

**Untersuchungen von Sauerstoffphasen auf der Silberoberfläche
zum Verständnis der Ag-katalysierten Ethylenepoxidierung**

**Rastertunnelmikroskopie unter hohen Gasdrücken
kombiniert mit Oberflächencharakterisierung im UHV**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie der
Ludwig-Maximilians-Universität München

Robert Reichelt

aus Bonn

2010

Erklärung :

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29.01.1998 von Herrn Professor Dr. Winterlin betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung :

Diese Dissertation wurde selbständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 12.03.2010

Dissertation eingereicht am 12.03.2010

1. Gutachter : Prof. Dr. J. Winterlin
2. Gutachter : Prof. Dr. H. Knözinger

Mündliche Prüfung am 10.05.2010

Inhalt

1. Einleitung	5
2. Die silberkatalysierte Ethylenepoxidierung	9
3. Beschreibung der Anlage	15
3.1 UHV-Präparationskammer	16
3.2 STM-Kammer (Hochdruckzelle)	18
3.3 Durchflußreaktor aus Quarzglas	23
3.4.QMS-Analysekammer	25
4. Experimentelle Methoden	27
4.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)	27
4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	30
4.3 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	36
4.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	37
4.4.1 Klassisches LEED	37
4.4.2 LEED- <i>I/V</i> -Analyse	41
4.4.3 LEEM	42
5. Experimenteller Teil I	45
5.1 Die p(4×4)O-Rekonstruktion	46
5.1.1 Präparation und Charakterisierung	46
5.1.2 Diskussion diverser Strukturmodelle	55
5.1.3 LEED- <i>I/V</i> -Analyse	58
5.1.4 Wachstum der p(4×4)O-Rekonstruktion im LEEM	65
5.1.5 Diskussion und weitere Sauerstoffrekonstruktionsphasen auf Silber	72
5.2 Carbonat und adsorbiertes CO _{2,ad}	78
5.2.1 Präparation im UHV	78
5.2.2 Hochdruckbehandlung mit Sauerstoff	84
5.3 Oberflächensauerstoff : O- γ oder Molybdat ?	91
5.3.1 Präparation und spektroskopische Charakterisierung	92
5.3.2 Reaktionen auf der molybdatbedeckten Oberfläche	105
5.3.3 Beobachtungen der Molybdate im STM	110
5.3.4 Diskussion	124
5.4 Elektrophiler Sauerstoff bzw. O- α	127

6. Experimenteller Teil II	131
6.1 Umsatzmessungen im Reaktor	132
6.1.1 Voruntersuchungen zum Nachweis des Ethylenoxides, Analytik	132
6.1.2 Betrieb der STM-Kammer als Satz- und Durchflußreaktor	136
6.1.3 Einbau und Betrieb eines Glaskolbens als Satzreaktor	138
6.1.4 Umsatzexperimente in einem Durchflußreaktor aus Quarzglas	140
6.1.5 Diskussion und Ausblick	142
6.2 Messungen im STM unter realkatalysenahen Bedingungen	146
6.2.1 Ag(111) in einer ethylenreichen Reaktionsgasmischung	147
6.2.2 Ag(111) in einer sauerstoffreichen Reaktionsgasmischung	150
6.2.3 Ag(111) in reinem Sauerstoff	153
7. Zusammenfassung	157
8. Literatur	161

Verwendete Abkürzungen

AES	Augerelektronenspektroskopie
a.u.	„arbitrary units“ : willkürliche Einheiten
DFT	Dichtefunktionaltheorie
e	Elementarladung
ESCA	„Electron Spectroscopy for Chemical Analysis“ : Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse, alternative Bezeichnung für XPS
Et	Ethylen, C ₂ H ₄
EtO	Ethylenoxid, C ₂ H ₄ O
fcc	„face centered cubic“: kubisch flächenzentriertes Gitter des kubischen Kristallsystems
hcp	„hexagonal closed packed“: dichteste Packung des hexagonalen Kristallsystems
<i>Int.</i>	Integral, Intensität
L	1 Langmuir = $1 \cdot 10^{-6}$ Torr · s = $1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar · s
LEED	„Low Energy Electron Diffraction“ Beugung niederenergetischer Elektronen
LEEM	„Low Energy Electron Microscope“ Mikroskop niederenergetischer Elektronenbeugung
ML	Monolage Adsorbat
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
STM	„Scanning Tunneling Microscope“ : Rastertunnelmikroskop „Scanning Tunneling Microscopy“ : Rastertunnelmikroskopie
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum, $p \approx 10^{-10}$ mbar
XPS	„X-ray-Photoelectron-Spectroscopy“ : Röntgenphotoelektronenspektroskopie
<i>x</i>	relative, auf das Ag3d-Signal normierte Intensität der XPS bzw. relative, auf Argon bezogene Intensität des QMS

1. Einleitung

Die katalytische Prozeßführung hat in der modernen technischen Chemie eine einzigartige Bedeutung erlangt. Die Katalyse, hauptsächlich die heterogene Katalyse, ist für die Produktion etwa 80 % aller chemischer Erzeugnisse verantwortlich.^[01] Ihr Vorzug liegt darin, daß oftmals eine Reaktionsführung ermöglicht wird, die unkatalysiert nicht gangbar ist, oder daß die Ausbeute durch Erhöhung der Selektivität gesteigert werden kann. Als bekanntestes Beispiel sei der Autoabgaskatalysator genannt, dessen Aufgabe es ist, den Ausstoß von Schadstoffen wie z.B. Kohlenmonoxid, Stickoxide und unverbrannte Kohlenwasserstoffe zu mindern. Er gehört heutzutage zur Standardausstattung eines jeden Automobils mit Ottomotor und besteht aus katalytisch aktiven Edelmetalloberflächen, die auf einer Keramik als Trägermaterial aufgetragen sind. Ein anderes Beispiel aus der technischen Chemie ist katalytisch aktives Eisen, welches im Haber-Bosch-Prozeß Anwendung findet.^[02] Hier wird aus Luftstickstoff und Wasserstoff Ammoniak hergestellt, was bis heute die einzige Reaktionsführung darstellt, bei der der reaktionsträge Luftstickstoff als Rohstoff Verwendung findet. Bei der Weiterverarbeitung des so gewonnenen Ammoniaks im Ostwald-Prozeß kommen Platin-Rhodium-Legierungen als Katalysatoren zum Einsatz und liefern Stickoxide, welche für die Kunstdüngersynthese benötigt werden und damit für die Ernährung der Weltbevölkerung eine hervorragende Bedeutung erlangt haben.^[03]

Eine andere Klasse von Katalysatoren sind die in der Biochemie vorkommenden Enzyme, die im Gegensatz zu Metallkatalysatoren hochselektiv arbeiten, weil sie auf ganz bestimmte Substratmoleküle abgestimmt sind.^[04] Beiden Katalysatortypen ist jedoch gemein, daß sie chemische Reaktionen durch Absenken energetischer Barrieren begünstigen. Die genauen Reaktionsmechanismen sind vielseitig und bleiben oftmals unbekannt. So liefern intensive und aufwendige Untersuchungen wichtige Anhaltspunkte zum Verständnis, aber die Ergebnisse bleiben lückenhaft, weil die technischen Bedingungen von denen im Labor teils erheblich abweichen.

Im Falle der heterogenen Katalyse an Oberflächen liegen die wesentlichen Einschränkungen an den Bedingungen der zur Verfügung stehenden Methoden und der Beschaffenheit der Proben.^[03] Viele etablierte oberflächensensitive Methoden arbeiten im Vakuum, technische Reaktionen hingegen verlaufen meistens bei hohen Gasdrücken. Diese Einschränkung folgt aus der nötigen freien Weglänge von Elektronen oder Atomen, die gestreut, adsorbiert oder

emittiert werden. Um die Beschaffenheit der zu untersuchenden Oberflächen über einen längeren Zeitraum konservieren zu können, muß man einen noch höheren Aufwand betreiben und unter Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen, d.h. Restgasdrücken der Größenordnung 10^{-10} mbar, arbeiten. Ferner können mit vielen Methoden lediglich Proben hoher Ordnung (ideal sind Einkristalle) untersucht werden, so daß sie nicht an technischen Katalysatoren angewendet werden können und statt dessen an Modellkatalysatoren zum Einsatz kommen müssen. Daraus folgt eine gewisse Problematik bei der Übertragung von Ergebnissen aus dem Forschungslabor auf die Realkatalyse.^[05,06] Die Überbrückung dieser sogenannten Druck- und Materiallücke ist die Herausforderung der aktuellen Katalyseforschung.

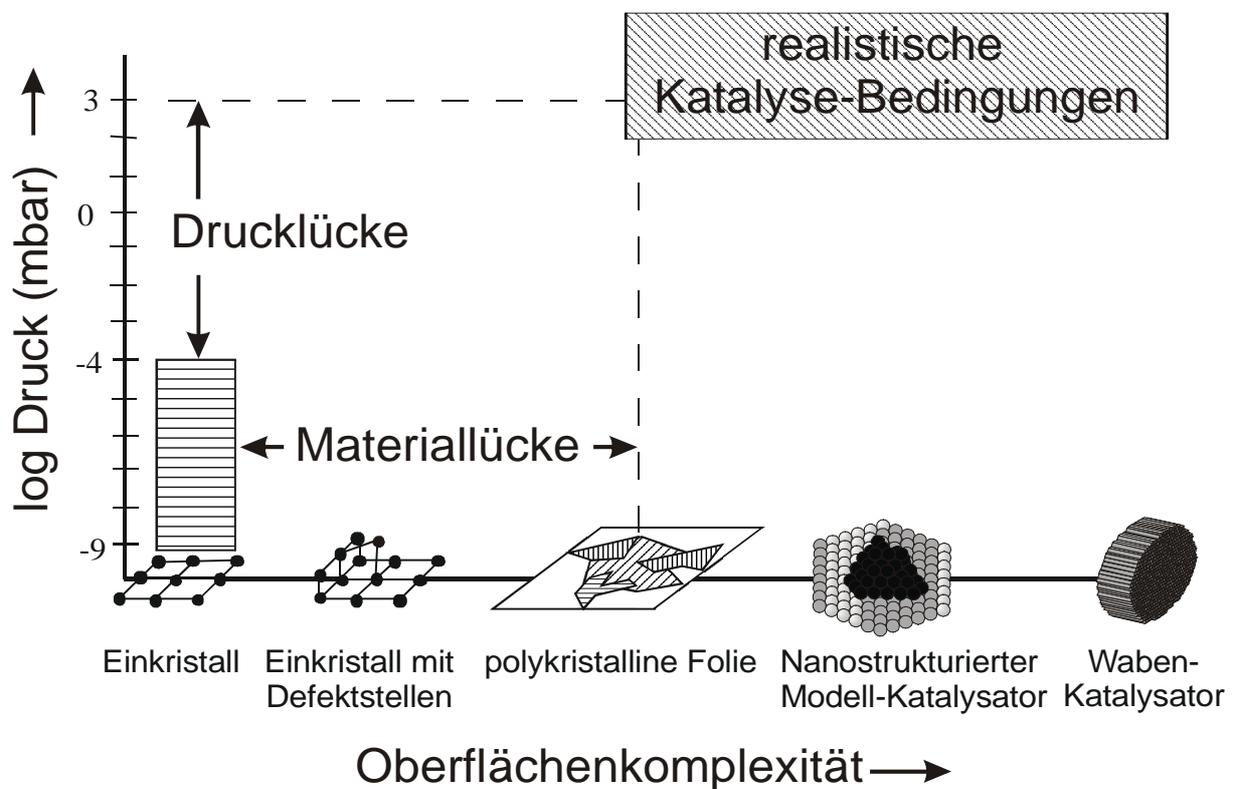


Abb. 1.1 : Schematische Darstellung der Druck- und Materiallücke^[07]

Eine große Rolle in der heterogenen technischen Katalyse spielen die Edelmetalle Rhodium, Palladium und Platin. Aber auch andere Metalle wie Kupfer und das bereits erwähnte Eisen kommen in bestimmten Reaktionen zum Einsatz. Eine besondere Eigenschaft hat Silber, weil es in der Lage ist, die partielle Oxidation von Ethylen zum Ethylenepoxid zu katalysieren.^[08] Diese Reaktion wird technisch in großem Maßstab an einem mit Cäsium und Chlor promotierten und auf Aluminiumoxid geträgerten Silberkatalysator durchgeführt und hat das früher verwendete, ineffizientere und weniger umweltfreundliche Chlorhydrinverfahren

verdrängt.^[9] Als Konkurrenzreaktion findet die Totaloxidation zu Kohlendioxid und Wasser statt, die es durch Optimierung der Katalysebedingungen zu unterdrücken gilt. Aufgrund der vielseitigen Verwendbarkeit von Ethylenoxid, hauptsächlich als technisches Zwischenprodukt z.B. bei der Herstellung von Ethylenglykol, ist eine Weiterentwicklung der katalytischen Prozeßführung für die chemische Industrie von großer Bedeutung. Für die Grundlagenforschung erwächst daraus ein gesteigertes Interesse an der genauen Funktionsweise des Silberkatalysators im Gesamtprozeß.

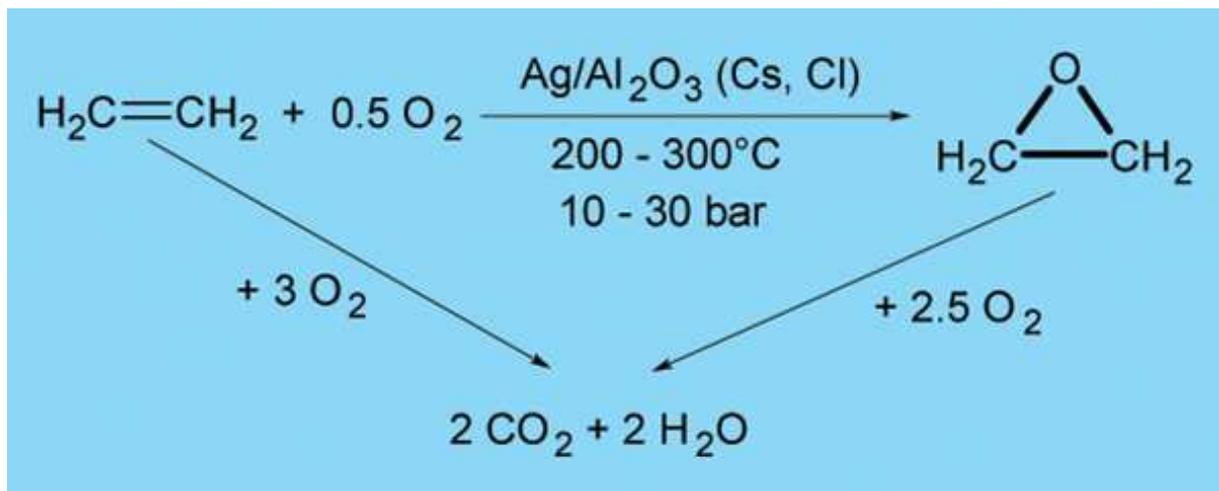


Abb. 1.2 : Reaktionsschema der partiellen Oxidation von Ethylen zum Epoxid sowie der Totaloxidation zu CO_2 und H_2O

Die Reaktion ist bereits sehr intensiv untersucht worden, und entsprechend viele Erklärungsansätze sind in der Literatur zu finden.^[10-18] Erste Vorschläge gehen von molekular adsorbiertem Sauerstoff zur Einleitung der selektiven Oxidation aus.^[10] Spätere Arbeiten untersuchten verschiedene einkristalline Oberflächen und formulierten neben molekular auch atomar adsorbierten Sauerstoff, die jeweils ein ähnliches Verhalten auf den unterschiedlichen Flächen zeigten; ferner wurde ein Zusammenhang mit Volumensauerstoff diskutiert.^[11,12] Unter bestimmten Bedingungen kann ebenfalls die Bildung von adsorbiertem Carbonat, $\text{CO}_{3,\text{ad}}$, beobachtet werden, was jedoch unter den hohen Temperaturen der technischen Reaktionsführung nicht von Bedeutung sein sollte. Eine Untersuchung an polykristallinem Silber machte deutlich, daß in den Epoxidierungsmechanismus involvierte Sauerstoffspezies während der Reaktionsführung in verschiedenen Schritten gebildet werden.^[13] Eine andere Betrachtung postuliert für den Mechanismus der partiellen Oxidation die Existenz einer elektrophilen Sauerstoffspezies, die das Ethylenmolekül über die π -Bindung angreife und

durch Insertion eines Sauerstoffatoms zur Ausbildung des Dreiringes führe.^[14,15] Später wurde diese Formulierung um die Existenz von nukleophilem Sauerstoff erweitert, der durch Angriff der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung die Totaloxidation begünstigt.^[16,17] In jüngeren Arbeiten werden experimentelle Bedingungen zugänglich, die denen der Realkatalyse wesentlich näher kommen.^[18] Unter sogenannten *in situ*-Experimenten versteht man Untersuchungen der Oberfläche unter Gasdrücken und Probertemperaturen, bei denen die Reaktion stattfinden sollte. Solche Experimente stellen einen wesentlichen Fortschritt zur Überbrückung der Drucklücke dar, ohne jedoch die Problematik endgültig zu klären.

Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktion der Ethylenepoxidierung an Modellkatalysatoren zu untersuchen, um weitere Beiträge zum Gesamtverständnis der Reaktion zu liefern und bisherige Widersprüche auszuräumen. Zum Einsatz kamen oberflächensensitive Methoden im Ultrahochvakuum (UHV) in Kombination mit der Rastertunnelmikroskopie, die in der Lage ist, sowohl im UHV als auch bei hohen Gasdrücken zu arbeiten. Das zur Verfügung stehende Rastertunnelmikroskop (STM) ist in eine UHV-Kammer eingebaut, die einerseits in Verbindung mit einer weiteren UHV-Anlage, der sogenannten Präparationskammer, steht, in der typische Oberflächenpräparationen und -charakterisierungen möglich sind.^[19] Andererseits kann die das STM beinhaltende UHV-Kammer als Hochdruckzelle verwendet werden. Somit stellt das STM ein entscheidendes Instrument beim Überwinden der beschriebenen Drucklücke dar. Als Proben dienten Einkristalle einer Ag(111)-Oberfläche, der thermodynamisch stabilsten niedrigindizierten Silberfläche. Auf diesen wurden im UHV einzelne Sauerstoffspezies identifiziert, die unter Reaktionsbedingungen auftreten können und somit möglicherweise in den katalytischen Prozeß involviert sind. Des Weiteren wurden, hauptsächlich in einer neu aufgebauten Reaktoranlage, Umsatzexperimente an polykristallinen Silberproben mit dem Ziel durchgeführt, die Bildung des Epoxides nachzuweisen und Bedingungen zu ermitteln, unter denen der Nachweis auch an der geringen Oberfläche eines Einkristalls von nur ca. $0,5 \text{ cm}^2$ möglich wäre. Die Reaktionen fanden bei Drücken in der Größenordnung von 1 mbar statt, weshalb man diese Experimente, aus Sicht der in der Oberflächenforschung üblichen UHV-Anwendungen, als Hochdruckexperimente bezeichnet. Sie wurden mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie um Beobachtungen auf der Ag(111)-Fläche unter reaktionsähnlichen Bedingungen ergänzt. Eine wichtige Fragestellung im Rahmen des Brückenschlages zwischen Oberflächenforschung und Realkatalyse ist z.B., ob im UHV charakterisierte und bisher diskutierte Sauerstoffphasen unter *in situ*-Bedingungen überhaupt auftreten und daher am Katalysemechanismus beteiligt sein können.

2. Die silberkatalysierte Ethylenepoxidierung

Erste Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der silberkatalysierten Epoxidierung von Ethylen gehen auf Kilty und Sachtler in den 1970er Jahren zurück.^[10] Sie formulierten einen Reaktionsmechanismus, bei dem ein Atom eines adsorbierten Sauerstoffmoleküls mit Ethylen zum Epoxid reagiere, das verbleibende, adsorbierte Sauerstoffatom jedoch zwangsläufig zur Totaloxidation des Ethylens unter Bildung von CO₂ und H₂O führe. Daraus folgt eine maximal zugängliche Selektivität von $6/7 = 85,7\%$, welche in etwa mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmt. In den 1980er Jahren beschäftigten sich dann u. a. van Santen und de Groot, Grant und Lambert sowie Campbell intensiv mit der Problematik. Van Santen und de Groot untersuchten die Epoxidierungsreaktion an mit Sauerstoff vorbeladenen Silberkatalysatoren.^[13] Durch Präadsorption von ¹⁶O und Verwendung von ¹⁸O₂ im anströmenden Reaktionsgasgemisch konnte gezeigt werden, daß zunächst ¹⁶O mit Ethylen reagierte und sich mit der Zeit ein Isotopengleichgewicht im Produktgemisch einstellte. Zur Bildung des Epoxides führe folglich auf der Silberoberfläche adsorbierter Sauerstoff, welcher während einer kontinuierlichen Reaktionsführung in einem vorgelagerten Schritt aus Sauerstoff aus der Gasphase gebildet werde. Zusätzlich wurde eine Volumensauerstoffspezies beschrieben, die im UHV durch thermisches Desorbieren von oberflächlich adsorbiertem Sauerstoff isoliert werden konnte und welche bei Exposition in reinem Ethylen nicht reagierte. Unter Reaktionsbedingungen hingegen seien beide Sauerstoffspezies über ein Gleichgewicht miteinander verbunden, weil nach Ausbildung einer Phase adsorbierten Sauerstoffes aus anströmendem ¹⁸O₂ beide Isotope im Produktgemisch auftraten. Diese Experimente zeigten, daß der Schlüssel zum Verständnis des Epoxidierungsmechanismus bei den Sauerstoffphasen auf Silberoberflächen liegen muß. Grant und Lambert formulierten einen Mechanismus mit einer auf Silber atomar adsorbierten Sauerstoffspezies, die elektrophile Eigenschaften besitze, daher die π -Bindung des Ethylen angreife und so zur Bildung des Epoxides führe^[14] – eine Vorstellung, die bis heute Bestand hat. Campbell untersuchte einkristalline Silberoberflächen im UHV, nachdem sie Sauerstoff unter einem Druck einiger Millibar ausgesetzt waren.^[11] Auf der Ag(110)-Oberfläche konnte mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) eine c(6×2)O-Phase und auf der Ag(111)-Oberfläche eine p(4×4)O-Phase identifiziert werden, wobei die Ag(110)-Oberfläche einen um etwa den Faktor 100 höheren Haftkoeffizienten gegenüber der Ag(111)-Oberfläche aufwies (zur Nomenklatur siehe Referenz [20] sowie Abbildung 4.4.1.2). Des Weiteren wurden Carbonatspezies durch Titration der Sauerstoffphasen mit CO₂ beschrieben. Zum Verständnis

des Reaktionsmechanismus der Epoxidierung griff Campbell jedoch die Idee von molekular adsorbiertem Sauerstoff auf.^[12] Auf der Ag(110)-Fläche sollte es eine „Peroxo“-Spezies, $O_{2,ad}^{2-}$, und auf der Ag(111)-Fläche eine „Superoxo“-Spezies, $O_{2,ad}^-$, geben.

Damit waren die Grundlagen für die späteren Forschungsarbeiten gegeben, die sich von nun an in unterschiedliche Richtungen entwickelten und zum Teil widersprüchliche Aussagen lieferten.

Die zu diesem Zeitpunkt am besten bekannte Sauerstoffspezies auf Silber war die $p(4\times 4)O$ -Phase auf der Ag(111)-Fläche, deren signifikante Erscheinung im LEED bereits in den 1970er Jahren von Rovida et al. beschrieben wurde.^[21] Das vorgeschlagene, auf Silberoxid, Ag_2O , basierende Strukturmodell warf viele Fragen auf, und auch der Relevanz für die Katalyse wurde intensiv nachgegangen. Die weitere Diskussion über die Struktur dieser Phase wird ausführlich im Kapitel 5.1.2 beschrieben, ferner gibt es bei Michaelides et al. eine gute Zusammenfassung über die Historie bis 2005,^[22] an die sich die endgültige Aufklärung der Struktur in 2006^[23,24] und 2007^[25] anschließt. Demnach handelt es sich bei der $p(4\times 4)O$ -Struktur nicht um Silberoxid, sondern um eine Rekonstruktionsphase, d.h. Silberatome sind in der obersten Lage auf veränderten Positionen gegenüber der Volumenstruktur und mit geringerer Dichte angeordnet, und in den Zwischenräumen befinden sich Sauerstoffatome. Die Bedeutung der $p(4\times 4)O$ -Rekonstruktionsphase in der Katalyse ist jedoch weiterhin ungeklärt.

In den 1990er Jahren wurden mehrere Arbeiten, die im wesentlichen auf den Methoden der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) basierten, von Bukhtiyarov et al. veröffentlicht, allerdings mit nicht widerspruchsfreien Inhalten. Wesentliche Ergebnisse im Hinblick auf die Ethylenepoxidierung sind Arbeiten an polykristallinen Ag-Proben, auf denen zwei unterschiedliche Sauerstoffspezies beschrieben werden.^[26] Durch Exposition in reinem O_2 werde ionischer Sauerstoff gebildet, in Anlehnung an die einst diskutierte Phase eines Oberflächenoxides. Kovalenter Sauerstoff hingegen entstehe durch Einwirken einer Mischung von fünf Prozent Ethylen in O_2 . Durch Verwendung von $^{16}O_2$ und $^{18}O_2$ für aufeinanderfolgende Dosierungen mit und ohne Ethylenbeimischung wurde gezeigt, daß erstens beide Sauerstoffphasen koexistieren und diskret, ohne Isotopenaustausch, desorbieren, und daß zweitens nach anschließender Adsorption von Ethylen und Heizen ausschließlich der kovalente Sauerstoff zur Epoxidbildung führt. Der

ionische Sauerstoff findet sich nur in den Produkten der Totaloxidation wieder, seine Anwesenheit ist jedoch für das Stattfinden der Epoxidierung notwendig, wie durch Negativexperimente deutlich wurde. Später wurde die kovalente Sauerstoffspezies aus einer äquimolaren Mischung von $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ mit einem Prozent Ethylen präpariert, und voller Isotopenaustausch im Desorptionsspektrum zeigt an, daß es sich um eine atomar adsorbierte Sauerstoffspezies handelt.^[27] Auf der Ag(111)-Fläche wurde eine weitere Sauerstoffphase beschrieben, deren Verhalten im Widerspruch zu allen sonstigen Beobachtung steht, da sie sich durch moderates Heizen in eine p(4×4)O-Phase umwandeln lasse.^[28] Ihre Erscheinung wird ausführlich in Kapitel 5.2.2 abgehandelt.

Etwa zur gleichen Zeit arbeiteten auch Bao und Schlögl et al. mit ähnlichen Methoden an der Beschreibung von Sauerstoffspezies auf einkristallinen Silberoberflächen, die nicht nur für die Ethylenepoxidierung, sondern auch für die Formaldehydsynthese aus Methanol relevant seien.^[29] Nach Exposition eines Ag(111)-Kristalls in 1 bar Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen formulierte man die Bildung der Spezies O- α , O- β und O- γ , deren Bezeichnung der Reihenfolge ihrer Desorptionstemperaturen entspreche. Bei O- β solle es sich um Volumensauerstoff, bei O- γ um oberflächennahen, aber stark gebundenen Sauerstoff handeln. Da letzterer unter Bedingungen auftrat, die der Realkatalyse nahekommen,^[30,31] wies man ihm eine Schlüsselfunktion zu. Eine genauere Charakterisierung dieser Spezies gelang mit den benutzten Methoden jedoch nicht. Die widersprüchliche Beschreibung von O- γ wird ausführlich in Kapitel 5.3 diskutiert und seine Natur unter völlig neuen Gesichtspunkten interpretiert.

Nach der Jahrtausendwende publizierten Bukhtiyarov und Schlögl gemeinsame Arbeiten an polykristallinem Silber, die in die unübersichtliche und widersprüchliche Vielfalt an Spezies Ordnung bringen sollten.^[15-17] Die bisherigen, dem griechischen Alphabet entstammenden Bezeichnungen wurden aufgegeben, die Begriffe ionischer und kovalenter Sauerstoff wichen der bis heute anerkannten Nomenklatur nukleophiler und elektrophiler Sauerstoff. Während es aufgrund ähnlicher XPS-Bindungsenergien nahe liegt, daß bekannte Rekonstruktionsphasen wie z.B. die p(4×4)O-Phase auf der Ag(111)-Fläche und die p(2×1)O-Phase auf der Ag(110)-Fläche gemeinsam die Spezies des nukleophilen Sauerstoffes auf der polykristallinen Fläche ausmachen, ist die Situation bei elektrophilem Sauerstoff komplizierter. Diese Phase entsteht unter reaktionsähnlichen Bedingungen und entspricht dem ursprünglich von Bukhtiyarov als kovalent bezeichneten Sauerstoff. Der einst O- β genannte Volumensauerstoff wird weiterhin

als solcher diskutiert. Eine spätere Arbeit stellt experimentell einen wesentlichen Fortschritt dar, weil XP-spektroskopisch Sauerstoffspezies auf der polykristallinen Probe detektiert wurden, während die Reaktion nachweislich stattfand.^[18] Mit Hilfe eines Protonentransfermassenspektrometers (PTRMS) zum hochsensitiven Nachweis des Ethylenoxides und durch Verwendung eines differentiell gepumpten Elektronenanalysators zur XPS-Messung unter Reaktionsgasdrücken von bis zu 1 mbar konnte bei niedrigen Temperaturen und geringem Umsatz die Anwesenheit von Carbonat, bei höheren Temperaturen eine größere Vielfalt von Sauerstoffspezies, unter ihnen auch nukleophiler und elektrophiler Sauerstoff, erkannt werden.

Selbstverständlich kam auch die neu erfundene Rastertunnelmikroskopie (STM) zum Einsatz. Wesentliche Arbeiten wurden von Stensgaard et al. sowie Guo und Madix auf der Ag(110)-Fläche durchgeführt. Stensgaard et al. beobachteten die Bildung einer p(2×1)O-Phase, welche unter Einfluß von CO₂ in Oberflächencarbonat umgesetzt wurde.^[32] Später zeigten Guo und Madix, daß neben Carbonat, CO_{3,ad}, auch chemisorbiertes CO_{2,ad} existiere, welches im Gegensatz zu physisorbiertem CO_{2,ad} bei Raumtemperatur im UHV stabil sei.^[33,34] Bei der Beobachtung von Stensgaard handele es sich in Wirklichkeit um dieses chemisorbierte CO_{2,ad}, und Guo und Madix zeigten im Gegensatz dazu echtes Carbonat, CO_{3,ad}. Auf der Ag(111)-Fläche verfolgten Klust und Madix die Reaktion einer p(4×4)O-Phase mit CO^[35] und bestätigten damit eine vorangegangene Beobachtung von Schmid et al.^[23] Die Beschaffenheit der p(4×4)O-Phase als Rekonstruktion impliziert, daß sich in der obersten Atomlage der Struktur weniger Silberatome befinden, als sich aus einer Fortsetzung der Volumenstruktur ergibt. Bei Abreaktion der p(4×4)O-Phase auf einem ungestuften Bereich werden diese Silberatome freigesetzt und bilden Inseln und Löcher, deren Höhenunterschied einer atomaren Monolage entspricht. Aus dem Größenverhältnis der Inseln und Löcher konnte die Anzahl der Silberatome pro Einheitszelle des vorgeschlagenen Strukturmodells bestätigt werden.

Ein anderer Ansatz zielt in die Richtung zur Überbrückung der Materiallücke. Niedrig indizierte einkristalline Oberflächen wie Ag(111) weisen im absoluten Gegensatz zu technischen Katalysatoroberflächen kaum Defekte auf. Einkristalle hoher Millerscher Indizes, deren Oberflächen sich als eine definiert gestufte Zusammensetzung niedrig indizierter Flächen auffassen lassen, besitzen einerseits eine hohe Dichte niedrig koordinierter Plätze, sind also reich an Defekten und kommen somit den Eigenschaften technischer Katalysatoren näher; andererseits bieten sie in Bezug auf die experimentellen Methoden immer noch die

Vorteile wohl definierter und reproduzierbar präparierbarer Oberflächen. Savio et al. arbeiteten auf Ag(210), Ag(410) und Ag(511), die allesamt Vicinaloberflächen des (100)-Schnittes sind.^[36] Mit Hilfe von hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) konnte gezeigt werden, daß die Dissoziation von molekularem Sauerstoff und die Inkorporation zur Ausbildung einer Sauerstoffphase unter der Oberfläche auf diesen Flächen gegenüber Ag(100) begünstigt sind. Die Sauerstoffphase unter der Oberfläche aktiviere auf der Oberfläche atomar adsorbierten Sauerstoff, der wiederum für die Ethylenepoxidierung von Bedeutung sei. In einer weiteren Arbeit wurde eine Wechselwirkung zwischen auf der Ag(210)-Oberfläche präpariertem Carbonat, $\text{CO}_{3,\text{ad}}$, und jener Sauerstoffphase unter der Oberfläche formuliert.^[37] Ein Carbonatmolekül stabilisiere bis zu sechs Sauerstoffatome unter der Oberfläche und fördere somit die Ausbildung dieser Spezies. Andererseits stünden genügend Adsorbatplätze auf der Oberfläche zur Verfügung, um dort z.B. atomar adsorbierten Sauerstoff nach dem erstgenannten Mechanismus zu aktivieren.

Theoretische Methoden haben in jüngster Zeit erheblich an Bedeutung hinzugewonnen. Im Rahmen der Strukturaufklärung der $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase wurden wichtige Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt.^[22] Als weiteres Beispiel soll das mit Hilfe der DFT berechnete Phasendiagramm für das Silber(111)-Sauerstoff System genannt werden.^[38] Es beschreibt für einen großen Bereich von Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen die thermodynamisch stabilste Phase auf der Oberfläche. Allerdings geht es noch von einem mittlerweile überholten Strukturmodell für die $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase aus, und auch aus anderen Gründen weist es deutliche Abweichungen zu experimentellen Beobachtungen auf. Ferner gibt es Berechnungen für ein Modell von Volumensauerstoff, welcher die katalytische Aktivität der Ag(111)-Oberfläche deutlich erhöhe, indem er die Bindung von Adatomen und Molekülen, auch Ethylen, stabilisiere und deren Dissoziation begünstige.^[39]

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Silber-Sauerstoff System als sehr komplex angesehen werden darf, und man stellt bei genauer Lektüre fest, daß bereits geringe apparative Unterschiede und ungenaue Beschreibungen zu verschiedenen Interpretationen führen können. Diese Komplexität ist als Hauptursache für das mangelnde Verständnis der Ethylenepoxidierung anzusehen. Daher ist es unerlässlich, die bisher diskutierten Sauerstoffspezies mit neuen Methoden zu charakterisieren und Strukturmodelle zu entwickeln, worin eine wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit bestand.

3. Beschreibung der Anlage

Die UHV-Präparationskammer und die Hochdruckzelle, welche das Rastertunnelmikroskop (STM) enthält, bilden eine zusammengehörige Anlage. Beide Stahlkammern sind auf einem gemeinsamen Tisch aufgebaut und über einen Transferstab zum Probenaustausch miteinander verbunden. Bei geschlossenem Transferventil stellen die beiden Kammern jedoch zwei unabhängig voneinander bedienbare Apparaturen dar. Der Tisch steht zur Schwingungsentkopplung auf pneumatisch gedämpften Füßen. Die gesamte Anlage ist aus UHV-Bauteilen der standardisierten ConFlat-(CF)-Norm aufgebaut; lediglich für die Verrohrung im Hochdruckbereich kamen Bauteile von Swagelok zum Einsatz.^[19]

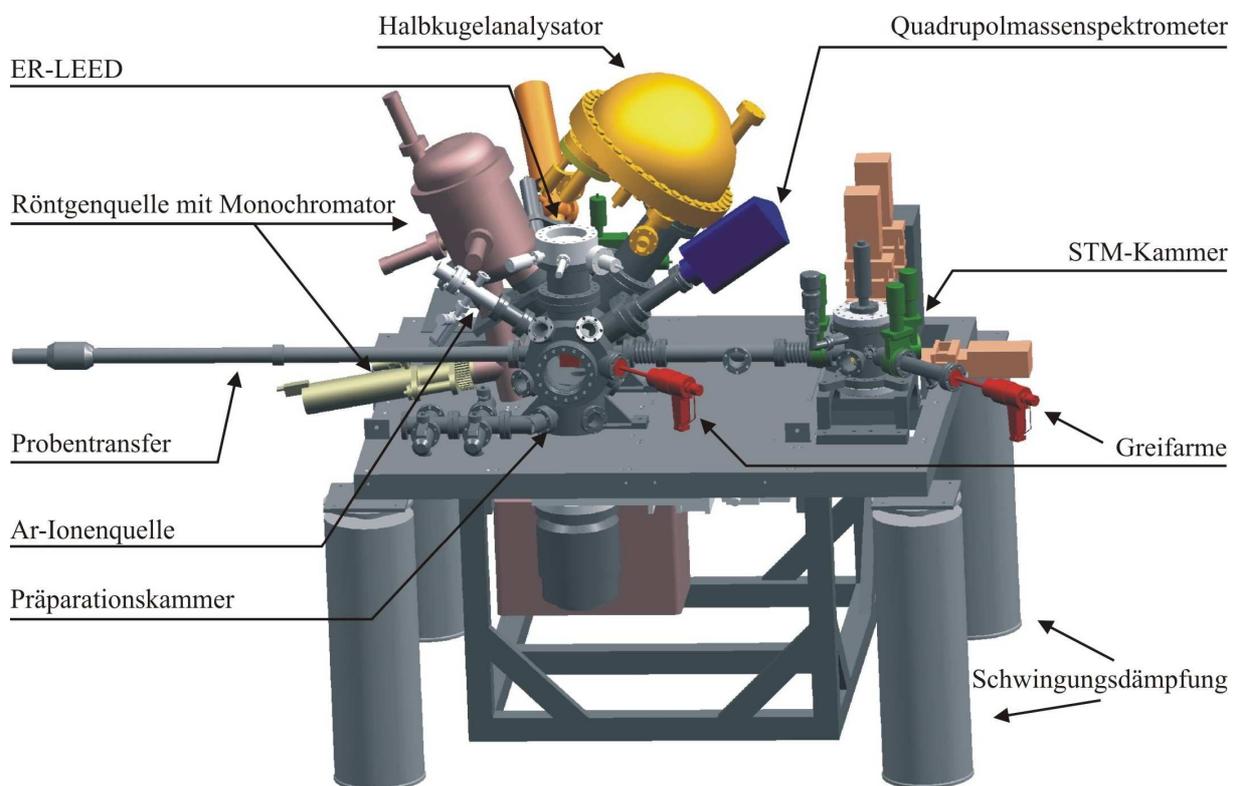


Abb. 3.1^[19] : Schematische Darstellung der Anlage bestehend aus UHV-Präparationskammer (links) und STM-Kammer (Hochdruckzelle, rechts)

Auf einem getrennten Stellplatz wurde eine zusätzliche UHV-Apparatur für die Reaktionsgasanalyse aufgebaut, die ein weiteres Quadrupolmassenspektrometer beinhaltet. Sie wurde zunächst über variable Rohrverbindungen mit der STM-Kammer verbunden und später gemeinsam mit einem ebenfalls separat aufgebauten Durchflußreaktor betrieben.

3.1 UHV-Präparationskammer

Das UHV der Präparationskammer wird mittels einer Turbomolekularpumpe, deren Vorvakuum von einer Drehschieberpumpe erzeugt wird, aufrecht erhalten. Der Basisdruck beträgt $p = 10^{-10}$ mbar. Zusätzlich ist eine Ionengetterpumpe mit integriertem Titansublimationsverdampfer vorhanden. Beide Pumpen können individuell über je ein Schiebeventil abgetrennt werden. Die gesamte Kammer ist durch Aufsetzen von Heizkästen aus Aluminiumblech über Radiatoren und Heizbänder bis ca. 160°C ausheizbar. Mehrere Proben, montiert in je einem Probenhalter, können in der UHV-Kammer in einem Magazin aufbewahrt werden. Mit einem manuell bedienten Greifarm werden die Proben dem Magazin entnommen und an den zentral angeordneten Manipulator (an der Präparationskammer rückseitig angebracht, in Abbildung 3.1 nicht sichtbar) oder an den Transferstab übergeben. Auf dem Manipulator kann die Probe in allen drei Raumdimensionen bewegt sowie um den Azimut- und den Polarwinkel gedreht werden, um sie für die verschiedenen Untersuchungen zu positionieren. Mit Hilfe einer Filamentheizung, die zusätzlich mit Elektronenstoß betrieben werden kann, läßt sich die Probe entweder manuell oder durch einen Rampengenerator gesteuert heizen. Zur Messung der Probentemperatur werden beim Einsetzen einer Probe in den Manipulator elektrische Kontakte für die Übergabe der Thermospannung des in dem Probenhalter an der Probe rückseitig montierten Thermoelementes, Typ K (Chromel-Alumel), hergestellt. Die Probe ist gegenüber Masse isoliert, so daß ein bei externer Erdung abfließender Strom gemessen werden kann.

Mit Hilfe einer Ionenquelle (ISE 10, Omicron) können Argonionen zum Reinigen auf die Probe beschleunigt werden. Verwendet wird Argon von Messer-Griesheim, Reinheit 5.0. Für die qualitative Strukturanalyse ist eine LEED-Optik der Firma Specs vorhanden. Mittels eines Quadrupolmassenspektrometers (QMA 200 „Prisma“, Pfeiffer-Vacuum vormals Balzers) kann die Zusammensetzung des Gases in der Kammer bestimmt werden (Restgasanalyse). Das QMS ist hinter einer Apertur in einem pseudodifferentiell gepumpten Volumen montiert, so daß sich beim Heizen der Probe mit einer konstanten Heizrate desorbierende Teilchen nachweisen und Temperaturdesorptionsspektren (TDS) aufzeichnen lassen.

Eine besonders wichtige Untersuchungsmethode ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS, die auch als Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse, ESCA, bezeichnet wird. Die $K\alpha$ -Strahlung einer Aluminium-Röntgenquelle (1486,7 eV)

(XM 1000 MkII, Omicron) wird mittels eines Monochromators auf die Probe fokussiert; dadurch entsteht eine hohe Dichte monochromatischer Strahlung (Halbwertsbreite ca. 0,3 eV) auf einem kleinen Lichtfleck (\varnothing ca. 2 mm). Die austretenden Photoelektronen werden von einem Halbkugelanalysator (Phoibos 100 der Firma Specs) detektiert. Der Winkel zwischen der Röntgenphotoneneinstrahlung und dem Elektronenaustritt beträgt ca. $\gamma = 66^\circ$, während sich jener zwischen der Probenoberflächennormale und dem Elektronenaustritt durch Drehung der Probe von $\varphi = 0^\circ$ (senkrechter Austritt) bis max. $\varphi = 60^\circ$ (streifender Austritt) variieren läßt. Falls in den Experimenten nichts anderes angegeben wird, wurden Messungen mit senkrechtem Elektronenaustritt durchgeführt.

Für Dosierexperimente kommen die Gase Kohlenmonoxid, CO, Reinheit 4.7 von AGA Gas sowie Kohlendioxid, CO₂, Reinheit 4.5 und Stickstoffdioxid, NO₂, Reinheit 2.0 von Linde zum Einsatz. Diese werden über Feindosierventile (sogenannte „Leak“-Ventile) von Varian in die UHV-Kammer eingelassen. Dabei wird ein variabler Gasfluß gegen die Turbomolekularpumpe eingestellt, so daß Drücke zwischen 10^{-10} mbar und 10^{-4} mbar zugänglich sind. Die Druckmessung in der Kammer erfolgt über ein Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer, welches diesen Druckbereich komplett abdeckt. Die Gaszuführung des Stickstoffdioxides ist als Gasdusche ausgeführt. Hier findet der Gasaustritt am Ende eines Rohres über ein Kapillarenbündel statt, welches direkt vor der Probe positioniert werden kann. Wie experimentell gezeigt wurde, verstärkt sich dadurch die auf die Probe wirkende Gasdosis um etwa einen Faktor von 100 gegenüber einfacher Dosierung über das Restgas. Durch diese Maßnahme läßt sich der Hintergrunddruck bei vorgegebener Dosis um diesen Faktor senken, so daß die Vakuumbedingungen erheblich verbessert werden.

3.2 STM-Kammer (Hochdruckzelle)

Das STM befindet sich in einer etwa 3 Liter großen UHV-Kammer, die als Reaktorzelle für variable Drücke ausgelegt ist. Über einen manuell bedienten Schieber ist sie mit einer UHV-Pumpeinheit verbunden, die aus einer Turbomolekularpumpe, einer Ionengetterpumpe sowie einem Titansublimationsverdampfer besteht. Die Turbomolekular- und die Ionengetterpumpe können auch individuell über je einen Schieber abgetrennt werden. Die Apparatur ist ausheizbar, der Basisdruck beträgt $p = 10^{-10}$ mbar. Unter UHV-Bedingungen können Proben mit Hilfe des Transferstabes von der Präparationskammer übergeben und mittels eines manuell bedienten Greifarmes in das STM eingesetzt werden. Gase der Firma Linde (Argon, Ar, Reinheit 5.3, Sauerstoff, O₂, Reinheit 5.0 und Ethylen, C₂H₄, Reinheit 3.5) können über drei unterschiedliche Systeme eingelassen werden. Zum einen gibt es, wie in der UHV-Präparationskammer, Feindosierventile. Zweitens sind Grobdosierventile vorhanden, mit denen in der ungepumpten Kammer beliebige Drücke zwischen 0,01 mbar und Normaldruck eingestellt werden können (sogenannter Satz- oder „Batch“-Betrieb). Zusätzlich wurden Massenflußregler der Firma Bronkhorst montiert, die einen vorgegebenen Fluß eines jeden Gases einlassen. Zur aktiven Gasentnahme beim Betrieb als Flußreaktor wurde ein auf die Probe gerichtetes dünnes Rohr montiert, an welches außerhalb der Kammer ein UHV-kompatibles Ventil angeschlossen ist. Die Druckmessung erfolgt mit einem Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer im Druckbereich von 10^{-10} mbar bis 10^{-4} mbar sowie mit zwei Membranmanometern (MKS-Baratron) von 10^{-4} mbar bis 1100 mbar. Aufgrund der Auslegung einiger UHV-Komponenten ist ein Überdruck in der Kammer jedoch unzulässig. Abbildung 3.2.1 zeigt schematisch die Verrohrung der STM-Kammer und, zwecks Produktnachweis, die Verbindung zur QMS-Analysekammer (siehe Kapitel 3.4).

Der manuell zu bedienende Greifarm ist in einem verlängerten CF-40 T-Stück montiert, dessen Volumen von dem der STM-Kammer (Hochdruckzelle) mittels eines Schiebers abgetrennt und separat gepumpt, individuell belüftet und ausgeheizt werden kann; es dient somit als Schleuse zum Ein- und Ausführen von Proben. Über die Grobdosierventile können Gase direkt in die Schleuse eingelassen werden, so daß sie als eigenständige Hochdruckzelle betrieben werden kann. Wesentliche Vorteile der Schleuse gegenüber der STM-Kammer, welche für die Dosierexperimente in Kapitel 5.2.2 von entscheidender Bedeutung waren, sind ein stark vermindertes absolutes Volumen (ca. 250 ml), die Vermeidung von weiteren Werkstoffen (aus denen das STM besteht) und eine schnelle Ausheizbarkeit.

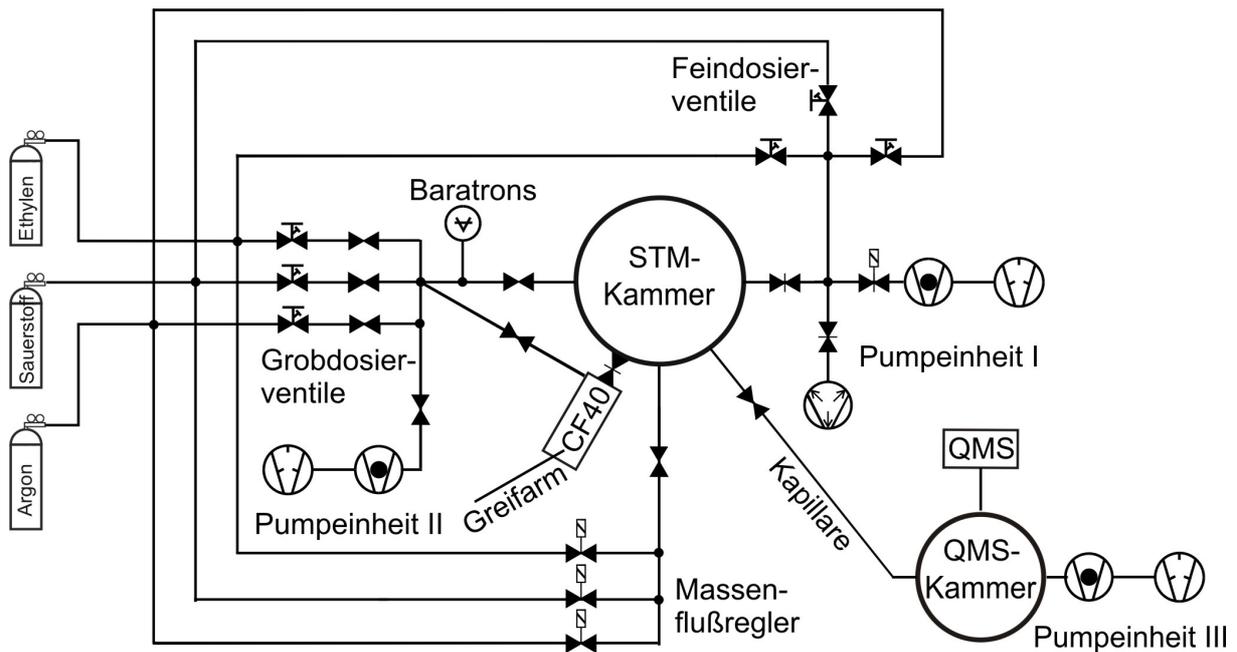


Abb. 3.2.1 : Gasflußbeschaltung der STM-Kammer mit QMS-Analysekammer

Bei dem Rastertunnelmikroskop handelt es sich um ein im Institut gebautes STM vom Typ „Käfer“ („beetle-type“ STM).^[19] Die Probenaufnahme ist auf dem Bodenflansch der UHV-Kammer montiert. Sie besteht aus vier gestapelten Kupferplatten, die sich über Füße aus geformten Vitonschnüren abstützen, um maximale Dämpfung zu erzielen (siehe Abb. 3.2.2). Auf der obersten Platte befindet sich der Probeneinschub, der eine ähnliche Konfiguration wie der des Manipulators in der Präparationskammer aufweist. Auch hier werden zur Temperaturmessung beim Einsetzen einer Probe elektrische Kontakte für die Übergabe der Thermospannung hergestellt. Durch eine zentrale Bohrung in den Kupferplatten führt eine Lichtleiterfaser, mit der Infrarotlicht eines außerhalb der Kammer befindlichen Diodenlasers zum Heizen der Probe auf eine an ihrer Rückseite montierte Siliziumcarbidscheibe geleitet wird. An dem Deckelflansch der Kammer befindet sich die sogenannte Bühne, in der der Kopf des STM ruht. Der STM-Kopf besteht aus drei an einer runden Platte montierten Piezokeramiken, die ein Dreibein bilden und an deren Enden je eine Rubinkugel als Fuß angeklebt ist, und einer vierten Piezokeramik in der Mitte, die die Tunnelspitze umfaßt (siehe Abb. 3.2.3). Durch Absenken der Bühne mittels einer Lineardurchführung wird der Meßkopf auf dem Probenhalter abgesetzt. Auf dem Probenhalter sind drei Rampen ringförmig um die Probe angeordnet, auf denen das Dreibein zum Stehen kommt. Der Meßkopf ist jetzt, abgesehen von den sehr feinen elektrischen Zuleitungen, mechanisch von der Bühne getrennt.

Alle Piezos sind so segmentiert, daß sie durch Anlegen einer Spannung in x- und in y-Richtung, der zentrale vierte Piezo zusätzlich vertikal in z-Richtung, ausgelenkt werden können. Durch entsprechende Ansteuerung kann sich der Meßkopf kreisförmig um die maximale Auslenkung der Piezos drehen (Größenordnung einige μm). Durch abwechselndes langsames Auslenken im Uhrzeigersinn und schnelles Zurücklenken gegen den Uhrzeigersinn (so daß die Rubinkugeln über die Rampe rutschen) kann das Dreibein die Rampen des Probenhalters herauf- oder (bei umgekehrter Ansteuerung) herunterwandern, so daß sich die Spitze der Probe maximal um den Hub der Rampe (0,3 mm) annähert. Dieser Mechanismus, mit dessen Hilfe die Grobannäherung der Spitze an die Probe realisiert wird, gab der STM-Bauart ihren Namen („Käfer“ als Synonym für „krabbeln“). Der Aufbau wird anhand der Abbildungen 3.2.2 und 3.2.3 deutlich.

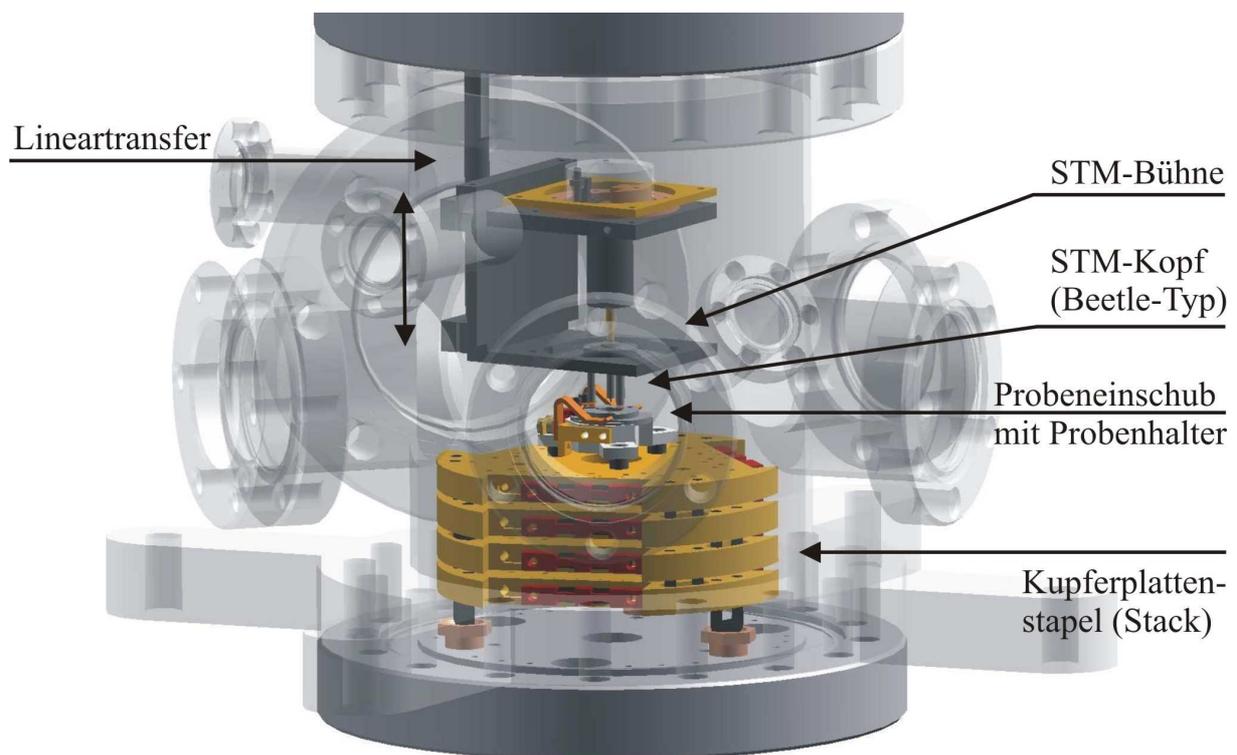


Abb. 3.2.2^[19] : Schema der STM-Kammer (Hochdruckzelle) mit STM vom Typ „Käfer“

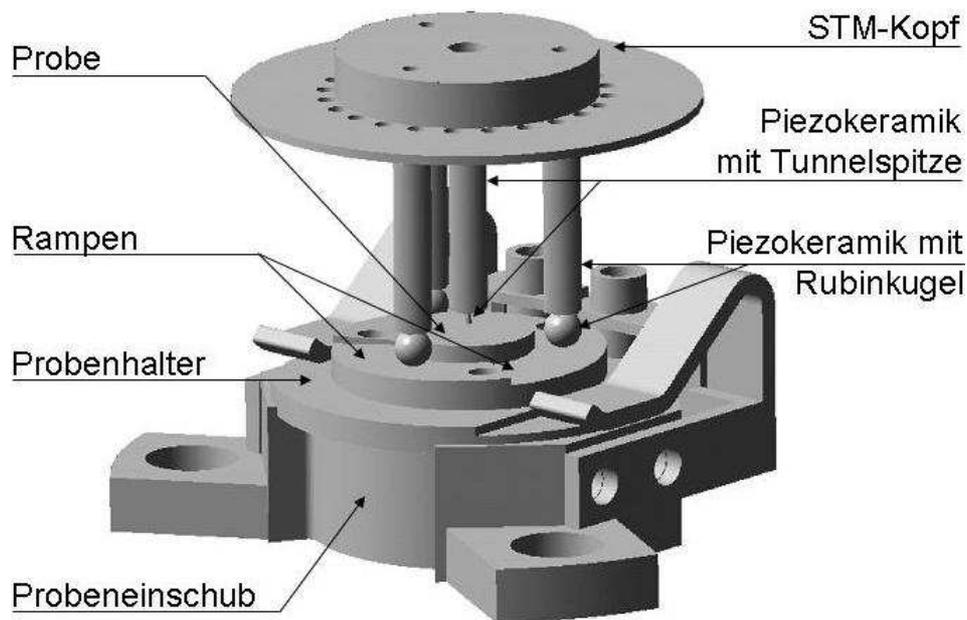


Abb. 3.2.3^[19] : schematische Detailansicht des STM-Kopfes,
abgesetzt auf einem Probenhalter

Die Tunnelspannung wird über den gegen Masse isolierten Probenhalter angelegt. Der Tunnelstrom fließt über ein kurzes geschirmtes Kabel von der Spitze an einen I/V -Konverter ab, und die konvertierte Spannung wird an die Steuerelektronik weitergeleitet. Sobald Tunnelkontakt eintritt, d.h. ein Tunnelstrom in der Größenordnung einiger 100 pA fließt, wird die Grobannäherung durch die Rotationsbewegung des Meßkopfes unterbrochen und die Spitze im Tunnelbetrieb nur noch mikroskopisch über den zentralen Piezo bewegt. Durch eine Verkrümmung dieser Piezokeramik wird die Tunnelspitze pendelförmig in x- und y-Richtung über die Oberfläche geführt, während durch eine Kontraktion bzw. Elongation die vertikale Auslenkung zur Abbildung der Topographie der Probe erfolgt.

Ein wesentlicher Vorteil dieser „Käfer“-Bauart besteht in ihrer relativen Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturveränderungen. Beim Aufheizen oder Abkühlen der Probe während des Betriebes dehnen sich der innere und die äußeren Piezos ungefähr gleichermaßen aus, so daß sich die Einflüsse auf den Abstand zwischen Spitze und Probe weitgehend aufheben. Tatsächlich kann bei sorgfältiger Bedienung im Tunnelbetrieb von Raumtemperatur bis ca. 200°C geheizt werden, ohne Gefahr zu laufen, daß die Spitze die Probe berührt. Gleichzeitig sorgt die ungefähr zylinderförmige Symmetrie des Meßkopfes um die Rotationsachse für eine nur mäßige laterale thermische Drift.

Die Spitze wurde durch Ätzen aus einem Wolframdraht gefertigt. Der Draht, \varnothing 0,25 mm, wird zentrisch in einer ringförmigen Goldelektrode, \varnothing ca. 8 mm, positioniert. Durch Anheben und Absenken eines Becherglases mit 2 N KOH-Lösung wird der Golddrahtring kurz in die Lösung eingetaucht, um eine Flüssigkeitslamelle, ähnlich einer Seifenblase, auf dem Ring aufzuspannen. Der Wolframdraht durchsticht die Lamelle zentral. Durch Anlegen einer Spannung von einigen Volt wird der Draht an der Durchstichstelle geätzt; Wolfram geht als Wolframat, WO_4^{2-} , in Lösung (anodische Oxidation). Sobald der Draht durchtrennt ist, fällt der untere Teil ab, und die gewonnene Spitze wird schnell entfernt (um ein Verrunden der Spitze durch Nachätzen zu vermeiden) und gereinigt. Zum Ein- und Ausbau der Tunnelspitze muß die STM-Kammer belüftet und geöffnet werden.

3.3 Durchflußreaktor aus Quarzglas

In Kapitel 6.1.3 wurden Experimente mit Hilfe eines zwischen der STM- und der QMS-Kammer (siehe Kapitel 3.4) montierten Glaskolbens als Umsatzreaktorgefäß durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde die Kapillare in Abbildung 3.2.1 aufgetrennt und mit den Zu- und Ableitungsrohren des Glaskolbens verbunden. Da sich während dieser Messungen herausgestellt hat, daß Glas als Werkstoff für einen Umsatzreaktor besser geeignet ist als Edelstahl, sollten weitere Experimente in einem bereits vorhandenen Durchflußreaktorgefäß aus Quarzglas durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde an einem neu geschaffenen Meßplatz eine unabhängig von der STM-Kammer zu bedienende, eigenständige Apparatur aufgebaut. Die Reaktionsgasmischung, bestehend aus Argon, Ar, Reinheit 4.8, Sauerstoff, O₂, Reinheit 4.5 und Ethylen, C₂H₄, Reinheit 3.5 (alle von Air Liquide), wird durch Massenflußregler der Firma Bronkhorst bereitgestellt, zur Druckmessung dienen zwei Membranmanometer (MKS-Baratron). Der Reaktor steckt in einem Röhrenofen und ist so ausgelegt, daß das anströmende Reaktionsgas vorgewärmt wird und daraufhin erst in Kontakt mit der Probe kommt. Das Produktgasmisch wird über eine variabel ausgelegte Rohrverbindung abgepumpt, der Produktnachweis erfolgt mit der im folgenden Unterkapitel beschriebenen QMS-Analysekammer. Abbildung 3.3.1 zeigt die Konstruktion des Reaktors, und in Abbildung 3.3.2 ist schematisch der gesamte Aufbau der Anlage dargestellt.

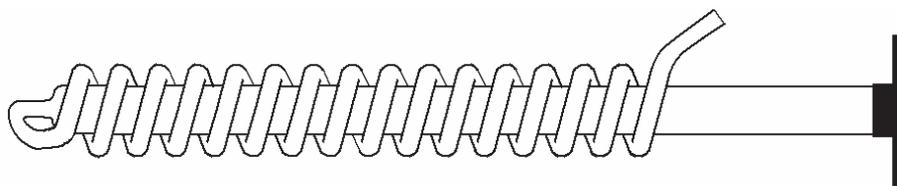


Abb. 3.3.1 : Durchflußreaktor aus Quarzglas mit Vorwärmung des anströmenden Gases; lediglich der Flansch zur Gasentnahme (rechts) besteht aus Edelstahl

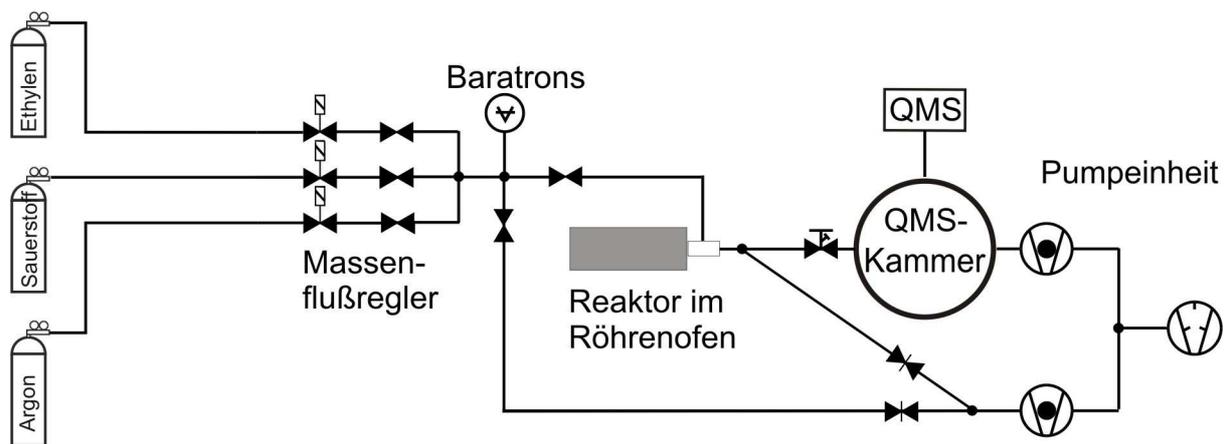


Abb. 3.3.2 : Gesamtaufbau zum Betrieb des Durchflußreaktors mit angeschlossener QMS-Analysekammer; die untere Turbomolekularpumpe dient zum Spülen der Gaszuführung und Evakuieren des Reaktors. Das schräg eingezeichnete Verbindungsrohr wurde erst später nachgerüstet, um variable Gasflüsse realisieren zu können.

3.4 QMS-Analysekammer

Die QMS-Analysekammer dient zur Untersuchung des Produktgasgemisches beim Betrieb sowohl des Durchflußreaktors als auch der STM-Kammer als Umsatzreaktor. Um die Produktbildung mit Hilfe des Quadrupolmassenspektrometers (QMS) nachzuweisen, wird der QMS-Analysekammer Produktgas zugeführt. Beim Satzbetrieb erfolgt nach Abschluß der Reaktion eine einzelne Probenentnahme, beim Betrieb als Durchflußreaktor dagegen kontinuierlich. Da geplant war, die STM-Kammer gleichzeitig während einer *in situ*-STM-Messung als Durchflußreaktor betreiben zu können, mußte die Analysekammer an einem separaten, mechanisch von der STM-Kammer abgetrennten Stellplatz aufgebaut werden, weil zum Betrieb des Quadrupolmassenspektrometers ein Arbeitsdruck von 10^{-7} mbar bis 10^{-5} mbar mit einer Turbomolekularpumpe erzeugt, das STM hingegen absolut vibrationsfrei, ohne mechanisch arbeitende Komponenten, gehalten werden muß. Die Analysekammer besteht aus einem UHV-Kreuzstück mit Turbomolekularpumpe und vorgeschalteter Drehschieberpumpe, an welches das Quadrupolmassenspektrometer (QMS), Typ „Prisma“ QMA 200 der Firma Pfeiffer Vacuum (vormals Balzers), ein Ionisationsmanometer und verschiedene Einlaßventile montiert sind. Je nach den gewünschten Druckverhältnissen und Gasflüssen muß die Rohrverbindung zwischen dem Entnahmeventil an der Hochdruckzelle bzw. dem Gasaustritt des Durchflußreaktors und dem Einlaß in die Analysekammer unterschiedlich ausgeführt werden. Insbesondere ist es bei höheren Gasflüssen notwendig, den größten Teil des Produktgases an der Analysekammer vorbei in eine weitere Hilfspumpe zu leiten. Da der genaue Aufbau mehrmals geändert wurde, wird die jeweilige Konfiguration im experimentellen Teil angegeben. Schematisch ist der Aufbau in den Abbildungen 3.2.1 und 3.3.2 enthalten.

4. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden beschrieben. Mit Ausnahme der Rastertunnelmikroskopie handelt es sich um Anwendungen, die ausschließlich im UHV stattfinden.

4.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) ist eine in den 1980er Jahren von Binnig und Rohrer et al. entwickelte Technik,^[40,41] wofür sie wegen der hohen Bedeutung für die Oberflächenforschung im Jahre 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden. Die STM gehört zu den Methoden der Rastersondenmikroskopie. Als Sonde dient eine Metallspitze, typischerweise aus Wolfram oder Platin-Iridium-Legierungen, die unter Ausnutzung des Tunneleffektes berührungslos in einem definierten Abstand über die zu untersuchende Oberfläche geführt wird und dabei ein bestimmtes Gebiet rasterförmig abbildet. Der quantenmechanische Tunneleffekt des Elektrons wurde bereits 1928 von Fowler und Nordheim beschrieben.^[42] Sie formulierten für hohe elektrische Feldstärken ($\approx 10^7$ V/cm) mit Hilfe der Schrödingergleichung die Feldemission eines Metalls, in dem gebundene Elektronen eine Potentialbarriere durchtunneln und die Oberfläche als freie Elektronen verlassen. In der Rastertunnelmikroskopie hingegen sind die Feldstärken kleiner, so daß der Tunneleffekt nicht durch Feldemission, sondern durch den geringen Abstand zwischen Spitze und Probe zustande kommt. Dabei treten keine freien Elektronen auf. Im Idealfall eines verschwindenden Feldes läßt sich der Potentialverlauf durch eine rechteckige Barriere der Höhe Φ annähern, und man findet für kleine Abstände d den folgenden Zusammenhang zwischen Tunnelstrom I_T und angelegter Tunnelspannung U_T :

$$I_T \propto U_T \exp(-A \cdot d \sqrt{\phi}) \text{ mit } A = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m_e} = 1,023 \text{ \AA}^{-1} eV^{-0,5} \text{ [41]}$$

Die Tunnelspannung U_T beträgt typischerweise $\pm 0,1$ V bis $\pm 1,0$ V, der resultierende Tunnelstrom I_T liegt im Bereich weniger 100 pA bis einiger nA. Gemäß diesem Ausdruck sollte der Tunnelstrom proportional zur Spannung sein. Experimentell beobachtet man jedoch häufig einen komplizierten Zusammenhang, da der Tunnelstrom auch eine Funktion der lokalen Zustandsdichten von Probe und Spitze in der Nähe der Fermi-Energie ist. Wenn diese

strukturiert sind, kann die Darstellung der Probe von der angelegten Spannung abhängen, so daß z.B. Umpolung oft zu einer veränderten Abbildung führt. Die Bewegung der Tunnelspitze über der Probe in einem Abstand der Größenordnung einiger Angström erfolgt über Piezokeramiken, die in der Lage sind, Auslenkungen im subatomaren Bereich reproduzierbar zu realisieren, so daß atomar aufgelöste Abbildungen der Probenoberfläche zugänglich sind. Man unterscheidet grundsätzlich zwischen dem Betriebsmodus des konstanten Stromes („constant current mode“) und jenem der konstanten Höhe („constant height mode“). Bei ersterem wird mittels einer Regelelektronik die vertikale Auslenkung der Piezokeramik so angesteuert, daß der Tunnelstrom stets konstant bleibt und die Spitze beim horizontalen Rastern der Topographie der Probe folgt. Im Modus konstanter Höhe hingegen wird die Spitze horizontal ohne Regelung der vertikalen Auslenkung über die Probe geführt, und die Information folgt aus den sich ergebenden Änderungen des Tunnelstromes. Der Gefahr einer Berührung der Spitze mit der Probe und den damit verbundenen Schwierigkeiten dieser Methode steht der Vorteil gegenüber, daß sich keine Schwingungen durch die Regelung einstellen können und man sehr hohe Rastergeschwindigkeiten realisieren kann (zum Beispiel im Betrieb eines „Video-STM“^[43]). Für sämtliche Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde der Modus konstanten Stromes verwendet, da das Risiko einer Berührung zwischen Spitze und Probe geringer ist und die Topographie direkt abgebildet wird.

Ein Vorteil der Rastertunnelmikroskopie bezüglich der Anwendbarkeit für katalytische Prozesse liegt in der Eigenschaft, daß keine freien Elektronen beteiligt sind, im Gegensatz zu den meisten anderen oberflächensensitiven Anwendungen. Die Methode ist daher nicht auf Bedingungen im UHV beschränkt, sondern ermöglicht auch Untersuchungen von Oberflächen unter hohen Gasdrücken. Somit stellt die Rastertunnelmikroskopie ein leistungsfähiges Instrument zur Überbrückung der eingangs beschriebenen Drucklücke dar,^[05,06] weshalb sie als eine *in situ*-Methode bezeichnet wird. Während der Messung können Veränderungen der Probe durch Einwirken von Gasen und / oder durch Variation der Temperatur ausgelöst und direkt verfolgt werden. Bis heute hat sich die Rastertunnelmikroskopie zu einer etablierten Anwendung für sämtliche Oberflächenanalysen entwickelt und eine entsprechende Bedeutung auch im Bereich der heterogenen Katalyseforschung erlangt.^[44]

Um aus STM-Bildern quantitative Aussagen über eine Struktur machen zu können, d.h. um Abstände absolut anzugeben, muß das Rastertunnelmikroskop (STM) kalibriert werden, weil die Konversion der verwendeten Piezokeramiken, d.h. die Auslenkung pro angelegter

Spannung, zunächst unbekannt ist. Dazu eignen sich prinzipiell sämtliche eindeutig zu identifizierende periodische Strukturen. Es wurden atomar aufgelöste Bilder einer Au(111)- und einer Ag(111)-Oberfläche sowie Messungen einer p(4×4)O-Rekonstruktion auf Ag(111) ausgewertet und anhand der bekannten Atomabstände beider Metalle die Konversionsfaktoren für die horizontale Auslenkung ermittelt. Sie betragen in x-Richtung $0,47 \text{ \AA} / \text{mV}$ und in y-Richtung $0,50 \text{ \AA} / \text{mV}$. Für die vertikale Konversion (in z-Richtung) wurde durch Vermessen von Stufenkanten einer Ag(111)-Probe der Wert von $0,117 \text{ \AA} / \text{mV}$ bestimmt.

Zur Aufzeichnung eines Datensatzes (eines STM-Bildes) wird für jeden Rasterpunkt auf der Probenoberfläche die zugehörige Auslenkung in vertikaler Richtung nach Digitalisierung mit Hilfe eines Computers gespeichert. Da die Probenoberfläche gegenüber dem STM nie exakt horizontal ausgerichtet ist und es auch praktisch unmöglich ist, dieses während der Messung durch Addition linearer Rampen auf die Rasterbewegung zu kompensieren, erfolgt für die anschließende Darstellung der STM-Bilder zunächst ein linearer Untergrundabzug über das gesamte Bild, d.h. es wird von den z-Koordinaten eine Ebene so subtrahiert, daß ebene Flächen der Probe in der Bildverarbeitung horizontal orientiert erscheinen. Anschließend wird die Grauskala so angepaßt, daß sie über die gesamte Topographie des Bildes ausgenutzt wird oder jeweils interessante Teilbereiche optimal dargestellt werden. Sind Teile einzelner Rasterlinien fehlerhaft, kann man sie in diesem Bereich durch eine Mittelung aus den beiden benachbarten Linien ersetzen. Schließlich werden die Bilder oftmals zur deutlicheren Erscheinung mit Hilfe einer Gauß-Filterung der fouriertransformierten Daten geglättet. Dabei werden sämtliche periodischen Merkmale, die einen Grenzabstand unterschreiten (typischerweise im substrukturellen Bereich), entfernt. Durch Darstellung eines Höhenprofils entlang einer Linie lassen sich die vertikalen Auslenkungen gegen eine Ortskoordinate in der horizontalen Ebene visualisieren. Ein leistungsstarkes Werkzeug der Bildanalyse sind die mit Hilfe der Fouriertransformation erzeugten konstruktiven Interferenzen erster Ordnung zur Darstellung der Struktur im reziproken Raum. Analog zur Auswertung eines LEED-Beugungsmusters (siehe Kapitel 4.4.1) lassen sich so über das gesamte Bild gemittelte, periodische Abstände und relative Winkel bestimmen. Die Berechnung der Periodizitäten erfolgt über die Längen der reziproken Vektoren \vec{g}_i der Fouriertransformation. Gemäß der Normierung $\vec{a}_i * \vec{g}_i = 1$ beträgt die Länge des Realraumvektors (und damit die Gitterkonstante der Probe bzw. der Überstruktur) : $|\vec{a}_i| = \frac{1}{|\vec{g}_i|} \cos(\vec{a}_i, \vec{g}_i)$.

4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, auch Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse, ESCA, genannt) und die Augerelektronenspektroskopie (AES) dienen zur Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Probenoberfläche.^[45] Bei beiden Methoden werden von der Probe emittierte Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie detektiert, die jeweils elementspezifische und bindungscharakteristische Informationen enthalten.

Auf die AES sei hier nur der Vollständigkeit halber eingegangen, insbesondere weil unter den Bedingungen der XPS auch Augerelektronen detektiert werden und in einem XP-Übersichtsspektrum enthalten sind. Durch Einwirken von Röntgenstrahlung auf Materie werden Rumpfelektronen aus einer Atomschale herausgeschlagen, die bei der XPS direkt gemessen werden. Nach Auger folgt ein Multielektronenprozeß, in welchem die entstandene Elektronenlücke durch Nachrücken eines energetisch höher liegenden Elektrons aufgefüllt wird.^[46] Die dabei freiwerdende Energie kann entweder durch ein Röntgenquant abgegeben oder auf ein weiteres, das sogenannte Augerelektron, übertragen werden, welches daraufhin die Schale des Atoms verläßt. Seine kinetische Energie hängt nur von den Niveaus der beteiligten Elektronen und deren Wechselwirkungen untereinander ab, so daß ein Auger-Prozeß eindeutig durch die Angabe der Elektronenschalen eines Elementes beschrieben wird und unabhängig von der Energie der primär einwirkenden Strahlung ist. Dementsprechend bedarf es für die reine AES keiner monochromatischen Strahlung, und es kann auch eine einfacher handzuhabende Art der Ionisation gewählt werden, z.B. höherenergetische Elektronenstrahlung. Diesem Vorteil der AES stehen im Vergleich zur XPS Nachteile gegenüber, wie eine stärkere Schädigung der Probe, ein erhöhtes Hintergrundsignal und eine wesentlich schwierigere Analyse der Auger-Spektren aufgrund ihrer komplizierten Struktur.

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde in den 1950er Jahren im wesentlichen durch Arbeiten von K. Siegbahn et al. begründet,^[47] wofür Siegbahn 1981 den Nobelpreis für Physik erhielt. In der XPS wird das vom einstrahlenden Röntgenquant emittierte Elektron direkt detektiert, und aus der gemessenen kinetischen Energie erfolgt die Bestimmung seiner elementspezifischen Bindungsenergie E_B . Sie liegt in der Größenordnung einiger hundert Elektronenvolt, und die für die Umgebung des Atoms charakteristische chemische Verschiebung beträgt zwischen wenigen Zehntel- bis einigen Elektronenvolt. Zur Orientierung dient das „Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy“.^[48]

Für die Messung wird das Fermi-Niveau metallischer Proben mit dem des Detektors über die Erdung auf ein Potential gelegt. Bedingt durch das Feld der unterschiedlichen Vakuumniveaus erfährt das Elektron auf seinem Weg von der Probe zum Detektor eine zusätzliche Beschleunigung, so daß man zur Bestimmung der Bindungsenergie des Elektrons gegenüber der Fermi-Energie (Konvention bei Festkörpern) nicht die Austrittsarbeit der Probe $e\varphi$, sondern die des Detektors $e\varphi_{sp}$ berücksichtigen muß. Schließlich muß noch die Photonenenergie $h\nu$ mit der für E_B gewünschten Reproduzierbarkeit bekannt sein. Gemäß Abbildung 4.2.1 gilt der Zusammenhang :

$$E_B = h\nu - E_{kin} - e\varphi_{sp}$$

E_B : Bindungsenergie des Elektrons

E_F : Fermi-Niveau

$h\nu$: Energie des Röntgenquants

E_{kin} : kinetische Energie des Elektrons

$e\varphi_{sp}$: Austrittsarbeit des Analysators

$e\varphi$: Austrittsarbeit der Probe

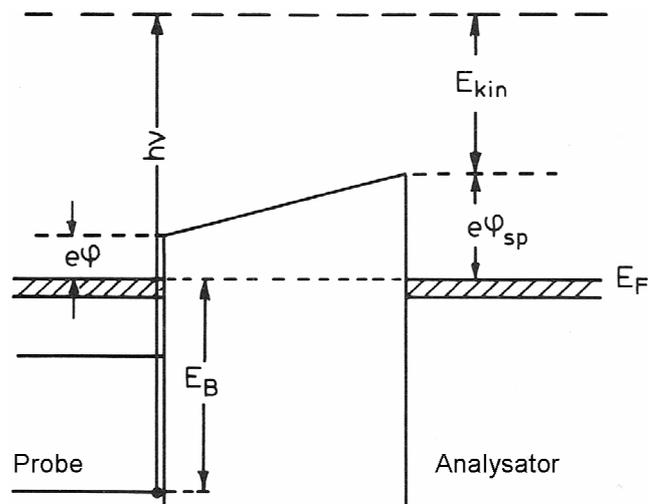


Abb. 4.2.1 : Energieschema eines XPS^[49]

Möchte man XPS im Labor unabhängig von Synchrotronstrahlung durchführen, bedient man sich üblicherweise der $K\alpha$ -Strahlung einer Magnesium- (1253,6 eV) oder einer Aluminium-Röntgenquelle (1486,57 eV). Als unvorteilhaft erweist sich allerdings, daß die Linie der gesamten $K\alpha$ -Strahlung beider Quellen aus je einem Dublett, der sich überschneidenden $K\alpha_1$ - und $K\alpha_2$ -Strahlung, besteht, somit unsymmetrisch ist und eine Halbwertsbreite von ca. 0,85 eV (bei Aluminium) aufweist. Um chemische Verschiebungen von 0,1 eV und weniger auflösen zu können, wurde für alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit (außer in Kapitel 6.2) eine monochromatisierte Al- $K\alpha$ -Quelle der Firma Omicron, XM 1000 MkII, verwendet. Mithilfe eines Hohlspiegels, dessen Oberfläche aus einem gewölbten SiO_2 -Einkristall besteht, wird gemäß der Bragg'schen Beziehung Strahlung mit einer Halbwertsbreite von $\Delta E_R = 0,30$ eV ausgeschnitten und auf die Probe fokussiert. Ferner werden dadurch Satelliten, wie z.B. höhere $K\alpha$ -Strahlung, und der Bremsstrahlungsuntergrund entfernt. Diese Anordnung verlangt allerdings eine präzise Positionierung der Probe im Fokus der Strahlung,

um einerseits maximale Intensität und andererseits eine reproduzierbare Photonenenergie zu erhalten. Die exakte Energie der monochromatischen Al-K α_1 -Strahlung beträgt 1486,70 eV. Zur Messung der Bindungsenergie E_B muß die zunächst noch unbekannte Austrittsarbeit des Elektronenanalysators ermittelt werden. Diese Austrittsarbeit $e\phi_{sp}$ wird deswegen als eine Apparatekonstante betrachtet und durch Kalibriermessungen bestimmt. Als Standards dienen Referenzproben, deren Bindungsenergien weitgehend unabhängig von chemischen Einflüssen wohlbekannt sind und einen möglichst großen Energiebereich des Spektrums überspannen. Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit sind bezogen auf: Au4f $_{7/2}$ = 83,98 eV und Cu2p $_{3/2}$ = 932,67 eV.^[50] Eine regelmäßige Kontrolle der Kalibrierung erfolgte bei allen Messungen über Ag3d $_{5/2}$ = 368,26 eV (alle $\pm 0,05$ eV).

Zum Nachweis der Elektronen dient ein Halbkugelanalysator der Firma Specs, Phoibos 100. Die vom Linsensystem eingefangenen Elektronen werden mit einer variablen Bremsspannung verlangsamt und auf den Eintrittsspalt des Diskriminators fokussiert. Dabei kann zwischen verschiedenen Betriebsmodi gewählt werden, die zwischen großflächiger Abbildung bei kleinem Winkelraum und punktueller Akzeptanz bei großem Winkelraum variieren. Für sämtliche Messungen wurde eine Linseneinstellung zur Transmission einer mittelgroßen Punktprobe bei mäßigem Winkelraum gewählt und anschließend die abzubildende Fläche mit Hilfe der zusätzlich vorhandenen Irisblende soweit eingengt, daß nur von der 5 mm durchmessenden Probe stammende Elektronen (abzgl. beidseitig 0,5 mm Sicherheitsabstand) detektiert werden. Die Selektion erfolgt durch zwei ineinandergestellte, halbkugelförmige Elektroden mit einem mittleren Radius von 100 mm, zwischen denen ein radialsymmetrisches elektrisches Feld aufgebaut wird. Elektronen, welche bei Eintritt in dieses senkrecht zu ihrer Flugbahn stehende Feld die sogenannte Paßenergie $E_{Pa\beta}$ besitzen, werden auf eine Kreisbahn zwischen den beiden Halbkugelelektroden gelenkt. Zu langsame Elektronen prallen auf die innere, zu schnelle auf die äußere Elektrode. Bedingt durch die endliche Ausdehnung zwischen den Halbkugeln ergibt sich am Ort des Austrittes aus dem Feld parallel dazu die sogenannte energiedispersive Achse, entlang welcher fünf Austrittsspalte mit je einem Kanalelektronenvervielfacher (KEV, engl. „channeltron“) zur Zählung der auftreffenden Elektronen angeordnet sind. So werden Elektronen mit $E_{Pa\beta}$, $E_{Pa\beta} \pm \Delta E_{Pa\beta}$ und $E_{Pa\beta} \pm 2 \Delta E_{Pa\beta}$ gemessen. Aufgrund der ebenfalls endlichen Ausdehnung eines einzelnen Austrittsspalttes ergibt sich eine Halbwertsbreite ΔE_A , mit der ein bestimmter KEV Elektronen detektiert. Das Verhältnis $\Delta E_A / E_{Pa\beta}$ ist eine Apparatekonstante, die von den verwendeten Eintritts- und Austrittsspaltten, der Öffnung der Irisblende sowie den verwendeten Linsenmoden abhängt,

und beträgt bei allen Messungen ca. 3,5 %. Um eine nur geringe, über den gesamten Meßbereich einheitliche Verbreiterung des Meßsignals zu erhalten, wird zur Aufzeichnung eines Spektrums die Paßenergie konstant und niedrig gehalten und die Bremsspannung U_{Brems} durchgestimmt. Die jeweilige kinetische Energie ist $E_{kin} = E_{Paß} \pm n \Delta E_{Paß} + e \cdot U_{Brems}$, so daß jede diskrete E_{kin} von jedem Kanalelektronenvervielfacher gemessen wird und durch Mittelung die Zählstatistik erhöht und Ungleichheiten der KEV eliminiert werden. Aus der stets verwendeten Paßenergie $E_{Paß} = 10,0 \text{ eV}$ folgt für den Analysator eine Halbwertsbreite von $\Delta E_A = 0,35 \text{ eV}$, und für die komplette Anlage ergibt sich gemeinsam mit dem Wert der Röntgenquelle von $\Delta E_R = 0,30 \text{ eV}$ eine Gesamthalbwertsbreite von $\Delta E = 0,46 \text{ eV}$. Die in den Spektren beobachteten Signale beinhalten zusätzlich noch Verbreiterungen durch Wechselwirkungen der Elektronen in der Probe sowie die natürliche Linienbreite.

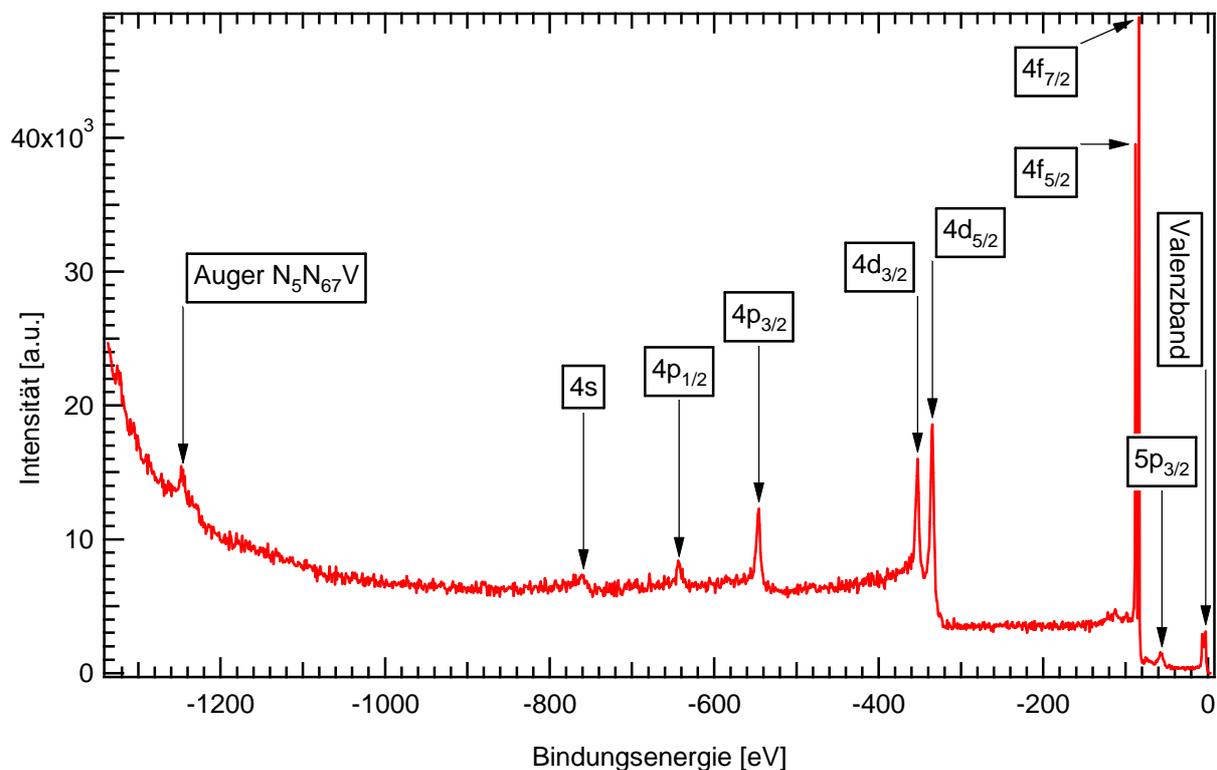


Abb. 4.2.2 : Übersichts-XP-Spektrum einer Au(111)-Probe

Um mit Hilfe der XPS die Bedeckungsgrade von Spezies auf der Oberfläche relativ zueinander oder zum Substrat quantifizieren zu können, müssen die element- und linienspezifischen Wirkungsquerschnitte berücksichtigt werden, d.h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein eintreffendes Photon ein Elektron herausschlägt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für die Al-K α -Strahlung berechnete Werte von Yeh und Lindau^[51] sowie von Scofield^[52]

verwendet, die mit den Asymmetriefaktoren von Reilman et al.^[53] für den apparativen Winkel zwischen Röntgeneinstrahlung und Elektronenaustritt ($\gamma = 66^\circ$) nach dem bei Ertl und Küppers^[49] angegebenen Zusammenhang für nichtpolarisierte Röntgenstrahlung angepaßt wurden. Des weiteren muß die Transmission des Analysators als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen bekannt sein. Dazu wurden hochaufgelöste Spektren sämtlicher Linien einer Goldprobe aufgezeichnet. Nach einem Shirley-Untergrundabzug^[54] wurden deren Intensitäten durch numerische Integration bestimmt und um den Wirkungsquerschnitt und die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Metall korrigiert.^[55] Eine Transmissionsfunktion $T(E_{kin})$, wie sie von Hesse et al. vorgeschlagen wurde,^[56] erwies sich als ungeeignet, weil die Annahme, daß die Transmission im wesentlichen durch die unterschiedliche Aufweitung des Elektronenstrahls im variablen Bremsfeld verursacht wird, für den Phoibos 100 nicht zutrifft. Vielmehr zeigten die Untersuchungen, daß die Transmission innerhalb der Genauigkeit, die mit den theoretisch ermittelten Wirkungsquerschnitten und mittleren freien Weglängen der Elektronen zugänglich ist, als konstant betrachtet werden kann. Folglich wird sie in den Auswertungen nicht weiter berücksichtigt.

Zur Gewinnung guter XPS-Datensätze ist eine ausreichende Zählstatistik notwendig. Bei den typischerweise geringen Intensitäten von Adsorbatphasen wurden zur Erstellung hochaufgelöster Spektren mit einer Schrittweite von 0,05 eV zwischen 20 und 50 Meßzyklen gemittelt. Die Zählraten wurden auf das Integral der stets unmittelbar danach gemessenen $Ag3d_{5/2}$ -Linie des Substrates normiert und werden als Intensität [a.u.] ausgegeben. Eine gute Auswertung ist mit einem erhöhten Aufwand verbunden, insbesondere wenn ein Element in verschiedenen Bindungszuständen mit nur kleinen chemischen Verschiebungen zueinander vorliegt, also mehrere Signale mit leicht unterschiedlicher Bindungsenergie überlappend auftreten. Man verwendet eine mathematische Funktion zur Beschreibung eines jeden Signals und paßt diese durch Variation der auftretenden Variablen entsprechend ihrer physikalischen Bedeutung an die Meßwerte an (sogenannter „Fit“). Bereits im Übersichtsspektrum in Abbildung 4.2.2 erkennt man, daß links eines Signals (also bei kleinerer kinetischer Energie) ein höherer Untergrund herrscht als rechts und daß dieser Unterschied mit der Größe des Signals korreliert. Ursache dafür sind inelastisch gestreute Photoelektronen. Anstelle eines Shirley-Untergrundabzuges^[54] reicht oftmals ein einfacher linearer Untergrundabzug aus. Zur Beschreibung der asymmetrischen Form von Rumpfelektronenlinien bei Metallen wurden zwei verschiedene Vorschläge von Doniach und Sunjic^[57] sowie von Mahan^[58] entwickelt. Trotz des unphysikalischen Verhaltens, in den Randbereichen nicht zu konvergieren, hat sich

die Doniach-Sunjic-Funktion, bestehend aus einer Lorentz-Verbreiterung und einem Asymmetriefaktor, in der XP-Spektroskopie durchgesetzt. Um apparative Verbreiterungen in die Auswertung einzubeziehen, wird die Doniach-Sunjic-Funktion mit einer Gauß-Kurve gefaltet. Bei der Beschreibung mehrerer überlappender Signale in einem Spektrum, die aus den chemischen Verschiebungen unterschiedlicher Bindungszustände des detektierten Elementes stammen, wird jedem einzelnen Signal eine solche Faltung zugeordnet und über das gesamte Spektrum der Untergrund abgezogen. Als Variablen erhält man somit Abstand und Steigung des linearen Untergrundabzuges sowie für jede Spezies die Bindungsenergie, Intensität, die Gauß- und die Lorentz-Verbreiterung sowie den Asymmetriefaktor. Zur Verringerung der Variablen werden für die Lorentz-Verbreiterung γ und für die Asymmetrie α einer bestimmten Linie gute Werte einmalig festgelegt und nur die restlichen Parameter individuell an die experimentellen Daten angepaßt. Für die Auswertung der O1s- und Ag3d-Spektren waren $\gamma = 0,3$ eV und $\alpha = 0,05$ eV.

4.3 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Die thermische Desorptionsspektroskopie gehört zu den oberflächensensitiven Methoden der temperaturprogrammierten Reaktionen, wie z.B. temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) und Oxidation (TPO).^[59] Diesen Methoden ist gemein, daß die zu untersuchende Probe mit einer konstanten Rate geheizt wird (typischerweise zwischen 1 K / s und 20 K / s) und der Fortschritt der Reaktion aufgezeichnet und nachträglich als Funktion der Temperatur beschrieben wird. Sie gehören zu den älteren Methoden der Oberflächenanalyse und sind mit relativ einfachen Mitteln labortechnisch zu realisieren. Bei der temperaturprogrammierten Desorption (TPD), im folgenden thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) genannt, werden auf der Probe adsorbierte und durch die Erwärmung desorbierende Spezies mit Hilfe eines Massenspektrometers, welches hinter einer Apertur in einem differentiell zu pumpenden Volumen montiert ist, detektiert; es handelt sich also um eine destruktive Untersuchungsmethode. Sie dient zur Charakterisierung von Adsorbaten und stellt eine wichtige Ergänzung zu anderen Untersuchungstechniken dar. Die Heizraten liegen hier zwischen 5 K / s und 10 K / s. Das Massenspektrometer wird normalerweise im sogenannten Kanalmodus betrieben, d.h. es werden gleichzeitig die Intensitäten mehrerer ausgewählter m/z -Verhältnisse und die Probentemperatur gemessen. Die desorbierenden Moleküle werden im Meßkopf des Massenspektrometers in der Regel einfach ionisiert, so daß das m/z -Verhältnis der Molekülmasse oder der Masse verschiedener gebildeter Fragmente entspricht. Im TD-Spektrum erhält man für verschiedene Spezies, oft anhand ihrer Masse eindeutig erkennbar, aus dem Maximum der $I(T)$ -Kurve die jeweilige Desorptionstemperatur, welche als Charakteristikum gilt. Für eine quantitative Auswertung der TD-Spektren, also der Flächenbestimmung unter den Desorptionskurven als Maß für die Bedeckung durch die Spezies, ist der Aufwand ungleich höher. Reproduzierbare Messungen durchzuführen ist aufgrund der Destruktion des Adsorbatzustandes auf der Probe sehr zeitaufwendig, und Abweichungen können durch die erneute Probenpräparation sehr vielseitig sein. Obwohl die Ionisationswahrscheinlichkeiten der Gase NO ($m/z = 30$), O₂ ($m/z = 32$) und CO₂ ($m/z = 44$) für das verwendete Quadrupolmassenspektrometer (QMS) kalibriert wurden und in den Spektren somit Partialdrücke ausgegeben werden, wurden Vergleiche der Intensitäten nur innerhalb eines Spektrums oder Experimentes vorgenommen und ansonsten, abgesehen von der Bestimmung der Desorptionstemperaturen T_{des} , lediglich qualitative Aussagen getroffen. Sämtliche TD-Spektren im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Heizraten von 5 K / s aufgezeichnet.

4.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

4.4.1 : Klassisches LEED

Zur Aufklärung von kristallinen Strukturen haben sich die Methoden der Diffraktion etabliert. Eine Standardanwendung ist die Röntgendiffraktion, bei der Röntgenstrahlung mit Wellenlängen im Angström-Bereich auf die Probe gerichtet wird und die Intensitäten gestreuter Strahlung als Funktion der Ein- und Ausfallswinkel detektiert werden. In Abhängigkeit der Kristallstruktur ergeben sich für variierende Winkel konstruktive und destruktive Interferenzen. Da die Röntgenstrahlung tief in das Volumen eines Festkörpers einzudringen vermag, kann entsprechend die dreidimensionale Struktur untersucht werden.

Nach der Formulierung des Welle-Teilchen-Dualismus für klassische Teilchen nach de Broglie^[60] eignet sich auch niederenergetische Elektronenstrahlung zur Erzeugung von Interferenzerscheinungen an Kristallstrukturen. Aus der Beziehung für ein nicht-relativistisches Materieteilchen

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}}$$

folgt für einen Elektronenstrahl mit $E_{kin} = 100 \text{ eV}$ eine Wellenlänge von $\lambda = 1,2 \text{ \AA}$. Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung ist die Eindringtiefe der Elektronen durch ihre geringe mittlere freie Weglänge im Festkörper wesentlich niedriger, so daß die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) eine oberflächensensitive Untersuchungsmethode ist.

Das in Laboratorien weit verbreitete Standard-LEED besteht aus einer Elektronenkanone zur Erzeugung eines möglichst monoenergetischen (aber energievariablen), parallelen Strahls und einem transparenten Fluoreszenzschirm mit drei davor angeordneten Gittern, wie in Abbildung 4.4.1.1 dargestellt ist. Die Elektronen treffen (meistens senkrecht) auf die Probe und werden in Richtung des Schirmes gebeugt. Das negative Potential des zweiten Gitters dient zur Unterdrückung inelastisch gestreuter Elektronen. Auf dem Schirm erscheinen an den Orten konstruktiver Interferenz helle Reflexe, die direkt beobachtet oder mit einer Kamera aufgezeichnet werden können.

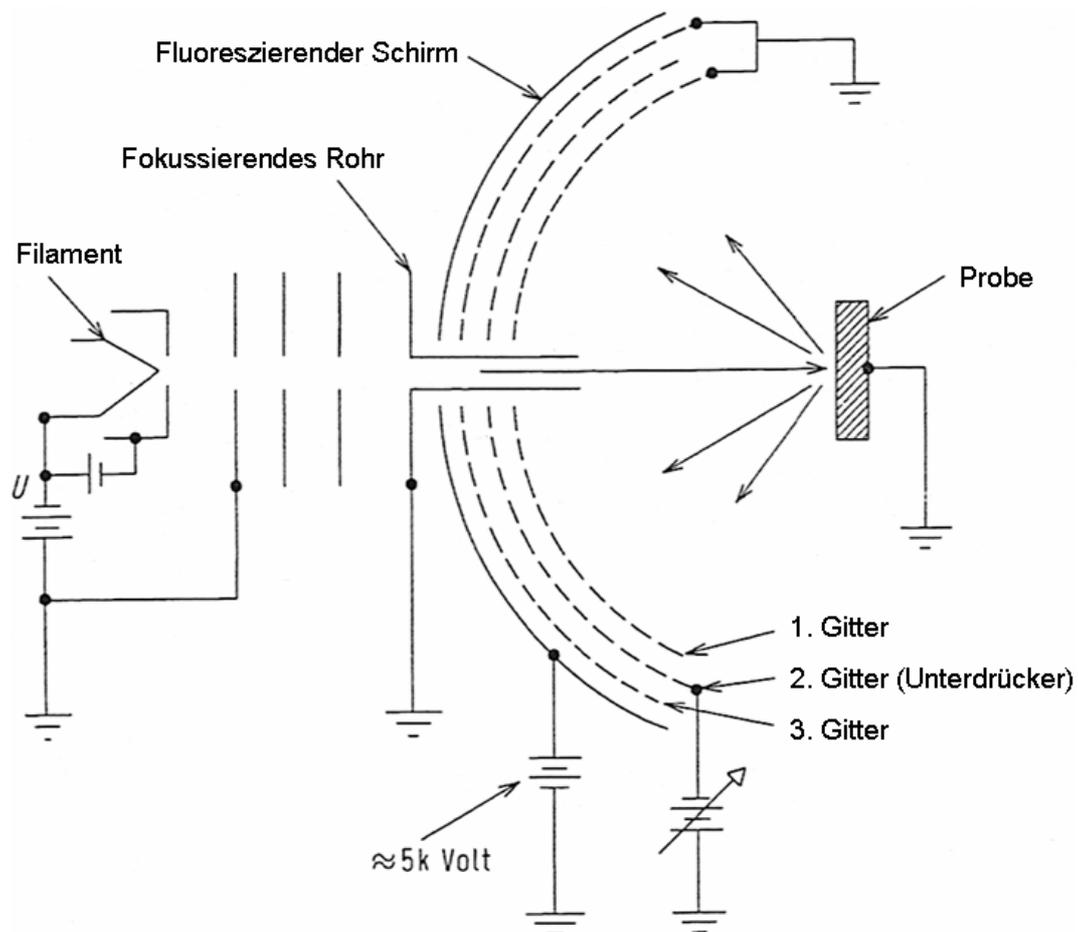


Abb. 4.4.1.1 : Schema eines Standard-Labor-LEED^[49]

Die qualitative Betrachtung eines Musters der Fraunhoferbeugung dient zur Identifizierung des Grundgitters der Probe und einer vorhandenen Überstruktur. Dazu sei auf die Notation von Wood verwiesen.^[20] Die Grundgittervektoren seien \vec{a}_1 und \vec{a}_2 sowie die der Überstruktur \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . Zur Beschreibung der Überstruktur werden die Längenverhältnisse von \vec{b}_i zu \vec{a}_i und ein eventueller Rotationswinkel angegeben sowie zwischen primitiver (p) und zentrierter (c) Einheitszelle unterschieden. Abbildung 4.4.1.2 zeigt einige Beispiele für primitive Strukturen.

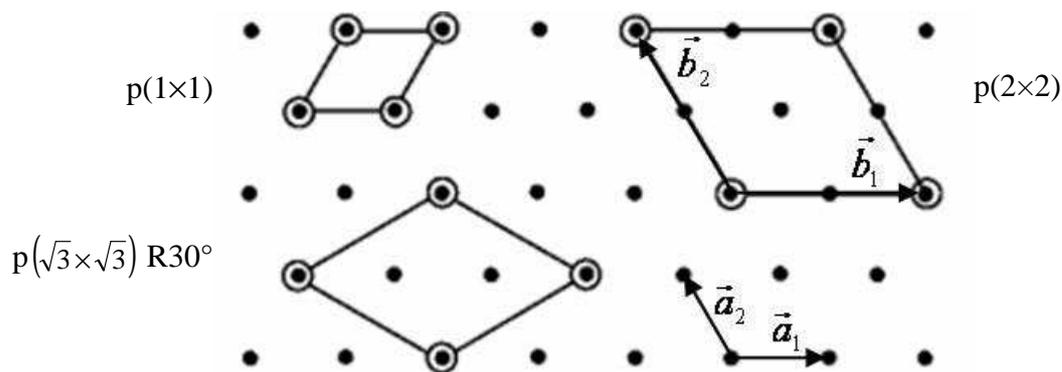


Abb. 4.4.1.2 : Adsorbatstrukturen auf einer hexagonalen Oberfläche nach Wood^[20]

- Oberflächenatom, O Adsorbatatom

Nimmt man an, daß Elektronen nur an der obersten Atomlage der Probe gestreut werden, entspricht das auf dem Schirm beobachtete Beugungsmuster der Transformation des Gitters in den zweidimensionalen Wellenvektor- oder reziproken Raum. Zur Konstruktion des reziproken Raumes werden den Gittervektoren des Ortsraumes \vec{a}_1 und \vec{a}_2 reziproke Vektoren \vec{g}_1 und \vec{g}_2 zugeordnet. Über den auf den Gittervektoren senkrecht stehenden Normalenvektor $\vec{n} = \vec{a}_1 \otimes \vec{a}_2$ ist $\vec{g}_1 = \frac{\vec{a}_2 \otimes \vec{n}}{\vec{a}_1 * (\vec{a}_2 \otimes \vec{n})}$ und $\vec{g}_2 = \frac{\vec{n} \otimes \vec{a}_1}{\vec{a}_2 * (\vec{n} \otimes \vec{a}_1)}$ definiert, so daß die Bedingungen $\vec{g}_1 \perp \vec{a}_2$ und $\vec{g}_2 \perp \vec{a}_1$ sowie die Normierung $\vec{a}_i * \vec{g}_i = 1$ erfüllt sind. Entsprechend gilt für die reziproken Vektoren einer Überstruktur mit den Gittervektoren \vec{b}_i : $\vec{h}_1 = \frac{\vec{b}_2 \otimes \vec{n}}{\vec{b}_1 * (\vec{b}_2 \otimes \vec{n})}$ und $\vec{h}_2 = \frac{\vec{n} \otimes \vec{b}_1}{\vec{b}_2 * (\vec{n} \otimes \vec{b}_1)}$.

In Abbildung 4.4.1.3 ist die prinzipielle Entstehung eines Beugungsmusters anhand einer rechteckigen Einheitszelle mit den Grundgittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 dargestellt. Konstruktive Interferenz tritt ein mit Erfüllung der Laue-Bedingungen :

$$\vec{a}_1 * [\vec{s} - \vec{s}_0] = n_1 \lambda$$

$$\vec{a}_2 * [\vec{s} - \vec{s}_0] = n_2 \lambda$$

wobei \vec{s}_0 der (dimensionslose) Einheitsvektor des Elektroneneinstrahls auf die Probe ist. Die (ebenfalls dimensionslosen) Einheitsvektoren \vec{s} eines jeden Interferenzmaximum tragen in der Abbildung zusätzlich die Indizes der ganzen Zahlen n_1 und n_2 , welche für die Ordnung der Beugung stehen; für einen konkreten Reflex ist $[\vec{s} - \vec{s}_0] = \lambda \cdot [n_1 \vec{g}_1 + n_2 \vec{g}_2]$.

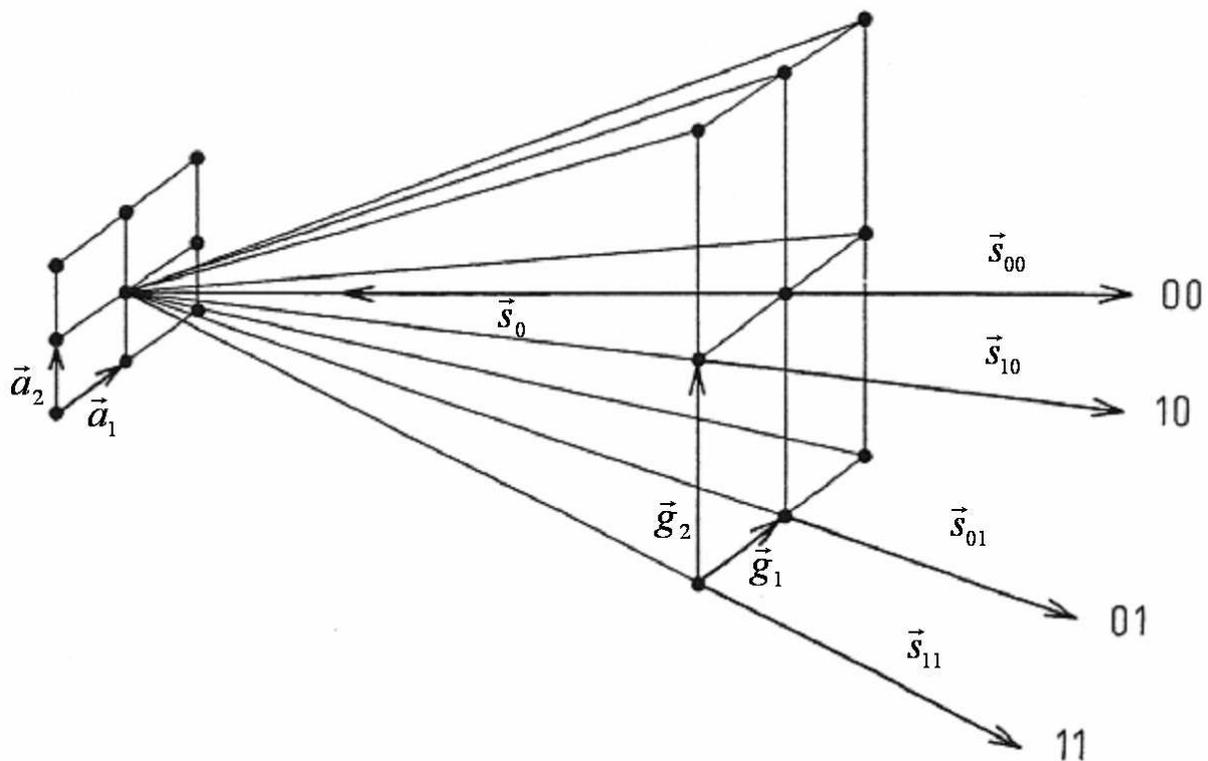


Abb. 4.4.1.3 : Prinzipielle Entstehung eines Beugungsmusters im LEED^[49]

Bei hexagonalen Systemen gilt die Konvention, \bar{a}_1 und \bar{a}_2 so zu wählen, daß der eingeschlossene Winkel 120° beträgt; daraus folgt für den Winkel zwischen \bar{g}_1 und \bar{g}_2 ein Wert von 60° . Jeder Reflex auf dem Schirm läßt sich als Vielfaches der reziproken Vektoren angeben. Der Hauptreflex (0;0) – Interferenz nullter Ordnung – würde am Ort der Elektronenquelle erscheinen und ist somit im konventionellen LEED bei senkrechtem Elektroneneinstrahl nicht sichtbar. Die Lage der Reflexe einer Überstruktur ist durch die reziproken Überstrukturvektoren gegeben. Sie sind Bruchteile der reziproken Grundgittervektoren und haben die Dimension $[\text{Länge}]^{-1}$. Im LEED wandern die Positionen der Reflexe mit Veränderung der Elektronenenergie (als Funktion von λ), und die Bestimmung des absoluten Wertes eines Gittervektors ist mit einem höheren Aufwand verbunden. Meistens werden sie nur relativ zueinander ausgewertet, so daß eine Überstruktur im Verhältnis zum Grundgitter des Substrates bestimmt werden kann.

4.4.2 : LEED-I/V-Analyse

Mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen kann man eine Strukturanalyse durchführen, indem man das Beugungsbild als Funktion der Elektronenenergie V aufzeichnet und aus dem Verlauf der Reflexintensitäten I sogenannte I/V -Kurven bestimmt. Diese werden mit berechneten I/V -Kurven für eine vorgeschlagene Struktur verglichen. Die Berechnung läßt sich allerdings nicht in analoger Weise einer Röntgenstrukturanalyse mit Hilfe der kinematischen Näherung durchführen, die von kleinen Streuamplituden ausgeht und deshalb nur Einfachstreuereignisse berücksichtigt. Wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen muß eine dynamische Analyse zum Einsatz kommen.^[61] Man beginnt zunächst mit der kinematischen Betrachtung, indem die Amplituden der gemäß der Bragg'schen Beziehung phasengleich gestreuten Wellen addiert werden. Anschließend werden die so gewonnenen I/V -Kurven um die wegen der großen Streuamplituden nicht unerheblichen Beiträge durch Mehrfachstreuereignisse korrigiert und eine Schwächung der an tieferen Lagen ankommenden Wellen berücksichtigt. Die so erhaltenen Kurven zeichnen sich durch einen glatten Intensitätsverlauf aus, da die Beugung am zweidimensionalen Oberflächengitter durch die endliche Eindringtiefe der Elektronen moduliert wird. Für Energien, die die Laue-Bedingung der dritten, ins Volumen gerichteten Dimension erfüllen, treten daher Maxima (Bragg-Signale) auf. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß beim Eintritt eines Elektrons in die Probe dessen Energie erhöht und damit die Wellenlänge verkürzt wird, was zu einer Verschiebung der Maxima führt. Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß die durch Mehrfachstreuung gebildeten Amplituden energieabhängig sind, so daß weitere Maxima beobachtet werden können.

Zum Vergleich der theoretisch ermittelten I/V -Kurven für ein vorgeschlagenes Strukturmodell mit den gemessenen Kurven gibt man die Abweichungen als Pendry- R -Faktor R_P an.^[62,63] Durch Optimieren des Strukturvorschlages versucht man, möglichst geringe Abweichungen (R_P möglichst klein) zu erhalten. Auf diese Weise läßt sich zwischen unterschiedlichen Strukturvorschlägen eine Auswahl treffen (LEED- I/V -Analyse). Eine derartige Strukturanalyse ist erheblich aufwendiger als eine Röntgenstrukturanalyse und daher auf relativ einfache Strukturen mit kleinen Einheitszellen beschränkt.

4.4.3 : LEEM

Die Elektronenmikroskopie ist eine schon seit längerer Zeit bekannte und sehr vielseitige Methode zur Abbildung und Untersuchung von Oberflächen.^[64] Aufgrund der Vielfalt an ausgenutzten Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Materie soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Die niederenergetische Elektronenmikroskopie (LEEM) hingegen ist eine jüngere Anwendung und wurde von E. Bauer erfunden.^[65] Ihre Besonderheit liegt darin, daß niederenergetische, um einen Winkel von annähernd 180° gestreute Elektronen einerseits sehr oberflächensensitiv arbeiten, da ihre Eindringtiefe in das Volumen der Probe, wie bei LEED, gering ist, und andererseits aufgrund ihrer relativ großen Wellenlänge im Angström-Bereich Diffraktionseffekte ausgenutzt werden können. LEEM-Messungen werden meistens an einem spektroskopischen Photoemissions- und niederenergetischen Elektronenbeugungsmikroskop, SPELEEM, durchgeführt. Es ist ein sehr vielseitiges Instrument zur Oberflächenanalyse und heute kommerziell erhältlich. Wegen der hohen notwendigen Intensität an Röntgenstrahlung für die Photoemissionsspektroskopie befinden sich solche Anlagen meistens an einem Synchrotron. Im Rahmen dieser Arbeit fanden Messungen an einem SPELEEM bei Elettra in Triest statt.^[66]

Der abbildende Teil der Anlage ist in der Lage, von der Probe ausgesendete Elektronen sowohl im Winkel- als auch im Ortsraum darzustellen. Dabei kann es sich um Photoelektronen handeln, die z.B. mit Hilfe von Röntgenstrahlung aus der Probe emittiert werden. Diskriminiert man diese Photoelektronen für jeden Bildpunkt nach ihrer kinetischen Energie, erhält man orts aufgelöste XP-Spektren (Betrieb als XPEEM). Es können aber auch niederenergetische, gebeugte Elektronen abgebildet werden. Dafür ist, analog wie beim LEED im Labor, eine Elektronenkanone vorhanden, deren Strahl über ein Linsensystem fokussiert und mittels eines Magnetfeldes von den austretenden Elektronen separiert wird. Abbildung 4.4.3.1 zeigt den schematischen Aufbau eines LEEM. Je nach Einstellung der Linsen bildet das Gerät entweder im Winkel- oder im Ortsraum ab, und durch Änderung der Linsenmodi kann z.B. schnell vom LEEM- in den LEED-Betrieb gewechselt werden.

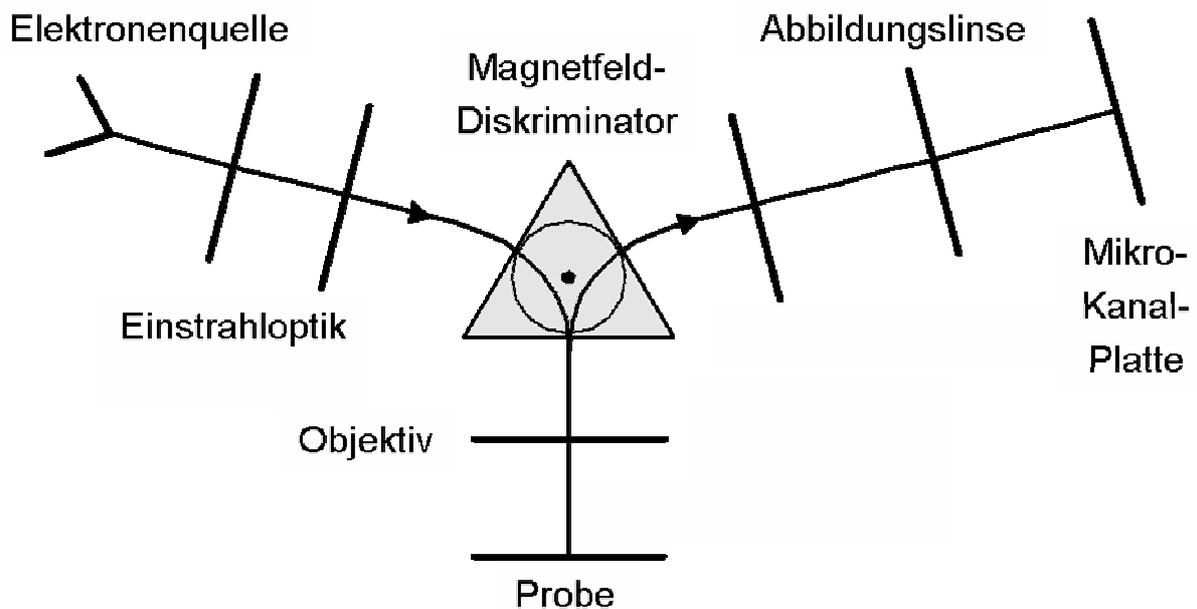


Abb. 4.4.3.1 : schematischer Aufbau eines LEEM

Die Elektronen werden von einer flächenhaften, bildauflösenden Mikrokanalplatte („micro channel plate“) detektiert. Im LEEM läßt sich die Oberfläche in der Größenordnung von $10\ \mu\text{m}$ im Ortsraum abbilden. Die zugängliche Auflösung der hier verwendeten Anlage wurde experimentell zu $12\ \text{nm}$ bestimmt und erreicht damit bei weitem nicht die eines STM.^[66] Als leistungsfähige Eigenschaft der Anlage besteht die Möglichkeit, in der winkeldispersiven Ebene eine Kontrastapertur sowie im Ortsraum eine raumbegrenzende Apertur einzuführen. Von periodischen Strukturen auf der Probe lassen sich durch Einführung der Kontrastapertur Elektronen eines ausgewählten Reflexes selektieren (sogenannte Dunkelfeldabbildung). Im LEEM-Betrieb kann man auf diese Weise eine bestimmte Spezies (Überstruktur) anhand ihres Beugungsverhaltens lokalisieren und z.B. anschließend durch Positionierung der raumbegrenzenden Apertur Diffraktionsbilder des ausgewählten Bereiches erstellen. Im LEED-Betrieb erscheinen die gewohnten Beugungsbilder, wobei zusätzlich der Hauptreflex (0;0) zugänglich ist und durch Nachbeschleunigung der gebeugten Elektronen keine Wanderung der übrigen Reflexe mit variierender Elektronenenergie stattfindet. Zur Auswertung werden die Daten von der Mikrokanalplatte direkt an einen Computer übertragen und dort weiterverarbeitet.

Bisher wurden mit LEEM-Apparaturen aufgezeichnete I/V -Kurven zur Untersuchung von elektronischen Bandstrukturen und Stufenkanten auf sauberen Metalloberflächen^[67] sowie

von Quantisierungseffekten auf dünnen Metallfilmen^[68] verwendet. Eine neue Anwendung ist jedoch die Strukturanalyse einer komplizierten Rekonstruktionsphase, wie sie im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführt wurde (siehe Kapitel 5.1.3). Um die prinzipielle Eignung des SPELEEM für eine LEED- I/V -Analyse zu überprüfen, wurden I/V -Kurven der (1;0)- und (0;1)-Reflexe einer sauberen Ag(111)-Probe aufgezeichnet und mit Daten, die von einer konventionellen Anlage (ER-LEED 150, Specs) mit Probenkühlung im kristallographischen Institut der LMU stammen, verglichen.

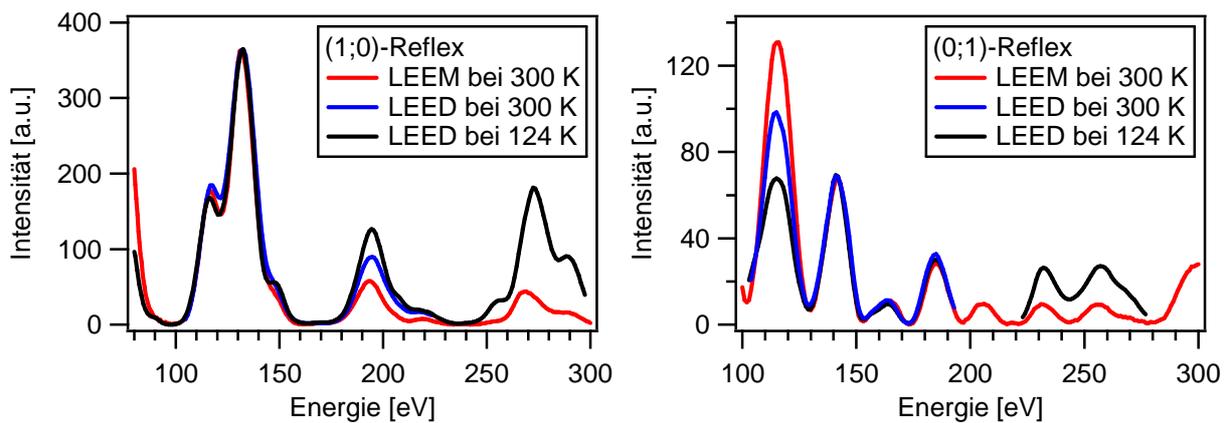


Abb. 4.4.3.2 : I/V -Kurven der (1;0)- und (0;1)-Reflexe einer sauberen Ag(111)-Fläche

Gut zu erkennen ist, daß die bei 300 K aufgezeichneten Kurven gegenüber denen bei 124 K zu höherer Energie hin niedrigere Intensitäten zeigen. Ursache ist die geringere Nahordnung der Atome, die mit Hilfe des Debye-Waller-Faktors beschrieben wird.^[69] Aufgrund guter Übereinstimmung der Kurvenverläufe (Abb. 4.4.3.2, absolute Amplituden sind weniger von Bedeutung als die Form der Kurven^[63]) sollte das LEEM gut für eine LEED- I/V -Analyse geeignet sein, was im Kapitel 5.1.3 gezeigt wird.

5. Experimenteller Teil I

In diesem Teil der Arbeit wurden Sauerstoffspezies auf der Ag(111)-Oberfläche untersucht, von denen angenommen wird, daß sie im Zusammenhang mit der Ethylenepoxidierung stehen. Die Experimente wurden in der UHV-Präparationskammer und in der daran angeschlossenen Hochdruckzelle mit dem STM durchgeführt. Die Aufzeichnung der LEED-*I/V*-Kurven erfolgte mit einem ER-LEED 150 der Firma Specs an einer UHV-Kammer im kristallographischen Institut der LMU. Ein weiterer Datensatz wurde mit Hilfe eines SPELEEM am Synchrotron in Triest, Elettra, erstellt.^[66]

Vorbereitung der Proben

Neue, auf der Oberseite 5 mm durchmessende Ag(111)-Einkristalle wurden von der Firma Mateck, Jülich, geliefert und in Probenhaltern aus Molybdän, einem UHV-Standardwerkstoff hoher Temperaturbeständigkeit, montiert. Rückseitig wurde ein Siliziumcarbidscheibchen angebracht, um im Falle der Probenheizung in der STM-Kammer mit Hilfe des Infrarotlasers eine optimale Absorption des Lichtes anstelle einer Reflexion durch die spiegelnde Kristalloberfläche zu erzielen. Die elektrische Leitfähigkeit des Siliziumcarbides erlaubt weiterhin eine Heizung mit Elektronenstoß im Manipulator der UHV-Präparationskammer. Zwischen dem Siliziumcarbidscheibchen und dem Kristall sind Thermoelementdrähte vom Typ K (Chromel-Alumel) eingeklemmt, deren Thermospannung über Kontaktbleche zur Temperaturmessung übergeben wird.

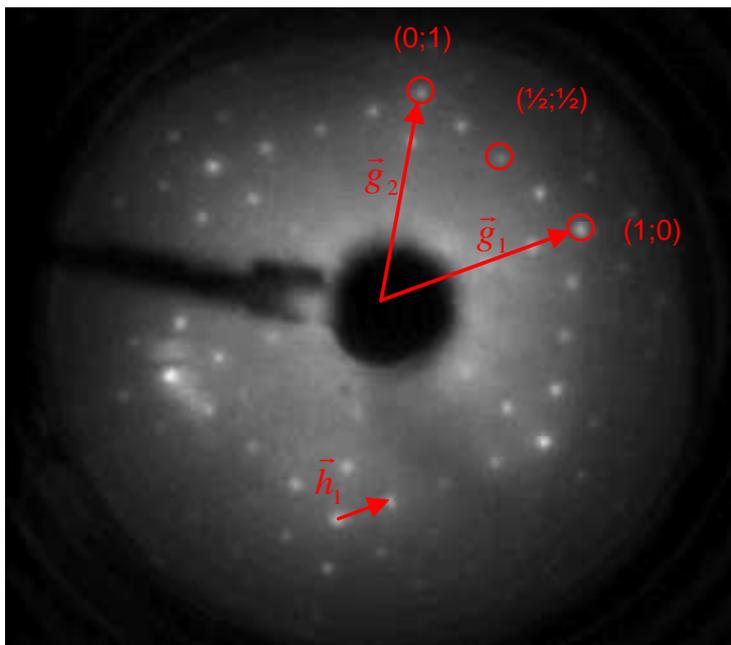
Vor Beginn der Messungen wurden die neuen Kristalle etwa 10 bis 20 mal wechselweise durch Beschuß mit Argonionen (500 eV, 2 μ A gemessener Probenstrom, 30 Minuten Dauer, 10^{-7} mbar Argon Hintergrunddruck) gereinigt und mittels Filamentheizung auf bis zu 800 K (empirische Wahl, jedoch weit genug unterhalb des Schmelzpunktes) geheizt, bis sie nach Abkühlen auf Raumtemperatur im LEED scharfe Grundgitterreflexe zeigten. Vereinzelt wurden sie zwischendurch mit Hilfe des Rampengenerators langsamen Abkühlrampen ($< 0,1$ K / s) unterzogen, um eine gute Nahordnung der Atome zu erzielen. Zwischen den Experimenten erfolgte eine Reinigung der Proben mittels eines ca. zehnmütigen Beschusses mit Ar-Ionen und ein anschließendes Ausheilen der Oberfläche durch schnelles Aufheizen mit Elektronenstoß (1000 eV, 5 K / s) auf ca. 800 K, fünfminütiges Halten der Temperatur und Abkühlen.

5.1 Die p(4×4)O-Rekonstruktion

Auf der Ag(111)-Oberfläche spielt die p(4×4)O-Rekonstruktion eine zentrale Rolle. Sie ist die am längsten und besten bekannte Sauerstoffphase auf Ag(111). Seit über 30 Jahren wurde sie mit Hilfe zahlreicher Methoden untersucht, und verschiedene Strukturmodelle sind ausgiebig diskutiert worden. Aufgrund der hohen Komplexität des Silber-Sauerstoff Systems ist ihre Bedeutung für die katalytische Aktivität von Silber noch immer ungeklärt. Wie in diesem Kapitel gezeigt wird, bildet sie den Einstieg in die Präparation anderer Sauerstoffspezies. Aufgrund dieser zentralen Bedeutung und der bis vor kurzem ungeklärten Struktur wurde dieser Teil der Arbeit mit Experimenten zur Präparation, zum Umgang und zur Charakterisierung der p(4×4)O-Phase begonnen.

5.1.1 Präparation und Charakterisierung

Bedingt durch den niedrigen Haftkoeffizienten von molekularem Sauerstoff auf der Ag(111)-Oberfläche ($\sim 10^{-6}$)^[11,28] sind extrem hohe Dosen notwendig, um eine p(4×4)O-Phase zu präparieren. Erstmals wurde sie von Rovida et al. im LEED beobachtet, nachdem ein Ag(111)-Einkristall 0,1 mbar Sauerstoff (O₂) bei Raumtemperatur ausgesetzt wurde.^[21] Für eine derartige Hochdruckbehandlung ist eine von der UHV-Kammer abgetrennte Dosierzelle erforderlich, und der Aufwand zur Unterdrückung von Verunreinigungen ist enorm. Als wesentlich praktischer erweist sich die Verwendung von Stickstoffdioxid, NO₂, im UHV als Agens für atomaren Sauerstoff, wie sie von Bare et al. beschrieben wurde.^[70] Die Wirkungsweise basiert auf der bereits von Polzonetti et al.^[71] beobachteten Dissoziation eines auf der Oberfläche auftreffenden NO₂-Moleküls unter Ausbildung von O_{ad} und NO_{ad}. Letzteres desorbiert, wenn die Proben temperatur oberhalb seiner Desorptionstemperatur (ca. 450 K) liegt. Auf der Fläche verbleibender atomar adsorbierter Sauerstoff führt gemäß spektroskopischer Übereinstimmung und Betrachtung im LEED zur Entstehung derselben Spezies wie die Hochdruckbehandlung mit O₂. Mit dieser Methode wurde die p(4×4)O-Phase präpariert, was nach einiger Variation der Parameter reproduzierbar gelang. Über die Gasdusche wurde NO₂ bei 500 K und einem Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar 10 Minuten lang dosiert. Aus der bekannten Verstärkung durch die Gasdusche um den Faktor von 100 gegenüber dem Hintergrunddruck ergibt sich eine Dosis von etwa 600 L. Nach Abkühlen der Probe konnte ein LEED-Beugungsbild wie in Abbildung 5.1.1.1 beobachtet werden, welches zusätzlich zu den Grundgitterreflexen des Substrates viertelzählige Reflexe zeigt.



Die Bezeichnung der Reflexe erfolgt anhand der reziproken Grundgittervektoren \vec{g}_1 und \vec{g}_2 . Ein Vektor der Überstruktur ist $\vec{h}_1 = \frac{1}{4} \vec{g}_1$ (vgl. Kapitel 4.4.1).

Abb. 5.1.1.1 : LEED-Beugungsmuster einer p(4×4)O-Rekonstruktionsphase bei 75 eV

Die Verwendung von NO_2 hat aber auch Nebenwirkungen. Nach einer Dosierung dauert es, trotz des Einsatzes der Ionengetterpumpe und eines frisch aufsublimierten Titanfilmes, bis zu 100 Minuten, bis der Restgasdruck in der UHV-Kammer wieder auf etwa $2 \cdot 10^{-10}$ mbar gefallen ist, nach mehrfacher Anwendung noch länger. Ursache ist die Eigenschaft von NO_2 und NO , relativ gut an den Stahlwänden zu haften. Außerdem ist käufliches NO_2 (Linde 2.0) mit etwa 0,5 % Wasser verunreinigt, das ähnliches Verhalten zeigt. Kühlt man nach der Dosierung sofort ab, bilden sich daher durch Adsorption aus dem Restgas weitere Sauerstoffspezies auf der Probe. Für eine gute Präparation wurde die Probe solange auf 500 K gehalten, bis der Restgasdruck ausreichend abgesunken ist (typisch bis ca. $5 \cdot 10^{-10}$ mbar). Dann wurde die Probe schnell abgekühlt, um eine Zersetzung der p(4×4)O-Phase zu unterdrücken, indem der Probenhalter aus dem sehr langsam abkühlenden Manipulator herausgenommen und in der Greifzange, die sich auf Raumtemperatur befindet, gehalten wurde. In Abbildung 5.1.1.2 (370 K) ist das O1s-Signal eines XP-Spektrums von einer schlecht präparierten, d.h. sofort abgekühlten p(4×4)O-Phase gezeigt, deren Verunreinigung durch Heizen wieder entfernt werden konnte. Die Abbildungen 5.1.1.3 und 5.1.1.4 zeigen die O1s- und Ag3d-Spektren (a) einer gut präparierten p(4×4)O-Phase, und (b) nach zusätzlicher Dosierung von 600 L NO_2 bei Raumtemperatur, um den Effekt der NO_2 -Readsorption zu überprüfen. Der p(4×4)O-Phase ist das O1s-Signal bei 528,4 eV zuzuordnen.^[11] Sowohl bei

der schlechten Präparation als auch nach kalter NO₂-Exposition beobachtet man eine NO_x-Spezies, deren O1s-Signal bei 531,8 eV erscheint (Abb. 5.1.1.2 und 5.1.1.3(b)).^[71] Ferner zeigt das O1s-Signal bei 530,4 eV in Abbildung 5.1.1.3(b) allgegenwärtiges Carbonat bzw. adsorbiertes CO_{2,ad} (im weiteren Verlauf CO_x genannt) an, wie aus den nachfolgend diskutierten TD-Spektren ersichtlich wird. Diese Spezies werden ausführlich in Kapitel 5.2 behandelt. Außerdem erkennt man in den O1s-Spektren eine weitere, geringfügige Verunreinigung bei 529,5 eV; ihr ist das Kapitel 5.3 gewidmet.

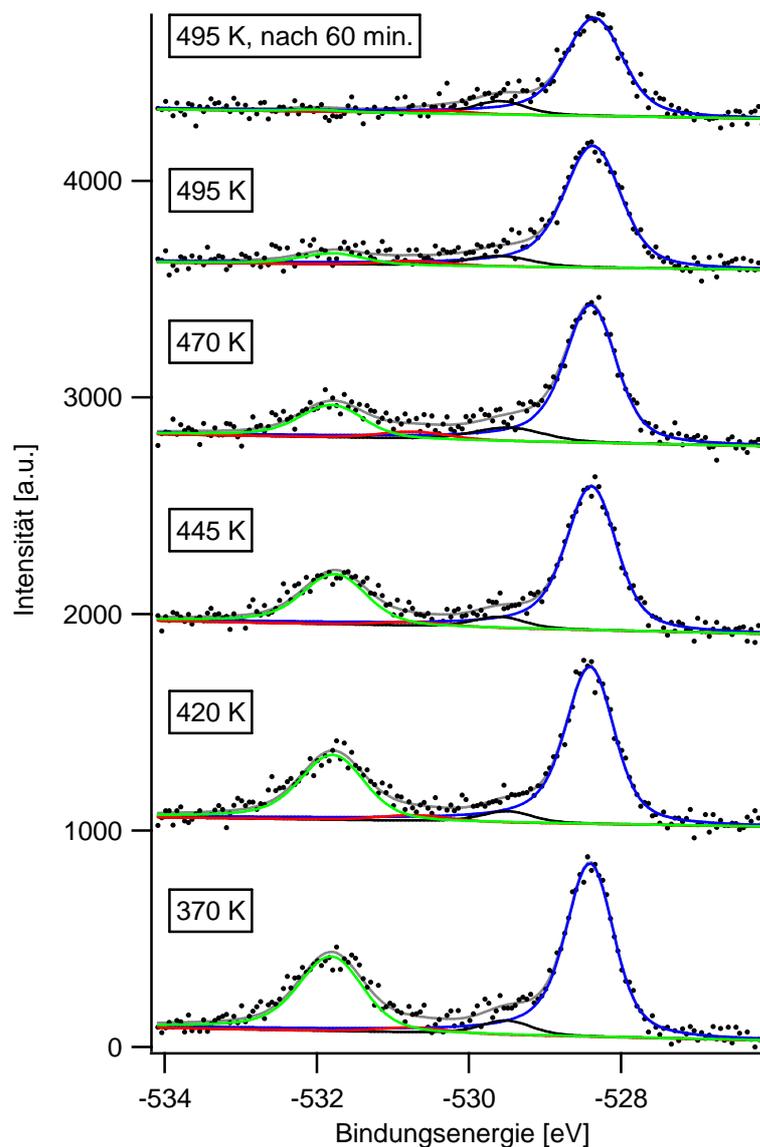


Abb. 5.1.1.2 : O1s-Spektren einer schlecht präparierten p(4×4)O-Phase, sukzessive geheizt
O1s = 528,4 eV, O1s = 529,5 eV, O1s = 531,8 eV;

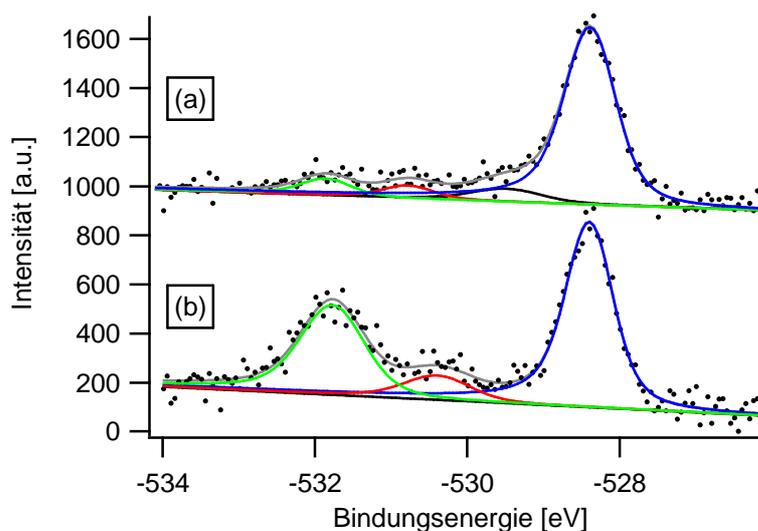


Abb. 5.1.1.3 : (a) gut präparierte p(4×4)O-Phase

(b) p(4×4)O-Phase + 600 L NO₂ bei 300 K

O1s = 528,4 eV, O1s = 529,5 eV, O1s = 530,4 eV, O1s = 531,8 eV;

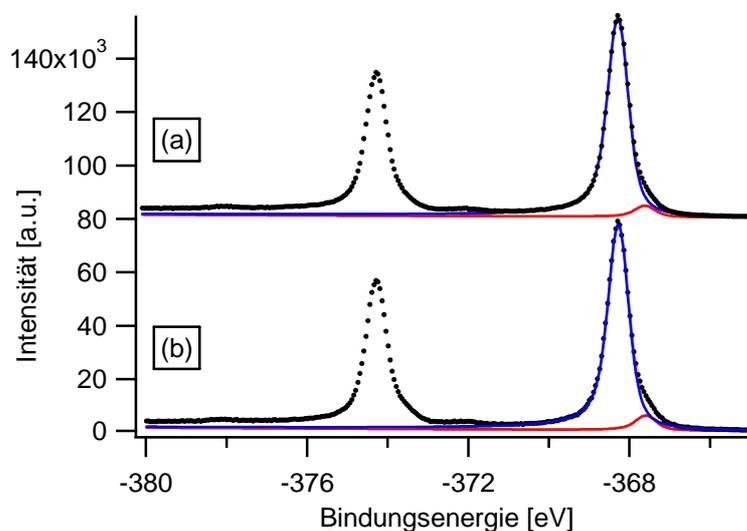


Abb. 5.1.1.4 : Ag3d-Spektren zu Abb. 5.1.1.3; Ag3d_{3/2}-Linie (links)

und Ag3d_{5/2}-Linie : Ag3d_{5/2} = 368,26 eV, Ag3d_{5/2} = 367,6 eV;

Zur vollständigen XP-spektroskopischen Charakterisierung der p(4×4)O-Phase gehört noch der Befund, daß im Ag3d-Spektrum zusätzlich zum metallischen Silber eine weitere Spezies mit einer chemischen Verschiebung bei Ag3d_{5/2} = 367,6 eV auftritt (Abb. 5.1.1.4). Diese entspricht Silber in Ag₂O^[72] und zeigt an, daß der chemische Zustand der Ag-Atome in der

p(4×4)O-Phase eine Ähnlichkeit mit den ionischen Zuständen im Silberoxid aufweist. Das wiederum spricht dafür, daß es sich bei der p(4×4)O-Struktur nicht um einfach auf der unveränderten Metalloberfläche adsorbierte Sauerstoffatome handelt.

Im folgenden soll kurz die Möglichkeit der Bestimmung des Bedeckungsgrades Θ einer Oberflächenspezies mittels XPS anhand der p(4×4)O-Phase diskutiert werden. Als Maß dient das Verhältnis x der Integrale des O1s- und des Ag3d_{5/2}-Signals, welches um den Quotienten aus den Wirkungsquerschnitten σ beider Linien korrigiert und als relative Intensität bezeichnet wird [$\sigma(\text{Ag}3d_{5/2}) / \sigma(\text{O}1s) = 4,25$].^[51-53] Da die Transmission des Analysators als konstant betrachtet wird, braucht sie im folgenden nicht berücksichtigt zu werden. Die relative Intensität x entspricht dem Verhältnis der detektierten Stoffmengen n bzw. Atomlagen (Bedeckungsgrad Θ beim Adsorbat, Anzahl Atomlagen Λ beim Substrat) :

$$x = \frac{\text{Int}(\text{O}1s)}{\text{Int}(\text{Ag}3d_{5/2})} \cdot \frac{\sigma(\text{Ag}3d_{5/2})}{\sigma(\text{O}1s)} = \frac{n(\text{O})}{n(\text{Ag})} = \frac{\Theta(\text{O})}{\Lambda_{\text{Ag}}}$$

Die Präparation der p(4×4)O-Phase erfolgt *ex situ*, d.h. ohne mögliche Kontrolle des Präparationsfortschrittes, so daß man zunächst keine Aussage über den (makroskopischen) Anteil der bedeckten Silberoberfläche machen kann. Jedoch hat sich über viele Präparationen mit variierenden Konditionen in den Spektren eine oftmals erreichte maximale relative Intensität gezeigt, die niemals überschritten wurde, so daß man von ihr annehmen darf, daß sie einer vollständigen Bedeckung der Kristalloberfläche entspricht. Für Messungen mit austretenden Elektronen parallel zur Oberflächennormale war dieser Wert $x = 3,6 \%$. Aus der mittleren freien Weglänge $\lambda = 16,3 \text{ \AA}$ der Ag-Photoelektronen im Festkörper^[55] und dem Abstand der Atomlagen $d = 2,36 \text{ \AA}$ läßt sich die Anzahl der detektierbaren Atomlagen Λ_{Ag} für jeden Austrittswinkel φ zur Oberflächennormale durch Summation der Dämpfung

$p = \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \varphi}\right)$ berechnen : $\Lambda_{\text{Ag}} = \sum_{i=0}^{\infty} p^i = \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \varphi}\right)\right]^{-1}$. Für $\varphi = 0^\circ$ erhält man

$\Lambda_{\text{Ag}} = 7,4$ und $\Theta_{\text{ges}} = x \cdot \Lambda_{\text{Ag}} = 0,27$, was deutlich von dem erwarteten Wert aus dem Strukturmodell $\Theta = 0,375$ abweicht (siehe Kapitel 5.1.3). Mögliche Gründe für diese Diskrepanz sind einerseits Abweichungen der theoretisch ermittelten Werte über das Verhalten der Elektronen im Festkörper (λ , σ) von der Realität, andererseits könnte man den Befund auch so erklären, daß unter den Bedingungen der Präparation einer p(4×4)O-Phase niemals eine vollständige (makroskopische) Bedeckung der Ag-Oberfläche eintritt. Somit wäre $\Theta_{\text{ges}} = \Theta_{\text{makro}} \cdot \Theta$ und $\Theta_{\text{makro}} = 71 \%$.

Von der $p(4\times 4)O$ -Phase wurden TD-Spektren mit den Massen (m/z -Verhältnisse) 18 (H_2O), 30 (NO und NO_2 -Fragmente) sowie 32 (O_2) und 44 (CO_2) aufgezeichnet. Abbildung 5.1.1.5 zeigt die Desorption (a) einer gut präparierten, sauberen $p(4\times 4)O$ -Phase bei ca. 570 K, (b) einer schlecht präparierten $p(4\times 4)O$ -Phase mit zusätzlicher NO - und CO_2 -Desorption bei ca. 460 K und (c) einer $p(4\times 4)O$ -Phase nach zusätzlicher NO_2 -Dosierung bei Raumtemperatur. Die Desorptionssignale von NO zeigen, daß es sich bei den Spezies aus den Abbildungen 5.1.1.2 und 5.1.1.3(b) ($O1s = 531,8$ eV) um adsorbiertes NO_x und insbesondere nicht um Wasser handelt. Die CO_2 -Desorption bestätigt ubiquitäres CO_x entsprechend dem $O1s$ -Signal bei 530,4 eV in Abbildung 5.1.1.3(b). Eine mögliche Quelle sind Kohlenstoffatome oder Kohlenwasserstoffmoleküle auf den inneren Oberflächen der Edelstahlkammer, die bei NO_2 -Dosierung oxidiert und bei Proben temperaturen unterhalb der CO_x -Desorption (400 K bis 450 K) auf der Oberfläche adsorbiert werden können. Experimente in Kapitel 5.2 schließen die umgekehrte Zuordnung der $O1s$ -Signale von NO_x und CO_x aus.

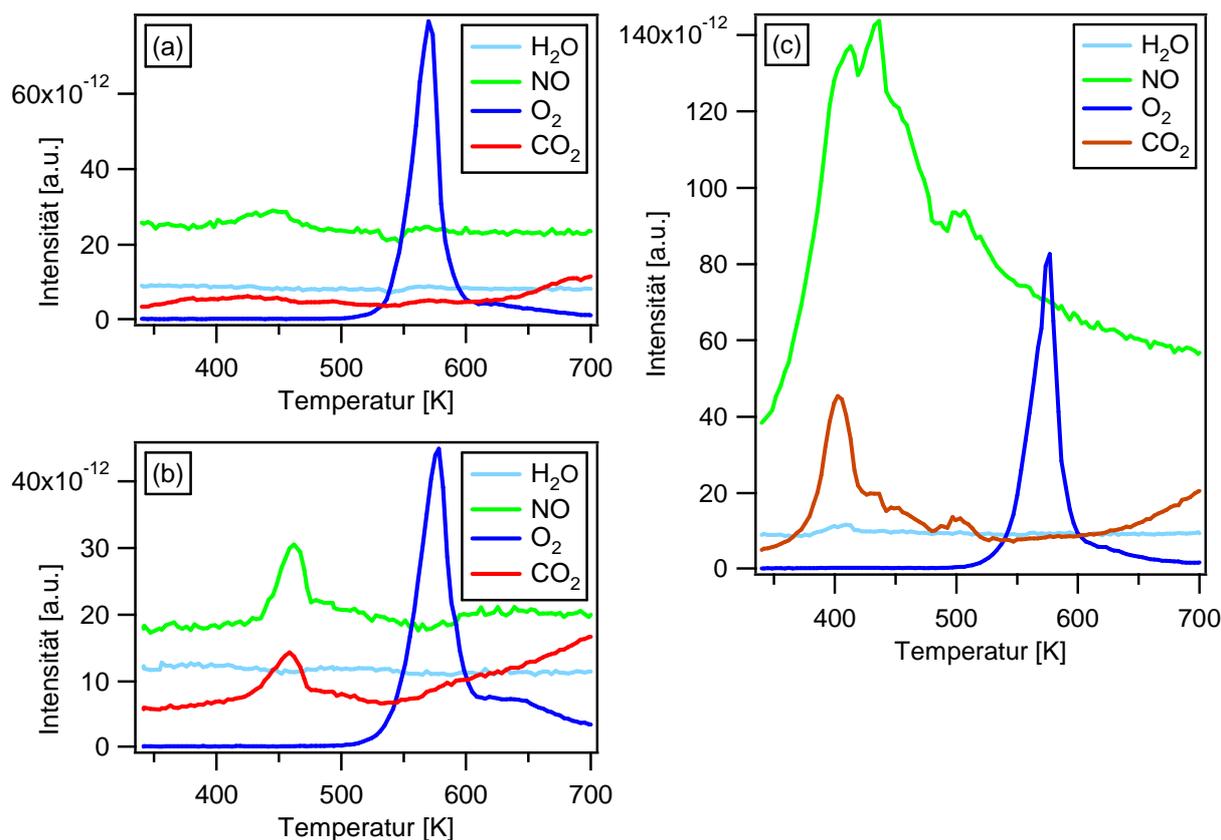


Abb. 5.1.1.5 : TD-Spektren : (a) einer sauberen $p(4\times 4)O$ -Phase
 (b) einer schlecht präparierten $p(4\times 4)O$ -Phase
 (c) einer $p(4\times 4)O$ -Phase nach zusätzlicher Dosierung von
 600 L NO_2 bei 300 K

Die unterschiedlichen Desorptionstemperaturen von NO in den Abbildungen 5.1.1.5 (b) und (c) könnten zwei verschiedene NO_x-Spezies anzeigen; im Falle der schlechten Präparation (Readsorption von NO) z.B. adsorbiertes NO,^[71] im Falle der kalten NO₂-Dosierung auf die p(4×4)O-Phase z.B. adsorbiertes Nitrat, NO_{3,ad}.^[73] Aufgrund des bequemen Einsatzes von NO₂ als Agens für atomaren Sauerstoff besteht die Gefahr, derartige Präparationsartefakte als andere Sauerstoffspezies falsch zu interpretieren.

Auch im STM konnte die p(4×4)O-Struktur beobachtet werden. Nach Präparation im UHV und Transfer des Kristalls in die STM-Kammer wurden dort bei Raumtemperatur STM-Bilder aufgenommen (Abb. 5.1.1.6(a)). Alternativ konnte eine saubere Ag(111)-Probe auch im STM 1,0 mbar Sauerstoff (O₂) bei 480 K ausgesetzt und die Bildung der p(4×4)O-Phase *in situ* beobachtet werden (Abb. 5.1.1.6(b), vgl. auch Kapitel 6.2.3). Die Struktur der p(4×4)O-Phase wird im STM typischerweise wie in den Abbildungen 5.1.1.6(a) und (b) als hexagonales Muster mit einer Wabenstruktur abgebildet. Bei hoher Auflösung der Tunnelspitze zeigen die Waben eine Feinstruktur aus sechs helleren Punkten an den Ecken jeder Wabe, wie in Abbildung 5.1.1.6(b) schwach zu erkennen ist.

Abbildung 5.1.1.7(a) zeigt ein Höhenprofil entlang der roten Linie im STM-Bild 5.1.1.6(a). Man erkennt die vertikale Auslenkung der Struktur sowie die Größe der Einheitszelle. Über 10 Perioden gemittelt beträgt letztere 11,8 Å und damit das 4,1-fache des Abstandes der Silberatome in der (111)-Fläche ($|\vec{a}_1| = 2,89 \text{ Å}$). Die Fouriertransformation des Realraumbildes in Abbildung 5.1.1.7(b) zeigt die Überstrukturreflexe erster Ordnung, aus denen sich die Periodizität gemittelt über das gesamte Bild 5.1.1.6(a) bestimmen läßt. Durch Halbieren des Abstandes zweier gegenüberliegender Reflexe erhält man die Längen der reziproken Vektoren \vec{h}_1 und \vec{h}_2 der p(4×4)O-Phase, aus denen sich die Beträge der Realraumvektoren zu $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 11,6 \text{ Å} = 4,0 \cdot 2,89 \text{ Å}$ berechnen.

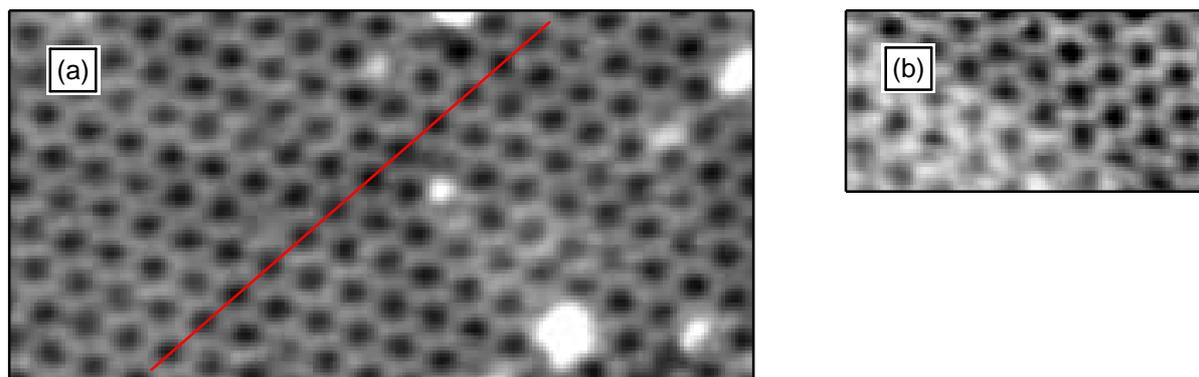


Abb. 5.1.1.6 : p(4×4)O-Phase (a) 300 K, UHV, $200 \text{ \AA} \cdot 100 \text{ \AA}$, $U_T = +1,3 \text{ V}$, $I_T = 1,0 \text{ nA}$;

(b) 480 K, 1,0 mbar O_2 , $100 \text{ \AA} \cdot 50 \text{ \AA}$, $U_T = +1,2 \text{ V}$, $I_T = 0,2 \text{ nA}$;

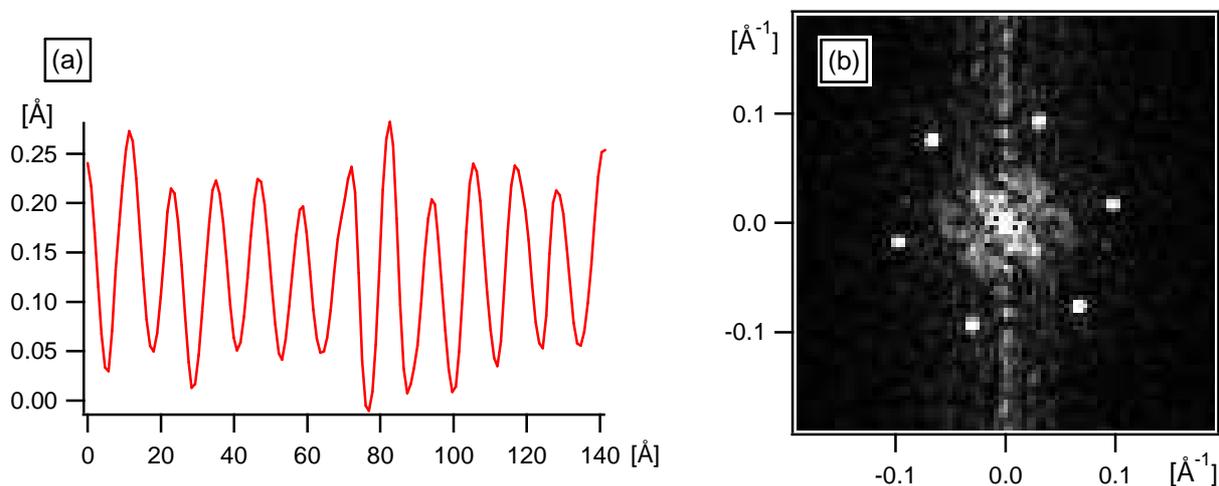


Abb. 5.1.1.7 : (a) Höhenprofil entlang der roten Linie in Abb. 5.1.1.6(a)

(z-Auslenkung vs. Entfernung in der x-y-Ebene)

(b) Fouriertransformation des STM-Bildes in Abb. 5.1.1.6(a)

Interessant war die Beobachtung eines größeren Bereiches, bestehend aus mehreren Terrassen, auf dem eine zuvor präparierte p(4×4)O-Phase, wahrscheinlich unter Einfluß des Restgases, abreagiert hatte (Abb. 5.1.1.8). Auf der großen Terrasse sieht man Löcher, die eine Atomlage tief sind (Stufenhöhe : $2,36 \text{ \AA}$). Es ist bekannt, daß die p(4×4)O-Struktur nicht aus einfach auf der unveränderten Metalloberfläche adsorbierten Sauerstoffatomen besteht, sondern daß Ag-Atome in die Adsorbatschicht eingebaut sind. In dieser Schicht ist die Dichte der Ag-Atome geringer als in der Volumenstruktur des Metalls. Die Bildung der Löcher kann man daher plausibel erklären, daß sich beim Abreagieren des Sauerstoffes die freigesetzten

Silberatome aus der Struktur zu einer neuen Ag-Monolage zusammenziehen. Der Flächenanteil der Löcher entspricht der geringeren Dichte an Ag-Atomen in der $p(4\times 4)O$ -Struktur gegenüber einer vollständigen Monolage des Metalls. Folglich kann man anhand dieses Flächenanteils die Anzahl der Ag-Atome pro Einheitszelle der $p(4\times 4)O$ -Struktur abschätzen. Eine Mittelung über verschiedene Auswahlbereiche ergab Werte zwischen 20 % und 25 %, so daß die $p(4\times 4)O$ -Struktur 12 bis 13 Ag-Atome pro Einheitszelle in der Adsorbatschicht besitzen muß. Diese Betrachtung ist in guter Übereinstimmung mit Experimenten, in denen die Abreaktion der $p(4\times 4)O$ -Phase bei 190 K durch CO induziert wurde. Schmid et al. bestimmten auf diese Weise 12 ± 1 Ag-Atome pro Einheitszelle,^[23] und Klust und Madix konnten durch ihre Messungen einen Wertebereich von 11,7 bis 13,0 angeben und damit einem älteren, lange diskutierten Modellvorschlag mit 11 Ag-Atomen widersprechen (siehe auch Diskussion im folgenden Unterkapitel).^[35] Die Beschränkung der Bildung der Auflösellocher auf große Terrassen in Abbildung 5.1.1.8 kann daran liegen, daß bei schmalen Terrassen, d.h. bei geringerem Abstand zur nächsten Stufenkante, der Transport der Silberatome über ein Wandern der Stufe anstatt durch die Bildung von Löchern realisiert wird.

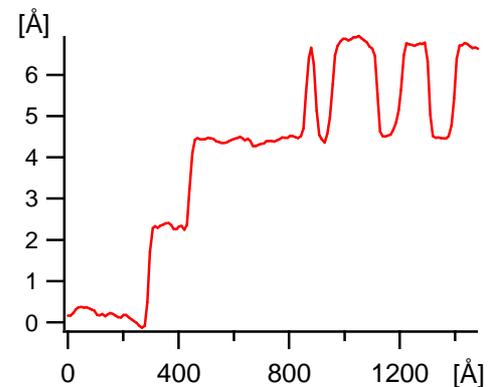
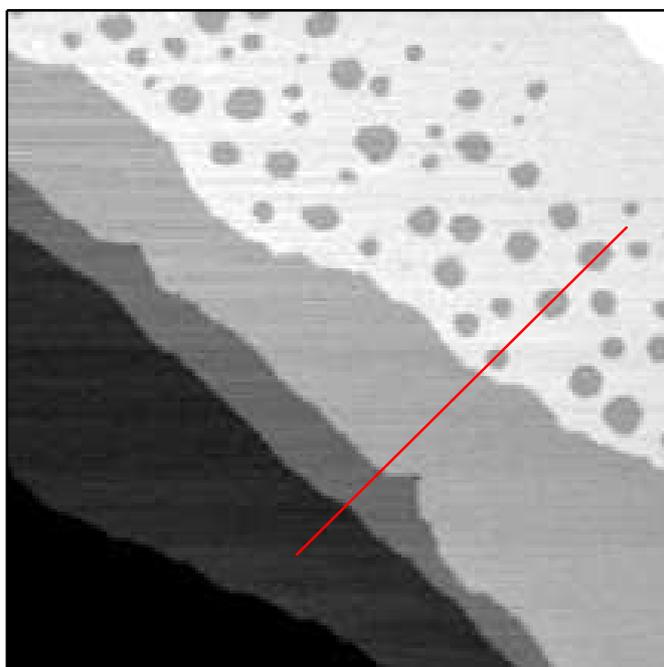


Abb. 5.1.1.9 : Höhenprofil entlang der roten Linie in Abb. 5.1.1.8. Die Stufenhöhen entsprechen einem Atomlagenabstand ($2,36 \text{ \AA}$).

Abb. 5.1.1.8 : STM-Bild einer abreaktierten $p(4\times 4)O$ -Phase;

$\text{Ag}(111)$, 300 K, UHV, $(2000 \text{ \AA})^2$, $U_T = +0,4 \text{ V}$, $I_T = 2,0 \text{ nA}$;

5.1.2 Diskussion diverser Strukturmodelle

Über ein Strukturmodell der $p(4\times 4)O$ -Phase wird seit langem diskutiert. Anhand der Beugungsmuster konnte die Bezeichnung gemäß der Wood'schen Nomenklatur^[20] eindeutig vergeben werden. Allerdings ist damit lediglich die Periodizität der Struktur festgelegt. Eine Aussage über die Anordnung der Atome innerhalb der Einheitszelle ist nicht möglich, auch nicht anhand der Beobachtungen im STM. Der folgende kurze Überblick über die bisherigen Arbeiten zur Strukturaufklärung der $p(4\times 4)O$ -Phase soll die Schwierigkeiten und Unwägbarkeiten dieses Systems aufzeigen.

Rovida et al. stellten fest, daß die Diagonale durch die Einheitszelle der $Ag_2O(111)$ -Fläche (Ag_2O -Kristall, Cuprit-Struktur, $a = 4,73 \text{ \AA}$) dem Vierfachen des $Ag(111)$ -Grundgitterabstandes entspricht.^[21] Daraus leiteten sie einen Strukturvorschlag für die $p(4\times 4)O$ -Phase ab, bei dem sich eine (111)-orientierte Schicht von Ag_2O auf der reinen $Ag(111)$ -Fläche befand. Campbell, der die $p(4\times 4)O$ -Phase spektroskopisch sehr ausführlich untersuchte,^[11] bestimmte durch AES den Sauerstoffbedeckungsgrad zu $\Theta_{p(4\times 4)O} = 0,41$. Obwohl dieser Wert innerhalb der Fehlertoleranzen zum Oberflächenoxid von Rovida paßte ($\Theta_{Rov.} = \frac{3}{8}$) und Campbell selber durch Formulierung von Trilagen das Modell verfeinerte, äußerte er Zweifel an der Struktur und forderte weitergehende Untersuchungen, insbesondere eine LEED- I/V -Analyse. Bestärkt durch die Beobachtung einer chemisch verschobenen Komponente im $Ag3d$ -Spektrum der $p(4\times 4)O$ -Phase bei $367,6 \text{ eV}$,^[28] welche Silber in Ag_2O entspricht,^[72] (vgl. auch mit Abb. 5.1.1.4), diskutierten Carlisle et al. Variationen des Ag_2O -Lagenmodells durch Entfernen und / oder Hinzufügen einzelner Atome, ohne die Grundstruktur zu verändern.^[74]

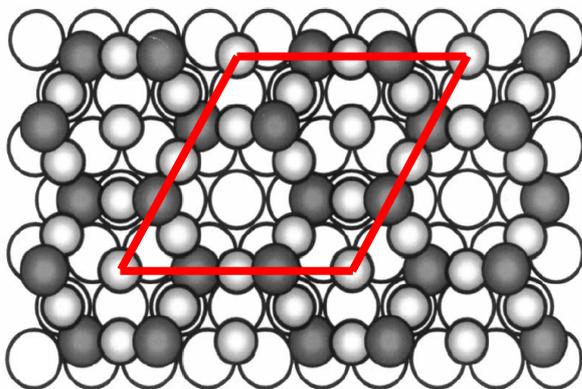


Abb. 5.1.2.1 : $p(4\times 4)O$ -Struktur Modell
von Carlisle et al.^[74]

Offene Kreise : Volumensilber $Ag(111)$
Helle Atome : Ag -Adatome
Dunkle Atome : Sauerstoff, abwechselnd
ober- und unterhalb der
 Ag -Adatome

Die zusätzlichen Silberatome in zwei der drei Waben stellen eine Variation des ursprünglich von Rovida et al.^[21] vorgeschlagenen Ag_2O -Modells dar.

Als Basis dient die Wabenstruktur des $\text{Ag}_2\text{O}(111)$ -Trilagen-Modells aus gewellten Ringen, die aus sechs Ag- und sechs O-Atomen bestehen. Die Sauerstoffatome, die sich abwechselnd in der ersten und dritten Lage befinden, sind linear durch Silberatome in der zweiten Lage verbunden. Durch Vergleich von DFT-Berechnungen mit STM-Bildern modifizierten Carlisle et al. die Struktur durch je ein zusätzliches Ag-Atom in zwei von drei Waben, so daß diese Atome direkt an die Ag-Unterlage gebunden sind. Die Stöchiometrie der gesamten Adsorbatschicht beträgt $\text{Ag}_{1,83}\text{O}$.

Obwohl Michaelides in einer ersten theoretischen Überarbeitung das Rovida-Campbell-Modell noch einmal bestätigte,^[75] hat er zwei Jahre später mit anderen Mitarbeitern alle bisherigen Strukturvorschläge in Frage gestellt.^[22] Bis dato waren lediglich Variationen des ursprünglichen Ag_2O -Lagenmodells diskutiert worden. Durch die in jüngster Zeit gesteigerte Leistungsfähigkeit der theoretischen Methoden konnten nun zahlreiche andere Modelle berechnet werden, die energetisch alle stabiler als das $\text{Ag}_{1,83}\text{O}$ -Modell waren. Ein Jahr später stellten dann Schmid et al.^[23] und Schnadt et al.^[24] gleichzeitig und unabhängig voneinander mit Hilfe von STM und DFT-Berechnungen (Schmid et al. zusätzlich mit Oberflächen-Röntgenbeugung, SXRD) das bis heute gültige und völlig neue Strukturmodell vor, welches eine Rekonstruktionsphase mit Stapelfehler der Silberatome beschreibt.

Die Abbildungen 5.1.2.2 und 5.1.2.3 zeigen die Einheitszelle, bestehend aus zwei Gruppen mit je sechs Silberatomen, von denen die eine in fcc-Position, die andere mit Stapelfehler in hcp-Position angeordnet ist. Sie sind gegenüber der idealen Position des Volumensilbers leicht und in entgegengesetzte Richtung zueinander verdreht. In den Gräben zwischen den Ag-Atomgruppen, bzgl. dieser auf vierfachkoordinierten Plätzen, befinden sich die O-Atome. Wegen der beschriebenen Rotation benachbarter Silberatomgruppen sind die beiden Sauerstoffatome zwischen ihnen nicht äquivalent, sondern unterschiedlich hoch angeordnet. Die Bedeckung mit Sauerstoff beträgt $\Theta_{\text{p}(4 \times 4)\text{O}} = \frac{3}{8} = 0,375$ und ist somit identisch mit dem des früheren Modellvorschlages von Carlisle. Der Bedeckungsgrad der Ag-Atome hingegen ist mit $\frac{3}{4} = 0,75$ etwas höher (im Carlisle-Modell: $\frac{11}{16} = 0,69$).

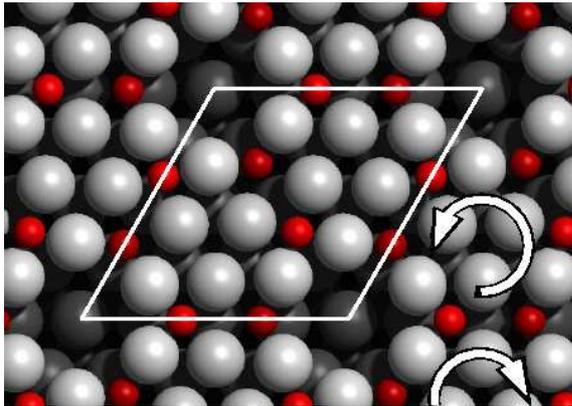


Abb. 5.1.2.2 : p(4×4)O-Rekonstruktions-
Modell von Schmid et al.^[23]

rot : Sauerstoffatome

grau : Silberatome

Schwarz : Silbersubstrat

Die Pfeile zeigen die Rotation der
Silberatomgruppen gegenüber der
Volumenstruktur an.

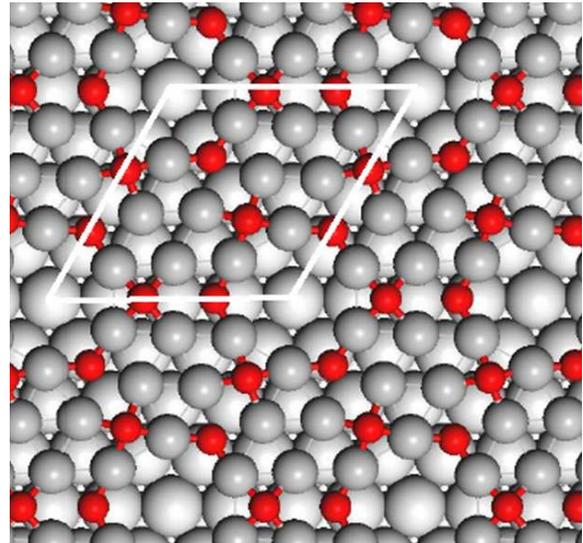


Abb. 5.1.2.3 : p(4×4)O-Rekonstruktions-
Modell von Schnadt et al.^[24]

rot : Sauerstoffatome

dunkelgrau : Silberatome

hellgrau : Silbersubstrat

5.1.3 LEED-*I/V*-Analyse

Die ursprünglich von Campbell geforderte^[11] und auch von anderen nachgefragte^[22,24,74] LEED-*I/V*-Analyse stand immer noch aus. Um die neuen Strukturvorschläge zu überprüfen, wurden im Rahmen dieser Arbeit LEED-*I/V*-Kurven aufgezeichnet und in Zusammenarbeit mit Prof. Moritz vom kristallographischen Institut der LMU die Analyse durchgeführt.^[25] Dabei wurde gleichzeitig die Methode der LEED-*I/V*-Analyse mit Hilfe eines LEEM etabliert.

Im ersten Teil erfolgte die Aufzeichnung der *I/V*-Kurven mittels eines konventionellen Labor-LEED (ER-LEED 150, Specs) in einer Standard-UHV-Kammer mit einem Basisdruck von $p = 10^{-10}$ mbar, um die zur Kompensation des Erdmagnetfeldes Helmholtz-Spulen angeordnet sind. Als besonderes Merkmal besitzt diese Anlage am Manipulator eine Kühlung, weil eine Reduzierung der thermischen Bewegung der Atome durch Abkühlen der Probe deutlich unter 300 K zu einer höheren Qualität der *I/V*-Kurven führt. Mangels einer Gasdusche wurde NO₂ in die gesamte UHV-Kammer mit einem Hintergrunddruck von $p(\text{NO}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar eingelassen. Für eine entsprechend lange Zeit nach der Dosierung war der Restgasdruck hoch, was sich als problematisch erwies, da während des Abkühlens ab einer Temperatur unter 200 K ein deutlicher Verlust an Schärfe der Reflexe beobachtet wurde. Bei Erwärmung konnte die Schärfe reversibel wiedergewonnen werden, was auf eine Überdeckung der p(4×4)O-Phase durch Kondensation aus dem Restgas hindeutet. Die Bedingungen der Präparation und der Datenaufnahme mußten auch an dieser Anlage zuerst optimiert werden. Die Daten wurden bei möglichst konstanten 220 K aufgezeichnet, eine Zerstörung der p(4×4)O-Phase durch längere Exposition im Elektronenstrahl wurde innerhalb der Zeit zur Aufnahme des gewünschten Energiebereiches von 20 eV bis 150 eV (ca. 20 Minuten) nicht beobachtet. Mittels eines Rampengenerators wurde die Elektronenenergie durchgeföhren und das Beugungsmuster von einer hochempfindlichen Videokamera aufgenommen, digitalisiert und auf einem Computer gespeichert. Die Auswertung konnte somit nachträglich durchgeführt werden. Aufgrund der Wanderung der Reflexe als Funktion der de Broglie-Wellenlänge sind nur individuell begrenzte Energiebereiche zugänglich. Zur Bestimmung der Intensität eines Reflexes wird um ihn ein rechteckiger Auswahlbereich festgelegt, welcher softwaregesteuert die Wanderung des Reflexes verfolgt. Die Intensität am Rande dieses Bereiches wird über die Auswahlfläche interpoliert und dient als Maß für das Untergrundsignal. Durch Abzug von der Gesamtintensität, gewonnen aus der Integration des ausgewählten Bereiches, erhält man die tatsächliche Reflexintensität.

Der zweite Datensatz wurde mit Hilfe eines LEEM am Synchrotron in Triest, Elettra,^[66] mangels Kühlung bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Präparation der $p(4\times 4)O$ -Phase erfolgte ähnlich wie zuvor nach Variation der Parameter, eine detaillierte Beschreibung findet sich in Kapitel 5.1.4. Es waren deutlich höhere Dosen an NO_2 (ca. 2000 L) notwendig. Mit Hilfe des LEEM konnte zunächst die Probe im Realraum abgebildet werden, um die lokale Verteilung der $p(4\times 4)O$ -Phase zu untersuchen. Abbildung 5.1.3.1 zeigt einen $10\ \mu\text{m}$ großen Bereich, wobei durch Einführen der Kontrastapertur in der winkeldispersiven Ebene in (a) Elektronen des $(0;0)$ -Reflexes zur Darstellung der Topographie und in (b) solche des $(\frac{1}{4};0)$ -Reflexes zur Visualisierung der Bereiche einer $p(4\times 4)O$ -Phase selektiert wurden :

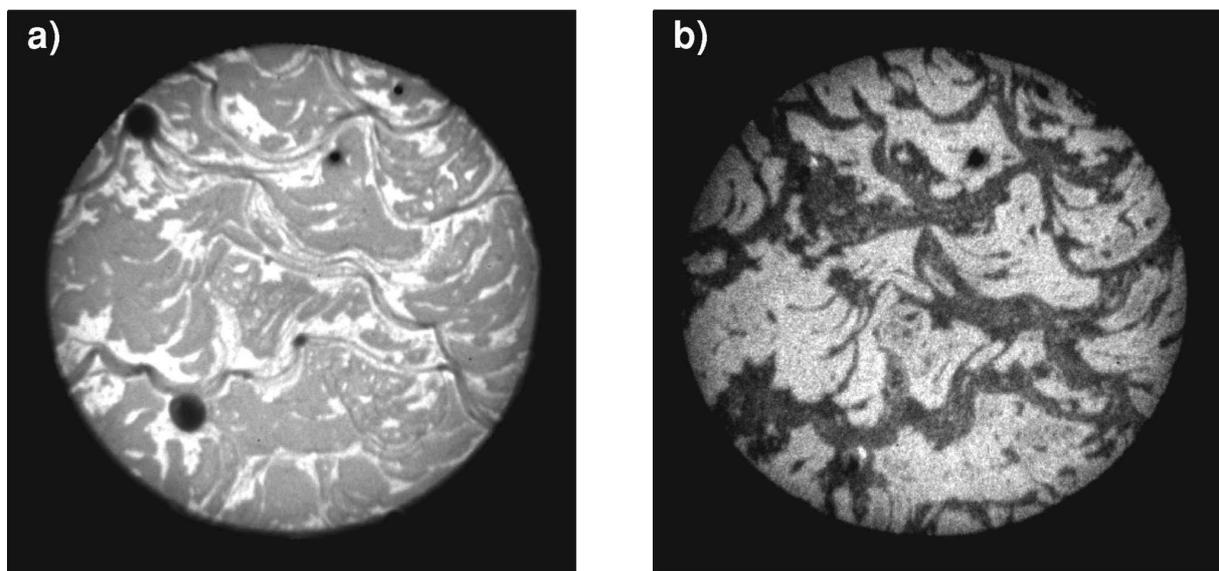


Abb. 5.1.3.1 : LEEM-Bild eines $10\ \mu\text{m}$ großen Bereiches einer $\text{Ag}(111)$ -Fläche mit der $p(4\times 4)O$ -Rekonstruktionsphase, aufgezeichnet mit $17\ \text{eV}$;

(a) Elektronen des $(0;0)$ -Reflexes, (b) Elektronen des $(\frac{1}{4};0)$ -Reflexes;

Im nächsten Schritt konnte mit Hilfe der raumbegrenzenden Apertur ein Bereich hoher Dichte an $p(4\times 4)O$ -Struktur (helle Bereiche in Abb. 5.1.3.1(b)) ausgewählt und das Beugungsmuster (bei $36\ \text{eV}$ in Abb. 5.1.3.2 gezeigt) als Funktion der Elektronenenergie aufgezeichnet werden. Die Erstellung der I/V -Kurven erfolgte analog zur Datenaufnahme am konventionellen LEED, was durch die nicht notwendige Nachführung der Auswahlbereiche vereinfacht wurde. Ferner sind über das LEEM weitere Reflexe über einen größeren Energiebereich zugänglich; es konnten sowohl der Hauptreflex $(0;0)$ als auch die $5/4$ -Reflexe ausgewertet werden. Einerseits sollte dadurch die Signifikanz des Datensatzes steigen, andererseits sind insbesondere solche Reflexe, die nur einen sehr geringen Anteil der Gesamtintensität auf hohem Untergrundsignal

besitzen und bei konventionellem LEED nicht berücksichtigt werden, möglicherweise dafür verantwortlich, daß für LEEM-Daten durchgehend schlechtere R_p -Faktoren erhalten wurden.

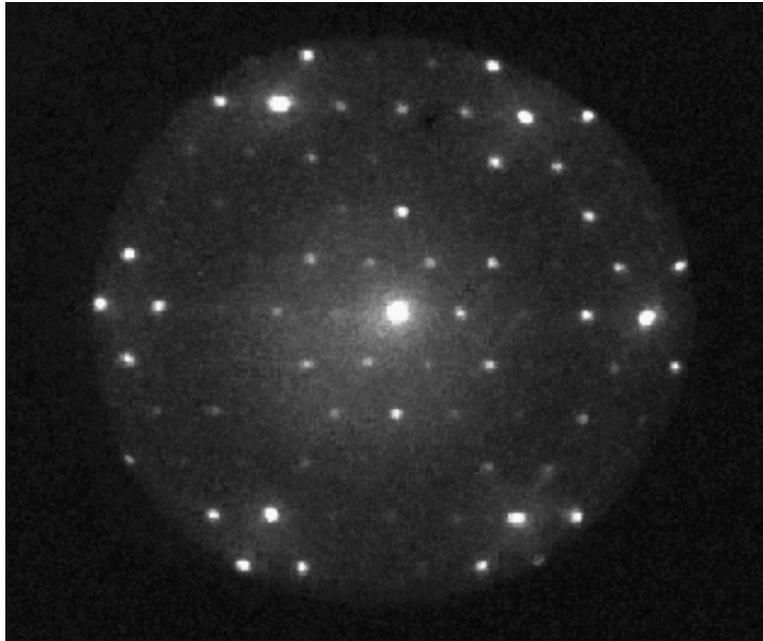


Abb. 5.1.3.2 : Diffraktionsbild einer p(4×4)O-Struktur bei 36,0 eV im LEEM

Für sämtliche Strukturvorschläge wurde eine Geometrieoptimierung in der obersten Lage (Ag- und O-Atome) mittels des Datensatzes vom LEED durchgeführt, d.h. die Positionen der Atome wurden so variiert, daß im Vergleich der berechneten und der gemessenen I/V -Kurven der Pendry- R -Faktor R_p minimal wird. Tabelle 5.1.3.1 präsentiert die Ergebnisse.

Modell	R_p -Faktor
Ag ₂ O-Lagen	0,60
Rovida-Campbell-Modell ^[11,21]	0,58
Carlisle-Modell ^[74]	0,54
Rekonstruktionsmodell mit Stapelfehler ^[23,24]	0,38
Rekonstruktionsmodell mit Stapelfehler und mit zusätzlichem Volumensauerstoff	> 0,5

Tab. 5.1.3.1 : Pendry- R -Faktoren nach Geometrieoptimierung aller Strukturvorschläge in der obersten Atomlage (vor Freigabe der vertikalen Position der Ag-Substratome)

Offensichtlich liefert das jüngst vorgeschlagene Rekonstruktionsmodell mit Stapelfehler das beste Ergebnis, so daß alle anderen Vorschläge ausgeschlossen werden konnten und nur für dieses Modell die Geometrie, jetzt unter Verwendung sowohl des LEED- als auch des LEEM-Datensatzes, weiter optimiert wurde, indem die vertikalen Positionen der Silberatome der beiden folgenden Lagen des Substrates freigegeben wurden. Abschließend erhielt man für LEED : $R_P = 0,28$ und für LEEM : $R_P = 0,34$. In Abbildung 5.1.3.3 sind die I/V -Kurven beider Datensätze sowie die berechneten Kurven des endgültigen Strukturmodells zusammengestellt. Abbildung 5.1.3.4 zeigt die optimierte Struktur und Tabelle 5.1.3.2 gibt schließlich die Positionen der Atome an.

Mit Hilfe der hier durchgeführten LEED- I/V -Analyse wurden die von Schmid et al.^[23] und von Schnadt et al.^[24] vorgestellten Strukturvorschläge der $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion im wesentlichen bestätigt. Sämtliche anderen Modelle konnten verworfen werden. Insbesondere wurde durch hervorragende Übereinstimmung der mit dem LEEM aufgezeichneten I/V -Kurve des $(0;0)$ -Reflexes mit der Theorie die Anwesenheit von weiterem Sauerstoff im Volumen des Silbersubstrates ausgeschlossen. Solcher Volumensauerstoff würde durch Aufweitung der Abstände tiefer liegender Silberatomlagen besonders das Verhalten des Hauptreflexes beeinflussen. Die oberste Atomlage der Rekonstruktion besteht aus 12 Silberatomen und sechs Sauerstoffatomen pro Einheitszelle (vgl. Abb. 5.1.3.4(b)). Die Ag-Atome befinden sich in zwei Gruppen aus je sechs Atomen, von denen eine in erster Näherung in fcc-Position angeordnet ist, d.h. die Lage der Atome entspricht einer Fortsetzung der Volumenstruktur des Silbers. Die Atome der anderen Gruppe nehmen gegenüber den beiden darunterliegenden Lagen des Silbersubstrates Positionen wie in einem hcp-Gitter ein. Man spricht daher von einem Stapelfehler. Je zwei Sauerstoffatome befinden sich zwischen den Silberatomgruppen, so daß sie bezüglich dieser vierfach koordiniert sind, bezüglich der Silberunterlage zweifach. Die Ag-Atome im Zentrum der Gruppen (Ag_2 und Ag_4 in Abb. 5.1.3.4(b)) sind gegenüber den beschriebenen idealen Positionen aus der Volumenstruktur nach innen verrückt, so daß sich ihr Abstand zueinander auf $2,67 \text{ \AA}$ reduziert (gegenüber $2,89 \text{ \AA}$ im Ag-Volumen). Die Ag-Atome an den Ecken der Gruppen (Ag_1 und Ag_3) sind leicht in Richtung eines Sauerstoffatoms verschoben und entsprechend von dem anderen entfernt, und zwar spiegelbildlich bezüglich einer Ebene durch die beiden Sauerstoffatome (O_5 und O_6). Dieses Verrücken ist Ursache für die von Schmid und Schnadt beschriebene Rotation der Ag-Atomgruppen in entgegengesetzte Richtung. Als Konsequenz sind die beiden Sauerstoffatome nicht mehr symmetrieäquivalent; eines wird von den Silbereckatomen eingeengt, während das

andere mehr Platz bekommt. Diese Eigenschaft beeinflusst im wesentlichen die laterale Höhe der Sauerstoffatome gegenüber den Silberatomgruppen. Hierin besteht ein deutlicher Unterschied der mittels LEED-*I/V*-Analyse optimierten Struktur gegenüber den Modellen von Schmid und Schnadt. Während die DFT-Berechnungen für das eingeeengte Sauerstoffatom eine Position um $0,8 \text{ \AA}$ oberhalb des anderen O-Atoms in der aufgeweiteten Position beschreiben, befinden sich nach der hier vorgestellten Geometrie beide Sauerstoffatome auf gleicher Höhe und um etwa $0,5 \text{ \AA}$ unterhalb der Ebene der Silberatomgruppen. In der ersten Ag-Unterlage ($\text{Ag}_7\text{-Ag}_{12}$) wurden die lateralen Höhen ebenfalls optimiert. Auffallend ist die Position von Ag_7 , welches nach oben hin unkoordiniert ist und entsprechend um $0,2 \text{ \AA}$ in das Substrat einrückt, und die seines Nachbarn, Ag_8 , der um ca. $0,15 \text{ \AA}$ in Richtung der Ag-Atomgruppen aus dem Volumen herauskommt. Die beschriebene, entgegengesetzte Rotation der Ag-Atomgruppen reduziert die Symmetrie der Struktur von $P3m1$ auf $P3$, da die Spiegelebene durch die längere Diagonale der Einheitszelle aufgehoben wird. Um diese Rotation noch einmal zu bestätigen, wurde die Struktur unter der Restriktion, die Spiegelebene zu erhalten, erneut optimiert, was jedoch zu einem wesentlich schlechteren Ergebnis (deutlich größerer Pendry-*R*-Faktor) führte.

Aus methodischer Sicht ist gezeigt worden, daß mit Hilfe des LEEM ebenso *I/V*-Analysen aufgenommen und durchgeführt werden können wie auf die etablierte Weise mit einem konventionellen LEED. Der hohe apparative Aufwand bietet diverse Vorteile, wie z.B. eine vereinfachte Datenaufnahme. Durch das Ausbleiben des Wanderns der Reflexe wird die Störanfälligkeit des Untergrundabzuges reduziert, so daß die Daten deutlich an Qualität gewinnen. Außerdem wird der zugängliche Energiebereich jedes einzelnen Reflexes vergrößert, was gemeinsam mit der vereinfachten Aufzeichnung des Hauptreflexes die Signifikanz des Datensatzes erheblich erhöht. Bei konventionellem LEED kann der (0;0)-Reflex nur durch streifende Elektroneneinstrahlung und mit den damit verbundenen Einschränkungen ausgewertet werden. Ein weiterer Vorteil des LEEM ist die geringere Ausdehnung des analysierten Bereiches auf der Probe. Beim LEED beträgt der Durchmesser des Elektronenstrahls etwa 1 mm , beim LEEM hingegen kann der Meßbereich durch Verwendung der raumbegrenzenden Apertur auf 2 \mu m reduziert werden (vgl. Kapitel 4.4.3). Gemeinsam mit der Möglichkeit, die zu untersuchende Struktur zuvor mit Hilfe der Dunkelfeldabbildung zu lokalisieren, kann die Datenaufnahme wesentlich gezielter vorgenommen und zwischen koexistierenden Phasen auf der Probe unterschieden werden.

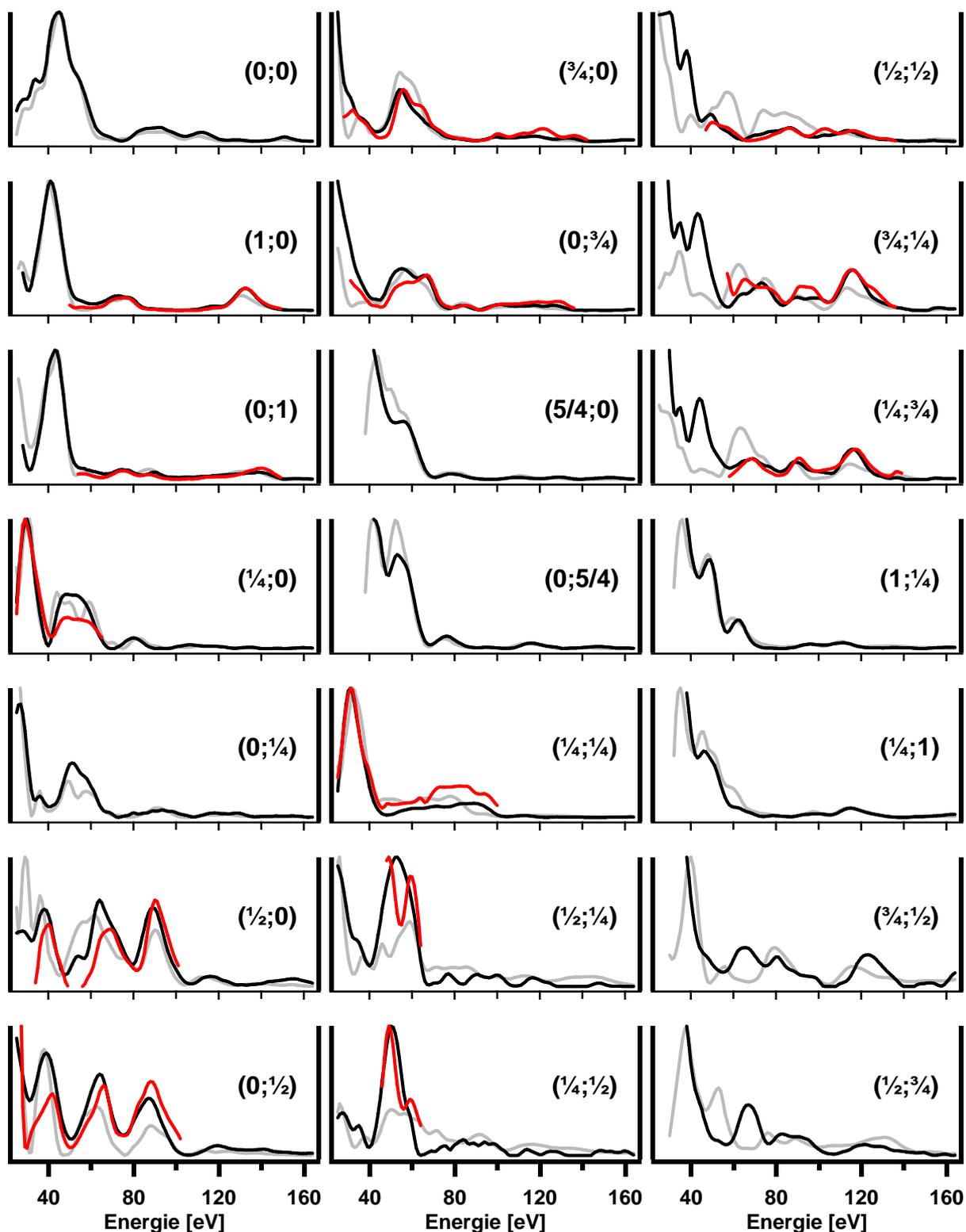


Abb. 5.1.3.3 : LEED- I/V -Kurven der $p(4\times 4)O$ -Rekonstruktion, Intensitäten [a.u.] der Reflexe als Funktion der Elektronenenergie. Für die Berechnungen wurden I/V -Kurven symmetrieäquivalenter Reflexe gemittelt.

grau : Theorie, schwarz : LEEM-Daten, rot : LEED-Daten;

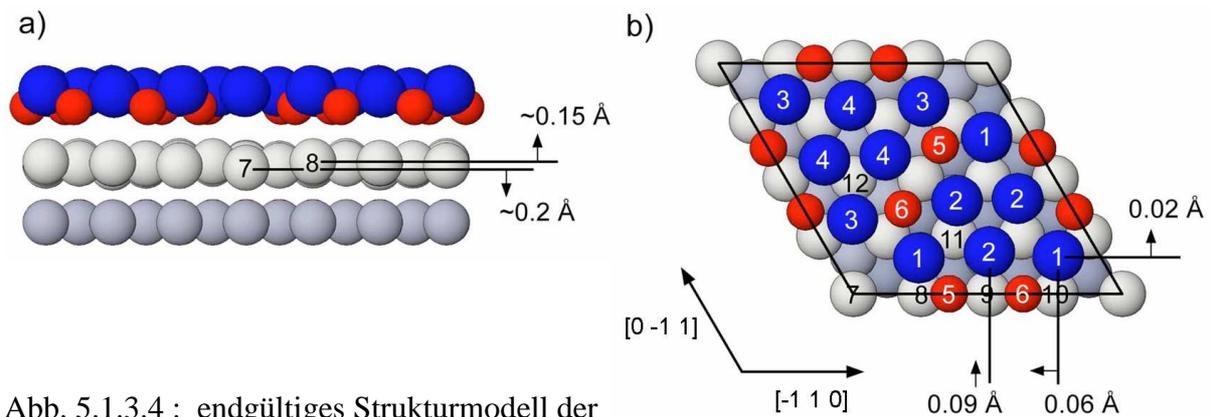


Abb. 5.1.3.4 : endgültiges Strukturmodell der p(4×4)O-Rekonstruktion

	$x(\vec{b}_1)$, rel.		$y(\vec{b}_2)$, rel.		$z(\text{Å})$		$\Delta r(\text{Å})$	
Atom	<u>LEEM</u>	<u>LEED</u>	<u>LEEM</u>	<u>LEED</u>	<u>LEEM</u>	<u>LEED</u>	<u>LEEM</u>	<u>LEED</u>
1 Ag	0,338	0,345	0,172	0,170	0,03	0,00	0,07	0,14
2 Ag	-0,408	-0,420	0,176	0,186	0,06	0,07	0,12	0,23
3 Ag	0,167	0,166	-0,174	-0,185	0,00	0,05	0,09	0,21
4 Ag	0,423	0,416	-0,177	-0,182	0,07	0,09	0,17	0,17
5 O	0,355	0,357	0,00	0,01	0,48	0,52		
6 O	-0,353	-0,358	0,00	0,01	0,47	0,51		
7 Ag	0,000*		0,000*		2,65	2,60		
8 Ag	0,250*		0,000*		2,30	2,34		
9 Ag	0,500*		0,000*		2,46	2,42		
10 Ag	0,750*		0,000*		2,47	2,51		
11 Ag	0,500*		0,250*		2,44	2,48		
12 Ag	0,250*		0,500*		2,45	2,49		

Tab. 5.1.3.2 : Positionen der Atome des endgültigen Strukturmodells. x und y sind relative Anteile der Gittervektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 der p(4×4)O-Struktur entlang der [-1 1 0]- und [0 -1 1]-Richtung; $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 11,54 \text{ Å}$, $\gamma = 120^\circ$. Die z-Koordinate zeigt in das Substrat. Werte mit * sind festgehalten. Δr ist die Abweichung von der idealen hcp- (Ag₁, Ag₂) bzw. fcc- (Ag₃, Ag₄) Position.

5.1.4 Wachstum der p(4×4)O-Rekonstruktion im LEEM

Während der Arbeiten am LEEM bei Elettra in Triest wurde die Präparation der p(4×4)O-Rekonstruktion im Realraum *in situ* verfolgt. Bereits in Abbildung 5.1.3.1 erkennt man den Kontrast zwischen einer sauberen Ag(111)-Fläche und einer p(4×4)O-Rekonstruktion. Wie der Vergleich mit der Dunkelfeldabbildung zeigt, erscheint im abbildenden Modus mit Elektronen des (0;0)-Reflexes bei 17 eV die freie Silberoberfläche hell und die rekonstruierte Fläche dunkel.

Die Präparationsbedingungen wurden zunächst experimentell optimiert. Die Messung der Probertemperatur am LEEM dient lediglich als Richtwert, da aufgrund der Konstruktion des im LEEM verwendeten Probenhalters das Thermoelement nicht direkt an der Probe montiert werden kann, sondern an einen Haltering aus Edelstahl punktgeschweißt ist. Dieser Haltering drückt auf die Probe, und beim Heizen der Probe fließt Wärme über den Haltering an die Umgebung ab, so daß durch die undefinierten Wärmekontakte das Thermoelement gegenüber der Probe mit Sicherheit einen zu niedrigen Meßwert liefert. Die Einleitung des NO₂ erfolgt über ein dünnes Rohr, welches auf die Probe gerichtet ist und eine (unbekannte) Verstärkung der Dosis gegenüber der Restgasdosierung bewirkt. Die angegebenen Werte sind daher nicht direkt mit den sonst gemachten Angaben vergleichbar.

In Abbildung 5.1.4.1 ist eine Auswahl fortlaufend aufgezeichneter Bilder eines 10 µm durchmessenden Bereiches der Ag(111)-Fläche unter NO₂-Exposition zusammengestellt. Zu Beginn (1. Bild) erkennt man Mehrfachstufen als dünne dunkle Linien (Einfachstufen werden nicht aufgelöst), die sich über die saubere, bereits geheizte Silberoberfläche erstrecken. Im 2. Bild kann man die Entstehung einzelner, länglicher Inseln der p(4×4)O-Rekonstruktion beobachten. Im weiteren Verlauf (3. Bild, 4. Bild) macht die Ausdehnung der Rekonstruktion auf der Fläche entlang der Stufenkanten deutlich, daß das Wachstum – qualitativ – in einer Dimension stattfindet. Im 5. Bild ist die Oberfläche größtenteils rekonstruiert, und anhand der langen Dauer bis zur beinahe vollständigen Bedeckung im 6. Bild wird eine erhebliche Verlangsamung sichtbar.

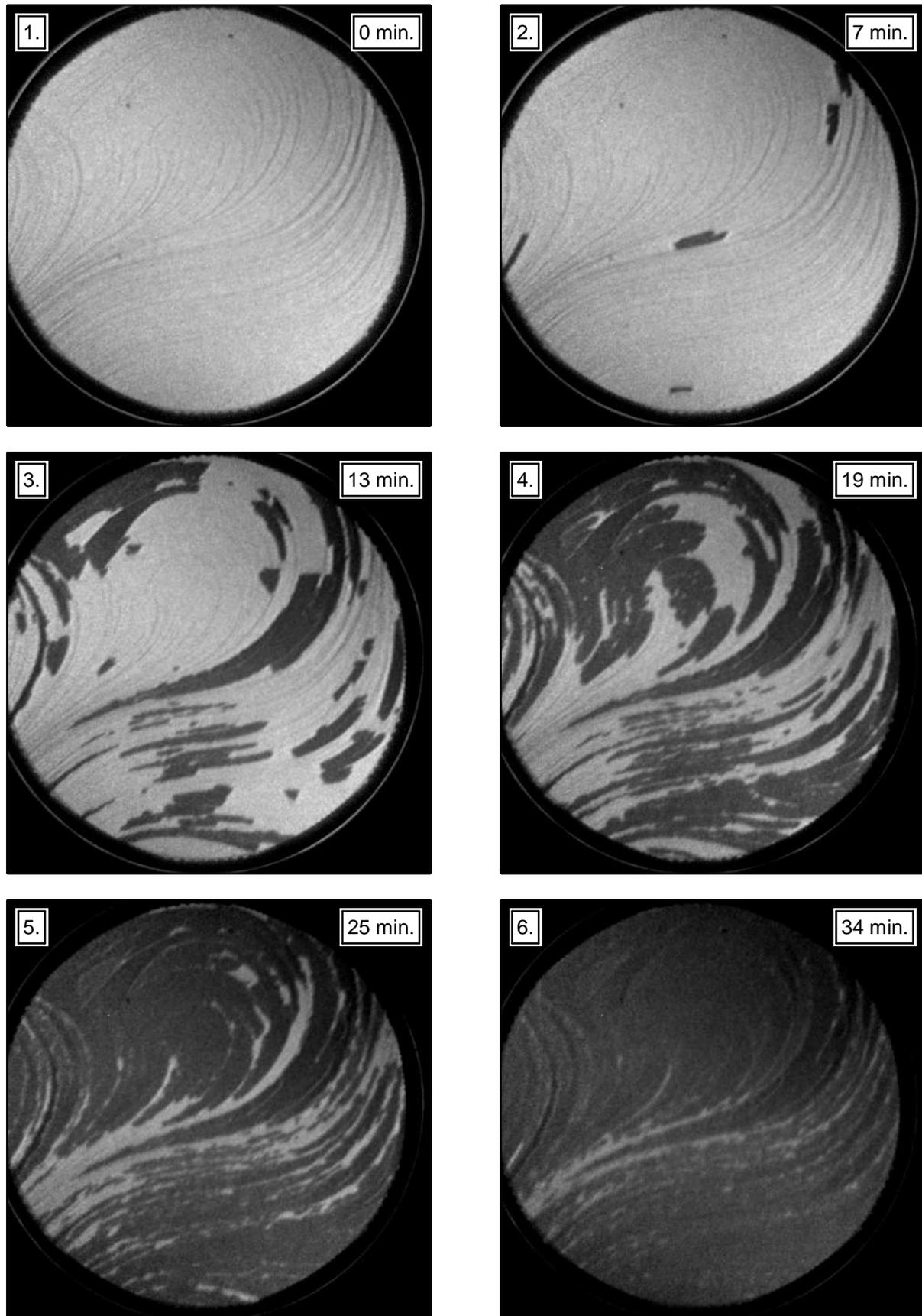


Abb. 5.1.4.1 : LEEM, \varnothing 10 μ m, 17 eV, $T \approx 485$ K, $p(\text{NO}_2)$ ansteigend bis $8 \cdot 10^{-8}$ mbar;

Der Wachstumsfortschritt ist in Abbildung 5.1.4.2 als Funktion der Zeit aufgetragen. Ferner ist der im Restgas gemessene Druck des NO_2 dargestellt, dessen Verlauf sich aus mehreren manuellen Nachstellungen des Dosierventils und der Trägheit des Gaseinlaßsystems ergibt. Offensichtlich setzt das Wachstum erst ab einem ausreichend großen Druck ein, und nach Ausbildung einiger Nukleationsinseln steigt der Bedeckungsgrad linear mit der Zeit an. Gemeinsam mit der Beobachtung, daß das Wachstum eindimensional – parallel zu den Stufenkanten und nicht senkrecht dazu – stattfindet, folgt daraus eine konstante Frontgeschwindigkeit. Diese wurde aus den fortlaufend aufgezeichneten Bildern bestimmt und beträgt $v \approx 40 \text{ \AA} / \text{s}$. Gegen Ende verlangsamt sich das Wachstum trotz eines weiterhin zunehmenden NO_2 -Druckes deutlich.

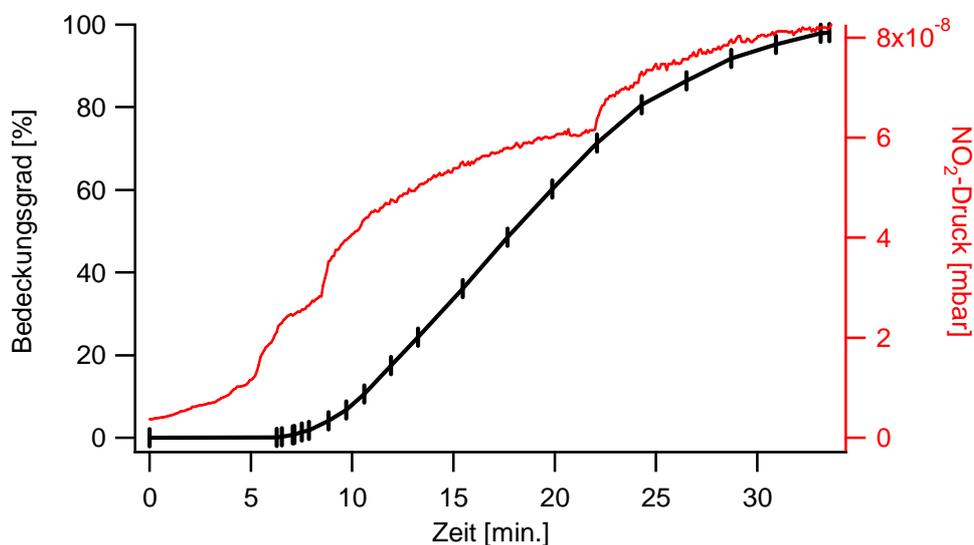


Abb. 5.1.4.2 : Verlauf der Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit der Zeit

Die von Bare et al.^[70] beschriebene Funktionsweise von Stickstoffdioxid als Agens für atomaren Sauerstoff im UHV zur Präparation der $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion basiert auf der Dissoziation eines NO_2 -Moleküls beim Auftreffen auf die Silberoberfläche in NO_{ad} und O_{ad} . Oberhalb der Desorptionstemperatur von NO_{ad} ($T_{\text{Des}}(\text{NO}) \approx 450 \text{ K}$) sollten somit nur adsorbierte Sauerstoffatome auf der Oberfläche verbleiben, für die sich unter den hier gewählten Bedingungen ein zweidimensionales Sauerstoffatomgas auf der freien Silberoberfläche formulieren läßt. Seine Ausbildung und Konzentration kann als ein quasistationäres, dynamisches Gleichgewicht aus der Auftreffrate der NO_2 -Moleküle und einer Sauerstoffdesorptionsrate aufgefaßt werden. Unter der Annahme eines tatsächlichen Druckes von $p(\text{NO}_2) \approx 10^{-6} \text{ mbar}$ vor der Probe erhält man bei Raumtemperatur über die

Hertz-Knudsen-Gleichung und den Flächeninhalt A der Ag(111)-Einheitszelle eine Auftreffrate von $Z_w(\text{NO}_2) \cdot A = \frac{P_{\text{NO}_2}}{\sqrt{2\pi \cdot mkT}} \cdot A = 2,2 \times 10^{18} \frac{1}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \cdot 7,24 \text{Å}^2 = 0,16 \frac{\text{ML}}{\text{s}}$. Würden die so

erzeugten adsorbierten Sauerstoffatome im wesentlichen auf der Oberfläche verbleiben und zur Ausbildung der p(4×4)O-Phase, deren Sauerstoffbedeckungsgrad $\Theta = 0,375 \text{ ML}$ beträgt, führen, wäre das Wachstum innerhalb von gut 2 Sekunden abgeschlossen. Die maximale Konzentration des Sauerstoffatomgases kann aus einer XPEEM-Beobachtung der Präparation abgeschätzt werden. Während der Dosierung von NO_2 wurden die Intensitäten der O1s-Linie orts aufgelöst aufgezeichnet. Dort, wo sich die p(4×4)O-Phase bereits gebildet hatte, wurde eine Intensität bei O1s = 528,3 eV entsprechend einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,375 \text{ ML}$ detektiert. Auf der restlichen Oberfläche konnte kein O1s-Signal gegenüber dem Rauschen identifiziert werden, und eine konservative Abschätzung des Signal- zu Rauschverhältnisses anhand der O1s-Intensität der p(4×4)O-Phase ergab, daß die Sauerstoffbedeckung auf der nichtrekonstruierten Fläche höchstens 0,03 ML betrage. Mit Hilfe dieses Wertes und der NO_2 -Auftreffrate kann die Zeitkonstante, die zur Einstellung des Gleichgewichtes benötigt wird, abgegrenzt werden: $t \leq \frac{0,03 \text{ ML}}{0,16 \text{ ML/s}} = 0,2 \text{ s}$. Anhand dieser Betrachtung kann man die Bildung

eines Sauerstoffkonzentrationsgradienten während des Wachstums ausschließen.

Der verzögerte Beginn des p(4×4)O-Rekonstruktionswachstums bei Überschreiten eines NO_2 -Hintergrunddruckes von etwa $3 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ kann auf eine benötigte Mindestkonzentration adsorbierter Sauerstoffatome zurückgeführt werden, die zum Überwinden einer kinetischen Barriere erreicht werden muß. Alternativ könnte ein solcher Mindestbedeckungsgrad auch notwendig sein, um eine kondensierte zweidimensionale Sauerstoffphase im Gleichgewicht zu bilden. Beide Annahmen werden unterstützt durch den qualitativen Befund, daß sich bei einem zu niedrigen NO_2 -Druck ($< 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$) auch nach beliebig langer Wartezeit keine p(4×4)O-Inseln bilden. Obwohl während des obigen Experimentes der NO_2 -Druck laufend zunahm, blieb die Wachstumsrate im wesentlichen konstant, weshalb die Verfügbarkeit des Sauerstoffes an der Wachstumsfront nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Diese Aussage ist konsistent mit einem Vergleich der NO_2 -Auftreffrate und der makroskopischen Rekonstruktionsgeschwindigkeit. Letztere wurde aus der Steigung des linearen Bereiches in Abbildung 5.1.4.2 bestimmt und beträgt $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ ML/s}$, mit der Sauerstoffatome an der Front bereitgestellt werden müssen, und ist damit klein gegenüber der NO_2 -Auftreff- und der Sauerstoffdesorptionsrate.

Ab Überschreiten einer Gesamtbedeckung von 80 % nimmt die Wachstumsrate merklich ab. Selbst unter der Annahme, daß nur die freie, mittlerweile verringerte Silberfläche (und nicht die rekonstruierte Fläche) zur Bereitstellung des Sauerstoffatomgases dient, kann die NO_2 - Auftreffrate von anfangs 0,16 ML / s wegen der um fast drei Größenordnungen geringeren Wachstumsrate der Rekonstruktion ($3,3 \cdot 10^{-4}$ ML / s) nicht geschwindigkeitsbestimmend werden und den Effekt erklären.

Zum Ausbilden der Rekonstruktionsphase müssen außer den Sauerstoff- auch Silberatome auf der Oberfläche transportiert werden. Anhand des hohen Bedeckungsgrades von $\Theta_{\text{Ag}} = 0,75$ in der $p(4 \times 4)\text{O}$ -Struktur ist, ausgehend von der unrekonstruierten, glatten Fläche, ein Einbau in die oberste Lage des Substrates unter Abtransport eines Viertels der dort vorhandenen Atome denkbar. Alternativ könnte aber auch ein Antransport einer Dreiviertelmonolage oder eine Kombination beider Mechanismen stattfinden. Die Durchmesser der im STM beobachteten Auflöselöcher in Abbildung 5.1.1.8, die während der umgekehrten Reaktion entstanden sind (Abreaktion der $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phase mit dem Restgas), betragen maximal 100 Å. Auf der bis zu 500 Å breiten Terrasse bilden sich diese Löcher gar nicht erst aus, so daß der Mangel an Silberatomen (im Falle der Abreaktion eine Viertelmonolage) wahrscheinlich durch ein Zurückziehen der Stufenkanten bereitgestellt wird. Auf dieser Längenskala scheint ein Transport der Ag-Atome zumindest während der Präparationstemperatur von 500 K (falls die Auflösung in Abbildung 5.1.1.8 auf der noch heißen Probe stattfand), wahrscheinlich aber auch bei Raumtemperatur möglich zu sein. Die Formulierung eines Silberatomgases auf der obersten Lage des nichtrekonstruierten Substrates, welches sich im Gleichgewicht mit Ag-Atomen an Stufenkanten befindet, ähnlich zu der obigen Beschreibung eines zweidimensionalen Sauerstoffatomgases, wird durch einen Vergleich mit dem Verhalten der Ag(110)-Oberfläche unterstützt.

Pai et al. untersuchten die Mobilität einer Stufenkante auf Ag(110) mit Hilfe von STM bei Raumtemperatur.^[76] Die beobachteten Fluktuationen könnten entweder auf ein Wandern einzelner Silberatome entlang der Stufenkante zurückzuführen sein oder auf ein An- und Abdocken der Atome an bzw. von der Stufe, was die Hypothese des zweidimensionalen Ag-Atomgases unterstütze. Wegen der hohen Mobilität bei Raumtemperatur ist eine direkte Beobachtung nicht möglich, jedoch wurde mit Hilfe einer Autokorrelationsfunktion, die die Fluktuation an der Stufenkante beschreibt, eindeutig der letztere Mechanismus bestätigt. Eine weiterführende Analyse ergab, daß pro Position entlang der Stufenkante drei Silberatome pro

Sekunde mit dem Atomgas ausgetauscht werden können. Daraus folgt eine maximal mögliche Rückzugs- oder Vorschubgeschwindigkeit einer Stufenkante von etwa $10 \text{ \AA} / \text{s}$. Ferner wurde die Bildung von Sauerstoffrekonstruktionsphasen auf Ag(110) untersucht, deren Strukturen im folgenden Unterkapitel 5.1.5 vorgestellt werden und für deren Aufbau ebenfalls zusätzliche Silberatome antransportiert werden müssen. Sie bilden sich auf dieser Fläche bereits durch niedrige Dosierung von molekularem Sauerstoff bei Raumtemperatur, und die Geschwindigkeit des Wachstums läßt sich über den Sauerstoffdruck regeln. Bis zur Präparation mit einem Maximaldruck von $p(\text{O}_2) \approx 10^{-5} \text{ mbar}$ scheint die Verfügbarkeit der mobilen Ag-Atome auf der Oberfläche, welche von den Stufenkanten stammen, für das Wachstum der Rekonstruktion auszureichen. Unter höheren Sauerstoffdrücken konnte im STM auf stets vergleichbar großen Terrassen die Bildung zusätzlicher Löcher in der obersten Lage beobachtet werden, die offensichtlich den erhöhten Bedarf an mobilen Ag-Atomen für ein beschleunigtes Wachstum der Rekonstruktionsphase lieferten. Dieser Mechanismus von mobilen Ag-Atomen auf der glatten Oberfläche, welche durch ein Gleichgewicht mit fluktuierenden Stufenkanten zur Verfügung gestellt werden und gemeinsam mit ebenfalls auf der Oberfläche mobilen Sauerstoffatomen die Rekonstruktion aufbauen, wurde später in STM-Tiefemperaturexperimenten bestätigt.^[77] Bei 190 K ist das System soweit verlangsamt, daß monoatomare Veränderungen der Stufenkanten zeitlich aufgelöst werden können. Durch gleiches Fluktuieren der Stufenkanten sowohl unter Sauerstoffeinfluß und als auch im UHV konnte ausgeschlossen werden, daß sich die Ag-O-Ketten an den Ag-Stufenkanten bilden, sondern es wurde der Transport einzelner Ag- und O-Atome über die Fläche bestätigt.

Um diese Ergebnisse auf die LEEM-Beobachtung auf der Ag(111)-Fläche zu übertragen, muß man sich noch einmal vergegenwärtigen, daß im LEEM einzelne Stufenkanten nicht abgebildet werden und man somit die Freisetzung mobiler Silberatome nicht nachvollziehen kann. In den Bildern von Abbildung 5.1.4.1 sind jedoch deutlich Mehrfachstufen zu sehen, und es scheint, daß sich diese während der Präparation praktisch nicht bewegen. Aufgrund des im Vergleich zum STM wesentlich größeren Analysebereiches wird vielmehr gut deutlich, daß die Ausdehnungsrichtung der Rekonstruktion durch die Stufenkantenbündel vorgegeben wird und daß die ebenen Terrassen dazwischen in ihrer Breite schnell mit der Rekonstruktion ausgefüllt sind, weshalb das Wachstum anschließend eindimensional erfolgt. Der Effekt, daß sich während der Präparation einer Rekonstruktionsphase Löcher in der obersten Lage des Substrates bilden, wurde auf der Ag(111)-Fläche im Rahmen dieser Arbeit in keinem STM-Experiment beobachtet. Dieser Befund kann damit erklärt werden, daß die Barriere zur

Entfernung eines Atoms aus der defektfreien obersten Lage des (111)-Schnittes größer ist als aus der des (110)-Schnittes. Daher könnte auf der Ag(111)-Fläche der Antransport mobiler Silberatome von einer sich zurückziehenden Stufenkante über die freie Fläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Rekonstruktionsmechanismus sein. Für die beobachtete Frontgeschwindigkeit von $v \approx 40 \text{ \AA} / \text{s}$ würde das bedeuten, daß sich eine Stufenkante gleicher Länge wie die Wachstumsfront mit $v \cdot \Theta_{\text{Ag}} \approx 30 \text{ \AA} / \text{s}$ zurückzieht oder, falls man den Einbau der Rekonstruktion in die oberste Lage des Substrates annimmt, mit $v \cdot (1 - \Theta_{\text{Ag}}) \approx 10 \text{ \AA} / \text{s}$ vorschiebt. Ein Vergleich dieser Werte mit der maximal möglichen Stufenkantenwanderungsgeschwindigkeit auf Ag(110) von ebenfalls $10 \text{ \AA} / \text{s}$ läßt diesen Vorschlag trotz unterschiedlicher Temperaturen der beiden Systeme (Raumtemperatur bei den STM-Experimenten auf Ag(110) gegenüber 485 K während der hier durchgeführten Beobachtung im LEEM) plausibel erscheinen.

5.1.5 Diskussion und weitere Sauerstoffrekonstruktionsphasen auf Silber

Die $p(4\times 4)O$ -Struktur gilt seit langem als die am besten charakterisierte Sauerstoffspezies auf der $Ag(111)$ -Oberfläche. Über ein Strukturmodell wurde entsprechend lange diskutiert, bis es nun endgültig aufgeklärt werden konnte. Die folgende Übersicht soll zeigen, daß eine Rekonstruktion der Silberoberfläche unter Einfluß von Sauerstoff nicht als ungewöhnlich einzustufen ist.

Auf der $Ag(110)$ -Fläche sind diverse Sauerstoffrekonstruktionsphasen bekannt und untersucht worden. Sie zeigen auffällige Ähnlichkeiten mit den rekonstruierten Phasen der Systeme $O/Cu(110)$ und $O/Ni(110)$.^[78] Die beiden Grundgittervektoren der (110) -geschnittenen Oberfläche eines fcc-Kristalls sind unterschiedlich ausgezeichnet. Die oft beobachteten Strukturen unter Ausbildung zusätzlicher Silberatomreihe („added rows“) in $[001]$ -Richtung bilden eine Überstruktur der Art $p(n\times 1)O$, wobei die n -fache Periodizität entlang des $[1\bar{1}0]$ -Vektors verläuft. Den höchsten Sauerstoffbedeckungsgrad aller Strukturen dieser Art besitzt die $p(2\times 1)O$ -Phase mit $\Theta = 0,5$, in der die Hälfte aller Silberatomreihen fehlt und in deren verbleibenden Reihen Sauerstoffatome zwischen den Ag-Atomen in Brückenposition sitzen. Die Struktur wird deutlich anhand von Abbildung 5.1.5.1.

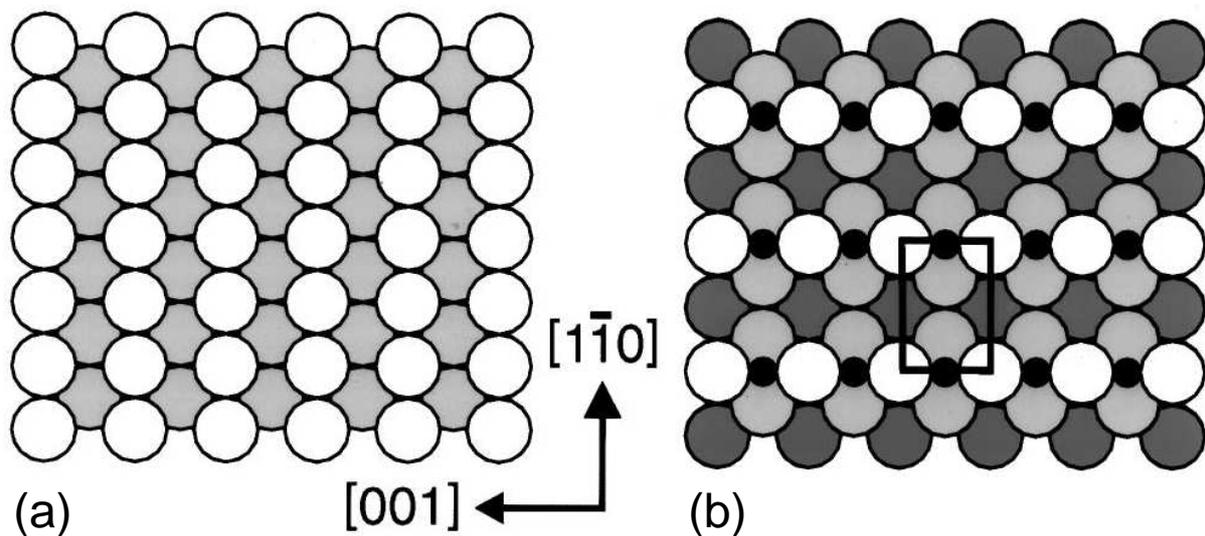


Abb. 5.1.5.1^[32]: (a) Grundgitter der $Ag(110)$ -Oberfläche

(b) Strukturmodell der $p(2\times 1)O$ -Rekonstruktionsphase auf $Ag(110)$

große Kreise : Ag (weiß : oberste, hellgrau : zweite, dunkelgrau : dritte Lage)

kleine schwarze Kreise : Sauerstoffatome

Mit Hilfe von LEED-*I/V*-Analysen konnten für die $p(2 \times 1)O$ -Phase Strukturvorschläge auf der nichtrekonstruierten Fläche frühzeitig ausgeschlossen werden.^[79] In einer Strukturanalyse mittels oberflächensensitiver Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (SEXAFS) wurde die Analogie mit den $p(2 \times 1)O$ -Phasen auf Cu(110) und Ni(110) aufgezeigt.^[80]

Beobachtungen im LEED haben gezeigt, daß auf Ag(110) neben der $p(2 \times 1)O$ -Phase auch die weiter ausgedehnten, entsprechend niedriger sauerstoffbedeckten $p(n \times 1)O$ -Strukturen für alle n mit $2 \leq n \leq 7$ in Abhängigkeit von Sauerstoffdosis und Temperatur präpariert werden können.^[81] Im STM bildeten sich unter Sauerstoffexposition bei Raumtemperatur zunächst lineare Ag-O-Ketten entlang der [001]-Achse, die eine hohe Fluktuation zeigten.^[82] Mit fortschreitender Dosierung (760 L O₂) wurden abwechselnde $p(2 \times 1)O$ - und $p(3 \times 1)O$ -Anordnungen beobachtet, die möglicherweise durch nachträgliches Einfügen einer zusätzlichen Ag-O-Kette in eine zuvor vorhandene $p(5 \times 1)O$ -Struktur entstanden sind. Nach Dosierung von 6000 L O₂ wurde eine reine $p(2 \times 1)O$ -Phase identifiziert, aus der durch Heizen auf 500 K im UHV mehrere zueinander versetzte Domänen einer $p(4 \times 1)O$ -Struktur gebildet wurden. Der beobachtete Rekonstruktionsmechanismus erfordert eine hohe Mobilität an Silber- und Sauerstoffatomen, die zum Ausbilden der Ag-O-Atomreihen an- oder abtransportiert werden müssen. Dieser ist bereits im Zusammenhang mit dem Wachstum der $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion auf Ag(111) im Kapitel 5.1.4 behandelt worden.

Eine weitere, deutliche Erhöhung der Sauerstoffdosis durch Hochdruckexposition (70 mbar O₂ für 20 s bei 485 K) führt zur Bildung einer $c(6 \times 2)O$ -Phase mit einem Bedeckungsgrad von $\Theta = 0,67$, wie bereits von Campbell und Paffett beschrieben wurde.^[83] Eine Strukturanalyse mittels niederenergetischer Ionenstreu-spektroskopie (LEIS) zeigte auch für die $c(6 \times 2)O$ -Rekonstruktion eine Ähnlichkeit mit der gleichnamigen Phase auf Cu(110).^[84] Während die Rekonstruktion der oben genannten $p(n \times 1)O$ -Strukturen durch Entfernen von Ag-Atomen aus der obersten Lage des Substrates aufgefaßt werden kann, handelt es sich bei der $c(6 \times 2)O$ -Phase um eine Rekonstruktion, die Silberatome in Fremdpositionen, d.h. abweichend von einer gedachten Fortsetzung der Volumenstruktur, besitzt. Außerdem befinden sich Sauerstoffatome unter den obersten Ag-Atomen der rekonstruierten Lage, so daß diese Struktur Gemeinsamkeiten mit der $p(4 \times 4)O$ -Phase auf Ag(111) besitzt.

Auf Ag(100) sind diverse Sauerstoffadsorbatphasen beschrieben worden,^[85] jedoch ist nur eine von ihnen als Rekonstruktionsphase bekannt. Rocca et al. untersuchten mit Hilfe von

XPS und XPD (Röntgenphotoelektronenspektroskopie und -diffraktion) sowie LEED und HREELS (hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie) ausführlich die Struktur der $p(\sqrt{2}\times\sqrt{2})R45^\circ$ -O-Rekonstruktion.^[86] In der obersten Atomlage fehlt gegenüber dem Ag-Substrat jede vierte Atomreihe in [001]-Richtung. Statt dessen sind in dieser Lage parallel zu den Fehlreihen („missing rows“) Sauerstoffatome in ehemals vierfach, nunmehr dreifach koordinierten Plätzen bzgl. der Ag-Atome positioniert, so daß der Sauerstoffbedeckungsgrad $\Theta = 0,5$ beträgt. Diese Rekonstruktionsphase wurde bei 150 K präpariert und wandelte sich bei 300 K in eine Sauerstoffadsorbatphase auf der nichtrekonstruierten Fläche um, und durch Abkühlen unter Raumtemperatur konnte die Rekonstruktion wiedergewonnen werden. Im Gegensatz zur Adsorbatphase zeigte die Rekonstruktionsphase gegenüber CO und Ethylen keine Reaktivität, was neben der eingeschränkten Existenz nur unter 300 K dafür spricht, daß sie für die Realkatalyse keine Bedeutung besitzt.

Auf der Ag(111)-Oberfläche ist kürzlich über zwei weitere Rekonstruktionsphasen von Schnadt et al. berichtet worden.^[87] Die rechteckige Einheitszelle der $c(3\times 5\sqrt{3})$ rect-Phase besteht aus einer anderen Anordnung der gleichen, von der $p(4\times 4)$ O-Struktur bereits bekannten Gruppen aus sechs Ag-Atomen. Die $p(4\times 5\sqrt{3})$ rect-Phase hingegen besitzt neben diesen noch weitere, 10 Ag-Atome umfassende Gruppen. Die direkte Verwandtschaft dieser beiden rechteckigen Strukturen mit der $p(4\times 4)$ O-Rekonstruktion besteht darin, daß die Ag-Atomgruppen abwechselnd in fcc- und hcp-Positionen angeordnet sind und daß sich ebenfalls Sauerstoffatome in den Gräben zwischen den Atomgruppen befinden. Diese Strukturen sind nach Sauerstoffexposition im STM beobachtet worden, und die Strukturvorschläge in Abbildung 5.1.5.2 beruhen auf DFT-Berechnungen. XP-O1s-spektroskopisch sind diese drei Rekonstruktionsphasen ununterscheidbar, was aufgrund der sehr ähnlichen Konstitution der Sauerstoffatome nicht verwunderlich ist.

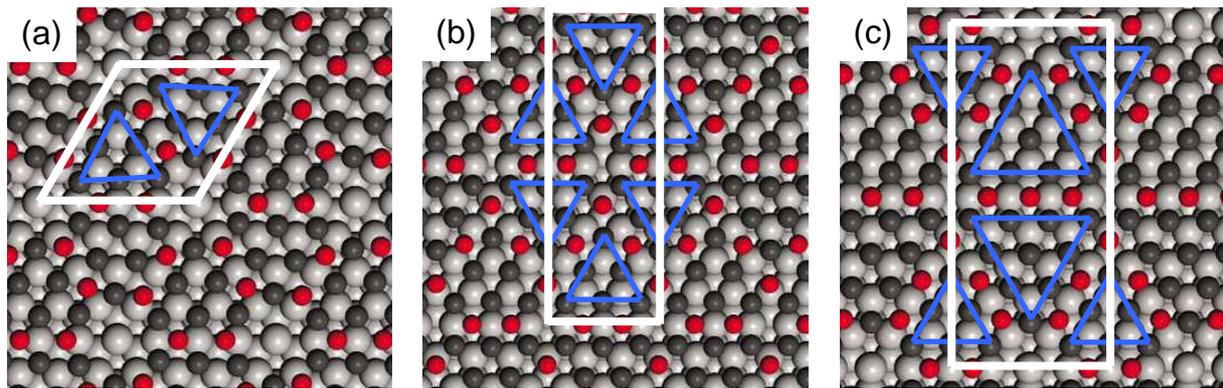


Abb. 5.1.5.2 : (a) Strukturmodell der $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion von Schnadt et al.^[24,87]
 (b) Strukturvorschlag der $c(3 \times 5\sqrt{3})\text{rect}$ -Rekonstruktion von Schnadt et al.^[87]
 (c) Strukturvorschlag der $p(4 \times 5\sqrt{3})\text{rect}$ -Rekonstruktion von Schnadt et al.^[87]
 weiß : Einheitszelle, blau : Gruppen aus 6 bzw. 10 Ag-Atomen,
 rot : Sauerstoffatome, schwarz : Silberadatom, grau : Silbersubstrat;

Im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit konnte im STM nach einer NO_2 -Dosierung, die gewöhnlich zur Präparation der $p(4 \times 4)O$ -Phase führt, eine streifige Phase beobachtet werden. In Abbildung 5.1.5.3(a) ist ein größerer Bereich dieser Streifen in einer ausgezeichneten Richtung zu sehen. In den dunkleren Zwischenräumen befinden sich vermutlich Reste der $p(4 \times 4)O$ -Struktur. Die großen Löcher erinnern an die Auflösung der $p(4 \times 4)O$ -Phase, die in Kapitel 5.1.1 beschrieben wurde. Aufgrund der ähnlichen Rekonstruktion der Ag-Oberfläche erscheint dieser Auflösemechanismus auch für die rechteckigen Strukturen plausibel.

Abbildung 5.1.5.3(b) zeigt in einem anderen Experiment eine Streifenphase in Koexistenz mit der $p(4 \times 4)O$ -Struktur. Die Höhenprofile entlang der eingetragenen Linien sind in Abbildung 5.1.5.4 zusammengestellt. Die rote Linie durchquert links und rechts diagonal die $p(4 \times 4)O$ -Struktur. Der Abstand zwischen den Marken 1 und 2 entspricht drei $p(4 \times 4)O$ -Diagonalen, also $3 \cdot \sqrt{3} \cdot 4 \cdot 2,89 \text{ \AA} = 60,1 \text{ \AA}$. Im weiteren Verlauf der roten Linie, zwischen den Marken 2 und 4, werden vier Perioden der Streifenphase zu $100,8 \text{ \AA}$ bestimmt, so daß ein Streifen $25,2 \text{ \AA}$ mißt, in guter Übereinstimmung mit $5\sqrt{3} \cdot 2,89 \text{ \AA} = 25,0 \text{ \AA}$. Ein Vergleich der blauen mit der grünen Linie offenbart, daß die Streifen- und die $p(4 \times 4)O$ -Phase in dieser Richtung die selbe Periodizität besitzen, nämlich $59,7 \text{ \AA} / 5 = 11,9 \text{ \AA}$, wie sich aus den Marken 2 und 3 ergibt und was in etwa vier Ag-Atomabständen entspricht. Es handelt sich bei der streifigen Phase also um die $p(4 \times 5\sqrt{3})\text{rect}$ -Rekonstruktion.

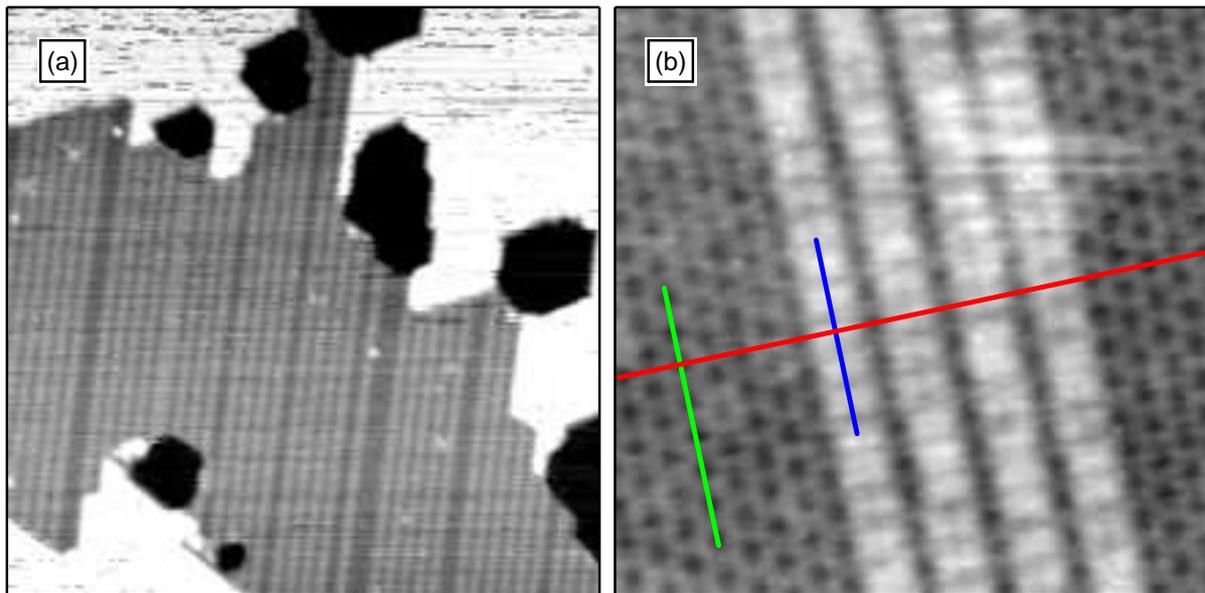


Abb. 5.1.5.3 : STM-Bild einer $p(4 \times 5\sqrt{3})$ rect-Rekonstruktionsphase, 300 K, UHV;
 (a) mit Auflöselöchern, $(1000 \text{ \AA})^2$, $U_T = 1,4 \text{ V}$, $I_T = 1,0 \text{ nA}$;
 (b) in Koexistenz mit einer $p(4 \times 4)$ O-Phase, $(200 \text{ \AA})^2$, $U_T = 1,0 \text{ V}$, $I_T = 3,0 \text{ nA}$;

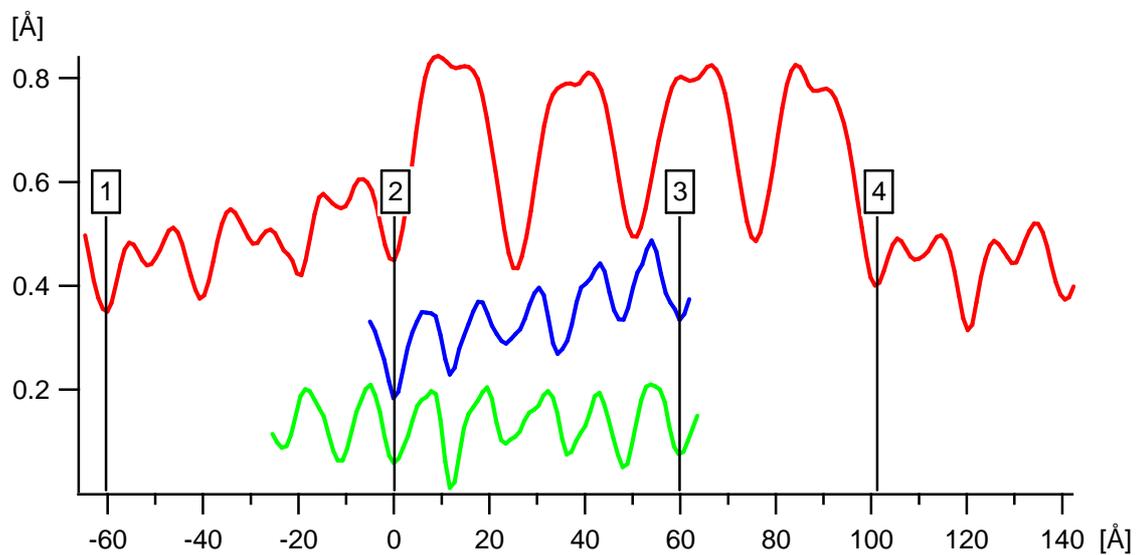


Abb. 5.1.5.4 : Höhenprofile zu Abb. 5.1.5.3(b); die Abstände betragen :
 zwischen den Marken 1 und 2 : $60,1 \text{ \AA}$,
 zwischen den Marken 2 und 3 : $59,7 \text{ \AA}$,
 zwischen den Marken 2 und 4 : $100,8 \text{ \AA}$;

Diese Zusammenstellung zeigt auf, daß die sauerstoffinduzierte Ausbildung einer rekonstruierten Oberfläche als eine allgemeine Eigenschaft von Silber bezeichnet werden kann. Aus dem benötigten An- und Abtransport von Silberatomen während der Präparation und des Abreagierens einer Rekonstruktionsphase kann man schließen, daß Ag-Atome generell eine hohe Mobilität auf der Oberfläche besitzen. Diese Eigenschaft wurde bereits früh in STM-Experimenten auf sauberen Silbereinkristalloberflächen erkannt.^[88] Die Bedeutung der rekonstruierten Sauerstoffphasen auf Silber für die katalytische Aktivität unter realkatalysenahen Bedingungen bleibt jedoch weiterhin ungeklärt. Da sie, mit Ausnahme auf der Ag(100)-Fläche, im UHV bis ca. 600 K stabil sind, kann auch eine Bildung während der technischen Prozeßführung nicht ausgeschlossen werden. Die O1s-Bindungsenergien der Rekonstruktionen auf Ag(110) und Ag(111) liegen im Bereich von 528,1 - 528,5 eV.^[83,87] Auf der Ag(100)-Fläche trifft diese Aussage nur für die Phase zu, die sich oberhalb der Raumtemperatur aus der Rekonstruktion bildet.^[86] Daraus läßt sich ableiten, daß die Rekonstruktionsphasen gemeinsam diejenige Spezies auf polykristallinem Silber bilden, welche in vor kurzem durchgeführten *in situ*-Experimenten als nukleophiler Sauerstoff bezeichnet wird.^[18] In diesen Experimenten zur Ethylenepoxidierung wurde deutlich, daß eine als elektrophiler Sauerstoff bezeichnete Spezies für die Epoxidierung verantwortlich sei, während nukleophiler Sauerstoff die Totaloxidation des Ethylens katalysiere. Ob die Rekonstruktionsphasen für den Mechanismus der partiellen Oxidation von Bedeutung sind, ist somit eher unwahrscheinlich, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden. Einerseits ist eine Wechselwirkung des nukleophilen und des elektrophilen Sauerstoffes während der Reaktion denkbar, so daß z.B. die Anwesenheit der nukleophilen Spezies für die katalytische Aktivität der elektrophilen unabdingbar sei. Andererseits zeigt die jüngste Präsentation bislang unbekannter Rekonstruktionsphasen,^[87] daß das Silber-Sauerstoff System als noch komplexer als bislang angenommen zu betrachten ist und daß möglicherweise noch weitere, bisher unbekannte Sauerstoffzustände eine Rolle spielen.

5.2 Carbonat und adsorbiertes CO_{2,ad}

In der Literatur wird oft über Carbonatphasen auf Silber berichtet, die sich unter verschiedenen Bedingungen bilden.^[11] Zwar desorbieren sie im Vakuum bei ca. 400 - 450 K, so daß sie bei Reaktionstemperatur nicht anwesend sein sollten, jedoch ist ihr Verhalten unter den Bedingungen der technischen Reaktionsführung, insbesondere unter hohen Gasdrücken, auch CO₂, völlig unbekannt. Des weiteren wurde von Savio et al. eine stabilisierende Wechselwirkung von Oberflächencarbonat mit einer Sauerstoffspezies unter der Oberfläche beschrieben.^[37] Da letztere vielfach diskutiert wird, in die katalytische Funktionalität von Silber involviert zu sein, ist auch eine Bedeutung des Carbonates für den Mechanismus der Ethylenepoxidierung nicht ausgeschlossen. Ferner rücken sie im Rahmen der Untersuchungen im Labor ins Interesse, da sie sich bei Raumtemperatur bereits im UHV durch geringe Verunreinigungen des Restgases bilden und XP-spektroskopisch von diversen anderen Sauerstoffphasen praktisch nicht unterscheiden lassen.^[17] Schließlich ist nicht bekannt, ob und wie viele unterschiedliche Varianten von Carbonat existieren. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß auf der Ag(111)-Oberfläche neben Carbonat auch adsorbiertes CO_{2,ad} existiert und daß unter vermeintlich identischen Bedingungen unterschiedliche Spezies präpariert und miteinander verwechselt werden können.

5.2.1 Präparation im UHV

Um Carbonate und verwandte Phasen gezielt untersuchen zu können, war eine reproduzierbare Präparationsmethode wünschenswert. Naheliegend ist die Reaktion von Kohlendioxid, CO₂, mit auf der Oberfläche adsorbiertem Sauerstoff. Die im vorigen Kapitel beschriebene Auflösung einer p(4×4)O-Phase deutet auf eine Reaktivität gegenüber typischen UHV-Restgasen (CO, H₂) hin. Um ein Carbonat, CO_{3,ad}, zu präparieren, wurde die Dosierung von CO₂ auf eine vorpräparierte p(4×4)O-Rekonstruktionsphase gemäß der zu erwartenden Reaktionsgleichung $O_{ad} + CO_2 \rightarrow CO_{3,ad}$ untersucht. Im STM konnte eine hohe Reaktivität bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden. In Abbildung 5.2.1.1(a) sieht man eine im UHV präparierte p(4×4)O-Phase, die von der streifigen p(4×5√3)rect-Phase umgeben ist (siehe dazu Kapitel 5.1.5). Im Übersichtsbild 5.2.1.1(b) mit der p(4×4)O-Phase im Zentrum und ausgedehnten Bereichen der p(4×5√3)rect-Phase konnten die Rekonstruktionen über einen längeren Zeitraum beobachtet werden. Man erkennt vereinzelte Löcher, die eine Tiefe von einer Ag-Monolage (2,36 Å) besitzen und sich typischerweise bei der Auflösung der

Rekonstruktionsphasen bilden. Die hellen Bereiche sind entweder saubere oder von einer mobilen Phase bedeckte Ag-Terrassen.

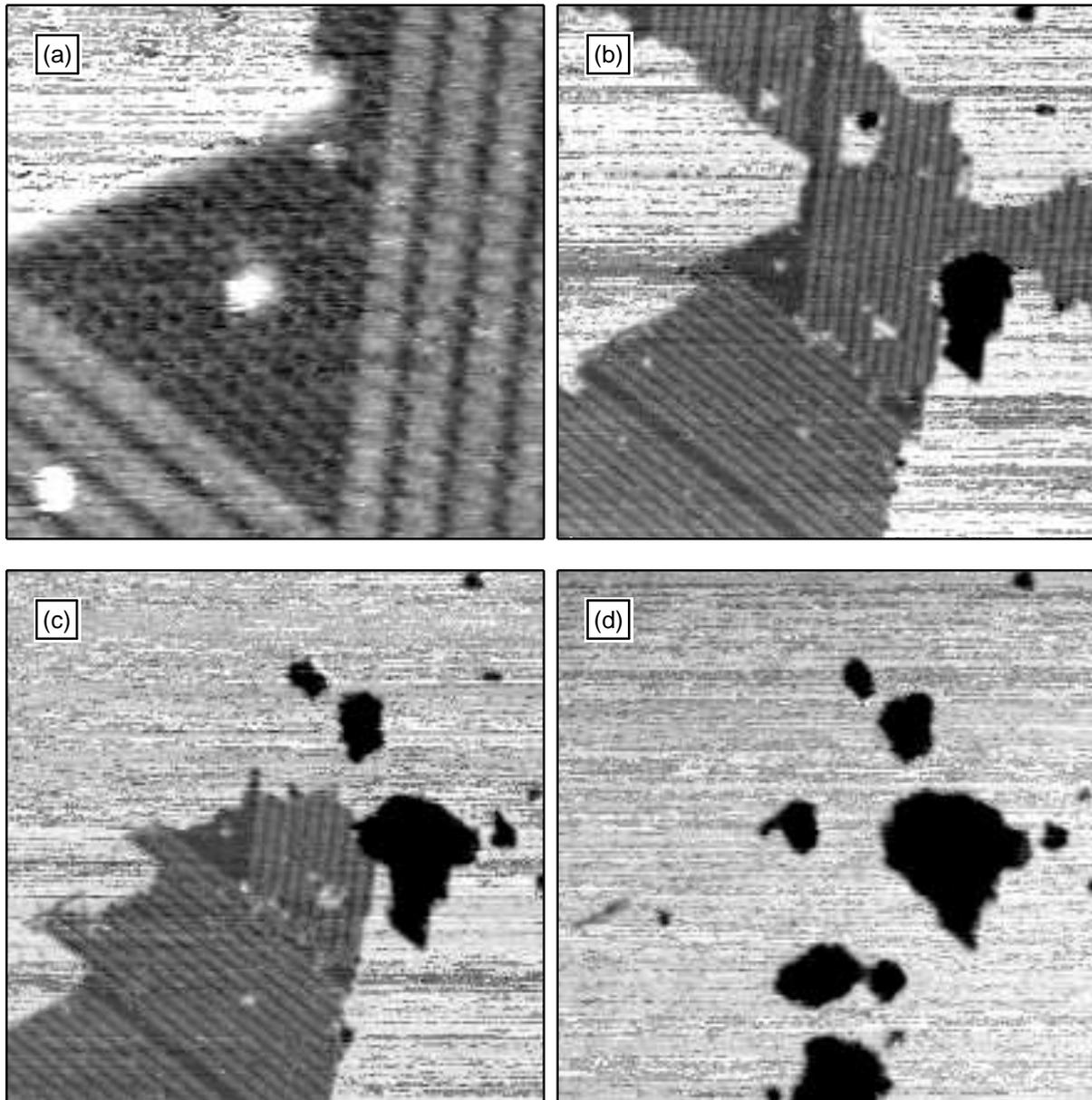


Abb. 5.2.1.1 : $p(4 \times 4)O$ -Struktur mit Streifenphase, 300 K, $U_T = +0,9$ V, $I_T = 0,5$ nA;

(a) UHV, $(250 \text{ \AA})^2$; (b) UHV, $(1000 \text{ \AA})^2$;

(c) nach 4 Minuten unter $1 \cdot 10^{-6}$ mbar CO_2 , $(1000 \text{ \AA})^2$;

(d) nach 8 Minuten unter $1 \cdot 10^{-6}$ mbar CO_2 , $(1000 \text{ \AA})^2$;

Während der Dosierung von CO_2 bei 300 K mit $p(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-6}$ mbar beobachtet man eine schnelle Reaktion der geordneten Sauerstoffrekonstruktionsphasen. Abbildung 5.2.1.1(c) zeigt, daß nach vier Minuten etwa die Hälfte der Fläche abreagiert hat und sich an dieser

Stelle zusätzliche Auflöselöcher gebildet haben (oben und rechts). Nach insgesamt acht Minuten ist die gesamte geordnete Phase vollständig verschwunden, wie anhand von Bild 5.2.1.1(d) deutlich wird, welches an derselben Stelle wie zuvor die Bilder (b) und (c) aufgezeichnet wurde. Man erkennt weitere, neu entstandene Auflöselöcher, wo zuvor in Bild (c) noch die rekonstruierten Phasen vorhanden waren. Ansonsten ist keine neue Struktur erkennbar, und auch in anderen STM-Experimenten wurden nach entsprechender Behandlung der Probe keine geordneten Phasen beobachtet, die man einem möglichen Reaktionsprodukt hätte zuordnen können. Dieses Ergebnis überrascht im Vergleich zu Experimenten von Guo und Madix, die auf Ag(110) nach CO₂-Dosierungen auf Sauerstoffrekonstruktionsphasen zwei unterschiedliche Strukturen beobachteten.^[33] Weitere Vergleiche mit diesen analogen Spezies auf Ag(110) werden im späteren Verlauf des Kapitels angestellt.

Die Bildung einer neuen Spezies durch Dosierung von CO₂ auf die rekonstruierte Ag(111)-Oberfläche konnte jedoch mit Hilfe von XPS und TDS nachgewiesen werden. Nach Dosierung von ca. 5000 L CO₂ [$p(\text{CO}_2) = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar für 1000 s] bei Raumtemperatur auf eine vorpräparierte p(4×4)O-Phase zeigt das O1s-Spektrum ein Signal bei 530,5 eV (Abb. 5.2.1.2); die kleine Komponente bei 531,4 eV ist auf readsorbiertes NO_x zurückzuführen. Im TDS erscheint keine Sauerstoffdesorption, sondern lediglich ein Signal von CO₂ bei etwa 400 K und 470 K (Abb. 5.2.1.3). Der weitere Anstieg des CO₂-Signals bis über 600 K wurde manchmal beobachtet, jedoch nicht als von der Probe stammend interpretiert. Das zusätzlich aufgezeichnete Signal von NO soll bestätigen, daß nur geringe Präparationsartefakte vorhanden sind, die jedoch vernachlässigt werden können.

Das Intensitätsverhältnis der O1s-Signale sollte gemäß der erwarteten Stöchiometrie $\text{Int}(\text{O1s}_{530,5}) : \text{Int}(\text{O1s}_{528,4}) = 3 : 1$ betragen; man beobachtete aber auch nach Variationen der Präparationsmethode stets nur ein Verhältnis von maximal etwa 1 : 1 (Abb. 5.2.1.2). Im TDS würde man bei der Desorption von Carbonat auch Sauerstoff erwarten gemäß der Reaktionsgleichung $\text{CO}_{3,\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \frac{1}{2} \text{O}_2 \uparrow$. Eine solche Desorption blieb jedoch stets aus. Eine frühere Erklärung, der fehlende Sauerstoff könnte in das Volumen des Substrates wandern und dort die diskutierte Phase des Volumensauerstoffes bilden,^[29] konnte nach den im folgenden Unterkapitel 5.2.2 durchgeführten Experimenten verworfen werden, weil dort präpariertes Carbonat im TDS die erwartete Desorption von Sauerstoff zeigte.

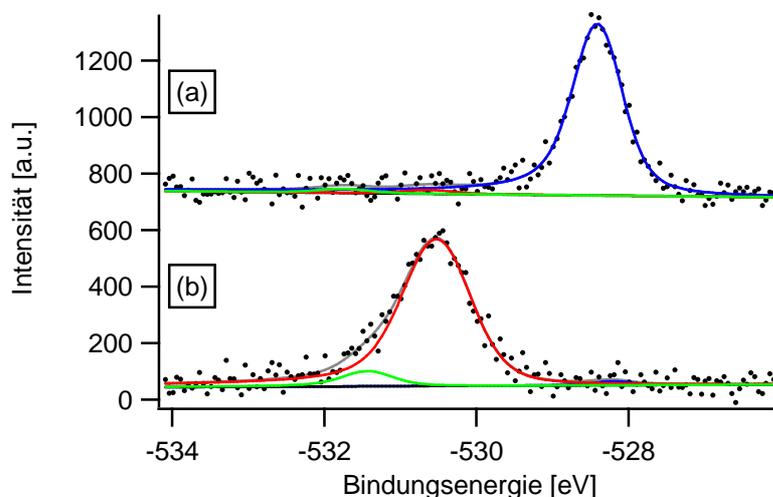
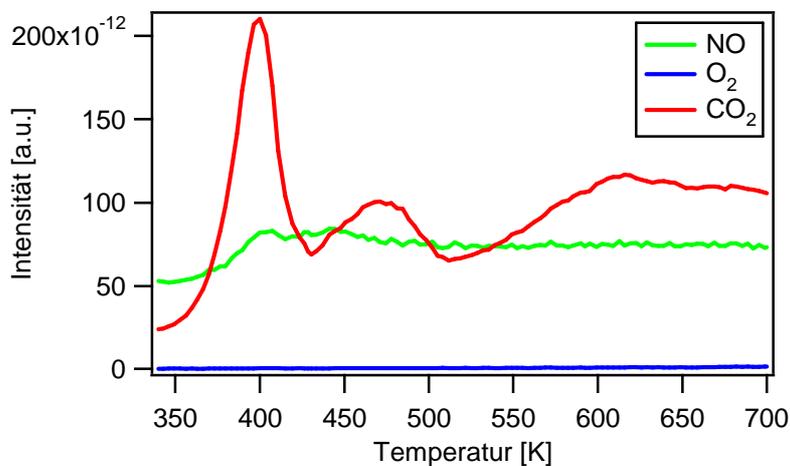


Abb. 5.2.1.2 : O1s-Spektrum (a) einer p(4×4)O-Phase

(b) nach Dosierung von 5000 L CO₂

O1s = 528,4 eV, O1s = 530,5 eV, O1s = 531,4 eV;

Abb. 5.2.1.3 : TD-Spektrum nach Dosierung von 5000 L CO₂ auf eine p(4×4)O-Phase

Die TD-spektroskopischen Daten der hier beschriebenen Phase deuten vielmehr daraufhin, daß adsorbiertes CO_{2,ad} vorliegt, welches sich nicht durch Dosieren von CO₂ auf die saubere Ag(111)-Fläche präparieren läßt, wohl aber auf der rekonstruierten Fläche unter Abreaktion der p(4×4)O-Phase gebildet werden kann. Möglicherweise wird intermediär zunächst Carbonat, CO_{3,ad}, gebildet, kann aber nicht isoliert werden, weil es mit im Restgas immer vorhandenem CO weiterreagiert, z.B. gemäß $\text{CO}_{3,\text{ad}} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_{2,\text{ad}} + \text{CO}_2 \uparrow$. Unter dem Aspekt, daß für diese Reaktion, wie im nachfolgenden Unterkapitel beschrieben wird, eine

Dosis von über 300 L CO benötigt wird (vgl. Abb. 5.2.2.7), erscheint diese Erklärung allerdings eher unpassend. Auch die direkte Bildung von $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ aus einer $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase unter Einwirkung von CO benötigt relativ hohe Dosen mit geringer Ausbeute, wie im nachfolgenden Experiment gezeigt wird. Die genaue Entstehung von $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ unter diesen Bedingungen bleibt somit ungeklärt, zumal auch die gleichbleibende O1s-Intensität in den Abbildungen 5.2.1.2(a) und (b) anzeigt, daß nur ein Teil des Sauerstoffes der $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase auf der Fläche verbleibt. Entsprechende Beobachtungen auf Ag(110) wurden von Stensgaard et al. diskutiert, so daß z.B. während der CO_2 -Exposition ein Teil des Sauerstoffes der Rekonstruktionsphase desorbiert und folglich in der O1s- und TD-spektroskopischen Bilanz fehlerhaft.^[32]

Der Reaktionsfortschritt einer $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase unter Einfluß von insgesamt 500 L CO ist in den O1s-Spektren in Abbildung 5.2.1.4 zu sehen. Die präparierte $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase koexistiert bereits zu Beginn mit etwas $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ und wird fast vollständig umgesetzt. In Übereinstimmung mit dem TD-Spektrum in Abbildung 5.2.1.5 wird weiteres $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ gebildet. Die Intensität des O1s-Signals (530,4 eV) entspricht jedoch nur etwa 20 % der Menge, die durch Dosierung von CO_2 im vorigen Experiment entstand (vgl. Abb. 5.2.1.2(b)), so daß der wesentliche Anteil der $p(4\times 4)\text{O}$ -Phase wahrscheinlich in Form von CO_2 desorbiert sein muß.

Im UHV war es nicht möglich, mit Hilfe von CO- und CO_2 -Dosierungen eine Phase zu präparieren, die TD-spektroskopisch die Erwartung an ein Carbonat, $\text{CO}_{3,\text{ad}}$, erfüllt. Die Formulierung adsorbierten Kohlendioxides, $\text{CO}_{2,\text{ad}}$, ist jedoch in guter Übereinstimmung mit der analogen Beobachtung von Guo und Madix auf Ag(110). Chemisorbiertes $\text{CO}_{2,\text{ad}}$, welches sich deutlich von physisorbiertem $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ mit einer Desorptionstemperatur von 130 K unterscheidet, kann bei Raumtemperatur durch CO_2 -Dosierung nur auf der rekonstruierten Fläche und nicht auf der sauberen Ag-Probe präpariert werden.^[34] Daraus könnte man schließen, daß chemisorbiertes $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ ebenfalls auf einer rekonstruierten Oberfläche existiert. Im Gegensatz zu den STM-Experimenten auf Ag(110) konnten jedoch für $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ auf Ag(111) keine geordneten Phasen erkannt werden, und auch im LEED wurden keine Reflexe einer möglichen Überstruktur beobachtet, so daß eine weitere Aussage über die Struktur der $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ -Phase nicht möglich ist.

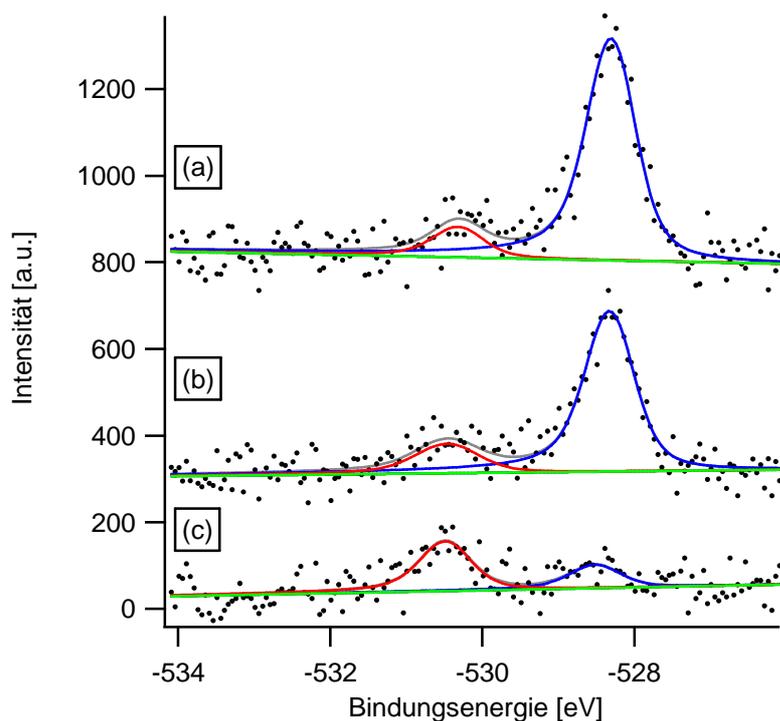


Abb. 5.2.1.4 : O1s-Spektren (a) einer im UHV präparierten p(4×4)O-Phase
 (b) nach Dosierung von 100 L CO
 (c) nach Dosierung weiterer 400 L CO
 $O1s = 528,3 \text{ eV}$, $O1s = 530,4 \text{ eV}$;

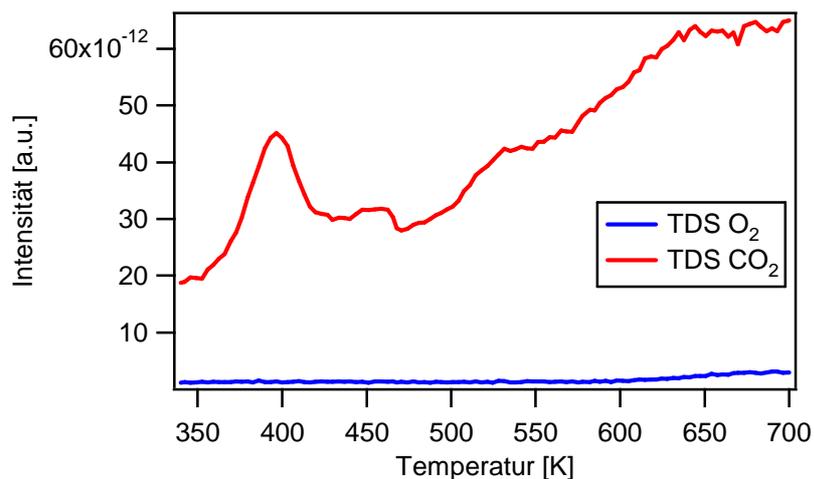


Abb. 5.2.1.5 : TD-Spektrum nach Dosierung von 500 L CO
 auf eine p(4×4)O-Phase bei Raumtemperatur

5.2.2 Hochdruckbehandlung mit Sauerstoff

Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Experimente wurden zusammen mit Sebastian Böcklein im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt.^[89] Ursprüngliches Ziel war die Reproduktion einer Sauerstoffspezies auf der Ag(111)-Fläche, wie sie von Bukhtiyarov et al. beschrieben wurde,^[28] da diese für die katalytische Ethylenepoxidierung von Bedeutung sei. Nach aufwendiger Vorbehandlung der UHV-Anlage mit Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen zur Beseitigung von Kohlenstoffverunreinigungen sollte sich nach Exposition der sauberen Ag(111)-Probe für 10 Minuten in 1 mbar Sauerstoff bei Raumtemperatur eine Spezies mit einem O1s-Signal bei 530,0 eV bilden, die sich durch anschließendes Heizen im UHV auf 420 K in die bekannte p(4×4)O-Phase umwandeln würde.

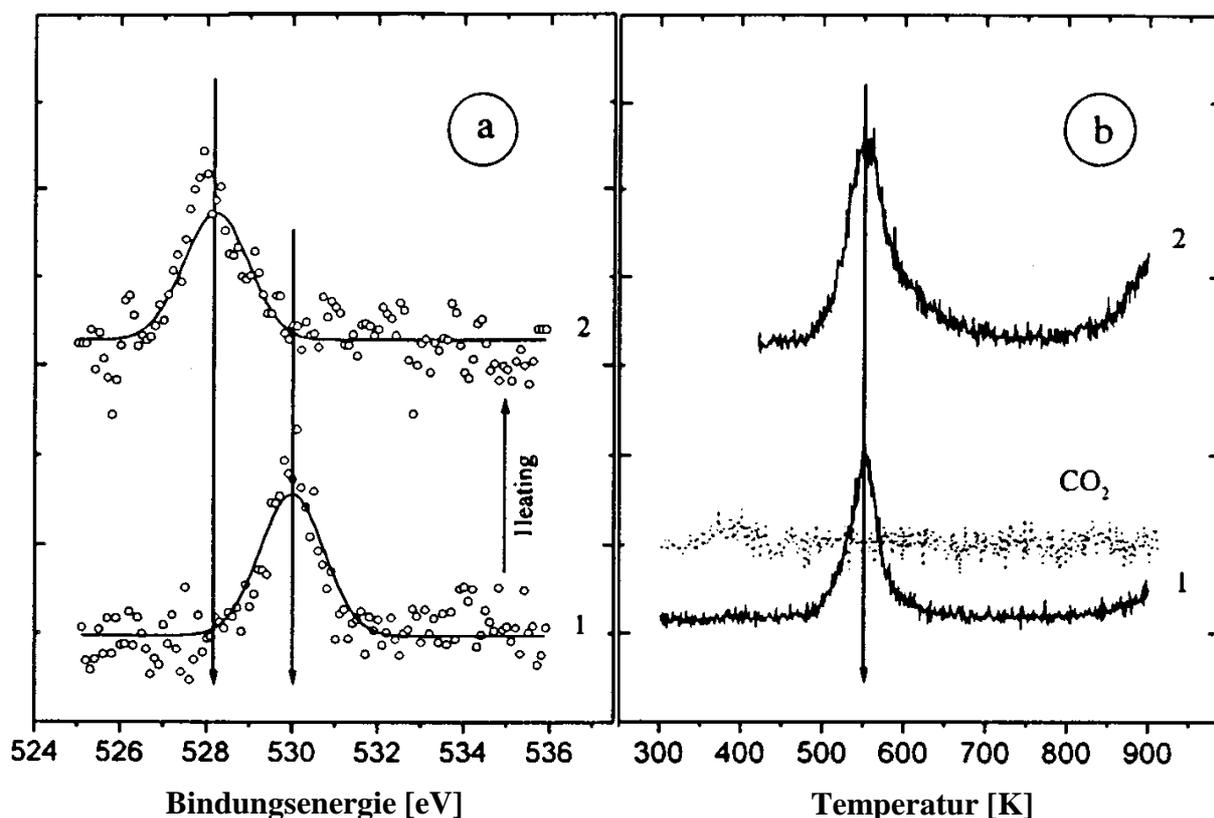


Abb. 5.2.2.1^[28]: (a) O1s-Spektrum (1) nach Exposition in 1 mbar O₂ für 10 min. bei 300 K, O1s-Spektrum (2) nach Heizen auf 420 K und Abkühlen;
 (b) O₂-TD-Spektren der Phasen (1) und (2),
 bei (1) zusätzlich gestrichelt : CO₂-Desorption;

Abbildung 5.2.2.1(a) zeigt das XP-Spektrum dieser Spezies nach Präparation mit einem O1s-Signal bei 530,0 eV und den Übergang in die p(4×4)O-Phase beim Heizen auf 420 K. Im TDS der 530,0 eV-Spezies wurde ein O₂-Desorptionssignal bei 550 K beobachtet (Spektrum 1 in Abb. 5.2.2.1(b)), was identisch ist mit der O₂-Desorption der p(4×4)O-Phase (Spektrum 2). Als Erklärung wurde ausgeführt, daß während der Temperaturrampe im TDS der 530,0 eV-Spezies zunächst ein Phasenübergang in die p(4×4)O-Rekonstruktion erfolge und diese anschließend bei ihrer charakteristischen Temperatur desorbiere. Diese beiden Experimente wiesen auf eine von der p(4×4)O-Phase verschiedene Sauerstoffspezies hin, die aufgrund einer Reihe anderer Experimente als die aktive Phase der Ethylenepoxidierung interpretiert wurde. Die hier beschriebenen Experimente lassen jedoch auch eine Interpretation der bei Raumtemperatur präparierten Spezies als Carbonatphase zu. Dieser Einwand sollte durch das Fehlen eines deutlichen CO₂-Desorptionssignals in Abbildung 5.2.2.1(b) ausgeräumt werden. Das kleine Signal von desorbierendem CO₂ blieb allerdings ungeklärt.

Wegen der besonders hohen Anforderung an die Reinheit wurden unsere Experimente in der als Hochdruckzelle hergerichteten Schleuse der STM-Kammer ausgeführt. Trotz intensiver Bemühungen, insbesondere aufwendiger Variation der Vorbehandlung der Dosierzelle und der STM-Kammer mit Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen, konnte keine Phase präpariert werden, die das von Bukhtiyarov et al.^[28] beschriebene Verhalten zeigte. Adsorption von molekularem Sauerstoff bei Raumtemperatur führte stets zur Ausbildung eines CO₂-Desorptionssignals im TDS. Nachdem es gelungen war, die Menge an desorbierendem CO₂ zu reduzieren, wurden mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie Strukturen beobachtet, die eine Ähnlichkeit mit der p(4×4)O-Rekonstruktion zeigten. Der Befund ist ausführlich in der Diplomarbeit von Sebastian Böcklein dargelegt.^[89] Die Interpretation von Bukhtiyarov et al., daß bei Raumtemperatur ein metastabiler Sauerstoffzustand auf der nichtrekonstruierten Fläche existiere, kann daher nicht bestätigt werden.

Es ließen sich jedoch neben der p(4×4)O-Phase zwei andere, unterschiedliche Phasen präparieren, in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Kammer. Grundsätzlich wurde die Dosierzelle regelmäßig mit 5 mbar Sauerstoff gefüllt und nach einigen Minuten wieder evakuiert (sogenanntes Spülen). Unter diesen Bedingungen konnte nach Dosierung von 5 mbar O₂ für 10 Minuten auf der frisch mit Argonionen gereinigten und bei 800 K ausgeheilten Ag(111)-Probe bei Raumtemperatur eine Spezies identifiziert werden, deren O1s- und C1s-Spektren in den Abbildungen 5.2.2.2(a) und 5.2.2.3(a) gezeigt sind. Mittels der

um die Wirkungsquerschnitte σ korrigierten^[51-53] Intensitäten [$\sigma(\text{C1s}) / \sigma(\text{O1s}) = 0,33$] beträgt das Stoffmengenverhältnis $n(\text{O1s}) / n(\text{C1s}) = 2,1$. Die O1s-Intensität ist um etwa 50 % größer als die des im UHV präparierten $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ in Abbildung 5.2.1.2(b), und die Bindungsenergie beträgt ebenfalls 530,5 eV. Das dazugehörige TD-Spektrum in Abbildung 5.2.2.4(a) zeigt ausschließlich CO_2 -Desorption, wie jenes in Abbildung 5.2.1.3, so daß diese Spezies als identisch mit der im UHV präparierten Phase des adsorbierten $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ angesehen werden kann.

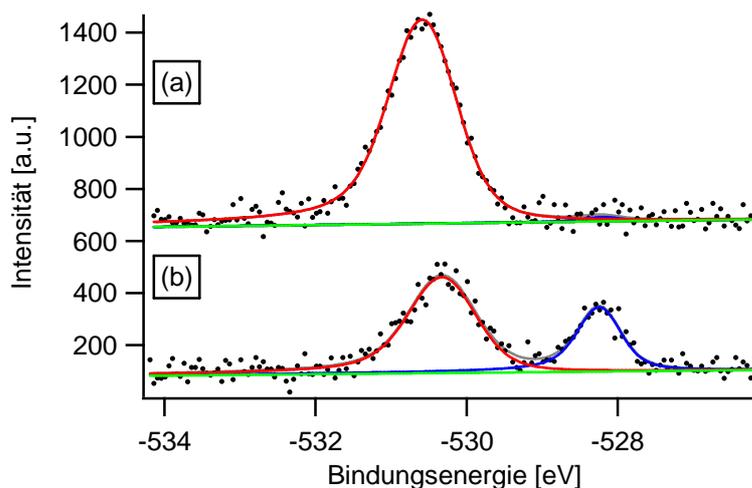


Abb. 5.2.2.2 : O1s-Spektren nach Dosierung von 5 mbar O_2 für 10 min. bei Raumtemperatur

- (a) nach mehrfacher Spülung mit O_2 , **O1s = 530,5 eV**;
 (b) nach Befüllung mit O_2 über Nacht, **O1s = 528,2 eV**, **O1s = 530,3 eV**;

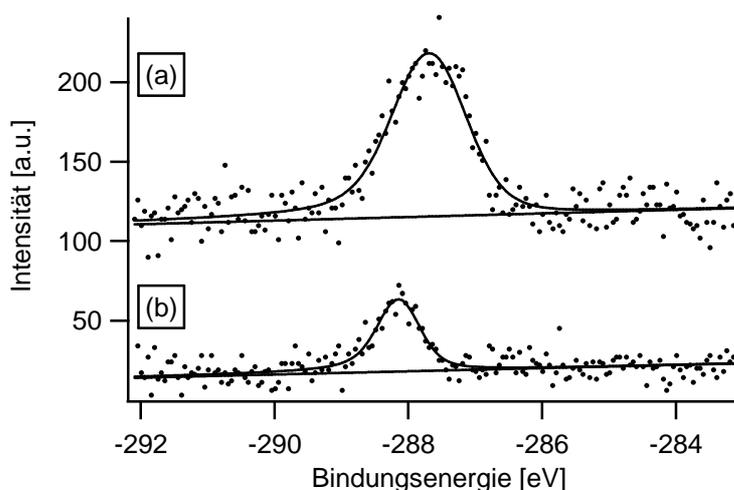


Abb. 5.2.2.3 : C1s-Spektren (a) nach mehrfacher Spülung mit O_2 , **C1s = 287,7 eV**;
 (b) nach Befüllung mit O_2 über Nacht, **C1s = 288,1 eV**;

Die Spektren der Abbildungen 5.2.2.2(b) und 5.2.2.3(b) entstanden nach der gleichen Dosierung (5 mbar O₂, 10 min., 300 K), aber nach einer anderen Vorbehandlung der Apparatur, indem die Dosierzelle zuvor über Nacht mit 1 mbar O₂ gefüllt und erst unmittelbar vor Einbringen der Ag-Probe evakuiert worden war. Im O1s-Spektrum sind zwei Spezies vorhanden, von denen es sich bei einer eindeutig um die p(4×4)O-Phase handelt (O1s = 528,2 eV). Diese Präparation entspricht der ursprünglich von Rovida et al. angewendeten Methode.^[21] Der zweiten Spezies (O1s = 530,3 eV) ist das C1s-Signal (C1s = 288,1 eV) zuzuordnen, und man erhält ein Stoffmengenverhältnis von $n(\text{O1s}_{530,3}) / n(\text{C1s}) = 3,3$, so daß es sich bei dieser Spezies höchstwahrscheinlich um Carbonat, CO_{3,ad}, handelt. Das dazugehörige TD-Spektrum in Abbildung 5.2.2.4(b) zeigt zusätzlich zum CO₂ die Desorption von Sauerstoff.

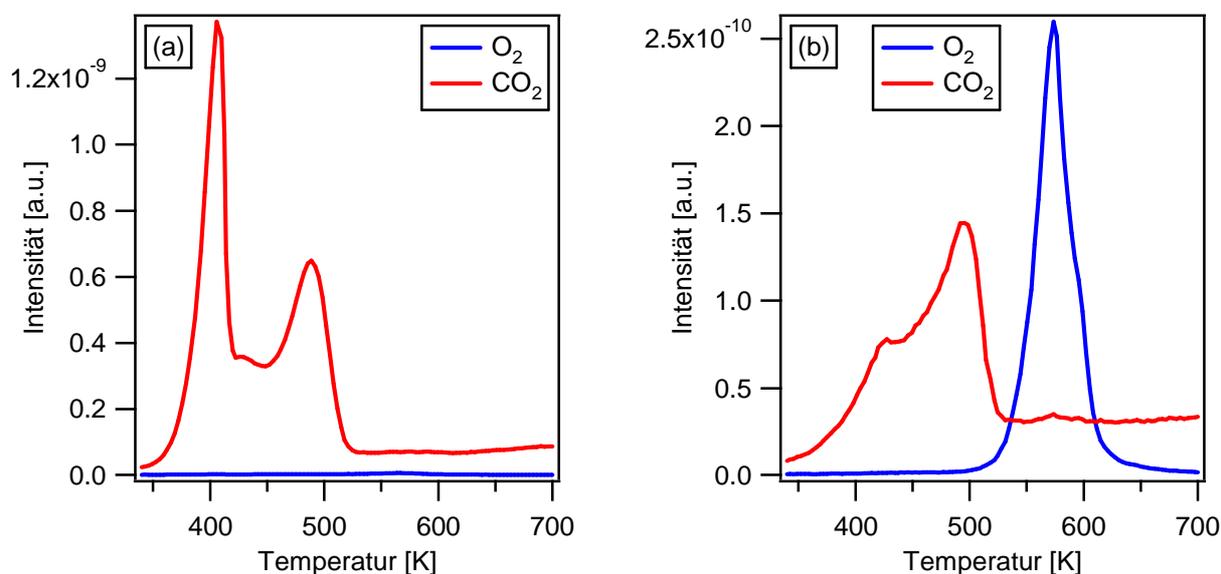


Abb. 5.2.2.4 : TD-Spektren nach Dosierung von 5 mbar O₂ für 10 min. bei Raumtemperatur
 (a) CO_{2,ad}, präpariert nach mehrfacher Spülung der Kammer mit O₂
 (b) Carbonat + p(4×4)O-Phase, präpariert nach O₂-Befüllung über Nacht

Während der Variationen der Vorbehandlung der Dosierzelle wurde deutlich, daß eine Verarmung der Kohlenstoffverunreinigung die Bildung der p(4×4)O-Phase und von Carbonat, CO_{3,ad}, begünstigt – eine kohlenstoffreichere Umgebung hingegen führt zur Präparation von chemisorbiertem CO_{2,ad} und macht die Isolation einer p(4×4)O-Phase unmöglich. Zur genaueren Untersuchung der Carbonatphase sollten die Bedingungen so weiteroptimiert werden, daß diese als einzige Sauerstoffspezies präpariert werden konnte. Schließlich

erreichte die Dosierzelle einen Zustand, in dem sich fast reines Carbonat durch Dosierung von 5 mbar O_2 für 10 Minuten bei 300 K ohne Befüllung mit Sauerstoff über Nacht reproduzierbar herstellen ließ; Abbildung 5.2.2.5(a) zeigt das $O1s$ -Signal bei 530,3 eV, und in Abbildung 5.2.2.6 ist das dazugehörige TD-Spektrum zu sehen. Das Intensitätsverhältnis der desorbierenden Gase beträgt $Int.(CO_2) / Int.(O_2) = 1,9$ und entspricht somit der erwarteten Stöchiometrie der Reaktion $CO_{3,ad} \rightarrow CO_2 \uparrow + \frac{1}{2} O_2 \uparrow$. Anhand der Desorptionstemperatur von Sauerstoff bei $T_{Des.} \approx 580$ K läßt sich annehmen, daß während des Heizens intermediär eine $p(4 \times 4)O$ -Phase gebildet wird. Diese Vermutung konnte bestätigt werden, indem eine Carbonatphase durch Erwärmen auf 470 K für 5 Minuten und anschließendes schnelles Abkühlen in eine $p(4 \times 4)O$ -Phase umgewandelt wurde. Abbildung 5.2.2.5(b) zeigt das $O1s$ -Spektrum nach Erwärmung des Carbonates aus (a); das Verhältnis der beobachteten Intensitätsdifferenzen ist $\Delta Int.(O1s_{530,3}) / \Delta Int.(O1s_{528,3}) = 3,5$ und zeigt eine beinahe vollständige Umsetzung gemäß der Reaktionsgleichung $CO_{3,ad} \rightarrow CO_2 \uparrow + p(4 \times 4)O$ an.

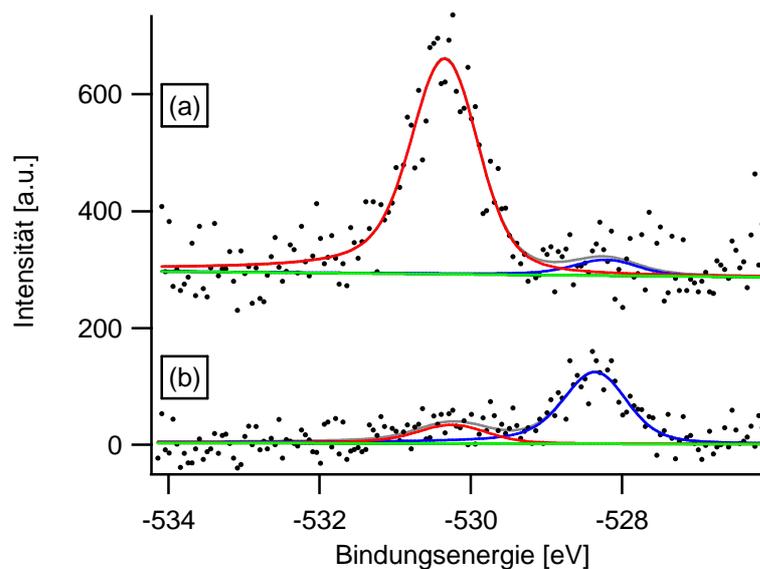


Abb. 5.2.2.5 : (a) reine Carbonatphase, $O1s = 528,2$ eV, $O1s = 530,3$ eV;
 (b) nach Erwärmen auf 470 K, $O1s = 528,3$ eV, $O1s = 530,2$ eV;

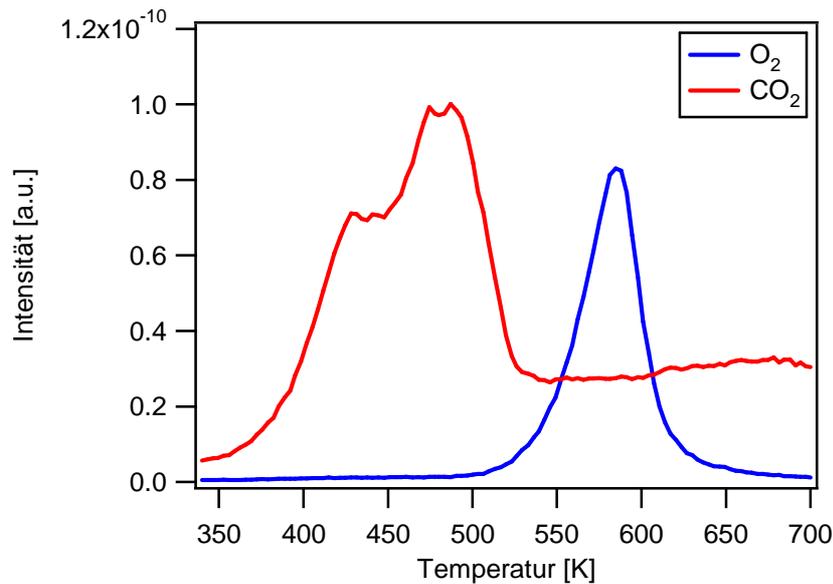


Abb. 5.2.2.6 : TD-Spektrum der reinen Carbonatphase

Aus der Form der CO_2 -Desorptionssignale, die aus zwei Maxima bestehen, könnte man ableiten, daß es sich um zwei unterschiedlich gebundene Unterarten sowohl bei $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ als auch bei Carbonat handelt. Allerdings ist im Rahmen der gemachten Messungen keine systematische Aussage möglich.

Abschließend sollte die Reaktion von Carbonat mit CO unter Bildung von $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde mehrfach unter identischen Bedingungen Carbonat präpariert, dieses einer variablen Dosis CO bei Raumtemperatur ausgesetzt und anschließend je ein TD-Spektrum aufgezeichnet. In Abbildung 5.2.2.7 sind die Menge des desorbierenden CO_2 und die des desorbierenden O_2 als Funktion der CO -Dosis aufgetragen. Die Intensität des desorbierenden CO_2 ist praktisch konstant und zeigt, daß $\text{CO}_{3,\text{ad}}$ stöchiometrisch zu $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ umgesetzt wird. Die Intensität des desorbierenden Sauerstoffes hingegen ist proportional der Menge an vorhandenem Carbonat, welches mit fortschreitender CO -Dosierung kontinuierlich abnimmt und den Reaktionsfortschritt anzeigt. Daraus läßt sich die Reaktionsgleichung $\text{CO}_{3,\text{ad}} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_{2,\text{ad}} + \text{CO}_2 \uparrow$ formulieren.

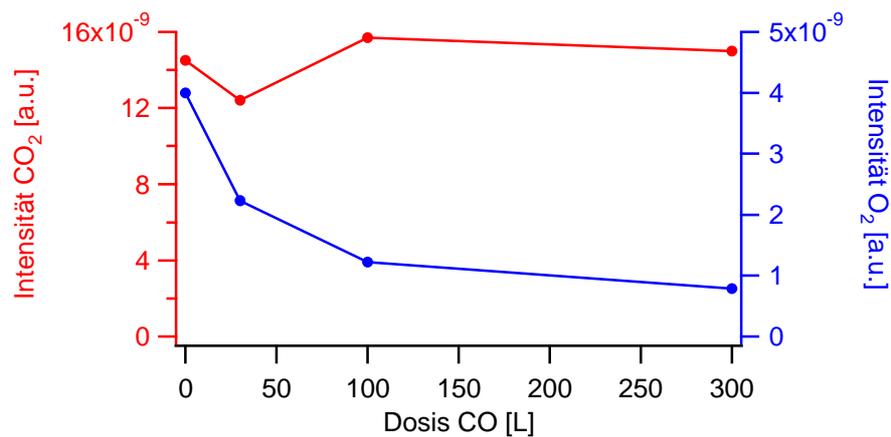


Abb. 5.2.2.7 : Intensitäten des im TDS desorbierenden CO₂ und O₂ nach variabler Dosierung von CO auf Carbonat

Die Charakterisierung sowohl von CO_{2,ad} als auch von CO_{3,ad} ist in guter Übereinstimmung mit der Beschreibung dieser beiden Spezies auf der Ag(110)-Fläche von Guo und Madix.^[34] Durch Dosieren von CO₂ auf voradsorbiertes O_{ad} gewannen sie zunächst Carbonat, welches unter CO-Einfluß in chemisorbiertes CO_{2,ad} umgewandelt wurde. Beide Phasen wurden mittels TD-Spektroskopie identifiziert. Unter normalen UHV-Bedingungen war Carbonat nicht langzeitstabil, sondern reagierte innerhalb etwa 1 Stunde durch CO aus dem Restgas bereits vollständig unter Bildung von CO_{2,ad} ab. Für den gezielten Umsatz reichte eine CO-Dosis von 1 L aus. Damit würde die Reaktivität von Carbonat auf der Ag(110)-Fläche um etwa zwei bis drei Größenordnungen über der auf der Ag(111)-Fläche liegen.

Die Existenz der von Bukhtiyarov et al. beschriebenen Spezies^[28] konnte nicht bestätigt werden. Aufgrund der hohen Übereinstimmung an spektroskopischen Eigenschaften handelte es sich bei der untersuchten Phase wahrscheinlich um Carbonat, welches nach Vorbehandlung der Apparatur frei von adsorbiertem CO_{2,ad} präpariert werden konnte. Die angegebene O1s-Bindungsenergie weicht nur um 0,3 eV von der des hier präparierten Carbonates ab, und die Umwandlung in die p(4×4)O-Phase entspricht der Zersetzung von Carbonat gemäß CO_{3,ad} → CO₂ ↑ + p(4×4)O. Lediglich das von ihnen beobachtete CO₂-Desorptionssignal im TDS ist unauffällig klein; das O₂-TD-Signal hingegen ist das der p(4×4)O-Phase.

5.3 Oberflächensauerstoff : O- γ oder Molybdat ?

Im Rahmen der Arbeiten mit der p(4 \times 4)O-Rekonstruktion konnte eine weitere Sauerstoffspezies auf der einkristallinen Ag(111)-Fläche identifiziert werden. Diese wies eine außergewöhnlich hohe Stabilität auf. Während konsekutiver Präparationen der p(4 \times 4)O-Phase mit anschließenden Desorptionen (z.B. im TDS) ohne zwischenzeitlichen Beschuß mit Argonionen wurde die Bildung dieser neuen Spezies durch ein anwachsendes Signal im XP-O1s-Spektrum bei 529,5 eV beobachtet. Ihr auffälliges Verhalten war dadurch gekennzeichnet, daß sie einerseits keine chemische Reaktivität besaß (z.B. gegenüber CO) und andererseits die Präparation und Reaktion weiterer Spezies (p(4 \times 4)O, Carbonat) nicht zu beeinflussen schien. Ferner stand die hohe thermische Stabilität im Widerspruch zu ihrem Verhalten einer oberflächennahen Phase in XP-spektroskopischen Messungen mit variablen Austrittswinkeln.

In der Literatur wird eine Spezies mit vergleichbaren Eigenschaften aufgezeigt, deren Bedeutung für die Ethylenepoxidierung völlig ungeklärt scheint. Es handelt sich um sogenannten O- γ , dessen Bezeichnung traditioneller TDS-Nomenklatur entstammt, da er bei Temperaturen oberhalb der Desorption der Spezies O- α und O- β stabil sei. Diese drei Spezies wurden von Bao und Schlögl et al. charakterisiert,^[29] nachdem ein Ag(111)-Einkristall bei verschiedenen hohen Temperaturen fünf Stunden lang einer Atmosphäre Sauerstoff ausgesetzt wurde. Bei Temperaturen ab 450 K wurde zunächst die Bildung von O- α bei O1s = 530,4 eV beschrieben, der bei 620 K desorbiere – eine Phase, die in späteren Arbeiten auch als adsorbierter, elektrophiler Sauerstoff auf der unrekonstruierten Fläche bezeichnet wird.^[16,17] Bei höheren Temperaturen sollte sich statt dessen O- β bilden, bei dem es sich um „im Volumen gelösten“ Sauerstoff handele und der XP-spektroskopisch mit O1s = 530,3 eV praktisch nicht von O- α zu unterscheiden sei. Ab etwa 680 K bildete sich neben dem Gemisch aus O- α und O- β eine weitere Phase mit O1s = 529,0 eV, deren Anteil mit weiter steigenden Temperaturen zunahm und die bis 900 K stabil war, also keine Desorption zeigte und daher als O- γ bezeichnet wurde. Schließlich wurde dieses O- γ als Oberflächenphase charakterisiert, indem es von einer Probe, auf der nach sieben Stunden Exposition in einem Bar Sauerstoff bei 780 K O- β und O- γ nachgewiesen wurden, durch weichen Beschuß mit Heliumionen abgetragen und das im Volumen gelöste O- β isoliert wurde. Da Bao und Schlögl et al. dieser O- γ -Spezies lange Zeit eine zentrale Funktion nicht nur für die Ethylenepoxidierung,^[29] sondern auch für andere silberkatalysierte Reaktionen zuwies,^[30,90] ist der Neuinterpretation in diesem Kapitel eine hohe Bedeutung zuzuordnen.

5.3.1 Präparation und spektroskopische Charakterisierung

Durch intensive Untersuchungen mit den hier zur Verfügung stehenden Methoden wurde versucht, die neu entdeckte Phase genauer zu charakterisieren, die aufgrund der hohen Übereinstimmung an Eigenschaften mit der in der Literatur beschriebenen Spezies^[29] zunächst als O- γ bezeichnet wird. Im Rahmen der XPS-Messungen wurden Mo3d-Spektren aufgezeichnet, ursprünglich um die Positionierung der Probe zu überprüfen und um Fehlmessungen auf dem Probenhalter aus Molybdän auszuschließen. Während umfangreicher Experimente zeigten sie jedoch Mo3d-Signale, die eine chemische Verschiebung gegenüber metallischem Molybdän hin zu oxidischen Zuständen besaßen^[48] und deren Intensitäten mit denen der O1s-Signale der O- γ -Phase zu korrelieren schienen. Daher wurde der Möglichkeit nachgegangen, ob es sich bei der beobachteten Sauerstoffphase um ein Molybdänoxid oder ein Silbermolybdat handeln könnte, wobei das Molybdän durch irgendeinen Transportprozeß während der Präparation vom Halter auf die Probenoberfläche gelangt sein müßte.

Zur gezielten, reproduzierbaren Darstellung der O- γ -Phase wurde ein Präparationsrezept entwickelt, welches aus zyklischen Anwendungen von NO₂-Dosierungen und Heizen besteht. Ein Zyklus beinhaltete eine Dosis von 600 L NO₂ bei 500 K (dabei bildete sich eine p(4×4)O-Rekonstruktion) und anschließendes Heizen der Probe für 1 - 2 Minuten auf 570 K oder höher (dabei desorbierte die p(4×4)O-Phase). Nach etwa vier bis acht solchen Zyklen wurde die Probe für ca. 2 Minuten auf 800 K geheizt; dieser Schritt war wesentlich für die Ausbildung der Phase. Der Präparationsfortschritt wurde mit Hilfe der O1s- und Mo3d-Spektren in den Abbildungen 5.3.1.1 und 5.3.1.2 verfolgt, denen die folgende Behandlung vorausging :

1. Präparation einer p(4×4)O-Phase auf der sauberen, mit Ar-Ionen gereinigten und bei 800 K ausgeheilten Fläche;
2. Anwendung von 8 Zyklen;
3. Dosieren von 5000 L NO₂ bei 570 K und anschließendes Heizen auf 800 K;
4. Dosieren von 70000 L NO₂ bei 570 K;
5. Heizen auf 800 K;
6. Anwendung von 5 Zyklen und Präparation einer p(4×4)O-Phase;
7. Heizen auf 800 K;
8. Anwendung von 4 Zyklen mit zwischenzeitlichem Heizen auf 670 K;
9. Präparation einer p(4×4)O-Phase ohne Reinigung durch Beschuß mit Ar-Ionen;
10. Heizen auf 800 K für 3 Minuten;
11. Ruhen im UHV für 5 Tage;
12. Heizen auf 800 K und Anwendung von 5 Zyklen;
13. Heizen auf 800 K;

Man erkennt in den O1s-Spektren in Abbildung 5.3.1.1 gut die jeweils individuell präparierte p(4×4)O-Rekonstruktion bei 528,3 - 528,4 eV. Dem Signal im Bereich um 530,7 eV kann in den mehrheitlichen Fällen kein Carbonat oder CO_{2,ad} zugeordnet werden, weil die Spektren bei Temperaturen oberhalb der CO₂-Desorption aufgezeichnet wurden (siehe Kapitel 5.2). Es handelt sich bei dieser intermediär gebildeten Phase vielmehr um O- α (siehe Kapitel 5.4), die durch Heizen auf 800 K wieder entfernt werden konnte. Auch sind Präparationsartefakte bei O1s \approx 531,7 eV, die aus der Verwendung von NO₂ als Reagens durch Readsorption von NO auf der Probe stammen könnten, aufgrund hoher Temperaturen ebenfalls kaum vorhanden. Das kontinuierliche Anwachsen des Signals bei O1s = 529,5 eV korreliert durchgehend mit dem Ansteigen des Mo3d-Signals. In Abbildung 5.3.1.2 ist das Molybdändublett gezeigt, bestehend aus Mo3d_{5/2} und Mo3d_{3/2} mit einem Abstand von 3,1 eV. Jede dieser Linien ist in zwei Signale mit einer Verschiebung von 0,7 eV zueinander aufgespalten, was auf zwei unterschiedliche Oxidationszustände des Molybdän hindeutet.^[91] Zur Auswertung wird nur die Mo3d_{5/2}-Linie verwendet. In Abbildung 5.3.1.3(a) sind die auf Ag3d_{5/2} normierten und um die Wirkungsquerschnitte σ korrigierten^[51-53] Intensitäten x des O1s-Signals bei 529,5 eV sowie der beiden Mo3d_{5/2}-Komponenten (231,0 eV und 231,7 eV) und deren Summe als Funktion des Präparationsfortschrittes dargestellt. Abbildung 5.3.1.3(b) zeigt das korrigierte Intensitätsverhältnis von Sauerstoff zur Summe der Mo3d_{5/2}-Signale; es entspricht direkt dem stöchiometrischen Verhältnis beider Elemente und liegt zwischen drei und vier. Bei der präparierten Phase könnte es sich demnach um reines Molybdäntrioxid, MoO₃, um Silbermolybdat, Ag₂MoO₄ oder um Molybdate höherer Ordnung handeln, die in der Literatur beschrieben sind.^[92-95] Da zu Beginn der beschriebenen Präparation auch Spektren ohne Molybdän aufgezeichnet wurden, kann ausgeschlossen werden, daß das Signal lediglich vom Probenhalter stammt. Außerdem wurde auch qualitativ durch bewußtes Fehlpositionieren der Probe das Molybdänsignal vom Probenhalter untersucht, und dieses wird durch metallisches Molybdän von Mo3d_{5/2} \approx 228,0 eV dominiert. Es wurde auch gezeigt, daß diese Präparation nur gelingt, wenn die Ag-Probe in einem Molybdänprobenhalter montiert ist, nicht jedoch in einem aus Edelstahl. Mögliche Entstehungswege der neuen Spezies während der Präparation werden im Kapitel 5.3.4 diskutiert. Zur Benennung wird im weiteren Verlauf der Arbeit von Molybdat gesprochen.

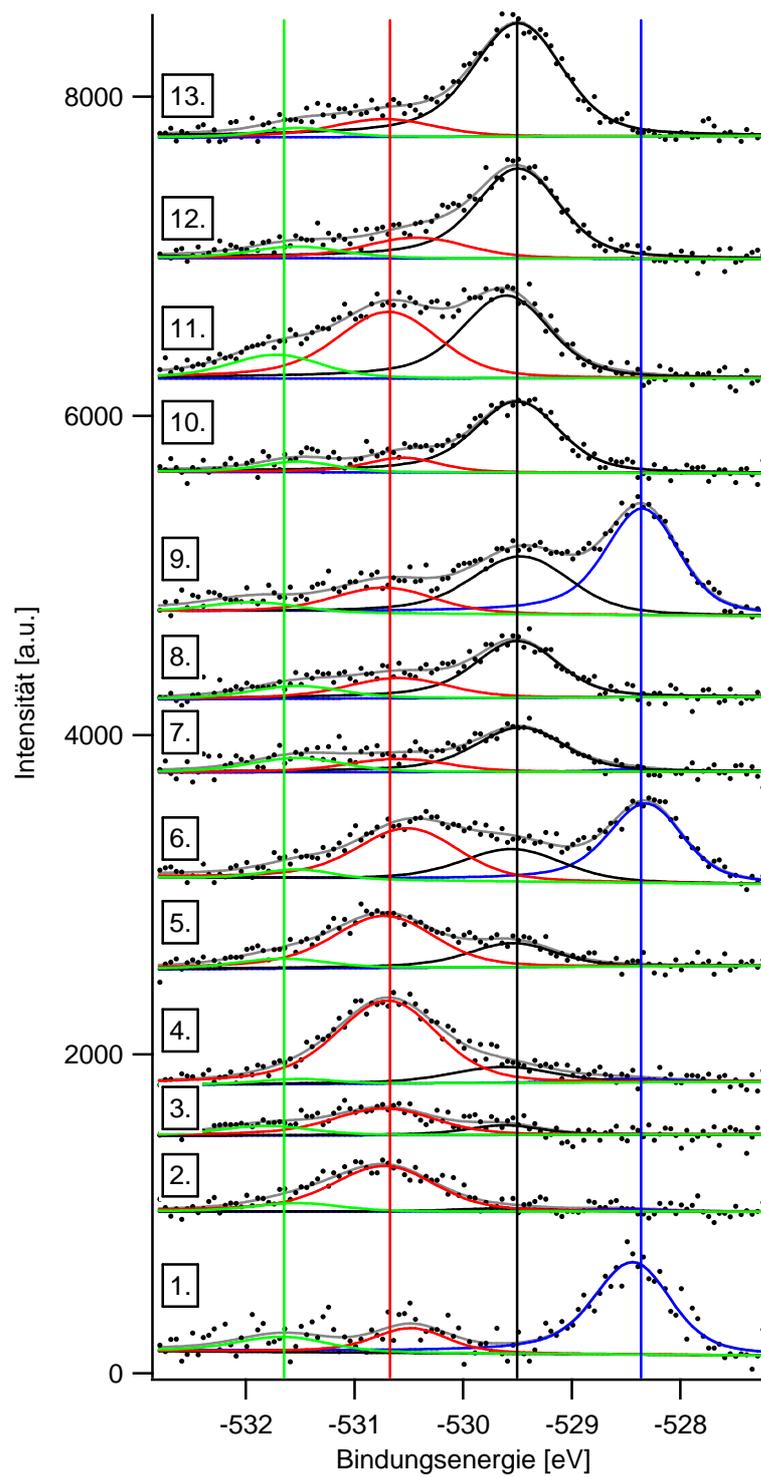


Abb. 5.3.1.1 : Präparationsfortschritt der O- γ -Phase anhand von O1s-Spektren (1.-13.); die zugehörigen Mo3d-Spektren sind in Abb. 5.3.1.2 gezeigt.

O1s = 528,3-528,4 eV, O1s = 529,5 eV, O1s = 530,7 eV, O1s \approx 531,7 eV;

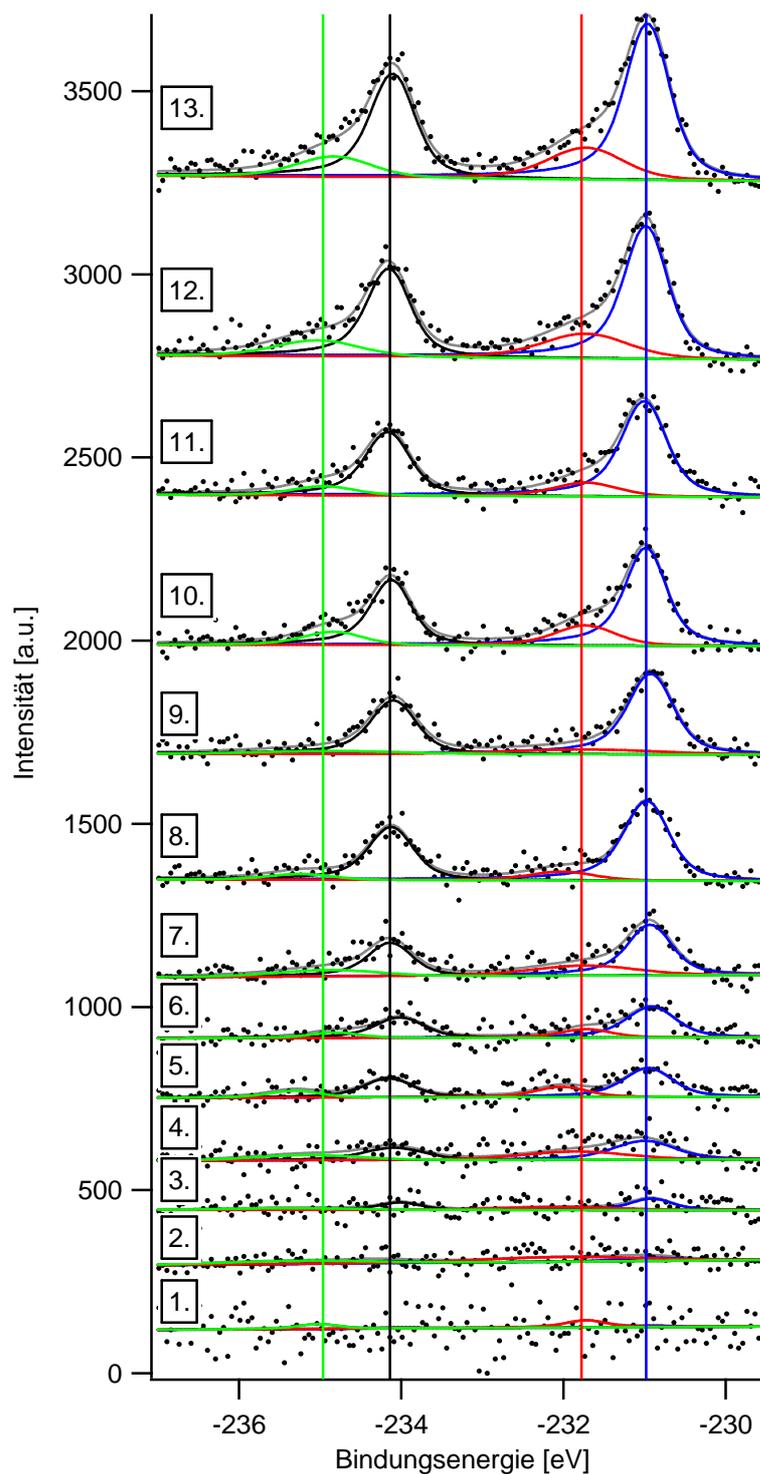


Abb. 5.3.1.2 : Präparationsfortschritt der O- γ -Phase anhand von Mo3d-Spektren (1.-13.);

Mo3d_{5/2} = 231,0 eV, Mo3d_{5/2} = 231,7 eV,

Mo3d_{3/2} = 234,1 eV, Mo3d_{3/2} = 234,8 eV;

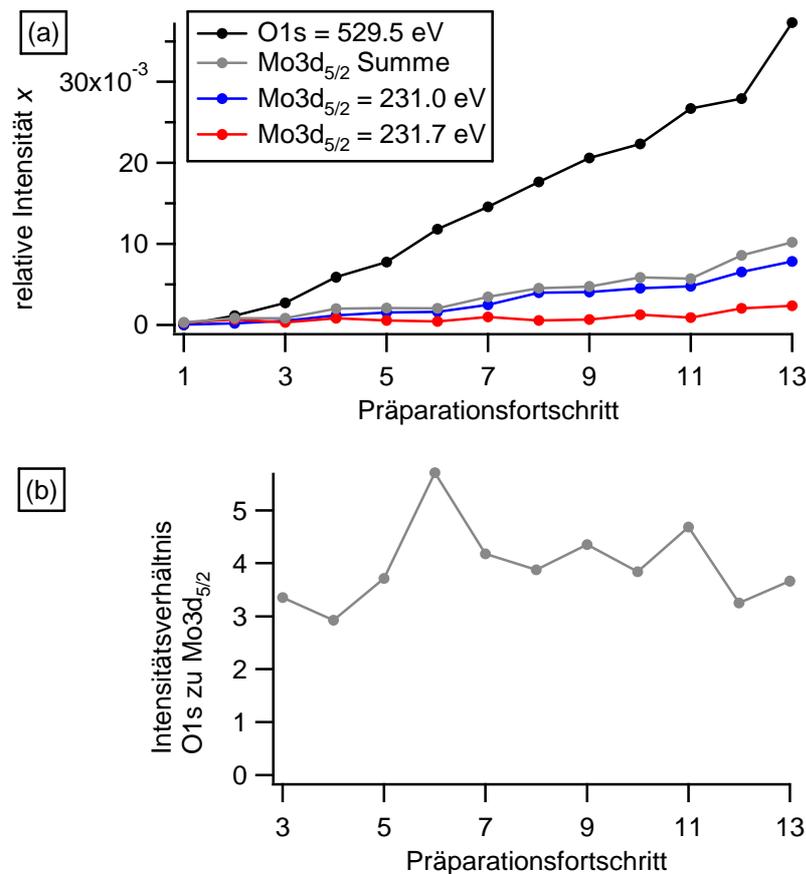


Abb. 5.3.1.3 : (a) Zunahme der relativen normierten Intensitäten sowie
(b) Intensitätsverhältnis von O- γ zu Molybdän
in Abhängigkeit des Präparationsfortschrittes

Quantifizierung der Spezies

Die relativen Intensitäten x aus Abbildung 5.3.1.3(a) sind

$$x = \frac{Int(O1s)}{Int(Ag3d_{5/2})} \cdot \frac{\sigma(Ag3d_{5/2})}{\sigma(O1s)} = \frac{n(O)}{n(Ag)} = \frac{\Theta(O)}{\Lambda_{Ag}} \quad \text{und} \quad x = \frac{Int(Mo3d_{5/2})}{Int(Ag3d_{5/2})} \cdot \frac{\sigma(Ag3d_{5/2})}{\sigma(Mo3d_{5/2})} = \frac{\Theta(Mo)}{\Lambda_{Ag}}$$

mit Θ = Bedeckungsgrad des Adsorbates und Λ_{Ag} = Anzahl detektierter Atomlagen des Ag-Substrates sowie den Verhältnissen der Wirkungsquerschnitte $\sigma(Ag3d_{5/2}) / \sigma(O1s) = 4,25$ und $\sigma(Ag3d_{5/2}) / \sigma(Mo3d_{5/2}) = 1,93$.^[51-53] Zur Bestimmung von Λ_{Ag} genügt eine Betrachtung der Dämpfung der Photoelektronen im Substrat, da deren mittlere freie Weglänge im Festkörper

klein ist gegenüber der der Röntgenphotonen. Unter der Annahme einer geringen Bedeckung durch das Adsorbat läßt sich die Anzahl der detektierten Atomlagen Λ_{Ag} für senkrechten Elektronenaustritt durch Summation der Dämpfung pro Lage $p = \exp(-d/\lambda)$ berechnen zu

$$\Lambda_{\text{Ag}} = \sum_{i=0}^{\infty} p^i = \left[1 - \exp(-d/\lambda)\right]^{-1}, \text{ wobei } d = 2,36 \text{ \AA} \text{ der Abstand der Ag(111)-Atomlagen und}$$

$\lambda = 16,3 \text{ \AA}$ die mittlere freie Weglänge der Ag3d-Photoelektronen im Ag-Festkörper bei Al-K α -Strahlung sind.^[55] Man erhält $\Lambda_{\text{Ag}} = 7,4$. Für den Endzustand der Präparation in Abbildung 5.3.1.3(a) [$x(\text{O}1s) = 3,7 \%$ und $x(\text{Mo}3d_{5/2}) = 1,0 \%$] bestimmt man auf diese Weise eine Bedeckung von

$$\Theta(\text{O}1s = 529,5 \text{ eV}) = \Lambda_{\text{Ag}} \cdot x(\text{O}1s) = 0,27 \text{ ML}$$

$$\Theta(\text{Mo}) = \Lambda_{\text{Ag}} \cdot x(\text{Mo}3d) = 0,07 \text{ ML.}$$

In weiteren Experimenten wurden Bedeckungsgrade $\Theta(\text{O}1s = 529,5 \text{ eV})$ von bis zu 0,50 ML beobachtet.

Winkelaufgelöste XP-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Frage, ob die Sauerstoff- und die Molybdänatome der Molybdätdphase an der Oberfläche oder unterhalb lokalisiert sind, wurden XPS-Messungen für verschiedene Elektronenaustrittswinkel φ zur Oberflächennormale durchgeführt. Die bereits auf Ag3d_{5/2} normierten O1s- und Mo3d-Spektren sind in den Abbildungen 5.3.1.4 und 5.3.1.5 zusammengestellt. Man erkennt, daß beide Signale mit zunehmendem Austrittswinkel der Elektronen anwachsen. Abbildung 5.3.1.6(a) zeigt den Verlauf der relativen (um die Wirkungsquerschnitte σ korrigierten und auf Ag bezogenen) Intensitäten x des Adsorbates als Funktion des Elektronenaustrittswinkels φ . Die Wiederholung der Messung bei $\varphi = 0^\circ$ (letzter Meßpunkt) zeigt den gleichen Wert wie zu Beginn. Somit kann man ausschließen, daß sich der Zustand der Probe, z.B. durch den Einfluß der Röntgenstrahlung oder des Restgases, im Verlauf der lange dauernden Messung verändert hat.

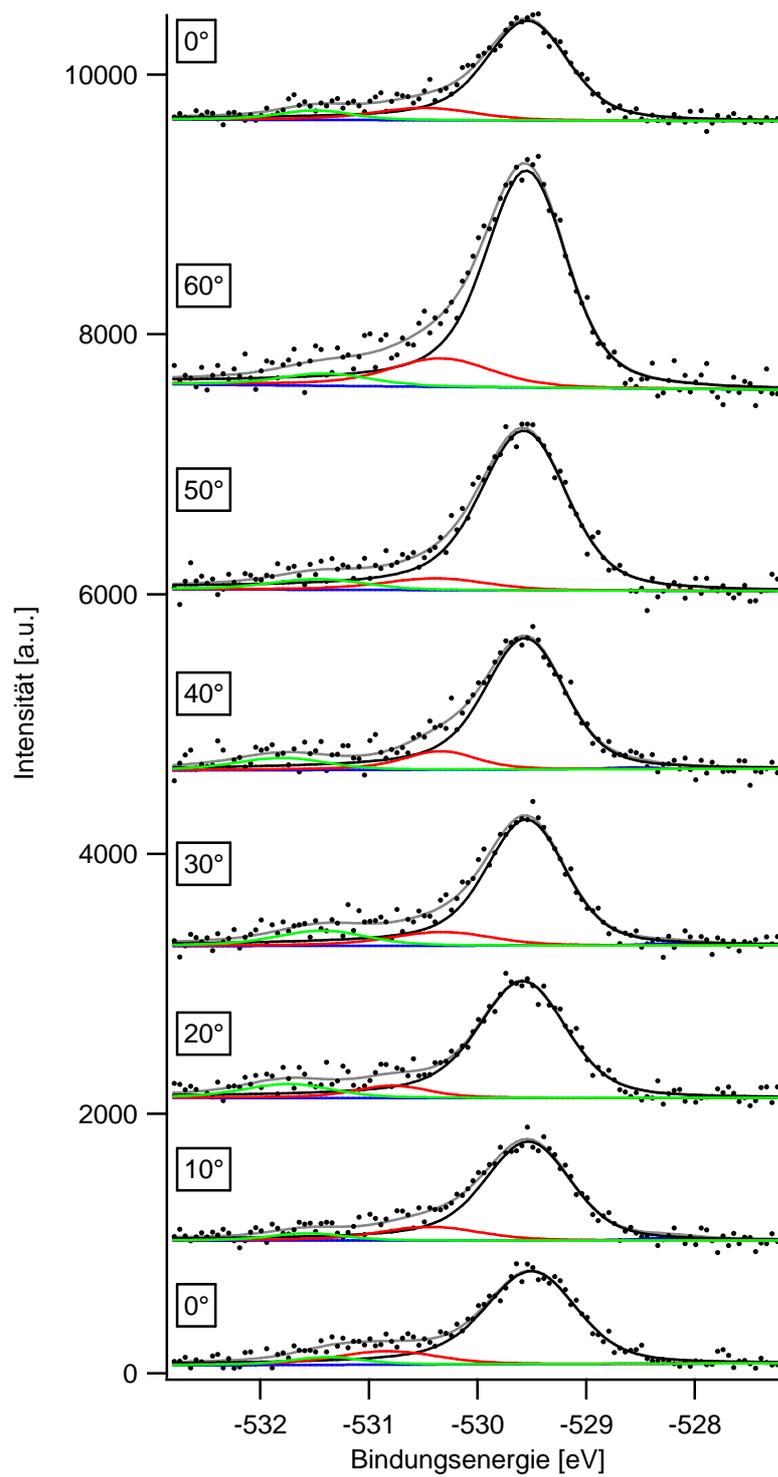


Abb. 5.3.1.4 : O1s-Spektren als Funktion des Elektronenaustrittswinkels ϕ , O1s = 529,5 eV; die roten und grünen Linien sind readsorbierten Verunreinigungen zuzuordnen.

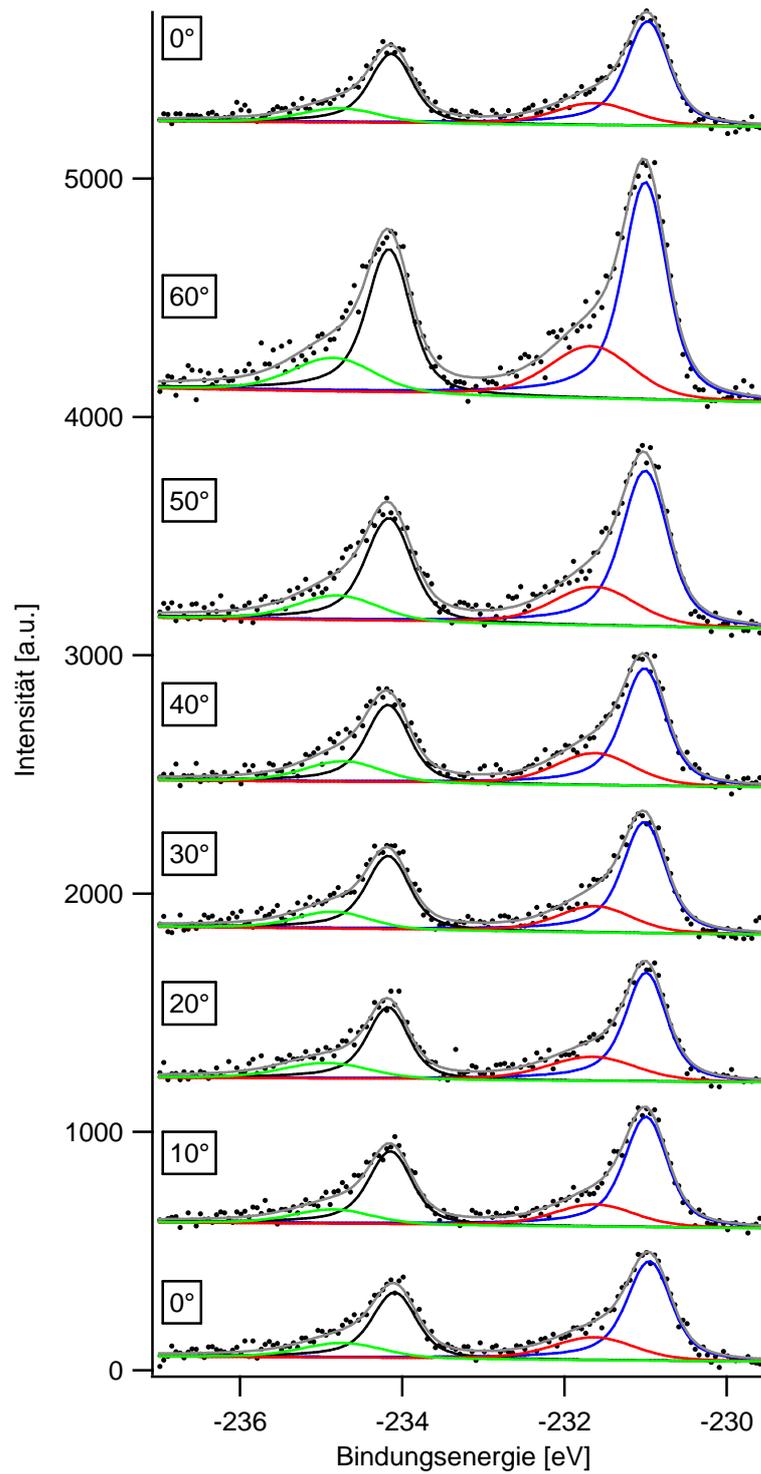


Abb. 5.3.1.5 : Mo3d-Spektren als Funktion des Elektronenaustrittswinkels φ ;

Mo3d_{5/2} = 231,0 eV, Mo3d_{5/2} = 231,6 eV,

Mo3d_{3/2} = 234,1 eV, Mo3d_{3/2} = 234,8 eV;

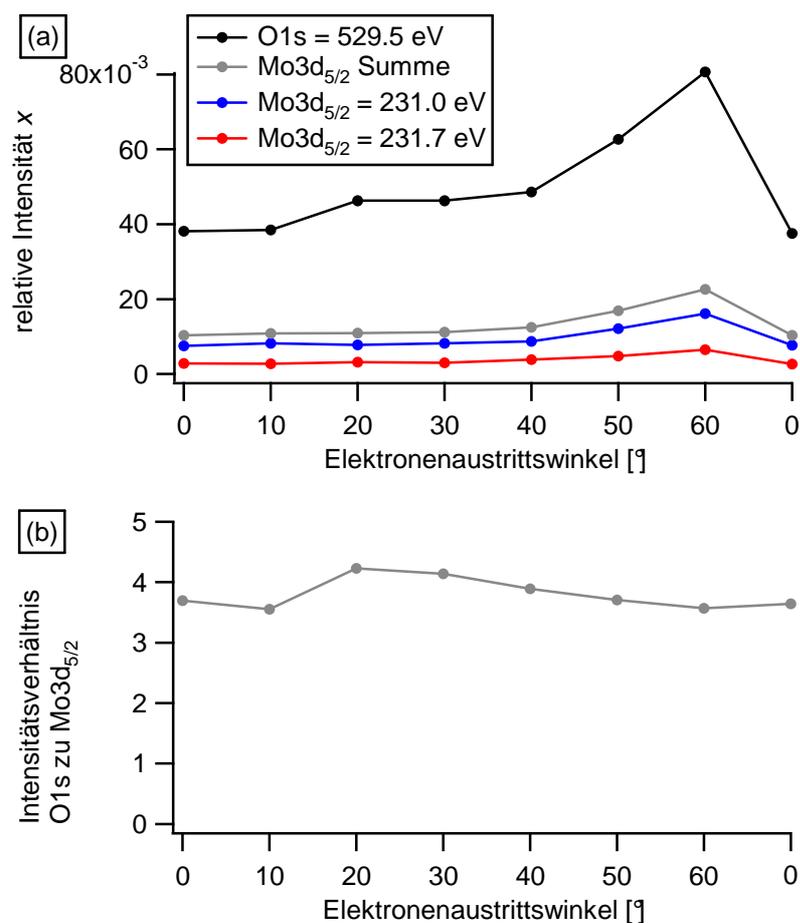


Abb. 5.3.1.6 : (a) Verlauf der relativen normierten Intensitäten sowie
(b) Intensitätsverhältnis von Sauerstoff zu Molybdän
als Funktion des Elektronenaustrittswinkels φ

Zur qualitativen Auswertung genügt die Betrachtung, daß sich die Dämpfung der Photoelektronen mit steigendem Winkel φ , d.h. mit Neigung des Elektronenaustritts gegenüber der Oberflächennormale, erhöht, da sich der Weg der Photoelektronen aus tieferen Atomlagen durch den Kristall verlängert; somit verringert sich die im Spektrum beobachtete Intensität des Ag-Substrates. Für ein Adsorbat, welches dünn ist gegenüber der Austrittstiefe der Elektronen aus dem Substrat, erwartet man für streifenden Elektronenaustritt keine absolute Veränderung, so daß eine höhere relative (auf das Ag-Substrat bezogene) Intensität resultiert. Daher läßt sich aus dem Verlauf in Abbildung 5.3.1.6(a) qualitativ ableiten, daß es sich bei der Molybdatphase um eine Oberflächenphase handelt. Abbildung 5.3.1.6(b) zeigt zudem, daß sich das Intensitätsverhältnis von Sauerstoff zu Molybdän für variierende Austrittswinkel nicht ändert. Folglich sind Sauerstoff- und Molybdänatome gleichermaßen

oberflächennah angeordnet – ein weiteres Zeichen dafür, daß es sich bei der Phase wahrscheinlich um Molybdänoxid oder ein Silbermolybdat handelt.

Zur quantitativen Behandlung wird die erwartete relative Intensität x des Adsorbates als Funktion des Austrittswinkels φ für ein nichtdämpfendes Adsorbat (Bedeckungsgrad $\Theta \ll 1$) und für ein dämpfendes Adsorbat von einer, zwei sowie drei Monolagen berechnet. Es ist

$$x(\varphi) = \frac{Int(O1s)}{Int(Ag3d_{5/2})} \cdot \frac{\sigma(Ag3d_{5/2})}{\sigma(O1s)} = \frac{\Theta(O)}{\Lambda_{Ag}(\varphi)} \quad \text{mit} \quad \Lambda_{Ag}(\varphi) = \sum_{i=n}^{\infty} p^i(\varphi) = \frac{p^n(\varphi)}{1-p(\varphi)},$$

der Monolagen des dämpfenden Adsorbates ist und $p(\varphi) = \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \varphi}\right)$ die Dämpfung der

Photoelektronen pro Atomlage in Abhängigkeit vom Austrittswinkel φ gegenüber der Oberflächennormale ($d = 2,36 \text{ \AA}$, $\lambda = 16,3 \text{ \AA}$, siehe oben). Ab einem Bedeckungsgrad von $\Theta > 1 \text{ ML}$ muß man für das Adsorbat ebenfalls eine Eigendämpfung berücksichtigen, und es wird $\Theta(O) = \Lambda_O(\varphi) = \sum_{i=0}^{n-1} p^i(\varphi)$. Streng genommen müßte man hier für λ den Wert der O1s-

Photoelektronen verwendet, was jedoch wegen der geringen Abweichungen gegenüber dem λ der Ag3d-Elektronen zu unveränderten Ergebnissen für die relative Intensität $x(\varphi)$ führt :

$$\begin{aligned} n = 0 \ (\Theta \ll 1) & \quad x(\varphi) = \Theta(O)[1 - p(\varphi)] \\ n = 1 \ (\Theta \approx 1) & \quad x(\varphi) = \frac{[1 - p(\varphi)]}{p(\varphi)} = p^{-1}(\varphi) - 1 \\ n = 2 \ (\Theta \approx 2) & \quad x(\varphi) = \frac{[1 + p(\varphi)] \cdot [1 - p(\varphi)]}{p^2(\varphi)} = p^{-2}(\varphi) - 1 \\ n = 3 \ (\Theta \approx 3) & \quad x(\varphi) = \frac{[1 + p(\varphi) + p^2(\varphi)] \cdot [1 - p(\varphi)]}{p^3(\varphi)} = p^{-3}(\varphi) - 1 \end{aligned}$$

In Abbildung 5.3.1.7 sind diese berechneten relativen Intensitäten und die des Experimentes (O1s = 529,5 eV) in Abhängigkeit des Austrittswinkels φ im Verhältnis zu ihrem jeweiligen Wert bei $\varphi = 0^\circ$ aufgetragen. Bei größeren Winkeln folgen die Meßwerte am ehesten der Berechnung für ein Adsorbat von 1 ML. Diese Methode zur Bestimmung des Bedeckungsgrades einer Adsorbatphase beruht auf der Betrachtung der relativen Kurvenverläufe der Intensitätsverhältnisse. Mögliche fehlerhafte Wirkungsquerschnitte σ sowie ein eventuell unbekanntes Verhalten der Transmission des Elektronenanalysators und daraus resultierende Fehler in der Quantifikation werden eliminiert.

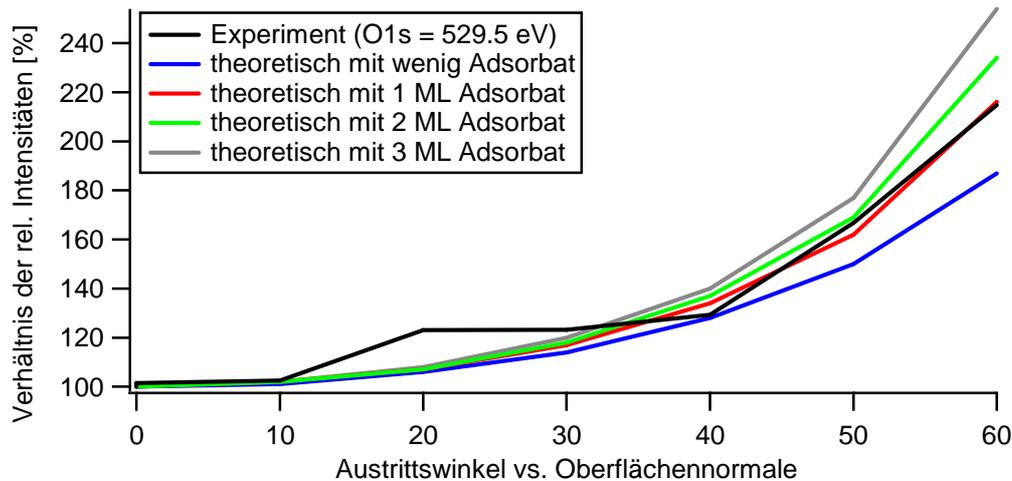


Abb. 5.3.1.7 : Vergleich der relativen Intensität x mit theoretisch berechneten Werten für variable Austrittswinkel φ

Spektroskopisch läßt sich zusammenfassen, daß es sich bei der Sauerstoffspezies mit $O1s = 529,5 \text{ eV}$ auf der Silberoberfläche um eine Verbindung mit Molybdän handelt. Das Molybdän stammt vermutlich vom Probenhalter und wird unter Einfluß von Sauerstoff mittels NO_2 -Dosierung auf die Probe transportiert. Damit stimmt der Befund überein, daß diese Sauerstoffspezies nicht präpariert werden kann, wenn die Silberprobe in einem Probenhalter aus Edelstahl montiert wird. Die gebildeten Zustände oxidierten Molybdäns sind temperaturbeständig bis über 800 K und scheinen trotz hoher Temperaturen nicht in das Volumen der Ag-Probe einzudringen, sondern bilden auf der Oberfläche eine maximale Bedeckung von 1 ML aus. In dieser Hinsicht verhält sich die Molybdän-Sauerstoff-Verbindung wie ein normales Adsorbat auf einer Oberfläche. Das stöchiometrische Verhältnis von Sauerstoff zu Molybdän liegt im Bereich von $3 : 1$ bis $4 : 1$. Damit sind folgende in der Literatur beschriebene Verbindungen vorstellbar: MoO_3 ^[92], $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ ^[93], $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ^[94] sowie Ag_2MoO_4 ^[95].

Alterungsprozeß der Molybdatphase

Im Gegensatz zu der hohen Temperaturbeständigkeit unterlag die Molybdatphase einem Alterungsprozeß, wenn sie mehrere Tage im UHV-Restgas ohne zwischenzeitliche Experimente gelagert wurde. Dieser oft beobachtete Prozeß war durch eine Verschiebung des O1s-Signals zu höherer Bindungsenergie gekennzeichnet und durch Heizen auf über 700 K umkehrbar. Wie im Kapitel 5.3.2 gezeigt wird, handelt es sich dabei nicht um eine Reduktion durch CO aus dem Restgas. Auffällig sind der Verlust von Sauerstoff während des Alterns und seine Rückgewinnung während der Wiederherstellung. Vorstellbar ist z.B. eine Umlagerung innerhalb der Molybdate, wobei der verlustige Sauerstoff in das Volumen des Silbers wandern und beim Heizen reversibel an die Oberfläche segregieren könnte. Die Abbildungen 5.3.1.8 und 5.3.1.9 zeigen den Alterungsprozeß nach 8 Tagen und die Rückgewinnung der ursprünglichen Phase; zusätzlich sind Verunreinigungen erkennbar. Bei O1s = 530,7 eV handelt es sich wahrscheinlich um die O- α -Spezies, welche in Kapitel 5.4 beschrieben wird. Das schwache Signal bei O1s = 531,5 eV kann nicht weiter zugeordnet werden. Im folgenden ist die jedem Spektrum vorausgehende Behandlung der Probe angegeben :

1. Molybdat nach Heizen auf 800 K
2. Nach 8 Tagen Verweildauer der Probe im STM bei mäßig gutem UHV
3. Nach Heizen auf 460 K für 60 Minuten zum Ausschluß von CO_{x,ad}
4. Nach 4 weiteren Tagen Verweildauer in der Präparationskammer
5. Wiedergewinnung der reinen Molybdatphase durch kurzes Heizen auf 870 K

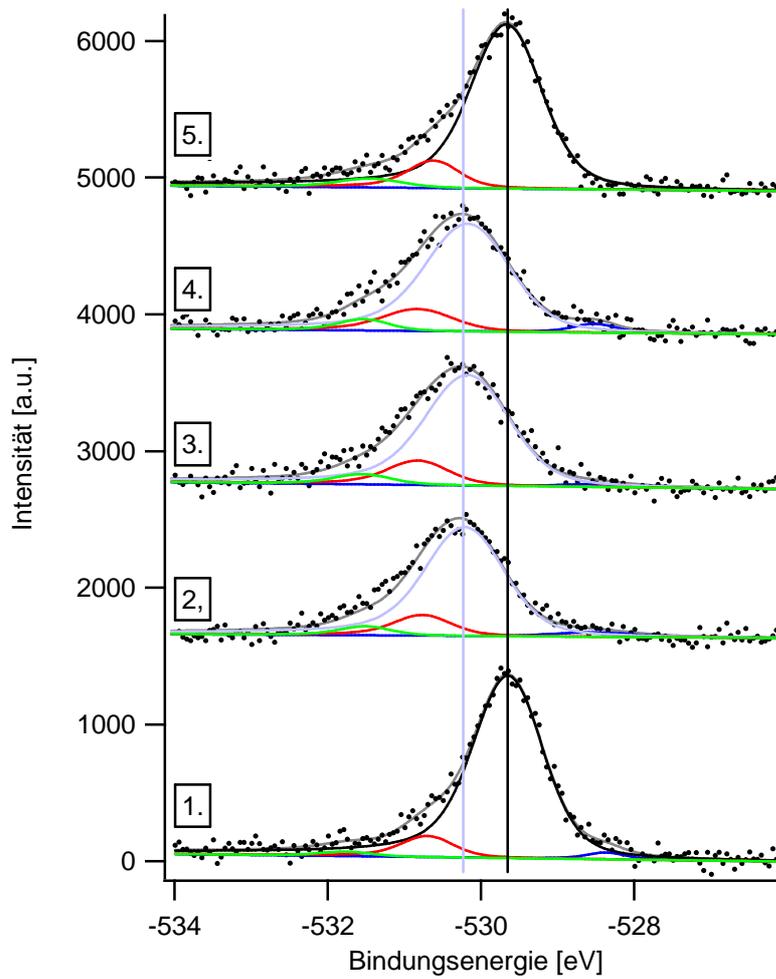


Abb. 5.3.1.8 : Alterung und Wiedergewinnung der Molybdatphase anhand der O1s-Spektren;
 O1s = 529,6 eV, O1s = 530,1 eV, O1s = 530,7 eV, O1s = 531,5 eV;

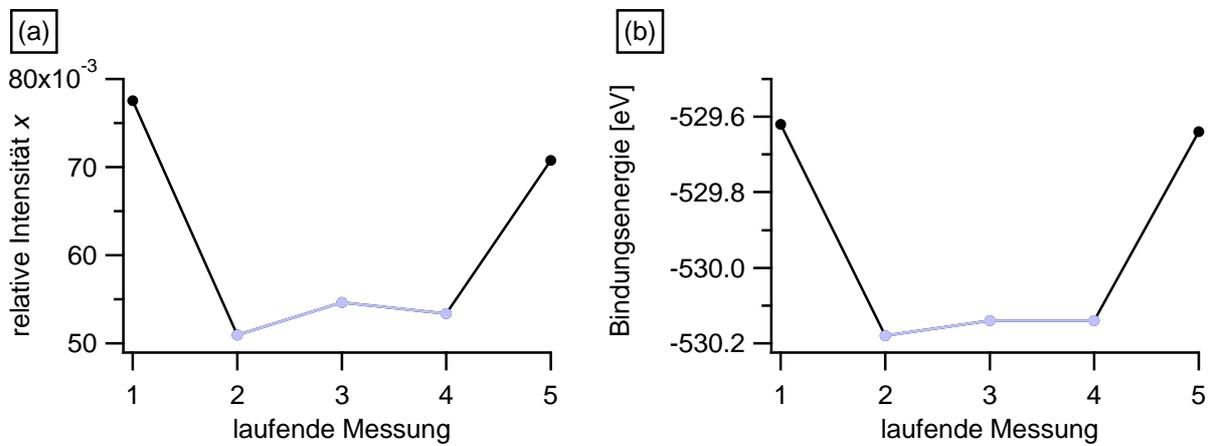


Abb. 5.3.1.9 : Während des Alterns (a) Verlauf der relativen Intensität x
 (b) Veränderung der O1s-Bindungsenergie

5.3.2 Reaktionen auf der molybdatbedeckten Oberfläche

Die gegensätzlichen Eigenschaften aus einerseits der hohen thermischen Stabilität und der Resistenz gegenüber ausgiebiger Röntgenbestrahlung und andererseits dem beobachteten Alterungsprozeß gaben Anlaß, das chemische Verhalten der Molybdatphase zu untersuchen.

Verhalten unter Kohlenmonoxid, CO

Zunächst wurde der Einfluß von CO überprüft. Das O1s-Signal zeigte jedoch bei Raumtemperatur selbst nach einer Dosierung von etwa 1500 L CO keine Veränderung, ebensowenig nach 500 L CO bei 420 K sowie 100 L CO bei 670 K.

Koexistenz mit der p(4×4)O-Rekonstruktion

Eine p(4×4)O-Phase konnte auf der teilweise molybdatbedeckten Oberfläche wie auf der sauberen Silberoberfläche präpariert werden und mit Molybdat koexistieren. Allerdings wurde durch eine hohe Bedeckung mit Molybdat die maximale beobachtete Intensität der p(4×4)O-Phase vermindert. Der Verlauf der Intensitäten beider Spezies in Abbildung 5.3.2.1 aus der Zusammenstellung verschiedener frisch präparierter p(4×4)O-Phasen in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an Molybdat aus diversen Experimenten in Abbildung 5.3.2.2 zeigt, daß die p(4×4)O-Phase und Molybdat um die zur Verfügung stehende Oberfläche konkurrieren. Da diese Eigenschaft genau dem erwarteten Verhalten zweier Oberflächenphasen entspricht, läßt sich dieser Befund als weitere Bestätigung für die Oberflächennatur des Molybdates interpretieren.

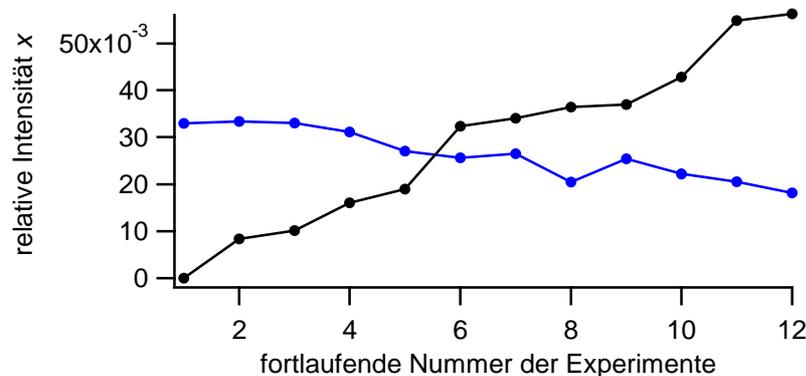


Abb. 5.3.2.1 : O1s-Intensitäten der p(4×4)O-Phase (blau) und des Molybdates (schwarz)

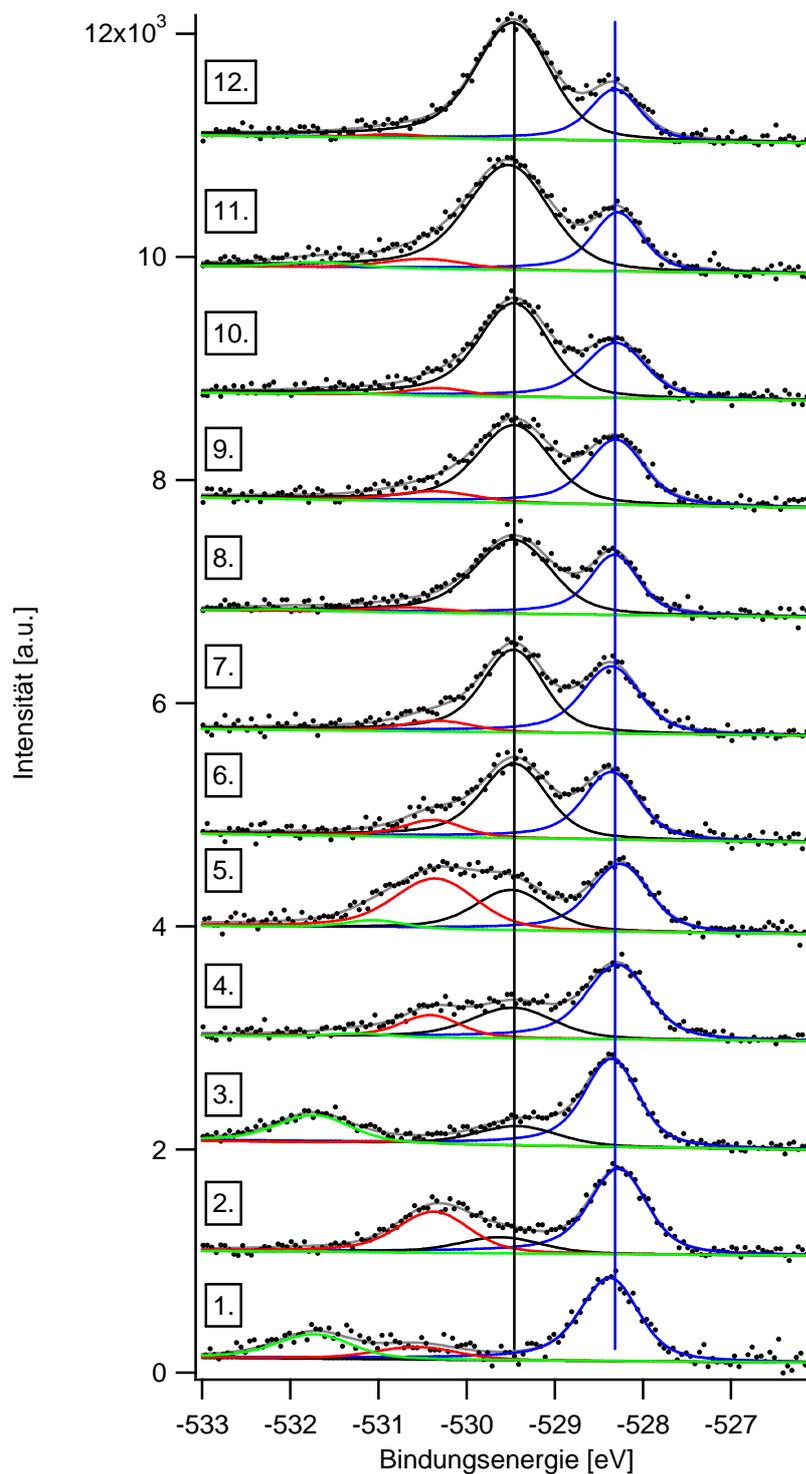


Abb. 5.3.2.2 : Zusammenstellung diverser frisch präparierter $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phasen in Koexistenz mit unterschiedlichen Mengen an Molybdat aus verschiedenen Experimenten; in einigen Spektren sind zusätzlich CO_x - und NO_x -Spezies anwesend, denen für diese Betrachtung keine Bedeutung zugeordnet wird;

$\text{O}1s = 528,3 \text{ eV}$, $\text{O}1s = 529,5 \text{ eV}$, $\text{O}1s = 530,3 \text{ eV}$, $\text{O}1s = 531,7 \text{ eV}$;

Reaktion einer mit Molybdat koexistierenden p(4×4)O-Phase mit CO und CO₂

Das Verhalten der p(4×4)O-Phase unter Einfluß von CO und CO₂ war in Anwesenheit von Molybdat gegenüber dem Verhalten der reinen p(4×4)O-Phase nahezu unverändert (vgl. dazu Kapitel 5.2.1). XP-spektroskopisch zeigt das Molybdat somit ein „Spektator“-Verhalten. In seiner Gegenwart ist die Reaktion einer p(4×4)O-Phase mit CO in Abbildung 5.3.2.3 und mit CO₂ in Abbildung 5.3.2.4 bei Raumtemperatur gezeigt.

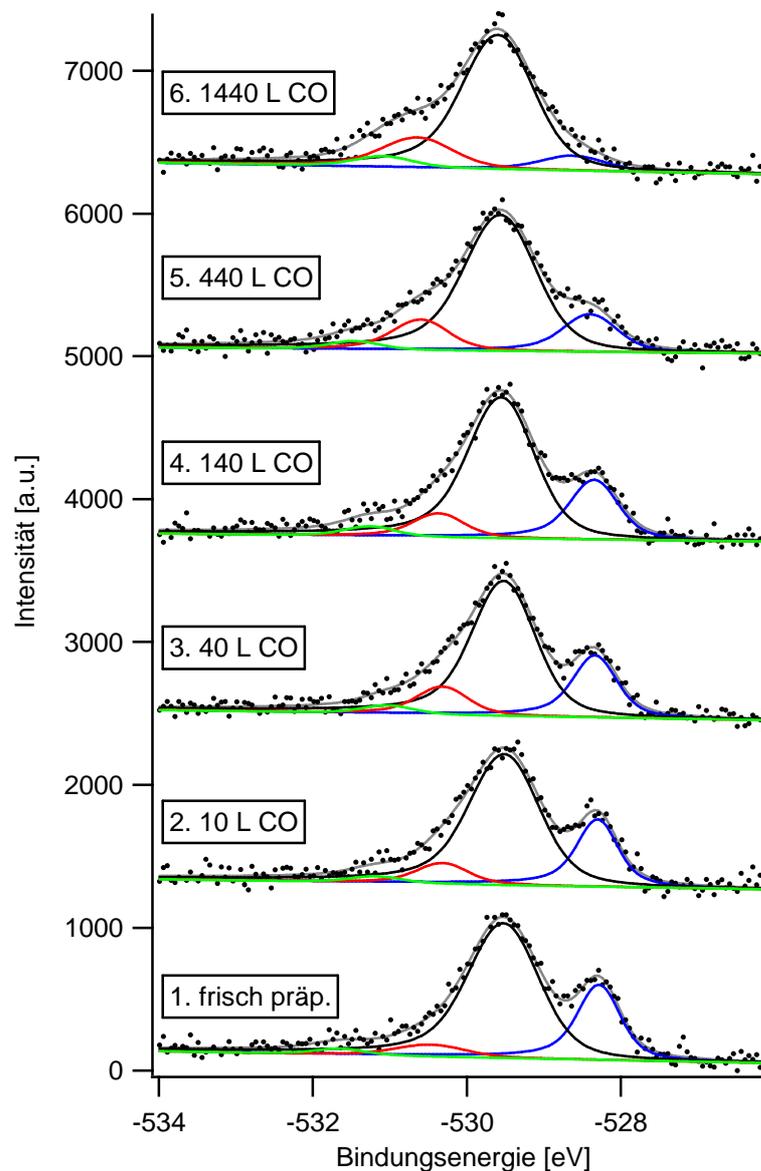


Abb. 5.3.2.3 : O1s-Spektren der p(4×4)O-Phase neben Molybdat, frisch präpariert und unter Einfluß von CO;

O1s = 528,3 eV, O1s = 529,5 eV, O1s = 530,3 - 530,6 eV, O1s = 531,4 eV;

Unter Einfluß von CO (Abb. 5.3.2.3) reagiert die p(4×4)O-Phase größtenteils ab und bildet nur eine geringe Menge adsorbiertes CO_{2,ad}, analog zum Experiment in Abbildung 5.2.1.4. Auffällig ist lediglich, daß in Anwesenheit des Molybdates für den vollständigen Umsatz eine höhere Dosis CO notwendig ist (1440 L CO gegenüber 500 L auf der molybdänfreien Probe).

Durch Dosieren von insgesamt 5000 L CO₂ verschwindet die p(4×4)O-Phase ebenfalls vollständig unter Bildung von CO_{2,ad}; das Intensitätsverhältnis der jeweiligen O1s-Signale beträgt etwa 1 : 1, wie aus Abbildung 5.3.2.5 ersichtlich wird. Somit entspricht dieses Verhalten dem aus Abbildung 5.2.1.2. Ebenfalls in Übereinstimmung zeigt das anschließend aufgezeichnete TD-Spektrum in Abbildung 5.3.2.6 die alleinige Desorption von CO₂ (wie in Abbildung 5.2.1.3) – die ausbleibende Sauerstoffdesorption besagt einerseits, daß es sich nicht um Carbonat, sondern um CO_{2,ad} handelt, und andererseits, daß keine Zersetzung des Molybdates stattfindet. Die restlichen aufgezeichneten Signale schließen andere mögliche Verunreinigungen aus.

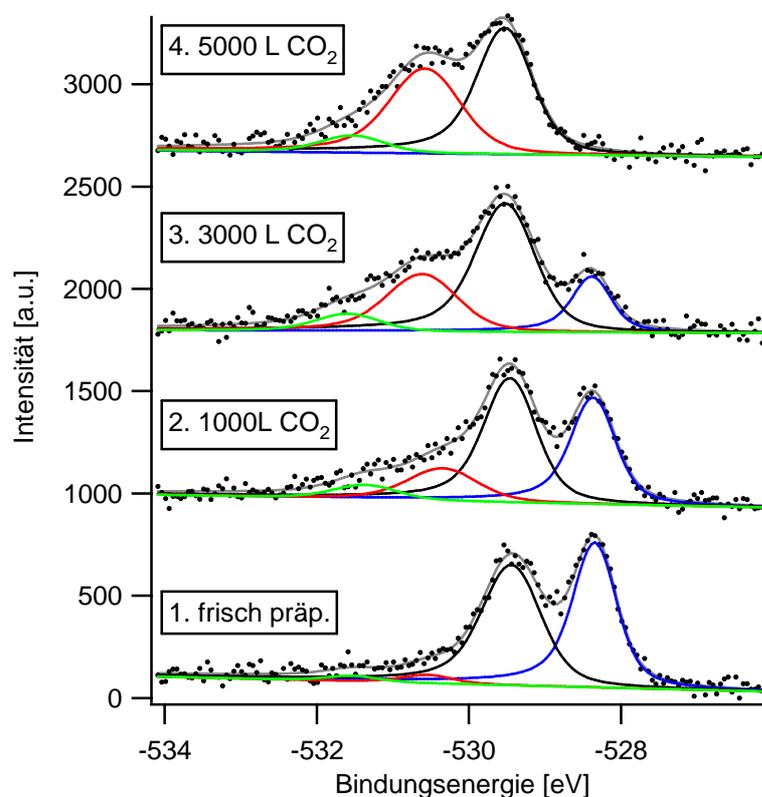


Abb. 5.3.2.4 : O1s-Spektren der p(4×4)O-Phase neben Molybdat, frisch präpariert und unter Einfluß von CO₂;

O1s = 528,3 eV, O1s = 529,5 eV, O1s = 530,3 - 530,6 eV, O1s = 531,6 eV;

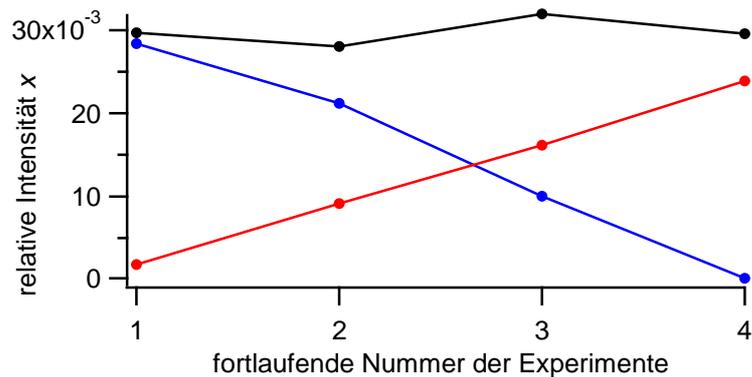


Abb. 5.3.2.5 : Reaktionsfortschritt der p(4x4)O-Phase unter CO₂-Einfluß neben Molybdat; Verlauf der O1s-Intensitäten der p(4x4)O-Phase (blau), des gebildeten CO_{2,ad} (rot) und des Molybdates (schwarz) aus Abb. 5.3.2.4

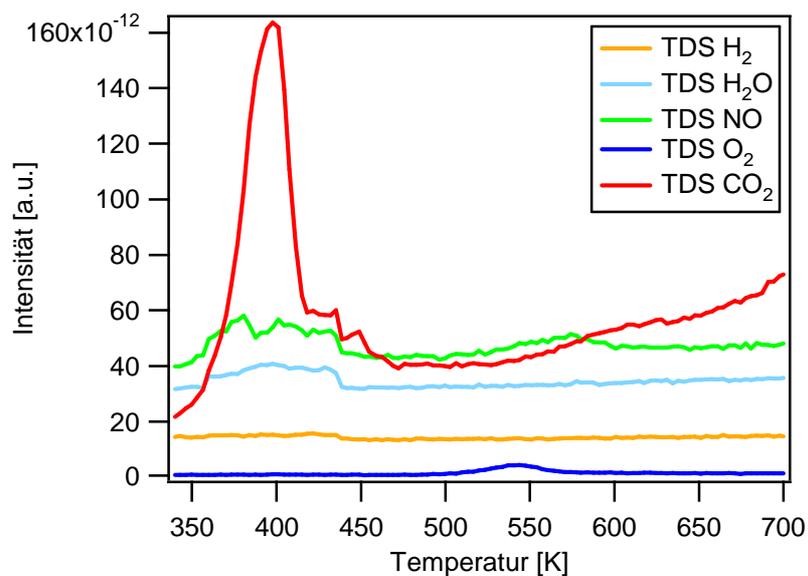


Abb. 5.3.2.6 : TD-Spektrum nach Dosierung von 5000 L CO₂ auf eine p(4x4)O-Phase bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Molybdat

Aus diesen Experimenten kann man schlußfolgern, daß die Molybdatphase und die p(4x4)O-Phase nebeneinander an getrennten Orten auf der Oberfläche vorliegen und, abgesehen von der höheren notwendigen CO-Dosis im Experiment in Abbildung 5.3.2.3, sich gegenseitig in ihrer Reaktivität nicht beeinflussen.

5.3.3 Beobachtungen der Molybdate im STM

Eine Probe mit der neuen, spektroskopisch gut definierten molybdänhaltigen Sauerstoffphase wurde während zahlreicher Experimente im Rastertunnelmikroskop (STM) untersucht. Es konnten diverse Strukturen identifiziert werden, die in diesem Kapitel diskutiert werden sollen. Grundsätzlich gab es zwei verschiedene Vorbehandlungen der Probe. Einerseits wurde die präparierte Phase spektroskopisch rein hergestellt, d.h. die Probe wurde nach der letzten Sauerstoffbehandlung mit NO_2 unmittelbar vor dem Einführen in die STM-Kammer für etwa 1 - 2 Minuten auf ca. 800 K geheizt, so daß sämtliche anderen bekannten Phasen desorbiert sein müssen. Die alternative Vorbehandlung bestand aus der Präparation einer $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phase zusätzlich zu der vorhandenen Molybdänphase. Spektroskopisch konnte die Koexistenz beider Phasen im vorigen Unterkapitel gezeigt werden (z.B. in Abb. 5.3.2.2). Sämtliche in diesem Kapitel gezeigten STM-Bilder wurden von dem selben Kristall in identischer Montage aufgezeichnet, so daß die Orientierung des Ag-Grundgitters gegenüber dem STM unverändert ist und die Ausrichtungen der Strukturen direkt miteinander verglichen werden können.

Spektroskopisch reines Molybdat

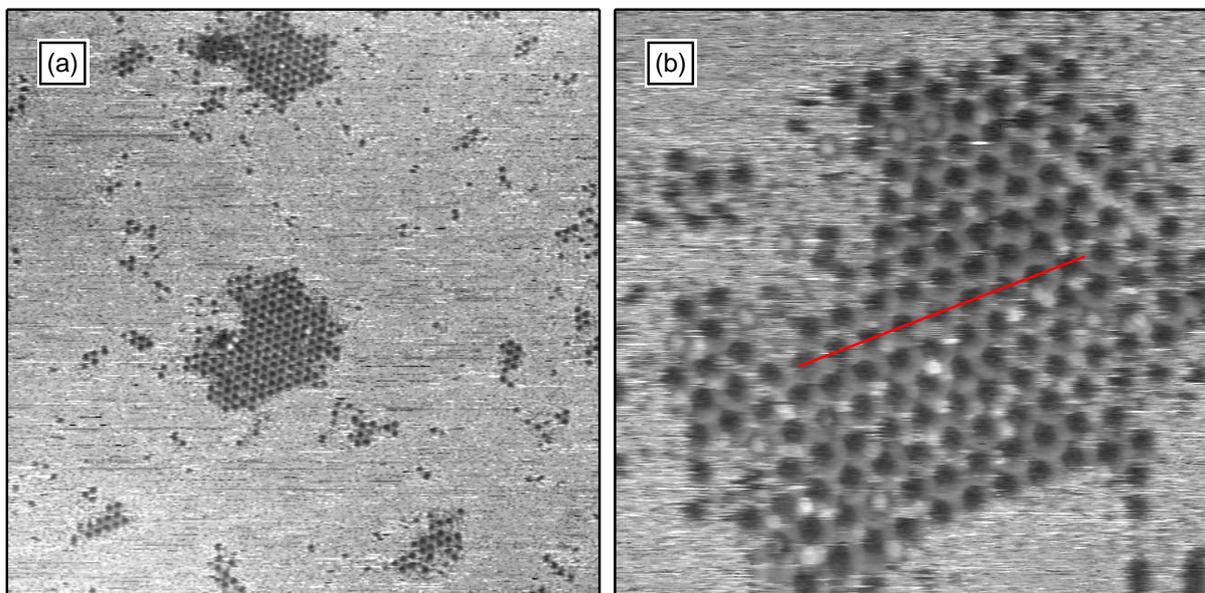


Abb. 5.3.3.1 : STM-Bild einer sauerstoff- und molybdänhaltigen Ag(111)-Probe nach Heizen auf 800 K; 300 K, UHV, $U_T = -0,4 \text{ V}$, $I_T = 2,0 \text{ nA}$; (a) $(900 \text{ \AA})^2$, (b) $(250 \text{ \AA})^2$;

In mehreren Messungen der reinen Phase konnte eine Struktur reproduzierbar beobachtet werden. Allerdings erscheint sie je nach Experiment unterschiedlich gut geordnet. Abbildung 5.3.3.1 zeigt einen Bereich mit Inseln, die eine geordnete hexagonale Struktur besitzen. Anhand des Höhenprofils in Abbildung 5.3.3.2(a) läßt sich die Periodizität der Struktur zu $14,8 \text{ \AA}$ bestimmen; sie entspricht damit dem 5,1-fachen des Atomabstandes des Substrates ($2,89 \text{ \AA}$). Abbildung 5.3.3.2(b) zeigt die Fouriertransformation des Realraumbildes 5.3.3.1(b). Die Auswertung der Vektorlängen ergibt für die Periodizität den praktisch identischen Wert von $14,7 \text{ \AA}$. Durch Vergleich mit dem STM-Bild einer $p(4 \times 4)O$ -Phase (siehe Abb. 5.3.3.4) und dessen Fouriertransformation erkennt man, daß die dicht gepackte Richtung dieser Struktur um 30° gegenüber der $p(4 \times 4)O$ -Phase gedreht ist und somit entlang der $\sqrt{3}$ -Richtung des Ag-Grundgitters verläuft. Aus dem 5,1-fachen des Silberatomabstandes folgt somit die Formulierung einer $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$ -Überstruktur.

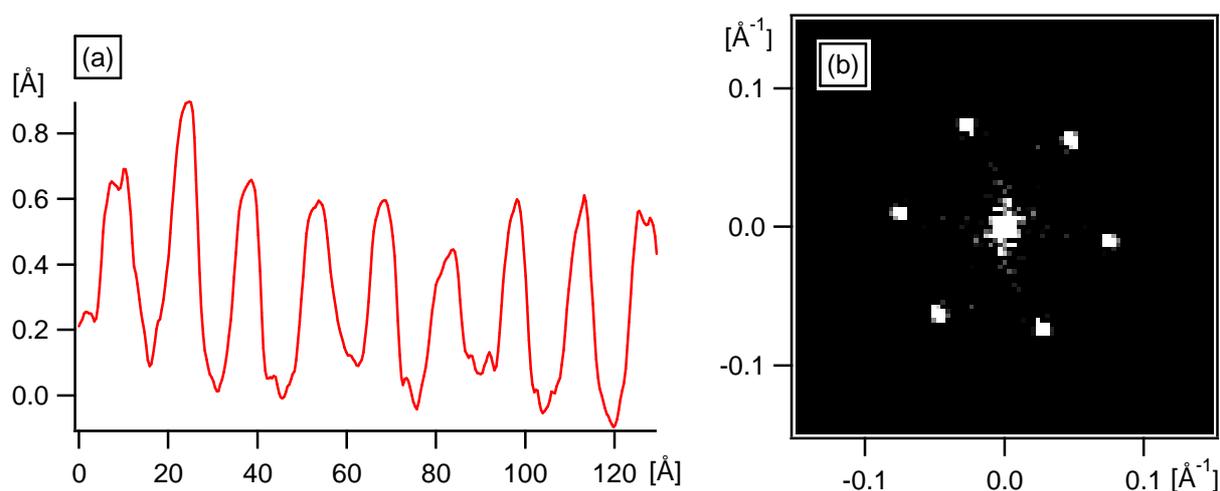


Abb. 5.3.3.2 : (a) Höhenprofil entlang der roten Linie in Abb. 5.3.3.1(b)
(b) Fouriertransformation des Realraumbildes 5.3.3.1(b)

In einem anderen Experiment wurde ebenfalls bei Raumtemperatur eine weniger gut geordnete Struktur beobachtet (Abb. 5.3.3.3(a)). Unmittelbar nacheinander aufgezeichnete Bilder von diesem Bereich, die zusammen einen Film ergeben, zeigen eine hohe Mobilität der Strukturelemente – im Gegensatz zu der höher geordneten Phase in Abbildung 5.3.3.1. Im Vergleich der Fouriertransformationen in den Abbildungen 5.3.3.2(b) und 5.3.3.3(b) erkennt man jedoch die gleiche Symmetrie. Aus der Beobachtung über mehrere Experimente kann geschlußfolgert werden, daß die Strukturelemente in Abhängigkeit von ihrer Dichte eine mehr oder weniger gut geordnete Phase bilden, es sich jedoch stets um dieselbe Spezies handelt.

Nach einem Experiment im STM wurde das Beugungsbild der Probe im LEED untersucht. Bemerkenswerterweise zeigte die Phase entgegen der Erwartung keine Überstruktur, sondern lediglich die (1×1) -Reflexe des Ag-Grundgitters.

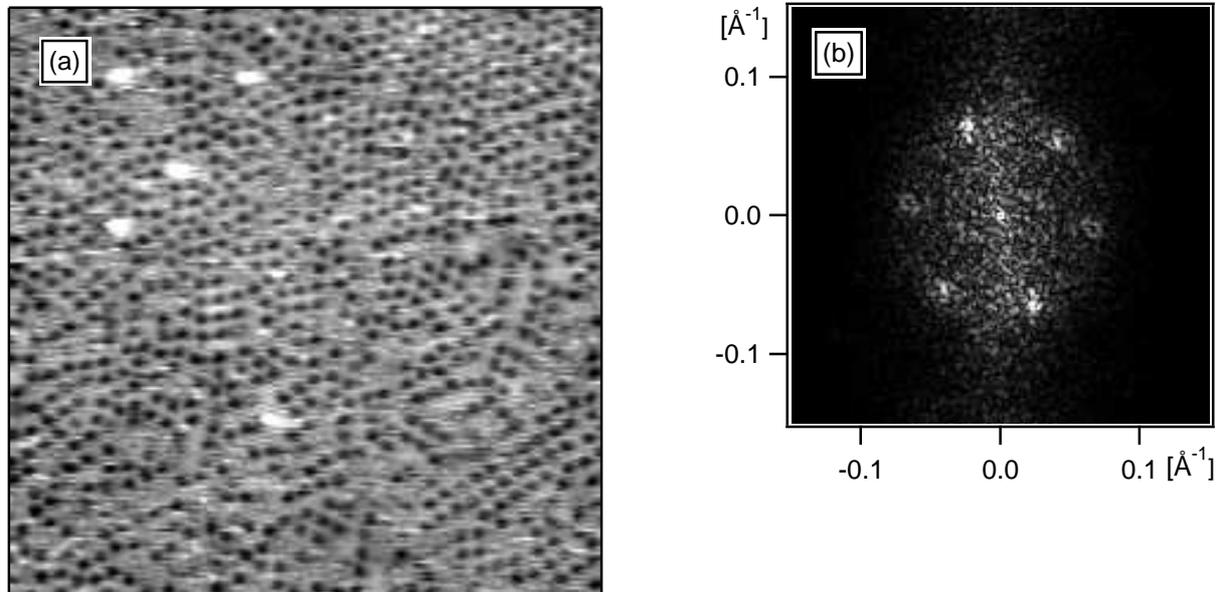


Abb. 5.3.3.3 : (a) STM-Bild nach der gleichen Vorbehandlung wie in Abb. 5.3.3.1;
 300 K, UHV, $(500 \text{ \AA})^2$, $U_T = 0,5 \text{ V}$, $I_T = 1,0 \text{ nA}$;
 (b) Fouriertransformation zu (a)

Molybdat nach zusätzlicher Präparation einer $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktionsphase

Nach zusätzlicher Präparation einer $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktionsphase mit einem $O1s$ -Signal bei 528,3 eV konnte diese auch im STM beobachtet werden. Abbildung 5.3.3.4(a) zeigt einen vollständig bedeckten Bereich, während sich die $p(4 \times 4)O$ -Struktur in (b) bereits teilweise aufgelöst hat und man die Bildung der Auflöselöcher und Ag-Inseln beobachtet. Aus der dazugehörigen Fouriertransformation in (c) läßt sich die Gitterkonstante eindeutig zu 11,6 Å bestimmen (entspricht dem 4,0-fachen von 2,89 Å). Oft wurden bei diesen Experimenten anstelle der $p(4 \times 4)O$ -Struktur ausschließlich die bekannten Auflöselöcher gefunden. In diesen Fällen hat die (sehr reaktive) $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion offenbar während der Vorbereitung des STM-Experimentes mit Bestandteilen des Restgases abreagiert.

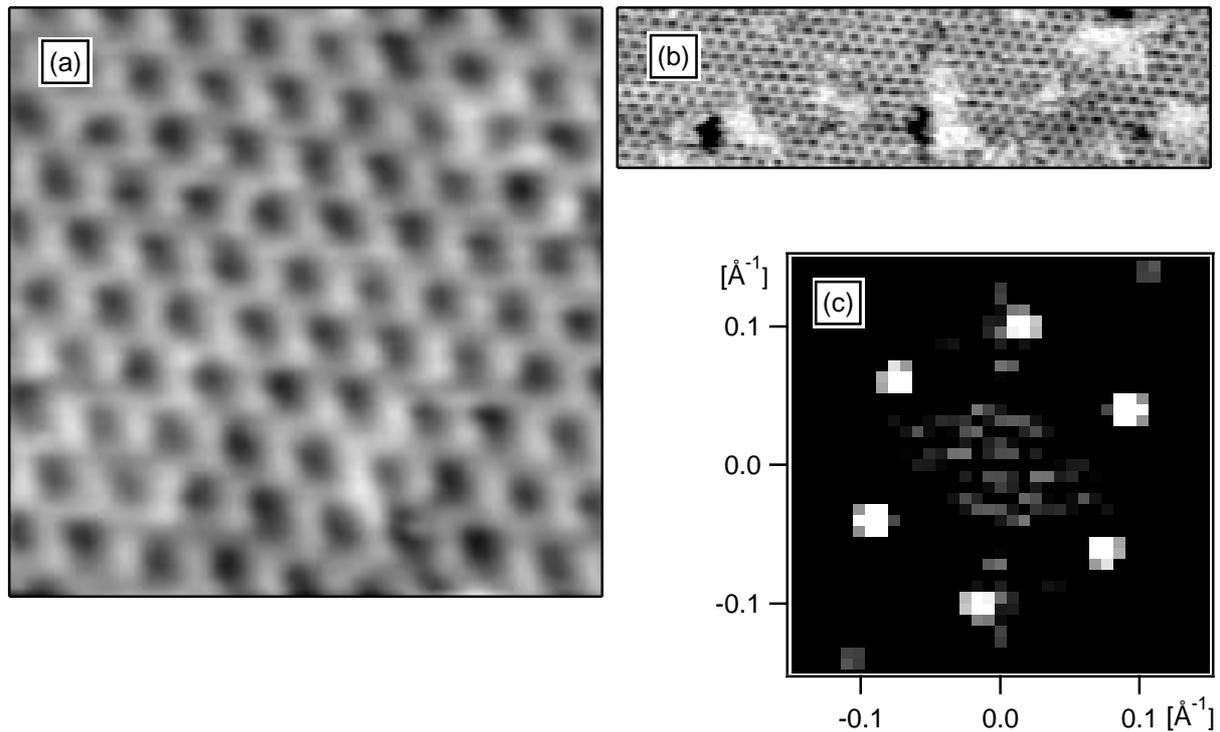


Abb. 5.3.3.4 : p(4×4)O-Rekonstruktion, präpariert auf einer molybdänhaltigen Ag-Probe;

(a) 300 K, UHV, $(100 \text{ \AA})^2$, $U_T = 1,2 \text{ V}$, $I_T = 0,5 \text{ nA}$;

(b) 300 K, UHV, $440 \text{ \AA} \cdot 120 \text{ \AA}$, $U_T = 0,4 \text{ V}$, $I_T = 2,0 \text{ nA}$;

(c) Fouriertransformation zu (a)

In Koexistenz mit der p(4×4)O-Struktur bzw. ihrer Auflöselöcher, also nach Exposition der Probe in NO₂, trat eine andere Molybdatphase auf. Sie unterscheidet sich signifikant von der zuerst beschriebenen spektroskopisch reinen Phase in $\sqrt{3}$ -Richtung des Grundgitters, da sie entlang der dicht gepackten Richtung orientiert ist. Auf den ersten Blick zeigt sie ebenfalls hexagonale Symmetrie, bei genauerer Analyse erkennt man jedoch eine ausgezeichnete Richtung. Im STM-Bild in Abbildung 5.3.3.5(a) erkennt man zwei geordnete Bereiche in leicht zueinander verdrehter Orientierung. Zwischen den beiden Bereichen ist eine weitere, ungeordnete Phase vorhanden. Unten in der Mitte befindet sich eine Insel mit zwei Löchern, wahrscheinlich ein Bereich sauberen Silbers, auf dem einst eine p(4×4)O-Phase existierte. Anhand der Fouriertransformationen in den Abbildungen 5.3.3.5(b) und (c) der beiden strukturierten Bereiche wird die jeweils ausgezeichnete Richtung deutlich. Der Abstand der grün markierten Reflexe ist kürzer als der der anderen sich jeweils gegenüberliegenden Intensitäten. Die Rücktransformation in den Realraum ergibt einen Vektor von 17,7 Å Länge, das ist das 6,1-fache des Silberatomabstandes (2,89 Å), sowie einen Vektor mit einer Länge

von 5,0 Å-Abständen ($= 14,4 \text{ \AA}$). Diese beiden Überstrukturvektoren sind entlang der Grundgittervektoren des Substrates (bzw. der der $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion, vgl. Abb. 5.3.3.4) ausgerichtet. Es handelt sich demnach um eine (5×6) -Überstruktur, die entsprechend in drei verschiedenen Rotationsdomänen auf dem Substrat vorliegen kann – zwei davon sind hier zu sehen.

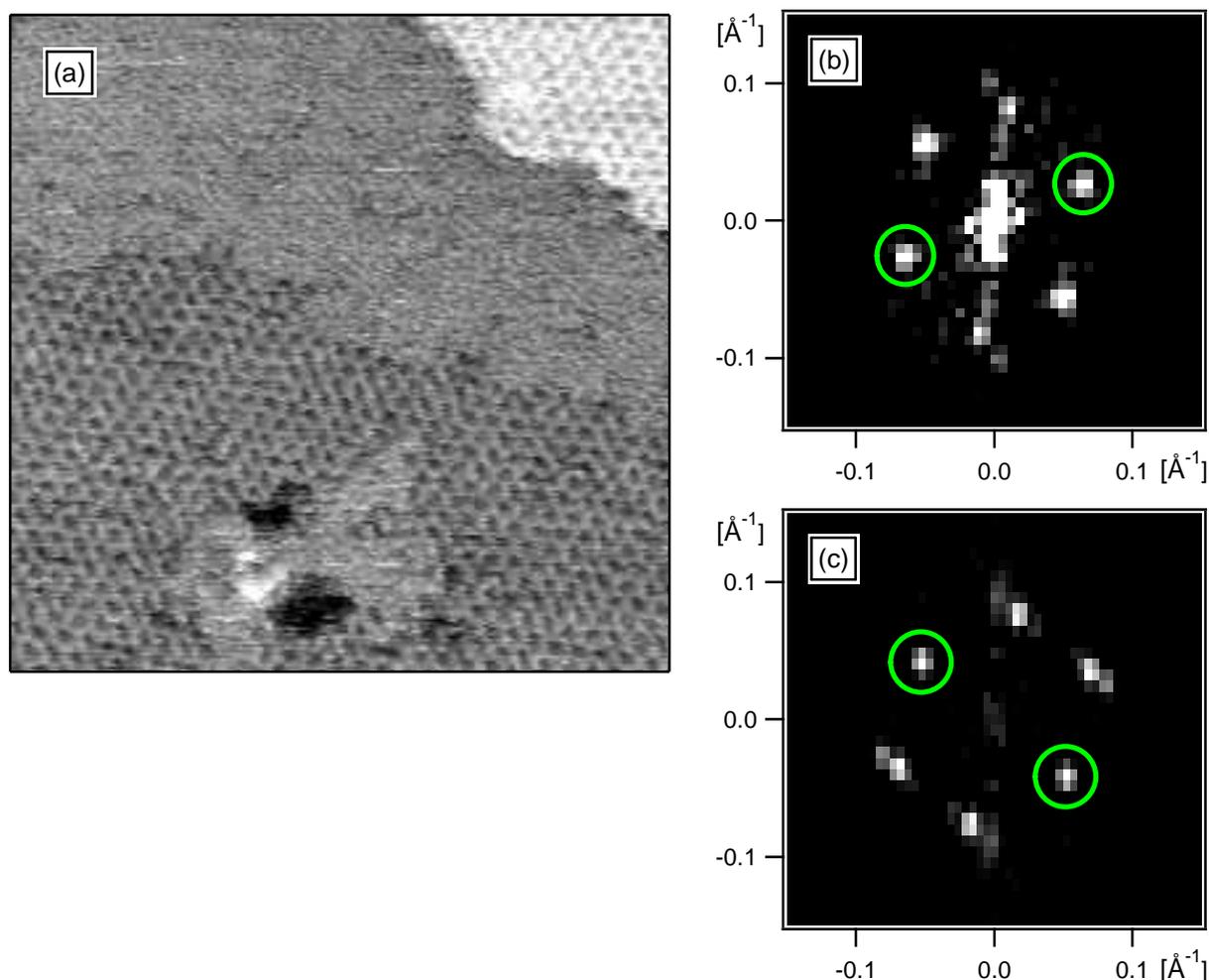


Abb. 5.3.3.5 : (a) STM-Bild einer molybdänhaltigen Phase nach Präparation einer $p(4 \times 4)O$ -Rekonstruktion; 300 K, UHV, $(480 \text{ \AA})^2$, $U_T = -0,7 \text{ V}$, $I_T = 2,0 \text{ nA}$;
 (b) Fouriertransformation des rechten oberen Bereiches aus (a)
 (c) Fouriertransformation des unteren Bereiches rechts aus (a)

In einer weiteren Messung wurden ebenfalls zwei Rotationsdomänen dieser (5×6) -Struktur identifiziert (Abb. 5.3.3.6). Wahrscheinlich aufgrund veränderter Tunnelbedingungen wurde sie anders abgebildet, so daß die Abweichung von der hexagonalen Symmetrie sofort ersichtlich wird.

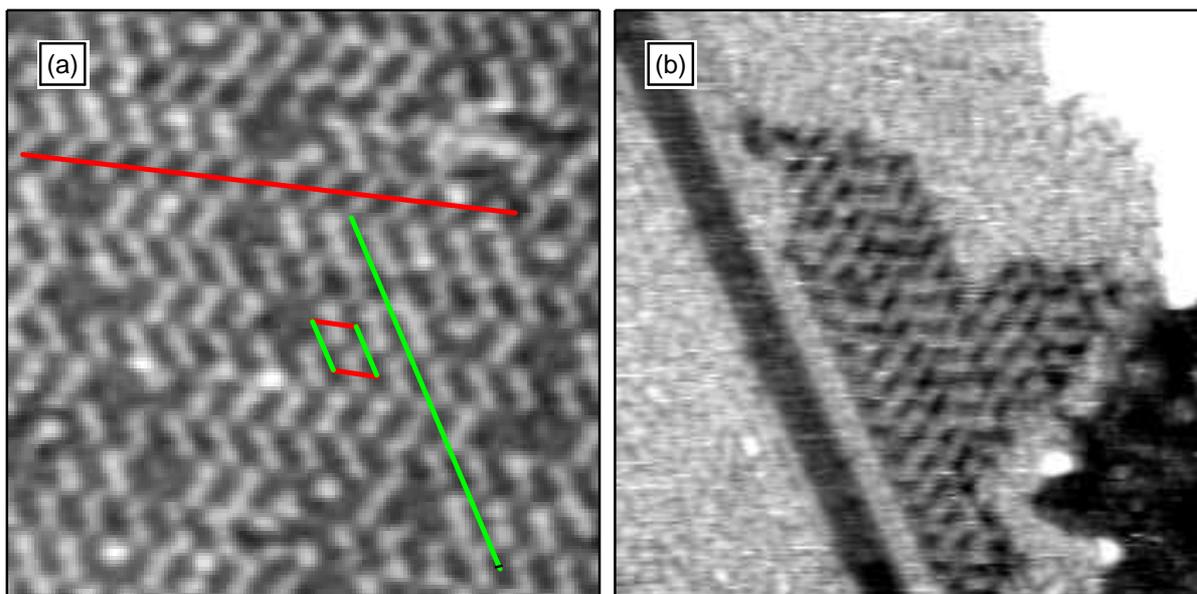


Abb. 5.3.3.6 : STM-Bilder einer molybdänhaltigen Phase nach NO_2 -Exposition;
 300 K, UHV, $U_T = -1,3$ V, $I_T = 2,0$ nA; (a) $(200 \text{ \AA})^2$, (b) $(290 \text{ \AA})^2$;

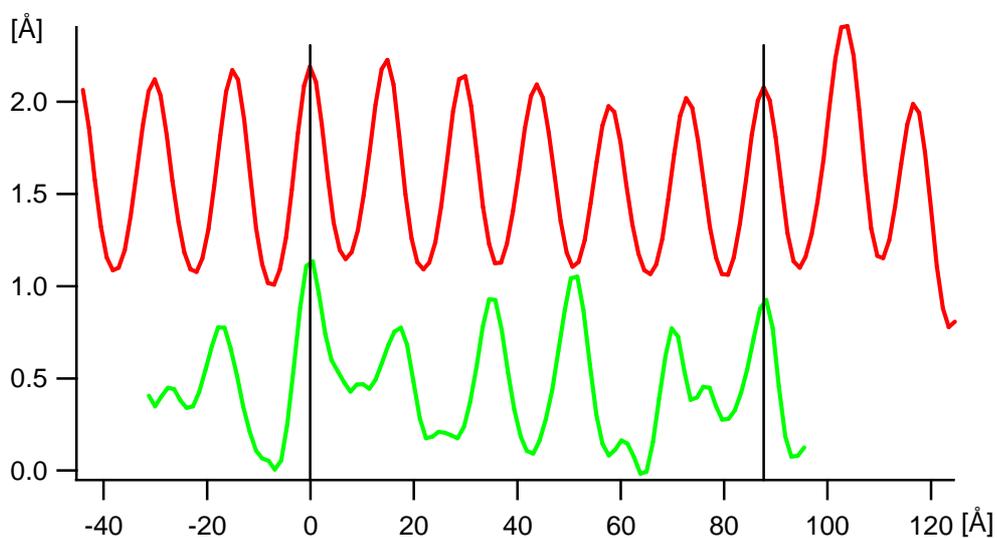


Abb. 5.3.3.7 : Höhenprofil entlang der roten und der grünen Linien in Abb. 5.3.3.6(a)

Anhand der Höhenprofile in Abbildung 5.3.3.7 erkennt man deutlich die unterschiedliche Periodizität der Struktur entlang der beiden markierten Richtungen. Nach $87,7 \text{ \AA}$ (entspricht 30 Ag-Atomabständen) fallen die Maxima beider Kurven wieder übereinander : bei der roten Linie nach sechs, bei der grünen nach fünf Perioden. Folglich entspricht eine Periode in Richtung der roten Linie fünf Ag-Abständen, eine der grünen Linie sechs Ag-Abständen, und

es handelt sich ebenfalls um eine (5×6) -Überstruktur, deren Einheitszelle in Abbildung 5.3.3.6(a) eingezeichnet ist. In Abbildung 5.3.3.6(b) ist die (5×6) -Struktur in einen ungeordneten Bereich eingebettet, wie man ihn bereits in der vorherigen Messung (Abb. 5.3.3.5(a)) beobachten konnte. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine ungeordnete Form des Molybdates. Auffällig ist der parallel zur Struktur verlaufende Streifen, der mehrmals beobachtet wurde. Es könnte sich dabei um einen Defekt des Kristalls handeln.

Vergleich beider Molybdatphasen

Beide Phasen sollen anhand der verschiedenen Vorbehandlung, die offensichtlich für ihre wesentlichen Unterschiede verantwortlich ist, diskutiert werden. Die Spezies, welche nach NO_2 -Exposition auftritt und eine (5×6) -Überstruktur ausbildet, könnte eine sauerstoffreichere Molybdatphase sein. Die $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$ -Struktur wäre hingegen eine sauerstoffärmere Variante, die sich nach Heizen durch Sauerstoffverlust aus ersterer bildet; bei ihr würde es sich damit um die hochstabile Phase handeln. Zwar zeigen die Mo3d -Spektren in Abbildung 5.3.1.2 an, daß Molybdän in zwei unterschiedlichen Oxidationszuständen vorliegt, allerdings läßt sich keine Korrelation, z.B. ein sich veränderndes Intensitätsverhältnis, mit vorausgegangener NO_2 -Exposition herstellen. Unter der Annahme, daß Molybdän im wesentlichen im Oxidationszustand +VI vorliegt, könnte es sich bei den beiden Phasen z.B. einerseits um ein (sauerstoffreicheres) Silbermolybdat, wie z.B. Ag_2MoO_4 , und andererseits um (sauerstoffärmeres) Molybdäntrioxid, MoO_3 , handeln.

Weitere Strukturen auf der molybdänhaltigen Silberoberfläche

Unter Bedingung, bei denen die $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$ -Phase existierte, konnten einmalig weitere Phasen beobachtet werden, die im folgenden gezeigt und deren Symmetrien analysiert werden. Mangels Reproduzierbarkeit ist eine weitergehende Analyse jedoch nicht sinnvoll.

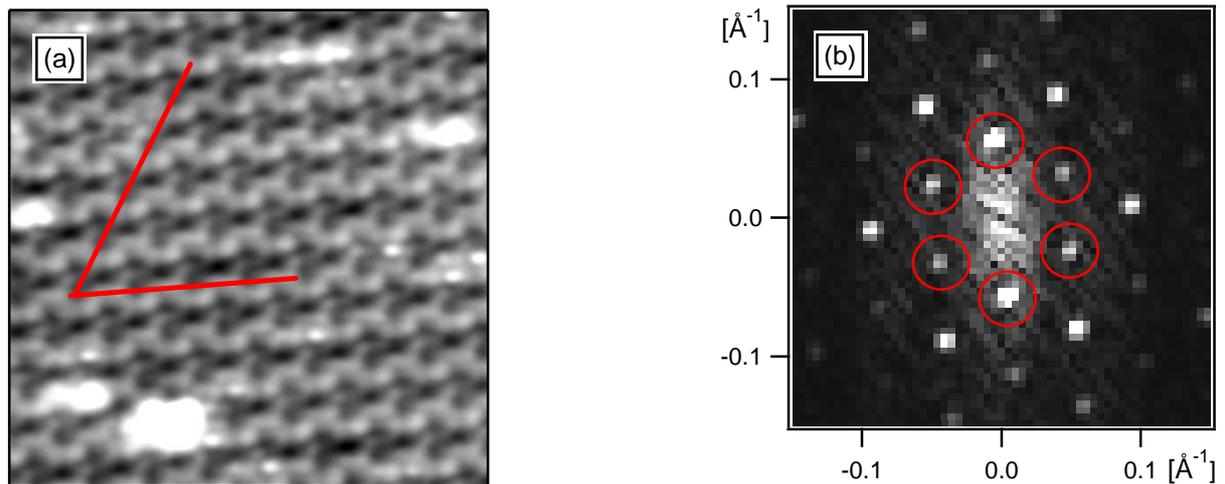


Abb. 5.3.3.8 : (a) 300 K, UHV, $(180 \text{ \AA})^2$, $U_T = -1,1 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$;

(b) Fouriertransformation zu (a); die Vektoren der rot markierten Intensitäten zeigen die Periodizität entlang der roten Linien in (a) an

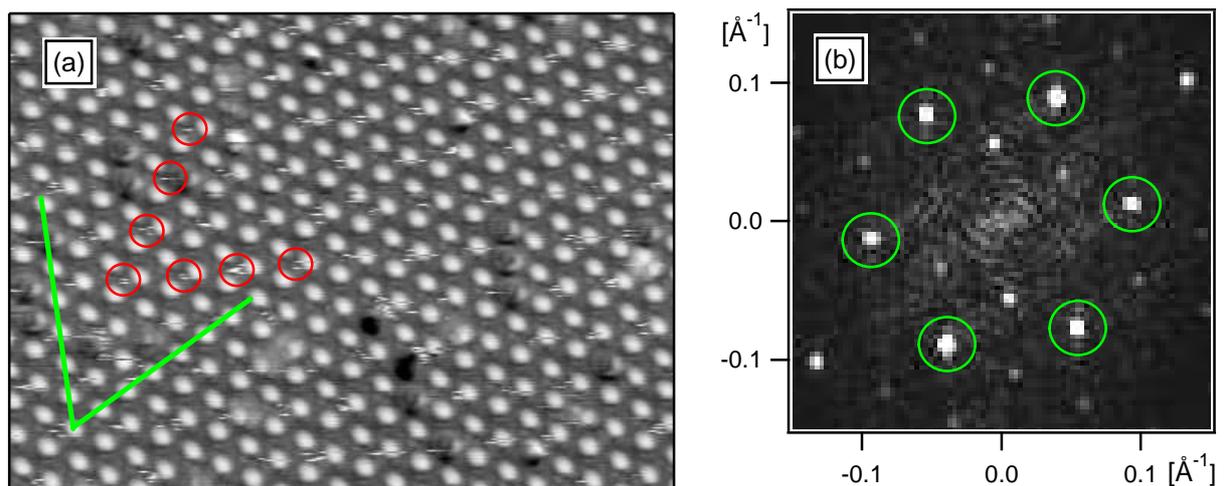


Abb. 5.3.3.9 : (a) 300 K, UHV, $250 \text{ \AA} \cdot 180 \text{ \AA}$, $U_T = -1,0 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$;

(b) Fouriertransformation zu (a); die Vektoren der grün markierten Intensitäten zeigen die Periodizität entlang der grünen Linien in (a) an

Abbildung 5.3.3.8(a) zeigt die erste Aufnahme einer neuen Struktur hexagonaler Symmetrie, wie anhand der zugehörigen Fouriertransformation in 5.3.3.8(b) besser deutlich wird. Aus den rot markierten Intensitäten folgt eine Überstruktur, deren Realraumvektoren entlang der roten Linien $20,7 \text{ \AA} = 7,2 \text{ Ag-Abstände}$ lang sind und eine Rotation gegenüber den Ag-Grundgittervektoren von ca. 15° besitzen. Zusätzlich sind weiter außen liegende Interferenzmaxima mit einem um $\sqrt{3}$ längeren Abstand vorhanden, die gegenüber ersteren um 30° verdreht sind. Die hohe Intensität dieser Maxima bedeutet, daß das STM-Bild eine markante Substruktur aufweisen muß, die jedoch durch einfaches Hinsehen nicht erkennbar ist. Ihre Natur wird beim Vergleich mit der Abbildung 5.3.3.9(a) deutlich. Diese zweite STM-Aufnahme entstand an derselben Stelle der Probe, jedoch nach einer Veränderung der Abbildungseigenschaften der Tunnelspitze durch temporäre Variation der Tunnelparameter. Sie zeigt nun eine Struktur hoher hexagonaler Symmetrie, wobei die Periodizität der markanten Punkte, gekennzeichnet durch die grünen Linien, mit $12,1 \text{ \AA} = 4,2 \text{ Ag-Abstände}$ um den Faktor $\sqrt{3}$ kürzer ist als die der zuvor ausgemachten, in Abbildung 5.3.3.8(a) rot eingezeichneten Struktur. Die zugehörigen Intensitäten der Fouriertransformation (in Abb. 5.3.3.9(b) grün markiert) entsprechen genau denen der erwarteten Substruktur aus der ersten Aufnahme. Bei genauer Betrachtung der zweiten Aufnahme findet sich auch die ursprünglich beobachtete Symmetrie wieder, denn im STM-Bild sind zwischen den markanten Punkten in $\sqrt{3}$ -Abständen kleine Signale vorhanden, die zunächst wie eine Störung aussehen, wahrscheinlich aber echte Strukturelemente sind (in Abb. 5.3.3.9(a) rot markiert). Die entsprechenden Reflexe finden sich übereinstimmend in der Fouriertransformation wieder.

Versucht man nun, die gewonnenen Informationen mit dem Ag-Grundgitter abzugleichen, stößt man bei $7,2 \text{ Ag-Abständen}$ und einem Rotationswinkel von ca. 15° auf eine mögliche Überstruktur $(2\sqrt{13} \times 2\sqrt{13})R13,9^\circ = (\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13,9^\circ$. Die perfekt ausgeprägte hexagonale Struktur aus Abbildung 5.3.3.9 mit der Periodizität von $12,1 \text{ \AA}$ erhält man durch Auffüllen dieser Einheitszelle entlang der Diagonale mit zwei zusätzlichen Elementen in fcc- und hcp-Position. Die Periodizität von $12,1 \text{ \AA}$ ergibt sich dann aus der Länge des $\sqrt{52/3}$ -fachen des Ag-Atomabstandes. Die Skizze in Abbildung 5.3.3.10 verdeutlicht diesen Vorschlag.

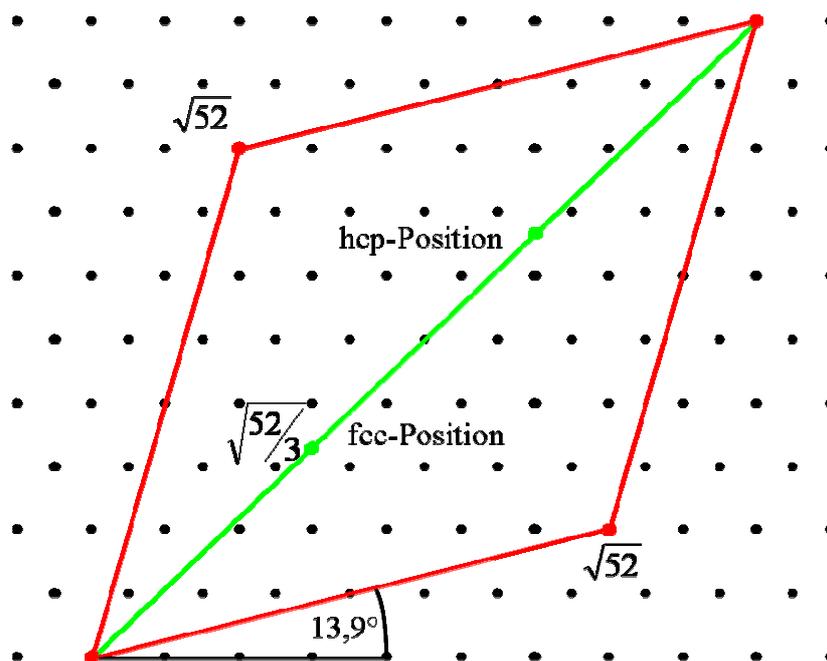


Abb. 5.3.3.10 : mögliche Überstruktur der Phase in Abb. 5.3.3.8 und 5.3.3.9

schwarz : Ag-Grundgitter

rot : Einheitszelle der $\sqrt{52} \times \sqrt{52} R13,9^\circ$ -Struktur, wie in Abb. 5.3.3.8

grün : Diagonale mit fcc- und hcp-Positionen auf $\frac{1}{3}$ -Länge, entsprechend der Struktur in Abb. 5.3.3.9

In einem Übersichtsbild (Abb. 5.3.3.11) wird die Koexistenz der $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13,9^\circ$ -Struktur mit der $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$ -Phase gezeigt. Der dunkle Bereich links zeigt die $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13,9^\circ$ -Struktur. Man erkennt zusätzliche helle, unregelmäßig verteilte Adsorbate. Im Zentrum des Bildes sind zwei große Inseln der $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$ -Phase vorhanden. Rechts in der Mitte und oben sind kleinere Bereiche, deren Symmetrie einer $p(4 \times 4)O$ -Struktur entspricht, obwohl diese Phase unter den Bedingungen der Vorbehandlung nicht vorhanden sein sollte. Die Aufzeichnung wurde durchgeführt, nachdem sich die Probe bereits 60 Stunden im UHV der STM-Kammer befand – möglicherweise hat der beschriebene Alterungsprozeß der Molybdate bereits eingesetzt und Sauerstoff zur Verfügung gestellt, der zur Bildung einer $p(4 \times 4)O$ -Phase führen könnte. Die restliche Fläche ist durch eine ungeordnete, nicht näher charakterisierbare Phase ausgefüllt. Das Höhenprofil in Abbildung 5.3.3.12 zeigt einen Unterschied zwischen der $(\sqrt{52} \times \sqrt{52})R13,9^\circ$ -Struktur und der $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$ -Phase von etwa einer Ag-Monolage ($2,36 \text{ \AA}$) an.

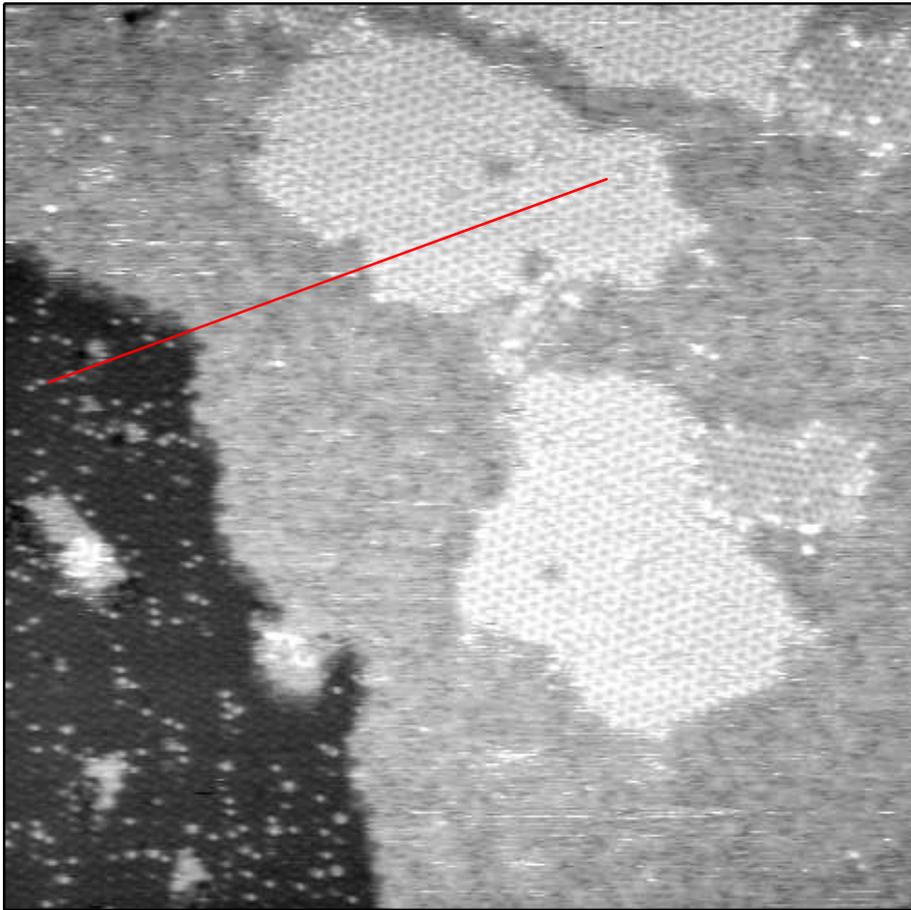


Abb. 5.3.3.11 : Übersichts-STM-Bild nach 60 Stunden im UHV des STM;
300 K, UHV, $(960 \text{ \AA})^2$, $U_T = -1,3 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$;

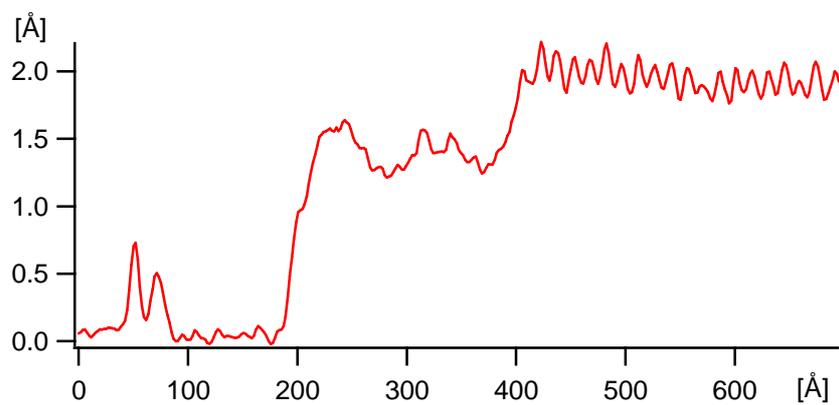


Abb. 5.3.3.12 : Höhenprofil entlang der roten Linie in Abb. 5.3.3.11

Abschließend und der Vollständigkeit aller periodischer Strukturen halber soll noch ein Kuriosum gezeigt werden, welches nach erneutem Heizen derselben Probe auf 480 K beobachtet werden konnte. Wie in den Abbildungen 5.3.3.13 und 5.3.3.14(a) zu sehen ist, handelt es sich um eine quadratische Struktur, die sich auf einer ansonsten glatten und wahrscheinlich sauberen Oberfläche in Inseln zwischen Stufenkanten ausbildet. Im weiteren Verlauf entlang der Stufenkanten sind runde Objekte zu erkennen, die zur Bildung der Struktur zu führen scheinen. Abbildung 5.3.3.13 zeigt zwei um ca. 60° zueinander verdrehte Rotationsdomänen der quadratischen Struktur. Eine vergrößerte Aufnahme an einer anderen Stelle ist in Abbildung 5.3.3.14(a) zu sehen. Aus dem dazugehörigen Höhenprofil wird deutlich, daß die restliche Oberfläche glatt und strukturlos ist und daß die Höhe einer Stufenkante der der sauberen Ag(111)-Fläche entspricht ($2,36 \text{ \AA}$). Ebenfalls mit Hilfe der Fouriertransformation läßt sich die Periodizität bestimmen; der Gitterabstand beträgt $28,8 \text{ \AA}$ und damit das 10-fache des Ag-Atomabstandes. Eine der Kanten der Quadrate ist parallel zum Ag-Grundgitter ausgerichtet, so daß die Existenz der beobachteten, um etwa 60° zueinander verdrehten Rotationsdomänen plausibel erscheint.

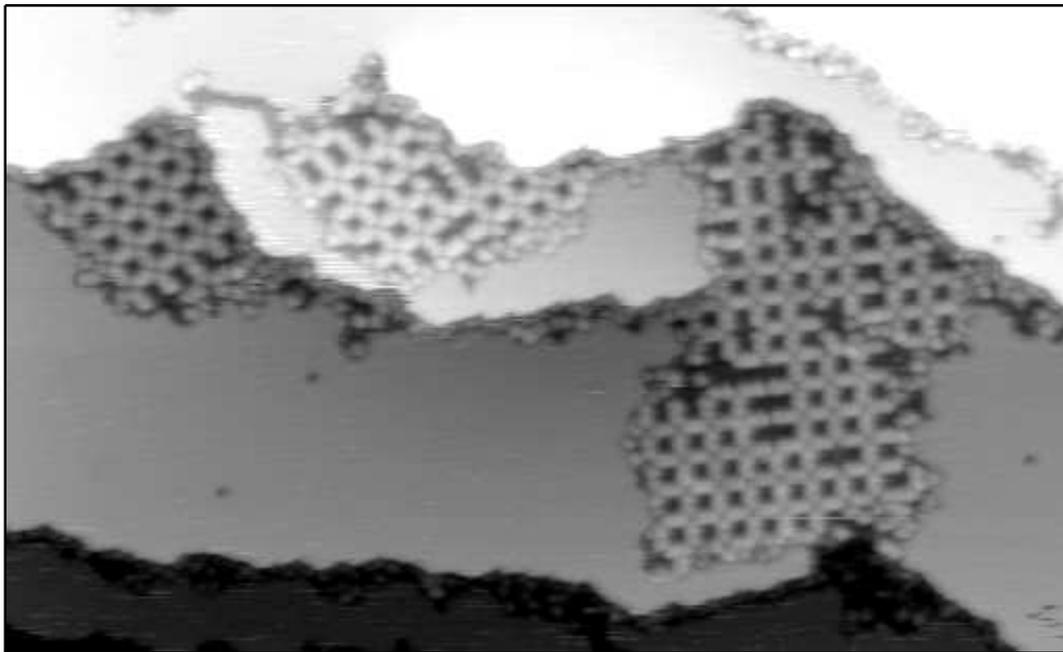


Abb. 5.3.3.13 : nach Heizen der Oberfläche aus Abb. 5.3.3.11 auf 480 K;
300 K, UHV, $980 \text{ \AA} \cdot 600 \text{ \AA}$, $U_T = -1,3 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$;

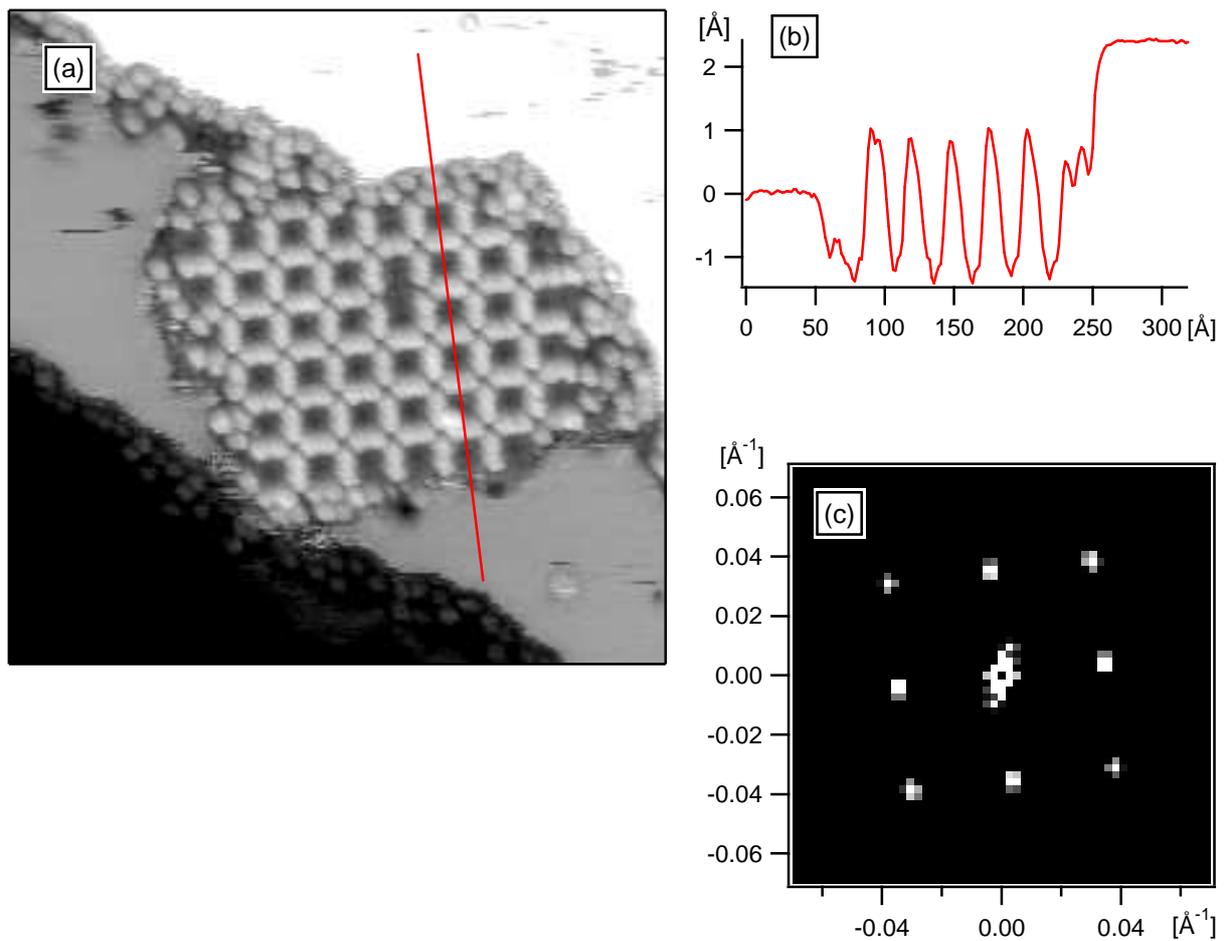


Abb. 5.3.3.14 : (a) nach Heizen der Oberfläche aus Abb. 5.3.3.11 auf 480 K;

300 K, UHV, $(390 \text{ \AA})^2$, $U_T = -1,3 \text{ V}$, $I_T = 0,7 \text{ nA}$;

(b) Höhenprofil entlang der roten Linie in (a)

(c) Fouriertransformation der Struktur aus (a)

Vergleich der Strukturen mit Molybdäntrioxid und Silbermolybdat aus der Literatur

Sowohl Molybdäntrioxid, MoO_3 , als auch die Silbermolybdate $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$ und Ag_2MoO_7 , nicht jedoch das Silbermonomolybdat, Ag_2MoO_4 , bilden Schichtstrukturen.^[92-95] Die Basis besteht stets aus Oktaederbausteinen, in deren Zentrum sich ein Molybdänatom befindet und welches von Sauerstoffatomen auf den Ecken umgeben ist. Oft sind diese Oktaeder paarweise über Kanten verknüpft, und die Paare sind dann über ihre Ecken oder wiederum über Kanten mit den nächsten Nachbarn verbunden. Für eine genaue Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen. Molybdäntrioxid besteht aus zweireihigen Oktaederketten, die sich mit einem Versatz übereinander anordnen.^[92] Beim Silberdimolybdat, $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, sind zwei Oktaederpaare über drei gemeinsame Kanten zu Viererblöcken verbunden, die sich untereinander wiederum über eine Kante verknüpfen und so in langen Ketten ausdehnen. Zwischen zwei parallel zueinander verlaufenden Ketten befinden sich die dazugehörigen Silberionen.^[94] Die interessanteste Struktur bildet zweifelsohne das Silberdecamolybdat, $\text{Ag}_6\text{Mo}_{10}\text{O}_{33}$. Ausschließlich kantenverknüpfte Oktaeder bilden unendlich lange, wellenförmige Ketten. Diese verlaufen parallel zueinander und sind über Ecken mit Oktaederquartetten verbunden, so daß zweidimensionale Schichten gebildet werden, zwischen denen sich wiederum die Silberionen befinden.^[95] Diese Struktur zeigt, daß die möglichen Anordnungen der Oktaeder untereinander sehr variabel sind. Prinzipiell ist vorstellbar, daß sich auf der $\text{Ag}(111)$ -Fläche eine einzelne solche Schicht bildet und damit der beobachteten stöchiometrischen halben Monolage Molybdat entspricht. Leider passen die in der Literatur beschriebenen zweidimensionalen Gitter nicht mit den im STM beobachteten Überstrukturen zusammen. Für das Silberdecamolybdat, welches die größte Einheitszelle besitzt, sind die Vektoren in einer Schicht mit $7,59 \text{ \AA}$ und $11,42 \text{ \AA}$ angegeben und damit viel kürzer, als die in den Experimenten beobachteten Periodizitäten. Es muß sich demnach bei den hier auf der einkristallinen Silberunterlage gebildeten Molybdaten um kompliziertere, weiter ausgedehnte Strukturen handeln.

5.3.4 Diskussion

Die Beschreibung der O- γ -Spezies auf Ag(111) in der Literatur geht auf Bao und Schlögl et al. zurück.^[29] Wie eingangs in diesem Kapitel erwähnt, handelt es sich jener Arbeit zufolge um eine Sauerstoffoberflächenspezies außergewöhnlich hoher thermischer und chemischer Stabilität, die sich unter Sauerstoffdrücken von 1 bar und Temperaturen oberhalb von 680 K bildet, also unter Bedingungen, welche denen der Realkatalyse nahe kommen. Die hohe Stabilität, vor allem im Gegensatz zu Ag₂O, welches sich bereits bei niedrigerer Temperatur zersetzt,^[38,96] wurde mit einer Restrukturierung der Ag(111)-Oberfläche erklärt.^[31] In einer anderen Arbeit zur silberkatalysierten Oxidation von Methanol zu Formaldehyd wurde unter sehr ähnlichen Bedingungen neben den Spezies O- α und O- β ebenfalls die Bildung von O- γ beschrieben.^[30] Da diese O- γ -Spezies offensichtlich nicht unter UHV-Bedingungen, sondern lediglich nach Exposition unter erhöhten Drücken auftrat, wurde ihr eine hohe Bedeutung zum Gesamtverständnis der Silberkatalyse zugeschrieben, nicht zuletzt im Hinblick auf die zu überwindende Drucklücke.

Widersprüchlich und auch nicht mit der Restrukturierung erklärbar ist jedoch der Befund, daß die oberflächennahe Phase des O- γ bei höherer Temperatur (über 900 K) desorbiere als die sich im Volumen befindliche Phase des O- β . Unter den genannten extremen Bedingungen ist die Bildung von Phasen ähnlich der Silbermolybdate wesentlich plausibler. Molybdän ist ein Standardwerkstoff in UHV-Anlagen, und die XP-spektroskopischen Messungen, die O- γ bei O1s = 529,0 eV zeigen, wurden alle in der selben Apparatur durchgeführt.^[29,30] In der Beschreibung der Anlage wird lediglich die Verwendung von Tantal zur Montage des Ag-Kristalls erwähnt, was jedoch das Vorhandensein von Molybdän nicht ausschließt. Zu der Abweichung der O1s-Bindungsenergie der O- γ -Spezies von derjenigen der hier beschriebenen Ag-Molybdate um 0,5 eV sei folgende Betrachtung angebracht : beide Spektrometer wurden auf Au4f_{7/2} = 84,0 eV kalibriert, jedoch ist in Referenz [29] Ag3d_{5/2} = 368,0 eV im Gegensatz zu Ag3d_{5/2} = 368,26 eV in dieser Arbeit. Daraus ergibt sich ein Linearitätsfehler von 0,09 %. Korrigiert man die O1s-Linie bei Schlögl^[29,30] durch Extrapolation dieses Fehlers gegenüber der Au4f_{7/2}-Linie, ergibt sich eine Abweichung von 0,4 eV zu höherer Bindungsenergie und für die beschriebene O- γ -Spezies somit O1s = 529,4 eV. Innerhalb der zugänglichen Genauigkeit handelt es sich also um die hier für Ag-Molybdate gefundene Verschiebung. Daher darf es als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß es sich bei den als O- γ bezeichneten Spezies in Wirklichkeit um Molybdänoxide oder Silbermolybdate handelt,

welche unter dem Einfluß von hohen Sauerstoffdrücken bei hoher Temperatur aus in der Nähe der Probe montiertem Molybdän gebildet wurden. Ebenfalls vorstellbar ist aber auch ein ähnliches Verhalten des mit Sicherheit in der Apparatur vorhandenen Tantal.

Der Dampfdruck von metallischem Molybdän bei den hier auftretenden Temperaturen (bis ca. 800 K) kann anhand bekannter Werte bei wesentlich höheren Temperaturen (ab ca. 2000 K) mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung als vernachlässigbar abgeschätzt werden.^[97] Molybdäntrioxid, MoO_3 , hingegen hat bereits bei 800 K einen Dampfdruck in der Größenordnung von 10^{-4} mbar.^[97] Folglich kann man davon ausgehen, daß zur Entstehung der beschriebenen Phase zunächst eine Oxidation des metallischen Molybdäns unter Einfluß von NO_2 und anschließend ein Transport des MoO_3 auf die Ag-Probe stattfindet. In der Literatur finden sich Arbeiten zur Untersuchung der Verteilung von MoO_3 auf Al_2O_3 , einem typischen Trägermaterial für Katalysatoren. Günther et al. plazierten einen MoO_3 -Kristall auf einer Al_2O_3 -Probe und verfolgten mit Hilfe eines rasternden Photoelektronenmikroskopes (SPEM) die Ausbreitung von MoO_3 in einer Sauerstoffatmosphäre bei 630 K.^[98] Als mögliche Transportmechanismen wurden ein reiner Oberflächendifusionsmechanismus und ein Gasphasentransportmechanismus genannt. Die Beobachtung, daß Feuchtigkeit in der Sauerstoffatmosphäre die Verteilungsgeschwindigkeit deutlich erhöht, deutet bereits auf den Gasphasentransport hin, weil gebildetes Hydrat, $\text{MoO}_3(\text{OH}_2)$, einen höheren Dampfdruck besitzt als das reine Oxid. In einer späteren Arbeit wurde der Gasphasentransport bestätigt,^[99] allerdings kann auch eine Kombination beider Mechanismen und somit die Existenz des Oberflächendifusionsmechanismus nicht ausgeschlossen werden. Unter den hier vorliegenden Bedingungen ist der Gasphasentransport nur schwer vorstellbar, da es keine direkte Sichtverbindung zwischen dem Molybdänprobenhalter und der polierten Oberfläche des Ag-Kristalls gibt. Die molybdänhaltigen Moleküle (diskutiert werden Trimere, $(\text{MoO}_3)_3$) könnten also nur durch Gasphasentransport auf die Probenoberfläche gelangen, wenn die mittlere freie Weglänge im Gas kleiner ist als die Abmessungen des Probenhalters, die im cm-Bereich liegen. Während der NO_2 -Dosierungen herrscht jedoch unter der Gasdusche lediglich ein Druck von ca. 10^{-4} mbar, bei dem die mittlere freie Weglänge 1 m beträgt. Die genaue Entstehung der Molybdate bleibt somit ungeklärt, ist aber aufgrund der hohen Oberflächenmobilität des Molybdäntrioxides gut vorstellbar.

Ebenfalls übereinstimmend zwischen O- γ und den Molybdaten ist der maximale beobachtete Bedeckungsgrad von $\Theta(\text{O-}\gamma) = 0,50 \text{ ML}$. Es ist auch vorstellbar, daß Molybdate auf einem

Silberkatalysator Einfluß auf den Epoxidierungsmechanismus nehmen, da gezeigt werden konnte, daß größere Mengen an MoO_3 als Promotoren bei der silberkatalysierten Propylenepoxidierung zur Erhöhung der Selektivität führen.^[100]

In späteren Arbeiten von Bukhtiyarov und Schlögl et al. zur katalytischen Aktivität von Silber wird auf die O- γ -Spezies nur noch am Rande eingegangen. Auf polykristallinen Proben reduzierten sich die Diskussionen auf nukleophilen und elektrophilen Sauerstoff.^[16,17] Schließlich wurde als Ergebnis eines *in situ*-Experimentes, währenddessen die Epoxidierung von Ethylen stattfand, ausgeführt, daß der Reaktionsumsatz nur von diesen beiden Sauerstoffphasen abhängt und weitere Phasen (unter anderem auch O- γ) lediglich die Oberfläche besetzen und somit die Umsatzrate des Katalysators reduzieren würden.^[18]

In der vorliegenden Arbeit konnten mittels Rastertunnelmikroskopie zwei Molybdatphasen reproduzierbar identifiziert werden. Eine von ihnen bildet eine $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})$ -Überstruktur, die nach Heizen auf ca. 800 K auftrat und bei der es sich wahrscheinlich um die hochstabile Form des Molybdates handelt. Die andere Phase konnte nach einer zusätzlichen NO_2 -Dosierung beobachtet werden und erscheint als eine (5×6) -Überstruktur. Weitere einmalig beobachtete Symmetrien als auch ungeordnete Phasen zeigen an, daß das System in Übereinstimmung mit der Vielzahl an beschriebenen Silbermolybdaten in der Literatur in der Lage ist, noch andere Strukturen zu bilden.

5.4 Elektrophiler Sauerstoff bzw. O- α

In der Literatur werden weitere Sauerstoffspezies auf der Ag-Oberfläche diskutiert. Eine wesentliche Frage ist, welche dieser Spezies die Rolle des sogenannten elektrophilen Sauerstoffes bei der Ethylenepoxidierung spielt. Die Bezeichnung elektrophiler Sauerstoff geht auf Grant und Lambert zurück, die seine chemische Aktivität so beschrieben, daß er das Ethylenmolekül über die π -Bindung angreife und somit zur Bildung des Epoxides führe.^[14] Auch in jüngeren Arbeiten zur Erklärung des Epoxidierungsmechanismus steht die Suche nach dem elektrophilen Sauerstoff weiterhin im Mittelpunkt.^[17]

Von 1993 bis 1996 diskutierten Bao und Schlögl et al.^[29,30] die Phasen O- α , O- β und O- γ auf der Ag(111)-Fläche nach Sauerstoffhochdruckexposition – in späteren Arbeiten wurde jedoch wieder Abstand von ihnen genommen.^[16,17] Spektroskopisch sind O- α und O- β ohnehin nicht eindeutig charakterisierbar, und ihre Präparation ist alles andere als geradeheraus. Möglicherweise handelt es sich bei ihnen um Erscheinungen elektrophiler Sauerstoffspezies, deren genauere Untersuchungen, insbesondere im Hinblick auf die Bedeutung in der katalysierten Ethylenepoxidierung, andauern.

Während der beschriebenen Präparationen sowohl der p(4 \times 4)O-Phase als auch der Molybdate, also unter Einsatz von NO₂, wurde die Bildung einer weiteren Sauerstoffspezies beobachtet; eine reproduzierbare Präparation konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden. Abbildung 5.4.1 zeigt fortlaufende O1s-Spektren der Probe, die nach der jeweils angegebenen Behandlung aufgezeichnet wurden :

1. Durch Beschuß mit Ar-Ionen gereinigt und durch Heizen ausgeheilt
2. Präparation einer p(4 \times 4)O-Phase, NO₂ wahrscheinlich überdosiert
3. Auf 500 K geheizt und dabei gemessen
4. Nach 30 Minuten Heizen auf 500 K
5. Nach 2 Minuten Heizen auf 570 K
6. Nach Lagerung im UHV für 12 Stunden
7. Auf 570 K geheizt und dabei gemessen
8. Präparation einer p(4 \times 4)O-Phase

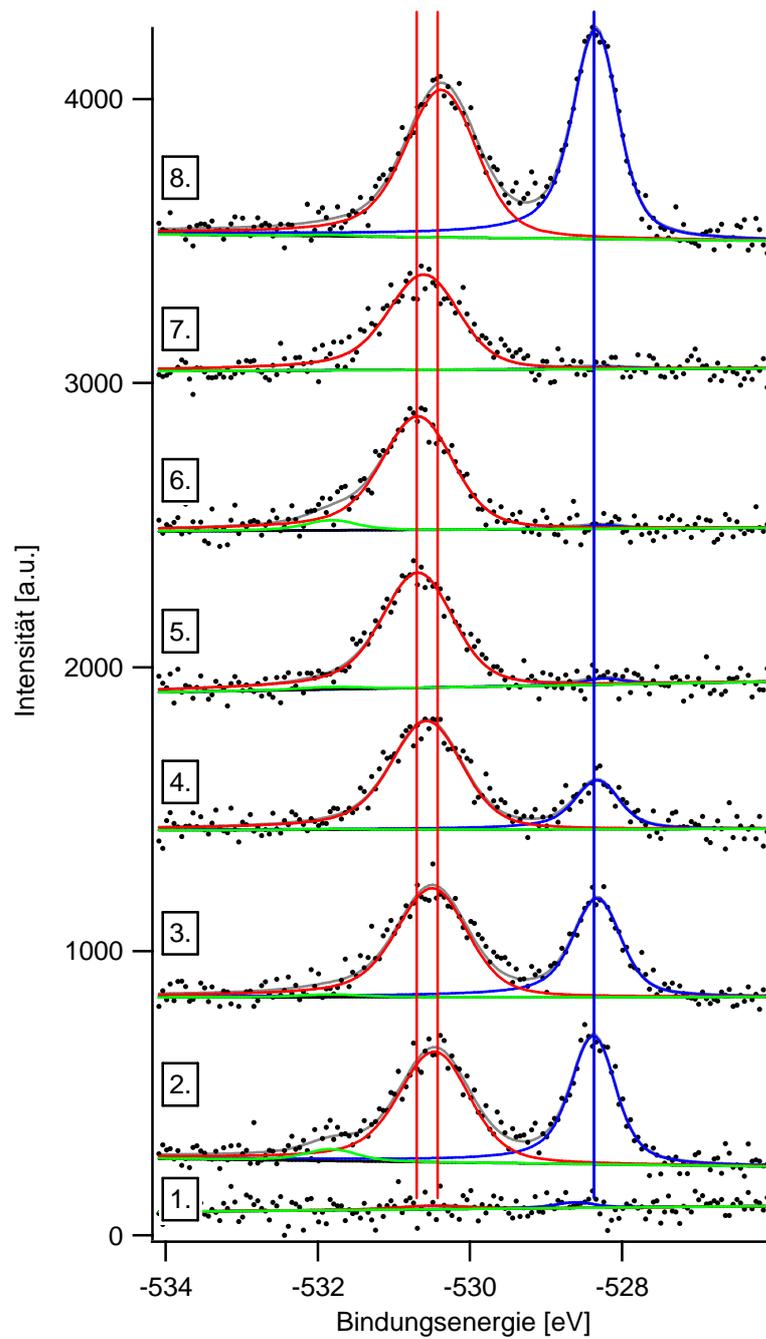


Abb. 5.4.1 : O1s-Spektren nach der im Text angegebenen Behandlung;

O1s = 528,3 eV, O1s = 530,3 - 530,65 eV, O1s = 531,8 eV;

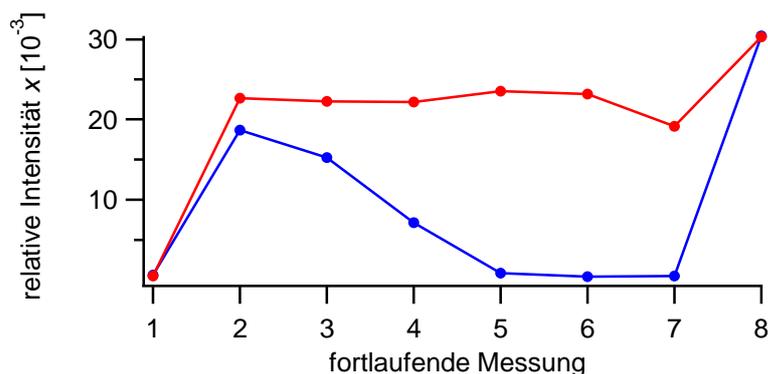


Abb. 5.4.2 : Verlauf der relativen Intensität von $O1s = 528,3 \text{ eV}$ und $O1s = 530,3 - 530,65 \text{ eV}$

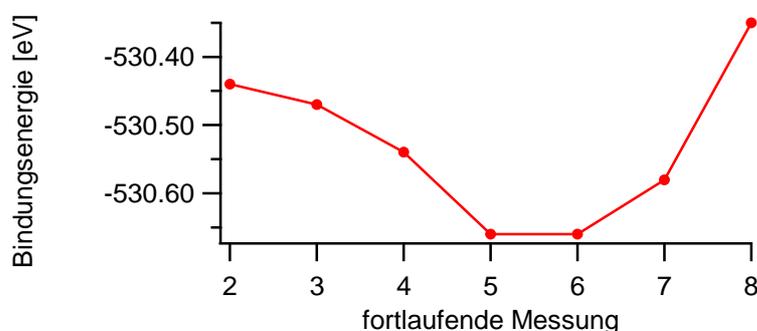


Abb. 5.4.3 : Verlauf der Bindungsenergie

Gemeinsam mit der $p(4 \times 4)O$ -Phase ist offensichtlich die neue Spezies entstanden; das Experiment wurde nach einem Umbau der Dosieranlage durchgeführt, so daß wahrscheinlich mehr NO_2 dosiert wurde als für die Präparation einer reinen $p(4 \times 4)O$ -Phase notwendig ist. Anschließend wurde durch konsekutives Heizen die $p(4 \times 4)O$ -Phase langsam desorbiert und gleichzeitig die Existenz von Carbonat und $CO_{2,ad}$ ausgeschlossen. Auffällig ist die direkte Korrelation der Verschiebung der neuen $O1s$ -Linie mit der Menge an $p(4 \times 4)O$ -Phase, wie aus den Abbildungen 5.4.2 und 5.4.3 hervorgeht. Die alleinige neue Spezies erscheint bei $O1s = 530,65 \text{ eV}$, in Koexistenz mit der $p(4 \times 4)O$ -Phase dagegen bei $O1s \approx 530,4 \text{ eV}$. Die konstante relative Intensität zeigt an, daß die Desorptionstemperatur über 570 K liegen muß. Aufgrund der $O1s$ -Bindungsenergie und der Temperaturbeständigkeit oberhalb der Carbonat- und $CO_{2,ad}$ -Desorption handelt es sich dabei in Übereinstimmung mit der Beschreibung in der Literatur wahrscheinlich um eine Form des elektrophilen Sauerstoffes. Eine weitergehende Charakterisierung wurde nicht vorgenommen und steht für spätere Arbeiten aus.

6. Experimenteller Teil II

Um der Überbrückung der Druck- und Materiallücke näher zu kommen, wurden Experimente mit Hilfe des Rastertunnelmikroskopes (STM) unter Bedingungen durchgeführt, die denen eines realen katalytischen Reaktors nahekommen. In sogenannten *in situ*-Experimenten sollte die Bildung von Sauerstoffphasen auf dem Silbereinkristall verfolgt werden, während die Epoxidierungsreaktion nachweislich stattfindet oder stattgefunden hat. Für einen kontinuierlichen Betrieb war die Auslegung der STM-Kammer als Flußreaktor wünschenswert. Da jedoch anfangs die Umsatzrate an der verhältnismäßig kleinen Probe unbekannt war, sollte auch ein Betrieb als Satzreaktor möglich sein, um die für einen Nachweis im QMS benötigte Menge des Epoxides, im folgenden Ethylenoxid genannt, aufkonzentrieren zu können. Der Parameterraum wurde auf Temperaturen zwischen 400 K und 500 K sowie Drücke im mbar-Bereich festgelegt, da die Reaktion unter diesen Bedingungen bekanntermaßen abläuft.^[101] Zur Herrichtung der STM-Kammer als Umsatzreaktor mußten bestimmte Umbauten vorgenommen werden, wie die Erweiterung des Gaseinlaßsystems mit Massenflußreglern sowie der Einbau einer hochdruckkompatiblen Probenheizung in Form einer Lichtleiterfaser, die Infrarotlicht eines Diodenlasers auf ein an der Rückseite einer Probe montiertes Siliziumcarbidscheibchen strahlt. Für die Entnahme des Produktgasgemisches wurde ein auf die Probe gerichtetes, dünnes Rohr montiert, welches außerhalb der Kammer in ein UHV-kompatibles Ventil mündet (siehe Kapitel 3.2).

6.1 Umsatzmessungen im Reaktor

Als Vorbereitung für *in situ*-STM-Experimente mußten Randbedingungen erkundet werden, die einen Produktnachweis ermöglichen. Die wesentlichen Einschränkungen bestehen einerseits in der zugänglichen Nachweisgrenze des Ethylenoxides und andererseits in der maximal erzielbaren, noch unbekanntem Reaktionsrate der verwendeten Silberproben. Bei allen Umsatzexperimenten kamen anstatt der Einkristalle polykristalline Silberproben sowie aktiviertes Ag-Nanopulver der Firma Aldrich zum Einsatz. Das STM wurde ausgebaut, um Fehler durch die dort verbauten zahlreichen Materialien auszuschließen. Der Aufbau der Apparatur wurde in Kapitel 3.2 erläutert. Die Dimensionierung der in Abbildung 3.2.1 als Kapillare bezeichneten Verbindung zwischen dem Entnahmeventil an der STM-Kammer und der QMS-Analysekammer wurde zunächst mit Hilfe einer Leitwertberechnung abgeschätzt. Sie wurde dann mit einem etwa 160 cm langen, 3 mm innendurchmessenden Edelstahlrohr realisiert, so daß sich im Strömungsgleichgewicht mit einem Gasfluß von $2,0 \cdot 10^{-3}$ mbar · l / s ein Druckabfall von einem Millibar auf etwa 10^{-5} mbar am Meßkopf des QMS einstellte.

6.1.1 Voruntersuchungen zum Nachweis des Ethylenoxides, Analytik

Die Analyse des Produktgasgemisches und damit der Nachweis über die Bildung des Ethylenoxides sollte mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) der Firma Pfeiffer Vacuum (vormals Balzers), Typ „Prisma“ QMA 200 erfolgen. Zur Quantifizierung aller im Reaktionsgas auftretenden Bestandteile wurde Argon als inertes Trägergas verwendet. Um sämtliche relativen Stoffmengenangaben x auf Argon beziehen zu können, mußten die unterschiedlichen Ionisationswahrscheinlichkeiten und die Fragmentbildung im Meßkopf des QMS über Referenzspektren ermittelt werden. Die angegebenen Gasmischungen (Gesamtdruck ca. 1 mbar) wurden mittels absoluter Partialdruckmessung durch Membranmanometer in der leeren STM-Kammer hergestellt und direkt in die QMS-Analysekammer geleitet. Ethylenoxid, Reinheit 3.0, und Kohlendioxid, Reinheit 4.5, beide von Linde, wurden temporär über weitere Dosierventile angeschlossen; die Mischung von Ethylenoxid in Argon wurde durch mehrfaches Verdünnen hergestellt. Aus den Massenspektren in Abbildung 6.1.1 und den folgenden Zusammenhängen wurden die relativen, auf Argon bezogenen Ionisationswahrscheinlichkeiten σ bestimmt (das Spektrum für die Messung von CO₂ ist nicht gezeigt).

$$x(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{Ar})} = \frac{\text{Int}(m/z=32)}{\text{Int}(m/z=40)} \cdot \sigma(\text{O}_2, m/z=32) \quad \sigma(\text{O}_2, m/z=32) = 0,90$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{Ar})} = \frac{\text{Int}(m/z=44)}{\text{Int}(m/z=40)} \cdot \sigma(\text{CO}_2, m/z=44) \quad \sigma(\text{CO}_2, m/z=44) = 0,90$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_4) = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_4)}{n(\text{Ar})} = \frac{\text{Int}(m/z=26)}{\text{Int}(m/z=40)} \cdot \sigma(\text{C}_2\text{H}_4, m/z=26) \quad \sigma(\text{C}_2\text{H}_4, m/z=26) = 1,54$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})}{n(\text{Ar})} = \frac{\text{Int}(m/z=43)}{\text{Int}(m/z=40)} \cdot \sigma(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, m/z=43) \quad \sigma(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, m/z=43) = 8,1$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = \frac{n(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})}{n(\text{Ar})} = \frac{\text{Int}(m/z=44)}{\text{Int}(m/z=40)} \cdot \sigma(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, m/z=44) \quad \sigma(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}, m/z=44) = 1,8$$

Die Quantifizierung von Sauerstoff, Kohlendioxid und Ethylen war einfach anhand der Signale $m/z = 32$, $m/z = 44$ und $m/z = 26$ durchzuführen. Das Signal $m/z = 28$ war für Ethylen ungeeignet, da auch Kohlenmonoxid, welches ein massenspektroskopisches Fragment des Reaktionsproduktes CO_2 darstellt, dieses m/z -Verhältnis besitzt. Möglicherweise wird CO auch direkt bei der Oxidation von Ethylen gebildet. Die Grenzen der Methode liegen eindeutig in den Nachweismöglichkeiten des Ethylenoxides, dessen Bildung lediglich im Prozent- bis Promillebereich erwartet werden darf. Wie Abbildung 6.1.1(c) zeigt, sind die intensivsten Signale von Ethylenoxid im Gemisch mit Argon $m/z = 29$ und $m/z = 44$ (bei $m/z = 36$ und $m/z = 38$ handelt es sich um natürlich vorkommende Argonisotope). Das Signal $m/z = 29$ ist problematisch, weil bei der Reaktion anwesendes Ethylen durch den ^{13}C -Gehalt ebenfalls eine Intensität bei $m/z = 29$ besitzt. Auch das Signal bei $m/z = 44$ kann nicht ohne weiteres verwendet werden, da zunächst davon auszugehen ist, daß das Hauptprodukt der Katalyse Kohlendioxid sein wird. Weitere, für Ethylenoxid relativ charakteristische Signale sind noch $m/z = 42$ und $m/z = 43$, für die es allerdings auch geringe Beiträge von anderen Komponenten in der Reaktionsgasmischung gibt, was durch die Vergrößerung des $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{Ethylen}$ -Spektrums in Abbildung 6.1.1(d) aufgezeigt wird. Hier handelt es sich offensichtlich um Verunreinigungen des Ethylens mit C_3 -Kohlenwasserstoffen, deren Gesamtanteil laut Herstellerangabe maximal 400 ppm ausmacht. Der geringste Störbeitrag ist bei $m/z = 43$ vorhanden. Nimmt man eine Verdoppelung des Signals als signifikanten Nachweis für die Produktbildung an, so liegt die Nachweisempfindlichkeit für Ethylenoxid, bezogen auf Argon, bei etwa $1 : 10^4$ (Verhältnis der Partialdrücke).

Ein Versuch, diese C_3 -Verunreinigungen durch Ausfrieren in der Zuleitung zwischen Flaschendruckminderer und Dosierventil ($p(\text{C}_2\text{H}_4) \approx 1 \text{ bar}$) zu reduzieren, blieb erfolglos. Der

Siedepunkt von Ethylen liegt bei 169 K,^[102] so daß die Kühlfalle mit trockeneisgekühltem Aceton beschickt wurde ($T \approx 195$ K). Unter der Annahme, daß die Verunreinigungen bei $m/z = 43$ im wesentlichen durch Propan, C_3H_8 , die bei $m/z = 42$ zusätzlich durch Propylen, C_3H_6 , verursacht werden, ist dieser Befund in guter Übereinstimmung mit folgender thermodynamischer Abschätzung. Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung lassen sich aus bekannten Daten (Siedepunkt bei Normaldruck und Dampfdruck bei 293 K)^[102] die zu erwartenden Dampfdrücke bei 195 K bestimmen. Diese sind mit $p(C_3H_8) = 160$ mbar und $p(C_3H_6) = 220$ mbar derart groß, daß in der Zuleitung kein Reinigungseffekt auftritt.

Eine Möglichkeit der Ausnutzung des deutlich empfindlicheren Signals von Ethylenoxid bei $m/z = 44$ zur Herabsetzung der Nachweisgrenze ist die Verwendung von atomreinem ^{13}C -Ethylen, $^{13}C_2H_4$. Dieses stand mit einer Reinheit von 99 Atomprozenten zur Verfügung (Matheson, USA). Abbildung 6.1.1(b) zeigt das Spektrum der entsprechenden Referenzgasmischung, und man erkennt deutlich, daß die für Ethylen typischen Signale um zwei Einheiten nach rechts verschoben sind. Kohlendioxid, welches aus der Totaloxidation des Ethylen stammt, sollte unter diesen Bedingungen bei $m/z = 45$ erscheinen, das intensive Signal des Ethylenoxides hingegen bei $m/z = 46$. Wie aus der Vergrößerung in Abbildung 6.1.1(e) deutlich wird, ist das Untergrundsignal von $m/z = 46$ im ^{13}C -Ethylen mit dem von $m/z = 43$ im konventionellen Ethylen (Abb. 6.1.1(d)) vergleichbar. Daher folgt aus der höheren Ionisationswahrscheinlichkeit für $m/z = 46$ im ^{13}C -Ethylenoxid eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit um etwa eine Größenordnung auf ungefähr $1 : 10^5$, bezogen auf Argon. Wegen des hohen Preises des $^{13}C_2H_4$ wurden aber im wesentlichen Experimente mit konventionellem Ethylen durchgeführt und das gebildete Ethylenoxid mit Hilfe des Signals bei $m/z = 43$ quantifiziert.

Während der Messungen mit in Argon verdünntem Ethylenoxid wurde festgestellt, daß nach Öffnen des Ventils an der STM-Kammer und Einstellen eines konstanten Argonflusses das Ethylenoxid erst stark verzögert im QMS detektiert wurde. Bei einer ersten Messung dauerte es etwa eine Stunde, bei Wiederholungen dann weniger Zeit, was darauf hindeutet, daß das Ethylenoxid relativ stark an den Edelmetallwänden haftet und die Rohrwand zunächst durch adsorbierendes Gas gesättigt wird. Da unter solchen Bedingungen kein Produktnachweis möglich sein kann (die Innenflächen der Edelmetallkammer betragen ein Vielfaches der des Rohres), wurde versucht, durch Heizen der Kammer und des Rohres auf ca. 400 K Abhilfe zu schaffen. Als Ergebnis wurde Ethylenoxid unverzüglich nachgewiesen.

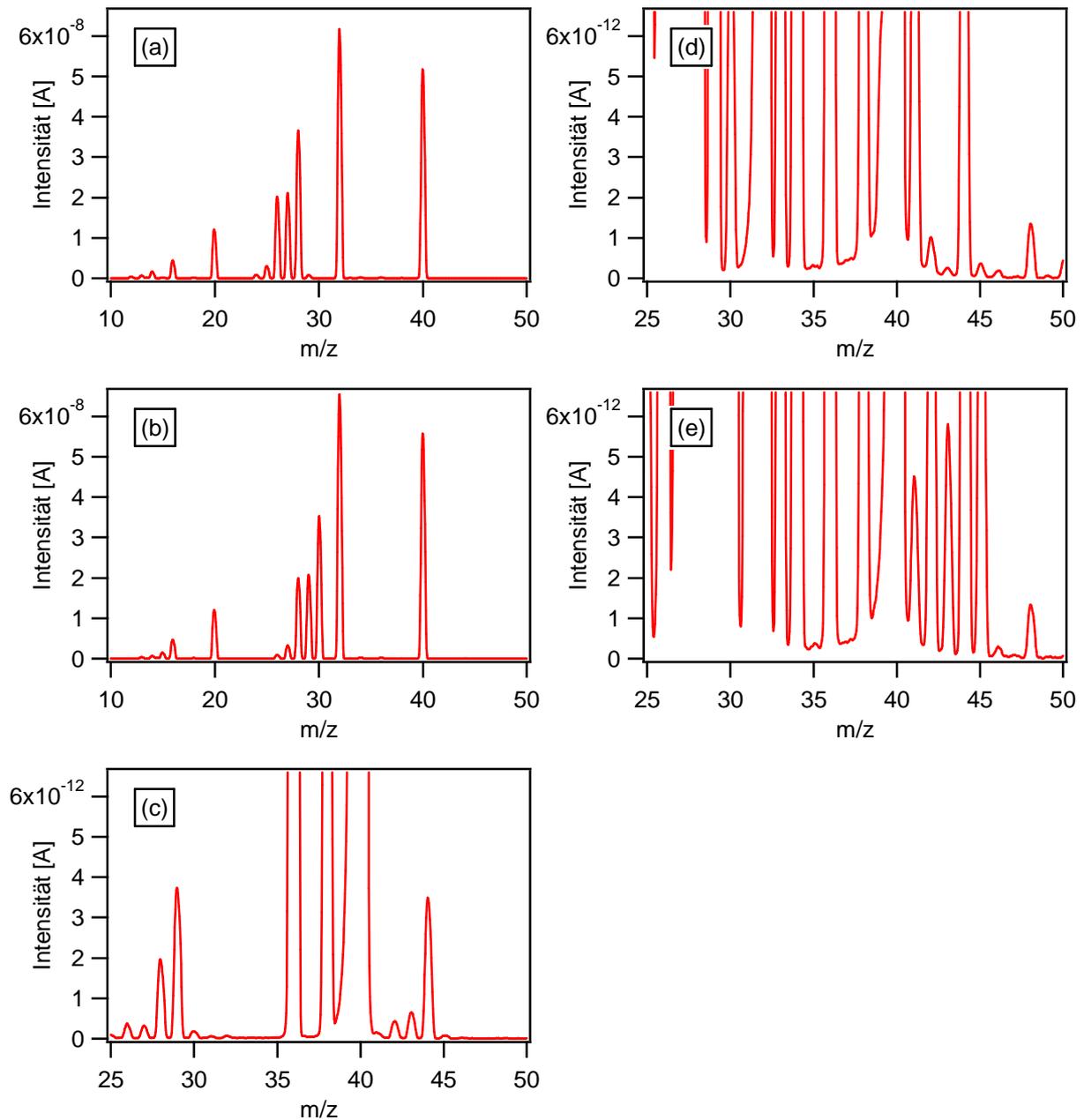


Abb. 6.1.1 : Massenspektren von Referenzgaszusammensetzungen

(a) Argon : Sauerstoff : Ethylen = 2 : 2 : 1

(b) Argon : Sauerstoff : ^{13}C -Ethylen ($^{13}\text{C}_2\text{H}_4$) = 2 : 2 : 1

(c) Argon : Ethylenoxid = 1 : 10^{-4} , um 10^4 vergrößert

(d) Argon : Sauerstoff : Ethylen = 2 : 2 : 1, wie (a), um 10^4 vergrößert

(e) Argon : Sauerstoff : ^{13}C -Ethylen = 2 : 2 : 1, wie (b), um 10^4 vergrößert

6.1.2 Betrieb der STM-Kammer als Satz- und Durchflußreaktor

In der konstant auf 370 K bis 400 K temperierten STM-Kammer (ohne eingebautes STM) wurden Umsatzexperimente im Satzbetrieb erprobt. Zum Einsatz kam stets eine Gasmischung aus Argon : Sauerstoff : Ethylen im Verhältnis von 2 : 2 : 1 mit einem Gesamtdruck von $p = 0,8$ mbar. Es wurden Blindversuche ohne Silberprobe durchgeführt, teilweise mit einer Goldprobe, die entweder ungeheizt (und somit auf der Temperatur der Kammer) oder auf maximal 500 K geheizt vorlag. Die typische Reaktionsdauer betrug etwa 16 Stunden. Stets wurde die Bildung einiger Prozente CO_2 und ein kaum signifikanter Anstieg des Signals bei $m/z = 43$ beobachtet, der weniger als einem Zehntel Promille an Ethylenoxid, jeweils bezogen auf Argon, entspricht. In einem Experiment, in dem die Temperatur der Kammer auf 330 K abgesenkt wurde, konnte keine CO_2 -Bildung nachgewiesen werden, was auf eine totaloxidierende katalytische Aktivität des Edelstahls ab ca. 370 K hindeutet.

Positivexperimente wurden mit Silberblechen von ChemPur, Reinheit 99,995 %, durchgeführt. Eine Probe in Größe der Einkristalle (Gesamtdurchmesser 7 mm) zeigte keinen Anstieg der Umsätze gegenüber den Blindmessungen. Ein etwa 100 cm^2 großes Silberblech lieferte nach 10 Minuten langer Vorbehandlung mit 10 mbar Sauerstoff bei 430 K im Satzbetrieb innerhalb von 16 Stunden 33 % CO_2 , im Flußbetrieb mit einer Aufenthaltsdauer von 30 Minuten im Reaktor bis zu 2 % CO_2 . Es konnten jedoch keine nachweisbaren Mengen an Ethylenoxid identifiziert werden. Somit stellte sich die Frage, ob es überhaupt möglich sei, Ethylenoxid in der Edelstahlkammer aufzukonzentrieren, um eine ausreichende Menge oberhalb der Nachweisgrenze zu erhalten. Es wurden daher Experimente zur Untersuchung der Stabilität des Ethylenoxides in der temperierten Edelstahlkammer durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Mischung von einem Prozent Ethylenoxid sowohl in Argon als auch in einer Reaktionsgasmischung eingelassen und in einem quasi Satzbetrieb ein Zerfall mit einer Halbwertszeit von etwa 6 Stunden festgestellt. Das bedeutet, daß auch während der Reaktion möglicherweise gebildetes Ethylenoxid mit dieser Zeitkonstante zerfällt, so daß ein Aufkonzentrieren über eine Dauer von 16 Stunden nicht sinnvoll ist.

Schließlich wurde noch der Möglichkeit nachgegangen, ob der Nachweis einer Bildung von Ethylenoxid im Durchflußbetrieb mit Hilfe des ^{13}C -Ethylen möglich sei. Ein neues Ag-Blech mit einer Oberfläche von 10 cm^2 wurde in die Kammer eingebracht, die zur Minimierung der Blindumsätze zunächst nicht temperiert wurde. Vor dem Einschalten der Probenheizung

wurde das durchströmende Reaktionsgas analysiert, und das Untergrundsignal bei $m/z = 46$ entsprach im Gasfluß einer Menge an Ethylenoxid von lediglich 10^{-5} , bezogen auf Argon. Bei einer Aufenthaltsdauer der Reaktionsgase von 30 Minuten konnten durch Einschalten der Laserheizung reproduzierbar erstaunliche Umsätze von bis zu 4 % CO_2 und $2 \cdot 10^{-4}$ an Ethylenoxid beobachtet werden. Allerdings stellte sich später heraus, daß durch einen Defekt am Lichtaustritt der Glasfaser die Probe nur nebenbei geringfügig geheizt wurde und im wesentlichen der darum befindliche Probenhalter aus Edelstahl auf unbekannte Temperaturen erhitzt worden sein muß. Nach Entfernung des Ag-Blechtes zur Verifizierung der Ergebnisse wurden die gleichen Umsatzraten beobachtet, so daß diese Meßreihe für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Silber keine Aussage macht. Sie liefert aber den wichtigen Beitrag, daß die Temperaturen an den der Probe benachbarten Materialien, also auch an dem STM, von entscheidender Bedeutung sind.

Zusammenfassend stellt man fest, daß die Edelstahlkammer als Modellreaktor für die Ethylenepoxidierung ungeeignet ist. Bei Raumtemperatur haftet das Produkt an der Edelstahlwand, so daß es nicht detektiert werden kann, und an der temperierten Wand ($\approx 400 \text{ K}$) wird es zersetzt. Ferner zeigten bereits die anfangs gemachten Blindumsätze eine Bildung von CO_2 , die möglicherweise edelsthal-katalysiert abläuft. Bei der Auslegung des Probenhalters ist auf die Wahl der Materialien zu achten und zu berücksichtigen, daß diese ebenfalls die Probertemperatur erreichen können.

6.1.3 Einbau und Betrieb eines Glaskolbens als Satzreaktor

Offensichtlich war es notwendig, andere Materialien als Edelstahl auf ihre Eignung für einen Umsatzreaktor zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde ein Rundkolben aus Borosilikatglas 3.3 mit einem Volumen von etwa 1,5 Litern vom Glasbläser so modifiziert, daß er komplett verschlossen ist und nur zwei Rohrzuleitungen mit einem Innendurchmesser von 4 mm besitzt, damit Berührungen des eingeschlossenen Gases mit Fremdmaterialien minimiert werden. Über die Rohrzuleitungen wurde der Kolben in die Gasflußverbindung zwischen der STM-Kammer und der QMS-Analysekammer integriert, so daß die vorhandene Gaszufuhr und die Analytik ohne weitere Umbauten verwendet werden konnten. Eine individuelle Probenheizung war nicht vorgesehen, sondern es wurde der gesamte Kolben auf die Solltemperatur des Ag-Katalysators geheizt.

Die zunächst durchgeführten Experimente über die Stabilität des Ethylenoxides, sowohl in Argon als auch in einer Reaktionsgasmischung verdünnt, zeigten keinen Zerfall. Auch die Blindumsatzraten bei geheiztem Kolben ohne eingelegtes Silber waren gering. Daraufhin wurde der Glaskolben mit Ag-Schrot (Aldrich, 99,99 %, \varnothing : 1 - 3 mm) mit einer Oberfläche von etwa 20 cm² als Katalysator beschickt und Experimente mit dem gleichen Reaktionsgas wie zuvor (Ar : O₂ : C₂H₄ = 2 : 2 : 1, $p = 0,8$ mbar) durchgeführt. Erstmals konnten in einem Satzbetrieb über Nacht (16 - 22 Stunden) signifikante Umsätze beobachtet werden, die nachweislich von der Probe stammten. Die Ergebnisse der Experimente im Glaskolben sind in Tabelle 6.1.3 zusammengestellt. Die Angaben x für Ethylenoxid ($m/z = 43$) und Kohlendioxid ($m/z = 44$) sind die auf Argon bezogenen und um die Ionisationswahrscheinlichkeiten korrigierten Intensitäten der Massenspektren, ohne daß ein Untergrundabzug erfolgte. Aussagekräftig ist folglich die Differenz zum Wert x des jeweiligen Blindexperimentes.

Die Reinheit der Anlage wird durch die Analyse durchströmenden Argons angezeigt, der Vergleich mit Reaktionsgas offenbart jedoch, daß das Untergrundsignal durch dessen Verunreinigung dominiert wird (siehe Kapitel 6.1.1). Ein Blindumsatz nach 16 Stunden ist bei 410 K leicht, bei 470 K deutlich erkennbar. In Anwesenheit des Ag-Schrotes ist nach 30 Minuten Verweildauer der Gase, das entspricht einer Entnahme kurz nach Befüllung und somit einem quasi Flußbetrieb, bei diesen beiden Temperaturen ein leichter, jedoch nicht als signifikant anzusehender Anstieg des Ethylenoxidsignals zu erkennen. Im Satzbetrieb über Nacht erkennt man deutlich die Bildung sowohl von Ethylenoxid als auch von Kohlendioxid,

deren Mengen mit der Reaktionsdauer korrelieren. Nimmt man eine konstante Bildungsrate an und berechnet die nach 30 Minuten zu erwartende Menge an Ethylenoxid, fällt auf, daß man möglicherweise nur knapp unter der benötigten Produktionsrate für einen signifikanten Produktnachweis im Flußbetrieb liegt. Die Bildungsraten sind bei 470 K mehr als doppelt so groß wie bei 410 K. Die Messungen bei 520 K zeigen eine Steigerung der Totaloxidation und eine deutliche Verminderung der Epoxidbildung. Hervorzuheben ist jedoch, daß nach diesen Experimenten eine irreversible Zerstörung der zuvor bei niedrigeren Temperaturen gemessenen epoxidierenden Aktivität festgestellt wurde. Eine anschließende Behandlung mit bis zu 160 mbar Sauerstoff bei 430 K zur Reaktivierung des Silbers blieb erfolglos.

Gas	Temperatur	Probe	Reaktionsdauer	$x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$	$x(\text{CO}_2)$
reines Ar für Untergrund- messung	300 K	ohne	30 Minuten	0,003 ‰	0,00 %
	410 K			0,005 ‰	0,00 %
	470 K			0,007 ‰	0,00 %
Reaktionsgas 0,8 mbar	410 K	ohne	30 Minuten	0,03 ‰	0,08 %
			16 Stunden	0,08 ‰	0,09 %
	470 K	ohne	30 Minuten	0,04 ‰	0,08 %
			16 Stunden	0,18 ‰	0,16 %
	410 K	Ag-Schrot	30 Minuten	0,06 ‰	0,04 %
			21 Stunden	1,2 ‰	0,57 %
			43 Stunden	2,5 ‰	1,12 %
	470 K	Ag-Schrot	30 Minuten	0,07 ‰	0,09 %
			19 Stunden	3,0 ‰	1,93 %
			42 Stunden	5,5 ‰	3,75 %
	520 K	Ag-Schrot	30 Minuten	0,07 ‰	0,21 %
			44 Stunden	0,5 ‰	8,28 %

Tab. 6.1.3 : Zusammenstellung der absoluten, auf Argon bezogenen Produktmengen x im Satzbetrieb; die Reaktionsgasmischung ist $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 2 : 2 : 1$, $p = 0,8$ mbar

6.1.4 Umsatzexperimente in einem Durchflußreaktor aus Quarzglas

Um die Eignung von Glas als Werkstoff für einen Modellreaktor, in dem die angestrebten *in situ*-Experimente zu realisieren seien, weiter zu untersuchen, wurden Messungen an einer neu aufgebauten Apparatur mit einem Durchflußreaktor aus Quarzglas durchgeführt, deren Aufbau ausführlich in Kapitel 3.3 beschrieben wurde. Die Arbeiten fanden im Rahmen zweier Forschungspraktika nacheinander statt.^[103,104] Zunächst erfolgte die Reaktionsgasentnahme über ein direktes Verbindungsrohr in die QMS-Analysekammer, so daß die Randbedingungen für einen Durchflußbetrieb mit denen in der STM-Kammer nahezu identisch waren. Bei einem Gasfluß Φ von $1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar · l / s stellte sich im Reaktor ein Druck von 1 mbar und am Meßkopf des Massenspektrometers von ungefähr 10^{-5} mbar ein. Die Bestimmung der Ionisationswahrscheinlichkeiten und die Überprüfung der Reinheit der Gase und der Anlage wurden wiederholt, und die Nachweisgrenze für Ethylenoxid lag unverändert bei $1 : 10^4$, bezogen auf Argon. Als Katalysator wurde sogenanntes aktiviertes Ag-Nanopulver der Firma Aldrich mit einer Reinheit von 99 % verwendet.

Böcklein arbeitete im wesentlichen im Durchflußbetrieb mit 176 mg des Ag-Nanopulvers, welches auf einem Glasschiffchen mittig im Reaktor plaziert wurde.^[103] Die tatsächliche Oberfläche wurde mittels BET-Sorption^[105] anfangs zu 6300 cm^2 , nach Beendigung der Experimente zu 2600 cm^2 bestimmt und entspricht damit etwa dem 100- bis 300-fachen des Ag-Schrotes aus dem vorigen Unterkapitel. Für eine der bisherigen Gasmischung ähnliche Zusammensetzung ($\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 2 : 2,4 : 1$) wurden bei einem Gesamtfluß von $\Phi = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mbar · l / s bereits ab 350 K signifikante Umsätze beobachtet (0,8 % CO_2 , 0,2 ‰ Ethylenoxid), die mit weiter steigender Temperatur kontinuierlich zunahmen und bei 470 K 48 % CO_2 und 34 ‰ Ethylenoxid betragen. Die maximale Selektivität bezüglich Ethylenoxid wurde bei 410 K mit 16,7 %, die optimale Ausbeute bei 450 K mit 5,9 % erhalten. Außerdem wurden noch die Selektivität und die Ausbeute als Funktion des Mischungsverhältnisses von Sauerstoff zu Ethylen untersucht und ein leichter Anstieg beider Größen mit zunehmendem Sauerstoffanteil festgestellt. An einem abschließend in den Reaktor gebrachten Ag(111)-Einkristall, dessen Oberfläche mit rund $0,5 \text{ cm}^2$ um vier Größenordnungen geringer ist als die des Ag-Nanopulvers, konnte unter diesen Bedingungen keine Produktbildung beobachtet werden.

Bedingt durch das direkte Verbindungsrohr zwischen dem Reaktor und der QMS-Analysekammer waren die Möglichkeiten der Variation von Druck und Gasfluß extrem eingeschränkt. Die Massenflußregler erlauben keine weitere Reduzierung der Gasflüsse, und eine Erhöhung würde ein weiteres Anwachsen des ohnehin schon im oberen Grenzbereich liegenden Arbeitsdruckes am Meßkopf des QMS ($\approx 10^{-5}$ mbar) zur Folge haben. Außerdem war kein Satzbetrieb möglich, da das Volumen des Reaktors bei direkter Gasentnahme in das QMS viel zu schnell verbraucht worden wäre, als daß ein komplettes Massenspektrum hätte aufgezeichnet werden können. Zur Erhöhung der Flexibilität der Apparatur wurde die Verbindung zur Gasentnahme in die QMS-Analysekammer neu dimensioniert, so daß der Großteil des Produktgasgemisches direkt über eine weitere Turbomolekularpumpe abgepumpt und ein nur geringer Anteil über ein Feindosierventil abgezweigt und zur Analyse dem QMS zugeführt wurde. Sein Arbeitsdruck ließ sich so auf ca. 10^{-6} mbar reduzieren.

Seibald führte weitere Experimente an Ag-Nanopulver (Aldrich, 99 %) mit Gasflüssen von $\Phi = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar \cdot l / s und unter einem Druck von ca. 10 mbar durch.^[104] In Anlehnung an die Ergebnisse von Böcklein^[103] wurden als optimierte Bedingungen ein Mischungsverhältnis von $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 5 : 1$ und eine Reaktionstemperatur von 450 K gewählt. Ziel der Arbeiten von Seibald war es, die Menge an aktivem Ag-Nanopulver zu reduzieren, um sich der Oberfläche eines Einkristalls anzunähern. Zur Bestimmung der tatsächlichen Oberfläche wurden die Ergebnisse der Sorptionsmessung für unbenutztes Nanopulver verwendet [$3,6 \text{ m}^2 / \text{g}$].^[103] Mit 20 mg Ag-Nanopulver ($\approx 720 \text{ cm}^2$) wurden bis zu 30 % Ethylenoxid und 25 % CO_2 , mit 2,3 mg des Katalysators ($\approx 80 \text{ cm}^2$) noch 5 % Ethylenoxid und 4,7 % CO_2 detektiert. Entgegen der daraus folgenden Erwartung konnte mit 0,2 mg Ag-Nanopulver im Durchflußbetrieb keine Produktbildung, im Satzbetrieb lediglich die Bildung von CO_2 beobachtet werden. In daraufhin durchgeführten Langzeitdurchflußexperimenten mit neuen Proben zeigte das Nanopulver eine Deaktivierung, deren Zeitkonstante mit der absoluten Menge des Nanopulvers zu korrelieren schien. Bei der großen Menge des Katalysators in den Experimenten von Böcklein fiel dieser Effekt nicht auf, bei der Verwendung von 0,2 mg des Katalysators hingegen war die Einstellung eines Reaktionsgleichgewichtes gar nicht erst möglich. Dieser Befund limitiert die Möglichkeit, weitere Aussagen mit Hilfe dieser Experimente zu machen. Da andererseits die Vorbehandlung, insbesondere die Art der Aktivierung dieses Katalysators durch den Hersteller, unbekannt ist, soll der beobachteten Deaktivierung keine weitere Bedeutung zugemessen werden.

6.1.5 Diskussion und Ausblick

Mit Hilfe der durchgeführten Experimente konnte gezeigt werden, daß Glas bzw. Quarzglas als Werkstoff für einen Modellreaktor zur Ethylenepoxidierung sowohl im Durchfluß- als auch im Satzbetrieb geeignet ist. Um allerdings entscheiden zu können, ob sich z.B. durch Verglasen der STM-Kammer (und wesentlicher Teile des STM selber) die angestrebten *in situ*-Experimente realisieren lassen, sind weitere Vorarbeiten notwendig, da an einem Einkristall der Größe, wie sie im STM zum Einsatz kommen, die Ethylenoxidbildung noch nicht nachgewiesen werden konnte. Um die Ergebnisse der beschriebenen Experimente, deren Bedingungen voneinander erheblich abweichen, miteinander vergleichen zu können, sollen im folgenden die jeweiligen Reaktionswahrscheinlichkeiten abgeschätzt werden.

Im Satzbetrieb ist die Ausbeute Y von Ethylenoxid, EtO, aus Ethylen, Et, gegeben durch die jeweiligen absoluten Stoffmengen n und den auf Argon bezogenen Stoffmengen x :

$$Y = \frac{n_{EtO}}{n_{Et}^0} = \frac{x_{EtO}}{x_{Et}} \quad (\text{I})$$

Die Anfangsstoffmenge an Ethylen folgt über das ideale Gasgesetz aus seinem Partialdruck p_{Et} , wobei V das Volumen des Reaktors ist :

$$n_{Et}^0 = \frac{p_{Et} \cdot V}{R \cdot T} \quad (\text{II})$$

Die Produktmenge n_{EtO} geht in die Definition der Reaktionsrate Ξ eines Katalysators mit der Oberfläche A ein : $\Xi = \frac{1}{A} \cdot \frac{dN_{EtO}}{dt}$. Für konstante Ξ :

$$\Xi = \frac{N_A}{A} \cdot \frac{n_{EtO}}{t} \quad (\text{III})$$

Die Reaktionsrate setzt sich wiederum zusammen aus der Auftreffrate der Ethylenmoleküle Z_W und der Reaktionswahrscheinlichkeit W_R :

$$\Xi = Z_W \cdot W_R \quad (\text{IV})$$

Die Auftreffrate Z_W der Ethylenmoleküle ist durch die Hertz-Knudsen-Gleichung gegeben, mit dem Ethylenpartialdruck p_{Et} :

$$Z_W = \frac{p_{Et}}{\sqrt{2\pi \cdot m k T}} = \frac{p_{Et} \cdot N_A}{\sqrt{2\pi \cdot M R T}} \quad (\text{V})$$

Solange die Abnahme des Ethylens vernachlässigbar klein ist, erhält man durch Einsetzen und

Lösen für die Reaktionswahrscheinlichkeit W_R :

$$W_R = \frac{x_{EtO}}{x_{Et}} \cdot \frac{V}{A \cdot t} \cdot \sqrt{\frac{2\pi \cdot M}{R T}} \quad (\text{VI})$$

Mit Hilfe von Gleichung (VI) wird die Epoxidierungswahrscheinlichkeit eines auftreffenden Ethylenmoleküls für die Experimente im Satzbetrieb aus Kapitel 6.1.3 berechnet.

Im Flußbetrieb ist der Gasfluß gegeben durch
$$\Phi = \frac{pdV}{dt} = RT \frac{dn}{dt} \quad (\text{VII})$$

Durch Einsetzen von (III) ist
$$\Phi_{EtO} = RT \frac{dn_{EtO}}{dt} = RT \frac{\Xi \cdot A}{N_A} \quad (\text{VIII})$$

Die Ausbeute Y im Flußbetrieb ist definiert durch die im Zeitintervall dt strömenden Stoffmengen dn , wobei dn_{Et} nicht der Menge umgesetzten, sondern anströmenden Ethylens entspricht :

$$Y = \frac{x_{EtO}}{x_{Et}} = \frac{dn_{EtO}/dt}{dn_{Et}/dt} = \frac{\Phi_{EtO}}{\Phi_{Et}} \quad (\text{IX})$$

Durch Einsetzen von (VIII) und Verwendung von (IV) und (V) kann man nach Umstellen die Reaktionswahrscheinlichkeit W_R für die Flußexperimente aus Kapitel 6.1.4 bestimmen :

$$W_R = \frac{x_{EtO}}{x_{Et}} \cdot \frac{\Phi_{Et}}{A \cdot p_{Et}} \sqrt{\frac{2\pi \cdot M}{RT}} \quad (\text{X})$$

Die in den Gleichungen (VI) und (X) enthaltenen Größen sind alle experimentell zugänglich. x_{Et} und x_{EtO} sind die im QMS gemessenen und auf Argon ($m/z = 40$) bezogenen Intensitäten des $m/z = 26$ - bzw. $m/z = 43$ -Signals. V ist das abgeschätzte Volumen des Satzreaktors und t die Satzdauer im Falle des Satzbetriebes. Im Flußbetrieb läßt sich unter der Annahme ähnlichen Strömungsverhaltens der beteiligten Gase das Verhältnis aus Gasfluß zu seinem Partialdruck wie folgt nähern : $\frac{\Phi_{Et}}{p_{Et}} \approx \frac{\Phi}{p}$. Der Gesamtgasfluß Φ ist die Summe der an den

Flußreglern eingestellten Werte und der Gesamtdruck p wird mit Hilfe des Manometers (MKS-Baratron) gemessen. Schließlich ist A die abgeschätzte oder per BET-Sorption^[105] bestimmte Katalysatoroberfläche, M die Molmasse von Ethylen und T die Gastemperatur im Reaktor. In Tabelle 6.1.5 sind die so berechneten Reaktionswahrscheinlichkeiten für die Experimente aus Kapitel 6.1.3 und 6.1.4 zusammengestellt.

Experiment	Bedingungen	W_R
20 cm ² Ag-Schrot,	$p = 0,8 \text{ mbar}$, Ar : O ₂ : Et = 2 : 2 : 1, $T = 470 \text{ K}$, $V = 1,5 \text{ l}$	
	Satzdauer 19 h, $x_{\text{EtO}} = 3,0 \text{ ‰}$, $x_{\text{Et}} = 0,5$	$4,4 \cdot 10^{-10}$
	Satzdauer 42 h, $x_{\text{EtO}} = 5,5 \text{ ‰}$, $x_{\text{Et}} = 0,5$	$3,7 \cdot 10^{-10}$
6300 cm ² Ag-Nanopulver,	$p = 1,0 \text{ mbar}$, Ar : O ₂ : Et = 2 : 2,4 : 1, $T = 470 \text{ K}$	
	$\Phi = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{s}$, $x_{\text{EtO}} = 34 \text{ ‰}$, $x_{\text{Et}} = 0,5$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
720 cm ² Ag-Nanopulver,	$p = 10 \text{ mbar}$, Ar : O ₂ : Et = 1 : 5 : 1, $T = 450 \text{ K}$	
	$\Phi = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{s}$, $x_{\text{EtO}} = 30 \text{ ‰}$, $x_{\text{Et}} = 1,0$	$2,9 \cdot 10^{-9}$
80 cm ² Ag-Nanopulver,	$p = 10 \text{ mbar}$, Ar : O ₂ : Et = 1 : 5 : 1, $T = 450 \text{ K}$	
	$\Phi = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{s}$, $x_{\text{EtO}} = 5,0 \text{ ‰}$, $x_{\text{Et}} = 1,0$	$4,3 \cdot 10^{-9}$

Tab. 6.1.5 : Reaktionswahrscheinlichkeiten W_R der Ethylenoxidbildung in Satz- und Flußexperimenten, berechnet mit Gleichungen (VI) und (X)

Der Bereich der Reaktionswahrscheinlichkeit erstreckt sich über eine Größenordnung. Sie steigt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Reaktionsgas an, wie auch von Böcklein beobachtet wurde.^[103] Die niedrigeren Werte im Satzbetrieb könnten so erklärt werden, daß eventuell auch im Glaskolben die Möglichkeit der Aufkonzentration über die lange Reaktionsdauer begrenzt ist. Weitere Unwägbarkeiten innerhalb dieser Experimente liegen jedoch in einer möglicherweise durchgeführten, jedoch unbekanntem Vorbehandlung zur Aktivierung des Ag-Nanopulvers durch den Hersteller.

Auch die Epoxidierungswahrscheinlichkeiten in der Literatur zeigen eine große Bandbreite auf. Bei Grant und Lambert beträgt die Reaktionswahrscheinlichkeit im Satzbetrieb mit einem Ag(111)-Einkristall als Katalysator ungefähr 10^{-8} , wie sich aus den Reaktionsraten Ξ („Turn-Over-Number, T.O.N.“) und den dazu zu berechnenden Auftreffraten Z_w der Ethylenmoleküle ergibt.^[14] Van Santen arbeitete mit sauerstoffvorbehandeltem, polykristallinem Ag-Pulver und hat Wahrscheinlichkeiten oberhalb von 10^{-7} gemessen.^[13] Campbell verglich einen Ag(111)- mit einem Ag(110)-Kristall und beobachtete bei letzterem eine um etwa 50 % höhere Reaktionswahrscheinlichkeit; von der Größenordnung her liegt sie auf beiden Flächen bei

ungefähr 10^{-6} .^[106] Unklar ist bisher, warum die in der Literatur gefundenen Werte um bis zu drei Größenordnungen über den hier bestimmten Wahrscheinlichkeiten liegen. Eventuell spielt eine bestimmte Vorbehandlung der Ag-Probe eine Rolle; im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit konnten dazu jedoch keine Untersuchungen durchgeführt werden.

Unter den apparativen Randbedingungen des Detektionslimits für Ethylenoxid von $1 : 10^4$ und der Oberfläche eines Einkristalls im STM von ca. $0,5 \text{ cm}^2$ kann anhand der Daten aus Tabelle 6.1.5 abgeschätzt werden, um wie viele Größenordnungen die Reaktionswahrscheinlichkeit durch Vorbehandlung der Probe oder Variation anderer Parameter, z.B. der Reaktionsgaszusammensetzung, erhöht werden muß, um das Ziel der *in situ*-STM-Experimente unter der Voraussetzung einer vollständig verglasten STM-Kammer zu erreichen. Im Vergleich zu den Experimenten im Satzbetrieb mit Ag-Schrot ist die Oberfläche des Einkristalls um etwa den Faktor 40 geringer, so daß eine Reaktionswahrscheinlichkeit von $\approx 10^{-8}$ für eine Produktbildung deutlich oberhalb der Nachweisgrenze (wie im Ag-Schrotexperiment) ausreichen würde. Um im Flußbetrieb die gleichen relativen Produktmengen x_{EIO} zu erhalten, benötigte man eine Reaktionswahrscheinlichkeit von weniger als 10^{-6} , wie z.B. ein Vergleich mit der Durchflußmessung mit 80 cm^2 Ag-Nanopulver zeigt (um den Faktor 160 größere Fläche). Gibt man sich mit etwas niedrigeren, immer noch gut detektierbaren relativen Mengen an Ethylenoxid zufrieden, sollten auch Reaktionswahrscheinlichkeiten im Bereich von 10^{-7} ausreichen. Anhand der in der Literatur kommunizierten Werte von bis zu 10^{-6} sowohl für poly- als auch für einkristalline Proben scheint das Ziel der angestrebten *in situ*-STM-Experimente auch ohne den kostspieligen Einsatz des ^{13}C -Ethylen erreichbar zu sein. Weitere Arbeiten stehen jedoch noch aus.

6.2 Messungen im STM unter realkatalysenahen Bedingungen

Obwohl die Vorarbeiten zur Produktgasanalyse noch nicht abgeschlossen worden sind und somit auf den Nachweis der Produktbildung während eines STM-Experimentes verzichtet werden mußte, wurden Messungen auf der Ag(111)-Oberfläche unter Bedingungen durchgeführt, die mit größeren Ag-Proben zum positiven Nachweis der Ethylenoxidbildung führten. Die Temperaturen der Probe lagen im Bereich von 400 K bis 500 K. Innerhalb eines Experimentes wurde zuerst die saubere, geheizte Oberfläche im UHV abgerastert und anschließend Gas eingelassen. Dabei sank die Probentemperatur zunächst ab, weil durch das Gas ein Wärmeabtransport stattfand. Durch Veränderung der Heizleistung wurde versucht, die Temperatur zu stabilisieren. Dennoch driftete die Probe in jedem Fall unter dem STM, so daß nach derartigen Maßnahmen praktisch nie dieselbe Stelle abgebildet wurde. In einigen Experimenten wurden von der Probe postexpositionell XP-Spektren im UHV aufgezeichnet, um eventuell unter Hochdruckeinfluß gebildete Oberflächenspezies zu identifizieren und mit bekannten Phasen vergleichen zu können. Im Rahmen der in diesem Kapitel gemachten Messungen kam die Mg-K α -Strahlung einer nicht monochromatisierten Röntgenquelle zum Einsatz, so daß die apparative Gesamthalbwertsbreite $\Delta E \approx 1,0$ eV beträgt und die Signale in den Spektren entsprechend breiter sind.

6.2.1 Ag(111) in einer ethylenreichen Reaktionsgasmischung

In diesem Experiment sollte der Einfluß einer ethylenreichen Reaktionsgasmischung auf Silber untersucht werden. Abbildung 6.2.1.1 zeigt zunächst die saubere, geheizte Ag(111)-Oberfläche im UHV. Man erkennt gut monoatomare Stufen, wie anhand des Höhenprofils deutlich wird. Auffällig ist die hohe, für Silber charakteristische Mobilität an den Kanten, weshalb diese stark ausgefranst erscheinen.^[88] Die Terrassen selber sind eben und glatt, und die Qualität des Gesamtbildes einer Probe bei 470 K ist hervorzuheben.

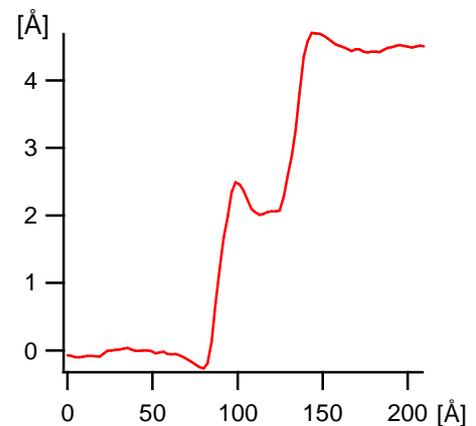
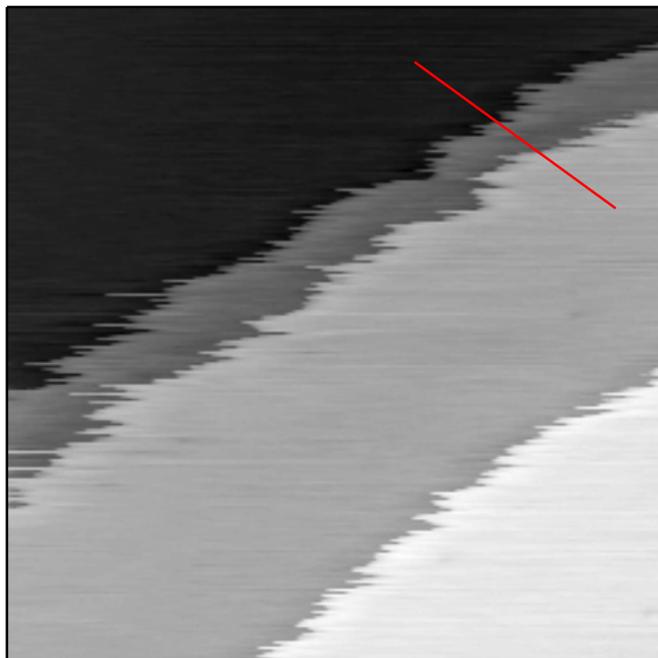


Abb. 6.2.1.2 : Höhenprofil entlang der roten Linie in Abb. 6.2.1.1; die Stufenhöhen entsprechen einem Atomlagenabstand von 2,36 Å.

Abb. 6.2.1.1 : Ag(111), 470 K, UHV, $(580 \text{ \AA})^2$, $U_T = 1,0 \text{ V}$, $I_T = 1,0 \text{ nA}$;

Anschließend wurden 0,2 mbar einer Reaktionsgasmischung mit der Zusammensetzung $\text{Ar} : \text{O}_2 : \text{C}_2\text{H}_4 = 1 : 1 : 2$ in einem quasi-Satzbetrieb in die STM-Kammer eingelassen, woraufhin die Proben­temperatur auf etwa 400 K abfiel. Nach kurzer Zeit wurden die beiden Bilder in Abbildung 6.2.1.3 aufgezeichnet. In Bild 6.2.1.3(a) ist unverändert eine Stufenkante hoher Mobilität vorhanden. Auf der weitgehend glatten Fläche sind kleine Objekte in unregelmäßiger Anordnung zu erkennen. Bild (b) zeigt atomar aufgelöst einen Ausschnitt von Bild (a). Anhand des Höhenprofils in Abbildung 6.2.1.4(a) läßt sich die Periodizität der hexagonalen Struktur zu 3,0 Å bestimmen, in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 2,89 Å für die Ag(111)-Oberfläche. Sowohl im STM-Bild (Abb. 6.2.1.3(b)) als auch in der dazugehörigen Fouriertransformation (Abb. 6.2.1.4(b)) erkennt man deutlich, daß die

hexagonale Struktur verzerrt ist, was durch eine Drift der Probe gegenüber dem STM verursacht wird. Dennoch ist die atomare Auflösung einer Probe bei 400 K unter einem Druck von 0,2 mbar als besondere Leistungsfähigkeit des STM zu werten.

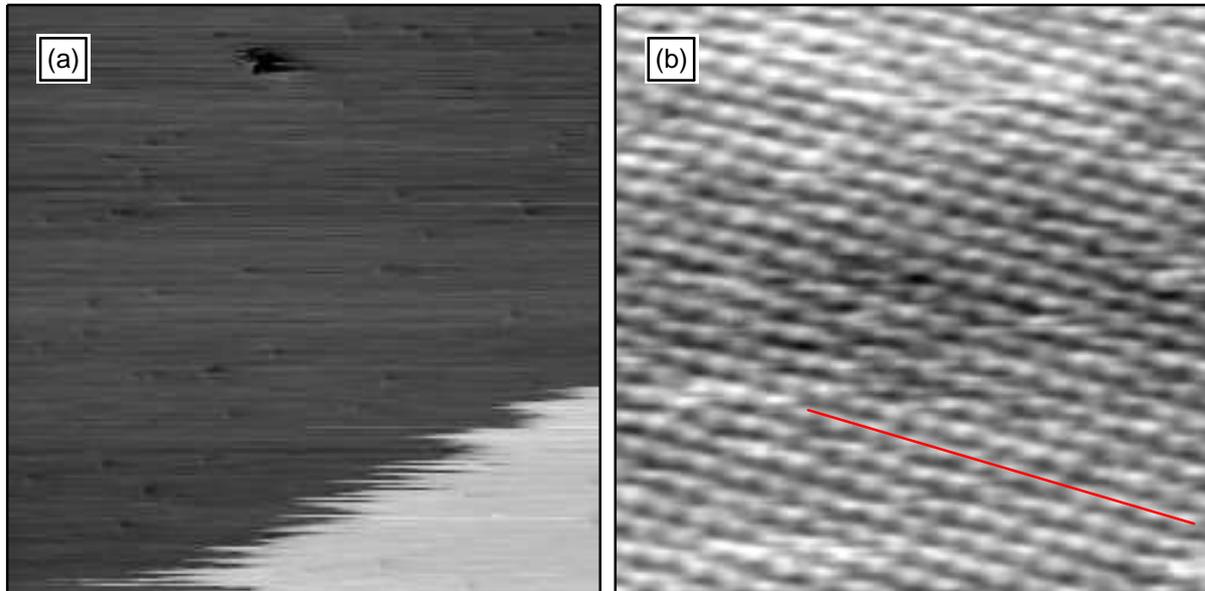


Abb. 6.2.1.3 : Ag(111), 400 K, 0,2 mbar Ar : O₂ : C₂H₄ = 1 : 1 : 2; $U_T = 1,0$ V, $I_T = 1,0$ nA;
(a) (470 Å)², (b) (50 Å)²;

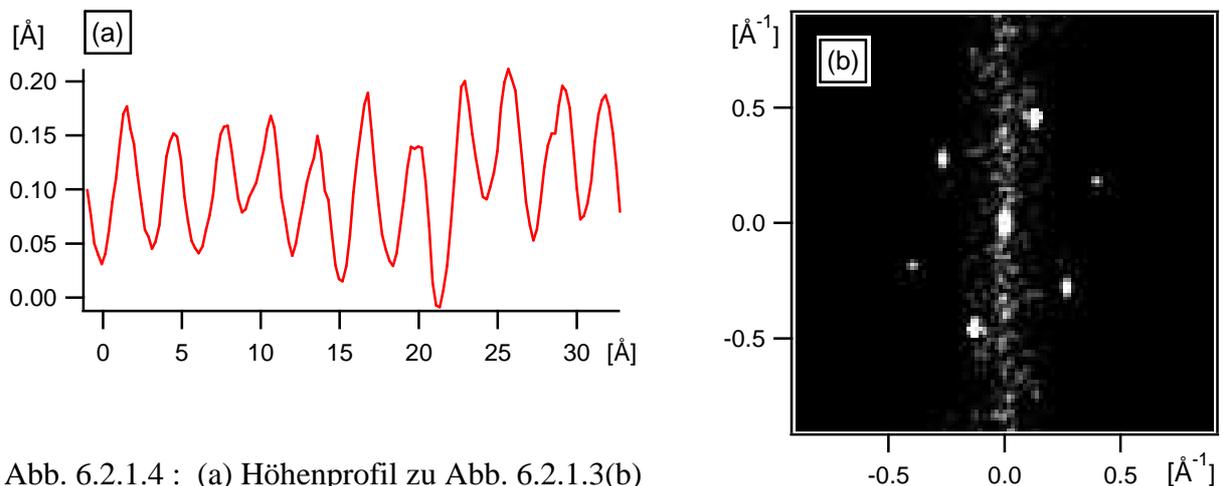


Abb. 6.2.1.4 : (a) Höhenprofil zu Abb. 6.2.1.3(b)
(b) Fouriertransformation zu Abb. 6.2.1.3(b)

Schließlich wurde die Temperatur durch Nachregeln der Heizleistung kontinuierlich erhöht, und nach einer Stabilisierungsdauer innerhalb der nachfolgenden Stunden konnten die in Abbildung 6.2.1.5 gezeigten Übersichtsbilder aufgezeichnet werden. Man beobachtet sowohl bei 435 K als auch bei 460 K keine Veränderung, sondern sieht weiterhin eine glatte und

saubere Oberfläche sowie ausgefranste Stufenkanten. In Abbildung 6.2.1.5(b) sind zwei Schraubenversetzungen zu sehen; dabei handelt es sich um typische Defekte des Kristallgitters.

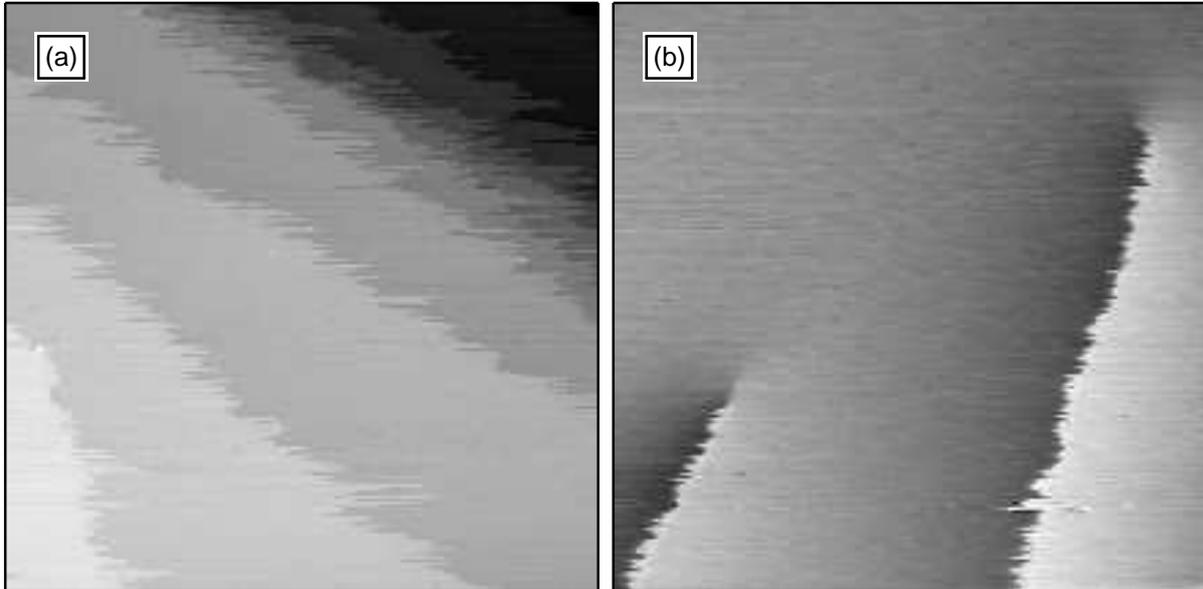


Abb. 6.2.1.5 : Ag(111), 0,2 mbar Ar : O₂ : C₂H₄ = 1 : 1 : 2; (2000 Å)²;
 $U_T = 1,0$ V, $I_T = 1,0$ nA; (a) 435 K, (b) 460 K;

6.2.2 Ag(111) in einer sauerstoffreichen Reaktionsgasmischung

Nachdem im vorigen Experiment keine Veränderung der Silberoberfläche unter Einfluß einer ethylenreichen Reaktionsgasmischung beobachtet werden konnte, sollte nun das Verhalten unter höherem Sauerstoffpartialdruck untersucht werden. Die saubere Ag-Probe wurde im UHV geheizt, und anschließend wurde zunächst nur Sauerstoff im Durchflußbetrieb eindosiert, wobei sich die Proben­temperatur bei etwa 450 K stabilisierte. Der Sauerstofffluß wurde laufend erhöht, so daß auch der Sauerstoffdruck anstieg. Anfangs war wieder eine saubere, glatte Oberfläche vorhanden, deren Stufenkanten bedingt durch die Temperatur die bereits bekannte hohe Mobilität zeigten. Abbildung 6.2.2.1 zeigt die Probe (a) unter 1 mbar und (b) unter 7 mbar O₂.

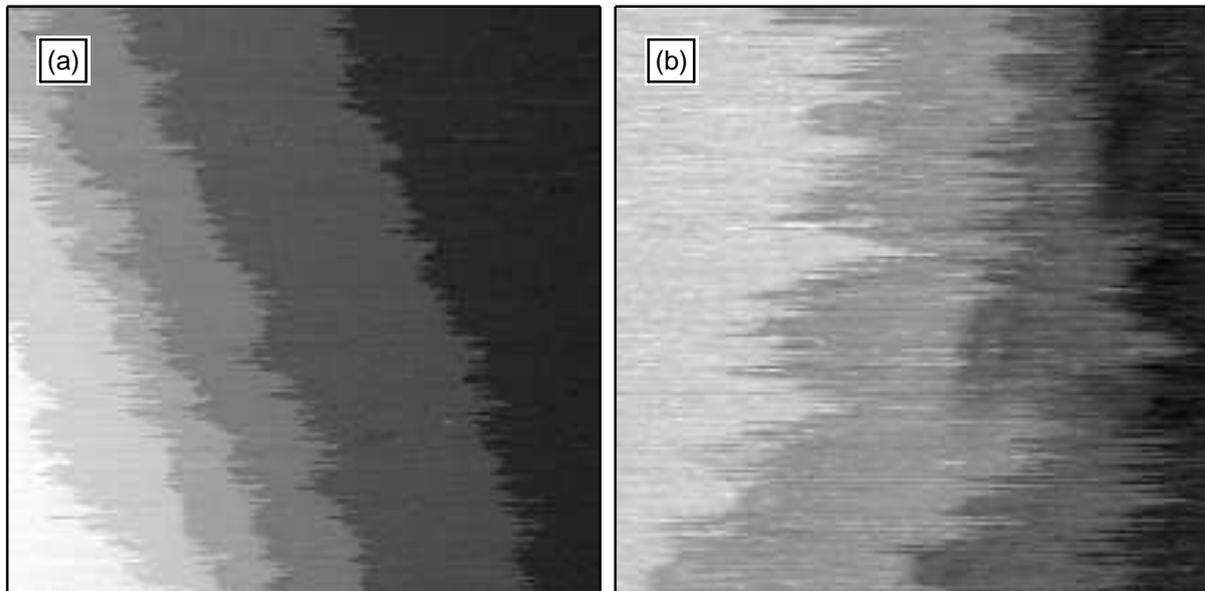


Abb. 6.2.2.1 : Ag(111), 450 K, $U_T = 1,0$ V, $I_T = 1,5$ nA;

(a) 1 mbar O₂, (1000 Å)²; (b) 7 mbar O₂, (200 Å)²;

Während der Sauerstoffdruck weiter anstieg, konnte auf einer glatten Terrasse bei unveränderter Temperatur die Bildung der p(4×4)O-Rekonstruktionsphase beobachtet werden. Abbildung 6.2.2.2(a) zeigt bei 20 mbar O₂ eine im wesentlichen mit der p(4×4)O-Phase bedeckte Ebene, an die ein ungeordneter, gestufter Bereich anschließt. Im Grenzbereich sind weitere geordnete Strukturen zu erkennen, bestehend aus parallel zueinander liegenden, länglichen Objekten. Abbildung 6.2.2.2(b) ist eine Detailaufnahme von Bild (a), etwas links vom Zentrum, in der die Symmetrie der p(4×4)O-Struktur deutlich wird.

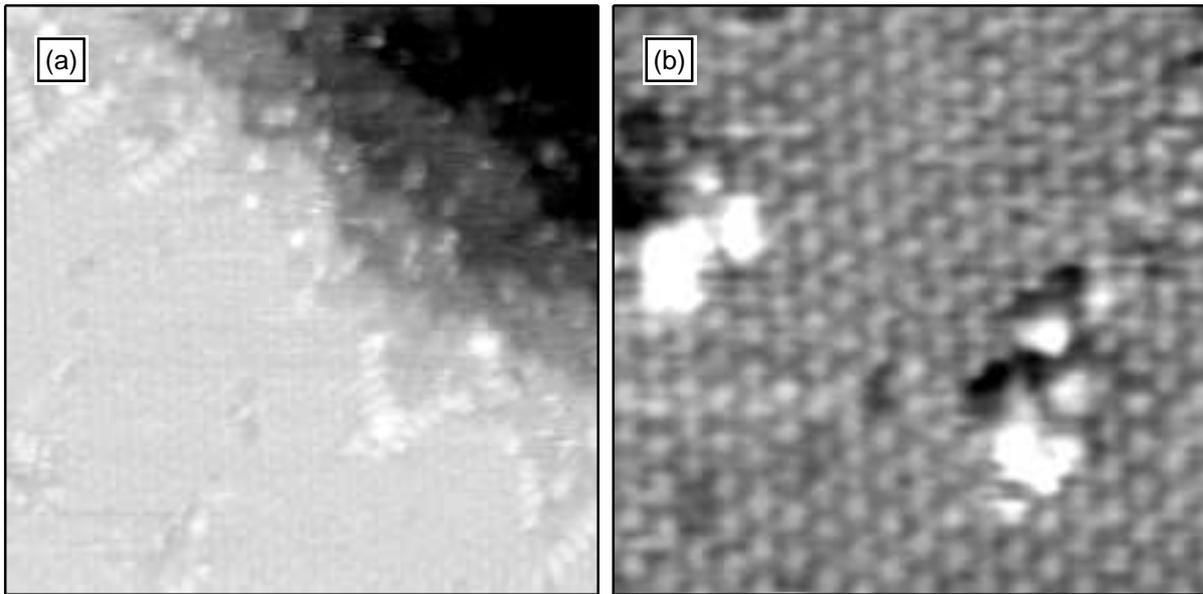


Abb. 6.2.2.2 : Ag(111), 450 K, 20 mbar O₂, $U_T = 1,0$ V, $I_T = 1,5$ nA;
(a) $(500 \text{ \AA})^2$, (b) $(200 \text{ \AA})^2$;

Anschließend wurde zusätzlich zum Sauerstofffluß Ethylen, C₂H₄, eindosiert, wobei der Sauerstoffpartialdruck auf 18 mbar ungefähr konstant gehalten wurde und der des Ethylen langsam kontinuierlich anstieg. Die p(4×4)O-Phase konnte für einige Zeit (etwa 1 Stunde lang) an verschiedenen Stellen beobachtet werden, bis sie bei einem Ethylenruck von ca. 4 mbar plötzlich und schnell abreagierte. Danach war die Rekonstruktionsphase auch in der näheren Umgebung nirgendwo mehr anzutreffen, und das Übersichtsbild in Abbildung 6.2.2.3 zeigt mehrere Terrassen, in denen man Löcher erkennt, die an die Auflösung der p(4×4)O-Phase im UHV (z.B. in Abb. 5.1.1.8) oder unter Einfluß von CO₂ (siehe Abb. 5.2.1.1) erinnern. Im Gegensatz zu jenen Experimenten im UHV und der ursprünglich sauberen, glatten Fläche in Abbildung 6.2.2.1(a) ist sie jetzt jedoch rau und uneben.

Dieses Experiment zeigt, daß die p(4×4)O-Rekonstruktion nicht nur in einer reinen Sauerstoffatmosphäre, sondern auch in Gegenwart von Ethylen, also unter reaktionsnahen Bedingungen, existiert und, wenn der Ethylenruck groß genug ist, abreagiert. Man darf somit annehmen, daß sie auch in der technischen Reaktionsführung auftritt und in den katalytischen Mechanismus involviert sei. Ungeklärt bleibt allerdings, ob dabei Ethylenoxid gebildet wird oder ob lediglich CO₂ oder ein anderes Oxidationsprodukt entsteht.

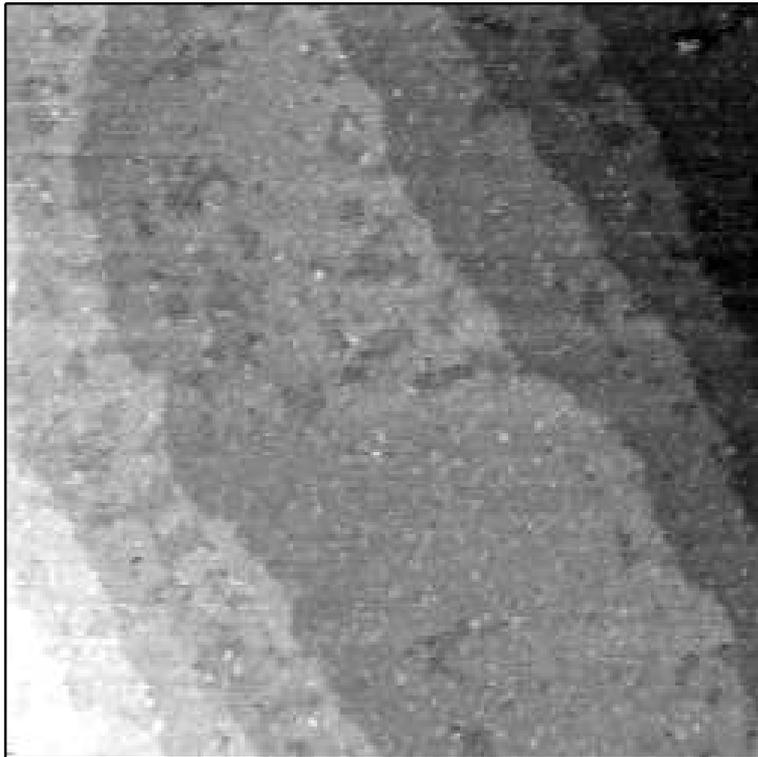


Abb. 6.2.2.3 : Ag(111), 450 K, 18 mbar O₂, 4 mbar C₂H₄, (2350 Å)², $U_T = 1,0$ V, $I_T = 1,5$ nA;

6.2.3 Ag(111) in reinem Sauerstoff

Abschließend wurde die Bildung weiterer Phasen auf der Ag(111)-Fläche unter Sauerstoffexposition beobachtet. Abbildung 6.2.3.1 zeigt die zunächst saubere Ag-Oberfläche an zwei unterschiedlichen Stellen (a) bei 510 K im UHV und (b) bei 470 K unter 1 mbar O₂. Man erkennt glatte Flächen, die durch Stufenkanten hoher Mobilität getrennt sind und teilweise in Schraubenversetzungen münden. In Bild (a) sind Defekte vorhanden, an denen mehrere Stufenkanten aufeinander treffen.

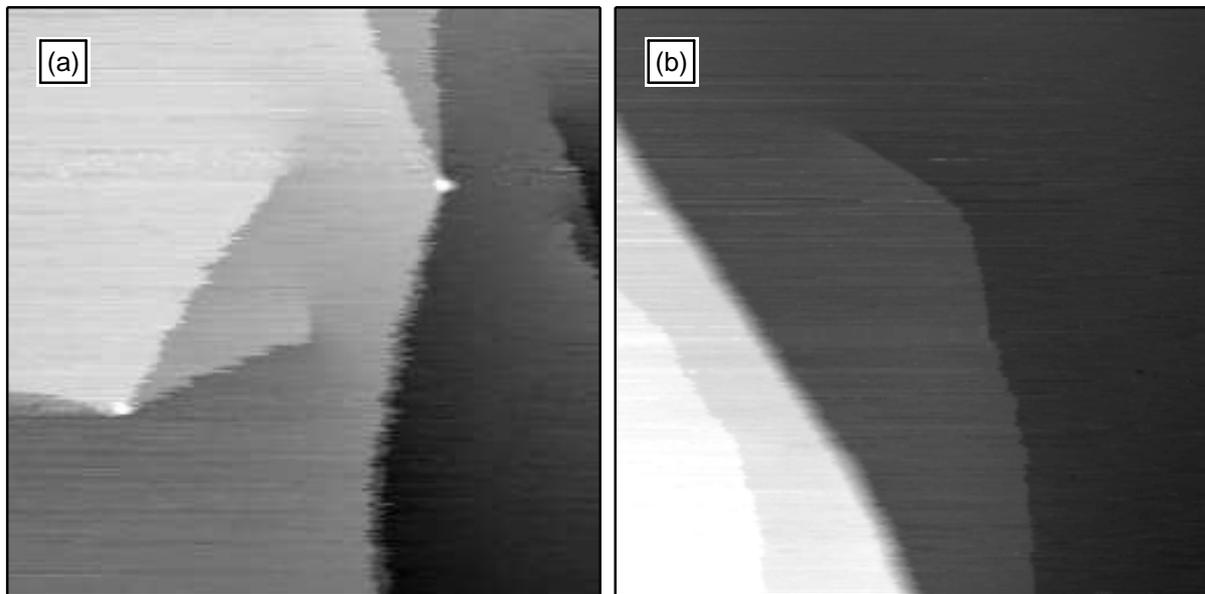


Abb. 6.2.3.1 : Ag(111), $(2350 \text{ \AA})^2$, $U_T = 0,6 \text{ V}$, $I_T = 0,3 \text{ nA}$;
(a) 510 K, UHV; (b) 470 K, 1 mbar O₂;

Nach etwa einer Stunde unter dieser Sauerstoffatmosphäre bildeten sich an benachbarten Stellen mehrere geordnete Phasen. Einerseits wurde die bekannte p(4×4)O-Phase identifiziert, andererseits konnte eine streifige Struktur nachgewiesen werden, bei der es sich um die kürzlich vorgestellte p(4×5√3)rect-Struktur, ebenfalls eine Rekonstruktionsphase, handelt.^[87] Analog zu der p(4×4)O-Rekonstruktion setzt sich ihre Einheitszelle aus dreieckigen Silberatomgruppen zusammen, wobei neben den bekannten, sechs Ag-Atome umfassenden Gruppen zusätzlich solche aus 10 Ag-Atomen vorkommen. Wie bei der p(4×4)O-Struktur sind diese Gruppen abwechselnd in fcc- und hcp-Positionen angeordnet, und in den Gräben dazwischen befinden sich die Sauerstoffatome. Der Strukturvorschlag ist in Kapitel 5.1.5 erläutert und anhand von Abbildung 5.1.5.2 deutlich gemacht worden.

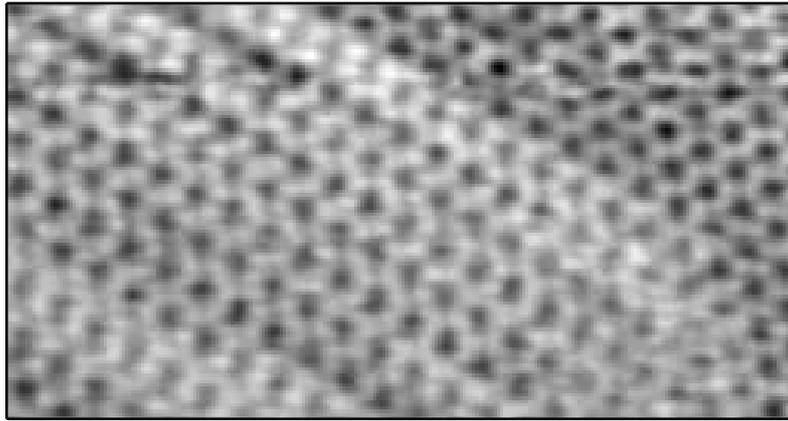


Abb. 6.2.3.2 : Ag(111), 480 K, 1 mbar O₂, 235 Å · 125 Å, $U_T = 1,2$ V, $I_T = 0,2$ nA;

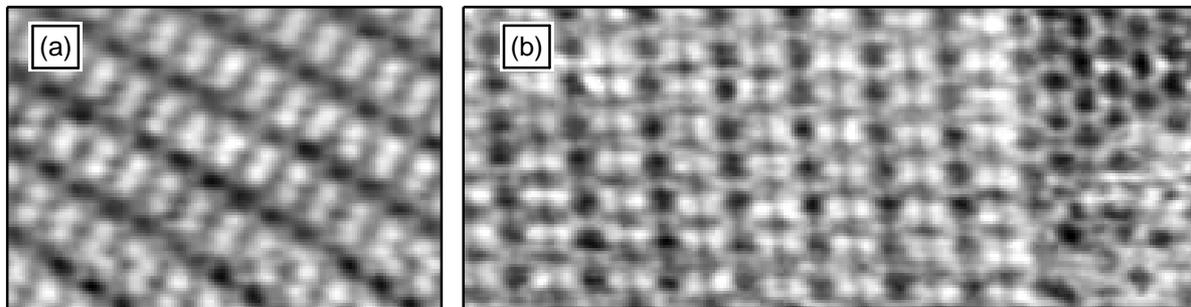


Abb. 6.2.3.3 : Ag(111), 480 K, 1 mbar O₂; $U_T = 1,2$ V, $I_T = 0,2$ nA;

(a) 140 Å · 100 Å, (b) 235 Å · 100 Å;

Abbildung 6.2.3.2 zeigt einen größeren Bereich derselben Aufzeichnung, die bereits in Kapitel 5.1.1 präsentiert wurde (Abb. 5.1.1.6(b)). Im rechten oberen Bereich ist deutlich die $p(4 \times 4)O$ -Struktur zu erkennen. In Abbildung 6.2.3.3 sind zwei Rotationsdomänen der $p(4 \times 5\sqrt{3})\text{rect}$ -Phase zu sehen, in der Ecke rechts oben von Bild (b) zusätzlich ein kleiner Bereich einer $p(4 \times 4)O$ -Phase.

Nach Beendigung der STM-Aufzeichnungen wurde die Probe erst in der Sauerstoffatmosphäre abgekühlt und anschließend das Gas abgepumpt, um die Desorption möglicher Adsorbate im UHV zu verhindern. Nach Rücktransfer in die Präparationskammer wurden die in den Abbildungen 6.2.3.4(a) und 6.2.3.5(a) gezeigten XP-Spektren aufgenommen. Die nach einer vergleichbaren Hochdruckbehandlung gewonnenen Daten in (b) reproduzieren das Ergebnis. Das O1s-Signal zeigt im wesentlichen eine Spezies bei 530,7 eV – nach den

Erfahrungen aus Kapitel 5.2 handelt es sich dabei wahrscheinlich um chemisorbiertes $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ und nicht um Carbonat. In Übereinstimmung dazu läßt sich der Kohlenstoff mit $\text{C1s} = 287,2 \text{ eV}$ zuordnen (vgl. dazu Abb. 5.2.2.2(a) und 5.2.2.3(a)). Der andere Zustand bei $\text{C1s} = 284,2 \text{ eV}$ deutet auf elementaren Kohlenstoff hin, der sich wahrscheinlich aus Verunreinigungen gebildet hat. Wie bereits aus Kapitel 5.2 bekannt ist, lassen sich Kohlenstoffverunreinigungen nicht einfach durch massiven Sauerstoffüberschuß eliminieren, sondern hängen sehr empfindlich von der genauen Vorbehandlung der Kammer ab.

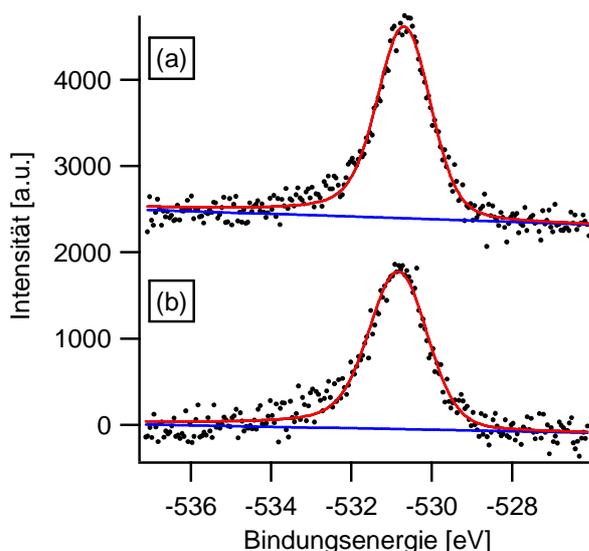


Abb. 6.2.3.4 : O1s-Spektren

(a) nach Hochdruckbehandlung während der beschriebenen STM-Aufzeichnung

$\text{O1s} = 530,7 \text{ eV}$, $\text{C1s} = 284,2 \text{ eV}$, $\text{C1s} = 287,2 \text{ eV}$;

(b) nach vergleichbarer Hochdruckbehandlung (20 mbar O_2 bei 500 K)

$\text{O1s} = 530,8 \text{ eV}$, $\text{C1s} = 284,1 \text{ eV}$, $\text{C1s} = 287,1 \text{ eV}$;

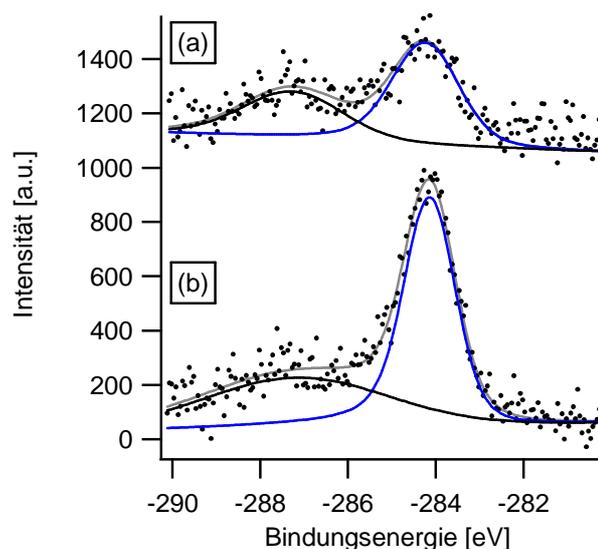


Abb. 6.2.3.5 : C1s-Spektren

Die im STM unmittelbar zuvor beobachtete $p(4 \times 4)\text{O}$ -Rekonstruktion und die $p(4 \times 5\sqrt{3})\text{rect}$ -Phase waren XP-spektroskopisch nicht mehr zu identifizieren. Eine mögliche Erklärung beruht auf der Beobachtung, daß in den Sauerstoffdosierexperimenten bei Raumtemperatur in Kapitel 5.2.2 eine $p(4 \times 4)\text{O}$ -Phase im UHV nicht isoliert werden konnte, solange $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ vorhanden war. Folglich besteht die Möglichkeit, daß die Rekonstruktion, obwohl sie prinzipiell im UHV stabil ist, beim Abpumpen des Sauerstoffes in Gegenwart von $\text{CO}_{2,\text{ad}}$ z.B. unter Carbonatbildung abreagiert.

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie ist hier aufgezeigt worden, daß die Übertragung von Ergebnissen einer postexpositionellen Untersuchung im UHV auf *in situ*-Bedingungen problematisch sein kann, da das Entfernen einer Gasatmosphäre selbst bei Raumtemperatur in der Lage ist, eine Veränderung der Oberfläche zu bewirken. Nichtsdestotrotz wird mit den hier gezeigten Daten deutlich, daß es mittels STM möglich ist, *in situ*-Experimente unter hohen Gasdrücken und bei erhöhten Temperaturen durchzuführen. Zum ersten Mal ist es erreicht worden, die aus dem UHV bekannte $p(4\times 4)O$ -Rekonstruktionsphase unter hohen Gasdrücken abzubilden. Damit wird der Weg eröffnet, solche *in situ*-Experimente zur Untersuchung der Ethylenepoxidierung anzuwenden.

7. Zusammenfassung

Das hohe Interesse am Silber-Sauerstoff System ist durch die katalytischen Eigenschaften von Silber für die technische Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen begründet. Prominentestes Beispiel ist die silberkatalysierte Synthese von Ethylenepoxid, deren Reaktionsmechanismus bis heute nicht aufgeklärt ist. Als Ursache dafür darf die Komplexität der Wechselwirkung von Sauerstoff mit Silberoberflächen angesehen werden, die sich in einer Fülle von Publikationen mit zum Teil erheblichen Widersprüchen niederschlägt. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollten diese Widersprüche aufgeklärt und damit ein wesentlicher Beitrag zum Verständnis der Ethylenepoxidierung geleistet werden.

Wie eingangs erwähnt, stellt die sogenannte Druck- und Materiallücke ein wesentliches Hindernis dar, Ergebnisse aus der Oberflächenforschung auf die Bedingungen der technischen Katalyse zu übertragen. Die verwendete Anlage, in der als zentrale Methode die Rastertunnelmikroskopie zum Einsatz kommt, war speziell für die Überwindung der Drucklücke entwickelt worden. Um den Bedingungen der Realkatalyse näher zu kommen, wurde die STM-Kammer der Anlage während dieser Arbeit erweitert, um sie als Reaktor nutzen und um Reaktionsumsätze messen zu können. Die Problematik der Drucklücke wurde von zwei Seiten angegangen. Im experimentellen Teil I wurden Untersuchungen auf der einkristallinen Ag(111)-Oberfläche im UHV durchgeführt, im experimentellen Teil II hingegen unter Bedingungen, die denen der Realkatalyse nahekommen. Obwohl die angestrebten *in situ*-Experimente, in denen während einer Untersuchung der Oberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie die Reaktion nachweislich stattfindet, nicht realisiert werden konnten, ist aus methodischer Sicht gezeigt worden, daß die Rastertunnelmikroskopie im allgemeinen und dieses Mikroskop im speziellen geeignet sind, die Probenoberfläche mit guter Auflösung unter realkatalysenahen Bedingungen abzubilden.

In der Literatur werden, oftmals nicht widerspruchsfrei, zahlreiche Sauerstoffphasen auf Silberoberflächen im UHV diskutiert, die für die silberkatalysierte Ethylenepoxidierung von Bedeutung sein könnten. Mit Hilfe von Experimenten auf der einkristallinen Ag(111)-Fläche konnten entscheidende Unklarheiten ausgeräumt werden. Die am besten charakterisierte Sauerstoffphase ist die $p(4\times 4)O$ -Rekonstruktion, zu deren endgültiger Strukturaufklärung nach über 30jähriger Diskussion die LEED-*I/V*-Analyse einen wichtigen Beitrag geliefert hat. Obwohl durch direkte Abbildung im STM gezeigt wurde, daß die $p(4\times 4)O$ -Phase unter

reaktionsnahen Bedingungen tatsächlich auftritt, bleibt ihre Bedeutung für die Katalyse weiterhin unklar. Die Existenz weiterer Sauerstoffrekonstruktionsphasen, auch auf Ag(111), unterstreicht die Komplexität des Systems. Das mit Hilfe des LEEM beobachtete Wachstum der $p(4\times 4)O$ -Struktur gibt jedoch einen ersten Einblick in den Rekonstruktionsmechanismus.

Eine andere Klasse seit langem behandelte Phasen auf Ag-Oberflächen sind die Carbonate. Hier wurde erstmals gezeigt, daß es in Analogie zur Ag(110)-Fläche auch auf Ag(111) nicht nur adsorbiertes Carbonat, $CO_{3,ad}$, sondern auch chemisorbiertes $CO_{2,ad}$ gibt. Die Bildung und das Verhalten dieser beiden Spezies unter hohen Sauerstoffdrücken wird wesentlich durch Kohlenstoffverunreinigungen der Anlage beeinflusst. Bei den hohen Temperaturen der technischen Reaktionsführung sollten diese Spezies zwar nicht auftreten, sie haben jedoch in der Vergangenheit die Existenz weiterer Sauerstoffphasen im UHV vorgetäuscht. Sie wurden entweder direkt mit reinen Sauerstoffphasen verwechselt, oder es wurden durch den Zerfall des Carbonates Sauerstoffphasen freigesetzt, die sonst nicht auftreten würden. Das gleiche gilt für Artefakte, die aus der Verwendung von Stickstoffdioxid als Sauerstoffagens resultieren.

Von hoher Bedeutung ist die Erkenntnis, daß sich auf der Silberoberfläche molybdänhaltige Sauerstoffphasen ausbilden können, wenn Molybdän als Werkstoff in der Nähe der Ag-Probe unter Einfluß von Sauerstoff bei hohen Temperaturen zum Einsatz kommt. Damit wird die Problematik aufgezeigt, daß bei der Auslegung einer Apparatur zur Überbrückung der Drucklücke nicht nur die Standards der UHV-Technik maßgeblich sind, sondern auch die Anforderungen an realkatalysenahe Bedingungen berücksichtigt werden müssen. Es ist davon auszugehen, daß auch andere UHV-typische Materialien, wie z.B. Tantal, ein derart problematisches Verhalten in Gegenwart hoher Sauerstoffdosen zeigen können. In den Experimenten wurde gezeigt, daß auf einer teilweise kontaminierten Probenoberfläche das gewohnte Verhalten anderer Spezies erhalten blieb. Da es jedoch als sehr unwahrscheinlich angesehen werden darf, daß das Adsorptions- und Rekonstruktionsverhalten von Silber unter einer Molybdatbedeckung unverändert bleibt, ist von einer Ausbildung der Kontamination und sonstiger, aus spektroskopischer Sicht koexistierender Phasen auf mesoskopischer Skala auszugehen.

In die gleiche Richtung gehen die Ergebnisse der Untersuchungen zu den angestrebten *in situ*-Experimenten. Sie zeigen, daß eine UHV-Kammer aus hochwertigem Edelstahl nicht gleichzeitig ein guter Reaktor sein muß, wobei sich die in den hier durchgeführten Messungen

gefundenen Vorzüge für Glas nicht verallgemeinern lassen, sondern sicherlich von den auftretenden Reaktionsgasen abhängen. Ferner wurde das bereits im Vorfeld absehbare ungünstige Verhältnis aus Probenoberfläche zu sonstigen Werkstoffoberflächen bestätigt, was jedoch durch die Konstruktion des Rastertunnelmikroskopes bedingt ist. Nichtsdestotrotz scheint es möglich zu sein, durch konsequente Wahl geeigneter Materialien, eventuell als Überzug, und einer noch zu ermittelnden Vorbehandlung der Probe zur Erhöhung der Reaktionswahrscheinlichkeit die gewünschten *in situ*-Experimente in der hier verwendeten Anlage zu realisieren.

Schließlich zeigen quasi-*in situ*-Experimente, daß aus UHV-Untersuchungen bekannte Sauerstoffphasen auf der Ag(111)-Fläche unter realkatalysenahen Bedingungen, d.h. bei Gasdrücken in der Größenordnung von 1 mbar und bei Temperaturen im Bereich bis zu 500 K, auftreten und mit Reaktionsgasen wechselwirken. Damit sind die Voraussetzungen gegeben, die Drucklücke zu überwinden und mit der Kombination der hier verwendeten Methoden auch Ergebnisse der etablierten Oberflächenforschung auf die Realkatalyse zu übertragen. Die Charakterisierung von Sauerstoffphasen auf der Ag(111)-Oberfläche ist also von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis silberkatalysierter technischer Prozesse, insbesondere der Ethylenepoxidierung.

8. Literatur

- [01] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997
- [02] Alwin Mittasch, Geschichte der Ammoniaksynthese, VCH Weinheim, 1951
- [03] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd edition, VCH Weinheim, 2008
- [04] D.J. Voet, J.G. Voet, Biochemistry, John Wiley & Sons Inc., London, 2004
- [05] J.A. Jensen, K.B. Rider, M. Salmeron, G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Letters*, Vol. **80** (1998) 1228
- [06] B.L.M. Hendriksen, J.W.M. Frenken, *Phys. Rev. Letters*, Vol. **89** (2002) 046101
- [07] H.-R. Volpp, J. Wolfrum in : Applied Combustion Diagnostics, (Eds.: K. Kohse-Höinghaus, J.B. Jeffries) Taylor & Francis, New York, 2002
- [08] T.E. Lefort, *Société Française de Catalyse Generalisée* (1931) 729952 und 739562
- [09] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. **A10**, VCH Weinheim, 1987
- [10] P.A. Kilty, W.M.H. Sachtler, *Catalysis Rev.: Science & Engineering*, Vol. **10** (1974) 1
- [11] C.T. Campbell, *Surface Science*, Vol. **157** (1985) 43
- [12] C.T. Campbell, *Surface Science*, Vol. **173** (1986) L641
- [13] R.A. van Santen, C.P.M. de Groot, *Journal of Catalysis*, Vol. **98** (1986) 530
- [14] R.B. Grant, R.M. Lambert, *Journal of Catalysis*, Vol. **92** (1985) 364
- [15] V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V.V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, *Catalysis Letters*, Vol. **74** (2001) 121
- [16] V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, V.V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, *Phys. Rev. B*, Vol. **67** (2003) 235422
- [17] V.V. Kaichev, V.I. Bukhtiyarov, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, *Kinetics and Catalysis*, Vol. **44** (2003) 432
- [18] V.I. Bukhtiyarov, A.I. Nizovskii, H. Bluhm, M. Hävecker, E. Kleimenov, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, Vol. **238** (2006) 260
- [19] M. Rößler, P. Geng, J. Winterlin, *Rev. of Scientific Instruments*, Vol. **76** (2005) 023705
- [20] E.A. Wood, *Journal of Applied Phys.*, Vol. **35** (1964) 1306
- [21] G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, E. Ferroni, *Surface Science*, Vol. **43** (1974) 230 und *Journal of Vacuum Science & Technology*, Vol. **9** (1972) 796
- [22] A. Michaelides, K. Reuter, M. Scheffler, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. **23** (2005) 1487

- [23] M. Schmid, A. Reicho, A. Stierle, I. Costina, J. Klikovitz, P. Kostelnik, O. Dubay, G. Kresse, J. Gustafson, E. Lundgren, J.N. Andersen, H. Dosch, P. Varga, *Phys. Rev. Letters*, Vol. **96** (2006) 146102
- [24] J. Schnadt, A. Michaelides, J. Knudsen, R.T. Vang, K. Reuter, E. Laegsgaard, M. Scheffler, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Letters*, Vol. **96** (2006) 146101
- [25] R. Reichelt, S. Günther, J. Wintterlin, W. Moritz, L. Aballe, T.O. Menten, *Journal of Chem. Phys.*, Vol. **127** (2007) 134706
- [26] V.I. Bukhtiyarov, I.P. Prosvirin, R.I. Kvon, *Surface Science*, Vol. **320** (1994) L47
- [27] V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, E.A. Podgornov, I.P. Prosvirin, *Catalysis Letters*, Vol. **57** (1999) 233
- [28] V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, *Journal of Chem. Phys.*, Vol. **111** (1999) 2169
- [29] X. Bao, M. Muhler, Th. Schedel-Niedrig, R. Schlögl, *Phys. Rev. B*, Vol. **54** (1996) 2249
- [30] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, R. Schlögl, G. Ertl, *Catalysis Letters*, Vol. **22** (1993) 215
- [31] X. Bao, J.V. Barth, G. Lehmpfuhl, R. Schuster, Y. Uchida, R. Schlögl, G. Ertl, *Surface Science*, Vol. **284** (1993) 14
- [32] I. Stensgaard, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Journal of Chem. Phys.*, Vol. **103** (1995) 9825
- [33] X.-C. Guo, R.J. Madix, *Surface Science*, Vol. **489** (2001) 37
- [34] X.-C. Guo, R.J. Madix, *Journal of Phys. Chem. B*, Vol. **105** (2001) 3878
- [35] A. Klust, R.J. Madix, *Journal of Chem. Phys.*, Vol. **126** (2007) 084707
- [36] L. Savio, L. Vattuone, M. Rocca, *Applied Phys. A*, Vol. **87** (2007) 399
- [37] L. Savio, A. Gerbi, L. Vattuone, R. Pushpa, N. Bonini, S. De Gironcoli, M. Rocca, *Journal of Phys. Chem. C*, Vol. **111** (2007) 10923
- [38] W.-X. Li, C. Stampfl, M. Scheffler, *Phys. Rev. Letters*, Vol. **90** (2003) 256102
- [39] Y. Xe, J. Greeley, M. Mavrikakis, *Journal of the American Chem. Society*, Vol. **127** (2005) 12823
- [40] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Applied Phys. Letters*, Vol. **40** (1982) 178
- [41] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Letters*, Vol. **49** (1982) 57
- [42] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society A*, Vol. **119** (1928) 173
- [43] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl, *Surface Science*, Vol. **394** (1997) 159

- [44] J. Wintterlin, Scanning Tunneling Microscopy Studies of Catalytic Reactions, *Advances in Catalysis*, Vol. **45** (2000) 131
- [45] K. Larsson, C. Nordling, K. Siegbahn, E. Stenhagen, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. **20** (1966) 2880
- [46] P. Auger, *Journal de Physique Radium*, Vol. **6** (1925) 205
- [47] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrich, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, *Almqvist and Wicksell, Uppsala*, 1967 und
K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer, ESCA Applied to Free Molecules, *North Holland, Amsterdam*, 1969
- [48] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Perkin-Elmer Corporation*
- [49] G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, *VCH Weinheim*, 1985
- [50] C.J. Powell : Energy Calibration of X-ray Photoelectron Spectrometers : Results of an Interlaboratory Comparison to evaluate a Proposed Calibration Procedure. *Surface and Interface Analysis*, Vol. **23** (1995) 121
- [51] J.J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. **32** (1985) 1
- [52] J.H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. **8** (1976) 129
- [53] R.F. Reilman, A. Msezane, S.T. Manson, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Vol. **8** (1976) 389
- [54] D.A. Shirley, *Phys. Rev. B*, Vol. **5** (1972) 4709
- [55] C.J. Powell, A. Jablonski, *Journal of Phys. Chem. Reference Data*, Vol. **28** (1999) 19
- [56] R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan, *Surface and Interface Analysis*, Vol. **37** (2005) 589
- [57] S. Doniach, M. Sunjic, *Journal of Phys. C*, Vol. **3** (1970) 285
- [58] G.D. Mahan, *Phys. Rev. B*, Vol. **11** (1975) 4814
- [59] J.W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis, *VCH Weinheim*, 1993
- [60] L. de Broglie, *Philosophical Magazine*, Vol. **47** (1924) 446
- [61] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, *Teubner Verlag*, 1994
- [62] H. Over, U. Ketterl, W. Moritz, G. Ertl, *Phys. Rev. B*, Vol. **46** (1992) 15438
- [63] J.B. Pendry, *Journal of Phys. C*, Vol. **13** (1980) 937
- [64] E. Bauer, *Surface Science*, Vol. **299 / 300** (1994) 102

- [65] E. Bauer, *Reports on Progress in Phys.*, Vol. **57** (1994) 895
- [66] A. Locatelli, L. Aballe, T.O. Mendes, M. Kiskinova, E. Bauer, *Surface and Interface Analysis*, Vol. **38** (2006) 1554
- [67] I. Bartos, M.A. van Hove, W.F. Chung, Z. He, M.S. Altman, *Surface Science*, Vol. **402** (1998) 697
J. de la Figuera, J.M. Puerta, J.I. Cerda, F.El Gabaly, K.F. McCarty, *Surface Science*, Vol. **600** (2006) L105
- [68] M.S. Altman, W.F. Chung, Z. He, H.C. Poon, S.Y. Tong, *Applied Surface Science*, Vol. **169** (2001) 82
Icarus K.H. Man, M.S. Altman, *Surface Interface Analysis*, Vol. **37** (2005) 235
- [69] P. Debye, *Annalen der Physik*, Vol. **348** (1914) 49
I. Waller, *Zeitschrift für Physik A*, Vol. **17** (1923) 398
- [70] S.R. Bare, K.Griffiths, W.N. Lennard, H.T. Tang, *Surface Science*, Vol. **342** (1995) 185
- [71] G. Polzonetti, P. Alnot, C.R. Brundle, *Surface Science*, Vol. **238** (1990) 226
- [72] J.S. Hammond, S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, *Analytical Chem.*, Vol. **47** (1975) 2193
- [73] A.R. Alemozafar, R.J. Madix, *Surface Science*, Vol. **587** (2005) 193
- [74] C.I. Carlisle, D.A. King, M.-L. Bocquet, J. Cerdá, P. Sautet, *Phys. Rev. Letters*, Vol. **84** (2000) 3899
- [75] A. Michaelides, M.-L. Bocquet, P. Sautet, A. Alavi, D.A. King, *Chem. Phys. Letters*, Vol. **367** (2003) 344
- [76] W.W. Pai, N.C. Bartelt, M.R. Peng, J.E. Reutt-Robey, *Surface Science Letters*, Vol. **330** (1995) L679
- [77] T. Zambelli, J.V. Barth, J. Wintterlin, *Phys. Rev. B*, Vol. **58** (1998) 12663
- [78] F. Besenbacher, J.K. Nørskov, *Progress in Surface Science*, Vol. **44** (1993) 5
- [79] E. Zanazzi, M. Maglietta, U. Bardi, F. Jona, P.M. Marcus, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. **1** (1983) 7
- [80] L. Becker, S. Aminpirooz, A. Schmalz, B. Hillert, M. Pedio, J. Haase, *Phys. Rev. B*, Vol. **44** (1991) 13655
- [81] H.A. Engelhardt, D. Menzel, *Surface Science*, Vol. **57** (1976) 591
- [82] M. Taniguchi, K. Tanaka, T. Hashizume, T. Sakurai, *Surface Science Letters*, Vol. **262** (1992) 123
- [83] C.T. Campbell, M.T. Paffett, *Surface Science*, Vol. **143** (1984) 517
- [84] G. Dorenbos, D.O. Boerma, *Surface Science*, Vol. **287/288** (1993) 443

- [85] I. Costina, M. Schmid, H. Schiechl, M. Gajdos, A. Stierle, S. Kumaragurubaran, J. Hafner, H. Dosch, P. Varga, *Surface Science*, Vol. **600** (2006) 617
- [86] M. Rocca, L. Savio, L. Vattuone, U. Burghaus, V. Palomba, N. Novelli, F. Buatier de Mongeot, U. Valbusa, R. Gunnella, G. Comelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci, *Phys. Rev. B*, Vol. **61** (2000) 213
- [87] J. Schnadt, J. Knudsen, X.L. Hu, A. Michaelides, R.T. Vang, K. Reuter, Z. Li, E. Lægsgaard, M. Scheffler, F. Besenbacher, *Phys. Rev. B*, Vol. **80** (2009) 075424
- [88] J.F. Wolf, B. Vicenzi, H. Ibach, *Surface Science*, Vol. **249** (1991) 233
- [89] S. Böcklein, Diplomarbeit, AK Wintterlin, LMU München (2008)
- [90] A.J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *Journal of Catalysis*, Vol. **188** (1999) 58
- [91] W. Grünert, A. Stakheev, R. Feldhaus, K. Anders, E. Shpiro, K. Minachev, *Journal of Phys. Chem.*, Vol. **95** (1991) 1323
- [92] G. Andersson, A. Magnéli, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. **4** (1950) 793
- [93] B.M. Gatehouse, P. Leverett, *Chem. Communications* (1969) 1093 und *Journal of Solid State Chem.*, Vol. **1** (1970) 484
- [94] B.M. Gatehouse, P. Leverett, *Journal of the Chem. Society, Dalton Transactions*, Vol. **14** (1976) 1316
- [95] J. Donohue, W. Shand, *Journal of the American Chem. Society*, Vol. **69** (1947) 222
- [96] Gmelin's Handbuch d. anorganischen Chemie, 8. Ausgabe, Band 61, Teil B1, (Editor : R. Keim) VCH Weinheim, 1971
- [97] Gmelin's Handbuch d. anorganischen Chemie, 8. Ausgabe, Band 53, VCH Berlin, 1936
- [98] S. Günther, L. Gregoratti, M. Kiskinova, E. Taglauer, P. Grotz, U.A. Schubert, H. Knözinger, *Journal of Chem. Phys.*, Vol. **112** (2000) 5440
- [99] S. Günther, F. Esch, L. Gregoratti, A. Barinov, M. Kiskinova, E. Taglauer, H. Knözinger, *Journal of Phys. Chem. B*, Vol. **108** (2004) 14223
- [100] G. Jin, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, J. Wang, X. Liu, *Catalysis Letters*, Vol. **87** (2003) 249
- [101] B. Kubias, B. Jakobi, S. Engelschalt, I. Spreine, R. Schlögl, *private Kommunikation*
- [102] CAS-Datenbank, CAS-Nummern 74-85-1, 74-98-6, 115-07-1
- [103] S. Böcklein, Bericht zum Forschungspraktikum, AK Wintterlin, LMU München (2007)
- [104] M. Seibald, Bericht zum Forschungspraktikum, AK Wintterlin, LMU München (2007)
- [105] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chem. Society*, Vol. **60** (1938) 309
- [106] C.T. Campbell, *Journal of Catalysis*, Vol. **94** (1985) 436

Curriculum Vitae

Robert Reichelt, geb. am 24.11.1976 in Bonn

Nationalität : deutsch

Familienstand : ledig

- | | |
|--------------|---|
| 1983-1984 | St. Bernhard-Grundschule Bonn |
| 1984-1987 | Grundschule Peine-Vöhrum |
| 1987-1990 | Clara-Schumann-Gymnasium, Bonn |
| 1990-1991 | North-Andover High-School, MA, USA |
| 1991-1993 | Clara-Schumann-Gymnasium, Bonn |
| 1993-1994 | Lycée George Clémenceau, Villemomble, Frankreich |
| 1994-1996 | Clara-Schumann-Gymnasium, Bonn |
| 1996 | Abitur |
| 1996-1997 | Zivildienst im Klinikum der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität,
Bonn, Abteilung für Endokrinologie |
| 1997-2001 | Studium der Chemie an der Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg |
| 1999 | Vordiplom |
| 2001-2002 | Studium der Chemie an der Universität Montpellier II, Frankreich |
| 2002-2003 | Studium der Chemie an der Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg |
| 2003 | Diplomprüfung |
| 2003-2004 | Diplomarbeit am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg,
im Arbeitskreis von Prof. Wolfrum, unter Anleitung von PD Dr. H.-R. Volpp |
| seit 09/2004 | Arbeit an der Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
unter Leitung von Prof. Dr. J. Winterlin |

Danksagung

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

Mein besonderer Dank gilt :

Herrn Prof. Dr. J. Wintterlin, der mir die Durchführung der Dissertationsarbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht hat. Danke für die vielen ausgiebigen Diskussionen und Anregungen sowie die unkomplizierte Unterstützung bei Schwierigkeiten aller Art

Herrn PD Dr. S. Günther für die stete Hilfsbereitschaft bei allen Problemen im Labor, die Erklärung vieler Details und Kniffe, die dauernde Diskussionsbereitschaft und vor allem für die Bereitstellung und ständige Weiterentwicklung der Anwendungen in „Igor“

Herrn Prof. Dr. W. Moritz für die Einführung in die Besonderheiten der Kristallographie und die angenehme Zusammenarbeit bei der Strukturaufklärung mittels LEED I/V-Analyse

Herrn Prof. Dr. H. Knözinger für die Übernahme des Zweitgutachtens

Der gesamten Arbeitsgruppe für eine kollegiale Atmosphäre, eine gute Zusammenarbeit und für die zahlreichen Unterhaltungen während der Kaffeepause

Der feinmechanischen Werkstatt für ihre Hilfsbereitschaft und ihr Ideenreichtum bei der schnellen Anfertigung von komplizierten Bauteilen

Der elektronischen Werkstatt für Reparaturarbeiten aller Art

Allen Mitarbeitern am Synchrotron in Triest für die Zusammenarbeit während unserer Strahlzeiten