestellt werden. Die mittlere Korngröße des verwendeten polykristallinen RuO₂-Pulvers betrug 1 µm im Durchmesser. Die spezifische Oberfläche lag bei 0.9 m²/g. Damit stellt das RuO₂-Pulver ein Bindeglied zwischen dem einkristallinen Ru-Modell-Katalysator (aktive Oberfläche: ca. 1 cm²) und geträgerten Katalysatoren mit Oberflächen von 10 m²/g dar. Die Partial-Drücke für O₂ und CO lagen mit 5-35 mbar um 7-8 Größenordnungen über denen der UHV-Experimente. In *Abb. 6.1- 10* ist die CO-Konversionsrate als Funktion der Zeit aufgetragen, die das RuO₂-Pulver dem Gasstrom (oxidierende Gasmischung CO:O₂ = 1:2) ausgesetzt war. Es wurden jeweils zwei Heizzyklen durchlaufen, in denen die Temperatur von 363 K in drei Schritten auf 456 K erhöht und danach wieder in drei Schritten auf 363 K abgesenkt wurde. Die Temperaturkurve ist im oberen Diagrammbereich zu sehen. Für reines polykristallines RuO₂-Pulver (a) ergab dieses Experiment, dass bei jedem Temperatursprung (aufwärts) sich die Konversionsrate ebenfalls sprunghaft erhöhte, dann aber rasch abfiel, wobei auch nach einer Stunde kein stabiler Zustand erreicht wurde. Die maximale Konversionsrate lag bei 30%. Durchläuft man den Temperaturzyklus ein zweites Mal, so erreicht sie nur noch 10%. Der nach jedem sprunghaften Anstieg der Konversionsrate sofort einsetzende Abfall zeigt, dass hier eine rasche Deaktivierung der Oberfläche der RuO₂-Partikel stattfindet. Im rechten Teil (b) der *Abb. 6.1- 10* wurde das Experiment mit RuO₂-Partikeln durchgeführt, die zuvor mit Wasserstoff bei 750 K vollständig zum Metall reduziert worden waren. Im Unterschied zu a) liegt die maximale Konversionsrate nun bei 60%, die auch im zweiten Temperaturzyklus wieder erreicht wurde. Nun ist auch der Abfall nach Erreichen der maximalen Konversionsrate deutlich geringer. Nach dem Temperatursprung auf 425 K nimmt die Aktivität der Oberfläche sogar zu.

Nach den beiden Experimenten a) und b) wurde der Sauerstoffgehalt der Pulver-Partikel bestimmt, indem diese mit H₂ reduziert und der H₂-Verbrauch durch die Wasserbildung mittels TPR (Temperature Programmed Reduction) verfolgt wurde. Dabei ergab sich für a) ein O/Ru-Verhältnis von 2:1, das einem vollständig oxidierten Ruthenium-Partikel entspricht, während für b) kein H₂-Verbrauch detektiert werden konnte.

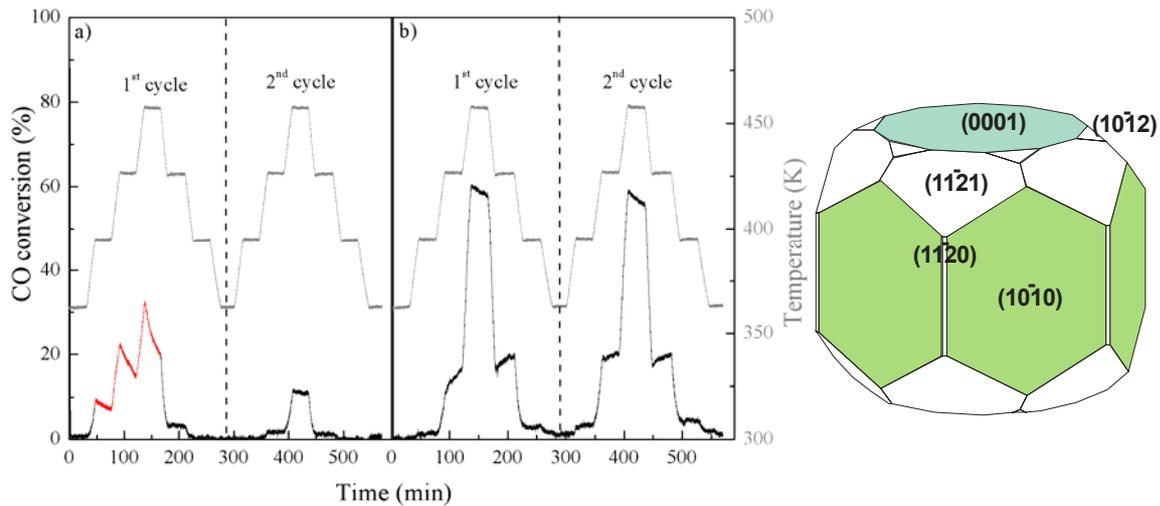


Abb. 6.1- 10: Links: Darstellung der Konversionsrate von CO als Funktion der Zeit im Gasstrom und der Temperatur für a) polykristallines RuO₂-Pulver und b) zuvor reduziertes polykristallines RuO₂-Pulver. Das zyklische Temperaturprogramm ist als graue Kurve dargestellt. Die Gesamtflussrate betrug 50 mL/min bei einem CO/O₂-Verhältnis von 1:2 (1.8% CO / 3.6% O₂). Im ersten Zyklus von a) ist der Abfall der CO-Konversionsrate rot hervorgehoben.

Rechts: Mit DFT berechnete Wulff-Konstruktion [48] eines Ru-Kristalls (hcp) [49, 50]. Oberflächenenergien: (0001): 163 meV/Å²; (10 $\bar{1}$ 0): 180 meV/Å²; (10 $\bar{1}$ 2): 193 meV/Å²; (11 $\bar{2}$ 1): 203 meV/Å²; (11 $\bar{2}$ 0): 208 meV/Å². Die bisher bezüglich Struktur und Reaktivität experimentell untersuchten Flächen sind grün hervorgehoben. Sie machen einen wesentlichen Teil der Gesamtoberfläche aus.

Dass ein RuO₂-Partikel eine deutlich geringere Aktivität gegenüber der CO-Oxidation aufweist als ein Ru-Partikel, erstaunt zunächst. Zumal aus UHV-Experimenten bekannt ist, dass die Ru(0001)-Oberfläche keine ausgeprägte Neigung zur Oxidation von CO zeigt [51, 52]. Dennoch findet man eine schlüssige Erklärung in den zu Beginn dieses Kapitels dargestellten UHV-Experimenten. Anhand einer Wulff-Konstruktion lässt sich die Oberflächenterminierung eines Ru-Partikels angeben (Abb. 6.1- 10, rechts). Demnach wird die äußere Gestalt eines Ru-Partikels im Wesentlichen durch die (10 $\bar{1}$ 0)-, (0001)- und (11 $\bar{2}$ 1)-Flächen bestimmt. Über die Oxidbildung auf der (11 $\bar{2}$ 1)-orientierten Ruthenium-Oberfläche ist bislang nichts bekannt, doch mit den bisherigen Erkenntnissen über die beiden anderen Flächenorientierungen lässt sich bereits das Verhalten der RuO₂-Pulver-Experimente erklären. Abb. 6.1- 11 zeigt im linken Teil eine REM-Aufnahme von RuO₂-Pulver [53] mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 μm. Die Kristalle¹ zeigen einen vorwiegend säuligen Habitus [54]. An einem der Kristalle wurde im rechten Teil der Abbildung eine Flächenindizierung vorgenommen. Dabei wurde das Achsensystem so durch den Kristall gelegt, dass die ausgezeichnete Achse (Hauptachse *c*) in der Vorzugsrichtung des Kristalls

¹ vollständiges Symbol der Ditetragonal-dipyramidalen Kristallklasse: 4/m 2/m 2/m .

Senkrecht zur vierzähligen Drehachse gibt es zwei Paare zweizähliger Drehachsen; des Weiteren eine horizontale und zwei vertikale Spiegelebenen, sowie ein Inversionszentrum.

liegt, während die äquivalenten Achsen a_1 und a_2 die Seitenflächen des Kristalls senkrecht durchstoßen. Danach dominiert die (100)-Fläche (sowie deren äquivalente Flächen (010), $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$) den Kristall. Auf ihr können katalytisch aktive 1x1-Oxidphasen vorliegen, die aber unter netto-oxidierenden Reaktionsbedingungen zunehmend durch eine c(2x2)-Oxidphase verdrängt werden. Die Partikel verlieren dadurch ihre katalytische Aktivität. Im TPR-Experiment erhält man schließlich das stöchiometrische O/Ru-Verhältnis von 2:1. Auch unter netto-reduzierenden Bedingungen wurde eine Deaktivierung der RuO₂-Partikel beobachtet. Die Erklärung lässt sich wiederum aus den UHV-Experimenten ableiten: Besaß der RuO₂-Partikel vor dem Experiment noch aktive (100)- und (110)-Flächen, so findet man nun unter der Einwirkung von überschüssigem CO metallische Bereiche an der Oberfläche, die sich durch eine hohe Bindungsenergie zum Sauerstoff auszeichnen und damit für die CO-Oxidation inaktiv sind. Somit büßt ein RuO₂-Partikel sowohl unter oxidierenden, als auch unter reduzierenden Bedingungen seine katalytische Aktivität ein.

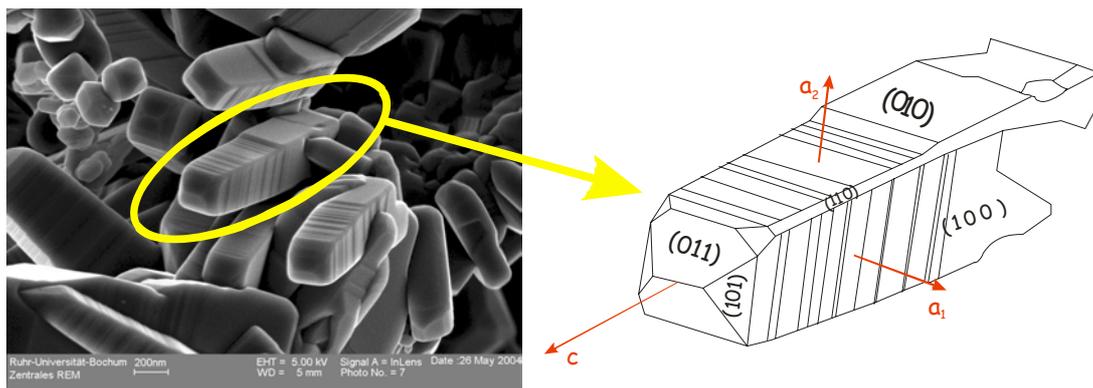


Abb. 6.1- 11: Links: REM-Aufnahme [53] von RuO₂-Pulver mit einem mittleren Partikel-Durchmesser von 1 μm . Die Aufnahme wurde in der AG-Muhler an der Ruhr-Universität Bochum angefertigt. Rechts: Flächenindizierung eines Kristalls

Liegt jedoch ein nicht-oxidierter Ru-Partikel vor, der einem Gasstrom ausgesetzt wird, dessen CO/O₂-Verhältnis bei 1:2 liegt, so wird der Partikel nur oberflächlich oxidiert, während der Kern metallisch bleibt. Nun kommt es nicht zu der oben beschriebenen Deaktivierung und der Partikel behält seine Aktivität auch bei einer Wiederholung des Heizzyklus. Auch dies steht im Einklang mit den UHV-Experimenten, bei denen die höchste katalytische Aktivität bei sehr dünnen (nicht facettierten) RuO₂-Filmen gefunden wurde.

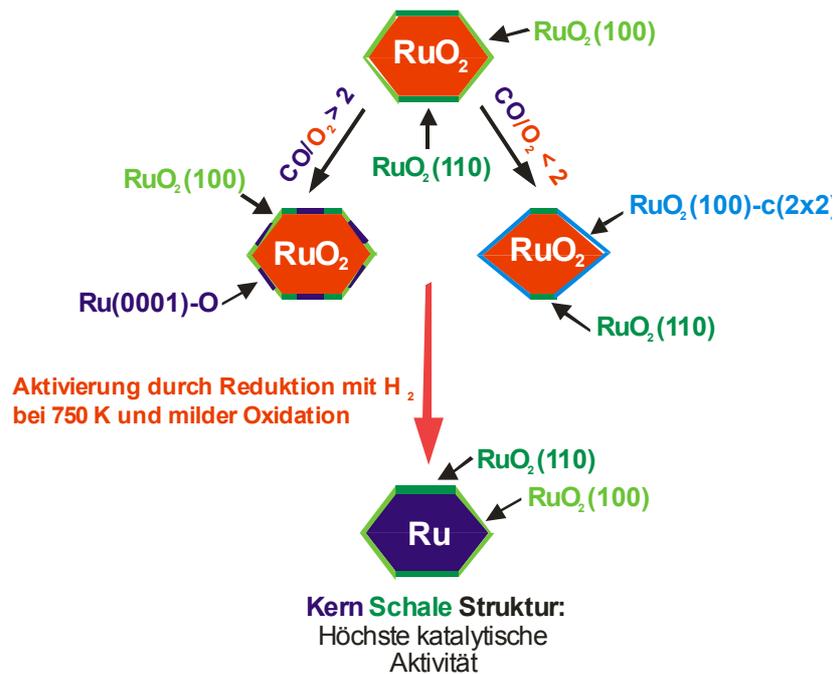


Abb. 6.1- 12: Kern-Schale-Modell für RuO_2 -Pulver-Katalysatoren. Ein vollständig oxidierter RuO_2 -Partikel zeigt weder unter netto-reduzierenden noch -oxidierenden Bedingungen katalytische Langzeitstabilität, obwohl der Partikel zu Beginn von katalytisch aktiven Flächen begrenzt war. Die schnelle Deaktivierung erfolgt unter netto-reduzierenden Bedingungen durch Ausbildung katalytisch inaktiver Metallflächen, die mit chemisorbiertem Sauerstoff belegt sind. Unter netto-oxidierenden Bedingungen hingegen wachsen auf Kosten der aktiven (110)- die (100)-terminierten Flächen, die nun mit einer katalytisch inaktiven $c(2 \times 2)$ -Oxidphase bedeckt sind.

Wird der Oxid-Partikel jedoch zuvor mit Wasserstoff bei 750 K zum Metall reduziert und anschließend nur oberflächlich oxidiert, so erhält man einen Partikel mit deutlich höherer katalytischer Aktivität und Stabilität. [47]

Einen stabil arbeitenden Katalysator kann man also erhalten, indem man die RuO_2 -Partikel zunächst vollständig zum Metall reduziert (mit H_2 bei 750 K) und anschließend nur oberflächlich oxidiert. Dieser Kern-Schale-Partikel aus Ruthenium (Kern) und Rutheniumdioxid (Schale) zeigt die höchste katalytische Aktivität. Seine Oberfläche setzt sich aus (110)- und (100)-orientierten Flächen zusammen, die keine Rekonstruktionen aufweisen. Die Stabilität des Kern-Schale-Partikels wird dabei kinetisch kontrolliert. An makroskopischen $\text{Ru}(0001)$ -Einkristallen wurde mittels Oberflächen-Röntgenbeugung gefunden, dass bei einer Präparationstemperatur unterhalb von 650 K die Oxidation bei einer erreichten Oxidfilmdicke von 1.6 nm aufhört [55]. Dieses selbstlimitierende Dickenwachstum scheint auch bei Ru -Pulvern aufzutreten, sofern die Partikeldurchmesser nicht unter 10 nm liegen. Nanopartikel mit Durchmessern von weniger als 10 nm, wie sie häufig bei geträgerten Katalysatoren vorkommen, wären demnach instabiler, da Oxidation und Reduktion leicht den gesamten Partikel betreffen, und damit die Kern-Schale-Struktur aufgehoben wird.

Diese Experimente haben gezeigt, wie die unter stark idealisierten Bedingungen gewonnenen Erkenntnisse (UHV + Einkristall) zur Beschreibung eines nahezu unter realkatalytischen Bedingungen arbeitenden Katalysators übertragen werden können. In diesem Fall ist die Überbrückung sowohl der Druck- als auch der Material-Lücke erfolgreich gelungen.

6.2 Wasserstoff

Dieses Kapitel gliedert sich in 5 Abschnitte, die die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit der RuO₂(110)-Oberfläche aus den Blickwinkeln von Struktur und Reaktivität beleuchten. Nach einem einleitenden Kapitel über Wasserstoffbrückenbindungen, wird zunächst von einigen Untersuchungen über die Wechselwirkung des Wasserstoffs mit der gekühlten Oxidoberfläche berichtet. Hier werden insbesondere strukturelle Aspekte behandelt. Diese Betrachtung wird im Abschnitt 6.2.3 schließlich auf H₂-Dosierungen auf die ungekühlte Probe ausgedehnt, wobei auch zu höheren H₂-Dosen übergegangen wird. An diese Adsorptionsexperimente auf der stöchiometrischen Oxidoberfläche schließen sich dann Koadsorptionsexperimente (6.2.4-6.2.5) an. Die Koadsorption von Wasserstoff und Sauerstoff offenbart ein komplexes Zusammenwirken unterschiedlicher Sauerstoffspezies an der Oberfläche, was zu einer Wasserstofftransferreaktion auf der Oberfläche führt. Hingegen zeigt die Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, dass der Wasserstoff zu einer reversiblen Deaktivierung der Oxidoberfläche fähig ist.

6.2.1 Wasserstoffbrückenbindungen

Da Wasserstoffbrückenbindungen in diesem Kapitel eine wichtige Rolle spielen, sollen an dieser Stelle einige ihrer Grundzüge dargestellt werden. Dabei wird auf die Darstellung makroskopischer Auswirkungen von Wasserstoffbrückenbindungen, die, wie im Fall von Wasser, sich in zahlreichen Anomalien zeigen, verzichtet. Vielmehr stehen geometrische Aspekte im Vordergrund. Diese betreffen die Bindungsabstände und Bindungswinkel innerhalb der H-Brücken, sowie deren Ausrichtung. Bislang existiert kein Einvernehmen über die beste Beschreibung und Gewichtung der Kräfte, die in einer Wasserstoffbrückenbindung wirksam sind. Ab-initio-SCF-MO-Rechnungen haben ergeben, dass eine solche Gewichtung von der Stärke der H-Brückenbindung abhängig ist. Danach überwiegen die elektrostatischen Effekte bei schwachen H-Brücken, während kovalente Effekte bei starken H-Bindungen dominieren [56]. Eine Wasserstoffbrückenbindung A—H···B lässt sich somit als Dreizentren-Vierelektronenbindung betrachten, wobei das Bindungselektronenpaar in A und das einsame Elektronenpaar von B die Bindungselektronen liefern. Der Grad der Ladungstrennung bei Bindungsbildung hängt dabei vom Charakter des Protonendonatoratoms A sowie der Art der Lewis-Base B ab.

Eine für alle Wasserstoffbrückenbindungen gültige allgemeine Definition ist: „Eine Wasserstoffbrückenbindung liegt vor, wenn ein Wasserstoffatom an zwei oder mehr Atome gebunden ist“[57].

Im Folgenden soll die Wasserstoffbrücke $O_a-H\cdots O_b$ betrachtet werden, in der O_a der H-Donor und O_b der H-Akzeptor sind. Dabei sind die einzelnen Bindungen innerhalb der H-Brücke meist unterschiedlich lang (O_a-H ist kürzer als $H\cdots O_b$). Man spricht von einer asymmetrischen Brücke. Daneben existieren auch symmetrische Wasserstoffbrücken, wie in den Anionen der Malein- oder der Phthalsäure. Symmetrische Wasserstoffbrücken sind stärker als asymmetrische, kommen aber seltener vor. Auch hier ist bislang kein vollständiges Verständnis der Faktoren erreicht worden, die über die symmetrischen gegenüber den unsymmetrischen Brücken entscheiden.

Aus Mikrowellen- und Radiofrequenzübergängen des $(H_2O)_2$ konnte ein Donator-Akzeptor-Abstand von $(2.98 \pm 0.04) \text{ \AA}$ gefunden werden [58], der in vollständiger Übereinstimmung mit der Theorie ist [56]. Auch neuere Untersuchungen an Wasserclustern in der Gasphase konnten diesen Wert bestätigen [59]. In stark H-Brücken-gebundenen Systemen wie in flüssigem Wasser reduziert sich der O-O-Abstand bis auf 2.74 \AA (kooperativer Effekt).

Im Allgemeinen sind lineare Wasserstoffbrückenbindungen energetisch begünstigt. Abweichungen von der Linearität sind jedoch nicht ungewöhnlich und können z.B. durch sterische Einflüsse bedingt sein.

Röntgen-[60] und Neutronenbeugungsexperimente [61] haben gezeigt, dass sich H-Brücken bevorzugt in der lone-pair-Ebene des Akzeptor-Atoms ausbilden. Innerhalb dieser Ebene scheint es dann aber keine bevorzugte Richtung zu geben. Die Tendenz zur Ausbildung von H-Brücken entlang der Richtung zu den einsamen Elektronenpaaren des Akzeptors ist demnach gering.

6.2.2 Wasserstoff auf der gekühlten $RuO_2(110)$ -Oxidoberfläche

Fragestellung, Motivation: Hinter der Untersuchung der Wechselwirkung von Wasserstoff mit der stöchiometrischen $RuO_2(110)$ -Oberfläche verbergen sich grundlegende Fragestellungen. Wie sich die Reaktivität der Oberfläche bei Wasserstoffadsorption verändert, ist zunächst einmal völlig unklar, da sich dem Wasserstoff gleich zwei Reaktivitätszentren als potentielle Adsorptionsplätze zur Auswahl anbieten. Neben der Möglichkeit der Adsorption auf der Oberfläche, ist es nicht auszuschließen, dass der Wasserstoff im Oxidvolumen eingelagert werden kann. Hinweise darauf gaben Untersuchungen an Oxidfilmen von Ruthenium und Iridium, die als Kathodenmaterial eingesetzt werden [62]. Beide Oxide zeigen dabei eine hohe elektrokatalytische Aktivität für die Wasserstoffentwicklung. Dabei konnte

gezeigt werden, dass es zu einer Wasserstoffabsorption kommt, die zu einer Gitteraufweitung führt, und dass eben diese Gitteraufweitung die Aktivierung der Kathode bewirkt. Ob es eine derartige Gitteraufweitung auch bei Experimenten unter UHV-Bedingungen gibt, wurde hier ebenfalls untersucht.

Ebenso wichtig wie Adsorption und Absorption ist das Entfernen des Wasserstoffs von der Oxidoberfläche. Ist eine rein thermische Behandlung ausreichend, um den Katalysator wieder in den stöchiometrischen Zustand zu versetzen, oder reduziert der Wasserstoff den Oxidfilm irreversibel? Diese Fragestellung ist von grundsätzlicher Bedeutung, da der Wasserstoff ubiquitär auftritt. Dies wird eingehender im Kapitel 6.2.4 behandelt werden.

Die Untersuchungen wurden mit LEED, XPS und TDS durchgeführt. Da das Restgas ebenfalls eine Quelle für Wasserstoff und Wasser darstellt, wurde in einigen Experimenten zur besseren Unterscheidung auch Deuterium eingesetzt. Im Reaktionsverhalten der RuO₂(110)-Oberfläche konnte zwischen Wasserstoff und Deuterium kein Unterschied festgestellt werden.

Ergebnisse: Bietet man bei einer Probertemperatur von 110 K 4 L Deuterium auf die stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche an, so findet man bei einer Heizrate von 10 K/s im TD-Spektrum bei der Masse 4 zwischen 110 K und 600 K ein Desorptionssignal (*Abb. 6.2- 1 a*). Es konnte jedoch nur die Abstiegsflanke dieses Signals abgebildet werden. Das Maximum liegt bei tieferen Temperaturen und damit außerhalb der Kühlmöglichkeiten der UHV-Anlage mit Stickstoff. Des Weiteren ist ein Signal der Masse 20 (D₂O) zu erkennen, dessen Maximum bei einer Temperatur von 420 K liegt. Führt man das gleiche Experiment nicht mit der stöchiometrischen, sondern mit der mit on-top-Sauerstoff belegten Oberfläche durch, indem man zuvor bei Raumtemperatur 5 L Sauerstoff angeboten hat, so zeigt sich ein vollständig verändertes Bild (*Abb. 6.2- 1 b*): Es erscheint weder ein Signal von Deuterium, noch von schwerem Wasser. Einzig der schwach gebundene Sauerstoff wird vollständig von der Oberfläche bei der für ihn (bei dieser Heizrate) typischen Desorptionstemperatur (410 K) freigesetzt.

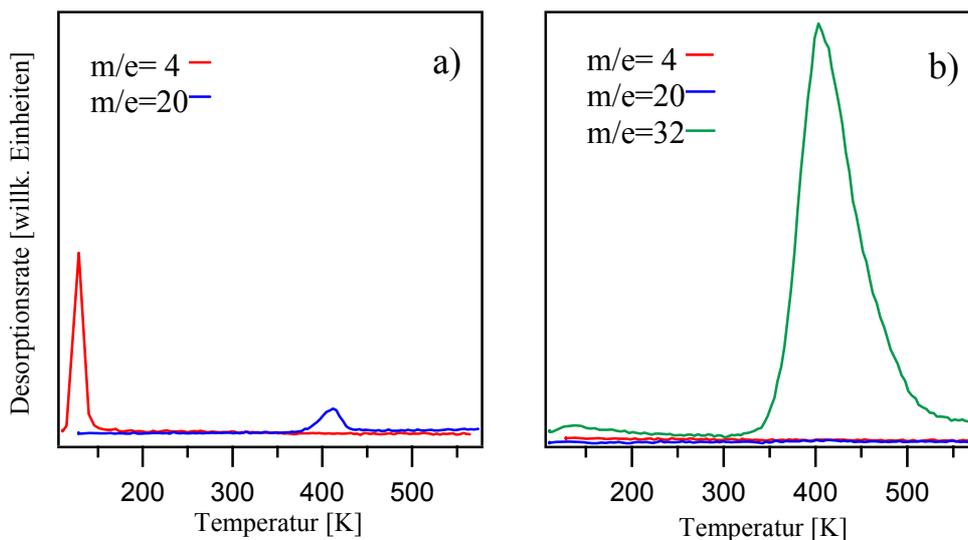


Abb. 6.2- 1: a) Thermodesorptionsspektren von D_2 und D_2O nach einem Angebot von 4 L D_2 bei 110 K. b) Thermodesorptionsspektren von D_2 , D_2O und O_2 nachdem bei Raumtemperatur 5 L Sauerstoff und danach bei 110 K 4 L D_2 angeboten wurde. Die Heizrate betrug bei allen Spektren 10 K/s.

Zur Bestimmung der Adsorptionsplätze des Deuteriums wurden LEED-IV-Kurven von 7 Strahlen in einem Energiebereich von 30 eV – 270 eV aufgenommen. Zunächst wurde die stöchiometrische Oxidoberfläche präpariert und LEED-IV-Kurven bei 110 K aufgenommen. Bei gleicher Temperatur wurden dann 4 L D_2 angeboten und nochmals IV-Kurven aufgenommen. Der Vergleich der experimentellen Daten ist in *Abb. 6.2- 2* dargestellt. Die Übereinstimmung beider Datensätze drückt sich in einem r_p -Wert von 0.19 aus. Damit sind die Unterschiede in den IV-Kurven zwischen beiden Experimenten als signifikant zu betrachten.

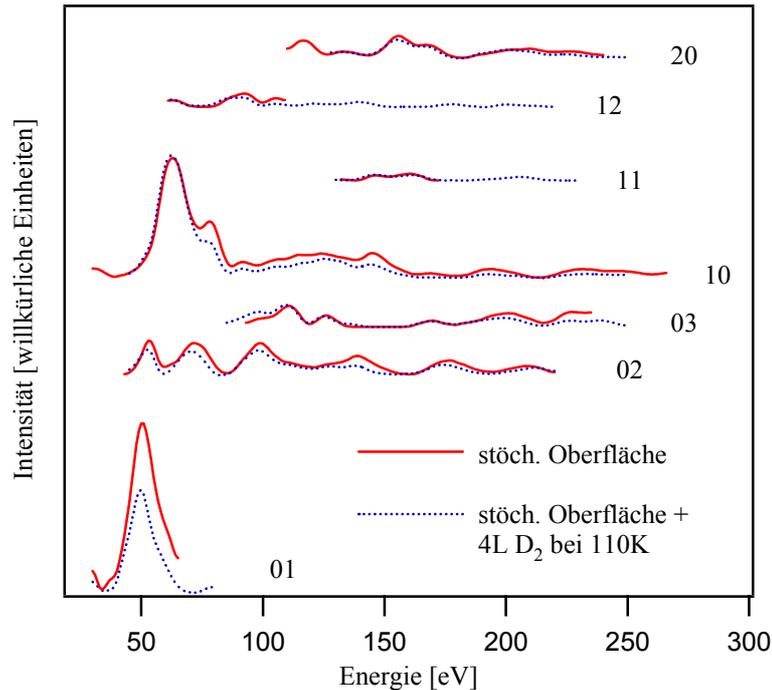


Abb. 6.2- 2: Vergleich der experimentellen LEED-IV-Kurven der stöchiometrischen Oxidoberfläche vor und nach einer Behandlung mit 4 L Deuterium bei 110 K. Die Indizes der einzelnen Strahlen sind angegeben. Gesamtenergiebereich: stöchiometrische Fläche : 815 eV
 stöchiometrische Fläche + D₂ : 970 eV

Da sich mit der Adsorption von Deuterium (bzw. Wasserstoff) auf der Oberfläche die Koordination der Oberflächenatome verändert, wurden Messungen mit Rumpfniveauspektroskopie durchgeführt. Anhand der Ru 3d_{5/2} und O_{1s}-Niveaus wurde der Einfluss des Deuteriums bei tiefer Temperatur auf die Ruthenium- bzw. Sauerstoffatome untersucht. Zunächst wurden die Ru 3d_{5/2}-Rohspektren der stöchiometrischen mit der mit 4 L D₂ bei 110 K behandelten Oxidoberfläche miteinander verglichen (Abb. 6.2- 3). Dabei zeigt sich, dass beide Spektren bis auf eine kleine Differenz in der Anstiegsflanke zu niedrigen Bindungsenergien nahezu deckungsgleich sind. Das Differenzspektrum in dieser Abbildung (grün) zeigt ein schwaches aber signifikantes Signal, dessen Maximum zwischen 280.5 eV und 280.6 eV liegt.

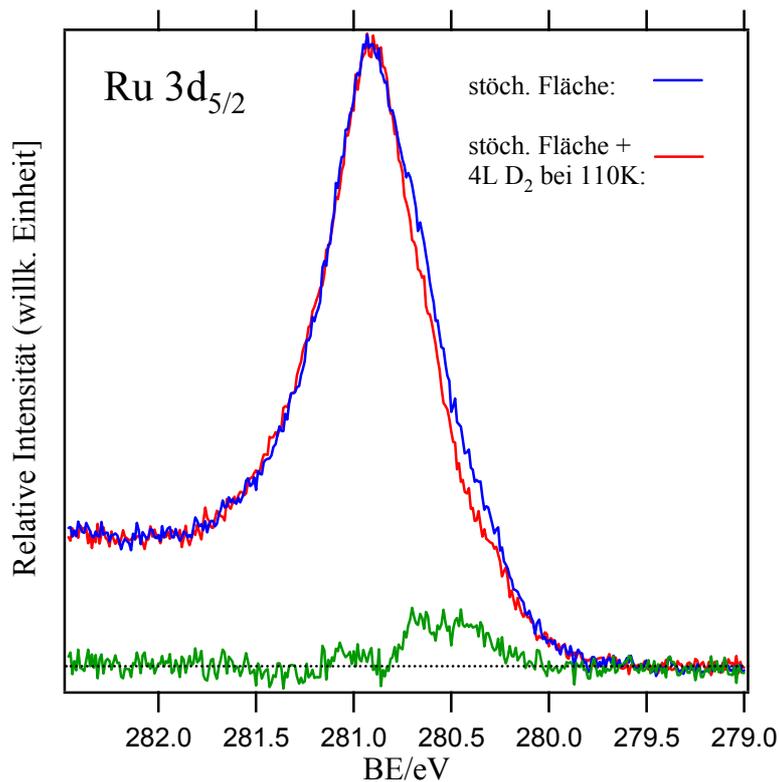


Abb. 6.2 - 3: Vergleich der XPS-Spektren (Ru 3d_{5/2}) der mit Deuterium belegten mit der stöchiometrischen Fläche. Die grüne Kurve zeigt das Differenzspektrum. Die Null-Linie ist als schwarz gepunktete Linie angegeben.

Die O_{1s}-Rumpfniveau-Spektren hingegen zeigen deutlichere Veränderungen (Abb. 6.2- 4). Während bei der stöchiometrischen Oberfläche zwei Signale vom oxidischen Sauerstoff auftreten (volumenkoordinierter Sauerstoff (Hauptsignal) und Brückensauerstoff) [63], erscheint als ausgeprägte Schulter ein weiteres Signal, wenn zuvor bei 110 K Deuterium angeboten wurde. Dieses Signal ist um 1.1 eV gegenüber dem Signal des volumenkoordinierten Sauerstoffs zu höheren Bindungsenergien verschoben. Heizt man die mit Deuterium vorbelegte Oberfläche kurzzeitig, so ist nach einem Temperatursprung bis 408 K eine Verschiebung des Signals zu höheren Bindungsenergien zu erkennen. Bei weiterem Heizen bis 643 K verschwindet das Signal wieder. Das O_{1s}-Spektrum erscheint dann wieder in der gleichen Gestalt wie das der stöchiometrischen Oberfläche.

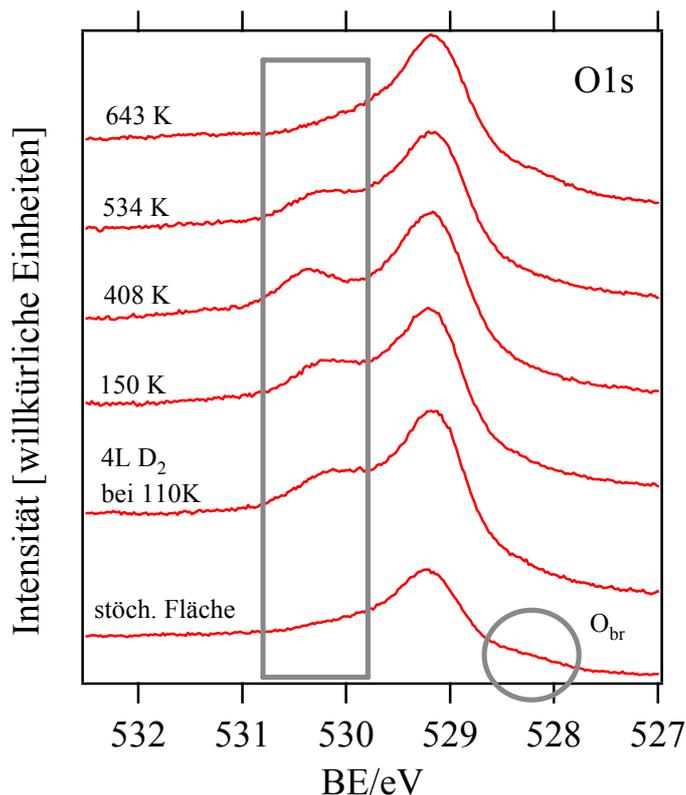


Abb. 6.2- 4: Vergleich von O_{1s} -Rohspektren. Die stöchiometrische Fläche wurde mit 4 L D_2 bei 110 K behandelt. Danach wurde sie schrittweise bis 643 K erhitzt. Nach jedem Heizschritt wurde die Probe wieder auf eine Temperatur von 110 K gekühlt, bei der die Spektren aufgenommen wurden. Deutlich zu erkennen ist das Entstehen einer Schulter nach dem Dosieren des Deuteriums (grauer Rahmen), die sich unter dem Einfluss der Temperaturbehandlung verändert.

Diskussion: Aus den gezeigten Thermodesorptions-Spektren wird deutlich, dass Deuterium auf einer gekühlten (110 K) Probenoberfläche von $RuO_2(110)$ adsorbiert und beim Heizen bis 140 K molekular desorbiert (Abb. 6.2- 1 a)). Blockiert man jedoch die 1f-cus-Ruthenium-Atome mit Sauerstoff, so verschwindet das Desorptionssignal (Abb. 6.2- 1 b)), woraus geschlossen werden kann, dass die Dissoziation des Deuteriums bei tiefen Temperaturen über den einfach unterkoordinierten Ru-Atomen stattfindet. Des Weiteren weist ein Signal mit $m/e = 20$ bei 410 K auf eine Bildung von schwerem Wasser hin. Da der Sauerstoff zur Bildung des schweren Wassers nicht von außen zugeführt wurde, muss er aus dem Oxid stammen.

Einen Hinweis darauf, dass die 1f-cus-Rutheniumatome bei tiefen Temperaturen eine Precursor-Rolle für die D_2 -Adsorption auf den O_{br} darstellen, gibt Abb. 6.2-1b). Da hier keine Bildung von schwerem Wasser erkennbar ist, scheint die dissoziative Adsorption von Deuterium aus der Gasphase über den O_{br} bei 110 K nicht möglich [65].

Eine Strukturbestimmung mit LEED ist im Falle des Deuteriums als Adsorbat direkt nicht möglich, da Deuterium ein zu schwaches Streuzentrum darstellt. Dennoch lassen sich durch die Auswirkungen des Deuteriums auf seine Bindungspartner an der Oberfläche Hinweise auf bevorzugte Adsorptionsplätze bekommen. Diese Überlegungen betreffen insbesondere Lagenabstandsänderungen, auf die man mit LEED besonders empfindlich ist.

Beide experimentellen Datensätze wurden mit demselben Strukturmodell simuliert, wobei nur die Positionen der 1f-cus-Ru, O_{br}- und O-3f-Atome senkrecht zur Oberfläche optimiert wurden. Nimmt man die oberste Lage der vollständig koordinierten Ru-Atome als Bezugsebene, so zeigt sich, dass sowohl die unterkoordinierten Rutheniumatome als auch die Brückensauerstoffe ihre relative Lage zur Bezugsebene ändern. Beide unterkoordinierten Atome an der Oberfläche bewegen sich in [110]-Richtung (Abb. 6.2- 5). Eine Lagenabstandsänderung in tieferen Lagen wurde nicht festgestellt. DFT-Rechnungen [69] zeigen, dass sich die Ru-O_{br}-Bindung bei Besetzung der Brückensauerstoffatome mit Deuterium von 1.91 Å auf 2.06 Å verlängert. Dies entspricht einer Abstandsänderung der mit Deuterium besetzten Brückensauerstoffatome zur Bezugsebene von 0.24 Å im Vergleich zur stöchiometrischen Oberfläche. Damit liegt die berechnete Abstandsänderung um einen Faktor drei über der mit LEED gemessenen ($0.08 \text{ Å} \pm 0.05 \text{ Å}$). Dies kann daran liegen, dass mit 4 L Deuterium die Brückensauerstoffatome nur teilweise besetzt werden und mit LEED über alle Positionen der Brückensauerstoffatome (mit und ohne Deuterium) gemittelt wird.

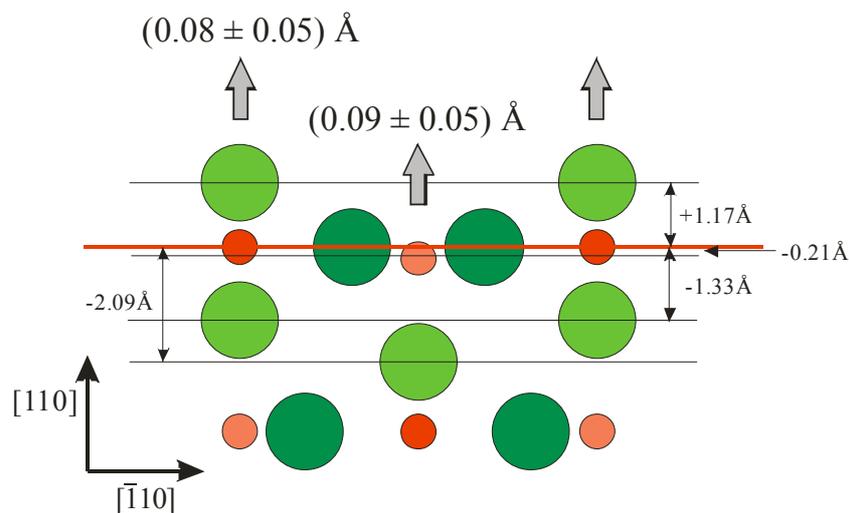


Abb. 6.2- 5: Schnitt durch die obersten Lagen der stöchiometrischen (adsorbatfreien) RuO₂(110)-Oberfläche. Alle Abstandsangaben beziehen sich auf die Lage der Rutheniumatome, die die Brückensauerstoffatome tragen. Die grauen Pfeile verdeutlichen die Richtung, in die sich die unterkoordinierten Atome an der Oberfläche bewegen, wenn bei 110 K 4 L D₂ angeboten wurde. Die Zahlenangaben über den Pfeilen geben die Differenz zur Lage dieser Atome in der reinen RuO₂-Oberfläche an.

Bei der Auswertung der XP-Spektren¹ ergab sich folgendes Bild. In Abb. Abb. 6.2- 7 ist die Dekomposition des Ru 3d_{5/2}-Spektrums der stöchiometrischen Oxidoberfläche dargestellt. Die Zuordnung wurde nach [63] getroffen. Das LEED-Bild in Abb. Abb. 6.2- 6 weist auf das Vorhandensein von Arealen mit 1x1-O-Bedeckung hin. Diese finden sich in der Dekomposition bei 281.2 eV (schwarze Kurve) wieder. Das Differenzsignal aus Abb. 6.2-3 erscheint bei einer Bindungsenergie, bei der man die 1f-cus-Ru-Atome erwartet. Dies kann als weiterer Beleg für die Adsorption des Deuteriums bei tiefer Temperatur auf den 1f-cus-Ru-Atomen gewertet werden.

¹ Für die in diesem Kapitel beschriebenen XPS-Messungen wurde (aus technischen – nicht aus wissenschaftlichen Gründen) Deuterium anstelle von Wasserstoff verwendet. Auf die Spektren hat dies keinen Einfluss. Bei der Signalzuordnung wird aus Gründen der Einheitlichkeit mit den Experimenten der folgenden Kapitel aber ein Terminus verwendet, als ob die Experimente mit Wasserstoff durchgeführt worden wären. (Beispiel: O_{br}-H anstelle von O_{br}-D)

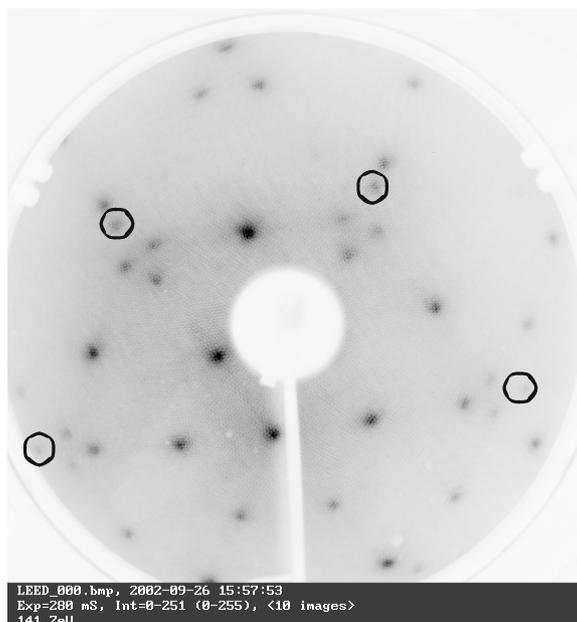


Abb. 6.2- 6: LEED-Bild bei 141.7 eV der Oxidoberfläche vor den HRCLS-Messungen. Neben den Oxidreflexen sind deutlich 1×1 -Reflexe (schwarze Kreise) erkennbar, die von chemisorbiertem Sauerstoff auf dem Ru0001-Substrat herrühren.

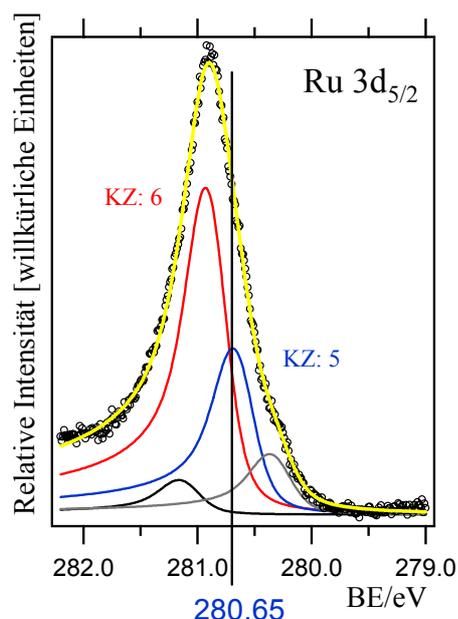


Abb. 6.2- 7: Hochauflösende Ru $3d_{5/2}$ Rumpfniveau-Spektren der stöchiometrischen Oxidoberfläche. Dargestellt sind das Spektrum (schwarze Kreise), der Fit (gelb) und die Dekomposition. Die Signale wurden nach [63] zugeordnet: rot: 6-fach mit Sauerstoff koordiniertes Ru; blau: 1 f-cus Ru; schwarz: Ru mit 1×1 O-Bedeckung; grau: Ru im metallischen Substrat.

Viel deutlicher treten die Veränderungen bei den O_{1s} -Spektren zutage (Abb. 6.2- 8). Während das Signal für die Sauerstoffbrücken (blau) deutlich kleiner wird, wächst bei 531.2 eV ein neues Signal (grün) heraus. Experimente mit kleineren Dosen haben gezeigt, dass beide Signale miteinander antikorreliert sind: Die Adsorption von Deuterium auf den Brückensauerstoffatomen führt zu einer Verkleinerung des O_{br} -Signals, während das gleichzeitig erscheinende neue Signal dem mit Deuterium besetzten Brückensauerstoff (O_{br-H}) zugeordnet werden kann. Ein kleines O_{br-H} -Signal ist auch schon im Spektrum der stöchiometrischen Fläche erkennbar und hat seine Ursache im Deuterium, das aus dem Restgas stammt¹. Das Signal vom chemisorbierten Sauerstoff wurde dabei konstant gehalten. Weiterhin zeigt sich, dass mit 4L D_2 nur ca. die Hälfte der O_{br} mit Deuterium besetzt werden. Dass das Signal vom deuteriumbesetzten Brückensauerstoff sogar größer, als das der Sauerstoffbrücken ist, kann mit dem Phänomen der Diffraktion erklärt werden.

Unterstützung erhält diese Zuordnung durch DFT-Rechnungen [64]. Danach sollte, wenn jedes zweite O_{br} mit einem H-Atom besetzt wird, eine Verschiebung von +1.46 eV gegenüber

¹ Spätere Experimente haben gezeigt, dass es bei hinreichend geringem Wasserstoffpartialdruck im Restgas durchaus möglich ist, dieses Signal bei der stöchiometrischen Fläche vollständig zu unterdrücken. Dies gelingt aber nur dann, wenn unmittelbar zuvor die Oxidoberfläche sorgfältig restauriert wurde.

dem Volumen-Sauerstoff für das wasserstofftragende O_{br} auftreten. Tatsächlich findet man im Experiment eine Verschiebung von +1.14 eV. Dies ist eine recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Das intensitätsschwache Signal, das bei 531.5 eV auftritt, konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Möglicherweise lag hier eine Kontamination vor, deren Herkunft allerdings ungeklärt ist. Bei späteren Messzeiten trat dieses Signal nicht mehr auf. Stichprobenartige Wiederholungsmessungen haben dabei keinen Hinweis auf eine Beeinflussung der hier diskutierten Signale ergeben.

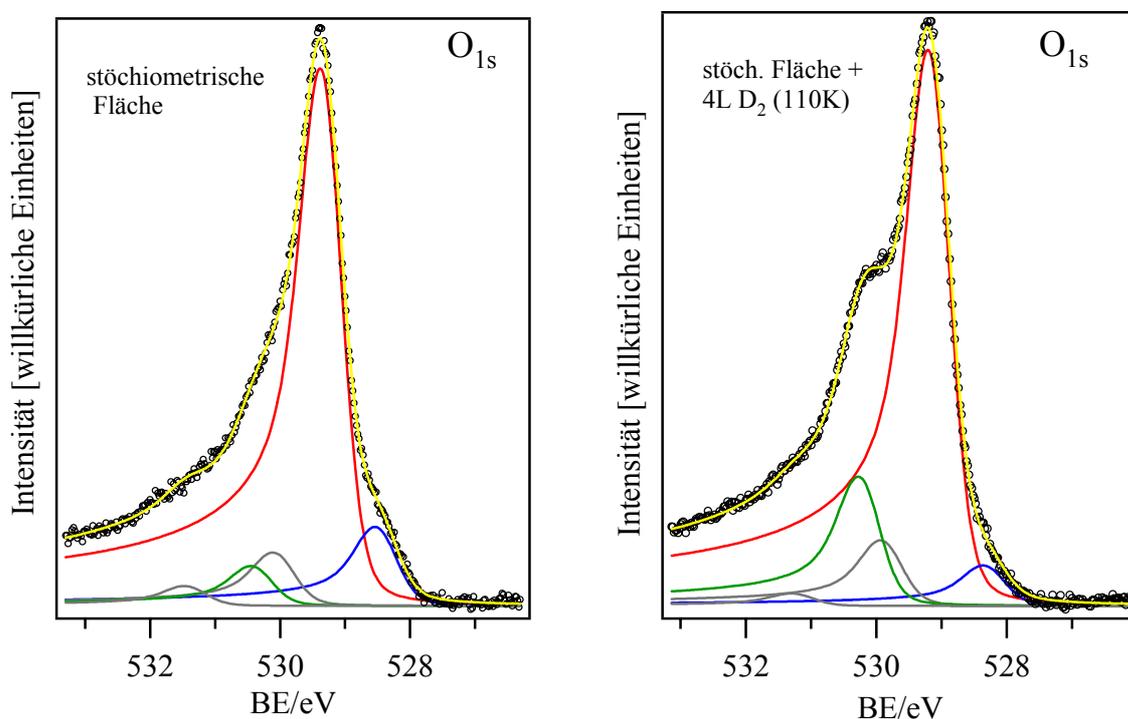


Abb. 6.2- 8: Hochauflösende O_{1s} -Rumpfniveau-Spektren der stöchiometrischen (links) und der mit 4L Deuterium bei 110 K behandelten Oxidoberfläche (rechts). Signalzuordnung: 3-fach koordinierter, oxidischer Sauerstoff (rot), Brückensauerstoff (blau), mit Deuterium besetzter Brückensauerstoff (grün), nichtoxidischer chemisorbierter Sauerstoff (grau). Bei der stöchiometrischen Fläche sind einige Sauerstoffbrücken mit Deuterium besetzt, welches aus dem Restgas kommt.

Die Veränderungen, die nun beim schrittweisen Heizen (150 K, 408 K, 543 K) auftreten, lassen folgende Schlüsse zu (Abb. 6.2- 9): Da bei 150 K lediglich die Desorption des molekular gebundenen Deuteriums abgeschlossen ist (der über den 1f-cus-Ru adsorbiert war), sollte dies keinen gravierenden Einfluss auf die O_{1s} -Spektren haben. Tatsächlich erkennt man auch nur eine sehr kleine Erhöhung des O_{br} -H-Signals und eine kleine Abnahme beim Signal vom O_{br} .

Heizt man weiter bis 408 K, so befindet man sich nun im Temperaturbereich der Wasserproduktion, die jedoch noch nicht abgeschlossen ist. Die auffälligste Veränderung ist,

dass das O_{br} -H-Signal nun um weitere 0.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Möglicherweise tritt hier ein Umordnungsprozess auf, bei dem benachbarte O_{br} -H in eine alternierende Konfiguration übergehen, in der jedes O_{br} -H von je zwei O_{br} flankiert wird. Dieser Übergang wird durch Überwindung der Diffusionsbarriere bei dieser Temperatur ermöglicht.

Bei 534 K ist schließlich die Desorption von Wasser abgeschlossen. Durch die Bildung von Wassermolekülen hat sich das O_{br} -H-Signal etwas verringert, während das der Brückensauerstoff-Atome konstant geblieben ist. Bemerkenswert ist hierbei der Befund, dass oberhalb von 530 K immer noch Deuterium auf der Oberfläche gebunden ist. Beim Heizen bis 643 K erhält man dann ein O_{1s} -Spektrum, welches dem der stöchiometrischen Oberfläche stark ähnelt. Die Brückensauerstoffatome sind dann wieder weitgehend frei von Deuterium.

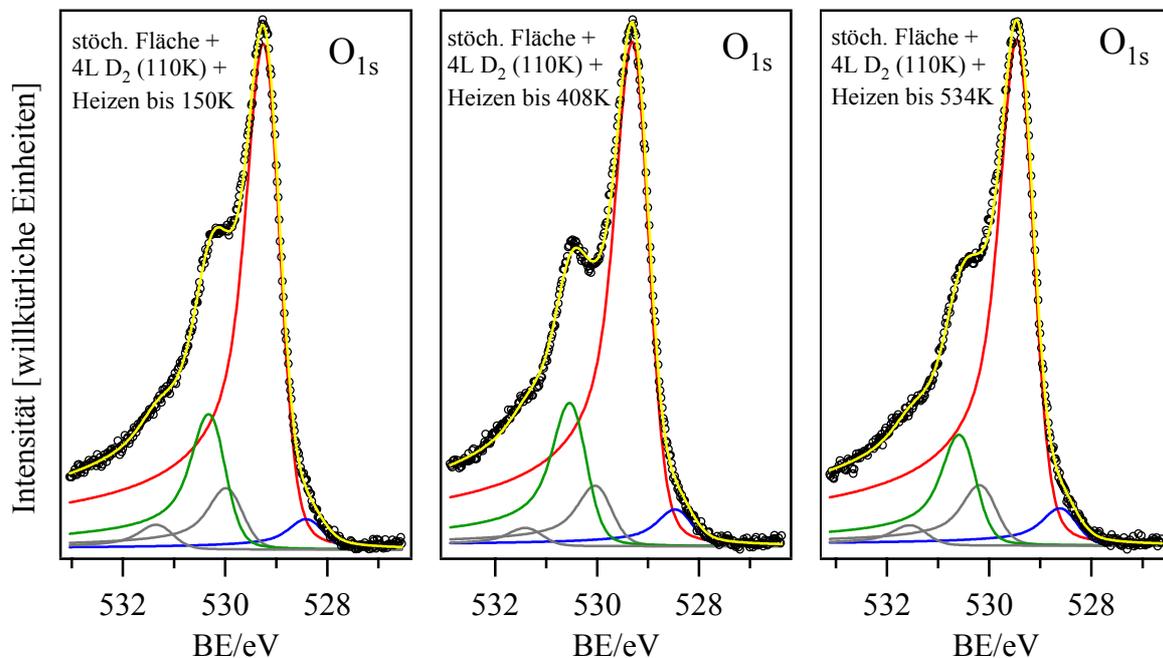


Abb. 6.2- 9: Hochauflösende O_{1s} -Rumpfniveau-Spektren der mit 4 L D_2 bei 110 K behandelten $RuO_2(110)$ -Oberfläche nach verschiedenen Heizschritten: 150 K (links), 408 K (mitte) und 534 K (rechts). Die Spektren wurden nach jedem Heizschritt bei 110 K aufgenommen.

Die durchgeführten Experimente mit XPS und LEED zeigen widerspruchsfrei, dass Deuterium bei tiefer Temperatur sowohl auf den unterkoordinierten Ruthenium-Atomen, als auch auf den ebenfalls unterkoordinierten Sauerstoff-Atomen adsorbiert. Die TDS-Experimente hingegen lassen Rückschlüsse auf die Desorption des Deuteriums zu. Demnach existieren zwischen 110 K und 600 K zwei verschiedene Wege, auf denen das Deuterium die Oxidoberfläche wieder verlassen kann. Zum einen als D_2 -Molekül – ein Prozess, der bereits

bei tiefer Temperatur stattfindet und bei 150 K abgeschlossen ist – zum anderen als D_2O -Molekül, welches zwischen 380 K und 430 K die Oberfläche verlässt.

Ähnliche TD-Experimente wurden kürzlich von Wang et al. publiziert [65]. Dort wurden verschiedene Dosen von H_2 auf die stöchiometrische $RuO_2(110)$ -Oberfläche bei 85 K angeboten und mit TDS und hochauflösender Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (HREELS) untersucht. Die H_2 -TD-Spektren weisen allerdings deutliche Unterschiede zu den hier gezeigten auf. Neben dem Signal von H_2 bei tiefen Temperaturen wurde dort ein zweites Signal von H_2 beobachtet, welches sich über einen Temperaturbereich von 150 K bis 350 K erstreckt. Dieses zweite Signal wird von Wang et al. mit einer Dihydrid-Spezies erklärt, welche sich auf den Sauerstoffbrücken bildet. Beim Heizen der Probe über 150 K soll nun die Hälfte der Wasserstoff-Atome dieser Dihydrid-Spezies zu molekularem Wasserstoff unter Zurücklassung eines einzelnen H-Atoms auf den O_{br} („Monohydrid“) rekombinieren.

Trotz zahlreicher Versuche (an unterschiedlich präparierten Oxidfilmen, mit verschiedenen Substratkristallen und sogar in verschiedenen UHV-Anlagen) ist es nicht gelungen, das H_2 -Signal zwischen 150 K und 350 K zu reproduzieren. Es sind daher durchaus Zweifel angebracht, ob man der Dihydrid-Spezies diese Bedeutung beimessen kann, bzw. ob sie überhaupt existiert. Möglicherweise wurde hier die Desorption von Wasserstoff detektiert, der nicht von der Probenoberfläche, sondern von Teilen des Manipulators stammt, die beim Heizen der Probe ebenfalls erwärmt werden. Interessanter erscheint jedoch eine andere Erklärung dieses Signals: Wie im Kapitel 6.2.3 anhand von STM-Bildern gezeigt werden wird, kann man durch ein Angebot von Wasserstoff und anschließendem Heizen größere zusammenhängende Defektbereiche erzeugen, an deren Rändern sich Ruthenium-Cluster bilden. Adsorbiert der Wasserstoff auf diesen Clustern, so wäre eine Desorption im fraglichen Temperaturbereich möglich. Thermodesorptionsexperimente von Kostov et al. [66] und Feulner et al. [67] haben gezeigt, dass auf der reinen $Ru(0001)$ -Oberfläche bei tiefer Temperatur adsorbierter Wasserstoff im Bereich von 200 - 450 K wieder desorbiert. Auch wenn die Bedingungen auf Metallclustern sich stark von ausgedehnten einkristallinen Metalloberflächen unterscheiden können, könnte hier der Schlüssel zu dem fehlenden H_2 -Signal liegen. In einem erst kürzlich in der AG-Over durchgeführten TD-Experiment zur Wasserstoffadsorption an einer defektreichen Oxidoberfläche konnte dieses Signal im Temperaturbereich von 150 – 350 K tatsächlich reproduziert werden [68]. Sollte sich dieser Befund erhärten, so bedeutet dies für die Experimente von Wang et al., dass die Oxidoberfläche vor einer Wasserstoffbehandlung nicht im stöchiometrischen Zustand vorlag. Tatsächlich wird dies auch von den Autoren indirekt bestätigt. Die von Ihnen beschriebene

Vorgehensweise bei der Restauration beschränkte sich lediglich auf ein Heizen der Probe bis 700 K (ohne zusätzliches Sauerstoffangebot), wodurch die Oberfläche sukzessiv immer stärker reduziert wurde.

Es bleibt die Frage nach der Adsorptionsgeometrie. Der molekular adsorbierte Wasserstoff über den 1f-cus-Ru nimmt nach Rechnungen von K. Reuter [65] eine liegende Position ein (Molekülachse parallel zur Oxidoberfläche). Das Wasserstoffmolekül ist dabei um nahezu 45° gegenüber den O_{br} -Reihen gedreht (Drehachse senkrecht zur Oberfläche). Interessanter als der molekular adsorbierte Wasserstoff ist die Geometrie des atomar gebundenen Wasserstoffs auf den O_{br} . Nach DFT-Rechnungen von K. Reuter [69] und Ari P. Seitsonen [64] liegt die energetisch günstigste Konfiguration vor, wenn die auf den O_{br} adsorbierten Wasserstoffatome nicht senkrecht, sondern in Richtung auf die 1f-cus-Ru-Atome geneigt sind. Bei einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0.5$ (jedes zweite O_{br} trägt ein H-Atom) erreicht man so einen Energiegewinn von 1.166 eV pro H-Atom gegenüber dem Wasserstoffmolekül in der Gasphase. Bei einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 1$ sind dies immer noch 0.986 eV gegenüber dem H_2 -Molekül und 1.764 eV gegenüber dem Wassermolekül in der Gasphase. Die Wasserstoffatome weisen nun Alternation in der Neigungsorientierung auf. Im Falle der von Wang et al. postulierten Dihydrid-Spezies ($\Theta = 2$) liegt der Energiegewinn gegenüber dem Wasserstoffmolekül ($1/2 H_2$) bei lediglich 0.29 eV bzw. 0.17 eV gegenüber dem Wassermolekül in der Gasphase. Die Dihydrid-Spezies erhält damit auch von Seiten der Theorie wenig Unterstützung.

6.2.3 Wasserstoff auf der Oxidoberfläche bei Raumtemperatur

Die bisherigen Wasserstoffexperimente haben gezeigt, dass Wasserstoff nur bis 150 K molekular von der Oxidoberfläche desorbiert. Zwischen 150 K und 350 K wurden weder von Wasserstoff noch von Wasser Signale im Thermodesorptionsspektrum gefunden. Aufgrund der in diesem Temperaturbereich offenbar konstanten Stöchiometrieverhältnisse auf der Oberfläche wurde zur Wasserstoffdosierung bei Raumtemperatur übergegangen. Dies ermöglichte ein deutlich schnelleres Experimentieren, da nun auf das zeitaufwändige Kühlen bis 110 K verzichtet werden konnte.

Ergebnisse: Bietet man Deuterium bei 300 K auf die stöchiometrische Oxidoberfläche an, so findet man im TD-Spektrum (Abb. 6.2- 10) ein Signal (α) von schwerem Wasser bei einer

Probentemperatur von 410 K. Heizt man über 550 K hinaus, so erkennt man, dass insbesondere bei großen Dosen von Deuterium (>20 L) ein weiteres, breites Signal (β) erscheint. Während beim α -Signal keine ausgeprägte Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von der angebotenen Deuteriumdosis (Bedeckung) besteht, ist diese beim β -Signal deutlich erkennbar. Dieses zweite Signal blieb lange unerkannt, da die TD-Spektren nur bis 550 K aufgenommen wurden. Dabei wurde die deutlich höher liegende Abstiegsflanke des α -Peaks zu höheren Temperaturen mit einem allgemeinen Anstieg des Untergrunds begründet, der in möglichen Reaktionen am Filament des Massenspektrometers seine Ursache hätte haben können.

An der Höhe des Untergrundrauschens erkennt man, dass beide Signale relativ intensitätsschwach sind.

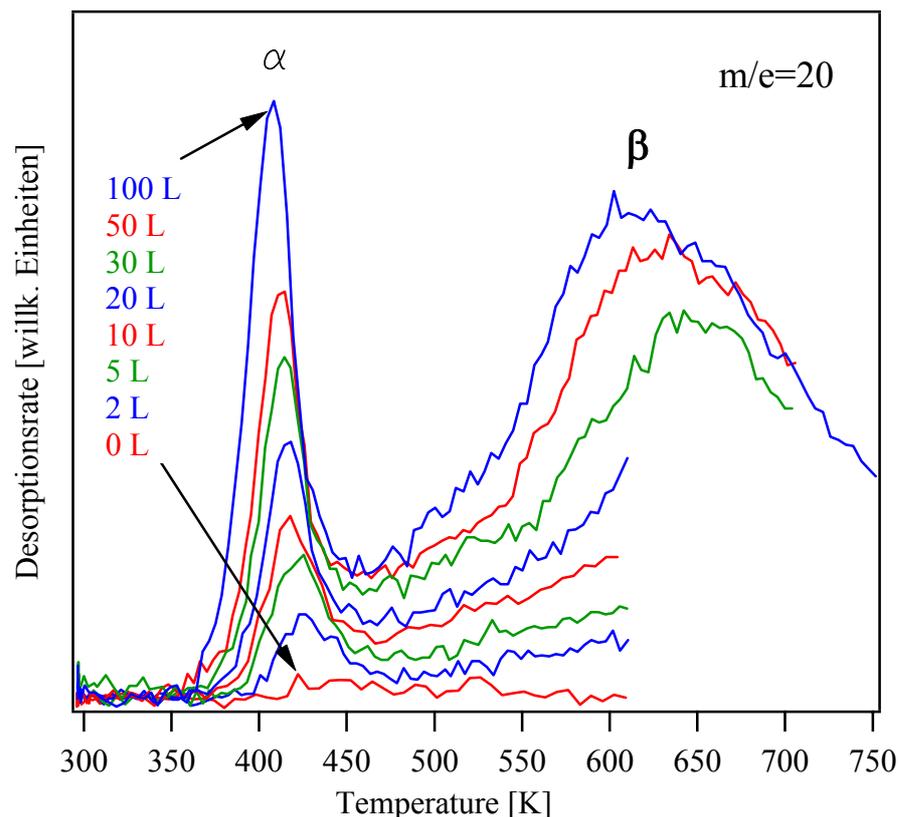


Abb. 6.2- 10: Thermodesorptionsspektren von deuteriertem Wasser ($m/e=20$). Heizrate: 10K/s
 Es wurden zuvor die angegebenen Dosen von Deuterium bei Raumtemperatur auf die stöchiometrische Oxidoberfläche angeboten. Nach jedem Spektrum wurde die Oxidoberfläche wieder mit Sauerstoff restauriert.

Die O_{1s} -XP-Spektren wurden ebenfalls dosisabhängig (H_2) bei Raumtemperatur aufgenommen (Abb. 6.2- 11). Ausgehend von der stöchiometrischen Fläche erkennt man

bereits bei einer H₂-Dosis von einem Langmuir, dass sich an der Flanke des Hauptsignals zu höheren Bindungsenergien eine Schulter bildet, die kontinuierlich bis zu einer H₂-Dosis von 20 L anwächst. Entsprechend verschwindet das Signal für die Sauerstoffbrücken an der Flanke zu niedrigen Bindungsenergien. Mit zunehmender H₂-Dosis wächst zwischen dem Signal vom Volumensauerstoff und der neu entstandenen Schulter ein weiteres Signal heraus. Des Weiteren entsteht bei hohen H₂-Dosen (100 L bis 500 L) ein breites Signal, welches eine Verschiebung von +2.85 eV gegenüber dem Volumensauerstoff aufweist.

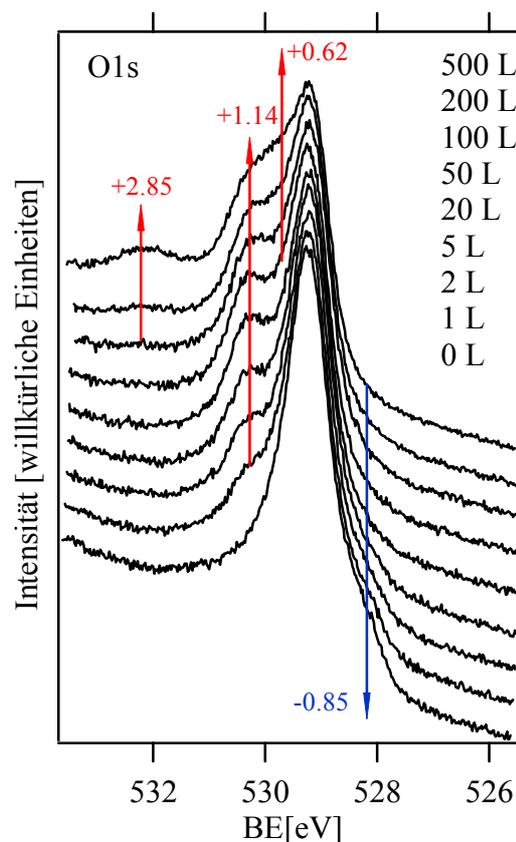


Abb. 6.2- 11: O_{1s}-XPS-Spektren der Oxidoberfläche unter Einwirkung versch. Dosen von H₂ bei Raumtemperatur. Die Pfeile geben die Positionen der sich verändernden Signale an. Die Zahlenwerte der Verschiebungen in eV gegenüber dem Signal des Volumensauerstoffs sind angegeben. Orientierung und Farbe der Pfeile zeigen darüber hinaus, ob ein Signal mit zunehmender Wasserstoffdosierung größer (↑) oder kleiner (↓) wird.

Die STM- Aufnahmen (Abb. 6.2- 12) zeigen, dass mit zunehmender Wasserstoffdosierung Veränderungen in den Reihen der Brückensauerstoffatome auftreten. Die Reihen erscheinen nun nicht mehr als völlig regelmäßige Anordnung von Atomen, sondern weisen Modulationen auf. Das Bild der stöchiometrischen Fläche (rechts) zeigt überdies bereits an einigen Stellen diese Modulationen, die ihre Ursache im Wasserstoff des Restgases haben. Vereinzelt sind auch zwischen den Reihen einige Sauerstoffpärchen zu erkennen.

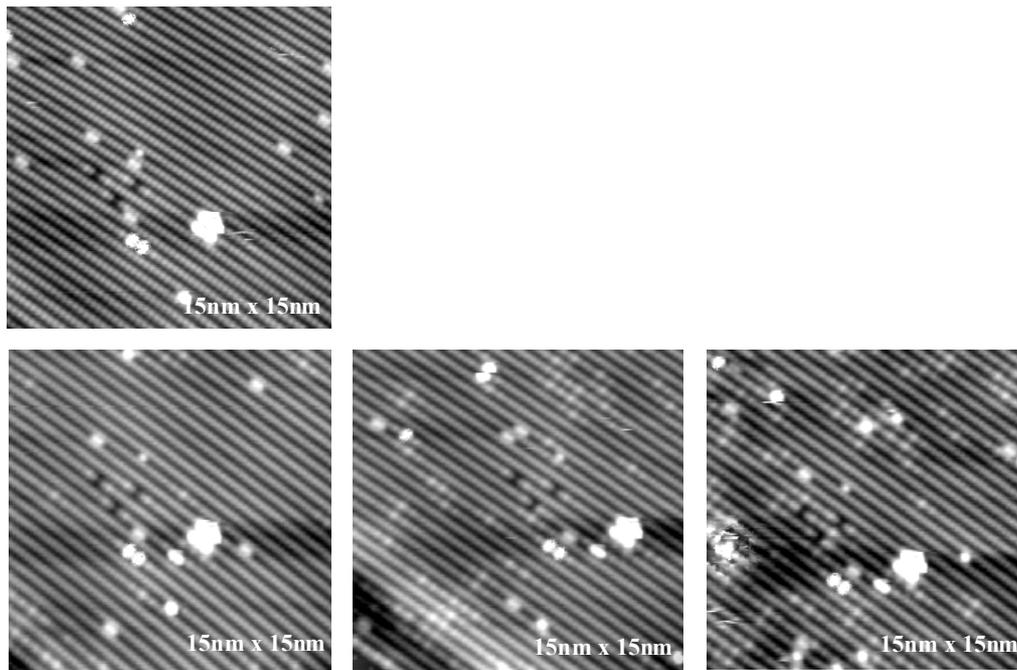


Abb. 6.2- 12: STM-Aufnahmen des gleichen Areal (Bildausschnitt 15 x15nm) auf der RuO₂(110)-Oberfläche: stöchiometrische Oberfläche (links oben), nach der Dosierung von 0.1 L (links unten), 3 L H₂ (mitte) und 18 L H₂ bei Raumtemperatur (rechts). Die mit zunehmender Wasserstoffdosierung auftretenden Modulationen in den Reihen der Brückensauerstoffe sind deutlich zu erkennen. Angelegte Tunnelspannung: -0.66V.

Heizt man die mit 18 L H₂ behandelte Fläche kurzzeitig bis 400 K, so sind keine signifikanten Unterschiede erkennbar (Abb. 6.2- 13). Auch nach dem Heizen bis 573 K sind die Modulationen in den Reihen der O_{br} noch vorhanden. Allein die Zahl der größeren weißen Flecken scheint etwas gestiegen zu sein. Beim Heizen bis 673 K jedoch, sind die Modulationen nur noch vereinzelt erkennbar. Die Oberfläche ähnelt nun wieder der Situation vor dem Wasserstoffangebot (stöchiometrische Fläche).

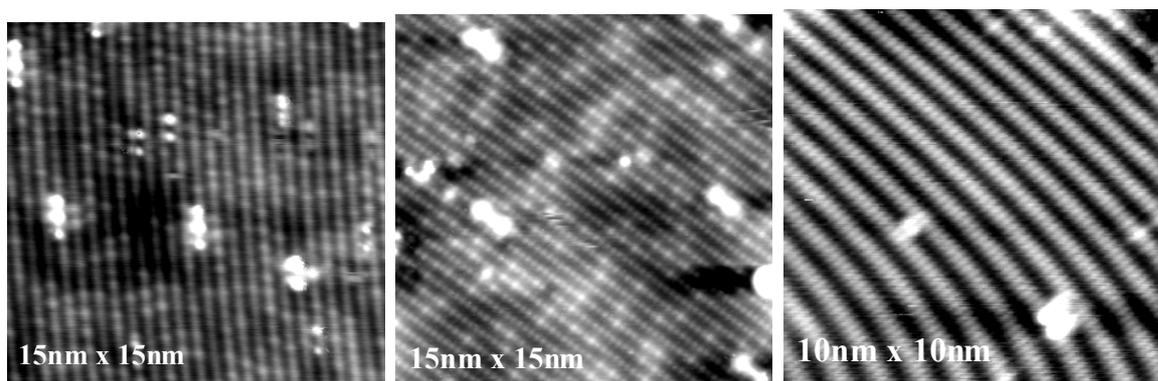


Abb. 6.2- 13: STM-Aufnahmen der RuO₂(110)-Oberfläche, nachdem bei Raumtemperatur 18 L H₂ angeboten wurde und kurzzeitig auf 400 K (links), 573 K (mitte) und 673 K (rechts) erhitzt wurde. Tunnelspannung: -0.66V.

Das Bild ändert sich, wenn man zu größeren Wasserstoffdosen übergeht. Bei Dosen von 100 L H₂ werden (immer noch bei Raumtemperatur) Defekte in den Reihen der Brückensauerstoffe sichtbar (Abb. 6.2- 14). Daneben treten bevorzugt zwischen den Reihen

neue Merkmale in Form weißer Flecken auf. Dabei kann man feststellen, dass die Anzahl der Defekte in den Reihen ungefähr der Zahl der Merkmale zwischen den Reihen entspricht. Heißt man die so präparierte Oberfläche auf 423 K (Abb. 6.2- 15), so nimmt die Zahl der weißen Flecken zwischen den Reihen der Brückensauerstoffe deutlich ab, während die Defekte erhalten bleiben.

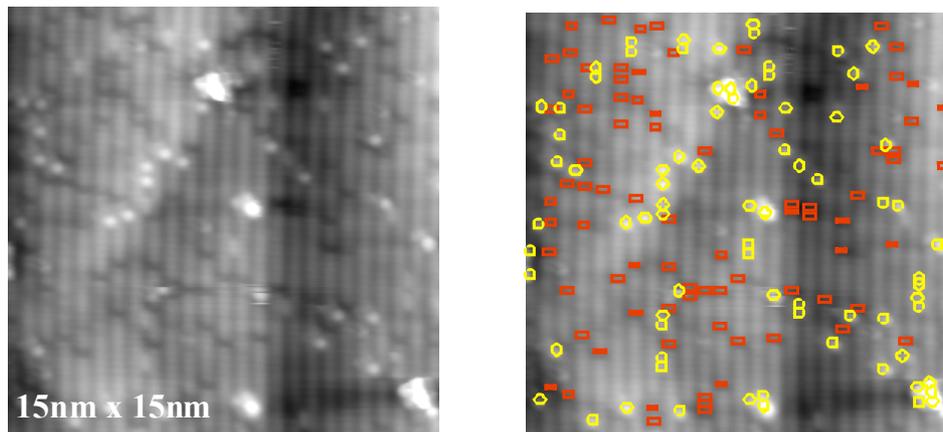


Abb. 6.2- 14: STM-Aufnahmen der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, nachdem bei Raumtemperatur 100 L H_2 angeboten wurde (links). Im rechten Bild (gleicher Bildausschnitt wie links) sind die Defekte in den O_{br} -Reihen (\square) und die Objekte zwischen den Reihen (\circ) markiert. Das Verhältnis von Defekten zu Objekten zwischen den Reihen beträgt ca. 86/78. Da es an mehreren Stellen zu Anhäufungen zwischen den Reihen kommt, konnte dort die Anzahl nicht genau bestimmt werden. Der angegebene Wert stellt eine untere Grenze dar. Tunnelspannung: -0.66V .

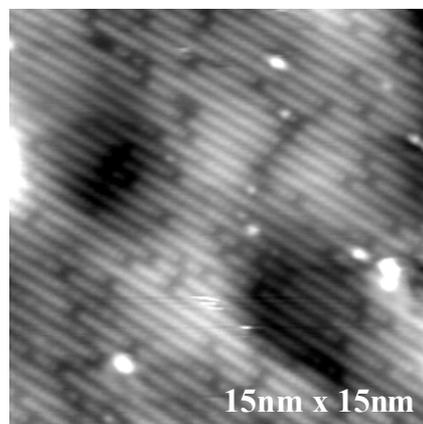


Abb. 6.2- 15: STM-Aufnahmen der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, nachdem bei Raumtemperatur 100 L H_2 angeboten wurde und kurzzeitig auf 423 K erhitzt wurde. Die Merkmale zwischen den Reihen sind fast vollständig verschwunden. Tunnelspannung: -0.66V .

Nach dem Heizen bis 607 K erscheint die Oberfläche dann wieder über weite Bereiche defektfrei (Abb. 6.2- 16). Vereinzelt erkennt man nun aber wieder Modulationen in den O_{br} -Reihen, die jedoch ihr regelmäßiges Erscheinungsbild eingebüßt haben. An anderen Stellen auf der Oberfläche treten hingegen großflächige Defekte auf. Hier ist die Reihenstruktur über Bereiche von z.T. mehr als 10 nm^2 unterbrochen. An den Rändern dieser Defekte gibt es

clusterartige Gebilde. Doch auch innerhalb von Bereichen mit intakter Reihenstruktur treten kleinere Cluster auf.

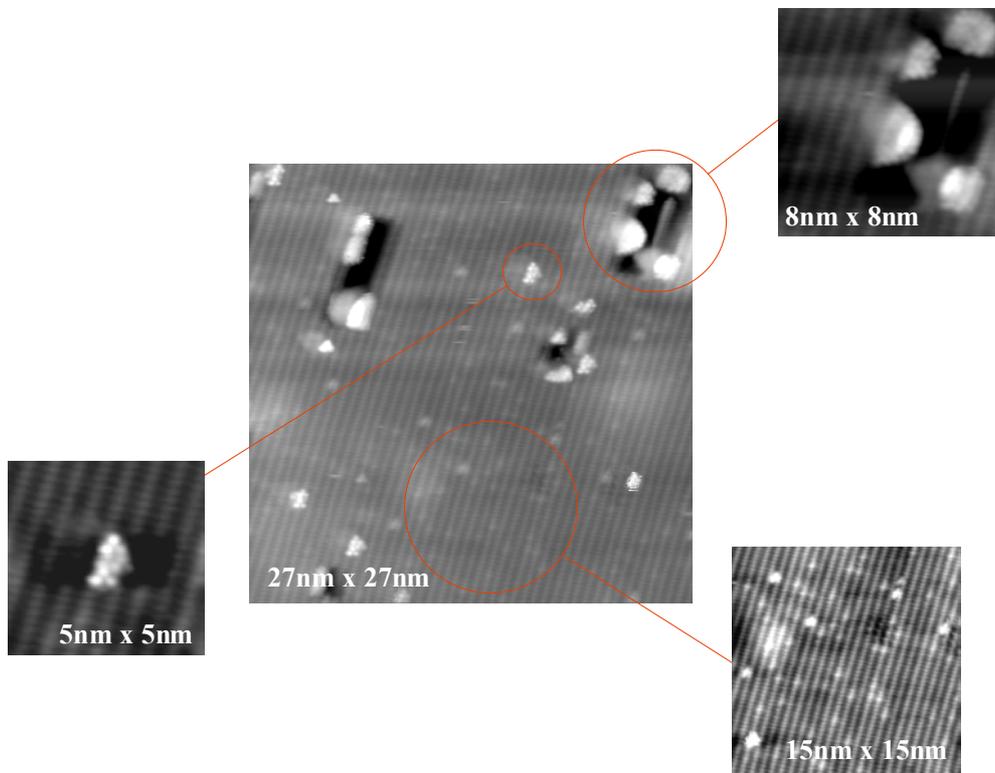


Abb. 6.2- 16: STM-Aufnahmen der RuO₂(110)-Oberfläche, nachdem bei Raumtemperatur 100 L H₂ angeboten und kurzzeitig auf 607 K geheizt wurde. Einzelne Ausschnitte des mittleren Bildes sind am Rand noch einmal vergrößert dargestellt. Neben ausgedehnten, defektfreien Bereichen kann man zwei verschiedene Cluster unterscheiden: 1. Cluster in Bereichen mit intakter O_{br}-Reihenstruktur und 2. Cluster am Rand größerer Defektbereiche. Tunnelspannung: -0.66V.

Diskussion:

Die vorausgehend dargestellten XPS- und STM-Experimente zeigen, dass Wasserstoff bzw. Deuterium bei einer Proben temperatur von 300 K auf den Brückensauerstoffen adsorbiert. In den XPS-Spektren wird dies durch das stetige Anwachsen des O_{br}-H-Signals deutlich, während das Signal der Sauerstoffbrücken abnimmt (Abb. 6.2- 17). Bis zu einer Dosis von ca. 20 L bleiben die Veränderungen in den Spektren auf diese beiden Signale beschränkt. Daher soll im Folgenden zwischen niedrigen (H₂-Dosis ≤ 20 L) und hohen H₂-Dosen (> 20 L) unterschieden werden. Dieses Vorgehen wird auch durch die STM-Experimente gerechtfertigt. Bei H₂-Dosen bis 18 L nehmen lediglich die Modulationen in den Reihen der Sauerstoffbrücken zu (Abb. 6.2- 12). Das Auftreten von Punktdefekten in und von Objekten zwischen den Reihen geschieht dagegen erst bei höheren H₂-Dosen.

Niedrige Wasserstoffdosen: Eine auf den Brückensauerstoffen gebundene H_2O -Spezies, die nach DFT-Rechnungen [64] um ca. 3 eV gegenüber dem Volumensauerstoffsignal zu höheren Bindungsenergien verschoben sein sollte, konnte nicht beobachtet werden. Daher trägt jedes Brückensauerstoffatom maximal ein Wasserstoffatom.

Wie im Falle des Deuteriumangebots auf der gekühlten Probenoberfläche bedarf es einer hohen Probenoberflächentemperatur, um den Wasserstoff wieder von der Oberfläche zu entfernen. Wie *Abb. 6.2- 12* zeigt, sind selbst nach einem Temperatursprung auf 673 K immer noch Reste von Wasserstoff vorhanden. Dabei vermag der Wasserstoff (wie TD-Experimente gezeigt haben) nicht molekular die Oberfläche zu verlassen. Vielmehr existiert nur der Weg über die Wasserbildung, wie dies in *Abb. 6.2- 10* am β -Signal zu erkennen ist. Dieses β -Signal erscheint bei Temperaturen, bei denen die Diffusionsbarriere des Wasserstoffs entlang der Reihen der Brückensauerstoffatome überwunden wird. Das oberhalb von 550 K gebildete Wasser stammt somit von den $\text{O}_{\text{br}}\text{-H}$ -Gruppen, wobei die dadurch entstehenden Defekte in den Reihen der Sauerstoffbrücken schließlich größere zusammenhängende Defektbereiche bilden. Das stark bedeckungsabhängige β -Signal weist auf eine Kinetik 2. Ordnung hin, die für eine assoziative Desorption typisch ist.

Das α -Signal ist dagegen kaum bedeckungsabhängig und lässt auf eine Kinetik 1. Ordnung schließen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist hier das Ablösen des vorgebildeten Wassermoleküls von den 1f-cus-Ru-Atomen.

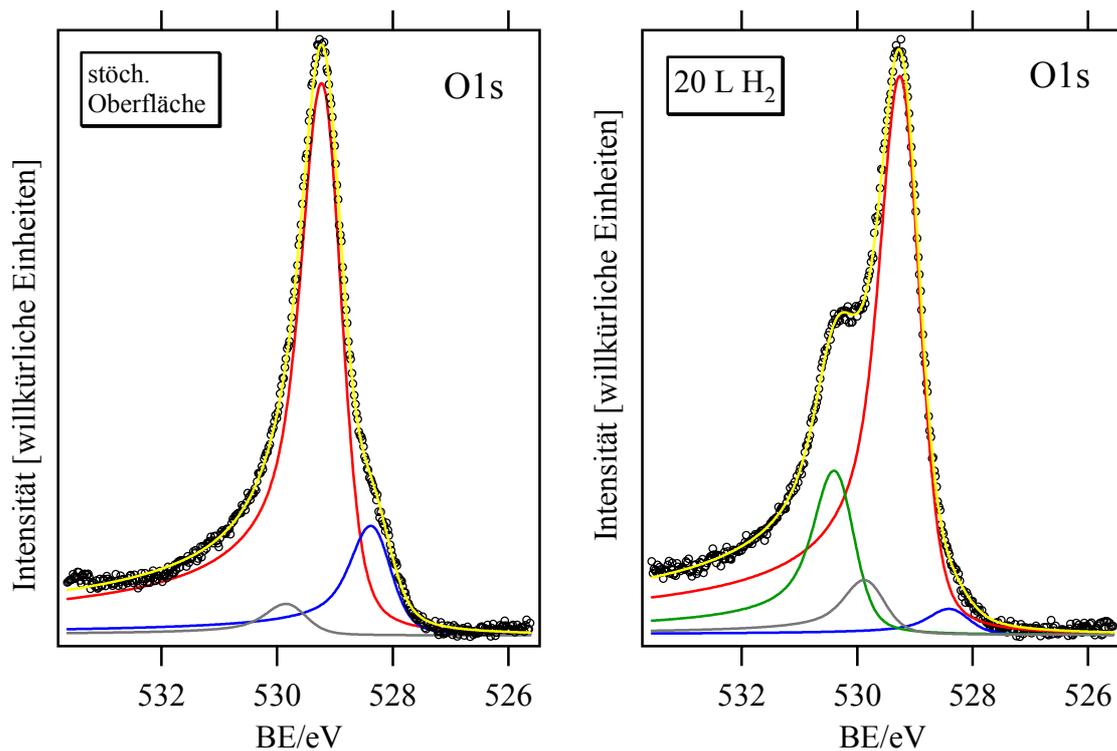


Abb. 6.2- 17: Hochauflösende O_{1s} -Rumpfniveau-Spektren und ihre Dekompositionen der stöchiometrischen (links) und der bei Raumtemperatur mit 20 L Wasserstoff behandelten Oxid-Oberfläche (rechts). Das Entstehen des O_{br} -H-Signals geht mit einer deutlichen Verminderung des O_{br} -Signals einher. Bereits bei 20 L H_2 wächst ein weiteres Signal (grau) heraus. Es hat die gleiche Verschiebung wie das Signal der 1x10-Bedeckungsphase (links). Diese Bedeckungsphase bleibt jedoch von der Wasserstoffbehandlung unberührt. Das Integral des neuen Signals ist also jeweils um den Betrag des Signals der 1x10-Phase zu korrigieren. Die Spektren wurden bei 110 K aufgenommen.

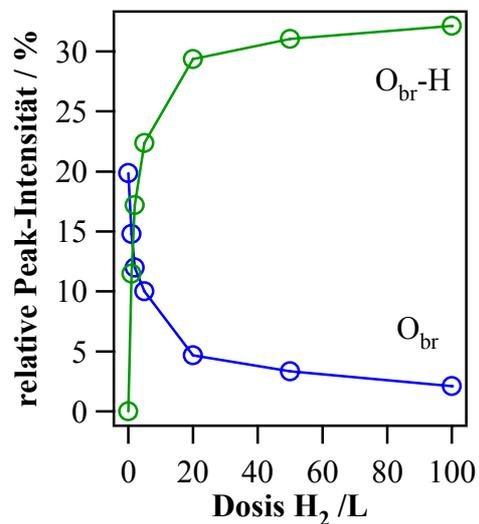


Abb. 6.2- 18: Relative Peak-Integrale der Signale der freien und der mit Wasserstoff besetzten Brückensauerstoffatome in Abhängigkeit von der angebotenen Wasserstoffdosis bei Raumtemperatur. Die Prozent-Angaben beziehen sich jeweils auf das Signal des Volumensauerstoffs.

Die Frage nach einer zusätzlichen Stabilisierung der Brückensauerstoffatome durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Brückensauerstoffatomen kann man verneinen.

Mit einem $O_{br}-O_{br}$ -Abstand von 3.11 \AA ist dieser größer als der interatomare Sauerstoffabstand im Wasserdimer, und eine Kontraktion des $O_{br}-O_{br}$ -Abstands entlang der Sauerstoffbrücken ist wegen der starren Geometrie nicht möglich. Diese starre Geometrie erlaubt auch keine lineare H-Brücke, und selbst wenn sie gebildet würde, läge diese außerhalb der lone pair-Ebene des Akzeptor-Sauerstoffatoms. Daraus kann man schließen, dass es bei einem H_2 -Angebot auf die stöchiometrische Oxid-Oberfläche zu keiner Ausbildung von H-Brücken zwischen den Brückensauerstoffatomen kommt.

Hohe Wasserstoffdosen: Die STM-Aufnahmen (*Abb. 6.2- 14*) nach einem H_2 -Angebot von 100 L bei Raumtemperatur zeigen, dass nun eine durchgreifendere Reduktion der Brückenwasserstoffe stattgefunden hat. Die Auszählung der Defekte in den O_{br} -Reihen ergab, dass etwa 5 % der Brückensauerstoffe fehlen. Die Zahl der einzelnen Merkmale zwischen den Reihen zu bestimmen, war schwieriger, da es zum Teil zu Anhäufungen kommt, die im Bild nicht weiter aufgelöst sind und daher an diesen Stellen nur aufgrund ihrer Ausdehnung geschätzt wurden. Die Anzahl entspricht zwischen 4 % und 5 % bezüglich der Anzahl der Brückensauerstoffe. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass unter der Einwirkung einer erhöhten Dosis von H_2 bei RT einzelne Brückensauerstoffatome auf die 1f-cus-Ruthenium-Atome zwischen den Reihen wechseln. Wie bereits erwähnt, ist nach DFT-Rechnungen eine Dihydrid-Spezies, in der zwei Wasserstoffatome an ein Brückensauerstoffatom gebunden sind, energetisch ungünstig. Versucht man diese jedoch durch eine hohe Wasserstoffdosis zu erzwingen, so findet offenbar ein Platzwechsel statt: Eine Hydroxylgruppe ($O_{br}H$) wechselt unter Aufnahme eines zweiten Wasserstoffatoms von einem Brücken- auf einen 1f-cus-Ru-Platz, wo es sich über eine Wasserstoffbrückenbindung zum nächstliegenden Brückensauerstoffatom stabilisieren kann. Anstelle eines O_{br} mit zwei Wasserstoffatomen („Dihydrid“) wäre nun ein O_{ot} mit zwei Wasserstoffatomen entstanden, das einem über den unterkoordinierten Rutheniumatomen adsorbierten (nicht dissoziierten) Wassermolekül entspricht.

O-Spezies	Chem. Verschiebung [eV] Experiment	Chem. Verschiebung [eV] DFT [64]	Bindungsenergien DFT [64]	Bindungsenergien DFT (Literatur)
O _{Vol}	0.00 (Referenz)	0.00 (Referenz)	--	--
O _{br}	-0.85	-0.87	--	--
O _{br} -H	+1.14	+1.46	+1.17eV/ 1/2H ₂	+0.94eV/ 1/2H ₂ [69]
O _{ot} -H····O _{br}	--	-0.80	+1.43 eV/ 1/2H ₂	--
O _{ot} H ₂	+2.85	+2.96	+1.02eV/H ₂ O	+0.91 eV/H ₂ O [70]
O _{br} -H····O _{ot}	+0.62	+0.72	--	--
O _{br} -2H „Dihydrid“ [65]	--	+4.86	+0.2eV/ H ₂ O +0.34eV/ 1/2H ₂	+0.28 eV/ 1/2H ₂ [69]

Tabelle 6.2- 1: Gegenüberstellung der aus dem HRCLS-Experiment ermittelten und den aus DFT-Rechnungen stammenden chemischen Verschiebungen der einzelnen Sauerstoffspezies auf der RuO₂(110)-Oberfläche. Die beiden rechten Spalten enthalten die Bindungsenergien bezüglich des H₂- bzw. H₂O-Moleküls in der Gasphase, wie sie aus DFT-Rechnungen erhalten wurden.

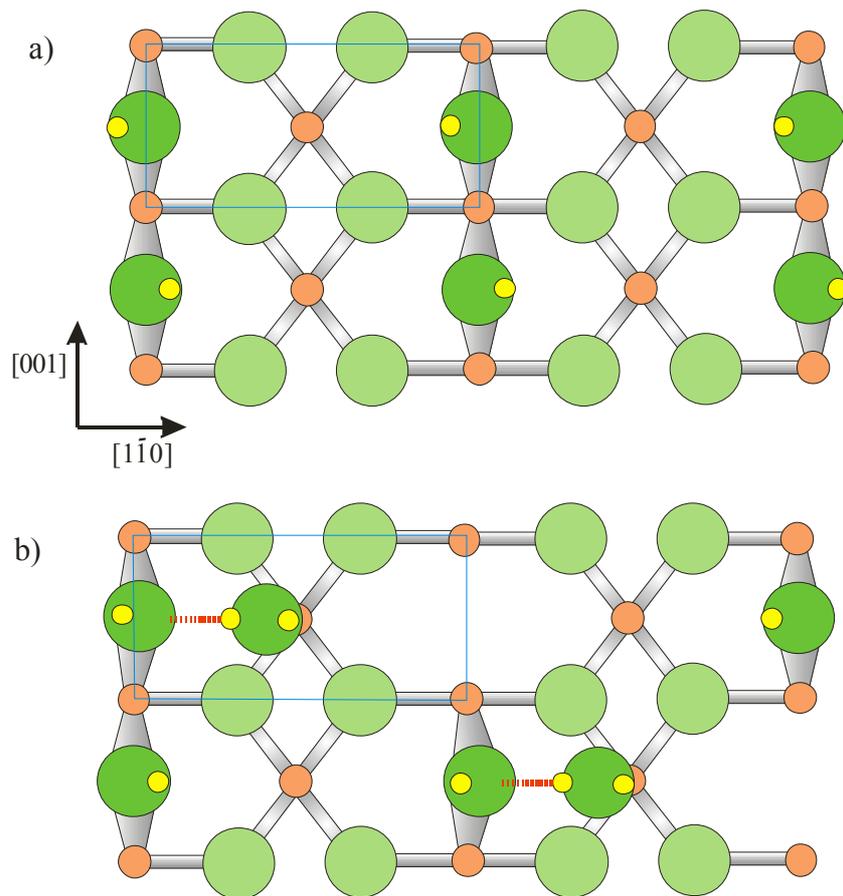


Abb. 6.2- 19: Kugel-Stab-Modell (Aufsicht) der stöchiometrischen Oberfläche nach der Einwirkung einer niedrigen Dosis (bis zu 20 L) (a) und einer hohen Dosis (b) H₂ bei 300 K. Während bei niedrigen Dosen nur die Sauerstoffbrücken einfach mit Wasserstoffatomen besetzt werden, führen höhere Dosen von Wasserstoff zu einer Bildung von Wassermolekülen, die auf den 1f-cus-Ruthenium-Atomen adsorbiert sind und sich über Wasserstoffbrücken auf der Oberfläche stabilisieren. In den Reihen der Brückensauerstoffe entstehen dadurch Vakanz.

Betrachtet man in dieser Hinsicht die O_{1s} -XP-Spektren (*Abb. 6.2- 21*) für höhere Wasserstoffdosen, so erkennt man neben den bekannten Signalen ein zusätzliches bei 532.1 eV. Da dieses Signal beim Heizen bis 420 K verschwindet, wurde es einer $O_{ot}H_2$ -Spezies (entspricht einem adsorbierten Wassermolekül) zugeordnet, die sowohl durch den oben beschriebenen Platzwechsel zur Erhöhung der Aufnahmekapazität für Wasserstoff ($O_{br}-H + H \rightarrow O_{ot}H_2$) als auch durch direkte Adsorption von Wasser aus dem Restgas (Austauschreaktion mit den Kammerwänden) gebildet werden kann. Darüber hinaus beobachtet man bei 529.8 eV ein Signal, das genau dort lokalisiert ist, wo auch die nicht-oxidische $1 \times 1O$ -Phase auftritt. Ein leichtes Anwachsen dieses Signals ist schon bei 20 L H_2 zu beobachten (*Abb. 6.2- 17*). Bei 100 L erreicht es dann nahezu die halbe Intensität des $O_{br}-H$ -Signals, um schließlich bei 500 L H_2 mit diesem gleichzuziehen. Dass es sich hier tatsächlich um ein Anwachsen der $1 \times 1O$ -Phase handelt, ist unwahrscheinlich, da es nach einem Temperatursprung bis 420 K wieder in der gleichen Intensität wie bei der stöchiometrischen Fläche erscheint. Ein laterales Wachstum der $1 \times 1O$ -Phase auf Kosten der Oxidinseln findet offenbar unter den vorliegenden Bedingungen nicht statt. Dies bedeutet jedoch, dass das Signal bei 529.8 eV durch zwei Spezies gebildet wird: Der (unter diesen Bedingungen) unreaktiven $1 \times 1O$ -Phase und einer Spezies, die offenbar mit dem über den $1f$ -cus-Ru-adsorbierten Wasser korreliert ist, da beide Signale (532.1 eV und 529.8 eV) mit dem Erreichen der Desorptionstemperatur des Wassers bei 410 K verschwinden¹. Diese beiden Signale entwickeln sich zwischen 20 L und 100 L unabhängig vom $O_{br}-H$ -Signal. Aus diesem Grund kann man annehmen, dass auch das Signal bei 529.8 eV von einer auf den $1f$ -cus-Ru-Atomen gebundenen Spezies stammt.

Weitergehende Aussagen sind an dieser Stelle kaum möglich, da die Verhältnisse insbesondere oberhalb eines H_2 -Angebots von 100 L durch einen nicht quantifizierbaren Anteil von Wasser von den Austauschreaktionen mit allen Oberflächen innerhalb der UHV-Kammer nicht kontrolliert werden konnten. Die Zahl der Wassermoleküle, die ihren Ursprung in den Sauerstoffbrücken hatten, wird durch eine erhebliche Anzahl von direkt aus der Gasphase adsorbierten Wassermolekülen überlagert. Die interatomaren Bindungsabstände auf der Oberfläche erlauben dabei die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die sowohl zwischen den einzelnen $O_{ot}H_2$ -Spezies als auch zu den Brückensauerstoffatomen möglich sind. Dieser Punkt wird eingehender in Kapitel 6.2.4 mit der Koadsorption von Sauerstoff und Wasserstoff behandelt. Dort konnte die wasserstoffinduzierte Erhöhung des Wasseranteils am Restgas durch ein kleineres Wasserstoffangebot vermindert werden.

¹ Im folgenden wird sich die Betrachtung des Signals bei 529.8 eV allein auf den Anteil beziehen, der der Oberflächenspezies der Oxidphase zugeordnet werden kann, da unter den gegebenen Bedingungen die LEED und XPS-Experimente keinen Hinweis auf eine signifikante Änderung der $1 \times 1O$ -Phase ergaben.

6.2.4 Koadsorption von Wasserstoff und Sauerstoff:

Die Wasserstofftransferreaktion

In diesem Kapitel wird die Wasserbildung auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oxidoberfläche behandelt. Auf diese Weise können erhebliche Mengen Wasser gebildet werden. Das Wasser bildet dabei ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen sowohl untereinander, als auch zu den Brückensauerstoffatomen des Oxids aus, wodurch seine relativ hohe Desorptionstemperatur von 410 K resultiert. Es gelang, die Wasserstoffbrückenbindungen mit HRCLS-Messungen zu identifizieren. Auch bei umgekehrtem Gasangebot wurde eine, wenn auch geringere, Wasserbildung gefunden. Dabei zeigte sich, dass der zunächst auf den Brückensauerstoffatomen adsorbierte Wasserstoff über eine Wasserstofftransferreaktion auf die on-top-Sauerstoffatome gelangt.

Motivation: Bereits im vorigen Kapitel wurde festgestellt, dass es bei sehr hohen Wasserstoffdosen auf der stöchiometrischen Oxidoberfläche bereits bei Raumtemperatur zur Wasserbildung kommt. Die Desorption der Wassermoleküle erfolgt dabei von den einfach unterkoordinierten Ruthenium-Atomen. Von diesen Positionen könnte somit bis zu 1 ML Wasser desorbieren. Durch immer größere Wasserstoffdosen auf die stöchiometrische Oxidoberfläche lässt sich dieser Wert jedoch nicht erreichen, da die Wasserbildung auf Kosten der Brückensauerstoffatome erfolgt (Zudem führen sehr hohe Wasserstoffdosen durch Austauschreaktionen mit den Kammerwänden zu einem zusätzlichen Eintrag von Wassermolekülen). Das dadurch entstehende Sauerstoffdefizit ließe sich jedoch ausgleichen, indem man zusätzlichen Sauerstoff (on-top-Sauerstoff) anbietet und käme so zu einer Wasserproduktion ohne Reduktion der Oxidoberfläche.

Zur Untersuchung der Wasserbildung wurde bei den Koadsorptionsexperimenten von Wasserstoff und Sauerstoff auch die Reihenfolge des Gasangebots vertauscht, um herauszufinden, ob Wasserstoffmoleküle auch auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche adsorbieren können.

Die hierzu durchgeführten TDS- [71], HRCLS- und STM-Messungen wurden durch DFT-Rechnungen [71] von Ari P. Seitsonen flankiert.

Ergebnisse: In einem ersten TD-Experiment wurde der Vergleich zwischen der bei Raumtemperatur mit H_2 behandelten Fläche mit und ohne Sauerstoffbelegung angestellt. Bietet man bei 300 K, wie im Kapitel 6.2.3 beschrieben, 50 L Wasserstoff auf die stöchiometrische Fläche an, so erhält man im Thermodesorptionsspektrum bei der Masse $m/e=20$ ein Signal bei 410 K, gefolgt von einem weiteren breiten Signal bei höheren Temperaturen. Ändert man dieses Experiment dahingehend ab, dass man vor der Wasserstoffzugabe bei 300 K 5 L Sauerstoff anbietet, so erhält man ein deutlich größeres Signal bei 410 K (Abb. 6.2- 22). Betrachtet man die Integrale beider Signale im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K, so ist das Signal ($m/e=20$) der mit Sauerstoff vorbelegten Fläche um einen Faktor 17 größer als ohne Sauerstoffvorbelegung.

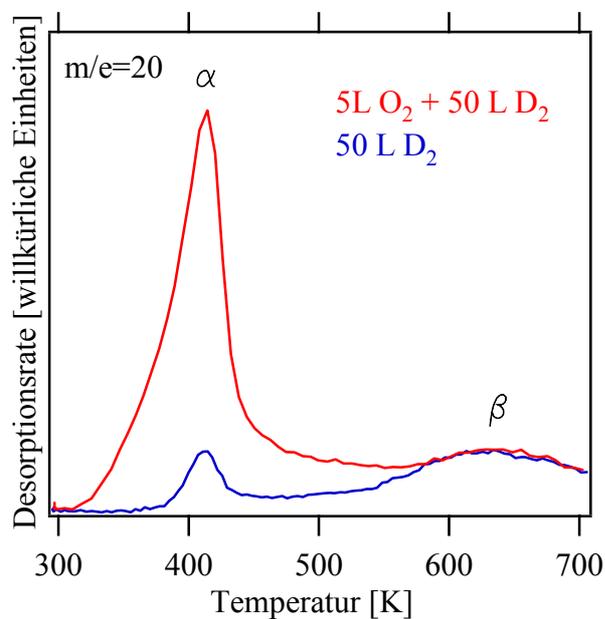


Abb. 6.2- 22: TD-Spektren von schwerem Wasser nachdem 50 L Deuterium bei RT auf die Oxidoberfläche gegeben wurden. Bei der roten Kurve wurden vor der Deuteriumdosierung zusätzlich 5 L Sauerstoff eingelassen. Heizrate: 10 K/s.

Die deutlich höhere Wasserausbeute warf die Frage nach der Herkunft des Sauerstoffs im Wasser auf. So kann dieser sowohl den Brückensauerstoffen als auch den on-top-Sauerstoffen entnommen sein. Hierzu wurden Isotopenexperimente mit $^{18}O_2$ durchgeführt. Zunächst wurden die 1f-cus-Ru-Plätze bei Raumtemperatur mit $^{18}O_2$ besetzt und danach 10 L H_2 (ebenfalls bei 300 K) angeboten. Zum Vergleich wurden Blindspektren aufgenommen, bei denen ebenfalls 3 L $^{18}O_2$, jedoch danach kein Wasserstoff angeboten wurde. Die TD-Spektren sind in Abb. 6.2- 23 dargestellt. Für $m/e=20$ zeigt sich bei 410 K ein deutliches Signal, das im Blindspektrum nicht auftritt, während die Bildung von normalem Wasser ($m/e=18$) kaum das Niveau des aus dem Restgas gebildeten Wassers übersteigt. Von den drei möglichen

Sauerstoffspezies ($m/e=32$, $m/e=34$, $m/e=36$) konnten lediglich sehr geringe Mengen an dem gemischten Sauerstoffmolekül ($m/e=34$) detektiert werden; die beiden anderen traten nicht auf. Im Ergebnis zeigt sich, dass unter den vorliegenden Bedingungen der on-top-Sauerstoff maßgeblich für die Wasserbildung verantwortlich ist und es kaum zu Austauschprozessen zwischen den O_{br} und den O_{ot} kommt.

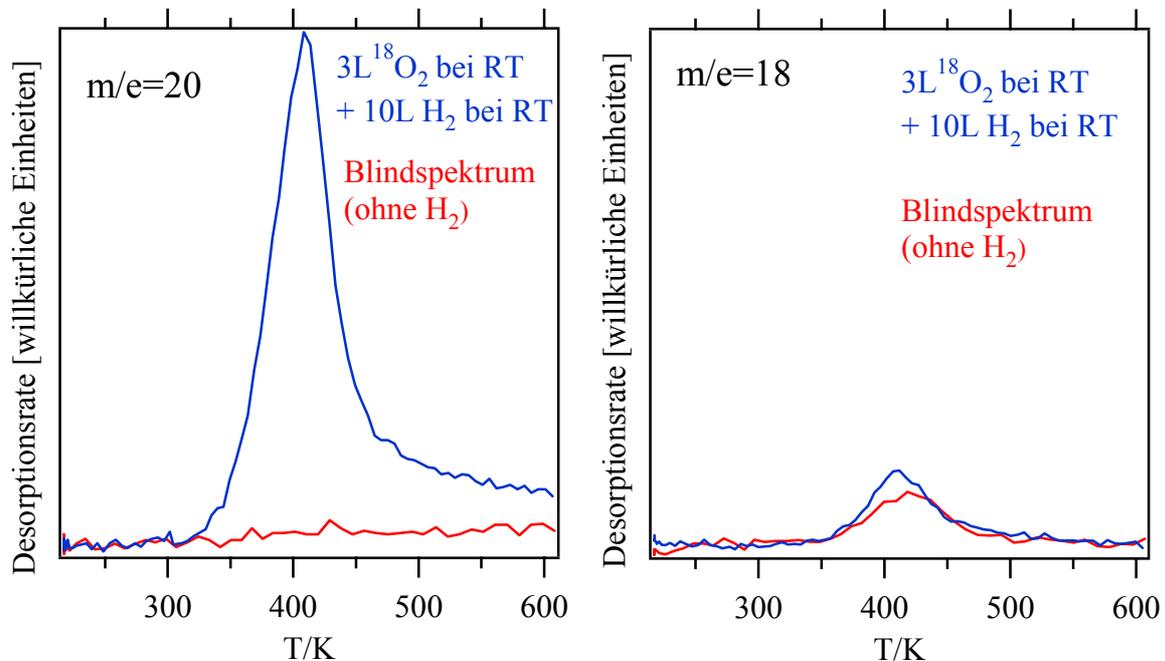


Abb. 6.2- 23: TD-Spektren für $m/e=20$ ($^1\text{H}_2^{18}\text{O}$) und $m/e=18$ ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) nachdem $3\text{ L }^{18}\text{O}_2$ und 10 L H_2 bei Raumtemperatur angeboten wurden (blau). Für die Blindspektren (rot) wurde die Prozedur wiederholt, wobei jedoch auf die Wasserstoffzugabe verzichtet wurde. Das Experiment zeigt, dass das gebildete Wasser nahezu vollständig mit dem on-top-Sauerstoff gebildet wird.
Heizrate: 10 K/s

Um den letzten Punkt noch einmal zu verifizieren, wurden im Anschluss an das Experiment (ohne die Fläche zu restaurieren) zuerst 5 L O_2 und anschließend 10 L H_2 bei Raumtemperatur angeboten. Hätte ein Austausch stattgefunden, so sollte es nun immer noch ein deutliches Signal von $m/e=20$ geben. Abb. 6.2- 24 zeigt, dass das Wasser nun nahezu ausschließlich mit ^{16}O gebildet wird, und somit ein Austausch weitgehend ausgeschlossen werden kann.

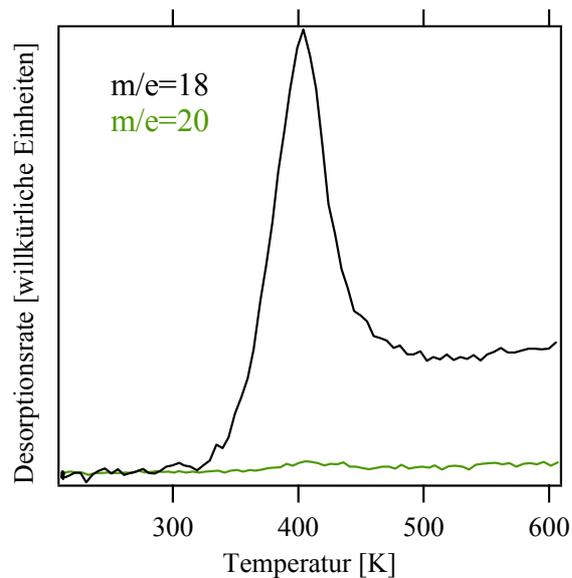


Abb. 6.2- 24: TD-Spektren für $m/e=20$ ($^1\text{H}_2^{18}\text{O}$) und $m/e=18$ ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) nachdem im Anschluss an das in Abb. 6.2-23 gezeigte Experiment noch einmal 10 L H_2 bei Raumtemperatur angeboten wurden. Es zeigt sich, dass nun kein Wasser mehr mit ^{18}O gebildet wird. Das produzierte Wasser enthält ausschließlich ^{16}O .
Heizrate: 10 K/s

Anhand der vorliegenden Ergebnisse ließ sich nun mit einer Serie von TD-Experimenten klären, wie viel Deuterium notwendig ist, um bei einer bei Raumtemperatur mit Sauerstoff gesättigten Oberfläche alle on-top-Sauerstoffatome abzureagieren. Hierzu wurden verschiedene Dosen von D_2 bei 300 K auf die mit O_{ot} vorbelegte Oberfläche angeboten, und im TD-Experiment das Sauerstoff-Signal ($m/e=32$) betrachtet. (Die Oxidoberfläche wurde nach jedem TD-Spektrum wieder in den Ausgangszustand versetzt) Man erkennt in Abb. 6.2-25, dass bei einer Dosis von 20 L D_2 das Integral nur noch 6% des Ausgangssignals (0 L D_2) beträgt. Bei ca. 50 L D_2 sollte die Reduktion der on-top-Sauerstoffatome abgeschlossen sein.

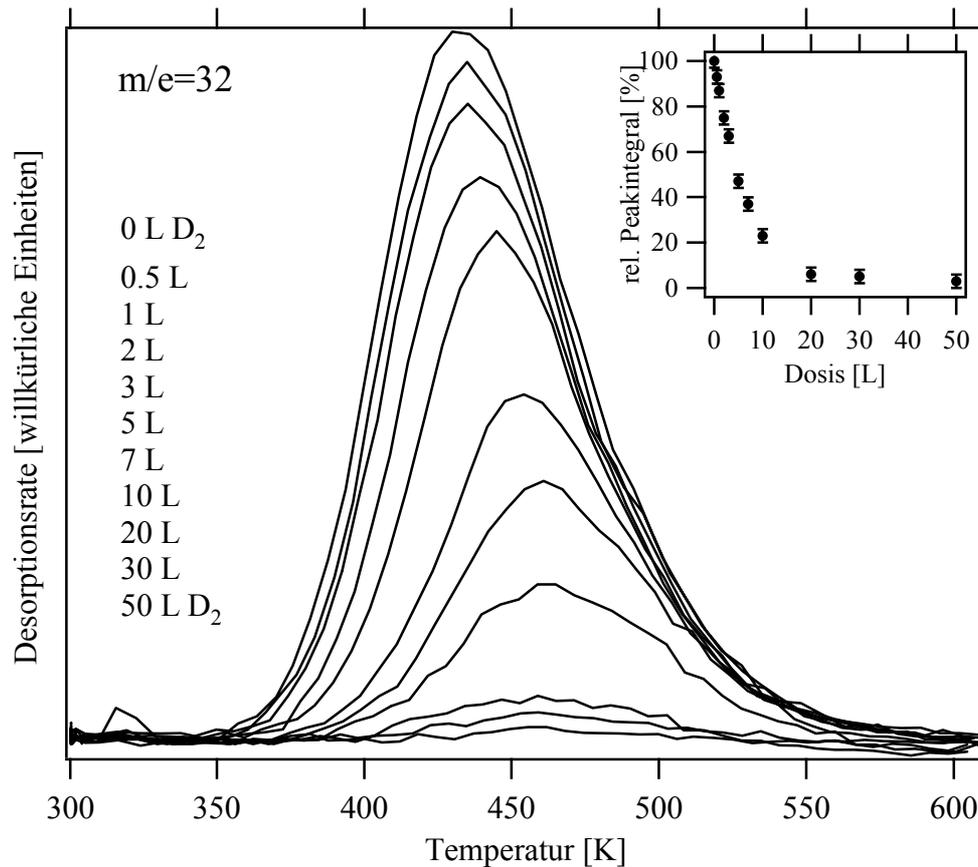


Abb. 6.2- 25: TD-Spektren von $m/e=32$ nachdem zu der mit Sauerstoff bei 300 K behandelten Oberfläche verschiedene Dosen von Deuterium gegeben wurden. Mit zunehmender Deuteriumdosis sinkt die Zahl der on-top-Sauerstoff-Atome, bis diese bei 50 L D_2 nahezu aufgebraucht sind. Im Inset im rechten oberen Bildteil sind die relativen Peak-Integrale zwischen 330 K und 600 K gegen die Deuterium-Dosis aufgetragen. Dabei wurden die einzelnen Integrale auf das Integral der Kurve mit 0 L D_2 normiert und in Prozent dargestellt. Heizrate: 10 K/s

Um zu klären, was bei größeren D_2 -Dosen (oberhalb von 50 L) geschieht, muss man zum D_2O -Signal ($m/e=20$) wechseln. In Abb. 6.2- 26 ist links eine Serie von sieben Spektren mit unterschiedlichen D_2 -Dosen gezeigt. Bis 10 L D_2 ist ein Anwachsen des D_2O -Signals ($m/e=20$) bei konstanter Temperatur des Desorptionsmaximums feststellbar. Bis 15 L ist ein weiterer Anstieg des Peak-Integrals erkennbar, wobei nun ein Temperaturshift des Desorptionsmaximums um (14 ± 5) K auftritt. Eine Erhöhung der D_2 -Dosis auf 20 L führt zunächst zu keiner weiteren Änderung. Ab 30 L bis 500 L D_2 kommt es zur Ausbildung einer Signalschulter an der Anstiegsflanke des Signals, sowie zu einem zweiten Signal bei höheren Temperaturen ($T > 50$ K), welches in der Abb. 6.2- 26 aber nur angeschnitten ist. Es ist kein signifikanter Temperaturshift des Desorptionsmaximums zwischen 20 L und 500 L D_2 feststellbar. Die Integrale der Desorptionssignale von $m/e=20$ bleiben in diesem Dosierungsbereich konstant.

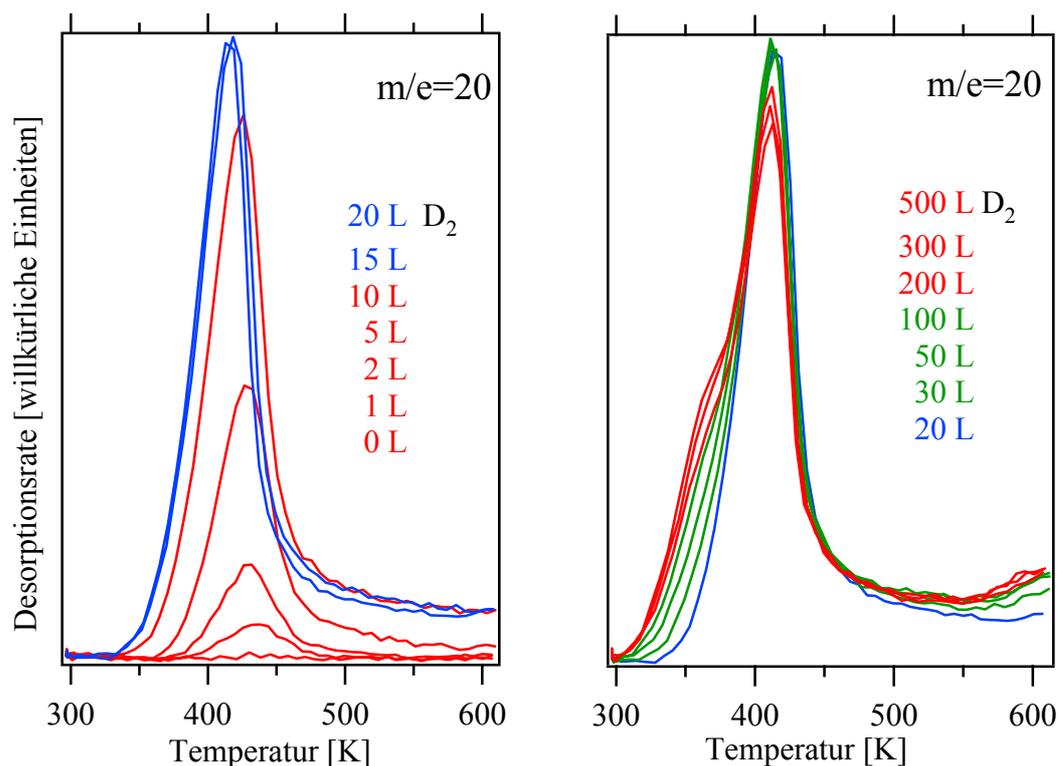


Abb. 6.2- 26: Serie von TD-Spektren für $m/e=20$, nachdem bei Raumtemperatur zuerst 5 L Sauerstoff und anschließend verschiedene Dosen an Deuterium in die UHV-Kammer eingelassen wurden. Das Absinken der Desorptionstemperatur um (14 ± 5) K geschieht in einem engen D_2 -Dosierungs-Bereich von 10 L bis 20 L. Oberhalb von 20 L wächst eine zusätzliche Signalschulter bei niedrigerer Temperatur heraus. Heizrate: 10 K/s

Bislang wurden die Experimente mit Deuterium bzw. Wasserstoff auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche durchgeführt. Ändert man jedoch die Reihenfolge des Gasangebots, indem man zuerst das Deuterium auf die stöchiometrische Oxidoberfläche und danach Sauerstoff anbietet (beides bei 300 K), so erhält man Hinweise darauf, ob der Reaktionskanal der Wasserbildung, der zum Desorptionssignal bei 410 K führt, unabhängig von der Präsenz des on-top-Sauerstoffs auf der Oberfläche ist. Das Ergebnis dieses Experiments ist in Abb. 6.2- 27 dargestellt. Es wurden jeweils 13 Thermodesorptionsspektren aufgenommen, bei denen zunächst 5 L Sauerstoff bei Raumtemperatur und danach zwischen 0 L und 500 L Deuterium (bei 300 K) angeboten wurden. Dann wurde das Experiment mit umgekehrter Reihenfolge des Gasangebots wiederholt. Aufgetragen sind die Integrale des D_2O -Signals ($m/e=20$) im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K und des Sauerstoff-Signals ($m/e=32$) zwischen 300 K und 600 K in Abhängigkeit von der angebotenen D_2 -Dosis.

Man erkennt, dass im Falle der Vorbelegung mit Sauerstoff eine Sättigung des D_2O -Signals bereits bei ca. 50 L D_2 erreicht wird, während dies bei Nachdosierung mit Sauerstoff erst bei 300 L – 500 L erfolgt. Auffällig ist auch, dass die maximale Menge an D_2O , die zwischen 300 K und 550 K die Oberfläche bei Sauerstoff-Vorbelegung verlässt, bei umgekehrtem

Gasangebot auch bei 500 L D₂ nicht erreicht wird. Die Integrale des Sauerstoff-Signals zwischen 300 K und 500 K ergeben ein komplementäres Bild. Während bei der Vorbelegung mit Sauerstoff das Signal bei 20 L bis 50 L D₂ bereits nahezu verschwunden ist, geschieht dies bei umgekehrtem Gasangebot erst zwischen 300 L und 500 L D₂.

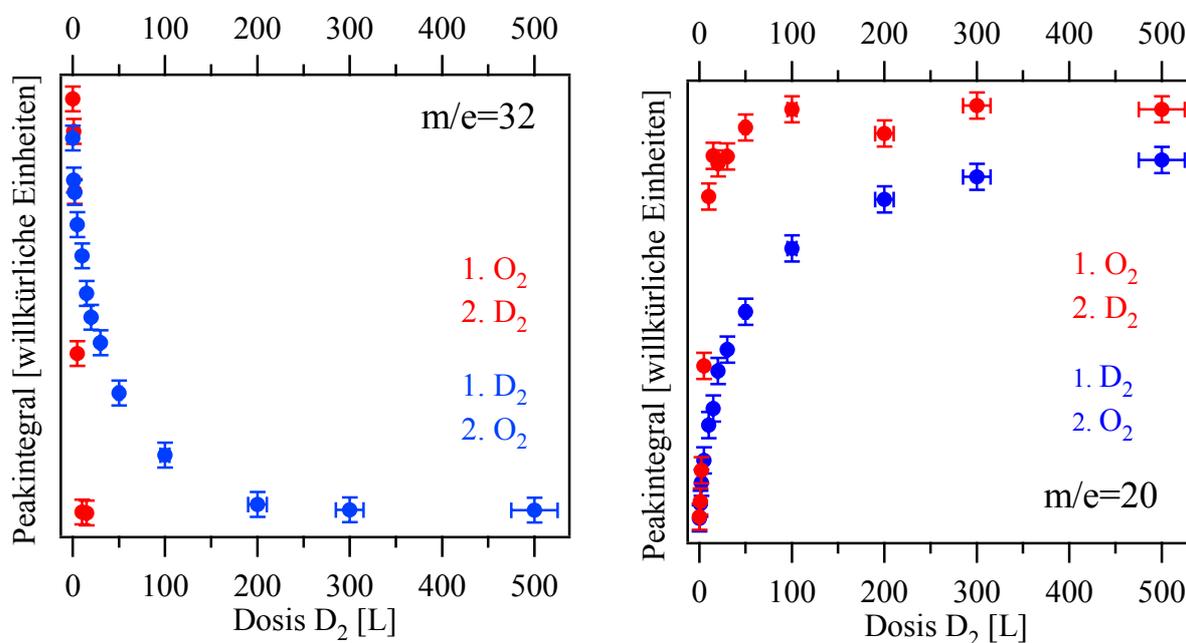


Abb. 6.2- 27: Peak-Integrale der TD-Spektren für $m/e=32$ (links) und $m/e=20$ (rechts). Im Experiment wurden erst 5 L Sauerstoff und danach Deuterium angeboten (rot). Dann wurde die Reihenfolge des Gasangebots umgekehrt (blau). Im Fall der Vorbelegung mit Sauerstoff (rot) ist die maximale Wassersproduktion bereits bei 50 L erreicht, während bei umgekehrter Reihenfolge des Gasangebots (blau) erst bei 500 L Deuterium eine Sättigung eintritt. Entsprechend anders herum verhält es sich mit der Desorption des schwach gebundenen Sauerstoffs. Es ist zu erkennen, dass bei Vorbelegung mit Sauerstoff mehr schweres Wasser produziert wird, als bei Vorbelegung mit Deuterium.
Heizrate: 10K/s

Um zu testen, ob die Wasserstoffadsorption auch auf den on-top-Sauerstoffatomen erfolgen kann, wurde die Oberfläche mit CO bei RT reduziert. Dadurch wurden die Sauerstoffbrücken vollständig durch CO-Brücken ersetzt. Danach wurden die 1f-cus-Ru-Plätze bei 170 K mit Sauerstoff besetzt und anschließend ebenfalls bei dieser Temperatur Wasserstoff angeboten. Dieses Experiment wurde ohne abschließende Wasserstoffzugabe noch einmal wiederholt (Blindversuch). Es wurden TD-Spektren der Massen $m/e=28$; 44 und 18 für CO, CO₂ und Wasser aufgenommen. Wie Abb. 6.2- 28 zeigt, sind die CO- und CO₂-Spektren nahezu identisch, d.h. dass die Wasserstoffzugabe keinen Einfluss auf die beim Heizen erfolgende

CO-Oxidation hatte. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis konnte kein Wassersignal detektiert werden¹.

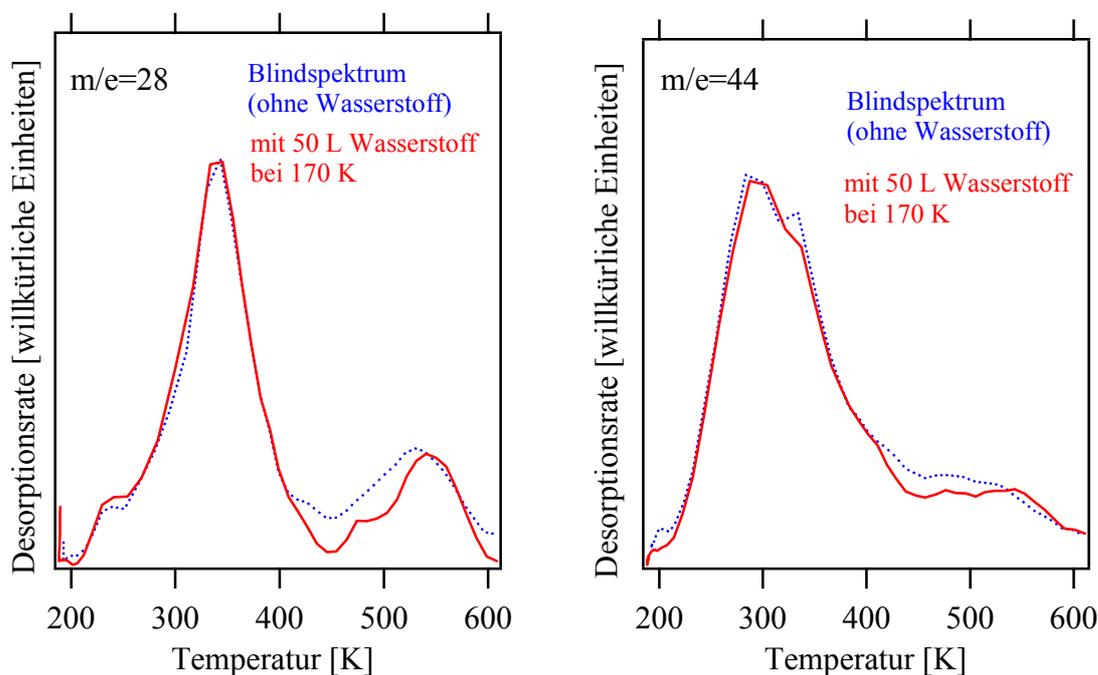


Abb. 6.2- 28: TD-Spektren von CO (links) und CO₂ (rechts) von der mit CO reduzierten und anschließend bei 170 K mit Sauerstoff behandelten Oberfläche. Dosiert man auf eine so präparierte Oberfläche Wasserstoff, so hat dies keinen signifikanten Einfluss auf das Aussehen der TD-Spektren. Ein Wassersignal wurde nicht beobachtet.

Heizrate: 10 K/s.

Diese TD-Experimente zeigen, dass der on-top-Sauerstoff zwar über die Wasserstofftransferreaktion Wasserstoff von den Brückensauerstoffatomen zu übernehmen vermag, dass molekularer Wasserstoff aus der Gasphase aber nicht direkt über den on-top-Sauerstoffatomen dissoziativ adsorbiert. Dies gilt allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die verbrückenden CO-Moleküle keinen Einfluss auf die Reaktivität der on-top-Sauerstoffatome haben. Wichtiger aber ist folgender Befund: Da der Sauerstoff (10 L) bei 170 K angeboten wurde, dürfen nach *Abb. 6.1- 1* Deutlich weniger als die Hälfte der 1f-cus-Ru-Atome mit Sauerstoff besetzt sein. Trotzdem findet man kein Anzeichen einer dissoziativen Adsorption von Wasserstoff. Die unterkoordinierten Metallatome spielen in diesem Fall offenbar keine Rolle. Dies steht im Widerspruch zu einer kürzlich erschienenen Publikation von Jacobi et al. [72], in der aus TDS- und HREELS-Experimenten gefolgert wurde, dass das Vorhandensein von 1f-cus-Ru-Atomen zusammen mit on-top-Sauerstoff bei

¹ Der Problematik, dass die Adsorptionsrate von Wasserstoff mit sinkender Proben temperatur abnimmt, wurde durch eine erhöhte Wasserstoffdosis (50 L) begegnet, die ungefähr der dreifachen Dosis für die Sättigung der oxidierten Oberfläche bei Raumtemperatur entspricht.

einem Wasserstoffangebot bevorzugt zur Bildung von Wassermolekülen auf den 1f-cus-Ru-Atomen führt.

Wie bereits im Kapitel 6.2.3 gezeigt wurde, ist die HRCLS-Spektroskopie eine aussagekräftige Methode zur Identifikation von Adsorptionsplätzen für Wasserstoff auf der RuO₂(110)-Oberfläche. Daher wurden auch für die Fragestellungen bezüglich der sauerstoffreichen Oxidoberfläche O_{1s}-Spektren aufgenommen. Da die Ru_{3d5/2}-Spektren kaum signifikante Unterschiede aufwiesen, wird auf ihre Darstellung hier verzichtet.

Aufbauend auf den TDS-Ergebnissen wurde die stöchiometrische Oxidoberfläche zunächst mit 5 L Sauerstoff bei Raumtemperatur behandelt und anschließend verschiedene Dosen Wasserstoff angeboten (ebenfalls bei RT). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in *Abb. 6.2-29* und *Abb. 6.2-30* dargestellt. Das O_{1s}-Spektrum der sauerstoffreichen Oberfläche ist von dem der stöchiometrischen kaum zu unterscheiden. Auch hier sind neben dem Volumensauerstoff-Signal (rot) nur die Signale des Brückensauerstoffs (528.4 eV, dunkelblau) und der nicht-oxidischen 1x1O-Phase (529.8 eV, grau) erkennbar (*Abb. 6.2-29*, links). Nach einem Angebot von 7 L H₂ wächst mit einer Verschiebung von +2.9 eV gegenüber dem Volumensauerstoff ein weiteres Signal bei 532.1 eV (hellblau) heraus. Gemäß Kapitel 6.2.3 handelt es sich hierbei um O_{ot}H₂ („adsorbiertes Wasser“). Alle anderen Signale verändern sich im Vergleich dazu nur wenig. Nach einem Angebot von weiteren 10 L Wasserstoff erreicht das O_{ot}H₂-Signal fast seine Sättigung. Das Signal bei 529.8 eV (grau) gewinnt an Intensität und es erscheint das O_{br}-H-Signal (530.3 eV, grün) während das Signal des Brückensauerstoffs auf die Hälfte seines ursprünglichen Wertes (vor der Wasserstoffdosierung) zurückgeht.

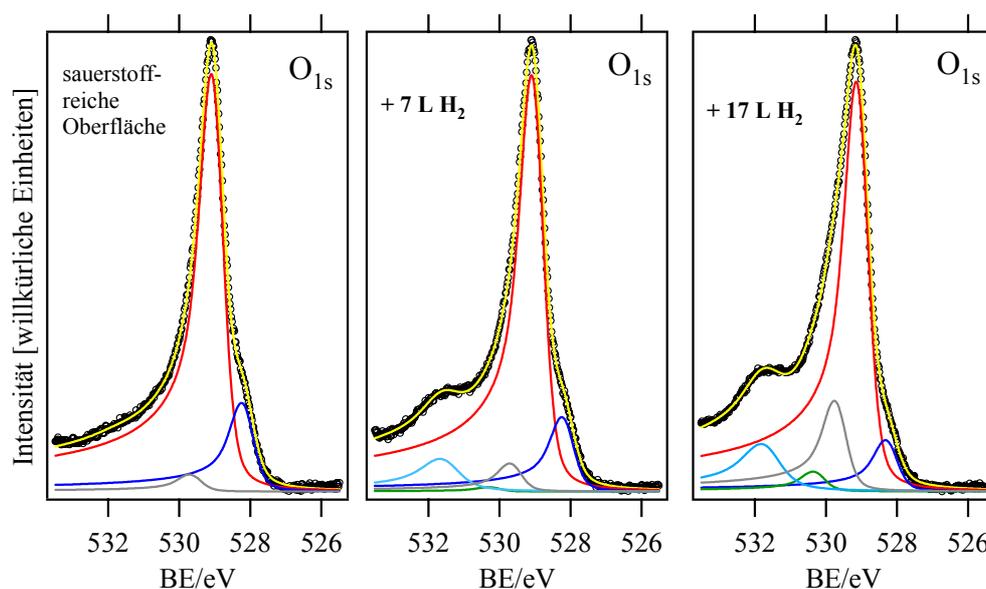


Abb. 6.2-29: HRCLS-O_{1s}-Spektren der mit Sauerstoff bei RT vorbelegten Oxidoberfläche mit Dosen von 0 L (links), 7 L (mitte) und 17 L H₂ (rechts) Wasserstoff. Die Probe befand sich während der Wasserstoffdosierungen auf Raumtemperatur.

Geht man zu höheren H_2 -Dosen (Abb. 6.2- 30), so wachsen nun die grau und grün gekennzeichneten Signale weiter an, während das Signal für die Sauerstoffbrücken deutlich zurückgeht. Dieser Rückgang setzt sich bis 187 L H_2 fort, wobei alle anderen Signale ab 87 L H_2 nahezu unverändert bleiben.

Im Vergleich zum Wasserstoffangebot auf der stöchiometrischen Oxidoberfläche fällt auf, dass auch bei 187 L H_2 das Signal für O_{br} -H deutlich kleiner ausfällt.

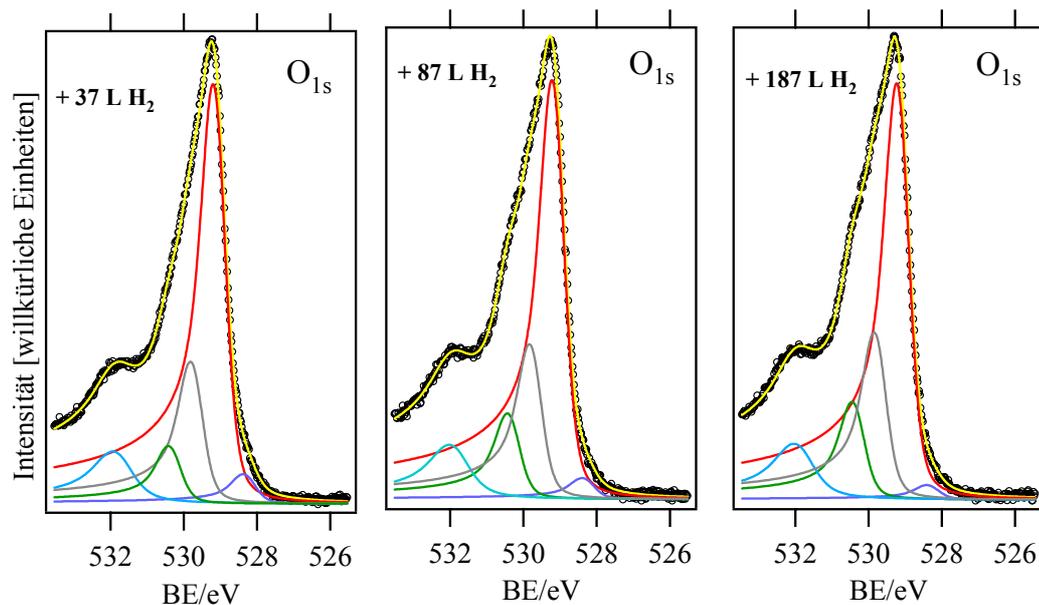


Abb. 6.2- 30: HRCLS- O_{1s} -Spektren der mit Sauerstoff bei RT vorbelegten Oxidoberfläche mit Dosen von 37 L (links), 87 L (mitte) und 187 L (rechts) Wasserstoff. Die Probe befand sich während der Wasserstoffdosierungen auf RT.

Die sauerstoffreiche, mit 187 L Wasserstoff bei 300 K behandelte Oxidoberfläche wurde nun kurzzeitig auf 500 K bzw. 620 K erhitzt. Bei 500 K befindet man sich nach den TDS-Experimenten (Abb. 6.2- 22) jenseits des α -Peaks der Wasserdesorption. Im O_{1s} -Spektrum (Abb. 6.2- 31, links) ist das $O_{ot}H_2$ -Signal bei 532.1 eV nun verschwunden, während das O_{br} -H-Signal (530.3 eV) davon unbeeinflusst bleibt. Auch das Signal bei 529.8 eV (grau) ist nur noch wenig größer als das bei derselben Bindungsenergie erscheinende Signal der $1 \times 1 O$ -Phase. Im Gegensatz dazu ist bei 500 K bereits wieder eine Zunahme der Brückensauerstoffe zu verzeichnen. Diese setzt sich fort, wenn man weiter bis 620 K heizt (Abb. 6.2- 31, rechts), erreicht aber nicht das Niveau vor der Wasserstoffbehandlung¹. Gleichzeitig geht das O_{br} -H-

¹ Das Signal der Brückensauerstoffatome erreicht auch beim Heizen zu noch höheren Temperaturen nicht mehr die Größe, die es unmittelbar nach der Restauration mit Sauerstoff besitzt. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass alleiniges Heizen keine geeignete Methode zur vollständigen Restauration der Oxidoberfläche darstellt.

Signal nun deutlich zurück. Insgesamt nähert sich beim Heizen der Zustand der Oberfläche wieder dem der stöchiometrischen Fläche an.

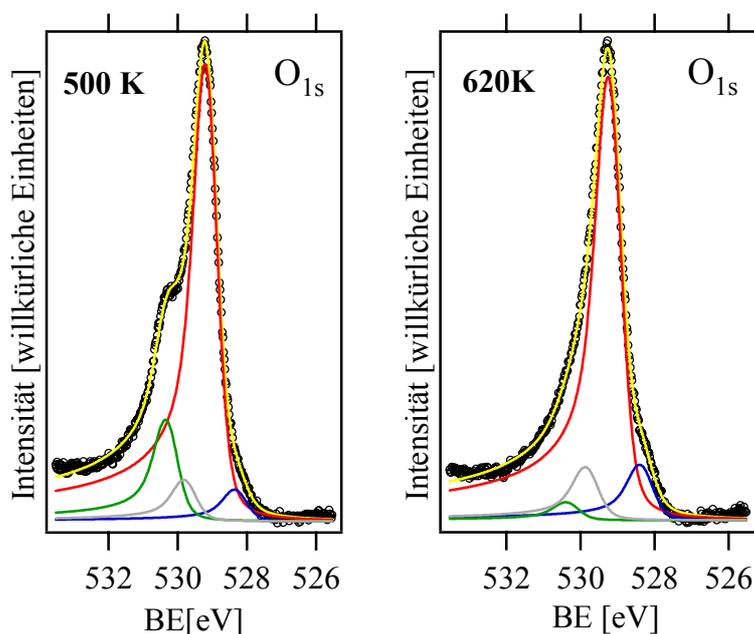


Abb. 6.2- 31: HRCLS-O_{1s}-Spektrn der mit Sauerstoff bei RT vorbelegten Oxidoberfläche und nachfolgender H₂-Behandlung (187 L H₂ bei RT) nachdem diese kurzzeitig auf 500 K (links) bzw. 620 K (rechts) geheizt wurde.

Der leichte Anstieg des grau gekennzeichneten Signals (529.8 eV) beim Heizen bis 620 K hatte lange Zeit für Verwirrung gesorgt. Nach der Desorption des Wassers sollte dieses Signal wieder die nicht-oxidische 1x1O-Phase anzeigen, die in Koexistenz mit den Oxidinseln besteht. Da sich die 1x1O-Phase bislang auch gegenüber der Einwirkung von Wasserstoff als inert erwiesen hatte, war es erstaunlich, dass das Signal nach dem Heizen bis 620 K deutlich größer war, als vor der Wasserstoffzugabe (*Abb. 6.2- 29*, links). Zunächst wurde angenommen, dass bei der Wasserstoffdosierung und anschließendem Heizen die Oxidinseln von ihrer Peripherie her angegriffen (reduziert) werden – mit dem Ergebnis, dass die 1x1O-Phase auf Kosten der Oxidinseln wachsen. Tatsächlich lässt sich die Oberfläche aber durch Restauration (siehe Kapitel 5.3) wieder in den Ausgangszustand überführen. Ein Wachsen der Oxidinseln wurde unter Restaurationsbedingungen nie beobachtet, sodass diese Erklärung unwahrscheinlich ist. Eine andere Deutung ergibt sich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass nach der Desorption der Wassermoleküle (410 K) die Oberfläche bis auf die auf den Sauerstoffbrücken adsorbierten Wasserstoffatome wieder stöchiometrisch vorliegt. Was beim Heizen dieser Oberfläche geschieht, wurde bereits im Kapitel 6.2.3 beschrieben und zeigt sich am deutlichsten in den STM-Aufnahmen in *Abb. 6.2- 16*. Dort wurden nach einem Heizschritt bis 607 K ausgedehnte Defektbereiche sichtbar, an deren Rändern sich Cluster von Ru-Atomen

befinden. Diese Defektbereiche sind der Grund für das kleinere O_{br} -Signal in *Abb. 6.2- 31*, während die Ru-Cluster offenbar mit einer $1 \times 1 O$ -Phase überzogen sind, die sich dann in einem erhöhten Signal für die Sauerstoffbedeckungsphase widerspiegelt. Auch wenn die Reduktion der Oxidinseln durch Wasserstoff von den Rändern her nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, so vollzieht sie sich doch maßgeblich innerhalb von Bereichen mit zuvor intakter (defektfreier) Oberflächenstruktur.

Entsprechend den TD-Experimenten wurde auch mit XPS untersucht, wie sich die Umkehrung der Reihenfolge des Gasangebots bei RT auf den Wasserbildungsprozess auswirkt. Dazu wurden zunächst 10 L Wasserstoff auf die stöchiometrische Oxidoberfläche angeboten und danach 5 L O_2 nachdosiert. Wie man in *Abb. 6.2- 32* erkennen kann, führt dies unmittelbar zur Bildung der $O_{ot}H_2$ -Spezies (hellblau). Ein Angebot von 100 L H_2 zeigt noch deutlicher, dass außer einem Anwachsen dieses Signals kaum Änderungen im O_{1s} -Spektrum auftreten. Die Besetzung der Brückensauerstoffatome mit Wasserstoff, dem dominierenden Prozess beim Wasserstoffangebot auf die stöchiometrische Oberfläche siehe (Kapitel 6.2.3), wird offenbar durch die Nachdosierung des Sauerstoffs vollständig aufgehoben.

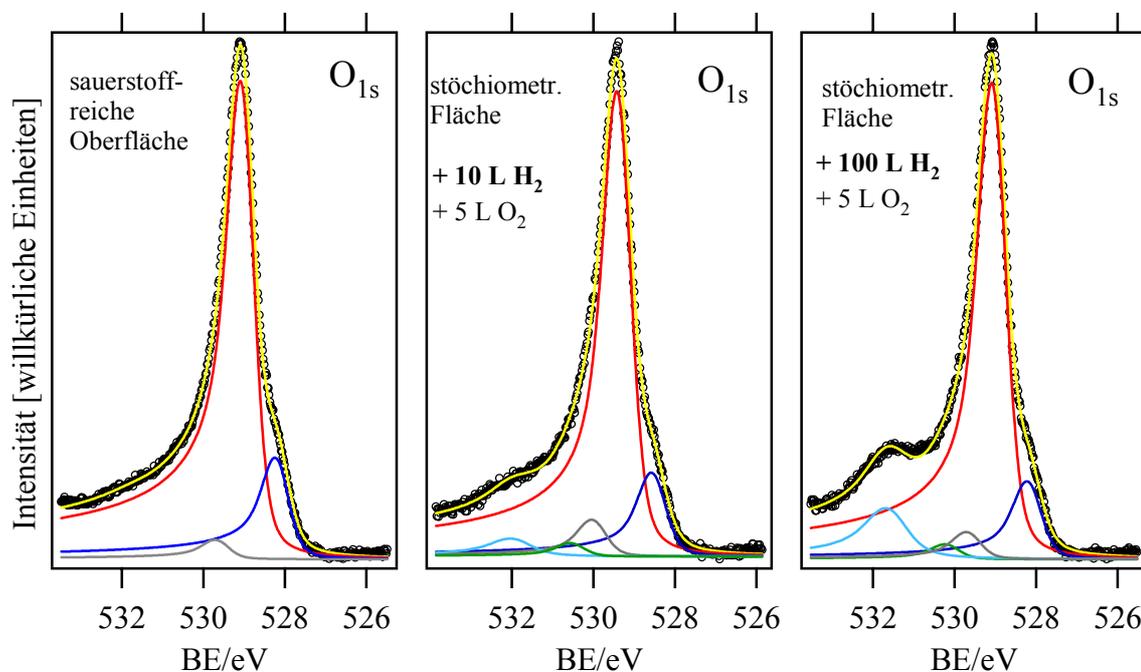


Abb. 6.2- 32: HRCLS- O_{1s} -Spektren der mit verschiedenen Dosen Wasserstoff behandelten, stöchiometrischen Oxidoberfläche, auf die anschließend jeweils 5 L Sauerstoff nachdosiert wurde.

Heizt man eine mit 200 L H₂ behandelte Oberfläche, die anschließend mit 5 L Sauerstoff bei Raumtemperatur versetzt wurde, so zeigt sich, dass bis 350 K keine Veränderung in den O_{1s}-Spektren eintritt (*Abb. 6.2- 33*). Beim Heizen bis in den Bereich der Wasserdesorption (400 K) erhält man sofort die stöchiometrische Oxidoberfläche zurück. Nach den O_{1s}-Spektren in *Abb. 6.2- 33* bleibt bemerkenswerterweise auch bei einer H₂-Dosis von 200 L kein Wasserstoff auf der Oberfläche zurück.

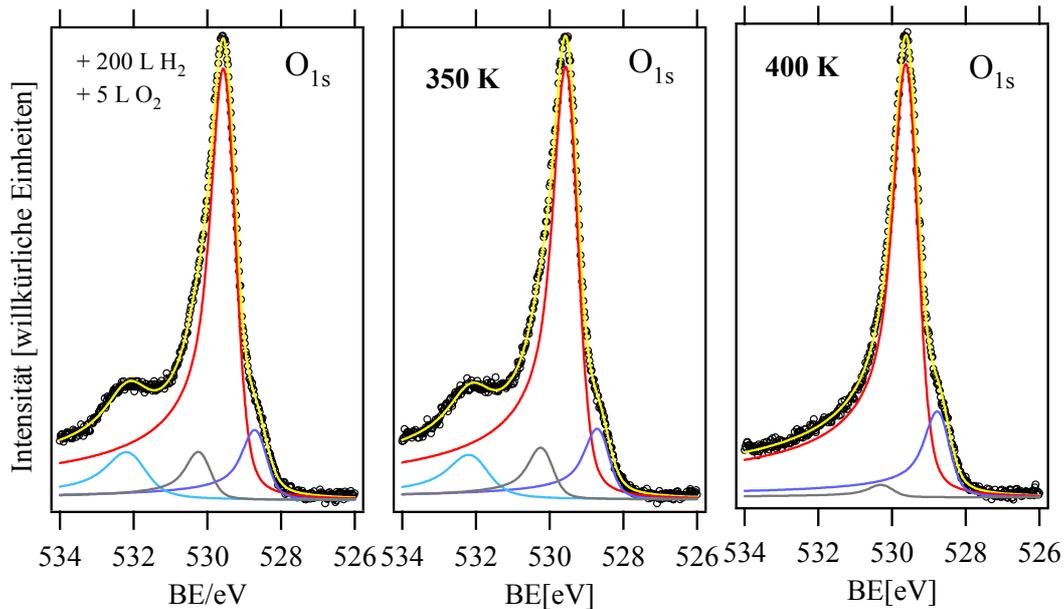


Abb. 6.2- 33: HRCLS-O_{1s}-XPS-Spektren der mit 200 L Wasserstoff behandelten, stöchiometrischen Oxidoberfläche, auf die anschließend 5 L Sauerstoff nachdosiert wurde (links) und danach kurzzeitig auf 350 K (mitte) bzw. 400 K (rechts) geheizt wurde. Bereits nach dem Heizen bis 400 K entspricht das O_{1s}-Spektrum wieder dem der stöchiometrischen Fläche.

Diskussion: Als Ausgangspunkt für die Interpretation der Koadsorptionsexperimente von Sauerstoff und Wasserstoff soll die im Kapitel 6.2.3 beschriebene Situation dienen: Auf die stöchiometrische Oberfläche werden bis zu 20 L Wasserstoff angeboten. Die Wasserstoffatome adsorbieren einzeln auf den Brückensauerstoffatomen. Die 1f-cus-Ruthenium-Atome bleiben hingegen frei. Bietet man nun bei Raumtemperatur 5 L Sauerstoff an – eine Dosis, die auf der stöchiometrischen Oberfläche ausreicht, die 1f-cus-Ruthenium-Atome zu mindestens 80 % zu bedecken [43] – so lassen die O_{1s}-XP-Spektren nun das O_{br}-H Signal fast vollständig vermissen (*Abb. 6.2- 32*). (Dieses Signal hatte sich im Fall des Wasserstoffangebots auf die stöchiometrische Fläche als ein sehr empfindlicher Indikator für die Wasserstoffadsorption erwiesen.) Andererseits bleibt das Signal der Brückensauerstoffatome nahezu unbeeinflusst. Das O_{br}-Signal verschwindet nicht. Dieses Bild ändert sich auch dann nicht, wenn man zu Dosen von 100 L oder 200 L Wasserstoff übergeht. Nach den O_{1s}-XP-Spektren in *Abb. 6.2- 32*

manifestiert sich der Verbleib des Wasserstoffs im Signal bei 532.1 eV. Dieses wurde bereits im Kapitel 6.2.3 einer $O_{ot}H_2$ -Spezies zugeordnet. Die zuvor auf den Brückensauerstoffatomen lokalisierten Wasserstoffatome finden sich nun auf den on-top-Sauerstoffatomen wieder. Für diesen Übergang wurde der Begriff „**Wasserstofftransferreaktion**“ gewählt. Er soll verdeutlichen, dass der Wasserstoff von einem aktiven Zentrum (Brückensauerstoff) zu einem anderen (on-top-Sauerstoff) transferiert wird.

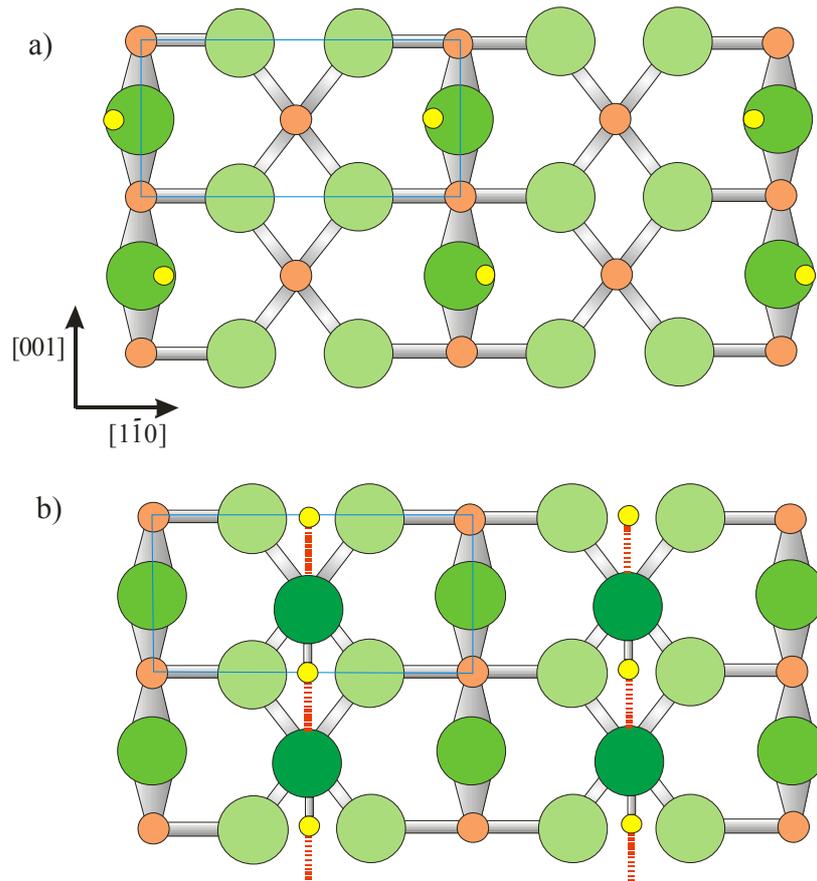


Abb. 6.2- 34: Schematische Darstellung der Wasserstofftransferreaktion: a) stöchiometrische Fläche mit Wasserstoffatomen auf den Sauerstoffbrücken. Diese wechseln bei einem Angebot von Sauerstoff auf die on-top-Sauerstoffatome (b). Die Sauerstoffbrücken sind danach wieder wasserstofffrei. Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in [001]-Richtung.

Die $O_{ot}H_2$ -Spezies desorbiert schließlich beim Heizen bis 400 K. Dies entspricht der von den TD-Spektren bekannten Desorptionstemperatur des Wassers. Aus den Integralen der Serie von TD-Spektren (Abb. 6.2- 35) für die O_2 -Desorption wird der Zusammenhang zwischen dem D_2 -Angebot und der Sauerstoffdesorption deutlich. Mit zunehmendem D_2 -Angebot sinkt der Anteil an verbleibendem on-top-Sauerstoff exponentiell. Bei einem Angebot von ca. 50 L D_2 ist schließlich die Hälfte des vorhandenen on-top-Sauerstoffs als D_2O desorbiert. Bei dieser D_2 -Dosis hat somit vor der Sauerstoffzugabe jedes Brückensauerstoffatom ein D-Atom getragen.

Dies korrespondiert mit den STM-Daten aus Kapitel 6.2.3, wo die Sättigung der Brückensauerstoffatome mit Wasserstoff auf 20-50 L abgeschätzt wurde.

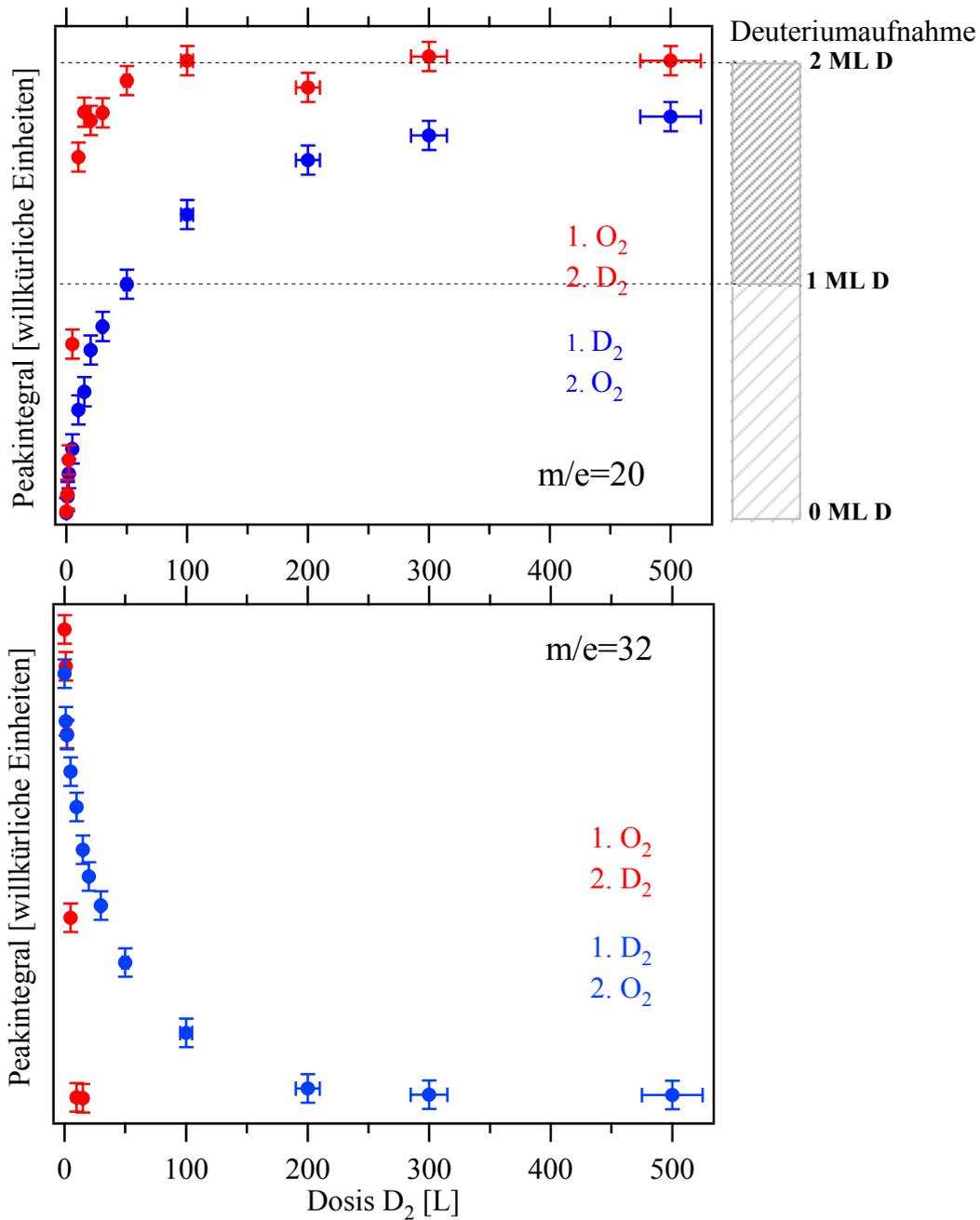


Abb. 6.2- 35: Signalintegrale aus Abb. 6.2- 27 mit Angabe der adsorbierten Deuteriummenge in Monolagen von $\frac{1}{2}$ D₂. Hierbei ist lediglich der Anteil des adsorbierten Deuteriums berücksichtigt, der im Temperaturbereich zwischen 300 K und 550 K als schweres Wasser desorbiert. Die D₂-Dosierung auf der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche wird im Text als „OD“-Experiment, bei umgekehrter Reihenfolge des Gasangebots als „DO“-Experiment bezeichnet.

Oberhalb einer Dosis von 50 L Wasserstoff bilden sich bereits vor der Sauerstoffzugabe O_{ot}H₂ und hinterlassen je eine Fehlstelle in den O_{br}-Reihen (s. Kap. 6.2.3), die nun aber durch den danach angebotenen Sauerstoff wieder aufgefüllt werden. Auf diese Weise nimmt die

stöchiometrische Oberfläche mehr als eine Monolage Wasserstoff auf und vermag damit auch mehr als 50 % des on-top Sauerstoffs zu Wasser umzusetzen. Dass schließlich oberhalb 200 L H_2 kein on-top-Sauerstoff mehr von der Oberfläche desorbiert, muss der direkten Wasseradsorption aus dem Restgas durch Austauschreaktionen mit den Kammerwänden zugeschrieben werden. Da diese Wasseradsorption vor der Sauerstoffzugabe geschieht, wird dadurch die Anzahl der freien 1f-cus-Plätze für die Sauerstoffadsorption stark verringert. Dadurch steigt die Wasserdesorption oberhalb 200 L D_2 weiter an, während der Vorrat an on-top-Sauerstoff bei dieser Dosis bereits erschöpft ist. Dies wird auch durch eine weitere Beobachtung unterstützt: Bei H_2 -Dosen bis 50 L und anschließender Sauerstoffzugabe liegt die Fläche nach dem Heizen bis 500 K wieder stöchiometrisch vor, sodass keine Restauration nötig ist. Eine Restauration ist aber erforderlich, wenn man das Experiment mit höheren H_2 -Dosen durchführt. Dann stellt man fest, dass noch Wasserstoff auf der Oberfläche verblieben ist, der erst im Restaurationsprozess als Wasser desorbiert. Demnach sind bei höheren H_2 -Dosen bereits vor der Sauerstoffzugabe zahlreiche 1f-cus-Ruthenium-Atome durch Wassermoleküle besetzt, wodurch nur noch eine entsprechend geringere Anzahl von O_{ot} bei der Sauerstoffdosierung gebildet werden kann. Reicht die Anzahl der O_{ot} nicht mehr zur Aufnahme aller auf den Brückenstoffatomen befindlichen Wasserstoffatomen aus, so liegt die Oberfläche nach dem Heizen bis 500 K auch nicht wieder stöchiometrisch vor.

Der Desorptionsprozess des Wassers bei 410 K folgt einer Kinetik 1. Ordnung, d.h., dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Desorption des Wassermoleküls selbst ist. Die Desorptionstemperatur des on-top-Sauerstoffs ist hingegen stark bedeckungsabhängig. Die Desorption erfolgt erst nach der Rekombination zweier benachbarter O_{ot} -Atome.

Bei umgekehrter Reihenfolge des Gasangebots ergeben die TDS- und XPS-Experimente ein anderes Bild. Um die Unterschiede zwischen den Experimenten mit jeweils umgekehrter Reihenfolge des Gasangebots leichter darstellen zu können, werden die Experimente, in denen zuerst der Wasserstoff (bzw. das Deuterium) und danach der Sauerstoff angeboten wurden, mit „HO“ bzw. „DO“ bezeichnet, während bei umgekehrter Reihenfolge von „OH“ bzw. „OD“ die Rede ist.

Der Vergleich der TD-Spektrenserien für D_2O (Abb. 6.2- 35) zeigt vor allem zwei markante Unterschiede:

1. Die D_2O -Ausbeute ist bei den „OD“-Experimenten deutlich größer als bei den „DO“-Experimenten.

2. Die maximale D₂O-Ausbeute wird beim OD-Experiment bei deutlich kleineren D₂-Dosen erreicht.

Um den ersten Punkt zu erklären, vergegenwärtige man sich noch einmal die Prozesse, die beim Angebot höherer D₂-Dosen (>50 L) auf der stöchiometrischen Oberfläche ablaufen. Zum einen war dies der Übergang von O_{br}-H auf ein benachbartes 1f-cus-Ruthenium-Atom unter Aufnahme eines zweiten H-Atoms (Bildung einer O_{ot}H₂-Spezies), zum anderen kam die Adsorption von Restgaswasser durch Austauschreaktionen zum Tragen. Beide Prozesse sind dazu geeignet, die Ausbeute an D₂O über das Maß zu erhöhen, das allein durch die Wasserstofftransferreaktion (O_{br}-H + O_{ot} → O_{br} + O_{ot}-H) vorgegeben wird. Die maximale D₂O-Ausbeute, die nur durch Adsorption des Deuteriums auf den Sauerstoffbrücken und nachfolgendem Wasserstofftransfer auf die O_{ot}-Atome erzielt wird, ist daher bei ca. 50 L D₂ zu finden.

Im Vergleich dazu wird die maximale D₂O-Ausbeute im „OD“-Experiment bei einer D₂-Dosis zwischen 50 L und 100 L erreicht. Die Prozesse, die bei höheren D₂-Dosen auf der stöchiometrischen Oberfläche auftreten, gibt es hier nicht, da die 1f-cus-Ruthenium-Atome vor der Deuterium-Dosierung mit Sauerstoff belegt wurden und damit weder für eine Adsorption aus der Gasphase (Restgas) noch für den oben beschriebenen Platzwechsel zur Verfügung stehen.

Für die „OD“-Experimente lassen sich nach den TD-Spektren in *Abb. 6.2- 26* in Abhängigkeit von der D₂-Dosis 3 verschiedene Stadien (I-III) der D₂O-Desorption unterscheiden:

- I: Bei D₂-Dosen von 0 -10 L wächst das Desorptionssignal nach einer Kinetik 1. Ordnung.
- II: Zwischen 10 L und 20 L D₂ gibt es einen Signalshift von (14 ± 5) K zu tieferen Temperaturen (412 ± 5) K.
- III: Ab 30 L D₂ wächst an der Flanke zu tieferen Temperaturen eine Signalschulter heraus. Zusätzlich wird oberhalb von 550 K das aus Kap. 6.2.3 bereits bekannte β-Signal gebildet.

Der Ablauf der Deuteriumadsorption bei Dosen bis 500 L lässt sich folgendermaßen deuten: Bis zu einer Dosis von 10 L D₂ adsorbiert das Deuterium auf den Brückensauerstoffatomen und geht auf die on-top-Sauerstoffatome über (Wasserstofftransferreaktion). Zwischen 10 L und 15 L D₂ ist dieser Prozess soweit abgeschlossen, dass nur eine Monolage Deuterium auf den on-top-Sauerstoffen adsorbiert ist. Der nun erreichte Zustand entspricht dem bei umgekehrter Reihenfolge des Gasangebots („DO“-Experiment) einer D₂-Dosis von 50 L.

Erhöht man nun die D_2 -Dosis im „OD“-Experiment auf 50 L, so wird ein weiteres D-Atom zu den on-top-Sauerstoffatomen transferiert. Dies führt offenbar zu einer Schwächung der Bindung zwischen dem nun gebildeten $O_{ot}D_2$ und der Oxidoberfläche. Es befinden sich nun fast 2 ML Deuterium auf der Oberfläche (II). Die weitere Erhöhung der D_2 -Dosis bis 500 L führt schließlich auch zur Besetzung der Brückensauerstoffatome mit Deuterium (III). Ein Transfer des Deuteriums zu einem on-top-Sauerstoffatom ist nun nicht mehr möglich, da diese bereits mit zwei Deuteriumatomen gesättigt sind. Stärkster Beleg für die Besetzung der Brückensauerstoffatome ist das Entstehen des TD-Signals für $m/e=20$ bei höheren Temperaturen (*Abb. 6.2- 22*). Dieses Signal wurde in Kap. 6.2.3 bereits beschrieben und dort als β -Signal bezeichnet. Die Ausprägung einer Signalschulter an der Anstiegsflanke unter gleichzeitiger Verkleinerung des Signals bei 412 K zeigt an, dass hier wiederum eine Schwächung der Adsorbat (D_2O_{ot}) – Substrat (Oxidoberfläche)-Bindung stattfindet. Tatsächlich sind die Integrale der D_2O -Spektren („OD“-Experiment) bei 100 L, 300 L und 500 L D_2 im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K konstant, d.h. dass in diesem Temperaturbereich kein zusätzliches D_2O_{ot} mehr gebildet wird. Ursache der Bindungsschwächung ist offenbar die Besetzung der Brückensauerstoffatome mit Wasserstoff. Vergleicht man nun die Integrale der D_2O -Signale im Temperaturbereich zwischen 300 K und 500 K der „OD“- und „DO“-Experimente miteinander, so erkennt man, dass bei 50 L D_2 die on-top-Sauerstoffe im „OD“-Experiment mit fast 2 ML Wasserstoff doppelt so viele Deuterium-Atome aufgenommen haben, wie bei gleicher D_2 -Dosis im „DO“-Experiment. Gleichzeitig ist die Zahl der unbesetzten on-top-Sauerstoffe im „DO“-Experiment auf die Hälfte gesunken, während sie im „OD“-Experiment bei dieser D_2 -Dosis aufgebraucht sind.

Die O_{1s} -XP-Spektren der „OD“- sind komplexer als die der „DO“-Experimente. Nach den TD-Experimenten sollte mit einer Dosis zwischen 5 L und 10 L D_2 eine Monolage Deuterium auf den on-top-Sauerstoffen adsorbiert sein. Man findet dies in der deutlichen Ausprägung des $O_{ot}H_2$ -Signals bei 532 eV bestätigt (*Abb. 6.2- 29*, mitte). Bei 17 L sollte zum Teil das zweite D-Atom auf die on-top-Sauerstoffe übertragen worden sein. Dies zeigt sich am Anwachsen des Signals bei 529.8 eV. Bei 37 L hat auch das Signal bei 529.8 eV seine maximale Ausprägung erreicht und unter starkem Intensitätsverlust des O_{br} -Signals wächst mit zunehmender D_2 -Dosis (87 L) nun das O_{br} -H-Signal an. Soweit lassen sich TDS- und XPS-Experimente konsistent interpretieren. Es stellt sich die Frage nach dem Wesen der $O_{ot}H_2$ -Spezies, die offenbar mit zwei Signalen (532 eV und 529.9 eV) vertreten ist. Betrachtet man die lateralen Abstände der exponierten Sauerstoffatome (O_{ot} und O_{br}) an der Oberfläche, so liegen diese in einem Bereich, der für die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen günstig ist.

Im Vergleich zum Wasserdimer in der Gasphase (Bindungsabstand O-O: 2.98 Å) liegen die Abweichungen bei 7 % ($O_{br}-O_{ot}$) bzw. 5 % ($O_{ot}-O_{ot}$; $O_{br}-O_{br}$).

Im „DO“-Experiment werden bei D_2 -Dosen von 30 L bis 50 L die Brückensauerstoffatome mit je einem D-Atom besetzt. Nach dem Sauerstoffangebot finden sich diese D-Atome nach erfolgtem Wasserstofftransfer auf den on-top-Sauerstoffatomen wieder und zeigen sich als $O_{ot}H_2$ im O_{1s} -Spektrum durch die maximale Ausprägung eines einzigen Signals bei 532.1 eV. Da die Brückensauerstoffatome nun wieder frei sind und weder als Donator (grün) noch als Akzeptor (grau) einer H-Brücke auftreten, werden sich Wasserstoffbrücken nur zwischen den on-top-Sauerstoffen ausbilden. Dabei fungiert im zeitlichen Mittel jedes O_{ot} sowohl als Donator als auch als Akzeptor:

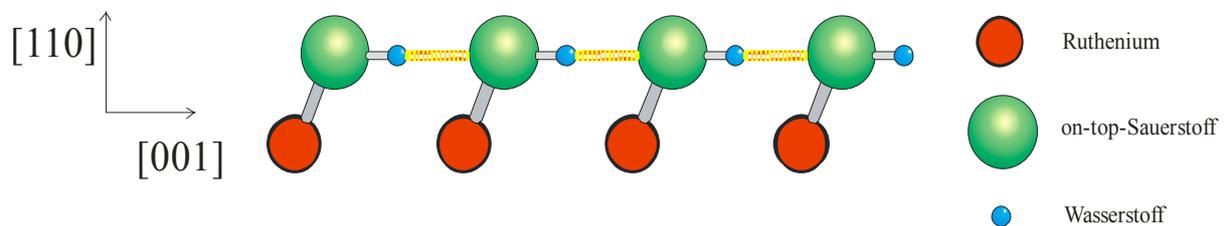


Abb. 6.2- 36: Schematische Darstellung der möglichen Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie im zeitlichen Mittel bei einer H-Bedeckung von einer Monolage zwischen den on-top-Sauerstoffatomen vorliegen.

Für die ausschließliche und vollständige Realisierung dieser Anordnung ist genau eine Monolage Wasserstoff erforderlich. Überschreitet man diese, wie das im „OD“-Experiment bereits bei 10 L geschieht, werden nun auch die Brückensauerstoffatome bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken einbezogen. Dies lässt sich am Rückgang des Signals der Brückensauerstoffe (blau) in *Abb. 6.2- 29* erkennen. Zunächst werden die Wasserstoffatome nun weiterhin zu den on-top-Sauerstoffatomen übertragen. Es bildet sich eine H-Brücke zu den Brückensauerstoffatomen, in der diese die Rolle eines Donators übernimmt (grauges Signal). Bei weiterer Erhöhung der H_2 -Dosis verbleiben die Wasserstoffatome auf den Sauerstoffbrücken (Anstieg des grünen Signals). Ob sie dabei eine H-Brücke zu einem on-top-Sauerstoffatom ausbilden und dabei die Rolle eines Donators spielen, kann man aus den O_{1s} -Spektren nicht abzulesen.

Die in diesem Kapitel dargestellten Experimente haben gezeigt, dass das Reaktionsverhalten der $RuO_2(110)$ -Oberfläche in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserstoff von der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen geprägt wird. Nur so ist es zu erklären, dass Wassermoleküle, die undissoziiert auf der Oberfläche gebunden sind, erst bei einer Temperatur

von 410 K desorbieren. Dabei stellen insbesondere die Wasserstoffbrückenbindungen, die sich zwischen den on-top-Sauerstoffatomen ausbilden, fluktuierende Strukturen dar. In der Art des Crotthus-Effekts werden ständig Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei on-top-Sauerstoffatomen gelöst und anderweitig neu gebildet. Eine feste Zuordnung von Wasserstoffatomen zu einem Sauerstoffatom ist somit nur als Momentaufnahme zulässig.

Viele Reaktionen auf oxidischen Oberflächen lassen sich ohne Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht vernünftig beschreiben. Dies trifft besonders auf Reaktionen mit organischen Molekülen (Alkohole, Carbonsäuren, Amine, ...) zu - aber auch auf Wasser selbst, das vielfach die Rolle eines Katalysatorgifts spielt. Dem sukzessiven Aufbau von Wassermolekülen aus seinen Bestandteilen Sauerstoff und Wasserstoff, wie es hier auf der RuO₂(110)-Oberfläche demonstriert wurde, werden Experimente folgen, in denen die kompletten Moleküle der Oberfläche dargeboten werden. In dieser Arbeit wird in Kapitel 6.3 auf das Methanol eingegangen werden, wobei auf die hier gewonnenen Erkenntnisse zurückgegriffen wird.

6.2.5 Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid:

Reversible Deaktivierung am Beispiel der CO-Oxidation

Motivation: Dass die Wasserstoffadsorption auf den Brückensauerstoffatomen eine anschließende Sauerstoffadsorption auf den 1f-cus-Ruthenium-Atomen nicht beeinträchtigt, konnte im Kapitel 6.2.4 gezeigt werden. Es stellte sich dann die Frage, ob eine Oxidationsreaktion, bei der die Brückensauerstoffatome konsumiert werden, durch adsorbierten Wasserstoff beeinflusst wird. Es war naheliegend dies als erstes an der CO-Oxidationsreaktion zu überprüfen, da diese die am besten untersuchte Reaktion auf der RuO₂(110)-Oberfläche ist. Ziel der nachfolgend beschriebenen Experimente war zu zeigen, ob man mit zuvor angebotem Wasserstoff die Reaktivität der Oberfläche so manipulieren kann, dass von den ursprünglichen zwei Reaktivitätszentren nur noch die 1f-cus-Ruthenium-Atome erhalten bleiben, während die Brückensauerstoffatome durch den adsorbierten Wasserstoff blockiert sind. Somit könnten die Adsorption und Desorption von CO weiterhin stattfinden. Die Oxidation zu CO₂ aber würde unterbunden. Es bestand somit die Hoffnung, auf einfache Weise eine partielle, reversible Deaktivierung der Oberfläche zu erreichen.

Ergebnisse: Zunächst wurde mit XPS geprüft, ob CO nach einem Angebot von Wasserstoff adsorbiert. Eine Auswahl von drei Spektren ist in *Abb. 6.2- 37* gezeigt. Die stöchiometrische Oberfläche wurde zunächst mit 4 L H₂ bei 110 K behandelt und kurzzeitig bis 400 K erhitzt. Damit konnte gewährleistet werden, dass sich der Wasserstoff ausschließlich auf den Brückensauerstoffatomen befindet und die 1f-cus-Rutheniumatome frei von CO- und Wassermolekülen sind. Das Spektrum (rot) zeigt die erwarteten Signale (s. Kap. 6.2.3): Neben dem Hauptsignal des Volumensauerstoffs zeigt sich ein weiteres Signal, welches mit einer Verschiebung von 1.14 eV zu höheren Bindungsenergien die Besetzung der Brückensauerstoffatome mit Wasserstoffatomen anzeigt. Mit einem Angebot von 0.5 L CO bei 110 K (blau) wächst bei 533 eV ein neues Signal heraus, welches beim Heizen bis 273 K an Intensität etwas abnimmt (grün). Dieses neue Signal lässt sich dem Sauerstoff im adsorbierten CO-Molekül (auf 1f-cus-Ru) zuordnen. Die CO-Adsorption wird offenbar durch die Präsenz der O_{br}H-Gruppen offenbar nicht unterbunden.

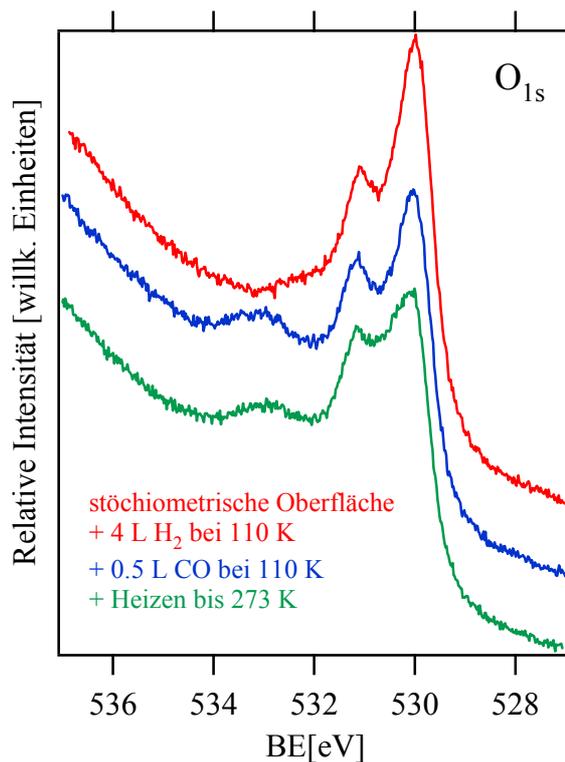


Abb. 6.2- 37: O_{1s} -XP-Rohspektren der wasserstoffbelegten Oberfläche vor und nach der Dosierung von CO. Die stattfindende CO-Adsorption ist an dem Signal bei 533 eV zu erkennen.

Dieses Ergebnis wurde mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie überprüft. Auf die stöchiometrische Oberfläche wurden zunächst 5 L CO bei 150 K angeboten. Bei dieser Temperatur adsorbiert das CO auf den 1f-cus-Ruthenium-Atomen, greift aber die Brückensauerstoffatome nicht an [36]. Dann wurden Spektren für $m/e=28$ und $m/e=44$ mit einer Heizrate von 3 K/s aufgenommen. Dabei reagiert das meiste CO zu CO₂ während ein geringerer Anteil die Oberfläche als CO wieder verlässt. Bietet man jedoch vor der CO-Dosierung Wasserstoff an und heizt kurz bis 410 K, so wird die CO₂-Bildung mit zunehmender Wasserstoffdosis immer weiter zurückgedrängt. Ein Signal von Formaldehyd konnte nicht gefunden werden. Betrachtet man das Spektrum für $m/e=28$ für die CO-Dosierung (ohne Wasserstoff), so erscheinen oberhalb von 400 K die Signale, die in der Desorption von CO von den 2f-cus-Ruthenium-Atomen ihren Ursprung haben. Hier wurde demnach bereits ein Teil der Sauerstoffbrücken durch CO ersetzt. Diese Signale werden mit zunehmender Wasserstoffdosis kleiner und verschwinden schließlich bei 20 L H₂ vollständig. Ebenso kann man im Spektrum von $m/e=28$ erkennen, dass sich die Signalgruppe, der die Desorption von den 1f-cus-Ru-Atomen zugeordnet wird, durch die Wasserstoffdosierung zu höheren Temperaturen verschiebt. Es scheint durch den adsorbierten Wasserstoff auf den Brückensauerstoffatomen demnach zu einer leichten Stabilisierung von CO-Molekülen zu

kommen. Der Grund könnte in einer durch die benachbarten Hydroxylgruppen veränderten Reaktivität der cus-Ru-Atome liegen [69].

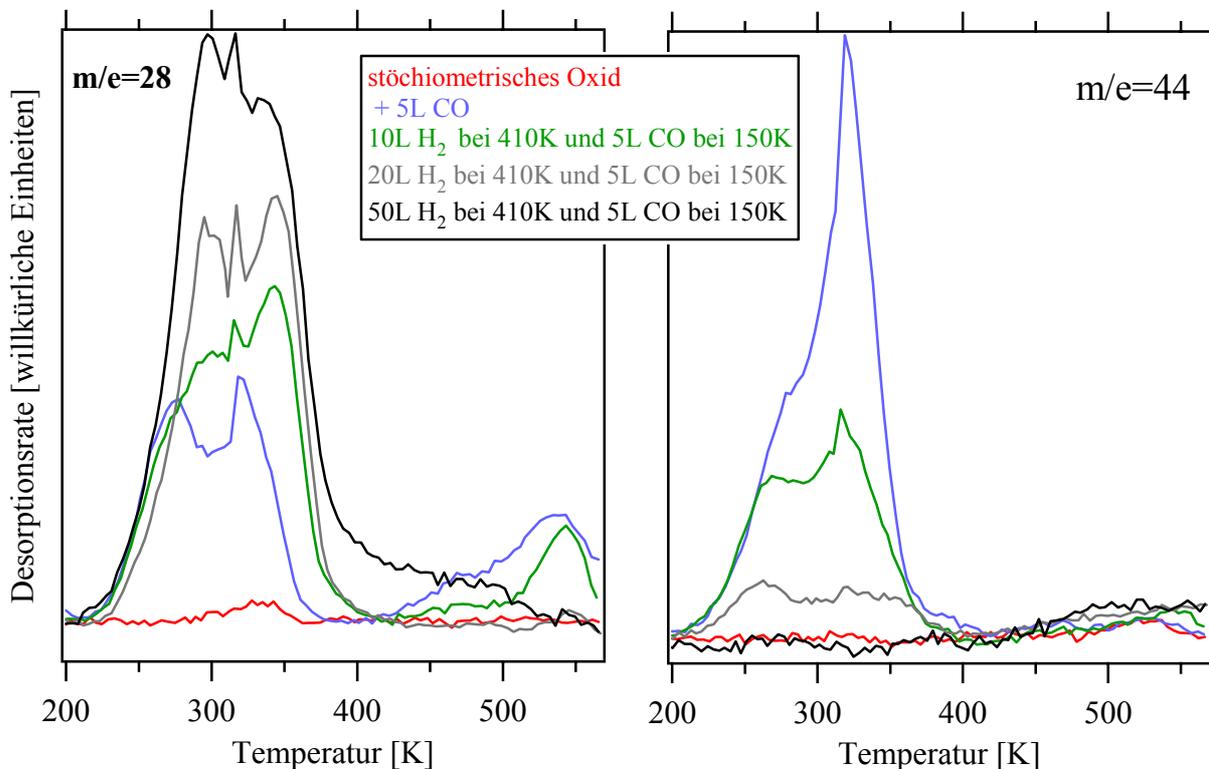


Abb. 6.2- 38: Thermodesorptionsspektren für $m/e=28$ und $m/e=44$. Diese Spektren zeigen deutlich den Einfluss von präadsorbiertem Wasserstoff auf die CO-Oxidation. Die Heizrate betrug 3 K/s.

Diskussion: Anhand der CO-Oxidation, für die beide reaktiven Zentren auf der Oberfläche wichtig sind, konnte gezeigt werden, dass es tatsächlich gelingt, die Oberfläche partiell und reversibel zu deaktivieren. Dies bedeutet, dass die Adsorption und Desorption weiterhin stattfinden können, die Oxidation von CO aber nicht.

Dies ist grundsätzlich nicht neu, da man ja die Brückensauerstoffatome durch ein CO-Angebot bei RT nicht nur abreagieren, sondern auch durch CO-Brücken ersetzen kann. Auch auf diesem Weg erreicht man eine partielle Deaktivierung. Dem CO als deaktivierendem Element entspräche im Fall eines Wasserstoffangebots die Hydroxylgruppe. Sowohl die Reduktion der Oberfläche mit Wasserstoff als auch mit CO führt bei Raumtemperatur zu einer mild reduzierten Oberfläche, bei der die deaktivierenden Elemente die Struktur der Oberfläche stabilisieren. Beim Heizen bis 600 K erhält man in beiden Fällen eine stark reduzierte Oberfläche, auf der die Struktur lokal zerstört ist.

Die Analogie zwischen beiden Methoden zur partiellen Deaktivierung (durch Wasserstoff und CO) erstreckt sich auch auf die Wiederherstellung der ursprünglichen Reaktivität. Durch

Sauerstoff bei 400 K lässt sich die Oberfläche wieder in den stöchiometrischen Zustand versetzen. Dennoch bestehen auch Unterschiede: Bei der partiellen Deaktivierung mit CO wird die Oberfläche grundsätzlich verändert, da die reaktiven Zentren (O_{br}) zunächst entfernt und dann durch ein unreaktives Fragment substituiert werden. Dies wirkt sich schließlich auch auf den Restaurationsprozess aus. So wie bei der partiellen Deaktivierung 2 ML CO nötig waren, sind nun auch 2 ML Sauerstoff notwendig, um der Oberfläche wieder zu ihrer ursprünglichen Reaktivität zu verhelfen (eine ML zur Oxidation der CO-Brücken und eine ML für die Bildung neuer Sauerstoffbrücken). Die Restauration einer mit Wasserstoff partiell deaktivierten Oberfläche ist dagegen bereits mit einer halben ML Sauerstoff möglich. Diese reicht aus, um den Wasserstoff von den Brückensauerstoffatomen in einer Wasserstofftransferreaktion wieder zu entfernen. Eine ähnliche Transferreaktion wurde für CO nicht gefunden. Da es sich beim Deaktivierungsprozess mit Wasserstoff nur um die Absättigung der freien Valenz der Brückensauerstoffatome handelt (und nicht um einen Austausch von Atomen) könnte man daher auch von einer (partiellen) Passivierung der Oberfläche sprechen.

Insgesamt sind nun drei Prozesse bekannt, die die Reaktivität der $RuO_2(110)$ -Oberfläche ganz oder teilweise zum Erliegen bringen. Die Substitution von aktiven Zentren durch CO, sowie die Passivierung mit Wasserstoff sind adsorbatbedingte Deaktivierungen. Sie sind reversibel. Im Gegensatz dazu ist die strukturelle Deaktivierung irreversibel. Die einmal gebildete rekonstruierte inaktive Oxidphase lässt sich nach heutigem Kenntnisstand unter UHV-Bedingungen nicht mehr zurück in die aktive nicht-rekonstruierte Oxidphase überführen. Darüber hinaus liefert die rekonstruierte $c(2 \times 2)$ -Oxidphase ein Beispiel für eine vollständige Deaktivierung. Auf ihr finden auch keine Ad- und Desorptionsprozesse mehr statt (siehe Kapitel 6.1.2).

6.3 Wechselwirkung von Methanol mit der RuO₂(110)-Oberfläche

In diesem Kapitel wird die Wechselwirkung von Methanol mit der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche untersucht. Die Adsorptionsgeometrie konnte mit LEED aufgeklärt werden. Anhand von HRCLS-Messungen wurde sowohl dissoziative als auch nicht-dissoziative Adsorption bezüglich der O-H-Bindung festgestellt, wobei die O-C-Bindung intakt bleibt. Beim Heizen der Probe wurden mit TDS Methanol, Formaldehyd und Kohlenstoffdioxid als Hauptprodukte identifiziert, die zwischen 100 K und 550 K von der Oberfläche desorbieren. STM-Messungen zeigen, dass die Oberfläche nach der CO₂-Bildung Defekte in den Reihen der Sauerstoffbrücken aufweist.

Anhand der mit Wasserstoff erhaltenen Ergebnisse wurde nun die Wechselwirkung der RuO₂(110)-Oberfläche mit Methanol untersucht. Durch die OH-Gruppe ist Methanol auch zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt, kann jedoch im Vergleich zum Wassermolekül nur als einfacher H-Donator wirken. Mit Hilfe von LEED-, TDS-, XPS- und STM-Messungen wurden folgende Fragestellungen zur Adsorptionsgeometrie und zum Reaktionsverhalten von Methanol untersucht:

1. Welche Adsorptionsgeometrie hat Methanol auf der RuO₂(110)-Oberfläche?
2. Dissoziiert Methanol bei der Adsorption?
3. Welche Reaktionsprodukte bilden sich bei Temperaturerhöhung?
4. Wie verändert sich die Oberfläche nach einem Adsorptions- und Heizzyklus?

Ergebnisse: Zunächst wurde der Versuch unternommen, die Adsorptionsgeometrie von Methanol auf der RuO₂(110)-Oberfläche mit LEED aufzuklären. Dazu wurden 5 L Methanol bei 300 K auf die stöchiometrische Oberfläche angeboten und bei 105 K LEED-IV-Kurven über einen Gesamtenergiebereich von 869 eV aufgenommen. Das LEED-Bild zeigte keine Überstrukturreflexe, sodass die Adsorptionsgeometrie des Methanols auf der RuO₂(110)-Oberfläche nur aus den ganzzahligen Reflexen bestimmbar war. Die experimentell erhaltenen IV-Kurven wurden mit verschiedenen Modellen simuliert, und die experimentellen und theoretischen Daten quantitativ miteinander verglichen. Drei der getesteten Modelle sind in *Abb. 6.3- 1* dargestellt. Im ersten Modell wurde die O-C-Bindung senkrecht zur Oberfläche angenommen, wobei das Sauerstoffatom an das 1f-cus-Ruthenium-Atom der Oberfläche bindet. Mit diesem Modell konnte ein R_{Pendry}-Wert von 0.56 erreicht werden. Im zweiten Modell wurde eine dissoziative Adsorption bezüglich der O-C-Bindung zugrunde gelegt. Für

dieses Modell gab es zwei Gründe. Zum einen ist die C-O-Bindung schwächer als die O-H-Bindung (Die heterolytischen Dissoziationsenergien [73] in der Gasphase betragen 1160 kJ/mol bzw. 1596 kJ/mol). Zum anderen würden sich benachbarte OH-Fragmente auf den 1f-cus-Ruthenium-Atomen über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren (siehe Kapitel 6.2). Dieses Modell konnte mit einem R_{Pendry} -Wert von 0.49 angepasst werden. Das dritte Modell ähnelt dem ersten insofern, als das die O-C-Bindung bei der Adsorption intakt bleibt, und das Molekül über das Sauerstoffatom an die unterkoordinierten Rutheniumatome der Oberfläche bindet. Der C-O-Ru-Bindungswinkel ist nun aber kleiner 180° , das heißt, dass die O-C-Bindungsachse zur Oberfläche geneigt ist. Dieses Modell konnte mit einem R_{p} -Wert von 0.29 am besten an die experimentellen Daten angepasst werden (*Abb. 6.3- 2*). Die so gefundene Struktur ist in *Abb. 6.3- 3* gezeigt. Vom Methanol sind nur die Positionen der C- und der O-Atome angegeben. Die Lage der Wasserstoffatome war mit LEED nicht bestimmbar. Durch die nicht lotrechte Lage der O-C-Bindungsachse wurde mit „splitpositions“ [74] gerechnet. Es wurde der Besetzungsfaktor mit 0.25 (im Gegensatz zu 1.00 beim Sauerstoffatom des Methanols) für das Kohlenstoffatom angesetzt, da durch die Symmetrie (P2mm) 3 zusätzliche Kohlenstoffatome pro Einheitszelle generiert werden. Das Kohlenstoffatom wird damit statistisch über die vier symmetrisch äquivalenten Positionen verteilt.

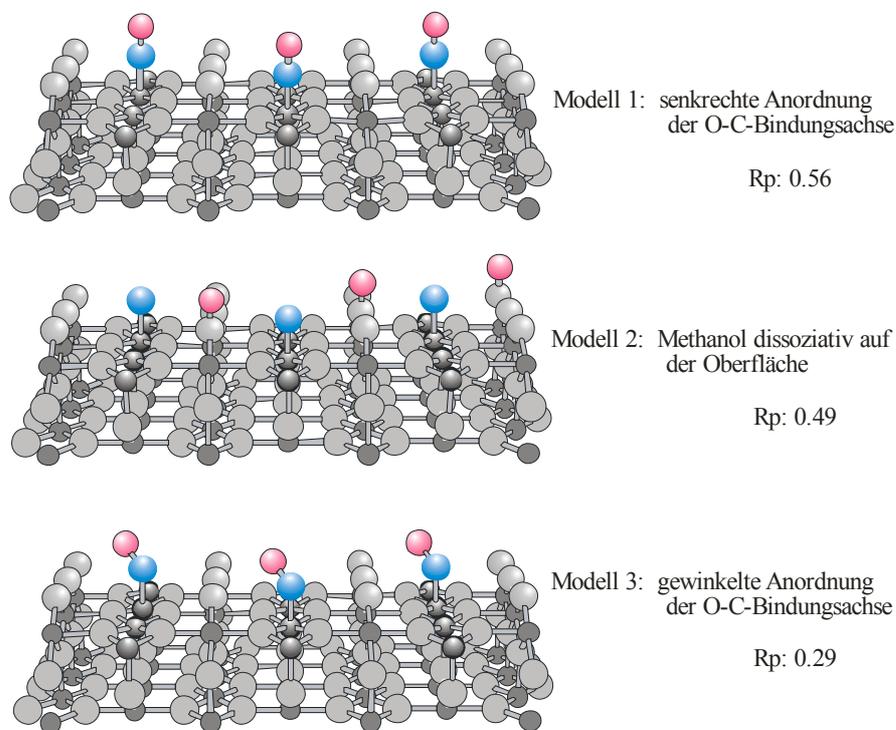


Abb. 6.3- 1: Drei Modelle, für die eine Anpassung an die experimentellen LEED-IV-Kurven vorgenommen wurde. Blau: Sauerstoff; rot: Kohlenstoff.

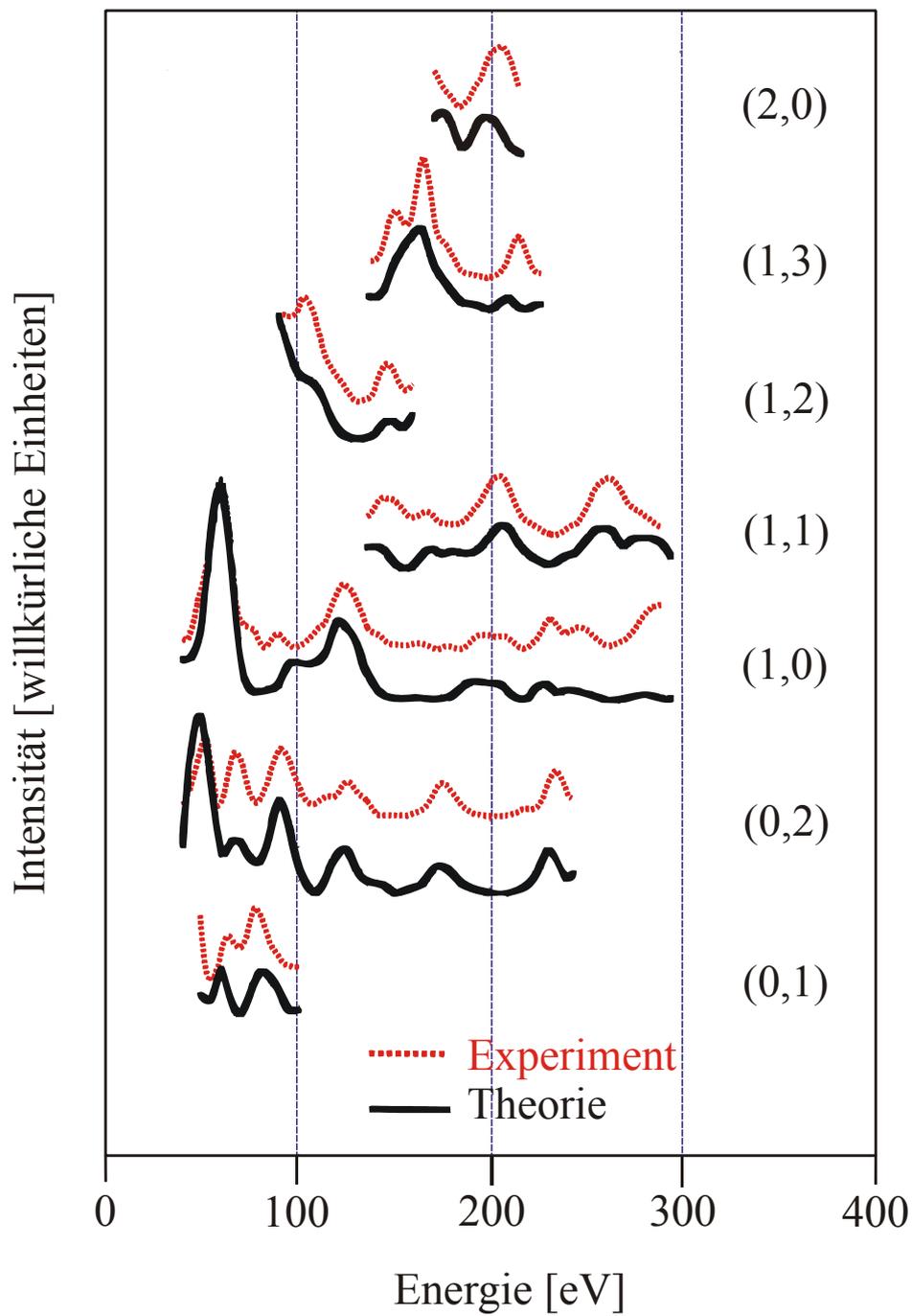


Abb. 6.3- 2: Vergleich der experimentellen mit den theoretischen LEED-IV-Kurven nach Modell 3 (siehe Abb. 6.3- 1). Der R_F -Wert liegt bei 0.29. Die IV-Kurven wurden aufgenommen, nachdem bei Raumtemperatur 5 L Methanol in die UHV-Kammer eindosiert wurden. Gesamtenergiebereich: 869 eV.

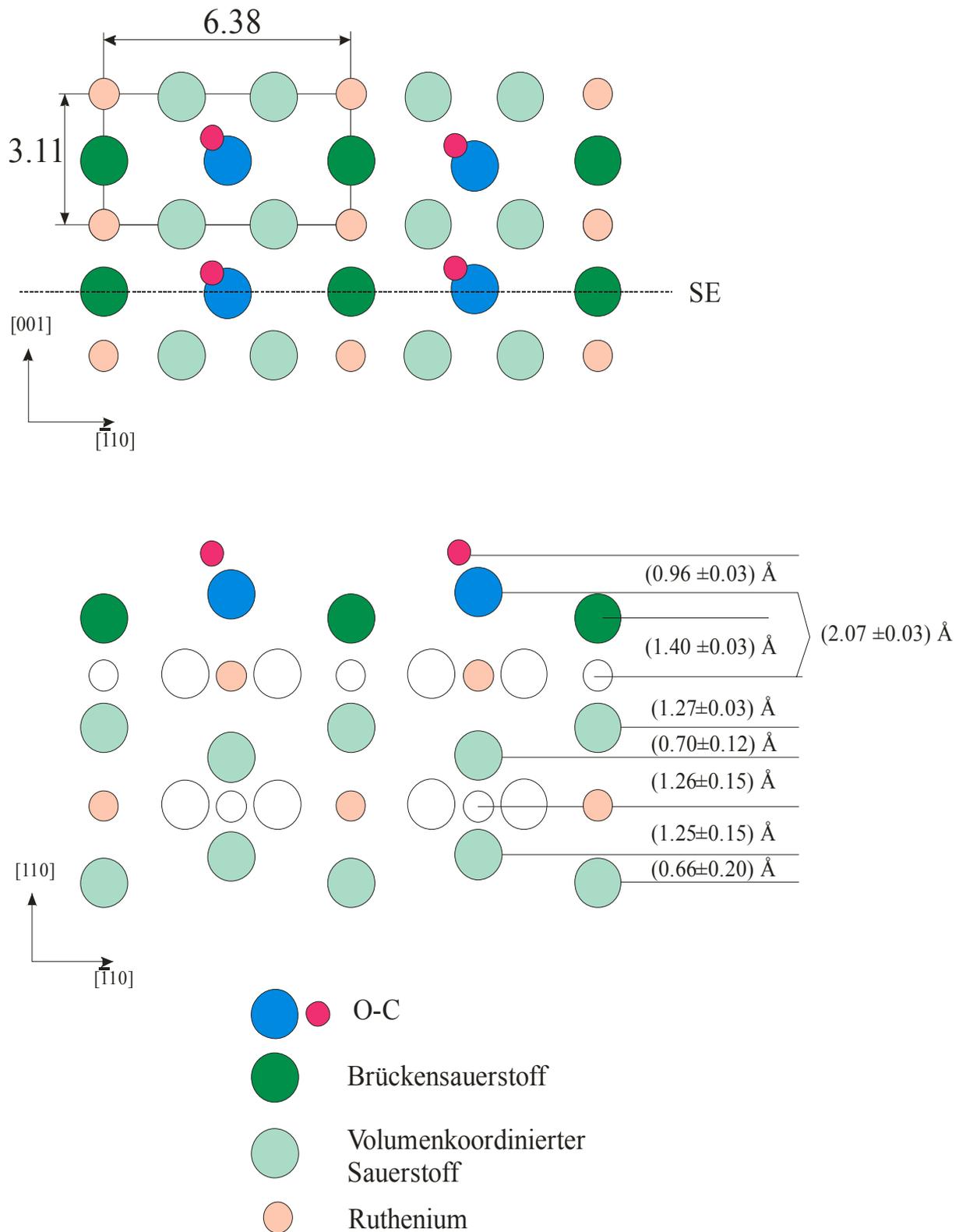


Abb. 6.3- 3: Struktur der mit Methanol bedeckten $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche nach Modell 3 (R_p -Faktor: 0.29) Die Aufsicht (oben) zeigt die Lage des adsorbierten Methanols in der Einheitszelle. Vom Methanol sind nur das C- und das O-Atom dargestellt. Es wurde mit „split positions“ gerechnet. Im unteren Teil der Darstellung ist ein Schnitt durch die obersten Lagen der adsorbatbedeckten Oberfläche gezeigt. Der Schnitt wurde entlang der gestrichelten Linie der oberen Abbildung gelegt. Die nicht ausgefüllten Kreise zeigen Atome, die 1.56 Å vor bzw. hinter der Schnittebene (SE) liegen.

Im nächsten Experiment wurde untersucht, ob nach einem Methanolangebot bei 105 K und anschließendem Heizen der Probe bis Raumtemperatur eine Änderung der Oberflächenstruktur auftritt¹. Diese Änderung bezieht sich wiederum nur auf eine andere Anordnung bzw. Ausrichtung der O-C-Bindungsachse, nicht aber auf mögliche Umlagerungen oder Abspaltungen des Wasserstoffs. Es wurden 1.5 L Methanol bei 105 K auf die stöchiometrische Oberfläche angeboten und danach bis 300 K geheizt. Nach dem Heizen wurden jeweils IV-Kurven aufgenommen und miteinander verglichen. In *Abb. 6.3- 4* sind drei Paare der IV-Kurven dargestellt. Es zeigt sich, dass die IV-Kurven weitgehend identisch sind. Zwischen 105 K und 300 K ist mit LEED keine Strukturänderung feststellbar.

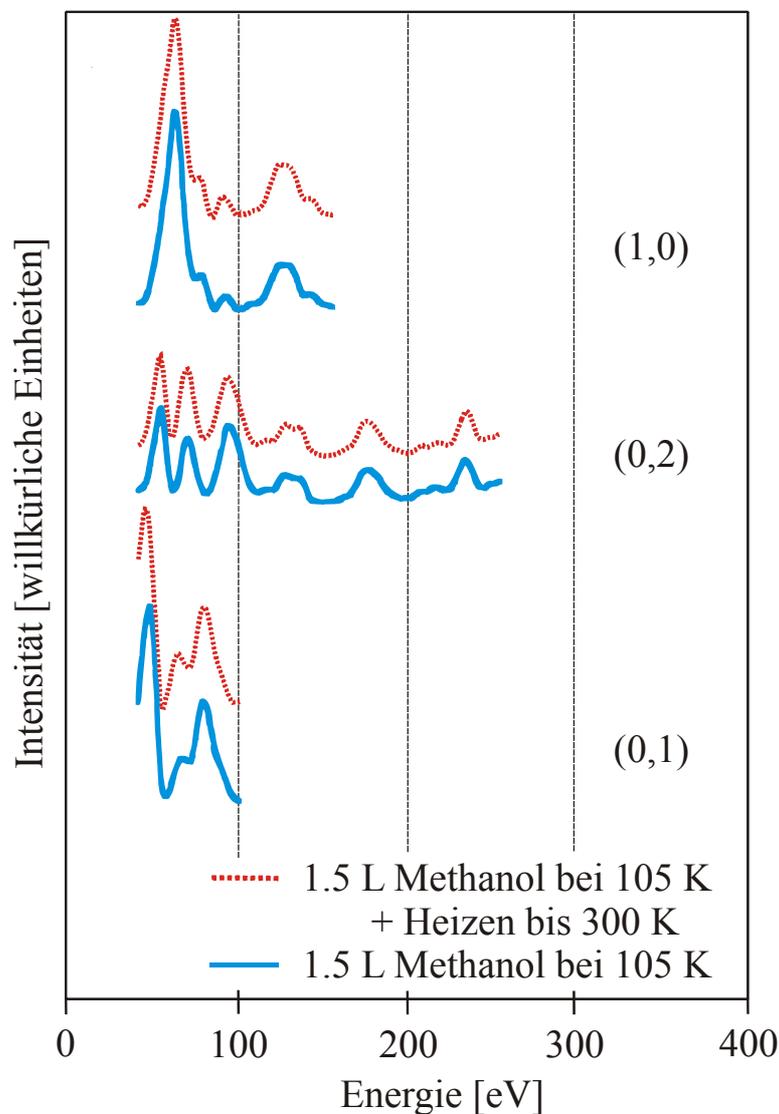


Abb. 6.3- 4: LEED-IV-Kurven der stöchiometrischen Oxidoberfläche mit 1,5 L Methanol, das bei einer Probertemperatur von 105 K angeboten wurde (blau) und nach dem Heizen bis 300 K (rot). Die hohe Übereinstimmung ($R_p=0.06$) weist auf identische Strukturen hin.

¹ Die anfängliche Hoffnung, mit LEED adsorbiertes Methanol von der Methoxy-Spezies unterscheiden zu können, erfüllte sich leider nicht.

Die TD-Experimente wurden durchgeführt, um das Reaktionsverhalten des Methanols auf der Oxidoberfläche zu untersuchen. Hier stand die Frage im Vordergrund, ob die RuO₂(110)-Oberfläche als partieller Oxidationskatalysator geeignet ist. Daher wurde das Augenmerk auf eine mögliche Formaldehyd-Bildung gelegt.

Das Massenspektrum vom Methanol zeigt drei intensitätsstarke Signale:

$m/e = 32$: CH₃OH (ca. 65%, Molpeak)

$m/e = 31$: CH₃O (100%)

$m/e = 29$: CHO (ca. 70%)

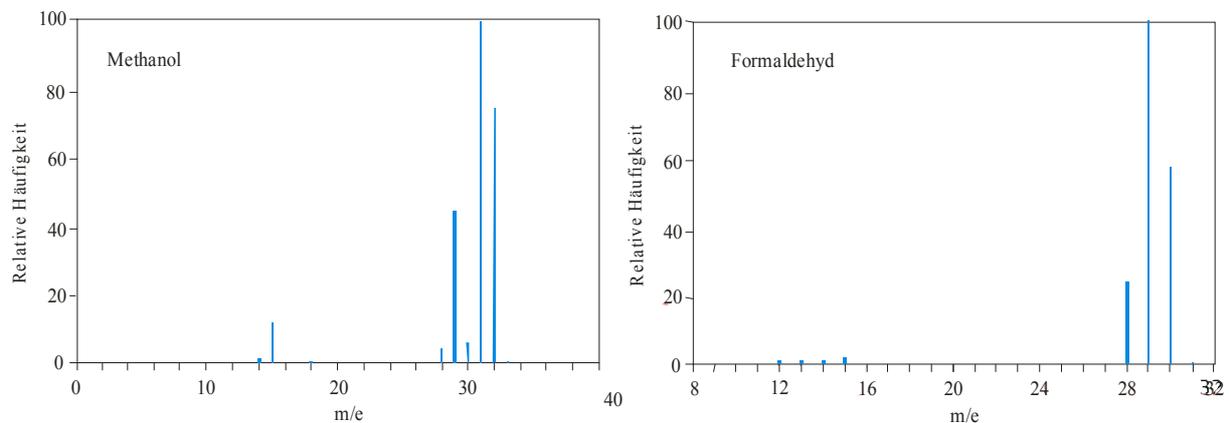


Abb. 6.3- 5: Massenspektren von Methanol (links) und Formaldehyd (rechts).

Im Massenspektrum des Formaldehyds, einem der denkbaren Reaktionsprodukte des Methanols auf einer Oxidoberfläche, finden sich ebenfalls drei intensitätsstarke Signale:

$m/e = 30$: CH₂O (ca. 60%, Molpeak)

$m/e = 29$: CHO (100%)

$m/e = 28$: CO (ca. 25 %)

Aus dem Vergleich beider Massenspektren wird deutlich, dass $m/e=31$ charakteristisch für Methanol ist, da $m/e= 32$ auch molekularer Sauerstoff sein kann und $m/e=29$ in beiden Massenspektren vertreten ist. Schwieriger ist die Situation beim Formaldehyd. CO ist als ein mögliches Reaktionsprodukt nicht charakteristisch. Somit bleibt nur der Molpeak ($m/e=30$), der allerdings auch im Massenspektrum des Methanols vertreten ist (ca. 10%). Es ist also stets der Anteil des Formaldehyds aus dem Fragmentierungsmuster des Methanols zu subtrahieren,

um zu entscheiden ob Formaldehyd aus einer Oberflächenreaktion oder ausschließlich im Massenspektrometer entstanden ist¹.

Zunächst wurden 10 L Methanol bei 105 K auf die stöchiometrische Oberfläche angeboten und TD-Spektren für $m/e=18$; 30; 31 und 44 bis 550 K aufgenommen. Die Spektren sind in *Abb. 6.3- 6* und *Abb. 6.3- 7* dargestellt.

Für $m/e=31$ erkennt man zwei ausgeprägte Desorptionssignale. Für $m/e=30$ wird deutlich, dass die Signale auch nach Abzug des Fragmentierungsanteils vom Methanol nicht verschwinden. Man kann daher davon ausgehen, dass Formaldehyd gebildet wird und die Oberfläche verlässt.

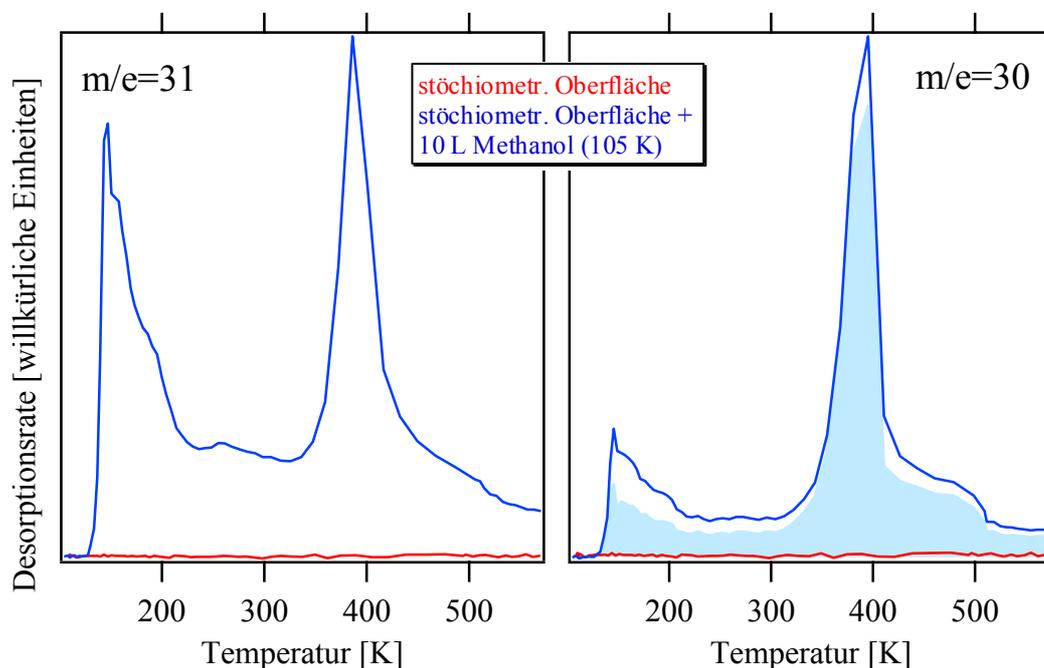


Abb. 6.3- 6: TD-Spektren für $m/e=31$ und $m/e=30$ vor und nach der Dosierung von 10 L Methanol auf die stöchiometrische Oxidoberfläche. Die blau unterlegte Fläche zeigt das um das Fragmentierungsmuster des Methanols korrigierte Signal für $m/e=30$. Heizrate: 4 K/s.

Nach *Abb. 6.3- 7* geht aus der Wechselwirkung mit Methanol kaum Wasser hervor. Dagegen wird eine beträchtliche Menge an CO_2 gebildet. Das Spektrum der stöchiometrischen Fläche zeigt zwei Signale für CO_2 ($m/e=44$), deren Maxima bei 300 K bzw. 500 K liegen. Beide Signale haben ihre Ursache im CO aus dem Restgas, welches bei 300 K mit den Brückensauerstoffatomen zu CO_2 reagiert, bzw. als verbrückendes CO mit einem

¹ Neben Formaldehyd sind auch Dimethoxymethan ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, DMM) und Methylformiat (HCOOCH_3 , MF) als weitere Reaktionsprodukte möglich. In den Massenspektren der beiden letztgenannten Moleküle ist die Masse $m/e=30$ aber nur marginal vertreten.

benachbarten Brückensauerstoffatom CO_2 bildet. Nach einem Angebot von 10 L Methanol bei einer Proben­temperatur von 105 K verschwindet das CO_2 -Signal bei 300 K vollständig, während das Signal bei 500 K stark anwächst.

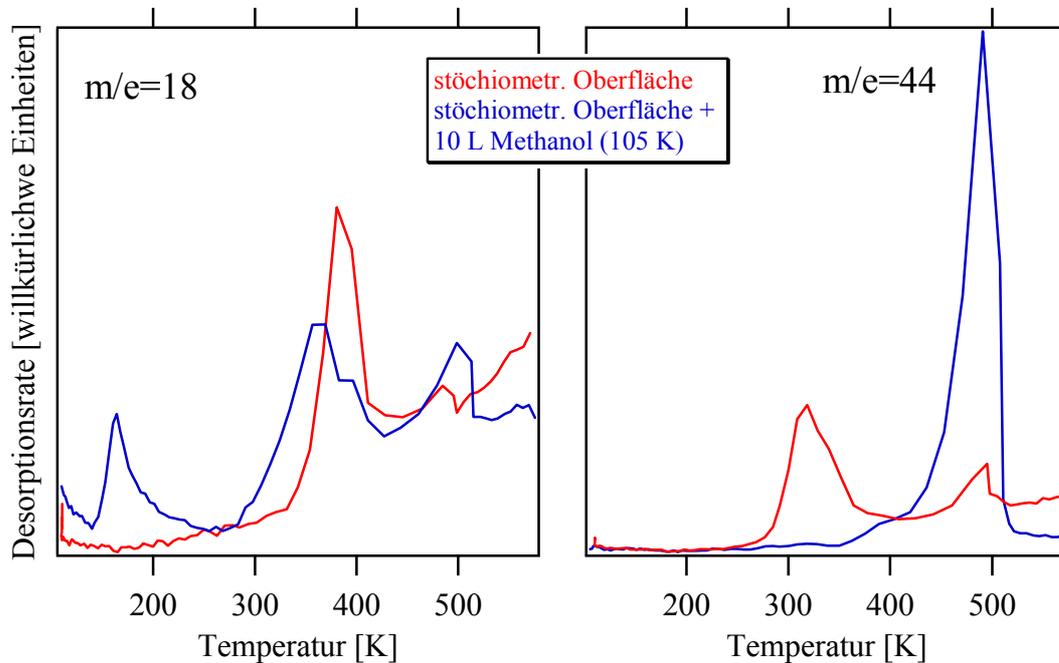


Abb. 6.3- 7: TD-Spektren für $m/e=18$ (Wasser) und $m/e=44$ (Kohlenstoffdioxid) vor und nach der Dosierung von 10 L Methanol auf die stöchiometrische Oxidoberfläche. Heizrate: 4 K/s.

Für die STM-Untersuchungen wurden zunächst 0.1 L Methanol bei einer Proben­temperatur von 300 K eindosiert. Wie *Abb. 6.3- 8* (links) zeigt, verändert dies das Bild der Probenoberfläche so stark, dass die Reihen der Brückensauerstoffatome kaum noch zu erkennen sind. Was an dieser Aufnahme deutlich wird, ist, dass die Adsorbatmoleküle einzeln sind und keine Tendenz zeigen, die Reihen zwischen den Sauerstoffbrücken lückenlos zu füllen.

Für eine genauere Betrachtung wurde die Methanol-Dosis stark reduziert. Bietet man lediglich 0.003 L Methanol bei 300 K an (*Abb. 6.3- 8*, rechts), so erkennt man vereinzelte helle Merkmale, die sich zwischen den O_{br} -Reihen befinden. Dort findet man auch paarweise auftretende Atome, die

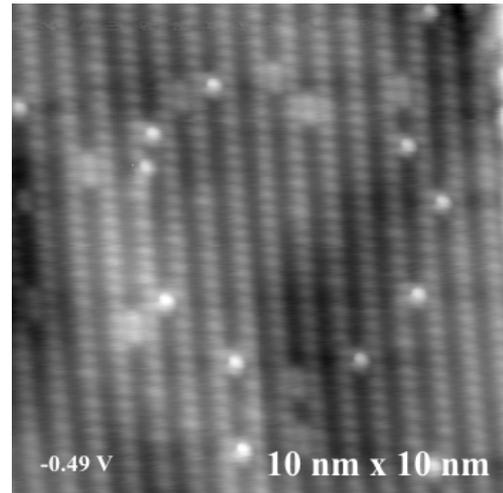
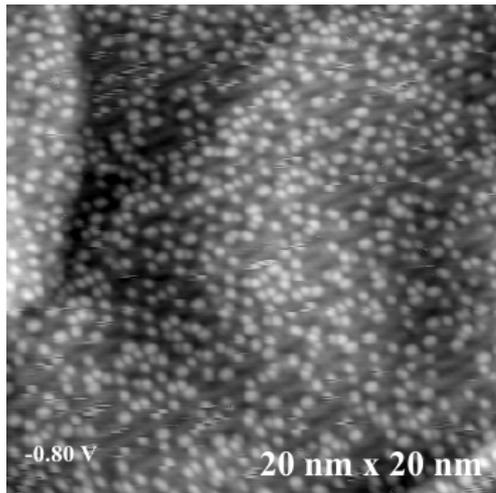


Abb. 6.3- 8: STM-Aufnahmen, nachdem 0.1 L (links) und 0.003 L (rechts) Methanol bei 300 K auf die stöchiometrische Fläche angeboten wurden.

an die bei Raumtemperatur ebenfalls zu Paaren angeordneten O_{ot} -Atome erinnern¹. Dieses Bild bleibt durch einen Heizschritt bis 353 K (Abb. 6.3- 9, links) unbeeinflusst. Heizt man die Probe bis 453 K, so erkennt man nun deutliche Modulationen in den Reihen der Brückensauerstoffatome. Die Atompaare zwischen den O_{br} -Reihen verschwinden, während die hellen Merkmale dort verbleiben (Abb. 6.3- 9, rechts). Heizt man bis 503 K, dann verschwinden die hellen Merkmale zwischen den O_{br} -Reihen (Abb. 6.3- 10, links). Stattdessen

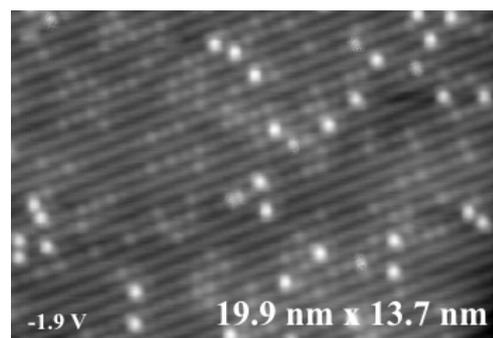
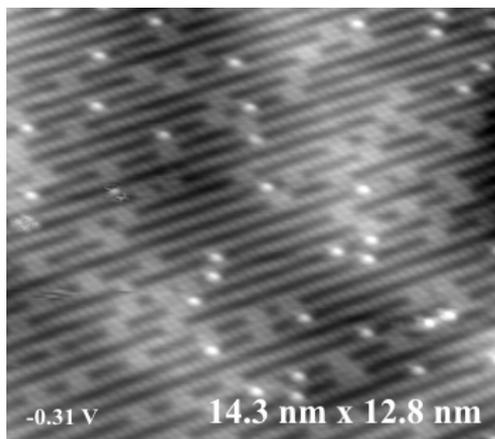


Abb. 6.3- 9: STM-Aufnahmen, nachdem die mit 0.003 L Methanol behandelte Probe bis 353 K (links) und 453 K (rechts) geheizt wurde.

findet man nun ähnlich aussehende Merkmale direkt auf den O_{br} -Reihen. Diese Merkmale sind ungleichmäßig über die Fläche verteilt. Es finden sich nun auch Paare dieser Merkmale.

¹ Die Herkunft dieser Atompaare konnte bislang nicht geklärt werden. Möglich wäre, dass es sich dabei um Sauerstoff handelt, der im Methanol gelöst ist.

Die Modulationen in den O_{br} -Reihen sind immer noch vorhanden und verschwinden auch nicht, wenn die Probe bis 603 K (Abb. 6.3- 10, rechts) geheizt wird. Die hellen Merkmale gehen aber bei 603 K größtenteils verloren.

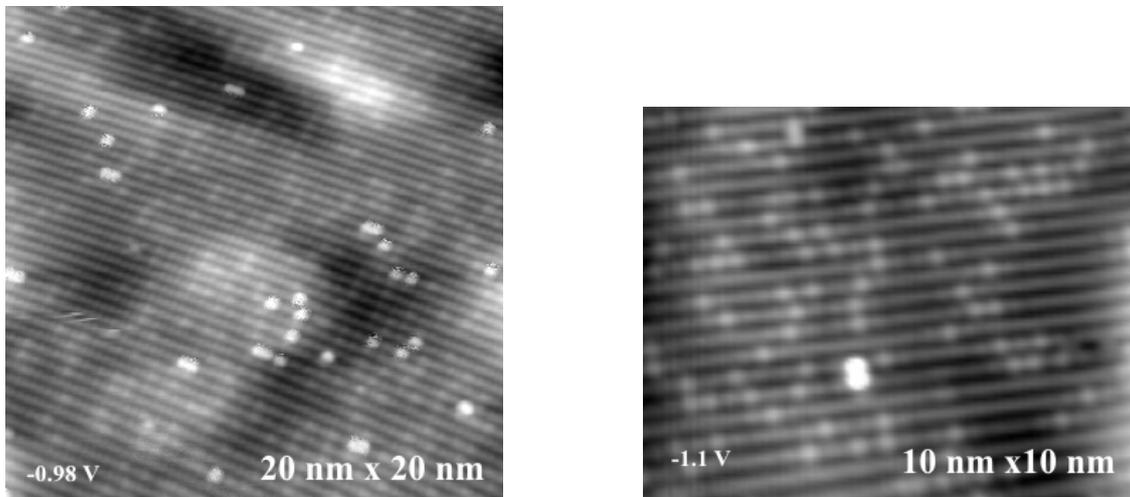


Abb. 6.3- 10: STM-Aufnahmen, nachdem die mit 0.003 L Methanol behandelte Probe bis 503 K (links) und 603 K (rechts) geheizt wurde.

Bei einer Methanol-Dosis von 0.1 L treten nach einem Temperatursprung auf 503 K einzelne Defekte auf (Abb. 6.3- 11, links), die bei weiterem Heizen bis 573 K schließlich zusammenlaufen und z.T. größere Defektbereiche bilden (Abb. 6.3- 11, rechts).

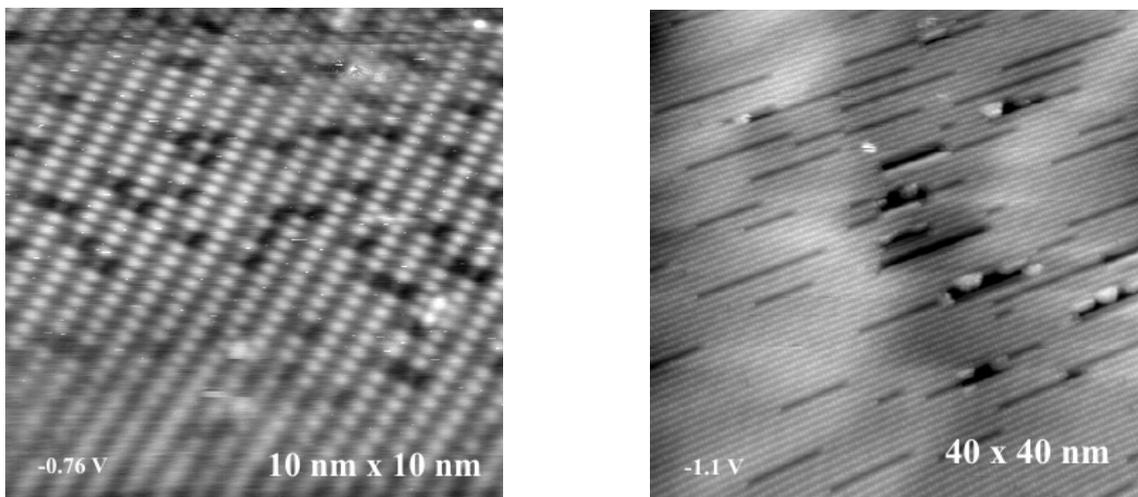


Abb. 6.3- 11: STM-Aufnahmen, nachdem die mit 0.1 L Methanol behandelte Probe bis 503 K (links) und 573 K (rechts) geheizt wurde.

Die HRCLS-Messungen wurden durchgeführt, um den Verbleib der Wasserstoffatome während der Adsorption und Reaktion von Methanol auf der Oberfläche zu klären. Es sei

daran erinnert, dass mit LEED nur die Position des O- und C-Atoms zu bestimmen war, da die Wasserstoffatome zu schwache Streuer darstellen.

Zunächst wurden bei 105 K erst 0.25 L und danach weitere 0.75 L Methanol auf die stöchiometrische Oberfläche angeboten (Abb. 6.3- 12, links). Ebenso wie andere Moleküle, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken fähig sind (z.B. Wasser und Ammoniak), bildet auch Methanol bei tiefen Temperaturen Multilagen aus. Multilagensignale in XPS- und TDS-Spektren sättigen nicht und können daher bei höheren Dosen das gesamte Spektrum dominieren. Wie Abb. 6.3- 12 (links) zeigt, reicht eine Dosis von 1 L Methanol bei 105 K offenbar noch nicht zur Ausbildung von Multilagen aus. Deutliche Veränderungen im Vergleich zur stöchiometrischen Oberfläche sind die Ausprägungen zweier Signale auf der Seite des Volumensauerstoffsignals zu höheren Bindungsenergien. Beim Heizen bis 544 K verschwindet dann das Signal bei 531.7 eV. Stattdessen wächst bei 530.3 eV ein deutliches Signal heraus. Man erkennt hier das in Kap. 6.2.3 identifizierte O_{br} -H-Signal wieder. Die erwarteten, mit LEED nicht erkennbaren, Strukturänderungen treten somit in den HRCLS-Messungen tatsächlich deutlich zu Tage.

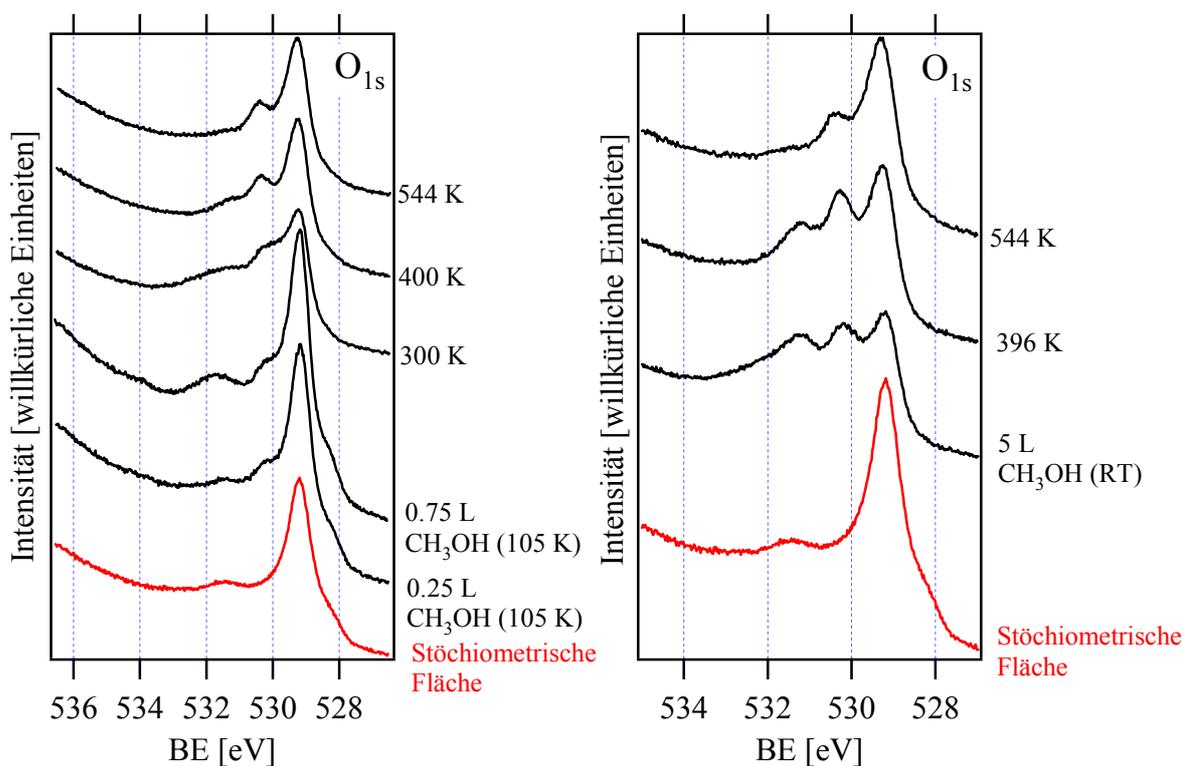


Abb. 6.3- 12: XPS-Rohspektren von der stöchiometrischen Oberfläche, auf die Methanol bei 105 K (links) und Raumtemperatur (rechts) angeboten wurde. Nach dem Methanolangebot wurde schrittweise bis 544 K geheizt.

Im nächsten Experiment wurden 5 L Methanol bei Raumtemperatur angeboten (*Abb. 6.3- 12*, rechts). Danach wurde in zwei Schritten bis 544 K geheizt. Vergleicht man die Spektren mit denen des vorigen Experiments (Methanol bei 105 K angeboten), so sind diese nach dem letzten Heizschritt einander sehr ähnlich.

Zur Untersuchung des Einflusses anderer Adsorbate auf die Wechselwirkung von Methanol mit der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche, wurden Koadsorptionsexperimente mit Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid durchgeführt. In allen drei Experimenten wurde das Methanol bei 105 K – 110 K eindosiert, und die Probe danach schrittweise geheizt.

Die Behandlung der stöchiometrischen Oberfläche mit Sauerstoff bei Raumtemperatur führt zu einer Blockade der 1f-cus-Ruthenium-Atome, die nach der LEED-Analyse die Adsorptionsplätze für das Methanol darstellen. Dadurch sollte die Adsorption des Methanols stark beeinflusst werden. Bei vollständiger Bedeckung der 1f-cus-Ruthenium-Atome mit Sauerstoff würde man lediglich eine Adsorption über Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden aktiven Sauerstoffspezies der Oberfläche (O_{ot} und O_{br}) erwarten. Im XPS-Spektrum (*Abb. 6.3- 13*) erkennt man ein breites Multilagensignal, das beim Heizen bis 245 K wieder verschwindet. Bis zu einer Probentemperatur von 300 K erscheinen die Signale breit und wenig ausdifferenziert. Erst nach einem Temperatursprung auf 420 K sind wieder Anzeichen einzelner Signale vorhanden. Erstaunlich ist, dass nach dem Temperatursprung bis 245 K, bei dem auch nach den TD-Experimenten (*Abb. 6.3- 6*) die Methanol-Multilagen bereits desorbiert sind, das XP-Spektrum sich noch deutlich von dem vor der Methanol-Zugabe unterscheidet. Der Grund dafür mag darin liegen, dass die 2 L Sauerstoff bei Raumtemperatur für die vollständige Bedeckung der unterkoordinierten Metallatome nicht ausgereicht haben. Dadurch sind auch weiterhin Adsorptionsplätze verfügbar, wobei nun auch adsorbierte Methanolküme in unmittelbarer Nachbarschaft zu on-top-Sauerstoffen vorkommen können. Damit erweitern sich die Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Bei 420 K ist der on-top-Sauerstoff desorbiert (möglicherweise auch teilweise in Form von Wasser). Das XP-Spektrum zeigt nun die gleichen Signale wie beim Methanol-Angebot auf die stöchiometrische Oberfläche bei 105 K und anschließendem Heizen bis 420 K (vergleiche *Abb. 6.3- 12*, links). Die Signalintensitäten sind jedoch unterschiedlich.

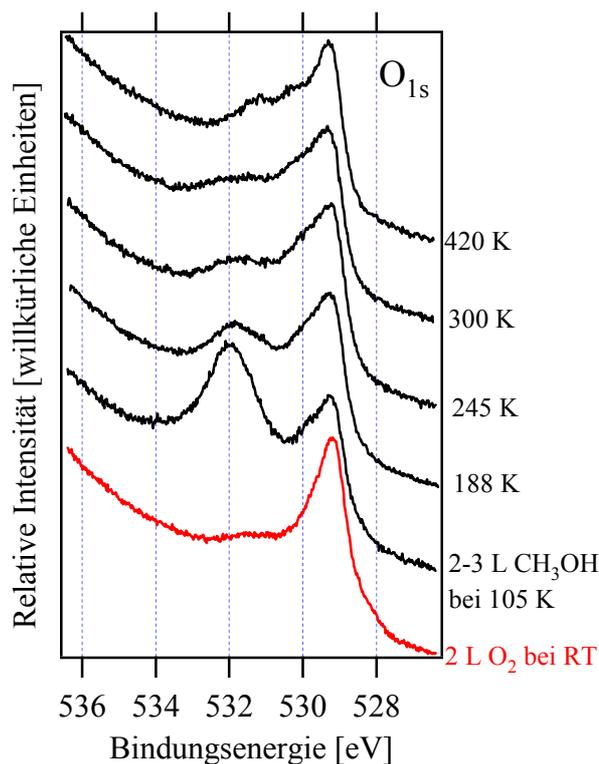


Abb. 6.3- 13: XPS-Rohspektren von der mit Sauerstoff vorbelegten Oberfläche, auf die Methanol bei 105 K angeboten wurde. Nach dem Methanolangebot wurde schrittweise bis 420 K geheizt.

Im nächsten Schritt wurden Wasserstoff und Methanol koadsorbiert. Die Vorbehandlung mit Wasserstoff zielte auf die Passivierung der Brückensauerstoffatome ab. Hier wurde kein großer Einfluss auf die Adsorption, wohl aber auf die Folgereaktionen des adsorbierten Methanols auf der Oberfläche erwartet. Gravierende Veränderungen gegenüber dem Methanolangebot auf der stöchiometrischen Oberfläche sollten daher erst beim Heizen auftreten.

Im Experiment wurden zunächst bei 110 K 4 L Wasserstoff angeboten. Danach wurde die Probe bis 420 K geheizt. Nach dem Verfahren sollten die 1f-cus-Ru-Atome frei von Adsorbaten (H_{2ad} , H_2O_{ad} , CO_{ad}) und der Wasserstoff auf den Brückensauerstoffatomen (siehe Kapitel 6.2.2) lokalisiert sein. Danach wurde wieder auf 110 K heruntergekühlt und 1.7 L Methanol angeboten. Das O_{1s} -Spektrum (siehe *Abb. 6.3- 14*, links) nach dem Wasserstoffangebot zeigt das typische Signal (Verschiebung gegenüber dem Volumensauerstoffsignal: +1.14 eV) für die O_{br} -H-Spezies. Das nachfolgende Methanolangebot führt zum erwarteten Multilagensignal. Zusätzlich bildet sich eine deutliche Signalschulter an der Flanke des Volumensauerstoffsignals zu höheren Bindungsenergien aus. Im Verlauf des Heizens wächst die Schulter weiter an, bis bei 410 K wieder das O_{br} -H-Signal hervortritt. Bei 650 K erhält man schließlich das O_{1s} -Spektrum der stöchiometrischen

Oberfläche. Der Vergleich mit den Spektren in *Abb. 6.3- 12* (links) bestätigt die Erwartung, dass die beim Heizen der Probe auf der Oxidoberfläche ablaufenden Reaktionen des Methanols durch Wasserstoff auf den Brückensauerstoffatomen stark beeinflusst wird.

Die Deaktivierung der Oberfläche durch den Austausch der Brückensauerstoffatome mit CO wurde im letzten Koadsorptionsexperiment durchgeführt. Im Vergleich zur Passivierung der Brückensauerstoffatome mit Wasserstoff werden nun die Bindungsmöglichkeiten zur Oxidoberfläche weiter eingeschränkt. Während bei der Passivierung noch die Stabilisierung des Moleküls durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Brückensauerstoffatomen erfolgen konnte, ist dies bei der Deaktivierung mit CO kaum noch möglich. Daher wurde im Vergleich zur Passivierung ein anderes Reaktionsverhalten erwartet. Die in *Abb. 6.3- 14* (rechts) gezeigten Spektren bestätigen diese Erwartung. Nach einem Angebot von 2 L CO bei Raumtemperatur ist ein großer Teil der Sauerstoffbrücken durch CO-Brücken ersetzt worden. Auf diese deaktivierte Oberfläche wurden 2 L Methanol (110 K) gegeben, was sich wiederum in einem dominierenden Multilagensignal zeigt. Dieses Signal flacht zu höheren Temperaturen immer weiter ab. Weitere auffällige Merkmale sind nicht erkennbar.

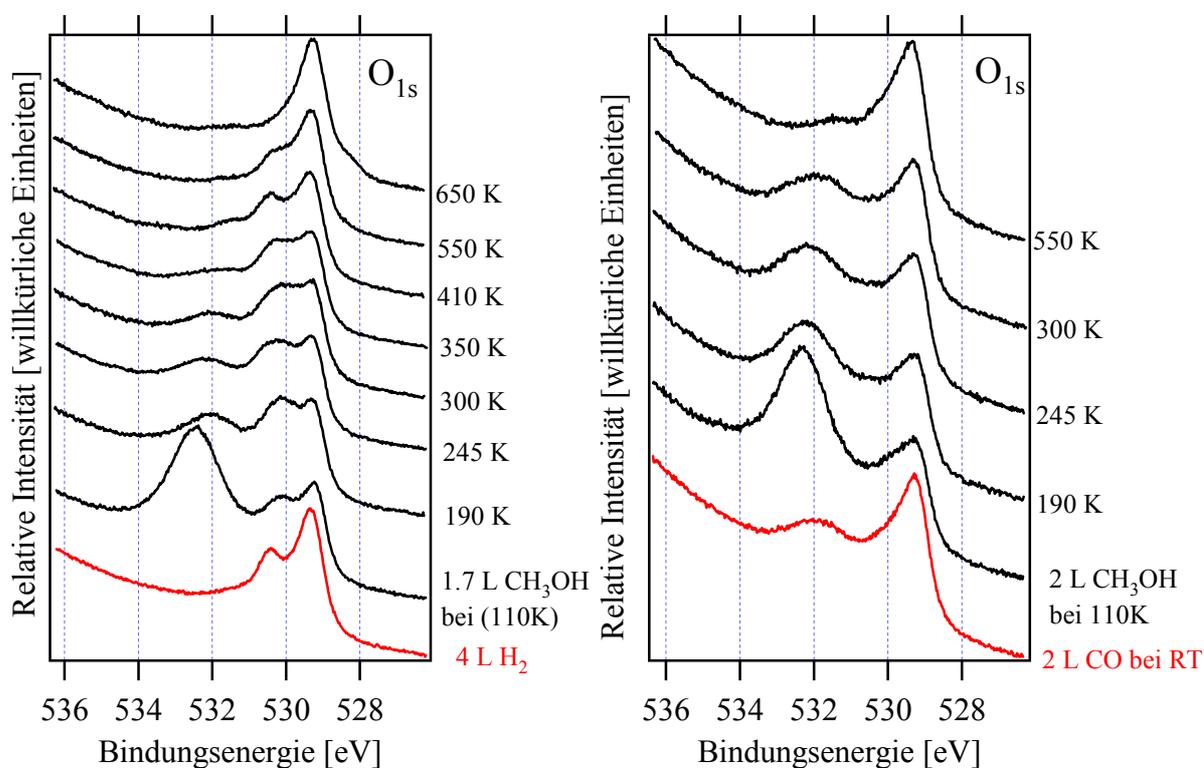


Abb. 6.3- 14: links: XPS-Rohspektren von der mit Wasserstoff vorbehandelten Oberfläche, auf die Methanol bei 110 K angeboten wurde. Nach dem Methanolangebot wurde schrittweise bis 650 K geheizt. rechts: Vor der Methanoladsorption wurden die Brückensauerstoffatome mit CO reduziert. Danach wurde schrittweise bis 550 K geheizt.

Diskussion: Anhand der eingangs formulierten Fragestellungen sollen nun die Ergebnisse der Experimente zusammengeführt werden. Die Frage nach der Adsorptionsgeometrie konnte durch eine Strukturanalyse mit LEED beantwortet werden. Demnach ist die Bindungsachse um 44° gegenüber der Oberflächennormalen geneigt und zeigt in Richtung der in der Oberflächenebene liegenden O_{3f} -Atome. Eine Dissoziation der O-C-Bindungsachse konnte zwischen 105 K und 300 K ausgeschlossen werden. In dieser Anordnung sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen der adsorbierten Methanolkoleküle und den Brückensauerstoffatomen möglich. Die Sauerstoff-Sauerstoffabstände zwischen zwei adsorbierten Methanolkolekülen würden ebenfalls die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zulassen.

Veränderungen, die zwischen 105 K und 300 K auftreten, betreffen nur die Wasserstoffatome. Dies schließt auch die Frage nach der dissoziativen Adsorption (bezüglich der O-H-Bindung) ein. Hierzu wurden einige der gezeigten O_{1s} -Rohspektren analysiert. In *Abb. 6.3-15* sind die Dekompositionen der stöchiometrischen Oberfläche, sowie nach einem Methanolangebot von 0.25 L und 1.0 L bei 105 K dargestellt. Man erkennt im linken Spektrum die beiden für die stöchiometrische Oxid-Oberfläche typischen Signale: Volumensauerstoff des Oxids (rot) und Brückensauerstoff (blau). Daneben ist etwas CO in Brückenposition zu erkennen (schwarz) und einige mit Wasserstoff besetzte Brückensauerstoffatome (grün). Sowohl Wasserstoff als auch CO stammen aus dem Restgas. Das Signal bei 529.8 eV (grau) ist nicht oxidischer Natur und hat seine Ursache in der Sauerstoffbedeckung des Rutheniumsubstrats außerhalb der Oxidinseln. Nach einem Angebot von 0.25 L Methanol bei 105 K (mittleres Spektrum) wächst das O_{br} -H-Signal (grün) deutlich an, während das Signal für die Sauerstoffbrücken (blau) leicht abnimmt. Der Wasserstoff, der nun einen Teil der Brückensauerstoffe besetzt, kann nur aus dem Methanol stammen. Es ist daher anzunehmen, dass das Methanol dissoziativ adsorbiert und das H-Atom aus der OH-Gruppe auf ein Brückensauerstoffatom übertragen wird. Im mittleren Spektrum erkennt man auch eine Zunahme des Signals bei 531.2 eV (schwarz), das dem Sauerstoffatom des dissoziierten Methanolkoleküls auf der Oberfläche zugeordnet werden kann. Es hat damit die gleiche Verschiebung wie der Sauerstoff im verbrückenden CO auf der Oxidoberfläche.

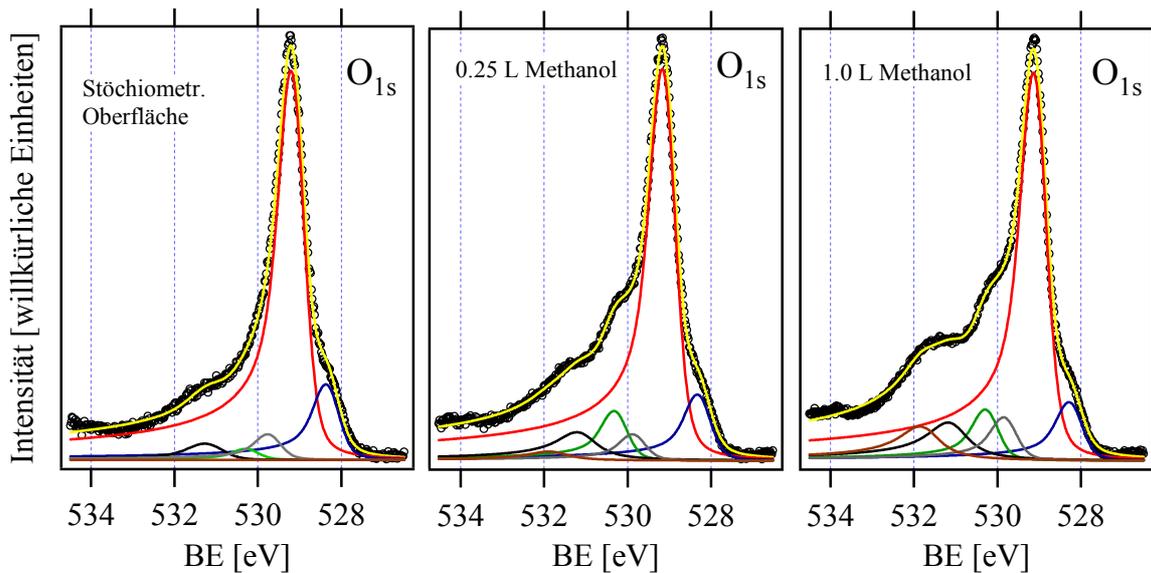


Abb. 6.3- 15: Dekomposition der $O1s$ -XP-Spektren vor (links) und nach der Dosierung von Methanol bei 105 K (mitte und rechts).

Dosiert man nun weitere 0.75 L Methanol bei 105 K ein, so wächst das Signal bei 529.8 eV (grau), während bei 531.9 eV (braun) ein weiteres entsteht. Das Signal des Sauerstoffatoms des dissoziierten Methanols (schwarz) wächst ebenfalls noch etwas. Das braun gekennzeichnete Signal tritt offenbar erst ab einer bestimmten Methanoldosis in Erscheinung. Möglicherweise erst dann, wenn das dissoziierte Methanol (schwarz) ein gewisses Maß der Sättigung (bei 105 K) erreicht hat. Weiteres Methanol adsorbiert dann nicht mehr dissoziativ. Trotzdem könnte es sich noch über eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Brückensauerstoffatom stabilisieren. Das undissoziierte Methanol fungiert dabei als Donator einer H-Brücke. Der Fall der nicht-dissoziativen Methanoladsorption tritt dann auf, wenn die Sauerstoffbrücken in der Nachbarschaft des adsorbierenden Moleküls bereits mit Wasserstoff besetzt sind. Der Anstieg des Signals bei 529.8 eV (grau) würde dann dem Auftreten einer mit Wasserstoff besetzten Sauerstoffbrücke entsprechen, die als Donator einer H-Brücke fungiert.

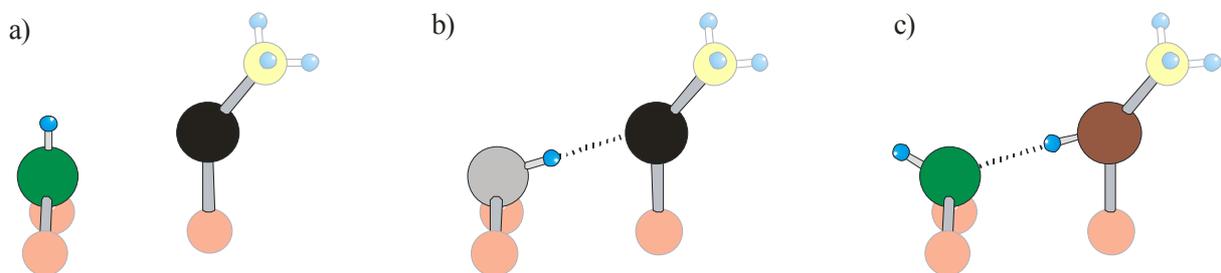


Abb. 6.3- 16: Schematische Darstellung der möglichen dissoziierten Formen (a) +(b) und der nicht-dissoziierten Form (c) des adsorbierten Methanols bei 105 K. H-Brücken zu einem der benachbarten Brückensauerstoffatome sind als unterbrochene Linie angedeutet. Die in den kräftigen Farben dargestellten Sauerstoffatome haben den gleichen Farbcode, wie die Signale der Dekomposition in Abb. 6.3- 15.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Adsorption von 0-1 L Methanol bei 105 K nach den O_{1s} -Spektren zunächst dissoziativ verläuft. Ab einer bestimmten Bedeckung dissoziieren die Methanolmoleküle dann aber offenbar nicht mehr. Beide Formen liegen schließlich nebeneinander auf der Oberfläche vor.

Die Reaktionsprodukte, die beim Heizen der Probe freigesetzt werden, wenn diese zuvor mit 10 L Methanol bei 105 K behandelt wurde, sind nach den TD-Spektren (*Abb. 6.3- 6* und *Abb. 6.3- 7*) Methanol¹ ($m/e=31$), Formaldehyd ($m/e=30$) und Kohlenstoffdioxid ($m/e=44$). Weder Wasserstoff noch Methansäure (Ameisensäure) und nur sehr wenig Wasser wurden zwischen 110 K und 550 K gefunden. Methanol und Formaldehyd desorbieren zwischen 350 K und 420 K. Schaut man sich nun die HRCLS-Messungen in *Abb. 6.3- 17* (links) an, bei der die Probe bis Raumtemperatur geheizt wurde, so sind alle Signale mit Ausnahme des Signals für die Brückensauerstoffatome (blau) angewachsen. Dies deutet auf eine externe Zufuhr weiteren Methanols hin. Die Quelle hierfür sind Drähte und Steher auf denen ebenso wie auf der Probe bei 105 K Methanol adsorbieren kann, das nun beim Heizen freigesetzt wurde. Dennoch ist die Zahl der undissoziierten Methanolmoleküle (braun) nur wenig gestiegen. Der Zuwachs an dissoziiertem Methanol ist erheblich stärker. Dies lässt sich damit erklären, dass es für die undissoziierten Methanolmoleküle bei 105 K eine Diffusionsbarriere entlang den Reihen ([001]-Richtung) gibt, die bei Raumtemperatur überwunden wird. Dann können diese zu den noch unbesetzten Sauerstoffbrücken gelangen und dort dissoziieren. Dies führt zur Abnahme des O_{br} -Signals (blau) und zum Anstieg des O_{br} -H-Signals (grün). Eine weitere Erklärung des Anstiegs des Signals bei 531.2 eV (schwarz) ist die Übertragung eines weiteren H-Atoms von der Methoxy-Spezies auf ein noch freies Brückensauerstoffatom. Dieses H-Atom stammt nun aus der Methylgruppe. Da es die chemische Umgebung des Sauerstoffatoms kaum beeinflussen wird (es ist nicht an das O-Atom gebunden), enthält das Signal bei 531.2 eV neben der Methoxy- nun auch diese adsorbierte Formaldehyd-Spezies. Den stärksten Anstieg jedoch findet man bei dem Signal bei 529.9 eV (grau), da die Zahl der mit Wasserstoff besetzten, als H-Brücken-Donatoren fungierenden Brückensauerstoffatome sowohl von der diffusionsbedingten Dissoziation als auch vom zusätzlichen Methanolangebot (von Stehern und Drähten) profitiert.

¹ Es ist nicht auszuschließen, dass das Signal $m/e=31$ im TD-Spektrum auch von gebildetem Methylformiat stammen kann, welches sich auf der Oberfläche möglicherweise bei höherer Temperatur bildet. Allerdings wurde weder mit LEED noch mit STM ein Hinweis darauf gefunden.

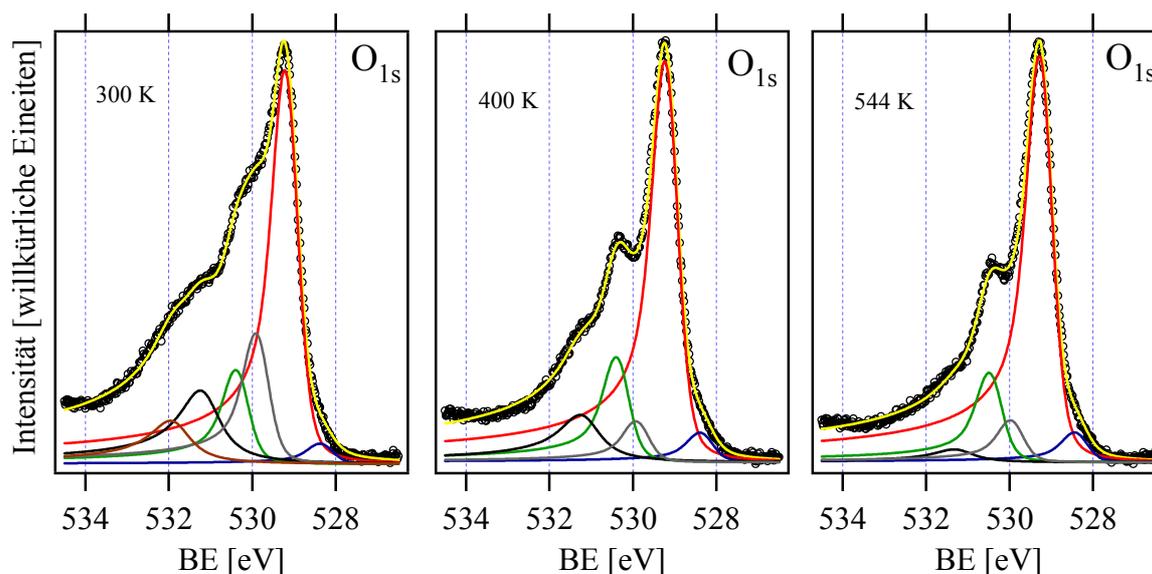


Abb. 6.3- 17: Dekomposition der O_{1s}-XP-Spektren nach der Dosierung von 1 L Methanol bei 105 K und schrittweisem Heizen bis 544 K.

Heizt man nun die Probe weiter bis 400 K, so macht sich der Verlust von Methanol und Formaldehyd im O_{1s}-Spektrum durch das Verschwinden des Signals bei 531.9 eV (braun) und eine Verminderung des Signals bei 531.2 eV (schwarz) bemerkbar. Gemäß der Zuordnung desorbiert das undissoziierte Methanol (braun) ebenso wie ein Teil der dissoziierten Spezies (schwarz). Letzere wahrscheinlich in Form von Formaldehyd. Das Signal bei 529.8 eV (grau) reduziert sich deutlich. Dies erklärt sich aus dem Verlust der dissoziierten Spezies, die nun als H-Brücken-Akzeptor ausfällt. Folgerichtig kommt es nun auch zu einem, wenn auch nur leichten, Anstieg des O_{br}-H-Signals. Die Zunahme des O_{br}-Signals zeigt, dass einige Sauerstoffbrücken nun wieder frei von Wasserstoff sind. Ob dies durch die sehr geringe Wasserbildung zustande kommt konnte nicht geklärt werden. Nach dem Heizschritt bis 400 K befinden sich auf der Oberfläche noch die Methoxy-Spezies sowie Wasserstoff auf den Brückensauerstoffatomen.

Im letzten Heizschritt bis 544 K (*Abb. 6.3- 17*, rechts) geht nun auch das Signal bei 531.2 eV fast vollständig verloren. Im TD-Spektrum zeigt sich dies durch ein CO₂-Signal bei 500 K. Die Oxidation des Methanols ist damit abgeschlossen. Auf der Oberfläche bleibt Wasserstoff zurück. Im TD-Spektrum erkennt man ein kleines Wassersignal bei 500 K. Die Oberfläche ist auch nach dem letzten Heizschritt nicht wieder stöchiometrisch.

Bietet man 10 L Methanol bei Raumtemperatur an, findet man im TD-Spektrum kein Signal mehr vom Formaldehyd. Ansonsten sind die TD-Spektren ähnlich denen, bei der die Proben temperatur bei der Dosierung bei 105 K liegt. Die Ergebnisse der HRCLS-Experimente, sind in *Abb. 6.3- 18* dargestellt. Durch ein Angebot von 5 L bei 300 K

adsorbiert deutlich mehr Methanol, als bei 1 L bei 105 K. Da das O_{br} -Signal fast verschwunden ist, kann man davon ausgehen, dass die Brückensauerstoffatome nahezu mit Wasserstoff gesättigt sind. Die Signale vom undissoziierten und dissoziierten Methanol und von O_{br} -H sind deutlich größer. Es zeigt sich, dass unter den vorliegenden Bedingungen (5L Methanol bei 300 K) die O_{br} -H-Spezies häufiger als H-Brücken-Akzeptor (bzw. gar nicht an einer H-Brücke beteiligt) (grün) als in der Funktion des Donators (grau) auftritt, denn das Signal bei 529.8 eV (grau) ist sogar kleiner als in *Abb. 6.3- 17*, links. Beim Heizen bis 396 K wird erwartungsgemäß das undissoziierte Methanol (braun) zuerst freigesetzt. Im Verhältnis zu seiner Größe nimmt aber das Signal bei 531.2 eV (schwarz) nur wenig ab. Zum größten Teil wird dieses Signal damit von der Methoxy-Spezies bestimmt. Der Anteil an $(CH_2O)_{ad}$ sollte demnach gering sein. Dies bedeutet, dass bei einem Methanolangebot bei 300 K zwei konkurrierende Reaktionen ablaufen: Die dissoziative Adsorption weiterer Methanolmoleküle und die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus der Methylgruppe einer Methoxy-Spezies. Bei einem Überschuss von Methanol (wie im TD-Experiment mit 10 L) wird die Formaldehydbildung offenbar vollständig unterdrückt. Bei niedrigeren Methanoldosen sollte dagegen das Methanol zunehmend zu Formaldehyd umgesetzt werden. Der Prozess der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd wäre dann bedeckungsabhängig. Für einen vollständigen Umsatz von Methanol zu Formaldehyd dürfte theoretisch eine Bedeckung von $\theta=0.5$ nicht überschritten werden.

Abgesehen von den absoluten Integralen ähnelt nun das Spektrum bei 396 K dem des vorigen Experiments. Nach dem Heizschritt bis 544 K sehen die Spektren sogar nahezu identisch aus. Trotz der unterschiedlichen Startbedingungen der beiden Experimente (1 L Methanol bei 105 K bzw. 5 L bei 300 K) münden diese nach dem Heizen bis 544 K in den gleichen Zustand der Oberfläche.

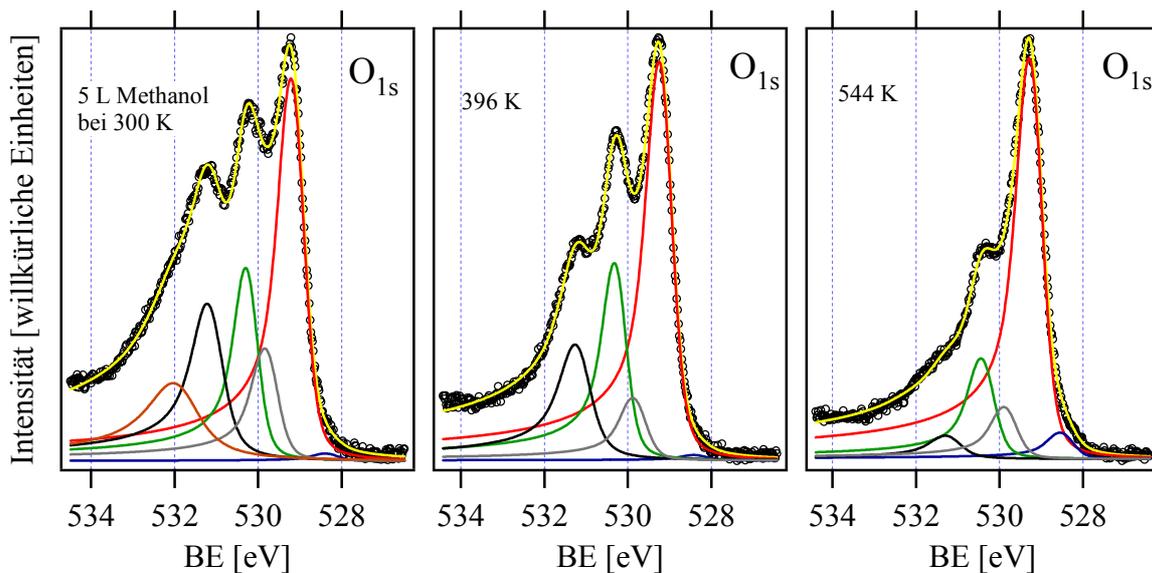


Abb. 6.3- 18: Dekomposition der O_{1s} -XP-Spektren nach der Dosierung von 5 L Methanol bei Raumtemperatur und schrittweisem Heizen bis 544 K.

Die STM-Aufnahme in *Abb. 6.3- 8*, links, zeigt bei einem Methanolgebot von 0.1 L bei Raumtemperatur eine zu ca. 30% belegte Oberfläche. Man beobachtet keine Besetzung direkt benachbarter 1f-cus-Ruthenium-Atome. Dies deutet darauf hin, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Adsorbatmolekülen hier keine Rolle spielen. In der rechten Aufnahme von *Abb. 6.3- 8* und noch deutlicher in der nächsten Abbildung sind Atompaaire zwischen den Reihen der Brückensauerstoffatome zu erkennen. Nach der obigen Interpretation sollte dies bei der sehr geringen Methanoldosis von 0.003 L adsorbiertes Formaldehyd sein, das bis ca. 350 K auf der Oberfläche stabil ist. Danach würden die STM-Aufnahmen diese Interpretation stützen. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese Atompaaire das typische Aussehen von aus der Gasphase dissoziativ adsorbiertem Sauerstoff zeigen und eine Methanoldosis von 0.003 L Methanol selbst bei einem Haftkoeffizienten von 1 nicht ausreichen würde, so viele Atompaaire erscheinen zu lassen. Wodurch dieser Sauerstoff auf die Oberfläche gelangt ist, ist allerdings ebenso ungeklärt. Zwischen den Reihen erkennt man immer noch die hellen Merkmale, die der Methoxy-Spezies zugeordnet wurden. Diese wechseln beim Heizen bis 503 K größtenteils in die Reihen der Sauerstoffbrücken. Dies geschieht bei der Temperatur, wo das CO_2 gebildet wird. Bei der CO_2 -Bildung werden Sauerstoffatome aus den Brücken konsumiert. Dies erkennt man in *Abb. 6.3- 11*. In der linken Aufnahme sind einzelne Defekte in den O_{br} -Reihen erkennbar, die bei weiterem Heizen bis 573 K zu größeren Einheiten zusammenlaufen.

Bezüglich der Fragen 3 und 4 zu Beginn dieses Kapitels, lassen sich nun die Ergebnisse folgendermaßen zusammenfassen: Die Haupt-Reaktionsprodukte sind Formaldehyd und

Kohlenstoffdioxid. Ob Methanol auch zu den Reaktionsprodukten gehört, werden künftige Messungen zeigen, bei denen das Augenmerk auf der Bildung von Dimethoxymethan und Methylformiat liegen wird. Aus den bisherigen Messungen kann das Signal im TD-Spektrum bei $m/e=31$ sowohl vom Methylformiat als auch vom Methanol stammen. Methanol (bzw. Methylformiat) und Formaldehyd desorbieren bei 400 K. CO_2 bildet sich erst bei 500 K. Demnach ist eine partielle Oxidation des Methanols auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei 400 K möglich. Dabei ist die Formaldehydbildung nach den bisherigen Messungen bedeckungsabhängig. Nur bei geringen Methanoldosen wird Formaldehyd gebildet. Bei höheren Dosen (10 L) lässt sich die Formaldehydbildung vollständig unterbinden. Die Oberfläche liegt nach dem Heizen bis 550 K nicht stöchiometrisch vor. Neben Wasserstoff auf den Sauerstoffbrücken bleiben auch Defekte zurück.

Die hier dargestellten Experimente zur Methanoloxidation haben deutlich gezeigt, dass die zugrunde liegenden Mechanismen sehr komplex sind. Vieles ist nach wie vor ungeklärt, wie zum Beispiel die Elementarschritte der CO_2 -Bildung. Der Versuch, Formaldehyd direkt auf die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche anzubieten, scheiterte daran, dass das Formaldehyd bereits im Einlassventil polymerisierte und dieses schließlich verstopfte. In der hohen Reaktivität des Formaldehyds liegt der Hauptgrund für die Komplexität der Methanoloxidation. Hier werden FTIR-Experimente mit denen man die Methanoloxidation in situ verfolgen kann, zu mehr Klarheit verhelfen.

6.4 Ausblick

Abseits dieser Schwierigkeiten durch die hohe Komplexität der Methanoxidation auf der RuO₂(110)-Oberfläche haben die im Kapitel 6.2 beschriebenen Wasserstoffexperimente wichtige Erkenntnisse nicht nur für die Methanoxidation geliefert. Der Wasserstoff kann sowohl aus der Gasphase (Kapitel 6.2) als auch aus einem Adsorbatmolekül (Kapitel 6.3) stammen. In beiden Fällen bewirkt er eine Passivierung der Brückensauerstoffatome, die dann für eine Oxidation nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus nicht mehr zur Verfügung stehen. Es wäre zu prüfen, ob sich die Aktivität der Oberfläche über den Bedeckungsgrad von Wasserstoff steuern lässt, indem man mit bestimmten Dosen an Sauerstoff den Wasserstoff von den Brücken immer wieder abfängt. Auf diese Weise könnte es gelingen, die Oxidation auf bestimmten Stufen anzuhalten. Schließlich ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die höheren Homologen des Methanols zu prüfen. Die geringere Reaktivität des Acetaldehyds im Vergleich zum Formaldehyd sollte die Interpretation der Ergebnisse erleichtern. Erste HRCLS-Messungen scheinen dies zu bestätigen.

Seit vor wenigen Jahren die Struktur der RuO₂(110)-Oberfläche in der AG-Over mit LEED aufgeklärt wurde, ist sie zu einer der am besten untersuchten Oxidoberflächen avanciert. Als Modellkatalysator für die CO-Oxidation weckte sie das Interesse vieler Forschungsgruppen. Das Verständnis von Wasserstoff- und CO-Oxidation bildet nun die Grundlage für kompliziertere Reaktionssysteme. Hierzu zählen zweifellos die Alkohole. Sollte auch hier (wie bei der strukturellen Deaktivierung) die Material- und Druck-Lücke überwindbar sein, so würde man dem eingangs erwähnten Katalysatordesign (genauer: Design eines katalytischen Systems) mit diesem System einen großen Schritt näher kommen. Bereits heute kann man (trotz des hohen Preises von Ruthenium) ein wachsendes Interesse an Ru/RuO₂-Systemen in verschiedenen kommerziellen Bereichen feststellen (z.B. EUV-Lithographie, Abgasreinigung), sodass man hier einen Übergang vom Modellkatalysator zum Realkatalysator in Zukunft erwarten kann.

7 Zusammenfassung

Ein Katalysator wird häufig über die drei Kenngrößen *Aktivität*, *Selektivität* und *Deaktivierungsverhalten* beschrieben. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beziehen sich in der Hauptsache auf die Aktivität und das Deaktivierungsverhalten von RuO₂ unter UHV-Bedingungen auf einkristallinen Oberflächen. Die angewandten Techniken sind LEED (Low Energy Electron Diffraction), TDS (Thermodesorptions-Spektroskopie), HRCLS (High Resolution Core Level Shift)-Spektroskopie und STM (Scanning Tunneling Microscopy).

Die Wulff-Konstruktion eines Ruthenium-Kristalls weist im Wesentlichen Flächen mit [0001] und [10 $\bar{1}$ 0]-Orientierung auf. Auf den Flächen beider Orientierungen wurden ultradünne Oxidfilme epitaktisch aufgewachsen. Sie besitzen (110)- bzw. (100)-Orientierung. Die nicht-rekonstruierten Strukturen dieser beiden Oxid-Oberflächen sind seit einigen Jahren ebenso bekannt^{1,2}, wie die Tatsache, dass sie eine vergleichbar hohe Aktivität besitzen. Auf der (100)-Oberfläche existiert aber noch eine rekonstruierte Oxidphase, die sich als völlig unreaktiv erwiesen hat³. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass ein zuvor (110)-orientierter Oxidfilm durch Nachpräparation bei höherer Temperatur ($T > 700$ K) facettiert⁴ und diese Facetten eine (100)-Orientierung aufweisen. Bedingt durch die höhere Temperatur kommt es zur bevorzugten Ausbildung der unreaktiven Oxidphase und damit schließlich zur Deaktivierung des gesamten Oxidfilms. Diese strukturelle Deaktivierung hat sich nach den vorliegenden Experimenten als irreversibel erwiesen. Die Ergebnisse sind dazu geeignet, auch das Aktivitäts-Verhalten von RuO₂-Pulverkatalysatoren unter realkatalytischen Bedingungen zu beschreiben und darüber hinaus Vorschläge für optimale Partikelgrößen zu unterbreiten⁵. Neben der strukturellen Deaktivierung kommt es auf der RuO₂(110)-Oberfläche auch zu Adsorbat-bedingten Deaktivierungen. Dies kann unter anderem mit Wasserstoff erreicht werden. Sie ist im Gegensatz zur strukturellen Deaktivierung reversibel. Die Wechselwirkung von Wasserstoff (bzw. Deuterium⁶ mit der RuO₂(110)-Oberfläche, macht den Hauptteil der

¹ Kim, Y.D.; Seitsonen, A.P.; Over, H.; *Surf. Sci.* **2000**, *465*, 1-8.

² Kim, Y.D.; Seitsonen, A.P.; Over, H.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 2205-2211.

³ Knapp, M.; Seitsonen, A.P.; Kim, Y.D.; Over, H.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 14392-14397.

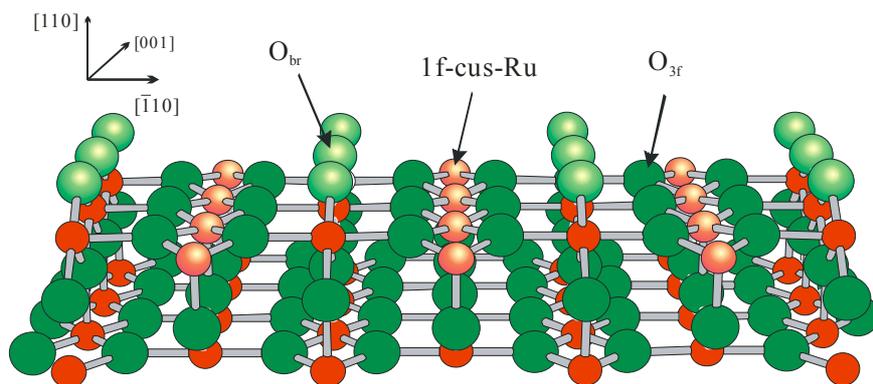
⁴ He, Y.B.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Over, H.; *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21825-21830.

⁵ Aßmann, J.; Crihan, D.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Löffler, E.; Muhler, M.; Narkhede, V.; Over, H.; Schmid, M.; Seitsonen, A.P.; Varga, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 917-920.

⁶ Zur Unterscheidung vom Wasserstoff aus dem Restgas wurde zum Teil auch Deuterium eingesetzt.

Experimente bezüglich etwaiger Unterschiede zwischen Wasserstoff und Deuterium bei der Wechselwirkung mit der RuO₂(110)-Oberfläche verliefen negativ.

vorliegenden Arbeit aus. Aus Gründen der Klarheit sei hier das Kugel-Stab-Modell der stöchiometrischen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche aus Abb. 5.2-1 noch einmal dargestellt.



Zunächst wurde Deuterium auf die gekühlte (110 K), stöchiometrische $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche angeboten. Eine Analyse mit LEED zeigte, dass dabei sowohl die 1f-cus-Ru-Atome als auch die Brückensauerstoffatome ihre Position senkrecht zur Oberfläche verändern, indem sich die Bindungsabstände zu ihren jeweiligen Bindungspartnern (O bzw. Ru) vergrößern. Demnach sind beide Aktivitätszentren (1f-cus-Ru und Brückensauerstoffatome, O_{br}) von der D_2 -Behandlung bei tiefer Temperatur betroffen. Die Wiederholung der Thermodesorptionsexperimente von Wang et al.^[1], bei denen ebenfalls D_2 (bzw. H_2) bei tiefer Temperatur auf die stöchiometrische Oberfläche angeboten wurde, ergab in Übereinstimmung ein D_2 -Signal, dessen Desorptionsmaximum unterhalb von 110 K liegt und bei 150 K abgeschlossen ist. Abweichend von [1] konnte jedoch kein weiteres D_2 -Signal zwischen 150 K und 350 K gefunden werden. Neben dem Signal von molekular gebundenem D_2 findet man ein Signal von D_2O bei 420 K. Der Sauerstoff des D_2O stammt dabei aus dem Oxid. Die 1f-cus-Ruthenium-Atome spielen bei der Deuterium-Adsorption bei tiefer Temperatur eine entscheidende Rolle. Besetzt man sie vor der Deuteriumzugabe mit Sauerstoff (on-top-Sauerstoff), so findet man in den TD-Spektren weder ein Signal von D_2 noch von D_2O , was in Übereinstimmung mit [1] zu dem Schluss führt, dass bei Probertemperaturen von 110 K die 1f-cus-Ru-Atome auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche für die Adsorption und Dissoziation von D_2 bzw. H_2 unumgänglich sind.

Die Bedeutung beider Reaktivitätszentren bezüglich der Wechselwirkung der gekühlten $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche mit D_2 konnte auch mit High Resolution Core Level Shift-Spektroskopie (HRCLS) gezeigt werden. So weist das O_{1s} -Spektrum eine deutliche Abnahme des Signals für die Sauerstoffbrücken (O_{br}) auf, während ein neues Signal ($\text{O}_{\text{br}}\text{-H}$) mit einer

¹ Wang, J.; Fan, C.Y.; Sun, Q.; Reuter, K.; Jacobi, K.; Scheffler, M.; Ertl, G.; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2201-2204.

Verschiebung von fast 2 eV (bezüglich des Brückensauerstoff-Signals) bei höheren Bindungsenergien erscheint. Diese Zuordnung der Signale steht im Einklang mit DFT-Rechnungen von Ari P. Seitsonen. Beim Heizen der Probe nach der Deuteriumbehandlung ist das Deuterium bis 500 K auf den Brückensauerstoffatomen stabil.

Auf der gekühlten RuO₂(110)-Oberfläche laufen bei einem D₂-Angebot von 4 Langmuir (L) verschiedene Prozesse ab: Einerseits kommt es zur Dissoziation von D₂ über den 1f-cus-Ru-Atomen und anschließender Adsorption auf den Brückensauerstoffatomen. Aus den Sauerstoffbrücken werden verbrückende Hydroxylgruppen, die bis 500 K stabil sind. Andererseits findet molekulare Adsorption von D₂ über den 1f-cus-Ruthenium-Atomen statt. Dabei desorbiert D₂ beim Heizen bis 150 K wieder von der Oberfläche. Oberhalb dieser Temperatur wurde keine D₂-Desorption festgestellt.

Unter Ausblendung der molekularen Adsorption wurde die D₂-Dosierung nun bei Raumtemperatur vorgenommen, und die Betrachtung der TD-Spektren auf die D₂O-Bildung fokussiert. Dabei zeigte sich, dass eine Desorption von D₂O außer bei 420 K auch im Temperaturbereich zwischen 550 K und 750 K stattfindet. Die Desorption bei 420 K folgt einer Kinetik 1. Ordnung. Die D₂O-Moleküle sind dabei auf ihren Adsorptionsplätzen bereits vorgebildet, sodass die Desorptionstemperatur unabhängig von der Bedeckung ist. Die relativ hohe Desorptionstemperatur begründet sich in der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den adsorbierten Wassermolekülen. Die Desorption oberhalb von 550 K zeigt dagegen eine deutliche Abhängigkeit der Desorptionstemperatur von der Bedeckung. Diese Verschiebung des Desorptionsmaximums von D₂O mit zunehmender D₂-Dosis zu niedrigeren Temperaturen deutet auf eine Kinetik 2. Ordnung hin, bei der die D₂O-Moleküle assoziativ desorbieren. Das D₂O wird hier aus den verbrückenden Hydroxylgruppen gebildet. Der gesamte Prozess der Wasserstoffadsorption bis zur Desorption von Wasser lässt sich direkt mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM) verfolgen. Ausgehend von der stöchiometrischen Oberfläche auf der nur die Brückensauerstoffatome abgebildet werden, erkennt man nach einer Dosierung von bis zu 18 L Wasserstoff Modulationen in den Reihen der O_{br}, die erst bei einer Temperatur von 673 K wieder verschwinden. Bei H₂-Dosen von mehr als 100 L kann man einen ungewöhnlichen Wasserbildungsprozess¹ beobachten in dessen Verlauf bereits bei Raumtemperatur Wassermoleküle mit Hilfe von Brückensauerstoffatomen gebildet werden. Diese Wassermoleküle findet man schließlich auf

¹ M. Knapp, D. Crihan, A. Resta, E. Lundgren, J. Andersen, A.P. Seitsonen, M. Schmid, P. Varga and H. Over eingereichtes Manuskript nach *J. Phys. Chem. Letters*.

den 1f-cus-Ru-Atomen, wo sie sich über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren können. Dabei bleiben Defekte in den Reihen der verbrückenden Hydroxylgruppen zurück. Das Heizen einer derartig präparierten Oberfläche führt bei 400 K zur Desorption von Wasser, während die Defekte und der Wasserstoff auf den O_{br} erhalten bleiben. Bei 600 K treten dann Defektbereiche auf der Oberfläche auf, an deren Rändern sich Cluster von Rutheniumatomen befinden, deren Reaktionsverhalten eher dem des reinen Metalls, als einer Oxidoberfläche entspricht.

Ausgehend von der Beobachtung, dass hohe Wasserstoffdosen zu einer direkten Bildung von Wassermolekülen auf den 1f-cus-Ru-Atomen führen, und die Oberfläche dadurch mehr Wasserstoff aufnehmen kann, wurden Koadsorptionsexperimente mit Sauerstoff und Wasserstoff durchgeführt. Da der on-top-Sauerstoff zur Aufnahme von zwei H-Atomen fähig ist (adsorbiertes Wasser), der Brückensauerstoff aber nur zu einem (verbrückendes Hydroxyl), sollte man eine deutlich höhere Aufnahmekapazität für Wasserstoff erreichen, wenn man den on-top-Sauerstoff vor der Wasserstoffdosierung zur Verfügung stellt. Die TD-Experimente zeigen, dass bei einer Vorbelegung der 1f-cus-Ru mit Sauerstoff mit einer Deuterium-Dosis von 50 L der on-top-Sauerstoff vollständig zu Wasser umgesetzt wird. Dies entspricht der Aufnahme von zwei Monolagen Deuterium (bzw. 1 Monolage schweres Wasser, das bei 420 K desorbiert). Durch die zusätzliche Besetzung der Brückensauerstoffatome mit Deuterium ergeben sich schließlich 3 Monolagen Deuterium. Damit ist die Aufnahmekapazität der Oberfläche für Deuterium erreicht. Die Einlagerung von Wasserstoff im Oxidvolumen konnte nicht beobachtet werden. Anhand von HRCLS- O_{1s} -Messungen lässt sich der Gesamtprozess folgendermaßen beschreiben: Ausgehend von der mit O_{ot} belegten Oberfläche wird mit einsetzender Wasserstoffdosierung bei Raumtemperatur zunächst Wasser auf den O_{ot} gebildet. Die Brückensauerstoffatome bleiben dabei frei von Wasserstoff. Mit dem Abschluss des Wasserbildungsprozesses auf den 1f-cus-Ru-Atomen beginnt bei fortwährendem H_2 -Angebot schließlich die Besetzung der Brückensauerstoffatome mit Wasserstoff. Dieser Prozess ist zwischen 37 L und 87 L abgeschlossen. Höhere Wasserstoffdosen rufen in den HRCLS- O_{1s} -Spektren keine Änderungen mehr hervor.

Ändert man bei der Koadsorption die Reihenfolge des Gasangebots, indem man zuerst Wasserstoff auf die stöchiometrische Oberfläche und danach Sauerstoff anbietet, wird deutlich weniger D_2 aufgenommen. Da von den Brückensauerstoffatomen maximal eine Monolage Deuterium aufgenommen werden kann, und dies bei einer Dosis von 50 L erreicht ist, kann bei nachträglicher Sauerstoffdosierung nur eine halbe Monolage Wasser gebildet werden. Dass dieser Wert in den TD-Spektren auch tatsächlich gefunden wird, lässt

Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Mechanismus zu: Der zuvor auf den Brückensauerstoffatomen lokalisierte Wasserstoff wird von den on-top-Sauerstoffatomen vollständig übernommen und lässt die Brückensauerstoffatome wasserstofffrei zurück. Es kommt somit auf der Oberfläche zwischen verschiedenen aktiven Sauerstoffspezies zu einem Wasserstofftransfer¹. Dies wird auch von den HRCLS-O_{1s}-Messungen bestätigt. Sie zeigen nach der Sauerstoffzugabe ein deutliches Signal der O_{ot}H₂-Spezies, jedoch keines mehr vom Sauerstoff der verbrückenden Hydroxylgruppe. Die *Wasserstofftransferreaktion* ist für viele Reaktionen auf der RuO₂(110)-Oberfläche von Bedeutung. Da der Wasserstoff auf den Brückensauerstoffatomen eine deaktivierende Wirkung bezüglich der katalytischen Eigenschaften der RuO₂(110)-Oberfläche besitzt, ist dessen Entfernung unter möglichst milden Bedingungen wünschenswert. Durch eine rein thermische Behandlung oberhalb 650 K ist dies nicht erreichbar, da hierbei auch Defekte auf der Oberfläche zurückbleiben. Durch ein Sauerstoffangebot bei Raumtemperatur wird hingegen zunächst der Wasserstoff auf die on-top-Sauerstoffatome transferiert und kann anschließend bei 410 K als Wasser desorbieren. Danach liegt die Oberfläche wieder stöchiometrisch, das heißt, in ihrer katalytisch aktivsten Form vor.

Die deaktivierende Wirkung der verbrückenden Hydroxylgruppen ist, konnte anhand der CO-Oxidation gezeigt werden. In den TD-Spektren geht mit zunehmender Besetzung der Brückensauerstoffe mit Wasserstoff die CO₂-Produktion zurück. Gleichzeitig wächst der Anteil an CO-Molekülen, die von der Oberfläche wieder desorbieren. Die Adsorption von CO aus der Gasphase wird demnach durch die verbrückenden Hydroxylgruppen nicht beeinträchtigt. Damit ist es gelungen von den beiden Reaktivitätszentren (O_{br} und 1f-cus-Ru) an der Oberfläche selektiv eines zu blockieren.

Die grundlegende Bedeutung der Erkenntnisse aus den beschriebenen Wasserstoffexperimenten wird bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Methanol mit der RuO₂(110)-Oberfläche deutlich. Zunächst wurde mit LEED die Adsorptionsgeometrie auf der Oberfläche aufgeklärt. Sie ergab, dass das Methanol-Molekül zwischen 105 K und 300 K mit dem Sauerstoff-Atom auf den 1f-cus-Ru-Atomen adsorbiert. Die Adsorption erfolgt nicht-dissoziativ bezüglich der O-C-Bindung. Dabei nimmt die O-C-Bindungsachse eine gewinkelte Anordnung ein. Mit STM wurde festgestellt, dass die Adsorption bei Raumtemperatur dissoziativ bezüglich der O-H-Bindung abläuft, wobei der Wasserstoff auf den Brückensauerstoffatomen des Oxids lokalisiert ist. Die Abstraktion eines weiteren

¹ Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, Ari P.; Over, H.; J. Am. Chem. Soc., **2005**, *127*, 3236-3237.

Wasserstoffatoms von der Methoxy-Spezies ist dann bedeckungsabhängig. Ausschlaggebend ist hierbei, ob Brückensauerstoffatome zur Aufnahme von H-Atomen zur Verfügung stehen. Bei niedrigen Methanol-Bedeckungen findet man beim Heizen der Probe neben dem Signal vom Methanol auch Formaldehyd im TD-Spektrum bei 400 K. Kohlenstoffdioxid wird erst bei 500 K gebildet. Bei hohen Methanoldosen (10 L) lässt sich die Formaldehydbildung unterdrücken. Eine Wasserbildung wurde nicht beobachtet. Aus den HRCLS-Spektren kann man erkennen, dass auch oberhalb von 500 K (CO₂-Bildung) Wasserstoff auf den Brückensauerstoffatomen zurückbleibt, der sich ebenso verhält wie dies beim direkten Wasserstoffangebot auf die stöchiometrische RuO₂(110)-Oberfläche beobachtet wurde. So zeigen die STM-Bilder nach dem Heizen bis 573 K wieder die typischen Defektbereiche an deren Rändern sich Ru-Cluster befinden.

Die in dieser Arbeit dokumentierten Experimente sind für das Verständnis des Reaktionsverhaltens der RuO₂(110)-Oberfläche von grundlegender Bedeutung. Bei der Deaktivierung durch Wasserstoff ist bei vielen Reaktionen das Eduktmolekül selbst eine Quelle für Wasserstoff (z.B. Wasser, Ammoniak, Alkohole, Amine), wodurch die Oxidation frühzeitig zum Erliegen kommen kann. In zukünftigen Experimenten wäre demnach zu testen, ob man durch Koadsorption von Sauerstoff einen Wasserstofftransfer einleiten könnte, der die Brückensauerstoffatome bis zum Erreichen eines gewünschten Produkts frei von Wasserstoff hält. Auf diese Weise würde man zu einer kontrollierten Deaktivierung gelangen, mit der man die Oxidation auf bestimmten Stufen anhalten könnte. Hier tritt die Komplexität des eingangs erwähnten Katalysatordesigns offen zu Tage, denn dieses schließt neben der Manipulation der Katalysatoroberfläche auf atomarer Ebene auch die Anpassung der Reaktionsführung mit ein. Mit Hochdurchsatzverfahren zur Auffindung neuer Katalysatoren kann man diesen riesigen Parameterraum nicht bewältigen. Viele katalytische Systeme bleiben auf diese Weise unbemerkt, obwohl sie vielleicht gerade eine der „Traumreaktionen“ ermöglichen würden, nach denen seit langem gesucht wird. Mühsam aber gleichwohl viel versprechender ist der Ansatz, den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität einer Oberfläche im atomaren Detail zu untersuchen, und die gewünschte chemische Reaktion entsprechend anzupassen.

8 Literaturverzeichnis

- ¹ Competence Network Catalysis: *KATALYSE eine Schlüsseltechnologie für nachhaltiges Wirtschaftswachstum*. Roadmap der deutschen Katalysatorforschung; 2. Auflage, Februar **2006**.
- ² Tamaru, K. in *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*; Jennings, J.R., Ed.; Plenum Press: New York, 1991.
- ³ Mittasch, A.; *Adv. Catal.* **1950**, 2, 81.
- ⁴ Jandeleit, B.; Scafer, D.J.; Powers, T.S.; Turner, H.W.; Weinberg, W.H.; *Angew Chem.* **1999**, 38, 2494.
- ⁵ Over, H.; Kim, Y. D.; Seitsonen, A. P.; Wendt, S.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; Morgante, A.; Ertl, G. *Science* **2000**, 287, 1474.
- ⁶ Pendry, J. B.; *Low Energy Diffraction* (Academic, London, 1974).
- ⁷ Van Hove, M. A.; Weinberg, W.H.; Chan, C.-M., *Low Energy Electron Diffraction* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- ⁸ Heinz, K.; *Rep. Prog. Phys.* **1996**, 58, 637.
- ⁹ Seah, M.P.; Dench, W.A.; *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979).
- ¹⁰ Ertl, G.; Küppers, J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry* (VCH Weinheim 1985)
- ¹¹ Moritz, W.; *Habilitationsschrift* Ludwig-Maximilian-Universität, München (1983).
- ¹² Moritz, W.; *Dissertation* Ludwig-Maximilian-Universität, München (1976).
- ¹³ Pendry, J.B.; *J. Physics* **1980** C13, L5.
- ¹⁴ Christmann, K. *Introduction to Surface Physical Chemistry* (Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer New York 1991).
- ¹⁵ Siegbahn, K. *Nobel lecture*, 8 December, 1981.
- ¹⁶ Woodruff, D.P.; Delchar, T.A.: *Modern Techniques of Surface Science* (Cambridge University Press 1994).
- ¹⁷ Hüfner Stefan: *Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications*; Third Edition; Springer 2003.
- ¹⁸ Koopmann, T.; *Physica* **1934**, 1, 104-113.
- ¹⁹ Doniach, S.; Sunjic, M.; *J. Phys.* **1970**, C3, 285.
- ²⁰ <http://www.sljus.lu.se/download.html>
- ²¹ Binning, G.; Rohrer, H.; Gerber, Ch.; Weibel, W.; *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 49, 57.

-
- ²² Tersoff, J.; Hamann, D. R.; *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805.
- ²³ Ruan, L.; Besenbacher, F.; Stensgaard, I.; Laegsgaard, E.; *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 4079.
- ²⁴ Diebold, U.; *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53.
- ²⁵ Over, H.; Seitsonen, A. P.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11807.
- ²⁶ Bludau, H.; Dissertation (FU Berlin 1992).
- ²⁷ Skizze mit freundlicher Genehmigung aus [14].
- ²⁸ Wendt, S.; Dissertation (FU Berlin 2002), S. 31-32.
- ²⁹ Kim, Y.D.; Seitsonen, A.P.; Over, H.; *Surf. Sci.* **2000**, *465*, 1-8.
- ³⁰ Kim, Y.D.; Over, H.; Krabbes, G.; Ertl, G.; *Top. Catal.* **2001**, *14*, 95.
- ³¹ Over, H.; Seitsonen, A.P.; Lundgren, E.; Schmid, M.; Varga, P.; *Surf. Sci.* **2002**, *515*, 143-156.
- ³² Kim, Y.D.; Dissertation (FU Berlin 200), S. 30-80
- ³³ Schäfer, H.; Schneidereit, G.; Gerhardt, W.; *Z. anorg. allg. Chemie* **1963**, *319*, 327.
- ³⁴ Wöhler, L.; Balz, Ph.; Metz, L.; *Z. anorg. allg. Chemie* **1924**, *139*, 205, 213.
- ³⁵ Kim, Y.D.; Schwegmann, S.; Seitsonen, A.P.; Over, H.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 2205-2211.
- ³⁶ Wendt, S.; Seitsonen, A.P.; Kim, Y.D.; Knapp, M.; Idriss, H.; Over, H.; *Surf. Sci.* **2002**, *505*, 137-152.
- ³⁷ Over, H.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Seitsonen, A.P.; Schmid, M.; Varga, P.; *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 167-174.
- ³⁸ Over, H.; Muhler, M.; *Prog. Surf. Sci.*, **2003**, *72*, 3-17.
- ³⁹ Kim, S.H.; Paulus, U.A.; Wang, Y.; Wintterlin, J.; Jacobi, K.; Ertl, G.; *J. Chem. Phys.*; **2003**, *119*, 9729.
- ⁴⁰ Wang, J.; Fan, C.Y.; Jacobi, K.; Ertl, G.; *Surf. Sci.* **2000**, *481*, 113-118.
- ⁴¹ Fan, C.Y.; Wang, J.; Jacobi, K.; Ertl, G.; *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10058-10062.
- ⁴² Jacobi, K.; Wang, Y.; Ertl, G.; *J. Phys. Chem. B*; **2006**, *110*, 6115-6122.
- ⁴³ Kim, Y.D.; Seitsonen, A.P.; Wendt, S.; Wang, J.; Fan, C.; Jacobi, K.; Over, H.; Ertl, G.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 3752-3758.

-
- ⁴⁴ Kim, Y.D.; Seitsonen, A.P.; Over, H.; *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 2205-2211.
- ⁴⁵ Knapp, M.; Seitsonen, A.P.; Kim, Y.D.; Over, H.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 14392-14397.
- ⁴⁶ Atanasoska, Lj.; O'Grady, W.E.; Atanasoski, R.T.; Pallok, F.H.; *Surf. Sci.*, **1988**, *202*, 142.
- ⁴⁷ Aßmann, J.; Crihan, D.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Löffler, E.; Muhler, M.; Narkhede, V.; Over, H.; Schmid, M.; Seitsonen, A.P.; Varga, P.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 917-920.
- ⁴⁸ Wulff, G.; *Z. Kristallogr. Mineral.*, **1901**, *34*, 449.
- ⁴⁹ Kresse, G.; Furthmüller, J.; *Comput. Mater. Sci.*; **1996**, *6*, 15.
- ⁵⁰ Perdew, J.P.; Burke, K.; Enzerhof, M.; *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3365.
- ⁵¹ Leed, H.-I.; White, J.M.; *J. Catal.*, **1980**, *63*, 261.
- ⁵² Coulston, G.W.; Haller, G.L.; *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 6932.
- ⁵³ Narkhede Vijay Sopan: am Fachbereich Chemie der Ruhr-Universität Bochum eingereichte Dissertation (März 2006).
- ⁵⁴ Kleber, Bautsch, Bohm: *Einführung in die Kristallographie*; Verlag Technik GmbH Berlin, 17. Aufl. 1990.
- ⁵⁵ He, Y.B.; Knapp, M.; Lundgren, E.; Over, H.; *Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21825-21830.
- ⁵⁶ Umeyama, H.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 1316-1332.
- ⁵⁷ Hamilton, W.C.; Ibers, J.A.; *Hydrogen Bonding in Solids*, W.P.Benjamin, New York 1968, S.13.
- ⁵⁸ Dyke, T.R.; Muenter, J.S.; *J. Chem. Phys.*, **1974**, *60*, 2929-2930.
- ⁵⁹ Lui, K.; Cruzan, J.D.; Saykally, R.J.; *Science*, **1996**, *271*, 929-933.
- ⁶⁰ Kroon, J.; Kanters, J.A.; Van Duijnvelde-van de Rijdt, J.G. C. M.; Van Duijnvelde, F. B.; Vliegthart, *J. Mol. Struct.* **1975**, *24*, 109-129.
- ⁶¹ Cecarelli, C.; Jeffrey, G. A.; Taylor, R. *J. Mol. Struct.* **1981**, *70*, 255-271.
- ⁶² Chabanier, C.; Guay, D.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *570*, 13-27.
- ⁶³ Over, H.; Seitsonen, A.P.; Lundgren, E.; Wiklund, M.; Andersen, J.N.; *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 467.
- ⁶⁴ Seitsonen, A.P.; unveröffentlichte Rechnungen.
- ⁶⁵ Wang, J.; Fan, C.Y.; Sun, Q.; Reuter, K.; Jacobi, K.; Scheffler, M.; Ertl, G.; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2201-2204.

-
- ⁶⁶ Kostov, K.L.; Widdra, W.; Menzel, D.; *Surf. Sci.* **2004**, *560*, 130-144.
- ⁶⁷ Feulner, P.; Menzel, D.; *Surf. Sci.* **1985**, *154*, 465.
- ⁶⁸ Crihan, D.; *unveröffentlichte Experimente*.
- ⁶⁹ Sun, Q.; Reuter, K.; Scheffler, M.; *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 235402.
- ⁷⁰ Sun, Q.; Reuter, K.; Scheffler, M.; *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 205424.
- ⁷¹ Knapp, M.; Crihan, D.; Seitsonen, A.P.; Over, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3236-3237.
- ⁷² Jacobi, K.; Ertl, G.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6115-6122.
- ⁷³ Lide, D. *Handbook of Chemistry and Physics*, 74th ed.; Boca Raton, FL, CRC Press: 1994.
- ⁷⁴ Over, H.; Moritz, W.; Ertl, G.; *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 315.