

Modellierung von Zeolithen durch metallgestützte, zweidimensionale Aluminosilikatfilme**

Jorge Anibal Boscoboinik, Xin Yu, Bing Yang, Frank Daniel Fischer, Radosław Włodarczyk, Marek Sierka, Shamil Shaikhutdinov,* Joachim Sauer,* Hans-Joachim Freund

Zeolithe gehören zu den meist genutzten Materialien für heterogene Katalyse. Das gegenwärtige Verständnis des Zusammenhangs zwischen Struktur und Reaktivität dieser komplexen und hoch porösen Materialien beruht allerdings größtenteils auf Festkörper-Untersuchungen mit Volumenmethoden und atomistischen Simulationen, die auf begründeten Annahmen über die innere Oberfläche der Poren beruhen.^[1] Zeolith-Gerüste sind aus eckenverknüpften $[\text{SiO}_{4/2}]$ - und $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraedern aufgebaut, was zu den charakteristischen negativen Gerüstladungen führt, die typischerweise durch Metallkationen außerhalb des Gerüsts oder durch H^+ kompensiert wird. Derartige Materialien unter kontrollierten Bedingungen zu modellieren und die analytischen Werkzeuge, die gewöhnlich in der Oberflächenphysik eingesetzt werden, zu nutzen, würde ein neues Feld bei der Erkundung von Strukturen und chemischen Reaktionen an Zeolithen eröffnen. Als erstes wurde die Herstellung wohldefinierter dünner Aluminosilikatfilme mithilfe eines $\text{Mo}(112)$ -Substrats berichtet.^[2] Es wurde gezeigt, dass dieser Film aus einem einlagigen Netzwerk von eckenverknüpften $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Tetraedern und $[\text{AlO}_{3/2}]$ -Einheiten besteht und dass der Film via Si-O-Mo-Verknüpfungen stark an die $\text{Mo}(112)$ -Oberfläche gebunden ist, wie in Abb. 1a dargestellt ist. Sicherlich muss für diese einlagigen Filme die Metallunterlage explizit in einer geeigneten Beschreibung des Systems enthalten sein. Außerdem fehlt in diesem Film die negative Gerüstladung die in Zeolithen vorliegt und verantwortlich für das Vorkommen von aciden OH-Gruppen ist. Um ein angemesseneres Modellsystem zu konstruieren, berichten wir hier von der Herstellung von Aluminosilikatfilmen, die (i) aus tetraedrischen $[\text{SiO}_{4/2}]$ - und $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Struktureinheiten aufgebaut sind, (ii) schwach an die Metallunterlage gebunden sind und (iii) stark acide OH-

Species aufweisen. Unsere Ergebnisse eröffnen einen Zugang zur experimentellen und theoretischen Modellierung von Zeolithoberflächen die auf ein grundlegendes Verständnis von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in diesen Materialien hinzielt.

Als Ausgangspunkt für die Herstellung der Aluminosilikatfilme nutzen wir die kürzlich berichtete Herstellung eines zweilagigen SiO_2 -Films der schwach an ein Metall, in diesem Fall $\text{Ru}(0001)$, gebunden ist (siehe Abb. 1b).^[3] Die Struktur erlaubt es Sauerstoffatomen, reversibel direkt an die Metalloberfläche unter dem SiO_2 -Film zu adsorbieren,^[4] welchen man sowohl in einen kristallinen als auch in einen glasartigen Zustand wachsen lassen kann.^[3,5,6] Wir werden all diese Filme als SiO_2 -Filme bezeichnen. Im Falle der hier berichteten Aluminosilikatfilme (siehe Methoden und Materialien), war die Summe der molaren Anteile von Si und Al gleich dem Anteil von Si der für die Herstellung des zweilagigen SiO_2 -Films notwendig ist. Die Strukturcharakterisierung erfolgte mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rastertunnelmikroskopie (STM) und Infrarot-Reflexions-Adsorptionsspektroskopie (IRAS) in Kombination mit Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

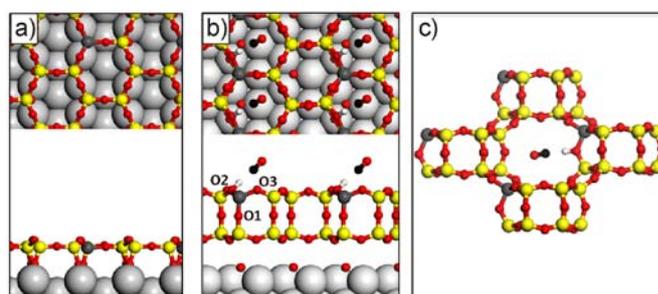


Abbildung 1. Strukturmodelle eines $\text{AlSi}_7\text{O}_{19}$ -Films auf $\text{Mo}(112)$ (a); $\text{HAlSi}_7\text{O}_{16}$ -Film auf $\text{O}(2\times 1)/\text{Ru}(0001)$ (b); und Chabazit (H-CHA) mit dem Proton am O1 (c). Auf- und Seitenansicht sind in (a) und (b) gezeigt, adsorbiertes CO ist in (b) und (c) dargestellt. (Zu beachten ist, dass eines der O-Atome auf der $\text{Ru}(0001)$ Oberfläche unter dem Film in der Draufsicht nicht zu sehen ist.) Si (gelb), O (rot), Al (dunkelgrau), C (schwarz), H (weiß).

[*] Dr. J.A. Boscoboinik, X. Yu, Dr. B. Yang, Dr. S. Shaikhutdinov, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft
Abteilung chemische Physik
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: +493084134105
Email: shaikhutdinov@fhi-berlin.mpg.de
F.D. Fischer, R. Włodarczyk, Prof. Dr. J. Sauer
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Unter den Linden 6, 10009 Berlin (Deutschland)
Email: js@chemie.hu-berlin.de
Prof. M. Sierka
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institute of Materials
Science and Technology, Löbdergraben 32, D-07743 Jena
(Germany)

[**] Wir danken der deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung. Dr. J.A. Boscoboinik dankt der Alexander von Humboldt Stiftung für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.org> zu finden.

Nimmt man einen SiO_2 -Film als Referenzprobe, zeigen die XPS-Ergebnisse, dass sowohl Si als auch Al in den höchsten Oxidationsstufen vorliegen. Im Fall des $\text{O}1s$ -Rumpfniveaus entwickelt sich ein Signal bei ~ 530.7 eV als Schulter zum Hauptpeak bei 531.7 eV, der von den O-Atomen in Si-O-Si-Brücken herrührt (Abb S1). Mit steigendem Al:Si Verhältnis wird diese Schulter ausgeprägter; sie ist zuvor der Al-O-Si-Verknüpfung zugeordnet worden.^[2] Die Tatsache, dass die integrale $\text{O}1s$ -Signalintensität bei Al-Dotierung praktisch konstant bleibt, ist konsistent mit der Substitution von Si mit Al in den $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Tetraedern, die einer $\text{Al}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_2$ -Zusammensetzung entspricht.

Bei niedrigen Al:Si Verhältnissen weisen die erhaltenen Aluminosilikatoberflächen nur (2×2) LEED-Beugungsmuster auf und

sind fast atomar flach. STM Bilder eines $\text{Al}_{0.12}\text{Si}_{0.88}\text{O}_2$ -Films lassen unregelmäßig geformte Bereiche mit einem leicht unterschiedlichem Kontrast erkennen (in Abb. 2 mit A gekennzeichnet) die durch herausragende Domängengrenzen getrennt sind. Außerhalb dieser Domänen sind die STM-Bilder typisch für die geordneten SiO_2 -Filme^[3,6] indem sie die honigwabenartige Struktur mit eher uniformem atomarem Kontrast zeigen (gekennzeichnet mit B). Innerhalb der Domäne A sind die den Sauerstoffatomen in der obersten Schicht zugeordneten Höcker deutlich ausgeprägter. Die mit diesen Domänen bedeckte Oberfläche nimmt mit dem Aluminiumanteil zu. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Al-Atome nicht zufällig über die Oberfläche verteilt sind, sondern sich in Domänen anreichern. Diese Feststellung ist nicht trivial, da sie Dempseys auf elektrostatischen Überlegungen beruhende Aussage^[7] widerspricht, dass Al-Atome in zeolithischen Strukturen so weit wie möglich voneinander entfernt angeordnet sind. Dagegen ist die durch Defekte (eine Al-Substitution kann als Defekt betrachtet werden) induzierte Spannung oft minimiert wenn die Defekte nahe beieinander liegen. Als Ergebnis dieser empfindlichen Balance können Al-O-Si-O-Al unter bestimmten Bedingungen begünstigt sein, insbesondere in Aluminosilikat-Vierringen^[8], die auch in unseren SiO_2 -Filmen vorliegen und die obere und untere Schicht von Sechsringen verbinden.

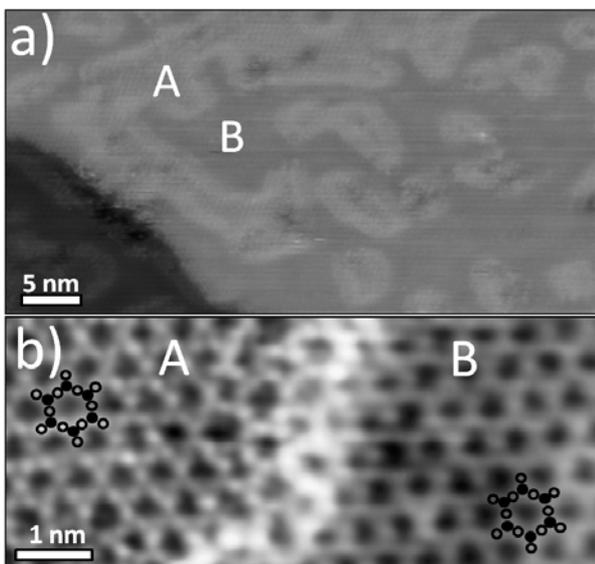


Abbildung 2. (a) Großmaßstäbiges STM-Bild eines $\text{Al}_{0.12}\text{Si}_{0.88}\text{O}_2$ -Films. (b) Hochoauflösendes STM-Bild das den unterschiedlichen Kontrast innerhalb der Inseln A zeigt. Die Positionen der Si-Atome in der oberen Schicht sind als schwarze Kreise, die der O-Atome als offene Kreise dargestellt. (Tunnelparameter: Bias 0.15 V, Stromstärke 0.07 nA).

Bei weiterer Erhöhung des Al-Anteils (Abb. S2) bewahren die Filme eine flache Morphologie, was anzeigt, dass Al in das SiO_2 -Gerüst eingegliedert wird, anstatt eine Aluminiumoxidphase zu bilden. Die Oberfläche ist eher uniform und weist sowohl geordnete als auch ungeordnete Strukturen auf, wie in Abb. 3 für den $\text{Al}_{0.36}\text{Si}_{0.64}\text{O}_2$ -Film gezeigt ist. Die ungeordneten Areale ähneln der Struktur des zweidimensionalen glasartigen SiO_2 mit einer Vielzahl von n-gliedrigen Ringen.^[5] Bei Filmen in denen der molare Al-Anteil sich 0.5 annähert (also Al:Si = 1) bleibt der Films nicht intakt, wie LEED und STM (nicht abgebildet) zeigen. Das entspricht

der Löwenstein-Regel,^[9] die besagt, dass Al-O-Al-Verknüpfungen in Zeolithgerüsten verboten sind und demzufolge Al:Si = 1 das höchstmögliche Verhältnis ist.

Eine der charakteristischsten Eigenschaften der zweilagigen SiO_2 -Filme ist, dass sie im IRA Spektrum zwei sehr schmale und intensive Phononenbanden bei ~ 1300 and ~ 690 cm^{-1} aufweisen.^[3,4] Bei den Al-substituierten Filmen werden in den Spektren keine neuen Merkmale beobachtet. Wird der Al-Anteil erhöht, wird der Hochfrequenz-Peak graduell rotverschoben, z.B. bei $x \sim 0.4$ um ~ 30 cm^{-1} . Die Intensität und Breite dieses Peaks werden durch die Aufnahme von Al (Abb. S3) nicht beeinflusst. Auch diese Feststellung ist konsistent mit dem Fakt, dass die Al-Atome nicht irgendeine separate Phase bilden sondern in die zweilagige Struktur eingegliedert werden. Die Abnahme in der Phononenfrequenz kann mit der Inhomogenität des sonst perfekten Systems von gekoppelten symmetrischen Si-O-Si-Oszillatoren im reinen SiO_2 -Film erklärt werden. Im Gegensatz dazu wird der Peak bei der niedrigeren Frequenz (~ 690 cm^{-1}) bei $x < 0.2$ zunächst verbreitert und dann zu 702 cm^{-1} blauverschoben, z.B. um ~ 10 cm^{-1} bei $x \sim 0.4$.

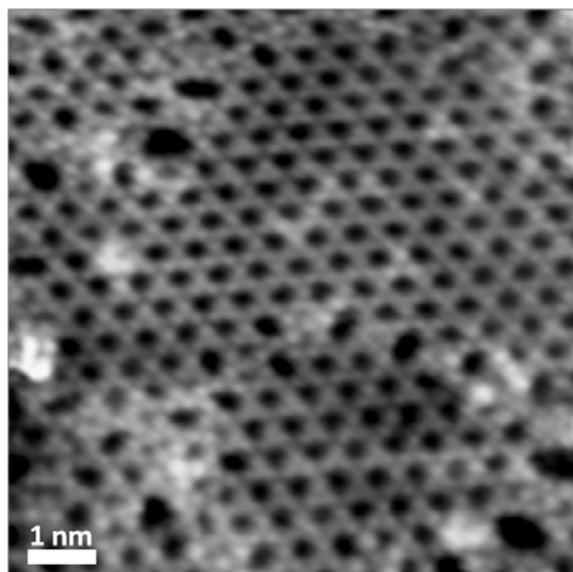


Abbildung 3. STM-Bild des $\text{Al}_{0.36}\text{Si}_{0.64}\text{O}_2$ -Films. Der Großteil der Oberfläche zeigt die gleiche honigwabenartige Struktur wie sie bei niedrigem Al-Anteil beobachtet wird, während manche Regionen der Oberfläche wie in glasartigem SiO_2 ungeordnete Bereiche mit Ringen unterschiedlicher Größe aufweisen. (Tunnelparameter: Bias 1.05 V, Stromstärke 0.09 nA).

Die oben vorgestellten Ergebnisse legen nahe, dass Al in das SiO_2 -Gerüst eingebaut wird, indem es Si in den $[\text{SiO}_4/2]$ -Tetraedern ersetzt. Allerdings gibt es zwei nicht-äquivalente Tetraederpositionen, in denen Al Si ersetzen kann, nämlich in der oberen oder der unteren Schicht (Abb. 1b). Da während der Präparation des Films keine zusätzlichen Kationen eingeführt wurden, muss das durch die Substitution erzeugte Ladungsungleichgewicht entweder durch das Metallsubstrat unter dem Film ausgeglichen werden oder, wie in aciden Zeolithen, durch Protonierung eines O-Atoms, das Si und Al verbrückt. Da die Filme, über die hier berichtet wird, in wasserfreier Umgebung hergestellt wurden, ist es plausibel, dass die Al-Atome die untere Schicht bevorzugen, um dem Metallsubstrat näher zu sein und den Ladungstransfer zu vereinfachen. Daher ist anzunehmen, dass Al als erstes bis zur Sättigung bei $x = 0.25$ Tetraederpositionen in der

untere Schicht besetzt, und anschließend solche Positionen in der oberen Schicht. Die STM-Ergebnisse stützen diese Annahme. Falls die Verteilung der Al-Atome innerhalb der Inseln A in Abbildung 2 der Löwenstein-Regel folgen, dann sollten für diesen Film ($x = 0.12$) die Inseln einen Anteil von 0.48 (= 0.12×4) der gesamten Oberfläche bedecken, was tatsächlich exzellent mit der experimentell beobachteten Bedeckung von 45% übereinstimmt.

Um Hydroxylgruppen an der Oberfläche zu bilden, wurden die Filme ca. 400 Langmuirs (1 Langmuir = 10^{-6} Torr.sec) H_2O (oder D_2O) bei ~ 100 K ausgesetzt, was zu einer festen Wasser-Überschicht führte. Der Film wurde dann auf 300 K erhitzt, um schwach gebundene Wassermoleküle zu desorbieren. Auf reinen SiO_2 -Filmen werden nur kleine Mengen von Silanolgruppen (Si-OH), die mit Defektstellen assoziiert sind, mit IRAS beobachtet, wo sie OH-(OD-) Streckschwingungen bei 3750 (2763) cm^{-1} zeigen.^[10] Bei der Einführung von Al werden keine anderen, mit OH zusammenhängenden Merkmale beobachtet, solange die Filme einen Al-Anteil von $x < 0.25$ hatten. Bei höheren Al-Anteilen erscheint nun allerdings ein Peak bei 3594 cm^{-1} , der im Frequenzbereich von verbrückenden Si-O(H_{br})-Al-Gruppen liegt. Beispielsweise werden im Zeolith H-SSZ-13, einer Si-reichen Form des Chabasit (H-CHA), zwei unterschiedliche OH_{br} bei 3616 cm^{-1} und 3584 cm^{-1} gefunden,^[10] die den zwei unterschiedlichen Sauerstoffpositionen der 6-gliedrigen Ringe zugeordnet wurden, die in den Superkäfig bzw. in die Mitte des 6-gliedrigen Ringes zeigen.^[11,12] Daher ordnen wir den Peak bei 3594 cm^{-1} , den wir bei unseren Filmen beobachteten, Si- OH_{br} -Al Species zu.

Die Acidität der Si- OH_{br} -Al Gruppen kann mithilfe der Adsorption schwacher Basen wie CO quantifiziert werden. In dem gebildeten Addukt bindet CO über das C-Atom an das acidische Proton. Das Ausmaß der so induzierten Rotverschiebung von $\nu(OH_{br})$, ist proportional zur Stärke der Acidität. Beispielsweise beträgt die Rotverschiebung von $\nu(OH_{br})$ im Zeolith H-CHA, einem stark aciden Zeolith, 316 cm^{-1} . Die Adsorption ist zugleich begleitet von einer Blauverschiebung der CO-Schwingung um 38 cm^{-1} verglichen mit dem freien Molekül.^[10]

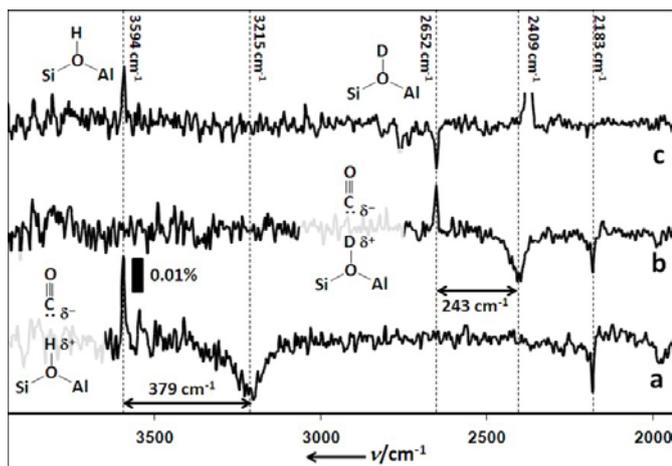


Abbildung 4. IRASpektren des $Al_{0.4}Si_{0.6}O_2$ -Films, hydroxyliert mit H_2O (a) und D_2O (b), aufgenommen in 2×10^{-5} mbar CO-Umgebung. Die Spektren wurden durch Referenzspektren geteilt, die vor der Adsorption von CO aufgenommen wurden. Das Spektrum (c) ist das der OH-terminierten Oberfläche nach anschließender Hydroxylierung mit D_2O .

Abbildung 4 zeigt IR-Absorptionsspektren des $Al_{0.4}Si_{0.6}O_2$ -Films, bei dem OH_{br} (Linie a) und OD_{br} (Linie b) Gruppen einer CO-

Umgebung (2×10^{-5} mbar) ausgesetzt wurden, geteilt durch Referenzspektren, die vor CO-Adsorption aufgenommen wurden. Daher werden OH_{br} und OD_{br} Absorptionssignale positiv, während negative Signale mit CO-kooordinierten OH_{br}^- (OD_{br}^-) Species korrespondieren. Letztere Signale sind deutlich breiter und rotverschoben um je 379 bzw. 243 cm^{-1} . Das Signal der CO-Streckschwingung ist blauverschoben zu 2183 cm^{-1} , d.h. um 40 cm^{-1} verglichen mit der Gasphase (2143 cm^{-1}), und bleibt scharf. Daher zeigen die Ergebnisse deutlich, dass die Acidität der bei hohen Al:Si Verhältnissen auf unseren Aluminosilikatfilmen gebildeten OH-Species sich unter den höchsten für Zeolithe berichteten Aciditäten befindet.

Darüberhinaus zeigten Experimente zur thermischen Stabilität, dass die OH_{br}^- (OD_{br}^-) Gruppen bis zu 650 K an der Oberfläche bleiben. Es ist interessant, dass, wenn D_2O auf der OH_{br}^- -enthaltenden Probe bei ~ 100 K adsorbiert wird und die Probe dann auf 300 K erhitzt wird, das OH_{br}^- -Signal bei 3594 cm^{-1} verschwindet (Abb. 4c), und dafür das OD_{br}^- -Signal bei 2653 cm^{-1} erscheint, was Indiz für einen H/D-Austausch ist, was ein wohlbekanntes Phänomen in der Zeolithchemie ist (siehe, z.B., Ref.^[13]). Diese Feststellung bekräftigt so weiter die Idee, diese Filme als geeignetes Modellsystem für Zeolithe zu nutzen.

Zusätzliche Unterstützung für unsere Interpretation der experimentellen Ergebnisse liefern DFT-Rechnungen. Für eine T_8O_{16} -Einheitszelle mit $AlSi_7O_{16} \cdot O_4/Ru(0001)$ -Zusammensetzung (Abb. 1b), zeigen die DFT-Ergebnisse, dass Al die untere Schicht bevorzugt, und innerhalb der unteren Schicht eine Präferenz für die Position über einem O-Atom der $p(2 \times 1)$ -O/Ru(0001)-Unterlage hat. Für den hydroxylierten Film ($AlSi_7O_{16} \cdot O_4/Ru(0001)$), fanden wir, dass eine verbrückende OH-Gruppe in der unteren Lage stabiler ist, dort aber Wasserstoffbrückenbindungen zu O-Atomen der Oberfläche bildet ($OH \cdots O_{surf}$ Bindungslängen 159 und 144 pm). Das würde eine starke Rotverschiebung verursachen und gleichzeitig eine Verbreiterung der OH-Schwingungsbande, was wiederum die Detektion dieser Gruppen mittels IRAS erschweren würde. In Übereinstimmung mit dem Experiment können wir sicher schlussfolgern, dass verbrückende OH-Gruppen erst sichtbar werden, wenn Al beginnt, die obere Schicht zu bevölkern. Mit einer Al-Substitution in der oberen Schicht führt eine Protonierung des O1-Sauerstoffatoms, das die obere und die untere Schicht verknüpft, zu einer weniger stabilen Struktur als die Protonierung an einer der beiden nicht-äquivalenten Sauerstoffpositionen innerhalb der oberen Schicht (O2 und O3). Für eine HO3-Gruppe ergibt die DFT-Rechnung eine OH-Streckschwingungsbande von 3600 und 3598 cm^{-1} , was exzellent mit dem beobachteten Wert von 3594 cm^{-1} übereinstimmt. Entsprechende Rechnungen für die H-O1- und H-O3-Gruppen in H-CHA ergeben Absorptionen bei 3621 bzw. 3598 cm^{-1} , was dort gut mit den experimentell beobachteten Werten von 3616 und 3584 cm^{-1} übereinstimmt.^[10]

Tabelle 1. DFT (PBE+D)-Ergebnisse für Bindungswinkel ($^\circ$), Bindungslängen (pm) und Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von verbrückenden Hydroxylgruppen und ihren CO-Adsorptionskomplexen.

	$\angle SiOAl$	r_{OH}	ν_{OH}	ν_{CO}
HO3-CHA	136	97.79	3598	
HO2-2D/Ru	134	97.77	3600	
HO1-CHA	130	97.61	3621	
CO/H-2D/Ru	134	100.42	3252 (-349)	2175(+43) ^a
CO/HO1-CHA	129	100.06	3299 (-323)	2187 (+55) ^a

^a Gasphase CO: 2132

In Tabelle 1 werden Bindungslängen, Bindungswinkel und die OH- und CO-Streckschwingungen verbrückender OH-Gruppen unseres zweidimensionalen zeolithartigen Films auf der p(2×1)-O/Ru(0001)-Unterlage (abgekürzt „H-2D/Ru“) mit denen in H-CHA verglichen. Die Si-O-Al-Bindungswinkel, O-H-Bindungslängen und OH-Streckschwingungen zeigen eine monotone Änderung in der Reihenfolge HO3-CHA ... H-2D/Ru ... HO1-CHA. Da die OH-Bindung in H-2D/Ru länger ist als in HO1-CHA und daher schwächer, erwarten wir eine größere Verschiebung der OH-Bande bei CO-Adsorption, was tatsächlich auch so gefunden wird. Sowohl die vorhergesagten (349 cm^{-1}) als auch die beobachteten (379 cm^{-1}) Verschiebungen der OH-Bande für H-2D/Ru sind größer als die für HO1-CHA. Die errechneten Blauverschiebungen der CO-Frequenz (43 und 55 cm^{-1}) sind ebenfalls nahe an den experimentell beobachteten Werten, d.h. 40 cm^{-1} für H-2D/Ru (diese Arbeit) und 38 cm^{-1} für H-CHA.^[10]

Zusammengefasst, ist die Herstellung von Aluminosilikatfilmen gelungen, die schwach an eine Metallunterlage gebunden sind und aus einem zweilagigen Netzwerk von $[\text{TO}_{4/2}]$ -Tetraedern (T= Si, Al) gebildet werden, und so eine Lage hexagonaler Prismen der Zusammensetzung $\text{Al}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_2$ bilden. Bei geringem Al-Anteil ($x < 0.25$) besetzen die Al-Atome die untere Schicht. Für $x > 0.25$ gibt es Al-Atome in der oberen Schicht und die O-Atome, die Si- und Al-Atome verbrücken, können bei Wasseradsorption protoniert werden. Die Charakteristika der erhaltenen verbrückenden OH-Gruppen passen perfekt zu dem, was von regulären Zeolithen bekannt ist. Sie sind stark sauer, wie die Verschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenz bei CO-Adsorption zeigt, und weisen H-D Austausch bei D_2O -Adsorption auf. Diese wohldefinierten Filme stellen das erste Modellsystem dar, an dem die Eigenschaften der inneren Oberflächen der Zeolithporen mit oberflächenphysikalischen Methoden untersucht werden können.

Methoden und Materialien

Die Experimente wurden in einem mit XPS, LEED, IRAS und STM ausgestattetem Ultrahochvakuumssystem durchgeführt. Die Ru(0001)-Oberfläche wurde mit wiederholtem Ar^+ -Beschuss und Tempern bei 1400 K gereinigt. Die reine Oberfläche wurde durch Behandlung mit $3 \times 10^{-6}\text{ mbar O}_2$ bei 1200 K mit einer $3\text{O}-(2 \times 2)$ -Überschicht vorbedeckt. Die Filme wurden durch aufeinanderfolgende physikalische Gasphasenabscheidung von Si bzw. Al bei $2 \times 10^{-7}\text{ mbar O}_2$ hergestellt. Daraufhin wurde die Oberfläche in $3 \times 10^{-6}\text{ mbar O}_2$ bei 1200 K für 10 Minuten oxidiert und dann langsam in einer O_2 -Umgebung auf 450 K abgekühlt.

Für DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen nutzen wir das VASP-Programm^[14] mit der Projector-Augmented-Wave (PAW) Methode zur Beschreibung der Atomrümpfe.^[15] Wie in unserer vorherigen Studie von SiO_2 -Filmen auf O-vorbedecktem Ru(0001),^[3,4] verwenden wir das PBE-Funktional,^[16] ergänzt um einen semiempirischen $1/r^6$ -Dispersionsterm (PBE+D).^[17] Für die 2D-Zeolithstruktur auf Ru(0001) wurden die Zellparameter der SiO_2 -Doppelschicht gewählt ($539.6 \times 934.6\text{ pm}$)^[3,4] und fixiert, während sie für Chabasit für eine $(\text{HAlSi}_{11}\text{O}_{24})_2$ -Doppelzelle optimiert

wurden ($a=942.63$, $b=937.16$, $c=1870.8\text{ pm}$; $\alpha=93.5298$, $\beta=94.1203^\circ$, $\gamma=94.4907^\circ$). Schwingungsfrequenzen für OH- und CO-Streckschwingungen wurden aus den PBE+D-Bindungslängen errechnet, wofür die von Nachtigall und Mitarb. für die CO-Adsorption im Zeolith H-Ferrerit vorgeschlagenen ω/r -Korrelationen verwendet wurden.^[18]

Eingegangen: ((will be filled in by the editorial staff))

Online veröffentlicht am ((will be filled in by the editorial staff))

Stichwörter: Oberflächenstrukturen · Zeolithe · Infrarotspektroskopie · Dichtefunktionaltheorie · Dünne Oxidfilme

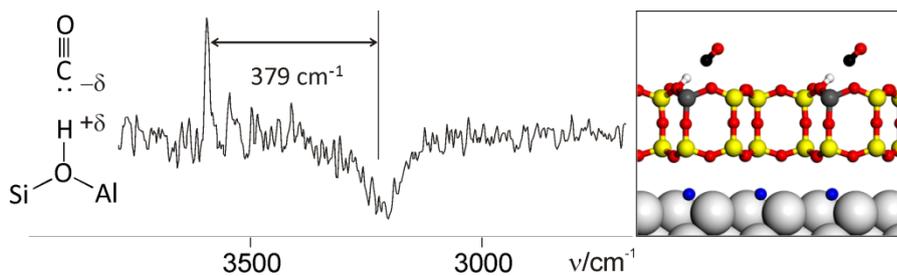
-
- [1] C. Martinez, A. Corma, *Coor. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1558-1580.
 - [2] D. Stacchiola, S. Kaya, J. Weissenrieder, H. Kuhlenbeck, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, M. Sierka, T. K. Todorova, J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7636-7639.
 - [3] D. Löffler, J. J. Uhlrich, M. Baron, B. Yang, X. Yu, L. Lichtenstein, L. Heinke, C. Buchner, M. Heyde, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 146104.
 - [4] R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, D. Löffler, J. J. Uhlrich, X. Yu, B. Yang, I. M. N. Groot, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 085403.
 - [5] L. Lichtenstein, C. Buchner, B. Yang, S. Shaikhutdinov, M. Heyde, M. Sierka, R. Włodarczyk, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1-5.
 - [6] B. Yang, X. Yu, J. A. Boscoboinik, L. Lichtenstein, M. Heyde, W. Kaden, R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, in preparation.
 - [7] E. Dempsey, *J. Catal.* **1974**, 33, 497.
 - [8] K.-P. Schroeder, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6579-6581.
 - [9] W. Lowenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
 - [10] S. Bordiga, L. Regli, D. Cocina, C. Lamberti, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2779-2784.
 - [11] L. J. Smith, A. Davidson, A. K. Cheetham, *Catal. Lett.* **1997**, 49, 143-146.
 - [12] M. Sierka, J. Sauer, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1603-1613.
 - [13] C. Tuma, J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 387, 388-394.
 - [14] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169-11186; *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15-50.
 - [15] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758-1775.
 - [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868; **1997**, 78, 1396.
 - [17] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787-1799; T. Kerber, M. Sierka, J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2088-2097.
 - [18] P. Nachtigall, O. Bludsky, L. Grajciar, D. Nachtigalova, M. R. Delgado, C. O. Arean, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 791-802.

Zeolithmodellierung

J.A. Boscoboinik, X. Yu, B. Yang, F.D. Fischer, R. Włodarczyk, M. Sierka, S. Shaikhutdinov*, J. Sauer*, H.-J. Freund,

Page – Page

Modellierung von Zeolithen durch metallgestützte, zweidimensionale Aluminosilikatfilme



Wir berichten über die Herstellung und Charakterisierung dünner Aluminosilikatfilme auf einer Metallunterlage, die (i) aus tetraedrischen $[\text{SiO}_{4/2}]$ - und $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Struktureinheiten aufgebaut sind, (ii) schwach an die Metallunterlage gebunden sind und (iii) stark saure OH-Gruppen aufweisen (siehe Abbildung). Die Charakteristika der erhaltenen verbrückenden OH-Gruppen passt perfekt zu dem, was von regulären Zeolithen bekannt ist. Sie sind stark sauer, wie aus der mittels IR gemessenen Rotverschiebung der OH-Streckschwingung bei CO-Adsorption folgt, und zeigen H-D Austausch. Diese wohldefinierten Filme erweisen sich damit als ein geeignetes Modellsystem für oberflächenphysikalische Studien der inneren Wände von Zeolithporen.