

Schwingungsspektroskopie

katalyserelevanter Adsorbatsysteme

von
M. Sc. Yuemin Wang
aus Renqiu, Hebei (China)

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Berlin 2002

D 83

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. Christoph van Wüllen

Berichter: Prof. Dr. Gerhard. Ertl

Prof. Dr. G. H. Findenegg

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 2002

Abstract

In the present thesis the catalytic reactivity of Ru(11 $\bar{2}$ 0) and RuO₂(110) surfaces was investigated by using vibrational spectroscopy (HREELS) and thermal desorption spectroscopy (TDS).

Adsorption of NH₃ on RuO₂(110) was studied over a wide range of coverages. For the first time all vibrational modes for the different adsorption states from the monolayer up to multilayers are identified. Two adsorption sites were found in the NH₃ monolayer. During heating to higher temperatures, NH₃ decomposes completely into N and H for exposures up to 0.2 L. This process consists of stepwise dehydrogenation of NH₃. The activation energies for the different reaction steps of NH_x (x = 3, 2, 1) are estimated to be 70, 84, and 97 kJ/mol, respectively. The relatively small degree of NH₃ dissociation (0.11 ML) is explained by the so-called “bonding-competition” effect. NH₃ exposure at RT results in dissociative adsorption; a maximal nitrogen coverage of 0.38 ML is achieved. An activation energy of 120 kJ/mol is estimated for the N₂ desorption.

NH and NH₂ reaction intermediates were isolated to a large degree on Ru(11 $\bar{2}$ 0), which allows to unambiguously identify their vibrational modes. For NH the two low-lying peaks at 83.2 and 88.2 meV are newly assigned to the bending modes. At RT the atomic nitrogen reacts with adsorbed hydrogen on Ru(11 $\bar{2}$ 0), and the NH₃ synthesis via stepwise hydrogenation of nitrogen is confirmed.

On the bare RuO₂(110) surface, CO₂ is adsorbed only on coordinatively unsaturated Ru-cus sites giving rise to three different species: physisorbed CO₂, chemisorbed CO₂^{δ-}, and CO₂·CO₂^{δ-} dimers. The required charge transfer to CO₂ for chemisorption occurs obviously only on Ru-cus. Upon annealing two channels open up for physisorbed CO₂: desorption or further reaction with chemisorbed CO₂^{δ-} forming CO₂·CO₂^{δ-} dimers. A complete assignment of the vibrational spectra is reached which allows to gain insight into the reactions involved. The adsorption geometries of the different species could be derived from symmetry analysis.

Only the O-enriched RuO₂(110) surface is reactive in carbonate formation. CO₂ adsorption at 85 K and annealing up to 250 K results in a stepwise increased amount of carbonate. Based on isotope substitution experiments the carbonate-related losses are clearly identified. Two adsorbed species are demonstrated as reactants: a weakly bound oxygen atom (O-cus) and a bent CO₂^{δ-} molecule, both chemisorbed on neighboring Ru-cus sites. A monodentate carbonate is formed through a bidentate transient state and decomposes above RT into CO₂ and O-cus. A maximal carbonate coverage is estimated to be 26 % of the monolayer. The present investigation gives further evidence for the key role played by Ru-cus in the catalytic activity of the RuO₂(110) surface.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Erforschung der katalytischen Reaktivität von Ru(11 $\bar{2}$ 0)- und RuO₂(110)-Oberflächen. Dabei wurden Schwingungsspektroskopie (HREELS) und thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) verwendet.

Für NH₃-Adsorption auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) wurden erstmals alle erwarteten Schwingungsmoden für die verschiedenen Adsorptionszustände von der Monolage bis zur Multilage identifiziert. Zwei Adsorptionsplätze wurden in der NH₃-Monolage gefunden. Beim Tempern zerfällt NH₃ nach einem Angebot bis zu 0,2 L vollständig in Stickstoff und Wasserstoff. Dieser Prozess besteht aus der schrittweisen Dehydrierung von NH₃. Die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte von NH_x (x = 3, 2, 1) wurden jeweils ermittelt zu: 70, 84 und 97 kJ/mol. Die relativ kleine Zerfallsmenge von NH₃ (0,11 ML) ist auf den Bindungskonkurrenz-Effekt zurückzuführen. NH₃-Belegungen bei RT führen zu dissoziativer Adsorption, und eine maximale Stickstoffbedeckung von 0,38 ML wird erreicht. Die Aktivierungsenergie für die N₂-Desorption beträgt 120 kJ/mol.

Die Präparation der nahezu isolierten Zwischenprodukte NH₂ und NH erlaubt, deren Schwingungseigenschaften erstmals eindeutig zu charakterisieren. Für NH sind zwei niederenergetische Verluste bei 83,2 und 88,2 meV der Biegemode neu zugeordnet. Bei RT reagiert der atomare Stickstoff mit Wasserstoff auf Ru(11 $\bar{2}$ 0), und die Ammoniaksynthese durch die stufenweise Hydrierung von Stickstoff wird bestätigt.

Auf der RuO₂(110)-Oberfläche findet die CO₂-Adsorption bei 85 K nur an dem bindungsmäßig ungesättigten Ru-Oberflächenatom (Ru-cus) und nicht an dem ebenfalls ungesättigten O-Oberflächenatom (O-Brücke) statt und führt zur Koexistenz von physisorbiertem CO₂, chemisorbiertem CO₂^{δ-} und einem CO₂·CO₂^{δ-}-Dimer. Offensichtlich kann der zur Chemisorption notwendige Ladungstransfer zum CO₂ nur an Ru-cus erfolgen. Nach dem Tempern wurden zwei Prozesse für physisorbiertes CO₂ beobachtet: Desorption oder weitere Reaktion mit CO₂^{δ-} zu einem CO₂·CO₂^{δ-}-Dimer. Alle Spezies wurden durch HREEL-Spektren identifiziert. Symmetrieanalyse erlaubt es, Adsorptionsgeometrien ausführlich zu diskutieren.

Hinsichtlich Carbonatbildung ist nur die O-reiche RuO₂(110)-Oberfläche reaktiv. CO₂-Adsorption bei 85 K sowie Tempern bis zu 250 K führen zu einer stufenweise zunehmenden Menge von Carbonat. Die Schwingungsmoden von Carbonat wurden zugeordnet. Zwei adsorbierte Spezies wurden als Reaktanden nachgewiesen: ein schwach gebundenes O-Atom (O-cus) und ein geknicktes (oder abgewinkeltes) CO₂^{δ-}-Molekül, die beide an benachbarten Ru-cus-Plätzen adsorbiert werden. Ein Monodentat-Carbonat wird über einen Bidentat-Übergangszustand gebildet und zerfällt nach dem Tempern auf Temperaturen über RT in CO₂ und O-cus. Als maximale Carbonatbedeckung wurde 26 % der Monolage ermittelt. Durch diese Untersuchung wird bestätigt, dass die katalytische Aktivität dieser Oberfläche durch das ungesättigte Ru-Oberflächenatom verursacht wird.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	7
2 Experimentelle und theoretische Grundlagen	10
2.1 Hochauflösende Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (HREELS)	10
2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	13
2.3 Die UHV-Apparatur	15
2.4 Probenpräparation	16
2.4.1 Die Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche	16
2.4.2 Die RuO ₂ (110)-Oberfläche	16
3 Adsorption von Ammoniak auf Ru(11$\bar{2}$0)	18
3.1 Einleitung	18
3.2 Charakterisierung der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche	19
3.3 Ergebnisse und Diskussion	20
3.3.1 NH ₃ -Multilagen	22
3.3.2 NH ₃ -Doppellage	26
3.3.3 NH ₃ -Monolage	30
3.4 Zusammenfassung	38
4 Thermische Dehydrierung von NH₃ auf Ru(11$\bar{2}$0)	39
4.1 Einleitung	39
4.1.1 Motivation	39
4.1.2 Reaktivität bezüglich des CO-Zerfalls.....	40
4.2 Schrittweise Dehydrierung von Ammoniak.....	41
4.3 Dissoziative Adsorption von NH ₃ bei Raumtemperatur	48
4.4 Schwingungscharakterisierung der Zwischenprodukte NH ₂ und NH	51
4.4.1 HREEL-Spektren von NH ₂	51
4.4.1 HREEL-Spektren von NH	56
4.5 Ammoniaksynthese auf der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche	60
4.6 Zusammenfassung	62

5 Adsorption und Reaktion von CO₂ auf RuO₂(110)	64
5.1 Einleitung	64
5.1.1 Motivation	64
5.1.2 Charakterisierung von RuO ₂ (110)	65
5.2 Adsorption von CO ₂ bei 85 K	67
5.3 HREEL-Spektren nach dem Tempern auf höhere Temperaturen	70
5.4 Diskussion	72
5.4.1 Physisorbiertes CO ₂	72
5.4.2 Chemisorbiertes CO ₂ : CO ₂ ^{δ-}	73
5.4.3 Der CO ₂ ·CO ₂ ^{δ-} -Dimer	77
5.4.4 Carbonat: CO ₃ ^{δ-}	78
5.5 Zusammenfassung	80
6 Carbonatbildung auf O-reichen RuO₂(110)-Oberflächen	82
6.1 Einleitung	82
6.2 Carbonatbildung auf O-reichen RuO ₂ (110)-Oberflächen	83
6.2.1 Präparation der Reaktanden	83
6.2.2 Oberflächenspezies nach der CO ₂ -Adsorption auf O-reichem RuO ₂ (110)..	85
6.3 Reaktionsmechanismus der Carbonatbildung	89
6.4 Zusammenfassung	93
7 Zusammenfassung	95
Literaturverzeichnis	98
Veröffentlichungen	106
Danksagung	107
Lebenslauf	108

1 Einleitung

In der chemischen Industrie spielt die heterogene Katalyse eine entscheidende Rolle. Nicht nur in der Produktion von Grundstoffen sind Katalysatoren bedeutend, sondern sie werden auch eingesetzt, um giftige Abfallprodukte in umweltverträgliche Stoffe umzuwandeln. Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion, aber er selbst wird bei der Reaktion nicht verbraucht. Dabei werden die chemischen Bindungen in den Reaktanden durch Wechselwirkung mit Katalysatoren geschwächt oder gebrochen, was zu verminderten Aktivierungsbarrieren in der Reaktionskette führt. Werden zwei unterschiedliche Moleküle auf einem Katalysator adsorbiert, erhöht sich außerdem die Wahrscheinlichkeit, dass sie zusammenfinden, miteinander reagieren und schließlich eine neue Verbindung bilden.

Die industriell eingesetzten Katalysatoren liegen meist in Pulverform vor und haben keine klar definierten Oberflächen. Die Optimierung eines Katalysators erfolgt über aufwendige Reihenversuche, in denen verschiedene Zusammensetzungen und Präparationsbedingungen getestet werden. Diese Vorgehensweise liefert zwar unter Umständen bei einer Kosten-Nutzen-Abwägung für eine Firma den größten finanziellen Gewinn, jedoch ist das Verständnis der elementaren Schritte der katalytischen Reaktion meist nicht gegeben.

Um die auf einem Katalysator ablaufenden Reaktionen auf mikroskopischer Ebene zu verstehen, ist die Erforschung auf Einkristalloberflächen unter UHV-Bedingungen (Ultra-hochvakuum) erforderlich, wobei Elementarprozesse ohne den Einfluss von Nebenprozessen untersucht werden können. Allerdings sind die meisten Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik und -chemie nur unter Vakuumbedingungen anwendbar. Die Erforschungen von Adsorptionsverhalten und Elementarreaktionen unter UHV-Bedingungen sind aber weit von den Reaktionsbedingungen der Realkatalysator entfernt. Oft besteht das Problem, die Erkenntnisse aus der Untersuchungen im UHV auf die reale Katalyse zu übertragen. Es tun sich Lücken auf: Die Drucklücke, die Materiallücke und die Komplexitätslücke. Bisher gelang es nur in wenigen Fällen, etwa bei der Ammoniaksynthese auf Eisenkatalysatoren [Ert82, Ert83, Ert91], diese Lücken zu überbrücken.

Aufgabe dieser Arbeit ist es, die katalytische Reaktivität von Ru(11 $\bar{2}$ 0)- und RuO₂(110)-Oberflächen unter UHV-Bedingungen zu studieren. Die wichtigste verwendete Meßmethode ist die hochauflösende Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (HREELS), deren

Grundlagen in Kapitel 2 erläutert werden. HREELS ist eine Methode zur Messung von Schwingungsanregungen. Durch Identifizierung der beobachteten Verlustenergien kann festgestellt werden, welche Spezies unter bestimmten Bedingungen gebildet werden, und wie sich die Wechselwirkung unter den Koadsorbaten oder zwischen dem Adsorbat und dem Substrat auswirkt. Außerdem wurde die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) verwendet. Anhand TDS ist es möglich, den Zustand von Adsorbaten auf der Oberfläche zu charakterisieren, und Aktivierungsenergien für die Desorption ermitteln.

In Kapitel 3 und 4 werden die Adsorption und der thermische Zerfall von NH_3 auf der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche untersucht. Die Synthese von Ammoniak auf Eisen-Katalysatoren, nämlich das Haber-Bosch-Verfahren, wurde bereits von Ertl et al. [Ert80, Ert82, Ert83, Ert91] auf atomarer Ebene aufgeklärt: Zunächst werden N_2 und H_2 bei der Adsorption auf dem Katalysator dissoziiert, anschließend wird durch die stufenweise Hydrierung des atomaren Stickstoffs über die Zwischenprodukte NH und NH_2 Ammoniak gebildet. Dabei stellt die dissoziative Adsorption von Stickstoff den ratenbestimmenden Schritt dar. Seit einigen Jahren wird Ruthenium als ein alternativer Katalysator zur Ammoniaksynthese entwickelt [Aik95]. Die Vorteile der Ru-Katalysatoren gegenüber Fe-Katalysatoren liegen in einer erhöhten Umsatzrate bei vermindertem Druck und Temperatur [Czu93].

Es wird allgemein angenommen, dass Ammoniak auf Ru-Katalysatoren ebenso durch die stufenweise Hydrierung von Stickstoff gebildet wird. Unter Annahme mikroskopischer Reversibilität können aus dem katalytischen NH_3 -Zerfall Einblicke in die NH_3 -Synthese gewonnen werden. Vor kurzem ergaben experimentelle und theoretische Arbeiten [Dal99, Dal00a], dass auf $\text{Ru}(0001)$ die Dissoziation und die Desorption von N_2 ausschließlich an (100)-artigen Stufenplätzen stattfinden. Weiterhin kann eine steigende Defektdichte auf der $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche die Wahrscheinlichkeit des NH_3 -Zerfalls erheblich erhöhen [Mor00]. Da die offenen Oberflächen ebenfalls niedrig koordinierte Atome besitzen, stellen diese Oberflächen gute Kandidaten für eine hohe chemische Reaktivität dar. Tatsächlich haben wir die sequentielle Dehydrierung von NH_3 auf $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ beobachtet [Jac01]. Eine NH_3 -Bedeckung bis zu 0,3 Monolage (ML) zerfällt vollständig in Stickstoff und Wasserstoff nach dem Tempern auf 470 K. In dieser vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen an $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ durchgeführt. In Kapitel 3 wird zunächst die NH_3 -Adsorption auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ untersucht. Die unterschiedlichen Adsorptionszustände werden anhand HREELS identifiziert. Diese Oberfläche zeigt ebenfalls eine hohe Reaktivität für den NH_3 -Zerfall. Die elementaren Schritte dieser Reaktion werden eindeutig erklärt. Die Zwischenprodukte NH_2 und NH

werden nahezu isoliert beobachtet. Das ermöglichte es, diese Spezies erstmals schwingungsspektroskopisch mit hoher Zuverlässigkeit zu charakterisieren. Weiterhin wird erneut bestätigt, dass die Ammoniaksynthese durch stufenweise Hydrierung von Stickstoff erfolgt.

Vor kurzem wurde gezeigt, dass man einkristalline $\text{RuO}_2(110)$ -Oberflächen auf $\text{Ru}(0001)$ durch Angebot einer großen O_2 -Dosis bei 700 K präparieren kann [Ove00, Kim01]. Diese Oberfläche wird von koordinativ ungesättigten O- (O-Brücke) und Ru-Atome (Ru-cus) terminiert. Mittels weiterer O-Zugabe kann eine O-reiche Oberfläche präpariert werden, wobei zusätzliche O-Atome (O-cus) schwach an Ru-cus gebunden sind. Beide Oberflächen zeigen eine hohe katalytische Aktivität für CO-Oxidation [Fan01, Wan01c]. Nach Gleichgewichtsuntersuchungen [Wan02a] wurde die so genannte Drucklücke überbrückt, indem gezeigt wurde, dass die Diskrepanz bei der CO-Oxidation an Ru-Oberflächen unter UHV- und unter Hochdruckbedingungen tatsächlich eine Materiallücke ist: Nicht Ru-Oberfläche sondern RuO_2 ist katalytisch aktiv. Eine wichtigste Nebenreaktion stellt dabei die Carbonatbildung dar. Es stellt sich heraus, dass über Carbonatbildung an Oxidoberflächen unter UHV-Bedingungen noch wenig bekannt ist. Daher wurden als weiterer Gegenstand dieser Arbeit die Adsorption und die Reaktion von CO_2 auf $\text{RuO}_2(110)$ ausgewählt. Auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche führt die CO_2 -Adsorption bei 85 K zur Koexistenz von physisorbiertem CO_2 , chemisorbiertem $\text{CO}_2^{\delta-}$ und einem $\text{CO}_2\text{-CO}_2^{\delta-}$ -Dimer, während auf O-reichen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberflächen Carbonat gebildet wird. Mittels HREELS und TDS wird der Reaktionsmechanismus der Carbonatbildung ausführlich untersucht, was in Kapitel 5 und 6 dargestellt wird.

2 Experimentelle und theoretische Grundlagen

2.1 Hochauflösende Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (HREELS)

Treffen niederenergetische Elektronen auf eine Metalloberfläche, so können neben elastischen auch inelastische Streuprozesse auftreten. Bei der Elektronenenergieverlust-Spektroskopie werden die Energieverluste von Elektronen nach der Streuung an einer Festkörperoberfläche gemessen [Iba82]. Die Methode ist, aufgrund der geringen Eindringtiefe langsamer Elektronen in den Festkörper, sehr oberflächempfindlich [Sea79]. Sie wird hauptsächlich zur Untersuchung von Adsorbatschwingungen eingesetzt. Hierbei lassen sich zum Beispiel Zwischenprodukte in der heterogenen Katalyse eindeutig nachweisen. Ebenso lässt sich diese Methode, aufgrund des ausreichenden Impulsübertrags bei höheren Primärenergien und nicht spekularer Streugeometrie, zur Messung der Dispersion von Oberflächenphononen verwenden.

Abbildung 2.1 zeigt den Aufbau des HREEL-Spektrometers $\Delta 0,5$ der Firma Specs, dessen Konstruktion in der Gruppe von Ibach [Iba93, Iba92] entwickelt wurde. Die Elektronen werden thermisch aus einer LaB_6 -Kathode emittiert. Ein System aus drei Linsen A_1 , A_2 und A_3 fokussiert die Elektronen auf den Eingangspalt des Vormonochromators, der die erste Stufe zur Monochromatisierung darstellt. Der Elektronenstrahl besitzt vor Eintritt in den Vormonochromator eine Halbwertsbreite von ~ 100 meV. Nach Verlassen des Vormono-

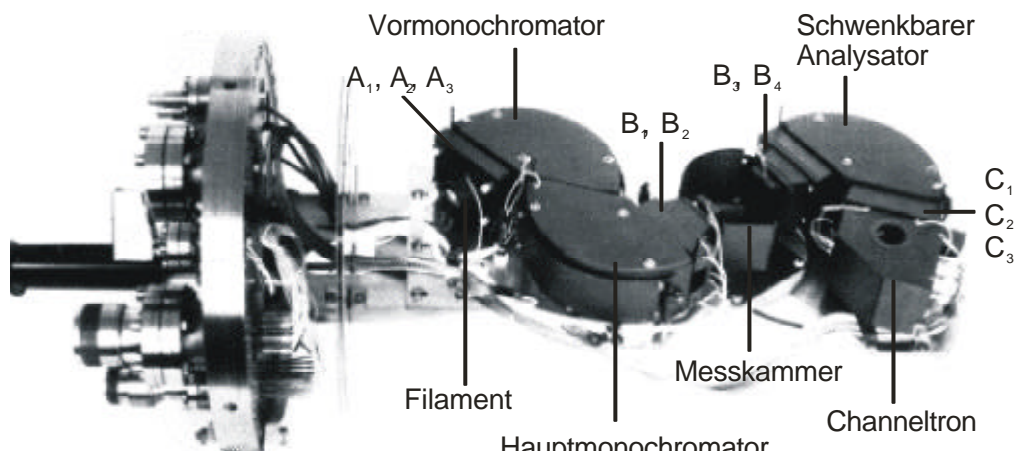


Abb. 2.1: HREEL-Spektrometer $\Delta 0,5$ (Firma Specs).

chromators liegt die Halbwertsbreite im Bereich einiger zehn meV, und am Austrittsspalt des Hauptchromators beträgt sie 0,5 bis 10 meV. Der tatsächliche Wert hängt ab von den Spreizspannungen, die zwischen Innen- und Außenseite von Vor- und Hauptmonochromator anliegen. Nach Verlassen des Hauptchromators werden die Elektronen durch zwei Linsen B_1 und B_2 auf die Probe fokussiert, die sich in der Messkammer befindet. Die Elektronen werden hier zwischen den Linsen und der Messkammer auf eine definierte Primärenergie E_0 beschleunigt. Die Oberfläche der Messkammer (und aller anderen Komponenten) ist graphitisiert, um Feldinhomogenitäten zu vermeiden. An die Probe wird eine Ausgleichsspannung angelegt, die so gewählt ist, dass sie die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen dem Probenmaterial und dem Graphit kompensiert. Im Idealfall ist die Messkammer dann feldfrei. Die an der Probe reflektierten Elektronen werden nun über zwei weitere elektrostatische Linsen B_3 und B_4 auf den Eintrittsspalt des Analysators fokussiert. Wenn die Elektronen den Analysator verlassen haben, werden sie mittels drei weiterer Linsen C_1 , C_2 und C_3 zum Nachweis auf das Channeltron fokussiert. Dort erfolgt eine kaskadenartige Verstärkung des Elektronenstroms.

Der Energieverlust der Elektronen wird durch Einstellen einer geeigneten Bremsspannung zwischen Probe und Analysator nachgewiesen. In einem HREEL-Spektrum wird die Anzahl der detektierten Elektronen als Funktion der Verlustenergie aufgetragen. Als Energie-nullpunkt dient der elastisch reflektierte Strahl, dessen Intensität in spekulärer Geometrie zwei bis drei Größenordnungen höher ist als diejenige der inelastisch gestreuten Elektronen.

Mit diesem Typ von Spektrometer wurde erstmals eine Energieauflösung von 0,5 meV erreicht [Iba93]. Im täglichen Betrieb sind aber hohe Zählraten notwendig, so dass als Kompromiss die Spreizspannungen von Vor- und Hauptmonochromator und Katalysator so gewählt werden, dass bei Auflösung zwischen 1,5 bis 2,5 meV und Zählraten von 3×10^5 bis 5×10^5 cts/s gemessen werden kann.

Im Allgemeinen werden drei unterschiedliche inelastische Streumechanismen unterschieden: die Dipolstreuung, die Stoßstreuung und die Negative-Ionen-Resonanzstreuung. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Grundlagen findet man in Referenz [Iba82]. Im folgenden werden die Mechanismen kurz beschrieben und die Auswahlregeln angegeben.

Dipolstreuung

Bei der Dipolstreuung handelt sich um eine langreichweitige Wechselwirkung zwischen dem streuenden Elektron und dem dynamischen Dipolmoment eines Adsorbats oder einer Oberfläche. Da der Wellenvektorübertrag sehr klein ist, finden sich die über diesen Mechanismus gestreuten Elektronen in der unmittelbaren Nähe der spekularen Streurichtung. Der Wirkungsquerschnitt ist sehr groß. Daher lassen sich über diesen Mechanismus kleinste Adsorbatmengen nachweisen.

Nähert sich ein Elektron einer Festkörperoberfläche, so wird eine positive Bildladung im Festkörper erzeugt. Zwischen den beiden entgegengesetzten Ladungen entsteht ein zeitlich veränderliches Feld senkrecht zur Oberfläche (Abb. 2.2a). Ist ein Adsorbat so zur Oberfläche angeordnet, dass es einen Dipol senkrecht zur Oberfläche erzeugt, wie in Abb. 2.2a dargestellt, wird eine Wechselwirkung zwischen dem durch das Elektron erzeugten Feld und dem Dipol senkrecht zur Oberfläche möglich. Die Anregung von Schwingungen ist bereits möglich, wenn das Elektron im Mittel noch $\sim 70 \text{ \AA}$ von der Oberfläche entfernt ist. Ist das Adsorbat jedoch so angeordnet, dass der Dipol parallel zur Oberfläche liegt, wird dieser durch den Bilddipol im Festkörper kompensiert. Schwingungen sind dann im Allgemeinen nicht mit einem dynamischen Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche verbunden.

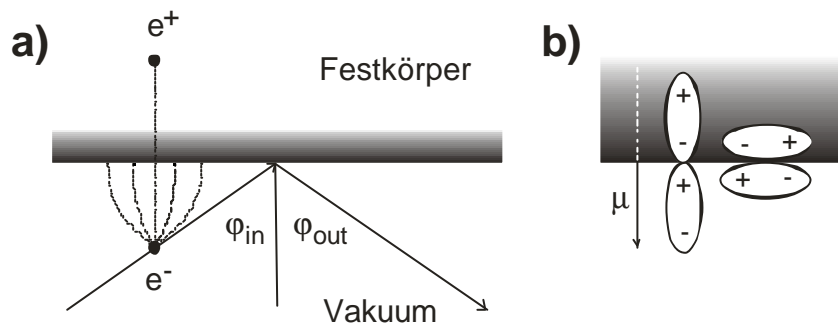


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Dipolstreuung: (a) zeigt das Feld, das bei Annäherung eines Elektrons an eine Festkörperoberfläche erzeugt wird, und (b) zeigt zwei Grenzfälle der Orientierung eines Dipols und des entsprechenden Bilddipols; links erfolgt eine Verstärkung des Dipols durch den Bilddipol, und rechts wird der Dipol durch den Bilddipol vollständig kompensiert (nach [Chr91]).

Aus dieser Beobachtung lässt sich die Oberflächen-Dipol-Auswahlregel formulieren: An einer Metalloberfläche können nur Schwingungsmoden, die ein dynamisches Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche besitzen, durch Dipolstreuung angeregt werden. Das heißt, nur total symmetrische Moden des Adsorbats können angeregt werden.

Stoßstreuung

Bei der Stoßstreuung handelt es sich um einen kurzreichweitigen Anregungsmechanismus. Die Elektronen werden direkt an der Elektronenhülle oder am Rumpfpotential der Atome des Substrat-Adsorbat-Komplexes gestreut. Der Wellenvektorübertrag ist in diesem Fall groß. Aus diesem Grund ist die spekulare Richtung keine ausgezeichnete Streurichtung. Der Streuquerschnitt ist sehr klein, und damit sind auch die Intensitäten verglichen mit der Dipolstreuung sehr klein. Die Auswahlregel für die Stoßstreuung lautet: Um eine Mode anzuregen, muss der Wellenvektor des gestreuten Elektrons eine Komponente in Richtung der Auslenkung der Mode besitzen.

Die Unterscheidung, welcher Anregungsmechanismus bei einer Schwingung vorherrscht, wird somit experimentell dadurch erreicht, dass die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen vermessen wird. Fällt die Intensität eines Verlustes mit von der spekularen Richtung abweichenden Winkeln stark ab, so erfolgt die Anregung über Dipol-Wechselwirkung. Bei der Stoßstreuung ist dagegen die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen breit. Sind die Anregungsmechanismen für verschiedene Schwingungen eines Adsorbats bekannt, kann auf die Adsorptionsgeometrie geschlossen werden.

2.2 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Adsorbierte Atome oder Moleküle können durch verschiedene Prozesse zur Desorption angeregt werden. Wird die Desorption durch Heizen des Substrats verursacht, spricht man von thermischer Desorption. Bei der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) misst man den Anstieg des Partialdrucks einer oder mehrerer e/m-Verhältnisse mittels eines Massenspektrometers, während die Temperatur der Probe kontinuierlich erhöht wird. Durch einen geeigneten Aufbau kann vermieden werden, dass Moleküle, die vom Probenhalter desorbieren, das TD-Spektrum verfälschen. Details über den geeigneten experimentellen Aufbau findet man in den Referenzen [Feu80, Gar95].

Als phänomenologische Beschreibung des Desorptionsprozesses dient die Wigner-Polanyi-Gleichung:

$$r(\theta) = -\frac{\partial\theta}{\partial T} = v(\theta)\theta^n \exp\left(-\frac{E(\theta)}{RT}\right) \quad . \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet E die Aktivierungsenergie der Desorption, θ die Oberflächenbedeckung, v den Frequenzfaktor, n die Reaktionsordnung, R die Gaskonstante, t die Zeit und T die Temperatur. Unter Einführung einer linearen Heizrate $\beta = \frac{\partial T}{\partial t}$ lässt sich Gl. 2.1 umschreiben zu:

$$r(\theta) = -\frac{\partial\theta}{\partial T} \beta = v(\theta)\theta^n \exp\left(-\frac{E(\theta)}{RT}\right) \quad . \quad (2.2)$$

Geht man davon aus, dass der Frequenzfaktor und die Aktivierungsenergie bedeckungsunabhängig sind, so lässt sich aus der Ableitung der Desorptionsrate nach der Temperatur in Gl. 2.2 die Temperatur T_{\max} ermitteln, bei der die Desorptionsrate maximal ist:

$$\left. \frac{\partial r}{\partial T} \right|_{T=T_{\max}} = 0 \quad . \quad (2.3)$$

Für die Desorption erster Ordnung ergibt sich durch Lösen von Gl. 2.3:

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{v}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad . \quad (2.4)$$

An dieser Gleichung wird deutlich, dass T_{\max} bei der Desorption erster Ordnung nicht von der Bedeckung abhängt, somit lässt sich aus einem einzigen TD-Spektrum in dieser Näherung die Aktivierungsenergie bestimmen. Ein weiteres Kennzeichen der Desorption erster Ordnung ist die asymmetrische Form des Desorptionsmaximums und die Abhängigkeit von T_{\max} von der Heizrate. Als Abschätzung für den Frequenzfaktor für die Desorption erster Ordnung kann meist $v = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ angenommen werden. Selbst wenn der Frequenzfaktor um einige Größenordnung abweicht, kann die Redhead-Formel [Red62] (Gl. 2.5) dennoch zur Bestimmungen der Desorptionsenergie verwendet werden:

$$E = RT_{\max} \left(\ln \frac{vT_{\max}}{\beta} - 3,64 \right) \quad . \quad (2.5)$$

Eine Desorption zweiter Ordnung tritt dann auf, wenn ein Rekombinationsprozess der Adsorbate den Desorptionsprozess bestimmt. Als Beispiel hierfür sei die rekombinative Desorption von atomaren Adsorbaten wie Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff genannt. Charakteristische Merkmale der Desorption zweiter Ordnung sind die symmetrischen TD-Spektren sowie das Verschieben von T_{\max} zu niedrigeren Temperaturen mit zunehmender

Anfangsbedeckung. Es gibt verschiedene Methoden zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption zweiter Ordnung. Hier wird das Redhead-Modell vorgestellt:

Wie bei der Analyse der Aktivierungsenergie der Desorption erster Ordnung geht man von der Temperatur des Desorptionsmaximums aus. Analog zu Gl. 2.4 lässt sich aus Gl. 2.2 eine Bedingung für das Desorptionsmaximum der Desorption zweiter Ordnung ableiten:

$$\frac{E}{RT_{\max}^2} = \frac{\theta_{\text{in}} \nu}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) \quad (2.6)$$

θ_{in} bezeichnet die Ausgangsbedeckung, also die Bedeckung vor der Messung des TD-Spektrums. Aus dieser Gleichung lässt sich die Aktivierungsenergie durch die Auftragung von $\ln(\theta_{\text{in}} T_{\max}^2)$ gegen $1/T_{\max}$ gewinnen. Hängen die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor nicht von der Bedeckung ab, so ergibt sich in dieser Auftragung eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie bestimmt werden kann. Für kleine Bedeckungen sollte sich aufgrund der geringen Wechselwirkung der Adsorbate untereinander stets eine Gerade ergeben. Der Vorteil dieser Methode liegt in den geringen Anforderungen an die TD-Spektren, es werden nur die Temperatur des Desorptionsmaximums sowie die relativen Bedeckungen benötigt. Diese Methode geht auf Redhead [Red62] zurück.

2.3 Die UHV-Apparatur

Die Experimente wurden in einem Ultrahochvakuum-System durchgeführt, das aus zwei Kammern besteht. Es wurde in der Arbeitsgruppe entworfen und konstruiert und bereits in den Referenzen [Gru93, Shi93] genauer beschrieben. Beide Kammern können durch ein Ventil getrennt werden. Die obere Kammer dient als Präparationskammer und ist mit einer Sputterkanone (Eigenbau), einer LEED-Optik (Varian, 4-Gitter Optik) und einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) (Balzers, QMG 115) zur Aufnahme von TD-Spektren und zur Restgasanalyse ausgestattet. Mit dem verwendeten QMS lassen sich bei TDS-Messungen bis zu acht verschiedene Massen quasigleichzeitig messen. Zur Durchführung von TD-Spektren lässt sich eine Tülle zwischen QMS und Probe fahren, deren Durchmesser so gewählt ist, dass nur Moleküle, die von der Probenoberfläche desorbieren, im QMS nachgewiesen werden. Moleküle, die vom Probenhalter desorbieren, gelangen so nicht in das QMS. Damit der Druck im QMS nicht zu sehr ansteigt, wenn man die Tülle vor das QMS fährt, wird es separat durch eine Ionenzerstäuberpumpe (Varian, Triode, Saugleistung 48 l/s) gepumpt. Die Kammer wird durch ein ölfreies Pumpensystem auf einem Basisdruck $< 3 \times 10^{-11}$ mbar gehalten. Es besteht aus einer Turbomolekularpumpe (Leybold, NT

340M), einer Dragpumpe (Balzers, TCP015), einer Membranpumpe (Vacuubrand) und einer Titansublimationspumpe.

Die untere Kammer dient als Spektrometerkammer, die ein von IBACH [Iba92] entwickeltes HREEL-Spektrometer (Specs, 0,5) enthält. Hier besteht das Pumpensystem aus einer Titansublimationspumpe und einer Ionenzerstäuberpumpe (Leybold, IZ 30). Der Basisdruck ist ebenfalls $< 3 \times 10^{-11}$ mbar. Bei Gasdosierungen und während der Probenpräparation ist das Ventil zwischen den beiden Kammern geschlossen. Das HREEL-Spektrometer befindet sich daher immer unter extremen UHV-Bedingungen.

Die Probentemperatur lässt sich mittels einer Elektronenstoßheizung und Kühlung mit flüssigem Stickstoff zwischen 85 und 1500 K variieren. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines NiCr/Ni-Thermoelements. Um bei TDS einen linearen Temperaturanstieg zu realisieren, erfolgt eine automatische Regelung der Heizrampe mittels eines PID-Reglers (Micro 96). Die Druckmessung erfolgt in beiden Kammern mittels Ionisationsmanometern vom Bayard-Alpert-Typ.

2.4 Probenpräparation

2.4.1 Die Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche

Die verwendete Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Probe besteht aus einem kreisförmigen Kristall von ca. 8 mm Durchmesser und 3 mm Dicke. Der Kristall wurde mittels Elektronenbeschuss von der Rückseite geheizt. Die Probentemperatur konnte mit Hilfe eines Ni/Cr-Ni-Thermoelements bestimmt werden, das unmittelbar an den äußeren Rand des Kristalls punktgeschweißt wurde. Zur Befestigung wurde die Probe an der Ober- und Unterkante mit Schlitzsen versehen. Zwei Titan-Drähte von 0.25 mm Durchmesser wurden durch diese Schlitzsen geführt und am Probenhalter durch Punktschweißen befestigt. Die Reinigung erfolgte durch wiederholte Sputter-Temper-Zyklen. Als Sputtergas wurde Argon benutzt, wobei die Energie der Ar-Ionen 500–1000 eV betrug. Die Heiztemperatur wurde nach jedem Sputterzyklus schrittweise bis auf 1500 K gesteigert. Die Reinigung der Probe wurde mittels LEED und HREELS überprüft.

2.4.2 Die RuO₂(110)-Oberfläche

Die RuO₂(110)-Oberfläche ist auf Ru(0001) epitaktisch gewachsen. Die Befestigung der Ru(0001)-Probe erfolgte in Anlehnung an die Befestigung der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Probe. Sie wurde

durch Titan-Drähte in Schlitzten eingeklemmt und durch Elektronenbeschuss von der Rückseite des Kristalls geheizt. Die Probe wurde nach dem Einbau ebenfalls durch wiederholte Sputter-Temperzyklen gereinigt. Nach der Reinigung wurde die RuO₂(110)-Oberfläche auf Ru(0001) durch Angebot von 1×10^7 L O₂ bei einer Probetemperatur von 700 K präpariert [Fan01, Wan01c]. Das zu dosierende O₂-Gas wurde durch eine Glaskapillarenplatte direkt auf die Probe gelenkt. Dadurch ist es möglich, einen hohen Gasdruck unmittelbar vor der Probe zu erzeugen, ohne den Gesamtdruck in der Kammer zu stark zu erhöhen. Dieser Prozess führt zu einem dünnen Film von RuO₂(110), der sich in drei um 120° rotierten Domänen anordnet, wie durch LEED-Untersuchungen bestätigt [Ove00, Kim01]. Bei Messungen an der RuO₂(110)-Oberfläche wurde die Probe zunächst auf 700 K getempert, um eine saubere und gut geordnete RuO₂(110)-Oberfläche zu erzeugen. Die Präparation der RuO₂(110)-Oberfläche kann nach der Reinigung der Ru(0001)-Oberfläche durch Sputter-Temper-Zyklen wiederholt werden.

3. Adsorption von Ammoniak auf Ru(11 $\bar{2}$ 0)

3.1 Einleitung

Das NH₃-Molekül besitzt acht Valenzelektronen; sie ergeben die Konfiguration des Grundzustandes [Her66]: $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO), 3a₁-Orbital, entspricht dem einsamen Elektronenpaar von N. Ab-initio-Rechnungen ergaben, dass die NH₃-Adsorption auf unterschiedlichen Metall-Oberflächen durch den Ladungstransfer vom 3a₁-Orbital zum Substrat erfolgt. Hinzu kommt noch die elektrostatische Wechselwirkung aufgrund des NH₃-Dipolmoments [Fre99, Fah96, Bag84, Rod92, Cha90, Bau85]. Die Adsorption von NH₃ auf Ru(0001) wurde mittels TDS [Dan78, Ben83, Par88, Sun91], HREELS [Par88, Zho88, Wid97, Shi95], IRAS [Rod92], LEED [Ben83, Sun91] und ES-DIAD [Ben83] untersucht. Ammoniak wird bei 80 K molekular adsorbiert. In TD-Spektren sind drei Desorptionszustände zu erkennen: die Desorption von NH₃-Multilagen bei 115 K, die Desorption der zweiten Ammoniaklage bei 140 K und die Desorption der Monolage über einem breiten Temperaturbereich von 150 K bis 350 K. Für chemisorbiertes NH₃ sind weiterhin zwei unterschiedliche Zustände mit schwachen Maxima bei 180 und 270 K beobachtet worden [Ben83]. Dafür gibt es in der Literatur widersprüchliche Erklärungen [Ben83, Zho88]. Nach Benndorf und Madey [Ben83] adsorbiert NH₃ nur auf einem Dreifach-Platz, kann jedoch senkrecht bzw. gekippt zur Oberfläche ausgerichtet werden, während Zhou et al. [Zho88] vorschlugen, dass NH₃ verschiedene Adsorptionsplätze auf Ru(0001) einnimmt. Die Schwingungseigenschaften von NH₃ in unterschiedlichen Zuständen wurden von Parmeter et al. [Par88] untersucht. Die symmetrische Regenschirmmode $\delta_s(\text{NH}_3)$ dominiert das HREEL-Spektrum der NH₃-Monolage und schiebt mit zunehmender Bedeckung zu niedriger Energie, was mit einem dramatischen Austrittsenergieabfall um 2.3 eV korreliert ist [Ben83]. Vor kurzem haben wir die NH₃-Adsorption auf Ru(11 $\bar{2}$ 1) mittels HREELS und TDS untersucht [Jac01]. Ähnliche Ergebnisse wie an Ru(0001) wurden berichtet, aber ein intensiver Verlust wurde bei 15 meV gefunden und als die T_⊥(Ru-NH₃)-Mode neu interpretiert.

Das Interesse an der NH₃-Adsorption auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) hat seinen Grund in der Verwendung von Ru als Katalysator bei der Synthese von NH₃. Da die Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche hier erstmals präpariert wurde, wird diese Oberfläche zunächst durch LEED und HREELS charakterisiert; anschließend wird die Adsorption von NH₃ über einem großen Bedeckungsbereich mittels TDS und HREELS studiert.

3.2 Charakterisierung der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche

Ruthenium gehört zur 8. Nebengruppe und kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp: hexagonal close packed) mit den Gitterkonstanten $a = b = 2.71 \text{ \AA}$ und $c = 4.28 \text{ \AA}$. Im Vergleich zu Ru(0001) ist Ru(11 $\bar{2}$ 0) eine offene Oberfläche mit 9.96×10^{14} Atomen / cm^2 in der obersten Atomlage. Ein Modell der idealen Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche ist in Abb. 3.1 dargestellt. Diese Einkristalloberfläche wird durch Zickzackketten entlang [0001] gekennzeichnet. Die Gittervektoren sind 4.28 \AA in Richtung [0001] und 4.69 \AA in Richtung [1 $\bar{1}$ 00]. Die zwei unterschiedlichen Dreifach-Lochplätze (nummeriert 1 und 2) innerhalb der (1 \times 1)-Einheitszelle wird markiert.

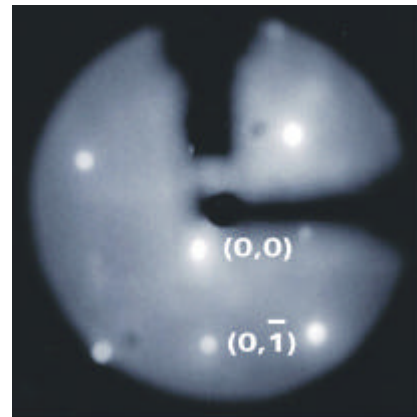
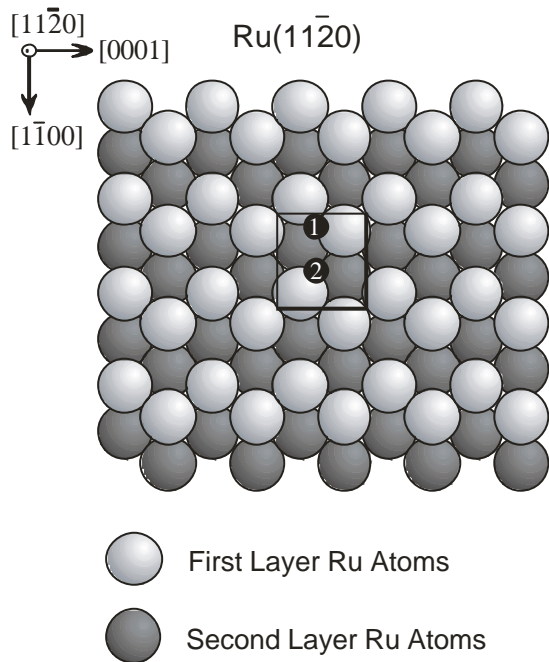


Abb. 3.1: Schematische Aufsicht der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche. Die zwei verschiedenen Dreifach-Lochplätze innerhalb der (1 \times 1)-Einheitszelle sind markiert.

Abb. 3.2: LEED-Bild der sauberen Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche. $E = 54 \text{ eV}$.

Die saubere Probe zeigt ein erwartetes (1 \times 1)-Bild in LEED (Abb. 3.2). Eine Gleitspiegelebene in Richtung [0001] führt dazu, dass die (h^{odd} , 0)-Reflexe im LEED-Bild fehlen. Aus

den LEED-Daten sind die Abmessungen der Einheitsvektoren zu bestimmen: 4.28 \AA entlang $[0001]$ und 4.73 \AA entlang $[1\bar{1}00]$. Die gute Übereinstimmung mit den aus der Volumenstruktur abgeleiteten Werten weist darauf hin, dass diese Oberfläche nicht rekonstruiert ist.

Das bei RT aufgenommene HREEL-Spektrum der sauberen $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche zeigt nur Phononen bei 15 und 25 meV und weist keine Schwingungen auf, die Verunreinigungen zugeordnet werden könnten.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 3.3 zeigt die TD-Spektren von NH_3 auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ als Funktion der Dosis bei 85 K. Bei kleiner Bedeckung ($< 0.3 \text{ L}$) ist kein Desorptionspeak zu beobachten. Das weist darauf hin, dass sich ausschließlich Zerfall von NH_3 statt Desorption ergibt, wenn die Probe ϑ -tempert wird. Der thermische Zerfall von NH_3 wird im folgenden Kapitel ausführlich studiert. Nach Dosierung von 0.3 L taucht ein Desorptionszustand (α_1) bei 320 K auf, der sich mit steigender Bedeckung verbreitert und zu niedrigen Temperaturen verschiebt. Dies wird auf die repulsiven lateralen Wechselwirkungen zwischen NH_3 -Molekülen zurückgeführt. Nach Dosierung von 1.0 L hat sich der α_1 -Zustand (300 K) voll entwickelt, und zwei weitere Desorptionszustände treten auf: ein breiter α_2 -Zustand mit einem Desorptionsmaximum bei etwa 200 K und ein β -Zustand bei 130 K. Erhöht man die Dosis auf 5 L , so ist ein vierter Zustand γ bei 105 K zu erkennen, und der β -Zustand verschiebt sich zu 120 K.

Vergleicht man die TD-Spektren in Abb. 3.3 mit den TD-Spektren von NH_3 auf $\text{Ru}(0001)$ [Ben83] und $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ [Jac01], so lässt sich feststellen, dass die α_1 - und α_2 -Zustände auf die Desorption der Monolage, der β -Zustand auf die Desorption der zweiten Lage und der γ -Zustand auf die Desorption von Multilagen zurückzuführen sind. In den folgenden HREEL-Spektren werden die unterschiedlichen Adsorptionszustände im Detail untersucht.

HREEL-Spektren von adsorbiertem NH_3 weisen im Vergleich zu NH_3 in der Gasphase eine höhere Zahl von Verlusten auf. Bevor eine genaue Analyse der Vibrationsanregungen für die verschiedenen NH_3 -Adsorptionszustände vorgenommen wird, soll zuerst die erwarteten Moden vom NH_3 -Molekül angegeben werden. Nach der klassischen Mechanik können die 12 Freiheitsgrade des NH_3 -Moleküls zu ebenso vielen Schwingungen führen. Ein aus N-Atomen bestehendes nichtlineares Molekül in der Gasphase weist $3N-6$ Normalschwin-

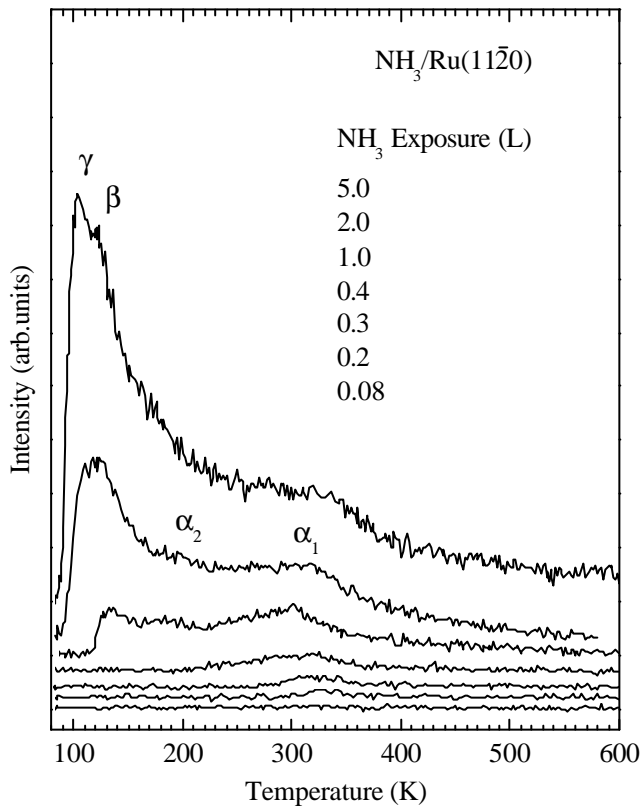


Abb. 3.3: TD-Spektren von NH_3 (Masse 17) auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ als Funktion der Dosis bei 85 K.

gungen auf. Damit berechnet man für das freie NH_3 -Molekül sechs Normalschwingungsmoden, nämlich die symmetrischen und asymmetrischen Deformationsmoden $\delta_s(\text{NH}_3)$ und $\delta_a(\text{NH}_3)$ (zweifach entartet) und die symmetrischen und asymmetrischen N–H-Streckschwingungen $\nu_s(\text{NH}_3)$ und $\nu_a(\text{NH}_3)$ (zweifach entartet). Bei Adsorption auf einer Oberfläche werden die jeweils drei Freiheitsgrade der Translation und Rotation in zusätzliche Schwingungen umgewandelt. Zu den sechs internen Moden kommen also sechs externe Moden hinzu, die als frustrierte Rotationen (Librationen) bzw. Translationen gegen das Substrat bezeichnet werden. Bei den Librationsmoden handelt es sich um gehinderte Rotationen um die Molekularachse $L_z(\text{NH}_3)$ und um die Achsen senkrecht zur Molekularachse $L_{xy}(\text{NH}_3)$. Die Translationsfreiheitsgrade gehen über in gehinderte Translationsmoden senkrecht und parallel zur Oberfläche, bezeichnet als $T_\perp(\text{NH}_3)$ und $T_\parallel(\text{NH}_3)$. In Abb. 3.4 sind alle Schwingungsmoden schematisch dargestellt. Die $L(\text{NH}_3)$ - und $T(\text{NH}_3)$ -Moden sind durch die verschiedenen Isotopenverschiebungen zu unterscheiden: 1,41 für $L(\text{NH}_3)$ und 1,11 für $T(\text{NH}_3)$, wenn man $^{14}\text{NH}_3$ durch $^{15}\text{ND}_3$ ersetzt. Eine Abweichung von idealen Werten ist

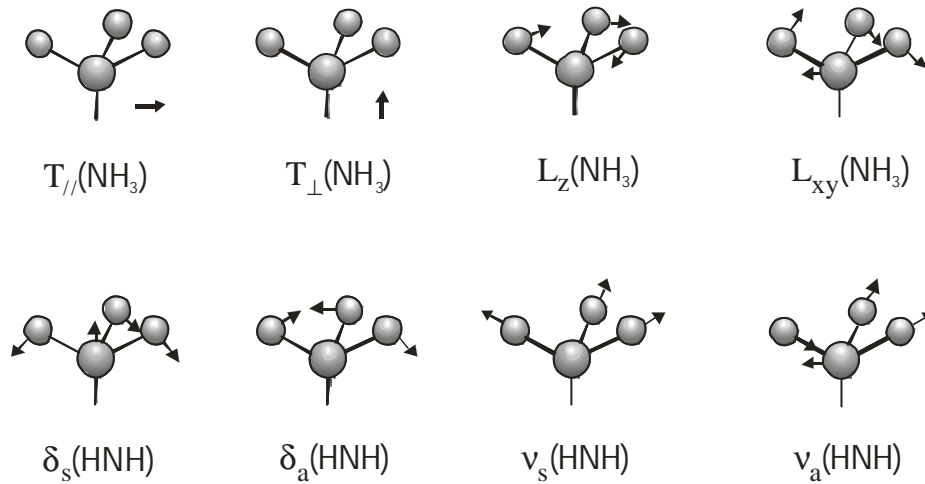


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der fundamentalen Schwingungsmoden von NH_3 im Adsorbatkomplex.

durch Anharmonizität des Schwingungspotentials sowie durch eine gewisse Beteiligung des Substrats zu erklären.

3.3.1 NH_3 -Multilagen

In Abb. 3.5 sind die typischen HREEL-Spektren von $^{14}\text{NH}_3$ - bzw. $^{15}\text{ND}_3$ -Multilagen auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$, aufgenommen in spekularer Richtung, gezeigt. 20 L NH_3 ($^{15}\text{ND}_3$) wurden bei 85 K dosiert, um dicke NH_3 -Multilagen zu präparieren. Die Spektren weisen eine Vielzahl von Schwingungen im Energiebereich < 580 meV auf. Die Energie aller beobachteten Verluste, ihre Zuordnung und Isotopenverschiebung sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind noch die Werte aus den IR-Spektren des NH_3 -Festkörpers [Bin72, Zhe90] angegeben.

Im Streckschwingungsbereich ist neben den $\nu_s(\text{NH}_3)$ - und $\nu_a(\text{NH}_3)$ -Moden bei 398,3 und 418,7 meV ein zusätzlicher Verlust bei 408 meV zu erkennen und wird dem Oberton von $\delta_a(\text{NH}_3)$ zugeordnet, die Intensität dieser Mode ist wahrscheinlich durch Fermi-Resonanz

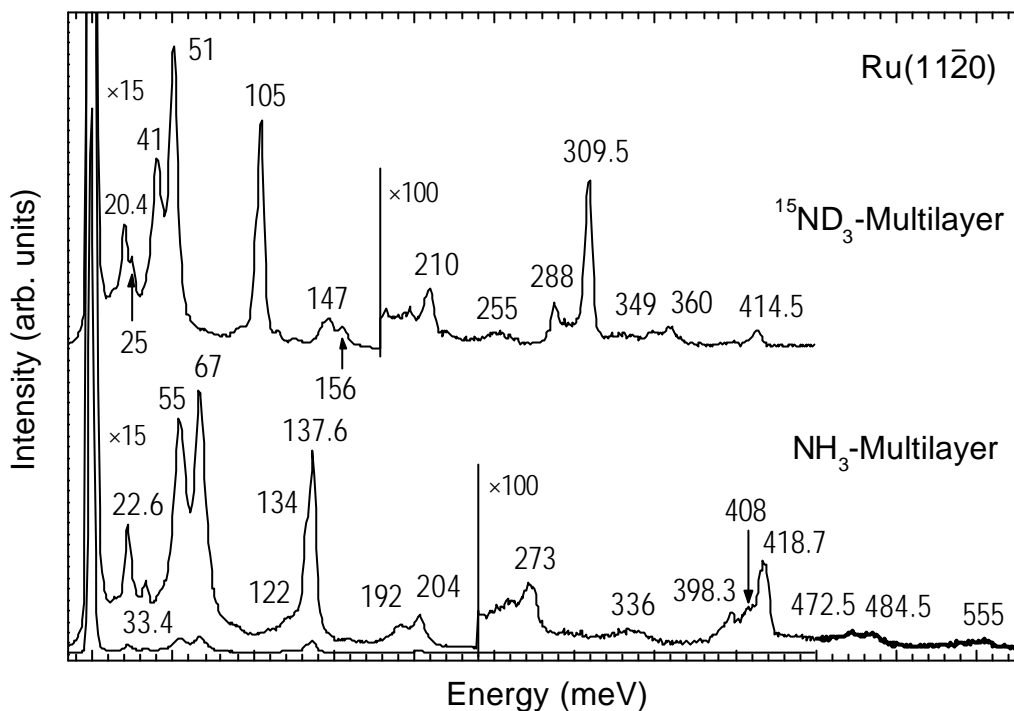


Abb. 3.5: HREEL-Spektren von $^{14}\text{NH}_3$ - bzw. $^{15}\text{ND}_3$ -Multilagen auf Ru(11 $\bar{2}$ 0), präpariert durch Dosierung von 20 L NH_3 ($^{15}\text{ND}_3$) bei 85 K. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) und mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

mit $\nu_s(\text{NH}_3)$ erhöht [Bin72]. Dieser Effekt wird im $^{15}\text{ND}_3$ -Spektrum nicht beobachtet, da die Kopplung zwischen den beteiligten Moden aufgrund der schwach anharmonischen N–D-Streck-Mode vermutlich sehr schwach ist. Auffallend ist, dass die Intensität der $\nu_a(\text{NH}_3)$ -Mode viel stärker ist als die Intensität von $\nu_s(\text{NH}_3)$. Dieses Phänomen wurde auch im festen NH_3 beobachtet [Bin72] und ist darin begründet, dass die symmetrische Anordnung von Molekülen in der Einheitszelle zur partiellen Kompensation des effektiven Dipolmoments von $\nu_s(\text{NH}_3)$ führt.

Die Situation in dem Biegeschwingungsbereich ist kompliziert. Neben der intensiven $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Mode bei 137,6 meV taucht ein weiterer Verlust bei 134 meV als Schulter auf. In diesem Energiebereich wurden auch zwei Verluste auf Ru(0001) [Rod92] und auf Ru(11 $\bar{2}$ 1) [Die96a] beobachtet. Das ist ein Kennzeichen für die Anwesenheit von metastabilen Phasen in NH_3 -Multilagen [Bin72]. Die Bildung von metastabilen Phasen auf Ru-Oberflächen ist vermutlich auf die starke Ru– NH_3 -Bindung zurückzuführen. Die dadurch polarisierte N–H-Bindung kann einen starken Einfluss auf die Orientierung der NH_3 -Moleküle und daher auf die Phasenbildung in Multilagen haben [Szu98].

Zuordnung		NH ₃ - Festkörper [meV]	NH ₃ - Multilagen [meV]	¹⁵ ND ₃ - Multilagen [meV]	Isotopen- verschiebung
Fundamentale Moden	T _{//} (NH ₃)	17,3*	14,5	13,3	1,09
	T _⊥ (NH ₃)	22,7*	22,6	20,4	1,11
	L _z (NH ₃)	32,2	33,4	25	1,34
	L _{xy1} (NH ₃)	44,4	55	41	1,34
	L _{xy2} (NH ₃)	66,1	67	51	1,31
	δ _s (NH ₃)	131,2	137,6 134	105 -	1,31 -
	δ _a (NH ₃)	204,6	204	147	1,39
	v _s (NH ₃)	398	398,3	288	1,38
	v _a (NH ₃)	417,8	418,7	309,5	1,35
Obertöne und Kombinati- onsmoden	L _{xy1} + δ _s	-	192	147	1,31
	L _{xy2} + δ _s	-	204	156	1,31
	δ _s ⁽²⁾	-	273	210	1,30
	L _{xy2} + δ _s ⁽²⁾	-	336	255	1,32
	δ _a ⁽²⁾	408	408	-	-
	L _{xy1} + v _a	-	472,5	349	1,35
	L _{xy2} + v _a	-	484,5	360	1,35
	δ _s + v _a	-	555	414,5	1,34

* nicht der speziellen Translationsmode zugeordnet.

Tab. 3.1 Schwingungsmoden der ¹⁴NH₃- bzw. ¹⁵ND₃-Multilagen auf Ru(11 $\bar{2}$ 0). Die Daten zu festem NH₃ stammen aus [Bin72, Zhe90].

Außerdem sind im Bereich von δ_a(NH₃) auch zwei Verluste bei 192 und 204 meV vorhanden. Geht man davon aus, dass die zweifach entartete δ_a(NH₃)-Mode durch die Symmetriereduzierung aufgespaltet werden kann, so erscheint das Auftreten von zwei δ_a(NH₃)-Moden verständlich. Aber in diesem Fall erwartet man noch zwei nicht-entartete v_a(NH₃)-Schwingungen, die jedoch nicht beobachtet werden. Darüber hinaus ist die Energie der δ_a(NH₃)-Mode bei NH₃-Multilagen normalerweise höher als 200 meV. Aus diesen Gründen lässt sich diese Zuordnung ausschließen. Anhand der Frequenzen in festem NH₃ (ND₃) [Bin72] wird der dominierende Verlust bei 204 meV (¹⁵ND₃: 147 meV) als die δ_a(NH₃)-Mode identifiziert. Der zusätzliche Verlust kann der Kombinationsmode L_{xy1} + δ_s (ND₃: L_{xy2} + δ_s) zugeordnet werden. Zwei Kombinationsmoden können demnach in diesem

$L_{xy2} + \delta_s$) zugeordnet werden. Zwei Kombinationsmoden können demnach in diesem Energiebereich vorhanden sein, eine davon ist mit der $\delta_a(\text{NH}_3)$ -Mode überlappt.

Wir diskutieren nun die externen Moden, die normalerweise bei einer Energie < 80 meV auftreten. Bei 55 und 67 meV ($^{15}\text{ND}_3$: 41 und 51 meV) sind zwei Librationsmoden zu erkennen, die das Spektrum dominieren. Aufgrund ihrer relativ hohen Energien werden sie als die $L_{xy1}(\text{NH}_3)$ - und $L_{xy2}(\text{NH}_3)$ -Moden identifiziert. Ein Vergleich mit den betreffenden Moden im NH_3 -Festkörper unterstützt diese Zuordnung, obwohl die Energie von $L_{xy1}(\text{NH}_3)$ etwas höher ist als der Wert zu festem NH_3 . Die beiden hochenergetischen $L(\text{NH}_3)$ -Moden wurden auch an Ru(0001) beobachtet [Par88], für die jedoch keine spezielle Zuordnung gegeben wurde. In Abb. 3.5 ist zusätzlich ein schwacher Verlust bei 33,4 meV zu sehen. Die Isotopenverschiebung von 1,34 und die niedrige Energie sprechen für eine dritte Librationsmode $L_z(\text{NH}_3)$, die niedrige Intensität dieser Mode ist auf ihr geringes dynamisches Dipolmoment zurückzuführen [Bin72].

Zwei weitere Verluste bei 14,5 und 22,6 meV werden als gehinderte Translationen identifiziert, was mit der Isotopenverschiebung von 1,09 bzw. 1,11 gegenüber $^{15}\text{ND}_3$ übereinstimmt. Der intensive Peak bei 22,6 meV wird der senkrechten Translationsmode $T_{\perp}(\text{NH}_3)$ zugeschrieben, da eine höhere Intensität für diese Mode nach der Dipolauswahlregel erwartet wird, während der Verlust bei 14,5 meV aufgrund der geringen Intensität als die parallele Translationsmode $T_{\parallel}(\text{NH}_3)$ erklärt wird.

Somit wurden alle erwarteten fundamentalen NH_3 -Schwingungsmoden in NH_3 -Multilagen beobachtet. Darüber hinaus sind in Abb. 3.5 noch zahlreiche schwache Verluste zu erkennen, die auf Obertöne oder Kombinationsmoden zurückzuführen sind. Eine detaillierte Zuordnung ist in Tab. 3.1 angegeben. Der schwache Verlust bei 122 meV ($^{15}\text{ND}_3$: 115 meV) wird als die $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Mode von NH_2D (ND_2H) erklärt, da diese Mode auch in den folgenden Spektren von NH_3 ($^{15}\text{ND}_3$)-Doppellage und -Monolage zu sehen ist. Die Bildung von NH_2D und ND_2H wurde vermutlich durch Austauschreaktion an der Kammerwand verursacht.

Es wird allgemein angenommen, dass sich der NH_3 -Festkörper durch H-Brückenbindungen zwischen den NH_3 -Molekülen bilden. Hier spricht man von kationischen Wasserstoffbrückenbindungen, da das Wasserstoffatom gegenüber dem elektronegativen Stickstoff partiell positive Ladung besitzt. Die N-H-Bindung ist somit polarisiert. Man kann das Ausgleichen dieser polaren Bindung als treibende Kraft für die Bildung von kationischen Wasserstoffbindungen betrachten. Die Wechselwirkung erfolgt zwischen einem Wasserstoffdonator, der ein positives, saures Wasserstoffatom aufweist, und einem Wasserstoffakzeptor, der ein

elektronegatives Atom mit freien, basischen Elektronenpaaren enthält [Hol95]. Die Wasserstoffbindung ist wesentlich schwächer als konventionelle Bindungen. Thermodynamische Daten wasserstoffverbrückter Systeme zeigen, dass die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen sehr unterschiedlich sein kann, wie z. B. daraus zu ersehen ist, dass die Bindungsenergie für $F-H\cdots F^-$ den maximalen Wert 1,55 eV (150 kJ/mol), für festes NH_3 jedoch den sehr niedrigen Wert $< 0,21$ eV (20 kJ/mol) besitzt [Hol95]. Eine Wasserstoffbindung lässt sich in den Schwingungsspektren anhand der Verschiebung zu niedrigeren Energien und der E-H-Verbreiterung der Banden von Streckschwingungen nachweisen. In der Gasphase liegt die $\nu_s(NH_3)$ -Mode bei 414 meV [Iba82]. Die Adsorption von NH_3 -Multilagen an $Ru(11\bar{2}0)$ verursacht demgegenüber eine Rotverschiebung um 15,7 meV, während die $\nu_s(H_2O)$ -Mode in Eis um 40 meV bezüglich des Gasphasen-Werts geschwächt wird [Jac01, Bed99]. Das weist auf – im Vergleich zu H_2O – eine schwächere Wasserstoffbindung in NH_3 -Multilagen hin, was mit dem großen Abstand der Wasserstoffbindung (2,37 Å) in festem NH_3 übereinstimmt [Olo59, Ree61]. Dieser Wert ist fast um 50 % größer als der Abstand im H_2O -Kristall (1,74 Å [Pet57]) und im HF-Kristall (1,57 Å [Ato54]). Nelson et al. [Nel87] haben die Struktur von NH_3 -Komplexen untersucht und fanden, dass NH_3 ein starker Wasserstoffakzeptor ist, aber nur mit geringer Neigung, Wasserstoff zu spenden. Das erklärt wahrscheinlich die Anwesenheit der schwachen, langen Wasserstoffbindung in NH_3 -Festkörper.

3.3.2 NH_3 -Doppellage

Heizt man die von NH_3 -Multilagen bedeckte Probe auf 110 K, so wird γ - NH_3 vollständig desorbiert (Abb. 3.3). Das entsprechende HREEL-Spektrum wird in Abb. 3.6, Kurve a, gezeigt und ist für die NH_3 -Doppellage charakteristisch. Zum Vergleich ist das Spektrum von $^{15}ND_3$ angegeben.

Aus LEED- und ESDIAD-Untersuchungen an $Ru(0001)$ [Ben83] wurde bisher schon geschlossen, dass sich eine NH_3 -Doppellage auf $Ru(0001)$ nach folgendem Schema bildet: Die NH_3 -Moleküle der unteren Lage sind sowohl zum Substrat als auch zu den NH_3 -Molekülen der oberen Lage gebunden, während die NH_3 -Moleküle der oberen Lage ausschließlich über drei Wasserstoffbindungen zu den NH_3 -Molekülen der unteren Lage gebunden sind. Sie fungieren als Wasserstoffakzeptoren mit drei freien, nach außen gerichteten Wasserstoffatomen. Falls eine solche Struktur existiert, sollten unterschiedliche Schwingungseigenschaften für die beiden Lagen beobachtet werden. Die Adsorption der

NH₃-Doppellage wurde bereits auf einigen Metalloberflächen untersucht [Gla82, Cey85, Sex80a, Fis83, Par88, Rod92]. Ein direkter spektroskopischer Beweis für diese Adsorptionsstruktur konnte bisher jedoch nicht erbracht werden. Hier wird gezeigt, dass sich die NH₃-Moleküle der beiden Lagen eindeutig unterscheiden lassen. Die Energie der beobachteten Verluste und ihre Zuordnung sind in Tab. 3.2 gegeben, die betreffenden Schwingungsmoden werden im Folgenden diskutiert.

Wir ordnen die Verluste bei 388 und 415 meV den $\nu_s(\text{NH}_3)$ - und $\nu_a(\text{NH}_3)$ -Moden zu. Die $\nu_s(\text{NH}_3)$ -Mode zeigt eine mit 10 meV deutliche Rotverschiebung bezüglich der NH₃-Multilagen. Das ist vor allem durch die chemische Bindung von NH₃ in der ersten Lage zum Substrat zu erklären. Außerdem kann es auch ein Hinweis auf eine relativ starke Wasserstoffbindung zwischen den beiden Lagen sein. Jennison et al. [Jen96] haben eine Wasserstoffbindungsenergie von 0,38 eV (37 kJ/mol) für die NH₃-Doppellage auf Pt(111) berechnet, die viel stärker ist als die Bindungsenergie von NH₃-Dimeren in der Gasphase (0,18 eV (17 kJ/mol)) [Lat84] und der Wert in festem NH₃ [Hol95]. Gleichzeitig mit der

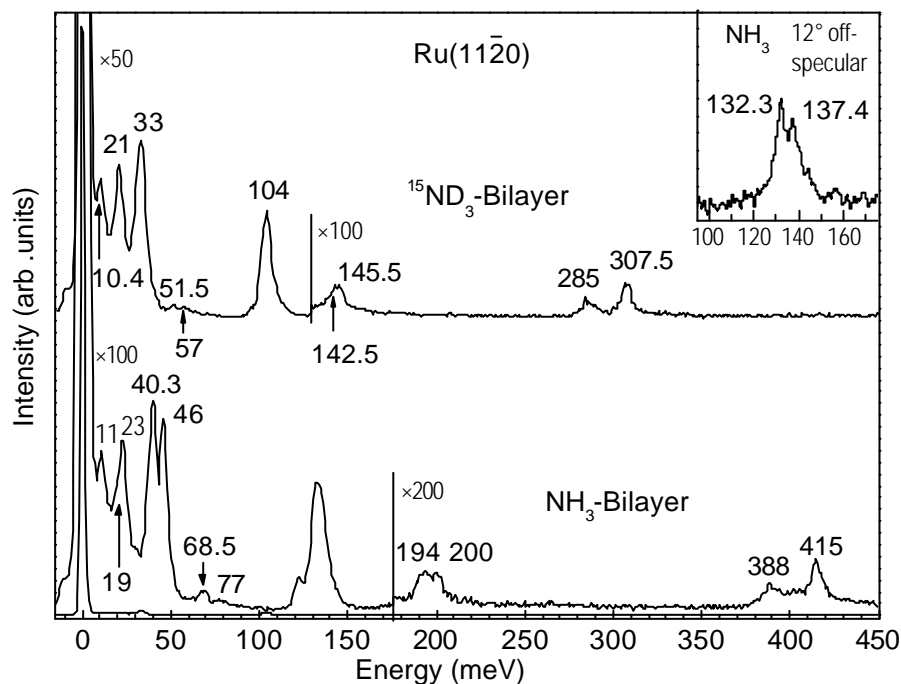


Abb. 3.6: HREEL-Spektren von ¹⁴NH₃- bzw. ¹⁵ND₃-Doppellagen auf Ru(11 $\bar{2}$ 0). Die Präparation erfolgte durch ein NH₃- (¹⁵ND₃-) Angebot von 20 L bei 85 K und anschließendes Tempern auf 110 K. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) und mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

Mode	$^{14}\text{NH}_3$		$^{15}\text{ND}_3$	
	Doppellage unten [meV]	Doppellage oben [meV]	Doppellage unten [meV]	Doppellage oben [meV]
$T_{xy}(\text{NH}_3)$	11	11	10,4	10,4
$T_{z1}(\text{NH}_3)$	19	23	21	21
$R_{xy1}(\text{NH}_3)$	46	40,3	33	33
$R_{xy2}(\text{NH}_3)$	77	68,5	57	51,5
$\delta_{s1}(\text{NH}_3)$	137,4	132,3	104	104
$\delta_{a1}(\text{NH}_3)$	194	200	142,5	145,5
$\nu_s(\text{NH}_3)$	388	388	285	285
$\nu_a(\text{NH}_3)$	415	415	307,5	307,5

Tab. 3.2 Schwingungsmoden der $^{14}\text{NH}_3$ - bzw. $^{15}\text{ND}_3$ -Doppellage auf Ru(11 $\bar{2}$ 0).

erhöhten Bindungsenergie wurde eine erhebliche Reduzierung der Wasserstoffbindungs-länge um 1 Å berechnet. Dieser Effekt wird durch die steigende Polarisierung der N-H-Bindung in der unteren Lage aufgrund des Ladungstransfers vom freien Elektronenpaar ($3a_1$ -Orbital) zum dz^2 -Orbital des Ru-Substrats erklärt. NH_3 wird somit als Wasserstoffdonator aktiviert. Das führt zur Bildung der relativ starken Wasserstoffbindungen zu NH_3 in der oberen Lage. Für die NH_3 -Doppellage insgesamt ist also ebenso eine relativ starke Wasserstoffbindung zu erwarten.

Im Biegeschwingungsbereich sind mehrere Banden zu sehen. Die $\delta_a(\text{NH}_3)$ -Mode bei 200 meV, die auch an einigen Metalloberflächen beobachtet wurde [Gla82, Cey85, Sex80a, Fis83, Par88], wird auf die NH_3 -Moleküle der oberen Lage zurückgeführt. Ein neuer Verlust tritt bei 194 meV auf. Diese Mode kann nicht mehr einer Kombinationsmode oder einem Oberton zugeordnet werden. Es liegt nahe, diesen Verlust der $\delta_a(\text{NH}_3)$ -Mode für die NH_3 -Moleküle der unteren Lage zuzuordnen. Diese Zuordnung wird durch die Resultate für die NH_3 -Monolage, diskutiert im folgenden Unterkapitel, unterstützt. Der Energieunterschied von beiden Moden liegt darin, dass die NH_3 -Moleküle der oberen Lage nur schwach an die untere Lage gebunden sind; die NH_3 -Moleküle der unteren Lage besitzen jedoch eine starke chemische Bindung zum Ru, was zur Abschwächung der N-H-Bindung führt. Das hat die Reduzierung der $\delta_a(\text{NH}_3)$ -Frequenz zur Folge. Diese Mode taucht dagegen z. B. bei 204 meV auf Ag-Oberflächen auf [Gla82, Cey85], wo die Metall-NH₃-Bindung sehr schwach ist, wie in den TD-Spektren beobachtet wurde.

Außerdem ist ein breiter, asymmetrischer Verlust bei 133 meV zu erkennen. Zwei Verluste bei 132,2 und 137,4 meV lassen sich im Spektrum (Abb. 3.6), das in einer um 12° von der spekulär abweichenden Richtung aufgenommen wurde, deutlich trennen. Für Metall-Ammoniak-Verbindungen ist bekannt [Nak97], dass die Koordination zum Metall und die Bildung der Wasserstoffbindung die symmetrische Regenschirmmode und Librationsmoden von NH_3 zu höheren Energien verschieben. Berücksichtigt man die Struktur der NH_3 -Doppellage, so können die Mode bei 137,4 meV auf $\delta_s(\text{NH}_3)$ der unteren Lage und die Mode bei 132,2 meV auf $\delta_s(\text{NH}_3)$ der oberen Lage zurückzuführen sein, da NH_3 in der oberen Lage mit drei freien H-Atomen nur als Wasserstoffakzeptor fungiert.

Im Bereich der externen Schwingungen ist eine große Zahl von Verlusten vorhanden. Hier lassen sich die beiden NH_3 -Lagen auch sehr gut unterscheiden. Wie bei der Analyse der $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Mode sind alle beobachteten Verluste vernünftig interpretierbar und in Tab. 3.2 zusammengefasst. Die beiden $L_{xy}(\text{NH}_3)$ -Moden bei 40,3 und 46 meV dominieren das Spektrum. Sie sind für die NH_3 -Doppellage charakteristisch. Der Verlust bei 46 meV wurde auch an Ru(0001) beobachtet und der $\tau(\text{NH}_3)$ -Mode ($L_z(\text{NH}_3)$) zugeordnet. Diese Zuordnung ist fraglich, da die Energie der $L_z(\text{NH}_3)$ -Mode, wie in NH_3 -Multilagen beobachtet, typischerweise bei viel niedrigerer Energie liegt. Sie sollte weiterhin wegen des kleinen dynamischen Dipolmoments eine niedrige Intensität zeigen. Deshalb lässt sich diese Zuordnung ausschließen. Außerdem ordnen wir den – wie aufgeklärt – intensiven Verlust bei 23 meV der $T_\perp(\text{NH}_3)$ -Mode für die NH_3 -Moleküle der oberen Lage zu. Die entsprechende Mode für NH_3 -Moleküle der unteren Lage tritt bei 19 meV als Schulter auf der niederenergetischen Seite auf. Zum Schluss wird ein weiterer Verlust bei 11 meV ($^{15}\text{ND}_3$: 10,4 meV) aufgelöst und kann aufgrund der niedrigen Energie als die $T_\parallel(\text{NH}_3)$ -Mode für die NH_3 -Doppellage identifiziert werden.

Somit wurden alle erwarteten Moden der NH_3 -Doppellage beobachtet, und eine spektroskopische Charakterisierung beider Lagen wurde möglich. Insgesamt sind die Intensitäten der unteren Lage aufgrund des Abschirmungseffekts etwas niedriger als die der oberen Lage.

Wie im Kapitel 2.1 dargestellt, kann über die Messung der Winkelverteilung der gestreuten Elektronen auf den Anregungsmechanismus einzelner Schwingungsmoden geschlossen werden. Einen starken Intensitätsabfall bei Abweichung von der spekulären Richtung zeigen Moden, die durch Dipolstreuung angeregt werden, wogegen die Winkelverteilung von Moden, die durch Stoßmechanismus angeregt werden, eine schwach variierende Funktion ist. Die Beobachtung der dipolaktiven Moden hängt mit der Adsorptionsgeometrie zusam-

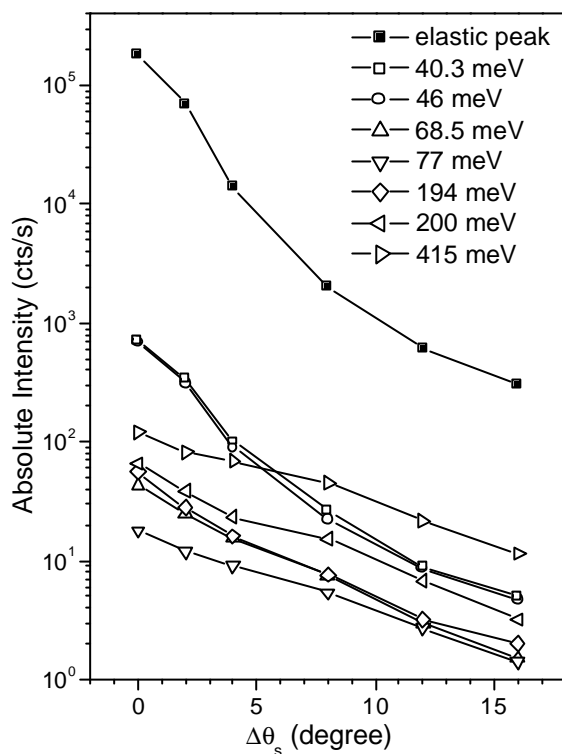


Abb. 3.7: Winkelabhängigkeit der Intensitäten des elastischen Peaks und der Schwingungsmoden für NH_3 -Doppellage. Die Spektren wurden mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

men. Falls NH_3 senkrecht an der Oberfläche steht, besitzt es die Symmetrie C_{3v} . In diesem Fall sind nur die drei A_1 -symmetrischen Moden dipolerlaubt (T_\perp , δ_s und ν_s). Die anderen Moden sind E-symmetrisch und sollten daher dipolverboten sein. In Abb. 3.7 ist die Winkelabhängigkeit der Intensitäten für diese Moden dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sie einen starken oder relativ starken Intensitätsabfall aufweisen und daher wesentlich durch Dipolstreuung angeregt werden. So lässt sich schließen, dass die Symmetrie von C_{3v} reduziert ist und NH_3 in beiden Lagen demnach in einer verkippten Konfiguration vorliegt. Diese Folgerung wird durch die ESDIAD-Untersuchungen an Ru(0001) [Ben83] und die ab-initio-Rechnungen an Pt(111) [Jen97] unterstützt. Wir schreiben das Verkippen der NH_3 -Moleküle der relativ starken Wasserstoffbildung in der Doppellage zu.

3.3.3 NH_3 -Monolage

Abbildung 3.8 zeigt HREEL-Spektren der gesättigten NH_3 - bzw. $^{15}\text{ND}_3$ -Monolagen auf Ru(11 $\bar{2}$ 0). Die Ru-Oberfläche wurde bei 85 K einer Dosis von 2 L NH_3 ($^{15}\text{ND}_3$) ausgesetzt und anschließend bei 140 K getempert, um Reste von Multilagen und der zweiten Lage von NH_3 zu entfernen. Alle beobachteten Verluste und ihre Zuordnung sind in Tab. 3.3 zusa-

mengefasst. Hier kann man erkennen, dass die intensive δ_s -Mode bei 134 meV das Spektrum dominiert. Die kleine Isotopenverschiebung von 1,29 bezüglich $^{15}\text{ND}_3$ deutet auf eine schwache Kopplung mit einer Translationsmode hin. Kopplungen zwischen zwei Moden treten auf, wenn beide eine Bewegungskomponente in der gleichen Richtung besitzen.

Auffallend ist, dass die $\nu_s(\text{NH}_3)$ -Mode auf Ru(0001) bei 404 meV liegt [Par88], während sie auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) bei 390 meV beobachtet wird. Die größere Rotverschiebung bezüglich des Gasphasenwerts kann auf eine stärkere N–Ru-Bindung auf der offeneren Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Fläche zurückgeführt werden. Wie bereits erwähnt, führt der Ladungstransfer zwischen dem NH_3 -Molekül und Ru zur Abschwächung der N–H-Bindung. Da NH_3 auf Ru(0001) nicht so stark wie auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) gebunden ist, sollte dieser Effekt schwächer sein. Dieses Phänomen lässt sich durch den Vergleich mit den Metall-Ammoniak-Verbindungen unterstützen [Nak97] und wird ebenfalls bei der $\delta_a(\text{NH}_3)$ -Mode beobachtet, die jedoch nicht so empfindlich wie die $\nu_s(\text{NH}_3)$ -Mode ist.

Im niederenergetischen Bereich wurde der Verlust bei 40,7 meV ($^{15}\text{ND}_3$: 38 meV) zuerst aufgrund der Isotopenverschiebung von 1,07 als die $T_{\perp 2}(\text{NH}_3)$ -Mode identifiziert, was mit dem Wert auf Ru(0001) gut übereinstimmt [Par88]. Außerdem kann eine schwache Librationsmode $L_{xy1}(\text{NH}_3)$ auch in dieser Lage vorhanden sein. Dies wird durch das Auftreten des zusätzlichen, schwachen Verlusts bei 30 meV im $^{15}\text{ND}_3$ -Spektrum nachgewiesen. Diese Zuordnung wurde bereits für Ru(11 $\bar{2}$ 1) vorgeschlagen [Jac01].

Im Bereich kleinster Energie sind noch zwei weitere Translationsmoden bei 11,5 und 17,3 meV zu erkennen. Der schwache Verlust bei 11,5 meV ist der $T_{\parallel}(\text{NH}_3)$ -Mode zuzuordnen, diese Mode wurde auch in HAS-Experimenten auf Fe(110) beobachtet [Toe92]. Die hohe Intensität des Verlustes bei 17,3 meV ($^{15}\text{ND}_3$: 17 meV) deutet darauf hin, dass es sich hier um $T_{\perp 1}(\text{NH}_3)$, eine weitere senkrechte Translationsmode, handelt.

Auf Ru(11 $\bar{2}$ 1) haben wir bereits einen Verlust bei 15 meV, der so intensiv wie die $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Mode ist, als $T_{\perp}(\text{NH}_3)$ neu interpretiert [Jac01]. Diese Mode wurde ebenso auf Ru(0001) gefunden [Wid99], der Peak ist jedoch sehr schwach. Erfolgt die Adsorption in verschiedenen Plätzen, so erwartet man überwiegend einen Energieunterschied bei der $T_{\perp}(\text{NH}_3)$ -Mode, da diese Mode sehr empfindlich gegenüber Änderungen der chemischen Bindung an der Oberfläche ist. Ein genereller Trend lässt sich wie folgt beobachten: Je höher die Koordination ist, desto niedriger ist die Metall–Adsorbat-Schwingungsfrequenz [Iba82]. Darüber hinaus ergaben die DFT-Rechnungen von NH_3 -Adsorption auf Ru-Clustern [Ney97], dass sich die $T_{\perp}(\text{Ru–NH}_3)$ -Mode jeweils bei 19 meV für den Dreifach-

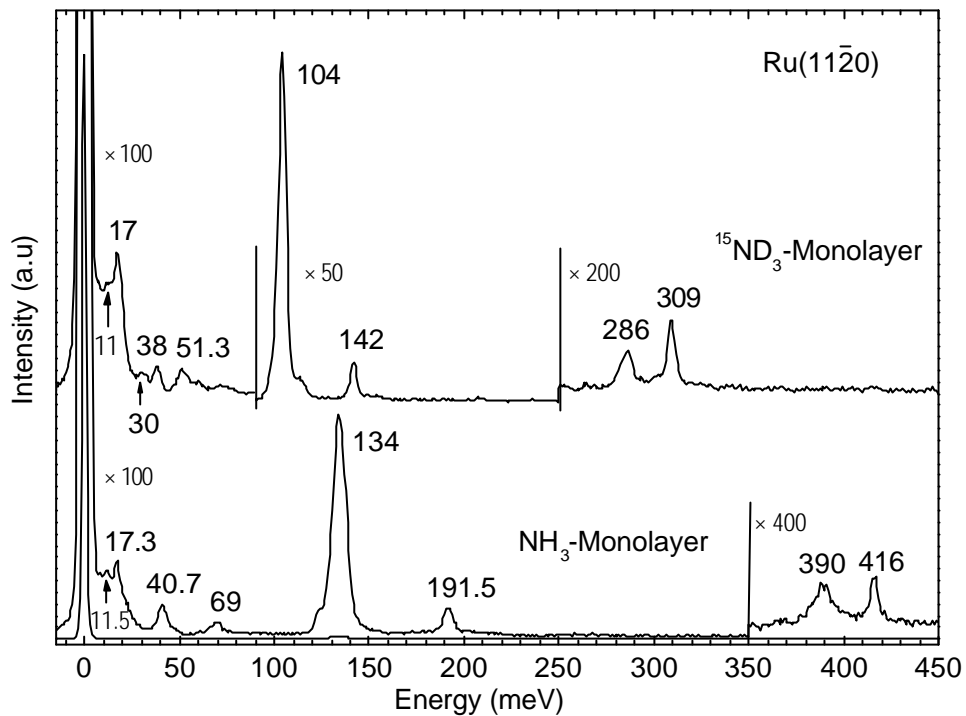


Abb. 3.8: HREEL-Spektren von $^{14}\text{NH}_3$ - bzw. $^{15}\text{ND}_3$ -Monolagen auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$. Die Präparation erfolgte durch ein NH_3 - ($^{15}\text{ND}_3$ -) Angebot von 2 L bei 85 K und anschließendes Tempern auf 140 K. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) und mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

Mode	$\text{NH}_3(\text{g})$ [meV]	NH_3 [meV]	$^{15}\text{ND}_3$ [meV]	Isotopen- verschiebung
$T_{xy}(\text{NH}_3)$	-	11,5	11	1,05
$T_{z1}(\text{NH}_3)$	-	17,3	17	1,02
$T_{z2}(\text{NH}_3)$	-	40,5	38	1,07
$R_{xy1}(\text{NH}_3)$	-	40,5	30	1,35
$R_{xy2}(\text{NH}_3)$	-	69	51,3	1,35
$\delta_s(\text{NH}_3)$	118	134	104	1,29
$\delta_a(\text{NH}_3)$	202	191,5	142	1,35
$\nu_s(\text{NH}_3)$	413,7	390	286	1,36
$\nu_a(\text{NH}_3)$	423	416	309	1,35

Tab. 3.3 Schwingungsmoden der $^{14}\text{NH}_3$ - ($^{15}\text{ND}_3$ -) Monolage auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$. Die Daten zu NH_3 in der Gasphase stammen aus [Iba82].

Lochplatz und bei 46 meV für den „on-top“-Platz befindet. Die gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den hier experimentell ermittelten Werten kann als überzeugender Hinweis für die NH_3 -Adsorption in verschiedenen Plätzen gewertet werden. Somit lässt sich schließen, dass die $T_{L1}(\text{NH}_3)$ -Mode bei 17,3 meV auf NH_3 im Dreifach-Lochplatz und die $T_{L2}(\text{NH}_3)$ -Mode bei 41 meV auf NH_3 am „on-top“-Platz zurückzuführen sind. Das Vorhandensein des Dreifach-Lochplatzes auf der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche wurde bereits in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Es wird hier also zum ersten Mal die Koadsorption von NH_3 am „on-top“-Platz und im Dreifach-Lochplatz nachgewiesen, was dem Zustand von $\alpha_1 + \alpha_2$ entspricht.

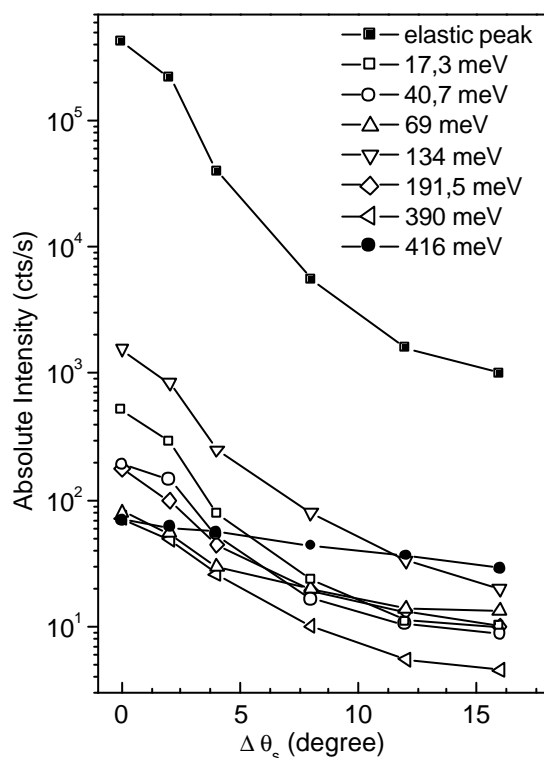


Abb. 3.9: Winkelabhängigkeit der Intensitäten des elastischen Peaks und der Schwingungsmoden für NH_3 -Monolage. Die Spektren wurden mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

In Abb. 3.9 ist die Winkelabhängigkeit der Intensitäten für die beobachteten Moden wiedergegeben, um den Anregungsmechanismus zu ermitteln. Die Intensitäten der meisten Moden werden stark reduziert, sie werden demnach durch Dipolstreuung angeregt. Die $\nu_a(\text{NH}_3)$ -Mode zeigt jedoch einen schwachen Intensitätsabfall, sodass hier die Stoßstreuung auch eine Rolle spielt. Nimmt man an, dass die $\nu_a(\text{NH}_3)$ -Mode in der um 16° von der Spekularen abweichenden Richtung ausschließlich über den Stoßmechanismus angeregt wird, so ergibt sich eine Komponente des Dipolmechanismus von ungefähr 60 % in spekulärer

Geometrie. Die Beobachtung der dipolaktiven Moden schließen offenbar die Symmetrie C_{3v} aus. NH_3 ist daher gegenüber der Normalen gekippt, sodass die Symmetrie reduziert wird. Die starke repulsive Dipol–Dipol-Wechselwirkung zwischen chemisorbierten NH_3 -Molekülen kann die Ursache für die gekippte Konfiguration sein. Anhand der Austrittsarbeitsmessungen [Ben83, Fis81, Wei79] wurde ein größeres Dipolmoment (~ 2 D) von chemisorbiertem NH_3 auf Metalloberflächen, im Vergleich zu 1,47 D in der Gasphase [Wea88], gefunden. Die ESDIAD-Untersuchungen ergaben [Moc97], dass das Verkippen von NH_3 auf Cu(110) bereits bei einer Bedeckung von 0,1 ML erfolgt. Die Adsorption von NH_3 im Dreifach-Lochplatz auf Ru($11\bar{2}0$) führt notwendigerweise zu einer verkippten Geometrie, da dieser Platz selbst verkippt ist.

Um weiter zu überprüfen, ob es einen Zusammenhang gibt zwischen der Beobachtung des α_2 -Zustandes im TDS und einem neuen Adsorptionsplatz bei großer Bedeckung, wird 2 L

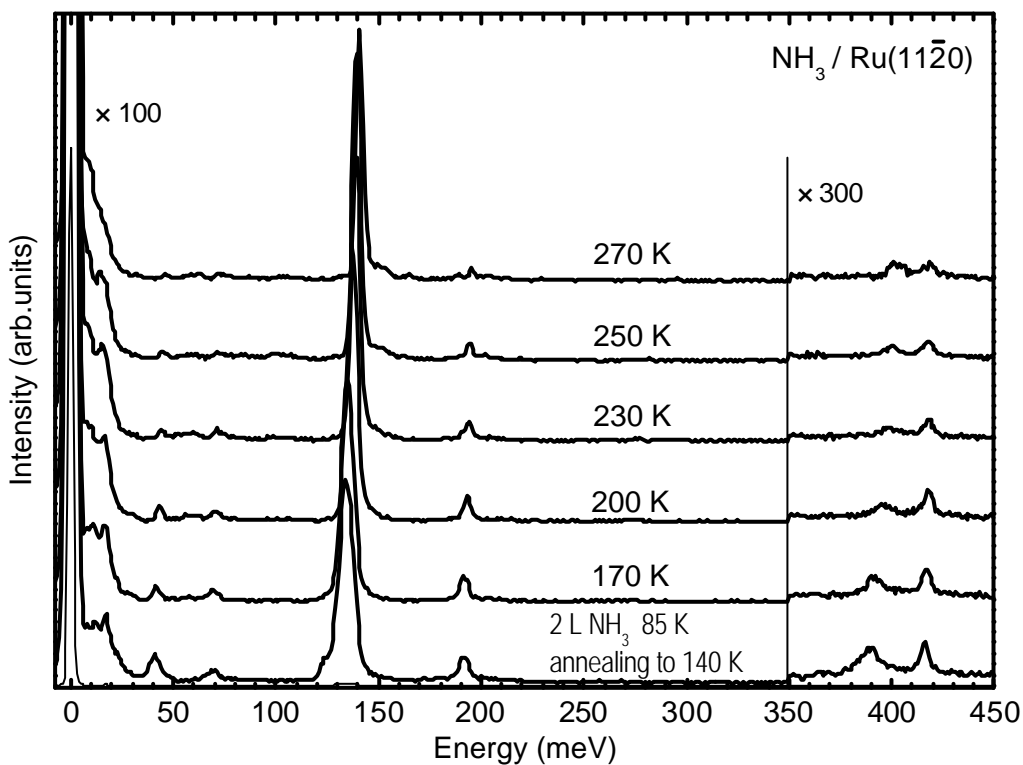


Abb. 3.10: HREEL-Spektrum der $^{14}NH_3$ -Monolage auf Ru($11\bar{2}0$) sowie Spektren nach Tempern auf die angegebenen Temperaturen. Die $^{14}NH_3$ -Monolage wurde durch NH_3 -Angebot von 2 L bei 85 K und anschließendes Tempern auf 140 K präpariert. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) aufgenommen.

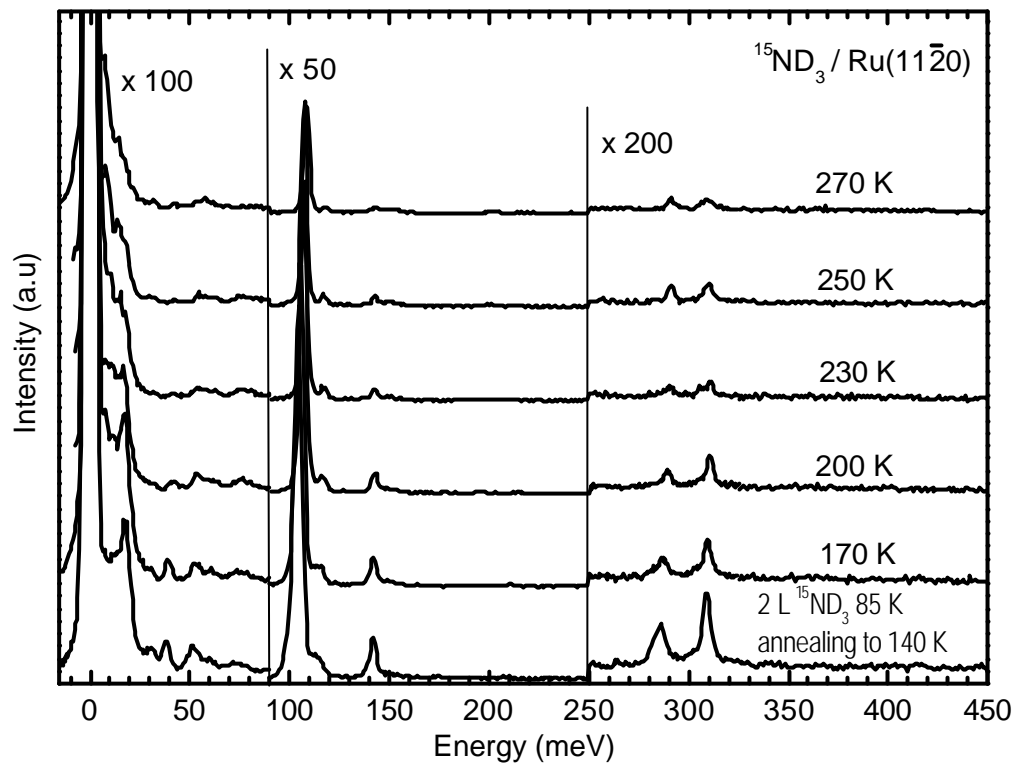


Abb. 3.11: HREEL-Spektrum der $^{15}\text{ND}_3$ -Monolage auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ sowie Spektren nach Tempern auf die angegebenen Temperaturen. Die $^{15}\text{ND}_3$ -Monolage wurde durch $^{15}\text{ND}_3$ -Angebot von 2 L bei 85 K und anschließendes Tempern auf 140 K präpariert. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) aufgenommen.

NH_3 ($^{15}\text{ND}_3$) bei 85 K adsorbiert und anschließend partiell durch stufenweises Tempern desorbiert. Die entsprechenden HREEL-Spektren sind in Abb. 3.10 für NH_3 und in Abb. 3.11 für $^{15}\text{ND}_3$ gezeigt. Auf diese Weise wird ein direkter Vergleich zwischen TDS und HREELS möglich.

Heizt man die Probe zu hohen Temperaturen, so geht die Intensität der $T_{L2}(\text{NH}_3)$ -Mode kontinuierlich zurück, während die Intensität der $T_{L1}(\text{NH}_3)$ -Mode fast konstant bleibt. Nach dem Tempern der Probe auf 230 K ist der α_2 -Zustand in TD-Spektren fast vollständig desorbiert. Im entsprechenden Schwingungsspektrum sieht man, dass die T_{L2} -Mode für $^{15}\text{ND}_3$ verschwunden ist; für NH_3 wird nur eine sehr schwache Mode bei 43 meV, wahrscheinlich

aufgrund der Existenz der Librationsmode $L_{xy1}(\text{NH}_3)$, beobachtet. Somit ergibt sich die Folgerung, dass der α_2 -Zustand aus dem am „on-top“-Platz adsorbierten NH_3 stammt, während der α_1 -Zustand dem NH_3 im Dreifach-Lochplatz entspricht. Nach der Desorption vom α_2 -Zustand bei 230 K sind die $L_{xy2}(\text{NH}_3)$ - und $\delta_a(\text{NH}_3)$ -Moden noch deutlich zu erkennen, was eine gekippte Konfiguration bedeutet. Das stimmt mit der NH_3 -Adsorption im Dreifach-Lochplatz überein.

NH_3 sollte stärker im Dreifach-Lochplatz als am „on-top“-Platz gebunden sein, da die Desorption vom α_1 -Zustand bei höherer Temperatur erfolgt. Diese wurde durch die MO (Molekülorbital)-Rechnungen nachgewiesen [Rod92a], obwohl nach DFT-Rechnungen sich eine kleinere Adsorptionsenergie für NH_3 im Dreifach-Lochplatz als am „on-top“-Platz ergab [Ney97]. Rodriguez et al. [Rod92a] haben die Energie für besetzte Molekülorbitale von freiem und adsorbiertem NH_3 auf Ru(0001) berechnet. Daraus ist zu ersehen, dass die Wechselwirkung zwischen NH_3 und Ru(0001) im Dreifach-Lochplatz stärker ist als am „on-top“-Platz. Die Ru– NH_3 -Bindung ist durch die Wechselwirkung zwischen dem $3a_1$ -Orbital (HOMO) von NH_3 und den Ru (5p, 4d)-Orbitalen dominiert. NH_3 fungiert als Elektronendonator. So wurde ein Ladungstransfer um 0,4 Elektron am „on-top“-Platz und um 0,5 Elektron im Dreifach-Lochplatz berechnet.

Obwohl α_1 - NH_3 stärker zum Substrat gebunden ist als α_2 - NH_3 , befindet sich die $T_{\perp 1}(\text{Ru-NH}_3)$ -Mode bei niedrigerer Energie. Eine vernünftige Erklärung dafür ist wie folgt [Sex80a]: Ein Lochplatz kann einen tiefen, aber sehr flach gekrümmten Potentialtopf haben, der zu einer kleineren Kraftkonstant für die Ru– NH_3 -Schwingung führt. Da die Schwingungsenergie von den Kraftkonstanten abhängt [Iba82], wird eine niedrige Energie für diesen Platz erwartet.

Wie in Abb. 3.12 beobachtet, schiebt die $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Mode um 7 meV zu höherer Energie, wenn man die Probe auf 270 K heizt. Auf Ru(0001) [Par88, Wid99] und Ru(11 $\bar{2}$ 1) [Jac01] wird ebenfalls eine Blauverschiebung für die $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Mode mit abnehmender Bedeckung beobachtet. Nach Parmeter et al. [Par88] ist diese Verschiebung aus dem Vergleich mit Metall–Ammoniak-Verbindungen auf den Ladungszustand des Metallatoms zurückzuführen. Bei einer höheren positiven Ladung am Metall wird eine höhere Frequenz der Regenschirmmode $\delta_s(\text{NH}_3)$ beobachtet. Auf Ru(0001) lässt sich der Ladungstransfer von Ammoniak zum Ru-Substrat durch einen starken Abfall der Austrittsarbeit (~ 23 eV bei 1 ML NH_3) nachweisen [Ben83]. Neben $\delta_s(\text{NH}_3)$ sind die $L(\text{NH}_3)$ - und $T_{\perp 1}(\text{NH}_3)$ -Moden auch sehr ladungsempfindlich, so dass auch dort eine ähnliche Frequenzverschiebung erwartet wird. Diese konnte auf Ru(0001) aufgrund der geringen Intensität dieser Moden nicht gefunden

werden, wird hier auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) aber deutlich beobachtet (Abb. 3.12). Hierzu kommt noch die $\delta_a(\text{NH}_3)$ -Mode, obwohl die Verschiebung für diese Mode in NH_3 -Komplexen sehr schwach ist. Die $T_{\perp 1}(\text{NH}_3)$ -Mode weist dagegen eine Rotverschiebung um 3meV auf. Diese

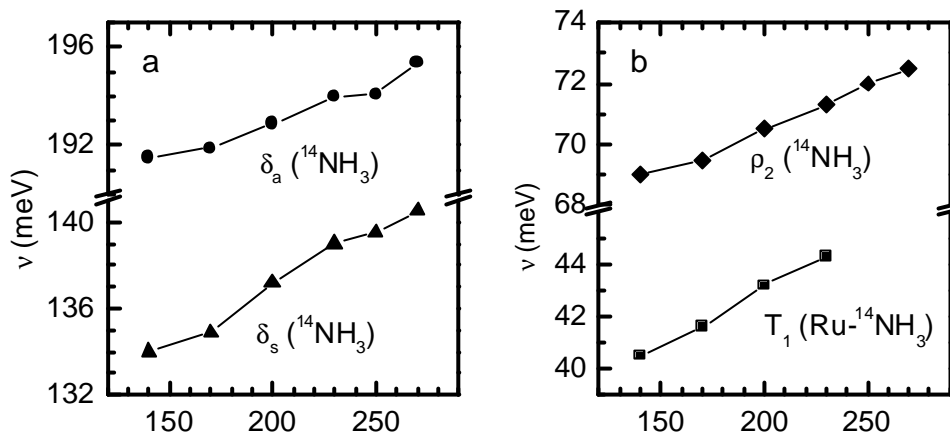


Abb. 3.12: Schwingungsenergien (a) der $\delta_s(\text{NH}_3)$ - und $\delta_a(\text{NH}_3)$ -Moden sowie (b) der $\rho_2(\text{NH}_3)$ - und $T_{\perp 1}(\text{Ru-NH}_3)$ -Moden als Funktion der Temperaturen.

Verschiebung wurde bereits an Ru(11 $\bar{2}$ 1) beobachtet [Jac01] und kann auf dynamische Dipol-Dipol-Kopplung zurückgeführt werden.

Eine weitere Ursache für die Verschiebung der $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Mode ist der Stark-Effekt [Wid99]. Die Stark-Verschiebung resultiert aus den elektrostatischen Wechselwirkungen aufgrund der Dipol-Felder von Koadsorbaten. Bemerkenswert ist, dass mit abnehmender Bedeckung die $\nu_s(\text{NH}_3)$ -Mode von 390 meV auf 401 meV schiebt. Eine solche große Verschiebung wurde ebenfalls auf Pt(111) beobachtet [Sex80a], kann jedoch durch Ladungstransfer oder Stark-Effekt nicht erklärt werden. Eine Erklärung kann hier nicht gegeben werden.

Bis zum Tempern auf 250 K ist ausschließlich die partielle Desorption von NH_3 zu beobachten. Wird die Probe weiter auf 270 K getempert, so taucht ein zusätzlicher Kanal von NH_3 -Zerfall auf. Das Zerfallsprodukt NH_2 wird durch die Beobachtung der typischen Moden bei 62, 165 und 190 meV identifiziert. Der thermische Zerfall von NH_3 und die spektroskopische Charakterisierung von Zwischenprodukten werden in den folgenden Kapiteln ausführlich diskutiert.

3.4 Zusammenfassung

Die gute Auflösung in der hier vorliegenden Arbeit ermöglicht zum ersten Mal die Beobachtung aller erwarteten Schwingungsmoden von NH_3 für die unterschiedlichen Adsorptionszustände von der Monolage bis zur Multilage. Eine ausführliche Analyse erlaubt, alle Moden vernünftig zuzuordnen.

Die wichtigen Ergebnisse für die NH_3 -Monolage sind, dass zwei Adsorptionszustände, bezeichnet als α_1 und α_2 , in HREEL-Spektren eindeutig identifiziert und jeweils der Adsorption in einem Dreifach-Lochplatz und an einem „on-top“-Platz zugeordnet sind. Die zwei Zustände lassen sich durch die $T_{\perp}(\text{NH}_3)$ -Mode unterscheiden, die bei etwa 17 meV für den Dreifach-Lochplatz und bei etwa 41 meV für den „on-top“-Platz liegt. Die relativ große Abweichung der $\nu_s(\text{NH}_3)$ -Mode gegenüber dem Gasphasenwert weist deutlich darauf hin, dass NH_3 stark an $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ gebunden ist.

Die Existenz der NH_3 -Doppellage, die von Benndorf and Madey vorgeschlagen wurde [Ben83], ist hier spektroskopisch nachgewiesen; die Schwingungseigenschaften von NH_3 -Molekülen in beiden Lagen sind jeweils identifiziert.

In NH_3 -Multilagen sind neue Informationen über intermolekulare Schwingungen enthalten. Durch den Vergleich mit Eis [Jac01] ist zu erkennen, dass die NH_3 -Moleküle in Multilagen über schwache Wasserstoffbindungen miteinander verbunden sind.

Anhand der nicht-spekularen Messungen ließen sich die Anregungsmechanismen ermitteln. Daraus kann man feststellen, dass die molekulare Achse von chemisorbiertem NH_3 in beiden Plätzen verkippt ist. Für die NH_3 -Doppellage wird ebenso eine Reduzierung der Symmetrie beobachtet, was auf ein Verkippen der NH_3 -Moleküle hindeutet.

4 Thermische Dehydrierung von NH_3 auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$

4.1 Einleitung

4.1.1 Motivation

Die Synthese von Ammoniak auf Fe-Katalysatoren wurde von Ertl et al. auf mikroskopischer Ebene detailliert untersucht, und die elementaren Schritte dieser Reaktion konnten eindeutig erklärt werden [Ert80, Ert82, Ert83, Ert91]: Es findet zunächst die dissoziative Adsorption von N_2 und H_2 auf der Katalysator-Oberfläche statt. Danach wird durch die schrittweise Hydrierung des atomaren Stickstoffs über die Zwischenprodukte NH und NH_2 schließlich Ammoniak gebildet und in die Gasphase entlassen. Die dissoziative Adsorption von Stickstoff stellt den ratenbestimmenden Schritt dar.

Seit einigen Jahren wird Ruthenium als ein alternativer Katalysator zur Ammoniaksynthese entwickelt [Aik95]. Zahlreiche Untersuchungen wurden hinsichtlich der katalytischen NH_3 -Synthese auf Ru-Einkristallen [Shi95, Die97, Jac00, Dah98, Zha02] und auf Ru-Trägerkatalysatoren [Hin96, Ros96, Dah00b, Hin99, Ros97] durchgeführt. Es wird allgemein angenommen, dass Ammoniak auf Ru-Katalysatoren ebenso durch die stufenweise Hydrierung von Stickstoff gebildet wird. Es wurde jedoch kein verkippter metastabiler N_2 -Precursor gefunden. Außerdem ist die NH_2 -Spezies ziemlich instabil, und die Gesamtreaktion ist exotherm.

Betrachtet man die mikroskopische Reversibilität der elementaren Reaktionsschritte, so ist die Untersuchung des katalytischen Zerfalls von NH_3 auf Ru-Oberflächen hilfreich, um ein tiefgehendes Verständnis der NH_3 -Synthese auf atomarer Ebene zu gewinnen. Es ist bekannt [Dan78a, Ben83, Ega84, Tsa87, Die96c], dass beim Tempern der ammoniakbedeckten Ru(0001)-Oberfläche kein Zerfall beobachtet wird. Ein Zerfall wird dagegen beobachtet, wenn eine große Menge von NH_3 bei Temperaturen über der NH_3 -Desorptionstemperatur zur Adsorption angeboten wird. Es wurde vor kurzem gefunden [Mor00], dass die Wahrscheinlichkeit des NH_3 -Zerfalls auf Ru(0001) durch eine zunehmende Oberflächendefektdichte erheblich erhöht wird. Außerdem ergaben neuere experimentelle und theoretische Arbeiten [Dal99, Dal00a], dass die Dissoziation von N_2 , der ratenbestimmende Schritt der Ammoniaksynthese auf Ru, an (100)-artigen Stufenplätzen auf Ru(0001) erfolgt. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Stufen- oder Defektplätze eine bedeutende Rolle bei Zerfall und Synthese von NH_3 auf Ru-Oberflächen spielen. Die offenen Oberflächen

sind gute Kandidaten für eine hohe chemische Reaktivität, da diese Oberflächen ebenfalls niedrig koordinierte Atome besitzen. DFT-Rechnungen ergaben [Ham97], dass die niedrigere Koordination der Metallatome eine Verschiebung des d-Bands zum Fermi-Niveau verursacht, was zu einer höheren Reaktivität dieser Metallatome führt. Tatsächlich haben Egawa et al. [Ega84] die thermische Dehydrierung von NH_3 auf der gestuften $\text{Ru}(1,1,10)$ -Oberfläche beobachtet, nachdem die Probe bis zu 300 K getempert worden war. Vor kurzem haben wir die sequentielle Dehydrierung von NH_3 auf $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ beobachtet. Eine Menge von 0,3 Monolage (ML) NH_3 zerfällt vollständig in Stickstoff und Wasserstoff nach dem Tempern bis zu 470 K. Aus denselben Gründen untersuchen wir hier eine andere offene Oberfläche, nämlich, $\text{Ru}(11\bar{2}0)$.

In diesem Kapitel wird über den thermischen Zerfall von Ammoniak auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ berichtet. Es wird gefunden, dass dieser Prozess aus den stufenweisen Dehydrierungen von NH_3 und anschließend der assoziativen Desorption von N besteht. Wir werden zeigen, dass man auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ die Zwischenprodukte NH_2 und NH nahezu vollständig isolieren kann. Dadurch wird es möglich, ihre Schwingungsmoden eindeutig zuzuordnen. Weiterhin wird die Ammoniaksynthese durch schrittweise Hydrierungen von atomarem Stickstoff beobachtet.

Die Adsorption und die thermische Stabilität von CO auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ werden zunächst als eine Art Referenz untersucht. Das ist auch für die Präparation wichtig, da CO neben Wasserstoff das häufigste Restgas in einer Ultrahochvakuum-Apparatur ist.

4.1.2 Reaktivität bezüglich des CO-Zerfalls

Zunächst wurde die molekulare Adsorption von CO bei Raumtemperatur untersucht [Wan01a]. Zwei geordnete CO-Phasen werden beobachtet: eine $p(1\times 2)$ Phase bei $\theta_{\text{CO}} = 0,25$ ML und eine $(1\times 2)p2mg$ Phase für die Sättigungsbedeckung bei $\theta_{\text{CO}} = 0,5$ ML. Zwei dominierende Verluste bei ungefähr 54 und 250 meV sind in den HREEL-Spektren zu erkennen und werden den $\nu(\text{Ru}-\text{CO})$ - und $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Streckschwingungen zugeordnet. Die hochenergetische $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Mode weist darauf hin, dass CO in beiden Phasen am „on-top“ Platz adsorbiert.

Während CO auf $\text{Ru}(0001)$ [Shi85a] und $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ [Lau89] nicht zerfällt, findet CO-Zerfall auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ schon bei Raumtemperatur statt [Wan01b]. Sauerstoff (68 meV) und Kohlenstoff (42 meV) wurden als Zerfallsprodukte identifiziert. Die rekombinative Desorption von CO wird bei 500 und 540 K beobachtet. Es kann etwa 20 % einer CO-Monolage dissoziiert werden. Bei Temperaturen niedriger als 240 K treten zwei zusätzliche

Verluste bei 86 und 193 meV auf, die dem Vorläufer des CO-Zerfalls zugeordnet und als Biegemode $\delta(\text{CO})$ und Streckmode $\nu(\text{C-O})$ identifiziert wurden. In diesem Fall wird CO nicht senkrecht, sondern verkippt zur Oberfläche adsorbiert und zwar vermutlich in einem Vierfach-Lochplatz.

Auf $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ wurde der Zerfall von CO ebenso bei Raumtemperatur beobachtet [Fan02], und die rekombinative Desorption von CO ließ sich durch den Peak bei 540 K kennzeichnen. Auf der gestuften $\text{Ru}(1,1,10)$ -Oberfläche zerfällt CO nach großem CO-Angebot und Temperaturen oberhalb von 500 K [Shi85a, Shi85b]. Auf $\text{Ru}(0001)$ [Lau89] und $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ [Shi85a] wurde dagegen kein CO-Zerfall gefunden. Somit lässt sich feststellen, dass die Morphologie der Einkristallobereflächen auch eine große Rolle für die katalytische Reaktivität spielt: Von offenen Oberflächen wird im Allgemeinen eine höhere Reaktivität als von geschlossenen Oberflächen erwartet.

4.2 Schrittweise Dehydrierung von Ammoniak

Wie im Abschnitt 3.3 erwähnt, wird kein Desorptionspeak in den NH_3 -TD-Spektren beobachtet, wenn weniger als 0,3 L zur Adsorption angeboten wurden. Das weist darauf hin, dass NH_3 aufgrund einer thermischen Aktivierung zerfällt. Die NH_3 -Dehydrierung lässt sich weiterhin durch die Beobachtung der thermischen Desorption von H_2 bzw. N_2 nachweisen. Die entsprechenden TD-Spektren, die nach einer Serie von NH_3 -Belegungen auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ bei 85 K aufgenommen wurden, sind in Abb. 4.1a für H_2 (Masse 2) und in Abb. 4.1b für N_2 (Masse 14) dargestellt. Nach einer Belegung mit 0,4 L NH_3 werden vier Desorptionszustände im TD-Spektrum von H_2 vollständig ausgebildet: $\delta\text{-H}_2$ (220 K), $\gamma\text{-H}_2$ (275 K), $\beta\text{-H}_2$ (325 K) und $\alpha\text{-H}_2$ (375 K). Erhöht man die Dosis auf über 0,4 L, so ergibt sich dadurch keine Änderung der TD-Spektren von H_2 . Um entscheiden zu können, ob die H_2 -Desorption aus der NH_3 -Dehydrierung oder aus der Koadsorption von H_2 stammt, wurden die TD-Spektren von H_2 auf der freien $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche aufgenommen und sind in Abb. 4.2 dargestellt. Man erkennt einen Desorptionspeak bei kleiner Bedeckung, der sich mit steigender Bedeckung von 300 K zu 260 K verschiebt. Dieses Verhalten entspricht einer Desorption zweiter Ordnung, was auf die Rekombination der H-Atome hindeutet. Bei höheren Bedeckungen taucht ein zweiter Desorptionszustand bei etwa 235 K auf. Betrachtet man den Unterschied zwischen den TD-Spektren in Abb. 4.1a und denen in Abb. 4.2, so ist es höchst wahrscheinlich, dass die H_2 -Desorption in Abb. 4.1a aus der schrittweisen Dehydrierung von NH_3 resultiert.

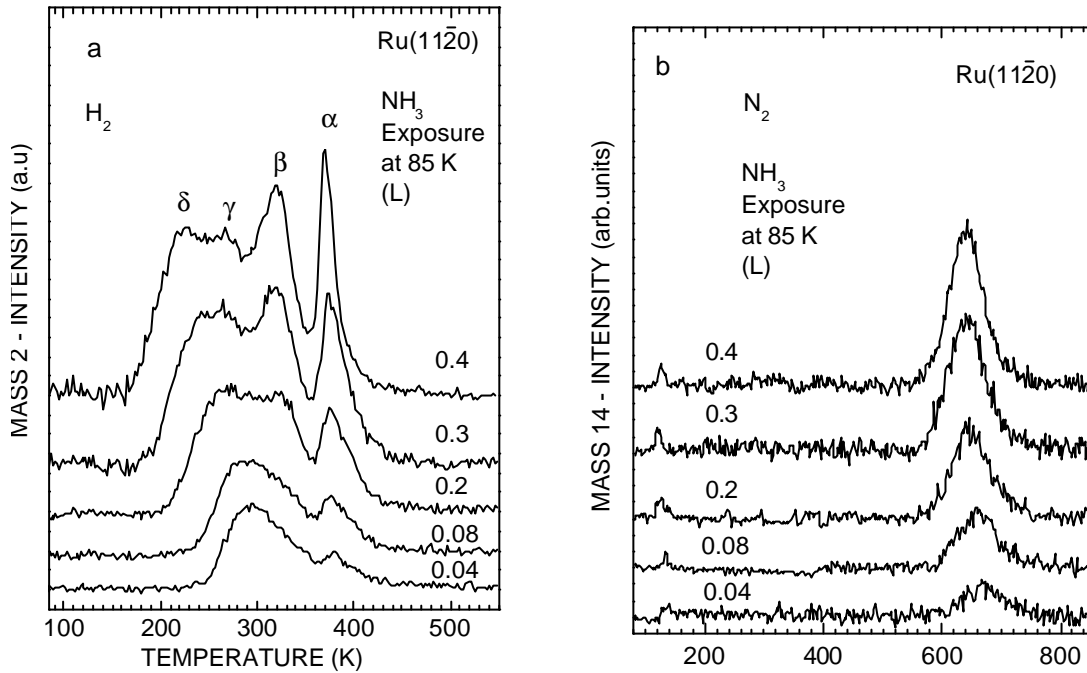


Abb. 4.1: TD-Spektren von (a) H₂ (Masse 2) und (b) N₂ (Masse 14) für eine Serie von NH₃-Belegungen auf der Ru(1120)-Oberfläche bei 85 K. Nach einer Belegung mit 0,4 L NH₃ werden vier Desorptionszustände von H₂ beobachtet: δ-H₂ (220 K), γ-H₂ (275 K), β-H₂ (325 K) und α-H₂ (375 K).

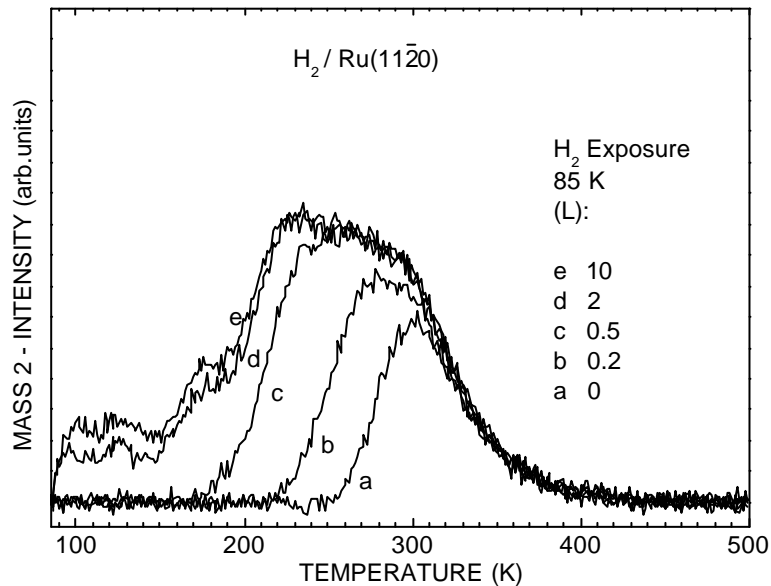
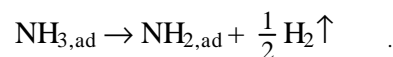


Abb. 4.2: TD-Spektren von H₂ (Masse 2) einer Serie von H₂-Belegungen auf der Ru(1120)-Oberfläche bei 85 K.

Zur Untersuchung der N₂-Desorption wird die Masse 14 ausgewählt, um zwischen CO und N₂ zu unterscheiden. Das entsprechende TD-Spektrum (Abb. 4.1b) zeigt einen dominierenden Desorptionszustand bei hohen Temperaturen, der sich mit steigender Bedeckung von 670 K zu 645 K verschiebt und auf die assoziative Desorption von atomarem Stickstoff zurückzuführen ist. Somit lässt sich schließen, dass NH₃ nach dem Tempern auf hohe Temperatur vollständig in Stickstoff und Wasserstoff zerfallen ist. Außerdem taucht ein zusätzlicher N₂-Desorptionszustand bei tiefen Temperaturen auf, der mit zunehmender Bedeckung von 135 K zu 125 K schiebt. Dieser Zustand kann der Desorption von molekularem Stickstoff zugeordnet werden, der aus dem Zerfall von NH₃ in der Dosierleitung stammt.

Um den Zerfallsmechanismus von NH₃ im einzelnen Reaktionsschritt verstehen zu können, wurde der thermische Zerfall von NH₃ weiterhin mittels HREELS studiert. In Abb. 4.3 sind die HREEL-Spektren dargestellt, die nach Belegung mit 2 L NH₃ bei 85 K und anschließendem Tempern auf die angegebenen Temperaturen aufgenommen wurden. Bis zu 250 K findet man ausschließlich die für NH₃ charakteristischen Spektren, wie sie im Kapitel 3 diskutiert wurden. Bei 250 K ist α₂-NH₃ vollständig desorbiert, und das Schwingungsspektrum (Kurve a) wird durch die δ_s(NH₃)-Mode bei 140 meV und die T_{⊥1}(NH₃)-Mode bei 15 meV dominiert. Tempert man die Probe auf 250 K, so zeigt das TD-Spektrum eine vollständige Desorption von δ-H₂ (Abb. 4.1a). So lässt sich feststellen, dass δ-H₂ aus der Koadsorption von atomarem Wasserstoff statt aus der Dehydrierung von NH₃ resultiert. Die Koadsorption von NH₃ führt offensichtlich zur Destabilisierung des atomaren Wasserstoffs.

Wird die Probe auf 300 K getempert, so beobachtet man dramatische Veränderungen des Spektrums (Kurve b). Die NH₃-Moden sind schon vollständig verschwunden. Parallel dazu zeigen sich neue Verluste bei 62, 165, 190, 405 und 417 meV. Vergleicht man diese Energien mit den bekannten Werten der NH₂-Moden auf Ru(11 $\bar{2}$ 1) [Jac01], so werden diese Verluste jeweils als T_⊥(Ru-NH₂), ρ(NH₂), δ(NH₂), ν_s(NH₂) und ν_a(NH₂) interpretiert. Die Identifikation und Adsorptionsgeometrie von NH₂ werden im Abschnitt 4.4.1 diskutiert. Die Ausbildung der NH₂-Spezies resultiert aus dem ersten Zerfallsschritt von NH₃:



γ-H₂ entspricht somit der Dehydrierung von NH₃.

Neben den führenden NH₂-Moden sind noch zwei schwache Verluste bei 74 und 86 meV sichtbar. Sie sind der T_⊥(Ru-NH)- bzw. der δ(NH)-Mode zuzuordnen, da sie nach dem Tempern auf 340 K die dominierenden Moden werden. Außerdem wird ein weiterer Verlust

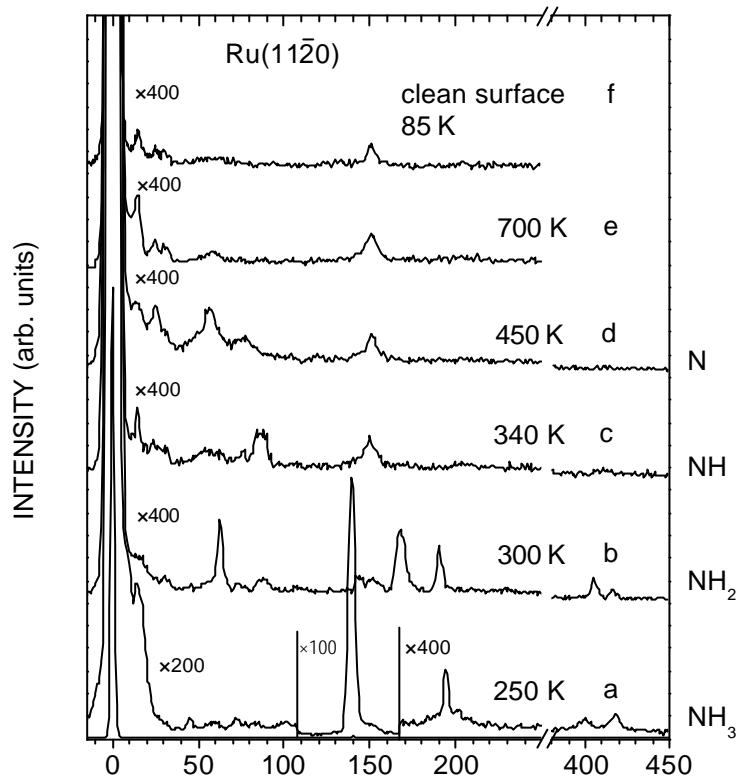
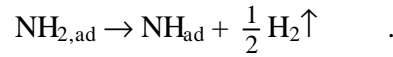


Abb. 4.3: HREEL-Spektren der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche nach einer Belegung von 2 L NH₃ bei 85 K und anschließendem Tempern auf die angegebenen Temperaturen. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) bei 85 K aufgenommen.

bei 150 meV beobachtet, der mit der Aufnahmezeit des HREEL-Spektrums bei 85 K an Intensität gewinnt. Diese Mode tritt bei allen Spektren in Abb. 4.3 auf und ist auf die Adsorption von Wasserstoff aus dem Restgas zurückzuführen. Dies kann aufgrund der hohen Reaktivität der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche sogar bei einem Hintergrunddruck von 3×10^{-11} mbar nicht vermieden werden, was durch das Spektrum der reinen Oberfläche (Kurve f), aufgenommen bei 85 K, nachgewiesen wird. Das Spektrum der reinen Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche zeigt außer den Phononen bei 15, 25 und 31 meV noch die zum Wasserstoff gehörende Mode bei 150 meV. Der breite Verlust bei etwa 58 meV stammt ebenso aus dem Wasserstoff. Sie werden jeweils der $\nu_{\perp}(\text{Ru-H})$ - und der $\nu_{\parallel}(\text{Ru-H})$ -Mode zugeordnet.

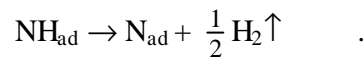
Nach dem Tempern auf 340 K befindet sich die NH₂-Spezies nicht mehr auf der Oberfläche (Kurve c). Die einzelne $\nu(\text{N-H})$ -Mode bei 410 meV belegt deutlich die Existenz von NH.

Die $T_{\perp}(\text{Ru-NH})$ -Mode bei 74 meV bzw. die zwei aufgespalteten $\delta(\text{NH})$ -Moden bei 83 und 88 meV gewinnen gleichzeitig an Intensität. NH ist nun als die Hauptspezies auf der Oberfläche vorhanden und bildet sich im zweiten Dehydrierungsschritt:



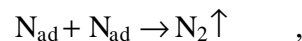
Die Dehydrierung von NH_2 ist mit dem β - H_2 -Desorptionsspektrum korreliert. Ein breiter Verlust ist zusätzlich bei 56 meV zu erkennen und wird der $\nu_{\perp}(\text{Ru-N})$ -Streckmode des Stickstoffatoms gegenüber der Oberfläche zugeordnet. Dazu kommt noch, wie bereits erwähnt, der Beitrag der $\nu_{\parallel}(\text{Ru-H})$ -Mode.

Wird die Probe auf 450 K getempert, so gewinnt die $\nu_{\perp}(\text{Ru-N})$ -Mode bei 56 meV an Intensität, während die NH-Moden nicht mehr zu beobachten sind (Kurve d), was auf eine vollständige Dehydrierung von NH hinweist:



Diese Reaktion ist durch den α -Zustand in H_2 -TD-Spektren (Abb. 4.1a) gekennzeichnet. Neben der Mode bei 56 meV tritt ein weiterer Verlust bei 76 meV auf und ist der zweiten $\nu_{\perp}(\text{Ru-N})$ -Mode zuzuordnen. Die Anwesenheit von zwei $\nu_{\perp}(\text{Ru-N})$ -Moden legt die Adsorption von N in zwei unterschiedlichen Dreifach-Lochplätzen nahe (siehe Abb. 3.1).

Heizt man die Probe auf 700 K, so sind nur durch Wasserstoff-Verunreinigung induzierte Verluste bei 58 und 150 meV zu erkennen, während die beiden $\nu_{\perp}(\text{Ru-N})$ -Moden schon verschwunden sind (Kurve e). Das Spektrum ist fast identisch mit dem der reinen Oberfläche (Kurve f). Stickstoff ist bei dieser Temperatur nicht mehr stabil und desorbiert assoziativ:



was durch die entsprechenden N_2 -TD-Spektren in Abb. 4.1b bestätigt wird.

Die Gesamtreaktion des NH_3 -Zerfalls enthält somit die stufenweisen Dehydrierungen von NH_3 und anschließend die assoziative Desorption des atomaren Stickstoffs. Der einzelne Reaktionsschritt lässt sich durch die hier vorliegenden TD- und HREEL-Spektren eindeutig erkennen. Ähnliche Prozessschritte wurden auch auf der $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ -Oberfläche beobachtet [Jac01]. Bei der Dehydrierung von NH_3 auf $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ treten vier Desorptionzzustände in den H_2 -TD-Spektren auf, die jeweils der Desorption des koadsorbierten Wasserstoffs bei 220 K und den drei Dehydrierungsreaktionen bei 320 K, 360 K und 420 K zugeordnet sind. Die Zwischenprodukte NH_2 und NH wurden durch die HREEL-Spektren identifiziert.

Wird das H₂-TD-Spektrum unter der Annahme Gauß-förmiger Peaks entfaltet, so ergibt sich als Abschätzung, dass die Zwischenprodukte NH₂ und NH bis zu einem Reinheitsgrad von 90 % auf der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche isoliert werden können. Das wird durch die Beobachtung der nahezu isolierten NH₂- bzw. NH-Spezies in den HREEL-Spektren (siehe Abb. 4.3) gestützt. Der koadsorbierte Wasserstoff, γ -H₂, desorbiert bei viel niedrigerer Temperatur als derjenige, der mit dem Zerfall von NH_x (x = 3, 2, 1) korreliert werden kann. Hieraus lässt sich ableiten, dass der Wasserstoff aus der NH₃-Dehydrierung nicht stabil ist und sofort desorbiert. Man findet Desorption erster Ordnung in den TD-Spektren (Abb. 4.1a). Das deutet darauf hin, dass die H₂-Desorptionsgeschwindigkeit durch die Dehydrierungsreaktion bestimmt wird. Nimmt man einen vorexponentiellen Faktor von 10¹³ s⁻¹ an, so lässt sich als Aktivierungsenergie für den einzelnen Reaktionsschritt von NH_x (x = 3, 2, 1) jeweils ermitteln: 70, 84 und 97 kJ/mol. Die Erhöhung der Aktivierungsenergie bei Abnahme von x hat die stufenweise Dehydrierung von NH₃ zur Folge.

Es hat sich gezeigt, dass eine NH₃-Bedeckung nach einem Angebot kleiner als 0,3 L über die Zwischenprodukte NH₂ und NH in Wasserstoff und Stickstoff vollständig zerfällt. Beim Tempern der ammoniakbedeckten Ru(0001)-Oberfläche wurde dagegen kein Zerfall beobachtet [Ben83]. NH₃ zerfällt auf Ru(0001) ausschließlich bei Temperaturen über 350 K [Die96c], also bei Temperaturen oberhalb der NH₃-Desorptionstemperatur. Die offenen Oberflächen wie Ru(11 $\bar{2}$ 0) und Ru(11 $\bar{2}$ 1) sind bezüglich des NH₃-Zerfalls wesentlich reaktiver als die geschlossene Ru(0001)-Oberfläche. Anhand der TDS-Integrale von Masse 28 und durch Vergleich mit der bekannten CO-Sättigungsbedeckung von 0,5 ML ergibt sich eine maximale Stickstoffbedeckung von 0,11 ML auf Ru(11 $\bar{2}$ 0), was einer Belegungsdichte von $2,2 \times 10^{14}$ Atome/cm² entspricht. Auf Ru(11 $\bar{2}$ 1) wurde ein Wert von 0,3 ML ($1,42 \times 10^{14}$ Atome/cm²) gefunden [Jac01]. Auf Ru(0001) konnte allerdings durch NH₃-Zerfall eine maximale Stickstoffbedeckung von 0,38 ML ($6,0 \times 10^{14}$ Atome/cm²) erreicht werden [Die96c], die viel größer ist als die an Ru(11 $\bar{2}$ 0) und Ru(11 $\bar{2}$ 1) beobachteten Werte.

Der Ammoniakzerfall auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) findet bei T > 250 K statt. Bei diesen Temperaturen ist der „on-top“-Ammoniak schon vollständig desorbiert, und NH₃ befindet sich nur im Dreifach-Lochplatz. Dieser Platz ist offensichtlich günstiger für den NH₃-Zerfall, da NH₃ in diesem Platz in einer verkippten Konfiguration vorliegt, was zur Abschwächung der N-H-Bindung führt, wie im Kapitel 3 diskutiert.

Auffällig am Zerfall von CO und NH₃ auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) ist, dass in beiden Fällen nur in etwa 20 % der Einheitszellen ein Molekül dissoziiert. Dieses Phänomen wurde auch auf

Ru(11 $\bar{2}$ 1) beobachtet und als Bindungskonkurrenz-Effekt interpretiert [Fan02]. Die Koexistenz der CO-Spezies in den Nachbareinheitenzellen verändert die Potentialenergiefläche und führt zu einer erhöhten Barriere für den CO-Zerfall. Ein solcher Effekt wurde durch DFT-Rechnungen für die Koadsorption von O und C auf Ru(0001) nachgewiesen [Liu01]. Falls Kohlenstoff und Sauerstoff jeweils im „hcp“-Lochplatz ohne Koadsorbat in den Nachbareinheitenzellen adsorbieren, ist die berechnete Gesamtadsorptionsenergie höher, als wenn der Nachbarplatz ebenfalls belegt ist.

Diese Vorstellung lässt sich auf die CO-Adsorption übertragen: Wird CO in einer Nachbareinheitszelle adsorbiert, so sind manche Metallatome vom Substrat an der Bindung mit beiden CO-Molekülen beteiligt. Der Bindungskonkurrenz-Effekt zwischen den beiden CO-Molekülen kann die Rückübertragung der Ladungen vom Metall zum $2\pi^*$ -Orbital des CO-Moleküls erheblich abschwächen und zu einer Erhöhung der Zerfallsbarriere führen [Fan02]. Für den Zerfall von Ammoniak ist dieser Effekt auch vorstellbar. Die Wechselwirkung zwischen NH₃ und Metall erfolgt hauptsächlich durch den Ladungstransfer vom $3a_1$ -Orbital des NH₃ zum Substrat. Falls sich ein NH₃-Molekül in einer Nachbareinheitszelle befindet, verursacht der Bindungskonkurrenz-Effekt die Reduzierung des Ladungstransfers von NH₃ zum Substrat, so dass die Schwächung der N-H-Bindung verringert wird. Die Erhöhung der Zerfallsbarriere kann daher den Zerfall vom NH₃ verhindern. Auf der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche hat jede Einheitszelle acht Nachbarn (siehe Abb. 3.1): zwei nächste (4,28 Å), zwei zweit-nächste (4,69 Å) und vier dritt-nächste (6,35 Å). Nimmt man an, dass die Belegung einer der Nachbarzellen mit NH₃ den Zerfall verhindert, so ergibt sich eine NH₃-Bedeckung von 1/8 ML, die vollständig zerfallen kann. Der gleiche Wert kann auch für den CO-Zerfall auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) abgeleitet werden. Das erklärt die Tatsache, dass nur ca. 0,1 ML NH₃ oder CO auf der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche zerfällt.

Darüber hinaus sollte die Konkurrenz zwischen der NH₃-Dehydrierung und der NH₃-Desorption auch berücksichtigt werden. Mit zunehmender Bedeckung geht die Desorptionsbarriere von NH₃ auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) deutlich zurück, während sich die Zerfallsbarriere bei großer Bedeckung aufgrund des Bindungskonkurrenz-Effekts dagegen erhöht. Die NH₃-Desorption setzt z. B. bei der gesättigten Monolage bereits bei etwa 160 K ein. Diese Temperatur ist niedriger als die Temperatur für den ersten NH₃-Zerfallsschritt (> 250 K). Für die großen Bedeckungen wird daher zuerst NH₃ desorbiert, und das Dehydrierungsgeschehen fängt erst an, wenn kein NH₃ in den Nachbareinheiten adsorbiert.

4.3 Dissoziative Adsorption von NH_3 bei Raumtemperatur

In Abb. 4.4 sind die TD-Spektren von H_2 (Masse 2) für eine Serie von NH_3 -Belegungen bei 300 K dargestellt. Nach der Dosierung von 1 L NH_3 sind zwei Zustände bei 350 und 374 K, bezeichnet als β - und α -Zustand, zu erkennen. Mit steigender Dosierung von NH_3 verschiebt sich der β -Zustand zu höherer Temperatur, während der α -Zustand unverändert bleibt. Erreicht die NH_3 -Dosis 5 L, so kann man die beiden Zustände nicht mehr unterscheiden. In Analogie zu den TD-Spektren der NH_3 -Dosierung bei 85 K werden der β - und der α -Zustand jeweils durch die Dehydrierung von NH_2 und NH verursacht.

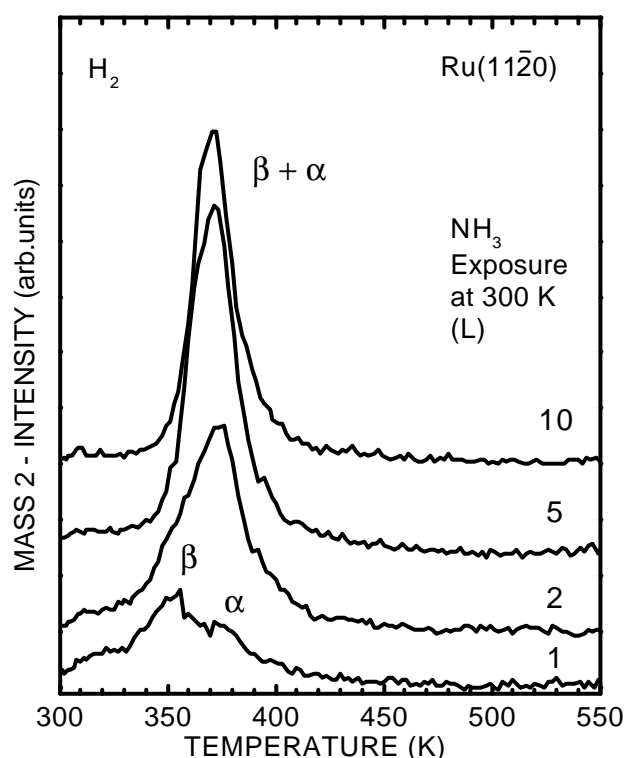
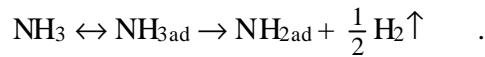


Abb. 4.4: TD-Spektren von H_2 (Masse 2) für eine Serie von NH_3 -Belegungen auf der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche bei 300 K.

Abbildung 4.5 zeigt das HREEL-Spektrum nach einer NH_3 -Dosierung von 5 L bei 300 K sowie die Spektren nach dem Tempern zu den angegebenen Temperaturen. Man findet in dem Spektrum, das direkt nach der Dosierung aufgenommen wurde, im Wesentlichen die zu NH_2 gehörenden Moden bei 62, 165, 190, 405 und 416 meV. Da NH_3 bei dieser Temperatur nicht mehr stabil ist, wie im Abschnitt 4.2 diskutiert, führt die NH_3 -Dosierung bei 300 K zu dissoziativer Adsorption



Im Vergleich zu dem Spektrum in Abb. 4.3 (Kurve b) gewinnen die Verluste der in dieser Weise präparierten NH_2 -Spezies erheblich an Intensität, was eine erhöhte Bedeckung mit NH_2 bedeutet. Die schwachen Verluste bei 74 und 86 meV bestätigen, dass auch eine kleine Menge NH aufgrund einer Dehydrierung von NH_2 vorhanden ist. Nach dem Tempern auf 350 K wird diese Reaktion fortgesetzt, und die NH -induzierten Moden werden zu Hauptmoden. Die NH_2 -Verluste sind erst nach dem Tempern auf 370 K verschwunden, während sie bei kleiner Bedeckung bereits bei 340 K nicht mehr zu beobachten sind (Abb. 4.3). Somit lässt sich schließen, dass die Stabilität der NH_2 -Spezies mit zunehmender Bedeckung erhöht wird. Dieses Verhalten stimmt mit der Blauverschiebung des β -Zustandes in den TD-Spektren überein (Abb. 4.4) und kann ebenso auf den Bindungskonkurrenz-Effekt zurückgeführt werden, der eine erhöhte Zerfallsbarriere zur Folge hat.

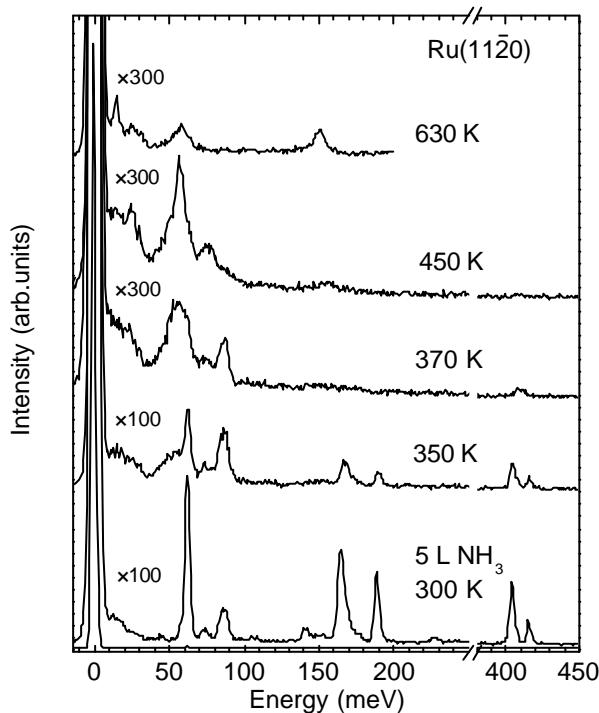


Abb. 4.5: HREEL-Spektren der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche nach einer Belegung von 5 L NH_3 bei 300 K und anschließendem Tempern auf die angegebenen Temperaturen. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) bei 85 K aufgenommen.

Tempern auf 450 K führt zum Verschwinden der NH -Spezies. Parallel dazu gewinnen die $\nu_{\perp}(\text{Ru}-\text{N})$ -Streckmoden bei 56 und 76 meV erheblich an Intensität. Bei dieser Temperatur zerfällt NH bereits vollständig zu Stickstoff und Wasserstoff, wie in den TD-Spektren beobachtet (Abb. 4.4).

Heizt man die Probe auf 630 K, so ist ein Großteil von Stickstoff desorbiert. Die $\nu_{\perp}(\text{Ru-H})$ -Mode bei 150 meV ist aufgrund der Wasserstoff-Verunreinigungen wieder zu erkennen. Die assoziative Desorption von Stickstoff lässt sich durch die TD-Spektren von Masse 14 nachweisen (siehe Abb. 4.6a). In Abb. 4.6b ist die Stickstoffbedeckung als Funktion der NH_3 -Dosis dargestellt. Die absolute Bedeckung wurde aus dem Vergleich der TDS-Integralen von Masse 28 des Stickstoffs mit CO gewonnen. Die maximale Stickstoffbedeckung auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ beträgt 0,38 ML ($7,6 \times 10^{14}$ Moleküle/ cm^2), was größer ist als der Wert von 0,11 ML, der durch die NH_3 -Dosierung bei 85 K erreicht wurde.

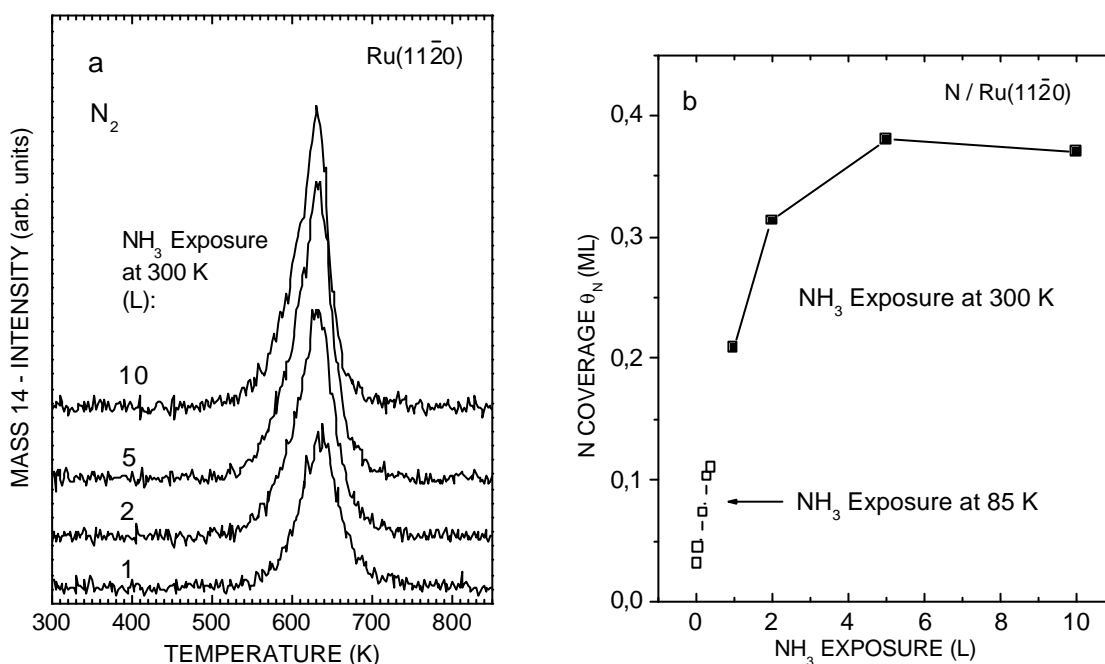


Abb. 4.6: (a) TD-Spektren von H_2 (Masse 2) für eine Serie von NH_3 -Belegungen auf der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche bei 300 K; (b) Die Stickstoffbedeckung θ_N (ML) als Funktion der NH_3 -Dosis (L) bei 300 K sowie bei 85 K.

Anhand des Redhead-Modells für die Desorption zweiter Ordnung [Red62] ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die Stickstoffdesorption von 120 ± 10 kJ/mol. Die Aktivierungsenergie ist vergleichbar mit den auf $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ und auf $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ gefundenen Werten von 120 und 115 kJ/mol, aber deutlich niedriger als die für $\text{Ru}(0001)$ bestimmten Werte von Shi et al. (190 kJ/mol) [Shi95] und von Tsai et al. (184 kJ/mol) [Tsa87], was auf eine stärkere thermische Stabilisierung des atomaren Stickstoffs auf $\text{Ru}(0001)$ hinweist, was durch die Beobachtung einer Desorptionstemperatur von etwa 900 K für die kleinsten Bedeckungen bestätigt wird [Hag98]. Außerdem haben Dahl et al. gefunden [Dah00a], dass die Desorpti-

on von N_2 auf der reinen Ru(0001)-Oberfläche durch die Desorption aus dem Stufenplatz dominiert ist. Dafür wurde eine Desorptionsbarriere von 145 kJ/mol ermittelt. Wird der Stufenplatz durch 0,05 ML Au blockiert, so erfolgt die N_2 -Desorption ausschließlich am Terrassenplatz, und die Desorptionsbarriere erhöht sich deutlich auf 218 kJ/mol. Die Effizienz eines Katalysators für die Ammoniaksynthese wird normalerweise durch mehrere Faktoren begrenzt. Dazu gehören die Geschwindigkeit des Stickstoffzerfalls sowie die Blockierung der Oberfläche durch die adsorbierten Stickstoffatome [Dal99]. Das letztere kann auf den offenen Oberflächen wie Ru($11\bar{2}1$), Ru($11\bar{2}0$) und Ru($10\bar{1}0$) aufgrund der relativ niedrigen Desorptionsbarriere des Stickstoffs abgeschwächt werden.

4.4 Schwingungscharakterisierung der Zwischenprodukte NH_2 und NH

Die Schwingungscharakterisierung von NH_2 bzw. NH ist von großer Bedeutung für das Verständnis der mikroskopischen Schritte der Ammoniaksynthese, da diese Spezies als Zwischenprodukte zu erwarten sind. Eine NH_2 - oder NH-Spezies kann durch den Zerfall von Stickstoff enthaltenden Molekülen wie N_2H_4 [Gla85, Rau93], NH_2CHO [Par88b] und NH_3 [Ega84, Bas86, Die96b, Sun96, Jac97], oder durch die Reaktion aus N und H [Shi95, Tak95, Die97] gebildet werden. Die Identifikation dieser Spezies ist eine schwierige Aufgabe, da die Koexistenz der Edukte und Produkte an Oberflächen eine deutliche Interpretation anhand der Schwingungseigenschaften von NH_2 bzw. NH behindert. So wurde ein Peak bei etwa 165 meV der NH-Biegemode $\delta(NH)$ zugeordnet [Rau93, Par88, Shi95], während neue DFT-Rechnungen ergaben [Sta96], dass die Schwingungsenergie dieser Mode für alle denkbaren Modelle unter 100 meV liegt. Diese Diskrepanz verlangt neue Experimente und eine neue Interpretation der älteren Resultate.

Wie im Abschnitt 4.2 diskutiert, können nahezu isolierte NH_2 - bzw. NH-Adsorbatschichten auf der Ru($11\bar{2}0$)-Oberfläche präpariert werden. Diese Tatsache, zusammen mit den Isotopenaustausch-Experimenten, ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der NH_2 - bzw. NH-Schwingungsmoden, wie im Folgenden gezeigt wird.

4.4.1 HREEL-Spektren von NH_2

Die NH_2 -Spezies wurde durch die Belegung der Ru($11\bar{2}0$)-Oberfläche mit verschiedenen Mengen von NH_3 bei 300 K hergestellt. Wie in Abb. 4.7 dargestellt, zeigen die HREEL-Spektren die typischen Verluste von NH_2 bei 44,3, 62,2, 165,4, 189,7 und 404,9 meV. Alle

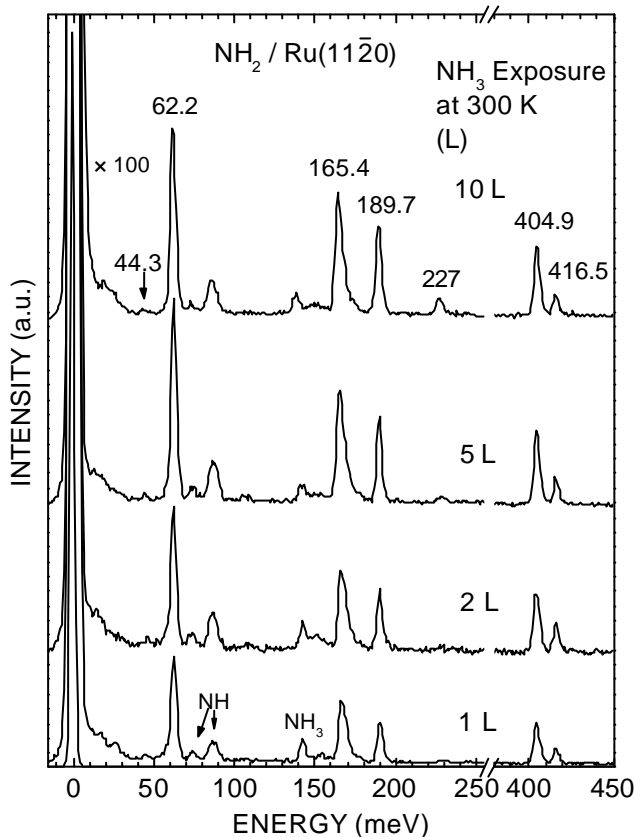


Abb. 4.7: HREEL-Spektren von NH_2 auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$. Die NH_2 -Spezies wurde durch die Belegung der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche mit verschiedenen Mengen von NH_3 bei 300 K erzeugt. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) bei 85 K aufgenommen.

Moden außer dem Verlust bei 44,3 meV gewinnen gleichzeitig mit zunehmender NH_3 -Dosierung an Intensität. Nach einer Dosierung von 5 L NH_3 bei 300 K wird eine Sättigung von NH_2 erzielt. Betrachtet man die Abschätzung, dass NH_2 mit einer Konzentration von bis zu 90 % auf der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche präpariert werden kann, sowie die Beobachtung, dass die N-Schicht bei einer Belegung von 0,38 ML sättigt, so ergibt sich eine maximale NH_2 -Bedeckung von 0,34 ML. Neben den zu NH_2 gehörenden Moden sind noch weitere schwache Verluste sichtbar, die wie folgt erklärt werden: (i) Der Verlust bei 142 meV ist auf NH_3 aus dem Restgas zurückzuführen, da die Spektren bei 85 K aufgenommen wurden. (ii) Die Verluste bei 74 und 86 meV weisen auf eine kleine Menge von NH hin.

Um die beobachteten Moden deutlich zuzuordnen, wurden Isotopenaustausch-Experimente mit $^{15}\text{ND}_3$ durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt das HREEL-Spektrum von $^{15}\text{ND}_2$, präpariert durch Dosierung von 5 L $^{15}\text{ND}_3$ bei 300 K. Zum Vergleich ist auch das entsprechende NH_2 -Spektrum gezeigt. In dem $^{15}\text{ND}_2$ -Spektrum können die zusätzlichen kleinen Intensitäten bei 109 und 233 meV jeweils $^{15}\text{ND}_3$ - und CO -Verunreinigungen [Wan01a] zugeschrieben wer-

den. Das $^{15}\text{ND}_2$ -Spektrum weist einige schwache, durch Verunreinigungen erzeugte Verluste auf: die NH_2 -induzierten Verluste bei 62 und 165 meV sowie die NH -Mode bei 86 meV infolge einer Austauschreaktion mit Wasserstoff aus dem Restgas während der $^{15}\text{ND}_2$ -Bildung.

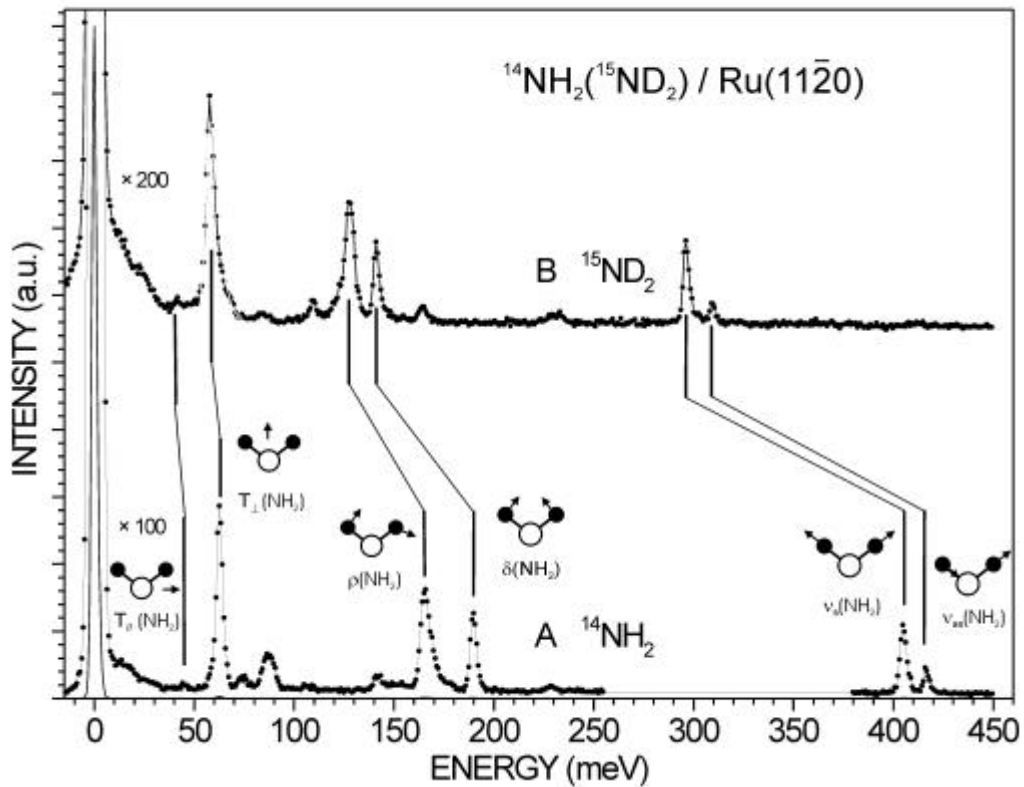


Abb. 4.8: HREEL-Spektren von $^{14}\text{NH}_2$ und $^{15}\text{ND}_2$ auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ bei der maximalen Bedeckung. Die $^{14}\text{NH}_2$ - ($^{15}\text{ND}_2$ -) Spezies wurde durch die Belegung der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche mit 5 L $^{14}\text{NH}_3$ ($^{15}\text{ND}_3$) bei 300 K erzeugt. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) bei 85 K aufgenommen.

Mode	$^{14}\text{NH}_2$ [meV]	$^{15}\text{ND}_2$ [meV]	Isotopen- verschiebung
$T_{\parallel}(\text{Ru-NH}_2)$	44,3	41,0	1,08
$T_{\perp}(\text{Ru-NH}_2)$	62,2	57,7	1,08
$\rho(\text{NH}_2)$	165,4	127,6	1,30
$\delta(\text{NH}_2)$	189,7	141,2	1,34
$\nu_s(\text{NH}_2)$	404,9	296,3	1,37
$\nu_a(\text{NH}_2)$	416,5	309,3	1,35

Tab. 4.1: Schwingungsmoden von $^{14}\text{NH}_2$ bzw. $^{15}\text{ND}_2$ auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$.

Die Energie der beobachteten Verluste, ihre Zuordnung und Isotopenverschiebung sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Man beobachtet im Allgemeinen für NH_2 die intramolekularen Moden (Streck- und Scherenschwingung) und die extramolekularen Moden (frustrierte Translations- und Rotationsmoden), wie in Abb. 4.8 schematisch dargestellt.

Im hohen Energiebereich des HREEL-Spektrums sind zwei Verluste bei 405 und 416,5 meV zu erkennen. Vergleicht man die Zuordnung an $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ [Jac01], so können diese Verluste jeweils als die symmetrische und asymmetrische N–H-Streckschwingung identifiziert werden. Die Scherenmode, eine weitere interne Mode of NH_2 , liegt bei 190 meV, was mit den Resultaten in der Literatur übereinstimmt.

Wir konzentrieren uns nun auf den Verlust bei 165 meV. Dieser Verlust wurde in der Literatur der Biegemode von NH zugeordnet. Aber nach den DFT-Rechnungen von Staufer et al. [Sta96] sollte diese Mode eine Energie kleiner als 100 meV haben. Darüber hinaus wachsen der Verlust bei 165 meV und die anderen NH_2 -Moden mit steigender Bedeckung gleichzeitig an (Abb. 4.7) und verschwinden beim Tempern wieder gleichzeitig (siehe Abb. 4.3 und 4.5). Somit lässt sich schließen, dass dieser Verlust dem NH_2 zuzuordnen ist. Die Isotopenverschiebung von 1,30 gegenüber $^{15}\text{ND}_2$ legt die Zuordnung zu einer frustrierten Rotationsmode nahe. Die relativ große Abweichung von dem idealen Wert von 1,39 hat zwei Ursachen, zum einen die Anharmonizität des Potentials, zum anderen eine gewisse, unten beschriebene Kopplung mit einer Translationsmode. Die Librationsmode enthält drei Typen von Schwingungen: eine Drehmode (in engl. *twisting*), eine Schaukelmode (*wagging*) und eine Biegemode (*rocking*), von denen die letztere die höchste Energie hat [Flo90, Kin71, Dur68, Sug80, Par88]. Der Verlust bei 165 meV wird daher als die Biegemode $\rho(\text{NH}_2)$ identifiziert, was mit den Beobachtungen für Formamid (DCONH_2) an $\text{Pt}(111)$ [Flo90] und Methylamin (CH_3NH_2) im Festkörper [Dur68] übereinstimmt, in denen die $\rho(\text{NH}_2)$ -Mode jeweils bei 147 und 168 meV gefunden wurde. Diese Zuordnung wird weiterhin durch die folgende Symmetrieanalyse belegt und unterstützt unsere neue Interpretation auf $\text{Ru}(11\bar{2}1)$ [Jac01].

Im Energiebereich der externen Schwingungen tritt ein intensiver Verlust bei 62 meV auf und wird aufgrund der Isotopenverschiebung von 1,08 der frustrierten Translation zugeordnet. Dieser Verlust wird daher als $T_{\perp}(\text{NH}_2)$ -Mode senkrecht zur Oberfläche identifiziert, da diese Mode bei relativ hoher Energie liegt und eine starke Intensität, d. h. einen starken Dipolmoment, zeigt. Ein zusätzlicher Verlust bei 44 meV wird als eine Translationsmode $T_{\parallel}(\text{NH}_2)$ parallel zur Oberfläche erklärt. Die hohe Energie dieser Mode kann auf eine Kopplung mit einer Librationsmode zurückgeführt werden. Ein ähnliches Verhalten wurde

für das OH/Pt(111)-System berichtet [Bed99]. Somit sind alle NH₂-Verluste eindeutig identifiziert. Das NH₂-Spektrum ist durch die T₁(NH₂)-, ρ(NH₂)- und δ(NH₂)-Moden charakterisiert.

Zum Schluss diskutieren wir die Adsorptionsgeometrie von NH₂ auf Ru(11 $\bar{2}$ 0). Nach allem, was man weiß, ist NH₂ mit dem Stickstoff-Ende zum Substrat gebunden, und die Adsorption findet durch Ladungstransfer aus dem doppelt besetzten 3a₁-Orbital von NH₂ zum Substrat sowie vom Substrat in das partiell besetzte 1b₁-Orbital von NH₂ statt [Kla85]. Gruppentheorie und Symmetrierauswahlregeln für HREELS ermöglichen es, von den beobachteten Moden auf die Adsorptionsgeometrie zu schließen. Im Allgemeinen sind vier Adsorptionskonfigurationen für NH₂ an der Oberfläche denkbar: (1) mit der molekularen Symmetrieachse senkrecht zur Oberfläche (C_{2v}); (2) verkippt um die Achse senkrecht zur Molekülebene (C_s(I)); (3) verkippt um die Achse in der Molekülebene, aber senkrecht zur molekularen Symmetrieachse (C_s(II)); (4) verkippt in beide x- und y-Richtungen (C₁). Die entsprechenden Symmetrien sind in Klammern angegeben. Betrachtet man die Symmetrie der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche, sollte die NH₂-Spezies in beiden C_s-Konfigurationen entlang der [1 $\bar{1}$ 00]-Richtung verkippt sein. Anhand der Gruppentheorie sind die verschiedenen dipolaktiven Moden für die entsprechende Symmetrie ermittelt und in Tab. 4.2 aufgelistet. Um den Anregungsmechanismus für die einzelne Mode zu überprüfen, wurden nicht-spekulare Experimente durchgeführt, deren Resultate in Abb. 4.9 angegeben sind. Alle beobachteten Moden sind offensichtlich durch Dipolstreuung dominiert. Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit der Gruppentheorieanalyse, so lässt sich schließen, dass NH₂ auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) C_s(I)-Symmetrie besitzt. Das wird auch durch den Vergleich mit organischen NH₂ enthaltenden Verbindungen [Gre84, Mor92] unterstützt, in denen die Aminogruppe aufgrund des freien Elektronenpaares des N-Atoms eine pyramidale Struktur bildet. Es sollte noch erwähnt werden, dass diese Symmetrieanalyse eine weitere Bestätigung für die Zuordnung des Verlustes bei 165 meV zur ρ(NH₂)-Mode erbringt.

Mode	T _x	T _y	T _z	τ	ω	ρ	δ	v _s	v _a
C _{2v}	-	-	+	-	-	-	+	+	-
C _s (I)	+	-	+	-	-	+	+	+	+
C _s (II)	+	-	+	-	+	-	+	+	-
C ₁	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Tab. 4.2: Vergleich der Schwingungsmoden von NH₂ bei unterschiedlicher Symmetrie auf Ru(11 $\bar{2}$ 0). Die mit „+“ gekennzeichneten Moden sind dipolaktiv, und die mit „-“ gekennzeichneten Moden sind dipolverboten.

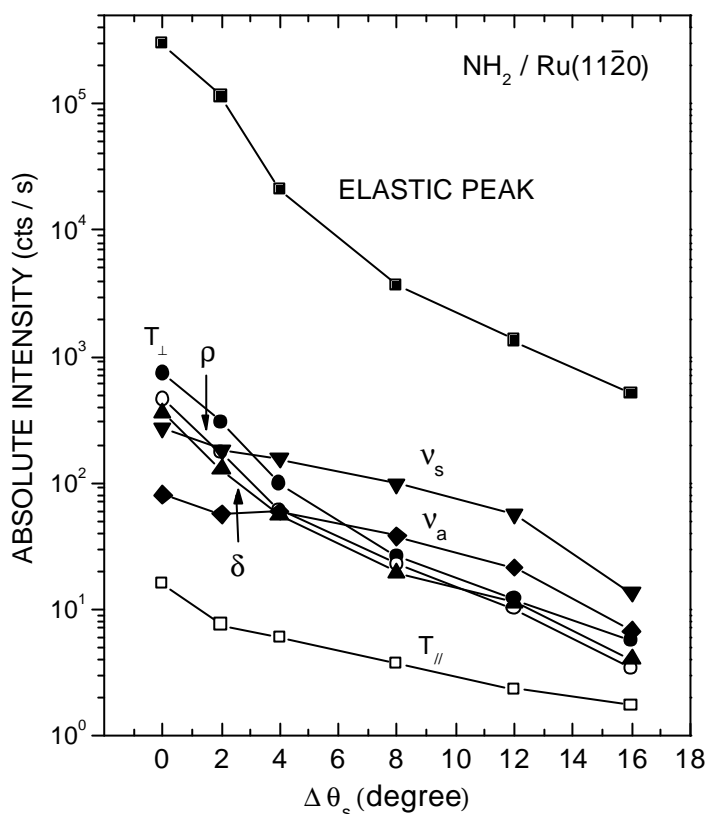


Abb. 4.9: Winkelabhängigkeit der Intensitäten des elastischen Peaks und der NH_2 -Schwingungsmoden. Die Spektren wurden mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

4.4.2 HREEL-Spektren von NH

NH, das andere Zwischenprodukt der NH_3 -Dehydrierungsreaktion, ist ebenfalls in einer fast reinen Phase präparierbar. Abbildung 4.10 zeigt die typischen HREEL-Spektren von NH (^{15}ND) an $\text{Ru}(11\bar{2}0)$. Die Ru-Oberfläche wurde bei 300 K $0,5 \text{ L NH}_3$ ($^{15}\text{ND}_3$) ausgesetzt und anschließend bei 350 K getempert. Die kleine Dosis von NH_3 ($^{15}\text{ND}_3$) wurde ausgewählt, da bei höherer Bedeckung die steigende Stabilität von NH_2 eine Mischung von NH_2 - und NH -Spezies verursacht, wie im Abschnitt 4.3 vorgestellt. In Kurve A sind die NH-Verluste bei 74,1, 83,2, 88,2 und 409,7 meV zu erkennen; sie werden unten ausführlich diskutiert. Der zusätzliche Verlust bei 54 meV wird der $\nu_{\perp}(\text{Ru-N})$ -Mode zugeordnet. In Kurve B sind anhand einer Zerlegung unter Annahme Gaußförmiger Peaks vier Verluste bei 51,2, 59, 63,9 und 70,4 meV aufgelöst, unter denen der Verlust bei 51,2 meV auf ^{15}N zurückzuführen ist, was mit der Isotopenverschiebung von 1,05 gegenüber ^{14}N übereinstimmt, während die anderen drei Verluste aus ^{15}ND stammen. Die Verluste bei 150 und 111 meV sind jeweils charakteristisch für H und D, adsorbiert aus dem Restgas. Eine kleine Menge von NH ist auch durch den Verlust bei 86

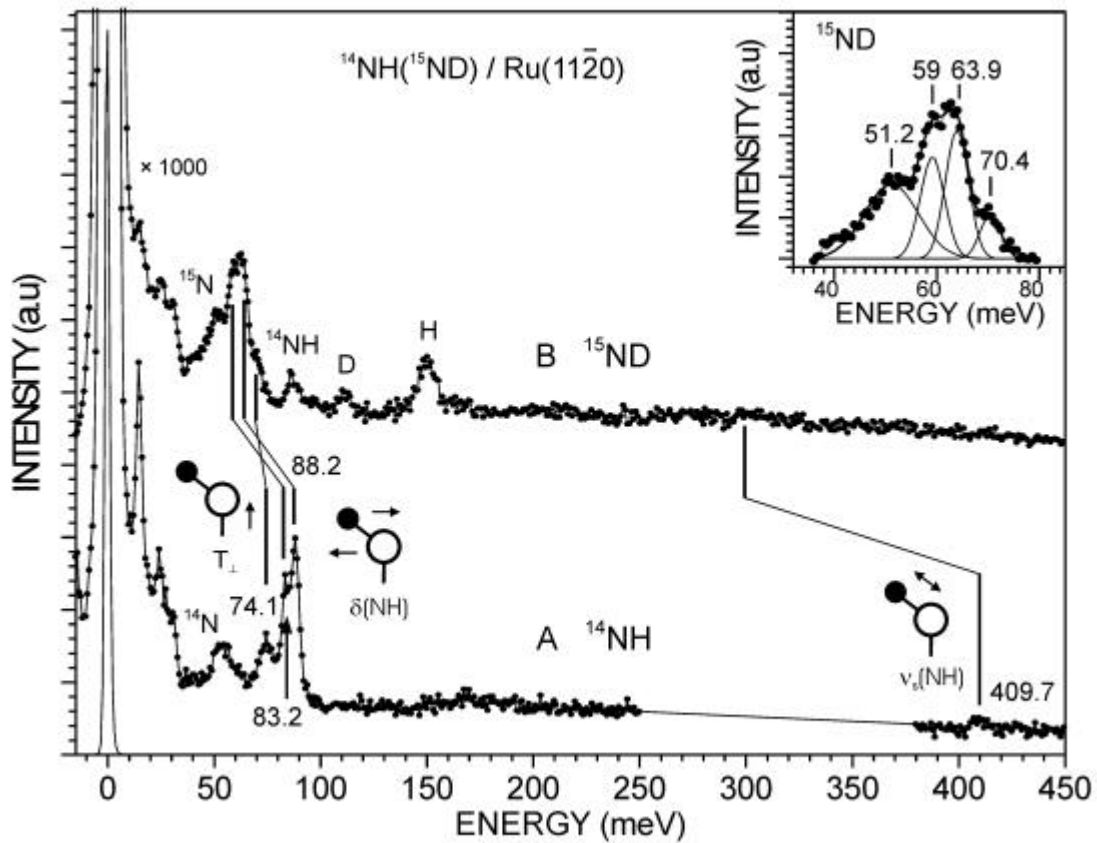


Abb. 4.10: HREEL-Spektren von ^{14}NH und ^{15}ND auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$. Die Ru-Oberfläche wurde bei 300 K $0,5 \text{ L } ^{14}\text{NH}_3$ ($^{15}\text{ND}_3$) ausgesetzt und anschließend bei 350 K getempert. In Kurve B sind anhand einer Zerlegung unter Annahme Gauß-förmiger Peaks vier Verluste im Energiebereich zwischen 40–80 meV aufgelöst.

Mode	^{14}NH [meV]	^{15}ND [meV]	Isotopen- verschiebung	NH/Ru(0001) (DFT)	
				Dreifach- Lochplatz	„on-top“- Platz
T_{\perp} (Ru–NH)	74,1	70,4	1,05	68–77	90–106
δ_1 (NH)	83,2	59,0	1,41	87–95	60–82
δ_2 (NH)	88,2	63,9	1,38		
ν (N–H)	409,7	299,0	1,37	404–415	375–409

Tab. 4.3: Schwingungsenergie [meV] und ihre Zuordnung zu den Schwingungsmoden von ^{14}NH und ^{15}ND auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$. Zum Vergleich sind die berechneten Daten für NH auf Ru(0001) angegeben [Sta96].

meV zu erkennen, dessen Existenz aus der Austauschreaktion mit Wasserstoff während der ^{15}ND -Bildung resultiert.

Die Schwingungsenergien und ihre Zuordnung sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Im hohen Energiebereich wird nur die einzelne NH-Streckmode $\nu(\text{N-H})$ bei 410 meV beobachtet. Es wird in der Literatur [Rau93, Par88, Shi95] allgemein angenommen, dass NH auf Ru(0001) durch eine Biegemode $\delta(\text{NH})$ bei ca. 167 meV sowie durch eine gehinderte Translation $T_{\perp}(\text{Ru-NH})$ bei ca. 86 meV gekennzeichnet ist. An Ru($11\bar{2}0$) wird jedoch offensichtlich kein Verlust im Energiebereich zwischen 100 und 200 meV gefunden (siehe Abb. 4.10). Früher wurde die Abwesenheit des Verlusts bei etwa 167 meV damit begründet, dass NH aufrecht stehe und die Biegeschwingung demnach d-polverboten sei. Die Tatsache, dass die zwei Moden bei 83 und 88 meV, die hier auf Ru($11\bar{2}0$) beobachtet werden, und Isotopenverschiebungen von 1,41 bzw. 1,38 gegenüber ^{15}ND aufweisen, schließt aber eindeutig die Zuordnung zur $T_{\perp}(\text{Ru-NH})$ -Mode aus, d. h. beide Moden können nur als Biegemoden identifiziert werden. Diese Zuordnung wird durch die DFT-Rechnungen von Stauer et al. [Sta96], wie im Abschnitt 4.4.1 erwähnt, und durch unsere Experimente an Ru($11\bar{2}1$) [Jac01], die auch eine NH-Biegemode bei 88 meV ergaben, unterstützt.

Die Beobachtung solcher niederenergetischen Biegemoden δ_1 und δ_2 ist etwas überraschend. Die IR-Spektren von organischen Imiden [Big79, Wol76] zeigen Biegemoden von NH im Energiebereich zwischen 149 und 176 meV. Im Vergleich zu diesen Werten sind die δ_1 - und δ_2 -Moden hier von sehr niedriger Energie. Das kann anhand der DFT-Analyse für die verschiedenen X-NH-Komplexe ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Ru}, \text{H}_2\text{C}, \text{H}_2\text{Si}, \text{H}_2\text{Ti}$) [Sta96] wie folgt erklärt werden: (i) Im Vergleich zu den Hauptgruppenelementen verursacht die NH-Adsorption auf Übergangsmetalloberflächen aufgrund der Beteiligung der d-Orbitale eine größere Delokalisierung der N-H-Bindung und eine höhere Flexibilität der Metall-NH-Bindungsrichtung. Die Energie, die benötigt wird, um den X-NH-Winkel zu ändern, ist somit klein, und die Schwingungsenergie der Biegemode an Übergangsmetalloberflächen sollte daher niedrig sein. (ii) Die Elektronegativität der Partner X spielt auch eine wichtige Rolle. Die Elektropositivität der X-Gruppen, wie z. B. der Übergangsmetalle, führt zu einem Elektronentransfer von X zu dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) von NH, was dem Stickstoff ermöglicht, eine geschlossene Elektronenschale zu erreichen. Das hat eine mehr sphärisch-symmetrische Ladungsverteilung zur Folge, was auch die Abhängigkeit der Energie von dem X-NH-Winkel schwächt.

Die Biegemode $\delta(\text{NH})$ dient allgemein als Indikator für die Anwesenheit von NH in einer verkippten Geometrie. Da diese Spezies als Intermediat für Ammoniaksynthese

bzw. Ammoniakzerfall zu erwarten ist, ist eine eindeutige Zuordnung sehr wichtig. Die in der Literatur vorgenommene Identifikation des Peaks bei etwa 167 meV als NH-Biegemode basierte eigentlich darauf, dass diese Energie nahe den in organischen Imiden gefundenen Werten ist. Wie bereits diskutiert, ist aber eine zu enge Analogie zwischen $\delta(\text{NH})$ der NH-Gruppen auf Übergangsmetallen und in den organischen Imiden irreführend. Außerdem verursachte in den vorherigen Arbeiten auch die Koexistenz der NH-Spezies mit anderen Adsorbaten die Schwierigkeit, diese Mode deutlich zuzuordnen. Somit lässt sich schließen, dass das HREEL-Spektrum von NH auf Ru-Oberflächen durch die $\delta(\text{NH})$ -Moden bei 83 und 88 meV bzw. die $T_{\perp}(\text{Ru-NH})$ -Mode bei 74 meV charakterisiert ist. Die letztere Zuordnung beruht auf der Isotopenverschiebung von 1,05 gegenüber ^{15}ND . Die Zuordnung der betreffenden NH-Moden in der Literatur sollte deshalb korrigiert werden.

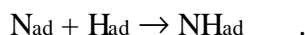
Um die geometrische Struktur der NH-Spezies an $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ zu bestimmen, wurden die spektroskopischen Daten mit den für $\text{Ru}(0001)$ berechneten Frequenzen [Sta96] verglichen (siehe Tab 4.3). Für $\text{Ru}(0001)$ ist der Dreifach-Lochplatz energetisch bevorzugt und die N-H-Achse wird senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Die entsprechenden Schwingungsdaten stimmen gut mit den an $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ beobachteten überein (siehe Tab. 4.3). Wie in Abb. 3.1 gezeigt, weist die $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche zwei verschiedene Dreifach-Lochplätze auf. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die NH-Spezies in solchen Dreifach-Lochplätzen absorbiert und gegenüber der Oberflächennormalen verkippt sind, um die gleichen Bindungslängen zu ihren drei Ru-Nachbarn zu erzielen. Infolgedessen wird die NH-Spezies im Adsorptionskomplex C_3 -Symmetrie besitzen, so dass auch die NH-Biegemode dipolaktiv ist. Dies wird durch die Beobachtung der großen Intensität der δ_1 - und δ_2 -Moden in unserem NH-Spektrum stark unterstützt.

Theoretisch sind zwei Biegeschwingungen senkrecht und parallel zur Ebene, die durch die N-H-Achse und die Oberflächennormale gebildet wird, möglich. Aber nur die letztere ist dipolaktiv. Das weist darauf hin, dass die zwei NH-Biegemoden auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ von NH herrühren, das in zwei verschiedenen Dreifach-Lochplätzen adsorbiert ist, wie in Abb. 3.1 markiert. Da die Energien der Biegemoden nur leicht unterschiedlich sind, sollte der Unterschied der Bindungsenergien in beiden Dreifach-Lochplätzen auch nicht groß sein. Die Besetzung der verschiedenen Plätze kann daher durch den Entropie-Term in der freien Enthalpie verursacht werden. Darüber hinaus kann man für die offene $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche eine hohe Diffusionsbarriere annehmen, so dass die Einstellung von Ordnung bzw. die Einnahme der Plätze höchster Bindungsenergie innerhalb der Adsorbatschicht behindert wird und somit die Adsorption in unterschiedlichen Dreifach-Lochplätzen erfolgt.

4.5 Ammoniaksynthese auf der Ru(11 $\bar{2}0$)-Oberfläche

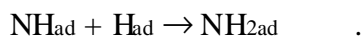
Eine weitere interessante Fragestellung ist die Rückreaktion des NH_3 -Zerfalls, d. h. die Synthese von NH_3 die Ammoniaksynthese auf der Ru(11 $\bar{2}0$)-Oberfläche. Die Bildung von NH - und NH_3 -Spezies wurde auf Ru(0001) beobachtet, wenn bei Raumtemperatur einer N-bedeckten Ru(0001)-Oberfläche Wasserstoff angeboten wurde [Shi95]. Nach der Belegung der Ru(10 $\bar{1}0$)-Oberfläche mit Stickstoff bei 300 K wurde die Bildung von Ammoniak ebenfalls nachgewiesen [Die97]. Eine direkte Beobachtung von Zwischenprodukten NH und NH_2 erfolgte jedoch nicht. Unter Annahme mikroskopischer Reversibilität können aus dem NH_3 -Zerfall Einblicke in die NH_3 -Synthese gewonnen werden. Unter anderem sollte die Synthese von Ammoniak über eine schrittweise Hydrierung von atomarem Stickstoff erfolgen. Dies lässt sich tatsächlich durch die folgenden Experimente nachweisen.

Abbildung 4.11 zeigt das HREEL-Spektrum für N/Ru(11 $\bar{2}0$) (Kurve a), das bei 85 K aufgenommen wurde. Die N-Schicht wurde durch Dosierung von 5 L NH_3 bei 300 K und anschließendes Tempern der Probe auf 450 K präpariert. Die intensiven $\nu_{\perp}(\text{Ru-N})$ -Moden bei 55 und 76 meV sind charakteristisch für atomaren Stickstoff. Hier haben wir nur N-Spezies beobachtet. Wird das Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen, so sind die $\delta(\text{NH})$ -Moden bei 83 und 88 meV, selbst nach dem Tempern auf 500 K, noch deutlich zu erkennen (Kurve b). Das bedeutet, dass das Reaktionsgeschehen mit einer Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff beginnt entsprechend:



Diese Reaktion findet bei RT statt, ohne dass eine große Menge von Wasserstoff angeboten wurde. Schon der Wasserstoff aus dem Restgas genügt zur Bildung von NH . Außerdem hat sich die $\nu(\text{NH})$ -Mode in zwei Verluste bei 408 und 412 meV aufgespalten. Die Existenz der zwei $\nu(\text{NH})$ -Moden kann auf die NH -Adsorption in zwei verschiedenen Dreifach-Lochplätzen zurückgeführt werden, wie bereits im Abschnitt 4.4.2 diskutiert. Dieses Phänomen ist bei kleiner NH -Bedeckung aufgrund der niedrigen Intensität nicht erkennbar (siehe Abb. 4.10).

Lässt man die präparierte Adsicht bei RT in Vakuum stehen, so beobachtet man mit der Zeit weitere Änderungen des HREEL-Spektrums. Nach 2,5 Stunden sind die NH -Moden deutlich gewachsen (Kurve c), während die N-Mode bei 55 meV leicht an Intensität verloren hat. Nach Stehen über Nacht lässt sich das andere Zwischenprodukt, NH_2 , anhand der Moden bei 63, 169, 191, 405 und 416 meV identifizieren. Somit erfolgt hier der zweite Hydrierungsschritt:



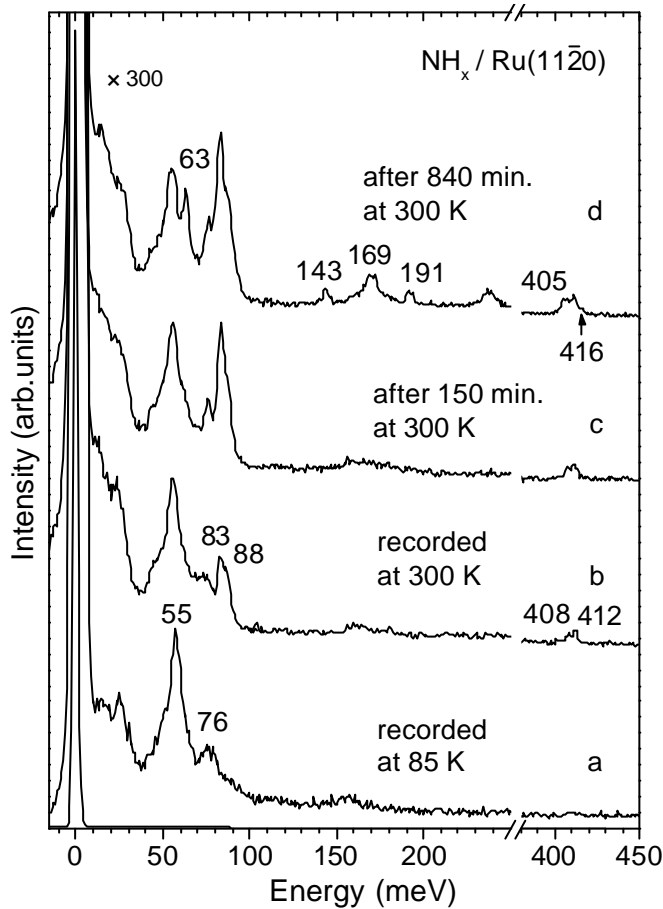
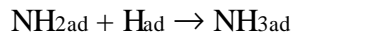


Abb. 4.11: HREEL-Spektren von $\text{N}/\text{Ru}(11\bar{2}0)$. Die N-Schicht wurde durch Dosierung von 5 L NH_3 bei 300 K und anschließendes Tempern der Probe auf 450 K erzeugt. Das Spektrum wurde jeweils (a) bei 85 K und (b) bei RT aufgenommen. (c) Nach 150 min. Stehen bei RT. (d) Nach 840 min. Stehen bei RT.

Die Anwesenheit des Endprodukts NH_3 auf der Oberfläche ist ebenso durch die $\delta_s(\text{NH}_3)$ -Mode bei 143 meV belegt. NH_3 bildet sich durch den letzten Hydrierungsschritt:



Die beobachtete NH_3 -Mode ist allerdings sehr schwach, da die NH_3 -Spezies bei 300 K an der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche, wie bereits erwähnt, nicht stabil ist. Das gebildete NH_3 -Molekül desorbiert oder zerfällt sofort. Der zusätzliche Verlust bei 238 meV wird von CO-Verunreinigungen hervorgerufen [Wan01a].

Somit lässt sich feststellen, dass die aufeinander folgenden Hydrierungsschritte in der Ammoniaksynthese auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ auftreten. Die NH - und NH_2 -Spezies werden als Zwischenprodukte in den HREEL-Spektren identifiziert.

4.6 Zusammenfassung

Die mikroskopischen Schritte des Ammoniakzerfalls auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) wurden mittels HREELS und TDS ausführlich untersucht. Die Gesamtreaktion besteht aus einer Dehydrierung von NH₃ in drei Schritten und anschließender assoziativer Desorption des atomaren Stickstoffs. Die Zwischenprodukte NH₂ und NH sind bis zu einem Reinheitsgrad von 90 % an der Oberfläche isolierbar. Vier Desorptionszustände treten in den H₂-TD-Spektren auf, die jeweils der Desorption des koadsorbierten Wasserstoffs bei 220 K und den drei Dehydrierungsreaktionen bei 275 K, 325 K und 375 K zugeordnet sind. Die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte von NH_x (x = 3, 2, 1) wurde jeweils ermittelt zu: 70, 84 und 97 kJ/mol. Die schrittweise Erhöhung entsprechend der Reihenfolge der Dehydrierungsschritte von NH₃ erklärt die Beobachtbarkeit der Zwischenprodukte. Für NH₃-Bedeckungen nach Angeboten bis zu 0,2 L wurde nur der Zerfall beobachtet, was auf eine hohe Reaktivität der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche hinweist. Auffällig am Zerfall von CO und NH₃ auf Ru(11 $\bar{2}$ 0) ist, dass in beiden Fällen nur etwa 20 % der Einheitszellen an der Dissoziation beteiligt sind. Dieses Verhalten konnte durch den von Liu und Hu [Liu01] vorgeschlagenen Bindungskonkurrenz-Effekt erklärt werden.

Die NH₃-Dosierung bei 300 K führt zu dissoziativer Adsorption. Auf der Oberfläche befinden sich fast nur NH₂-Spezies. Nach dem Tempern zu hoher Temperatur wird die Dehydrierung fortgesetzt und eine maximale Stickstoff-Bedeckung von 0,38 ML ($7,6 \times 10^{14}$ Moleküle/cm²) erreicht. Aus den TD-Spektren von N₂ ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die Stickstoffdesorption von 120 ± 10 kJ/mol, die deutlich niedriger ist als der für Ru(0001) ermittelte Wert, was auf eine schwächere Bindung von N an der Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberfläche hindeutet. Das ist für die katalytische Ammoniaksynthese günstig.

Im Anschluss wurden die Zwischenprodukte NH₂ und NH als nahezu isolierte Phasen präpariert. Die vorgestellten Experimente führen zu einer Neuinterpretation der Schwingungseigenschaften der NH₂- und NH-Spezies. Die NH₂-Spezies ist durch die frustrierte Translationsmode T_⊥(NH₂) bei 62,2 meV, die Biegemode ρ(NH₂) bei 165,4 meV und die Scherenmode δ(NH₂) bei 189,7 meV gekennzeichnet. Das wichtigste Ergebnis für NH ist die neue Zuordnung der Biegemode bei 83,2 und 88,2 meV. Der neue Verlust bei 74,1 meV wird der frustrierten Translationsmode T_⊥(NH) zugeordnet. Mit Hilfe einer Symmetrieanalyse lässt sich die Adsorptionsgeometrie der NH₂- und NH-Spezies bestimmen. NH₂ ist gegenüber der Oberflächennormalen verkippt und besitzt Cs(I)-Symmetrie. Die NH-Spezies adsorbiert wahrscheinlich statistisch verteilt in zwei ver-

schiedenen Dreifach-Lochplätzen innerhalb der (1×1) -Einheitszeile und nimmt ebenfalls eine verkippte Konfiguration mit C_s -Symmetrie ein.

Außerdem wurde die Ammoniaksynthese auf $Ru(11\bar{2}0)$ direkt beobachtet. Der atomare Stickstoff reagiert bei Raumtemperatur mit Wasserstoff, und NH_3 wird durch die stufenweise Hydrierung von Stickstoff auf der Oberfläche gebildet. Anhand der HREEL-Spektren wurden die Zwischenprodukte NH und NH_2 deutlich identifiziert.

5. Adsorption und Reaktion von CO₂ auf RuO₂(110)

5.1 Einleitung

5.1.1 Motivation

Vor kurzem wurde gezeigt, dass man einkristalline RuO₂(110)-Oberflächen durch Belegung von Ru(0001) mit einer großen O₂-Dosis bei einer hohen Probertemperatur präparieren kann [Ove00, Kim01]. Die Struktur dieser Oberfläche wurde durch LEED-Intensitätsanalyse, DFT-Rechnungen und STM-Experimente bestimmt [Ove00]. HREELS- und TDS-Untersuchungen [Fan01, Wan01c] ergaben, dass diese Oberfläche selbst bei Raumtemperatur eine hohe katalytische Aktivität für die CO-Oxidation zeigt. An dieser Reaktion nimmt nur der Oberflächensauerstoff teil. Die reduzierte Oberfläche kann durch O₂-Zugabe bei Raumtemperatur regeneriert werden. Somit ergibt sich hier ein bemerkenswertes Redoxsystem. Weiterhin wird nach Gleichgewichtsuntersuchungen von Wang et al. [Wan02a] eine auffällige Ähnlichkeit zwischen kinetischen Daten beobachtet, die an RuO₂(110) bei 10⁻⁷ mbar und an RuO₂-Partikeln auf SiO₂-Trägerkatalysatoren bei 10³ mbar [Zan00] gewonnen wurden. Daher wurde die so genannte „Drucklücke“ überbrückt, indem gezeigt wurde, dass die Diskrepanz bei der CO-Oxidation an Ru-Oberflächen unter UHV- und unter Hochdruckbedingungen tatsächlich eine „Materiallücke“ ist.

Um die katalytische Reaktivität der RuO₂(110)-Oberfläche weiter zu überprüfen, untersuchen wir in diesem Kapitel die Adsorption und die Reaktion von CO₂ auf RuO₂(110). Erkenntnisse über die Wechselwirkung von CO₂ mit Metall- oder Metalloxydoberflächen sind auch wichtig für das atomare Verständnis einer Reihe von relevanten katalytischen Prozessen [Kis89, Kun89]. Bisher sind Bindung, Struktur und Reaktivität von CO₂ auf einkristallinen Metalloberflächen bereits ausführlich untersucht worden [Fre96, Sol91]. Bezüglich der Wechselwirkung von CO₂ mit einkristallinen Metalloxydoberflächen wurde allerdings nicht viel berichtet, da die niedrige elektrische Leitfähigkeit vieler Metalloxide eine Verwendung der elektronenspektroskopischen Methoden verhindert. Erst seit einigen Jahren wird dieses Problem gelöst, indem man dünne Oxidfilme auf einem Metallsubstrat epitaktisch wachsen lässt.

Im Allgemeinen führt die CO₂-Adsorption auf Oxidoberflächen zur Koexistenz von zwei Bindungszuständen (siehe [Fre96] und die Literatur darin): ein physisorbiertes CO₂, das durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen CO₂ und Oberflächenkationen gebunden wird, und eine Carbonat-Spezies, die durch Reaktion von CO₂ mit Oberflächenanionen gebildet wird. Beide Adsorptionenzustände wurden durch ab-initio-

Rechnungen [Pac94, Pac93, Mel01] nachgewiesen. Darüber hinaus wurde auch ein chemisorbiertes CO₂ gefunden, das in einer geknickten Geometrie zu Metallkationen z. B. auf reduzierten ZnO- [Göp80, Møl95], TiO₂- [Ras94] und Cr₂O₃-[Sei99] Oberflächen gebunden ist.

Um die Wechselwirkung zwischen CO₂ und RuO₂(110) besser zu verstehen, wird im Folgenden die RuO₂(110)-Oberfläche zunächst durch LEED und HREELS charakterisiert. Dann werden ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften diskutiert.

5.1.2 Charakterisierung von RuO₂(110)

Die RuO₂(110)-Oberfläche wurde auf der Ru(0001)-Oberfläche durch Angebot von 1×10^7 L O₂ bei 700 K präpariert [Fan01, Wan01c]. Dieser Prozess führt zu einem dünnen Film von RuO₂(110), der sich in drei um 120° rotierten Domänen anordnet. Die Struktur der RuO₂(110)-Oberfläche ist in Abb. 5.1 schematisch dargestellt [Ove00]. Im Volumen sind die Ru-Atome mit den Sauerstoffatomen sechsfach koordiniert, während die O-Atome in einer ebenen sp²-Hybridisierung an drei Ru-Atome gebunden sind. An der Oberfläche ist die Situation anders: Die Hälfte der Ru-Atome der zweiten Atomlage ist jeweils nur an fünf O-Atome gebunden. Diese Ru-Atome sind somit koordinativ ungesättigt und werden als Ru-cus bezeichnet (Dabei ist „cus“ von „coordinatively unsaturated site“ abgeleitet). Eine weitere, koordinativ ungesättigte Spezies ist das Sauerstoffatom der ersten Atomlage, das auf einem Brückenplatz zwischen zwei Ru-Atomen der zweiten Atomlage sitzt. Daher nennen wir es O-Brücke. Außerdem ist eine dreifach koordinierte O-Spezies auf der Oberfläche (in der zweiten Atomlage) vorhanden, und wir nennen sie O-Schicht. Ru-cus ist nach obiger Präparation unbesetzt; diese Oberfläche wird nachher als die RuO₂(110)-Ausgangsoberfläche bezeichnet. Die (1×1)-Einheitszelle für diese Oberfläche ist in Abb. 5.2 markiert. Die Länge der Gittervektoren ist 3,11 Å in Richtung [001] und 6,38 Å in Richtung [$\bar{1}$ 10].

Um die Qualität des dünnen einkristallinen RuO₂(110)-Films zu überprüfen, wurden die LEED- und HREELS-Experimente durchgeführt. Neben den schwachen, durch Ru(0001) erzeugten (1×1)-Reflexen zeigt das LEED-Bild zusätzlich starke Reflexe, die auf die Existenz der drei Rotationsdomänen mit einer rechteckigen Einheitszelle zurückzuführen sind. Diese zusätzlichen Punkte resultieren vom RuO₂(110), was bereits durch LEED-Intensitätsanalyse und DFT-Rechnungen bestätigt wurde [Ove00, Kim00]. Abbildung 5.3 zeigt die HREEL-Spektren von RuO₂(110), die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Der intensive Verlust bei 69 meV ist charakteristisch für RuO₂(110) und wird der ν(Ru–O-Brücke)-Mode zugeordnet [Kim01]. Die Verluste bei 12, 15 und 45 meV können als Phononen erklärt werden. Es fehlt allerdings noch eine Berechnung

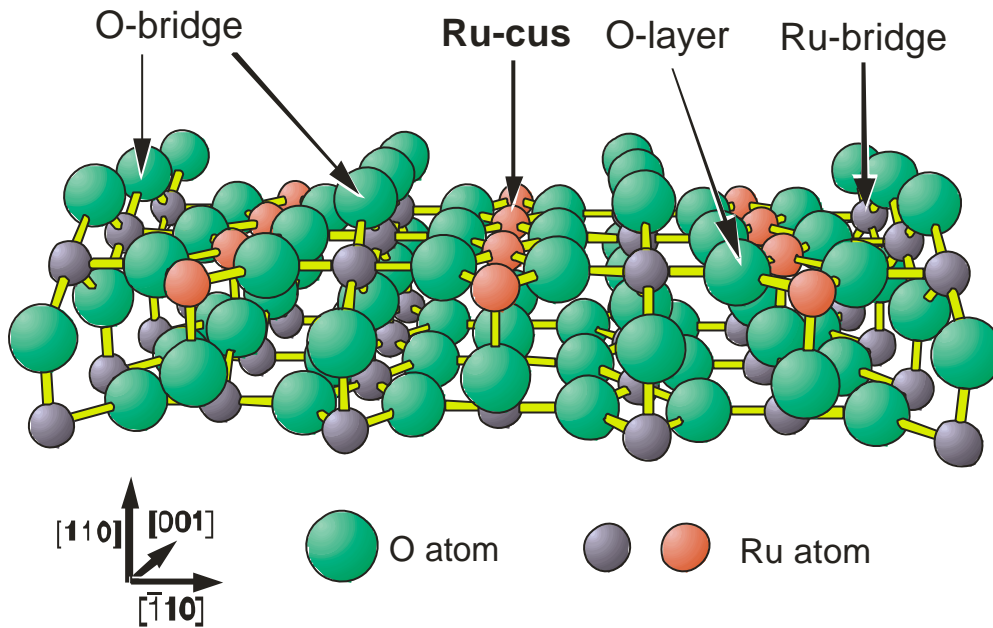


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der $\text{RuO}_2(110)$ -Ausgangsoberfläche.

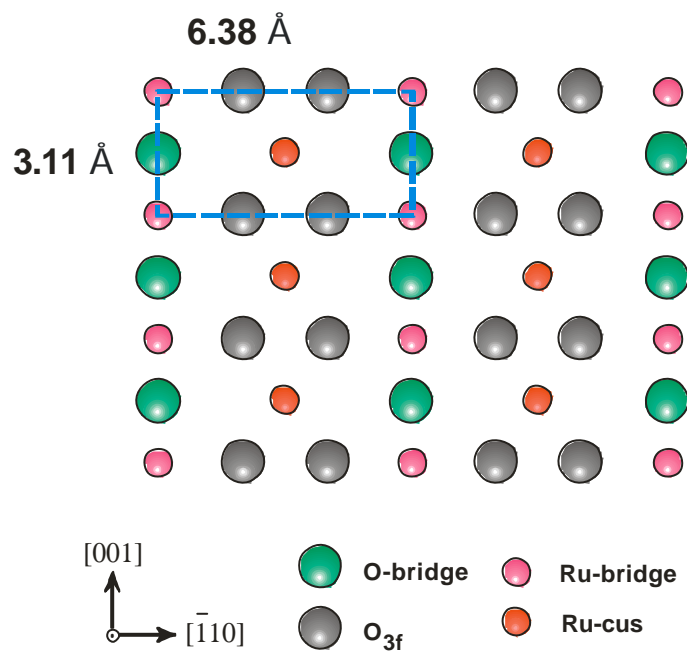


Abb. 5.2: Aufsicht der $\text{RuO}_2(110)$ -Ausgangsoberfläche. Die (1×1) -Einheitszelle ist markiert.

des Phononenspektrums. Die Verluste bei 104 und 120 meV können auf O-Atome mit niedrigerer Koordination, z. B. auf O-Atome am Domänenrand, zurückgeführt werden, da diese Verluste für eine besser präparierte $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche erheblich an Intensität verlieren. Eine perfektere Oberfläche erzielt man, indem man mehr Sauerstoff anbietet (Abb. 5.3, Kurve a).

Bis auf den fehlenden Bindungspartner sind die Atome an der Oberfläche ähnlich wie im Volumen gebunden, besitzen aber eine Art von hängender Bindung (*dangling bond*) [Ove00]. Diese Eigenschaft ist verantwortlich für die hohe chemische Reaktivität der RuO₂(110)-Oberfläche.

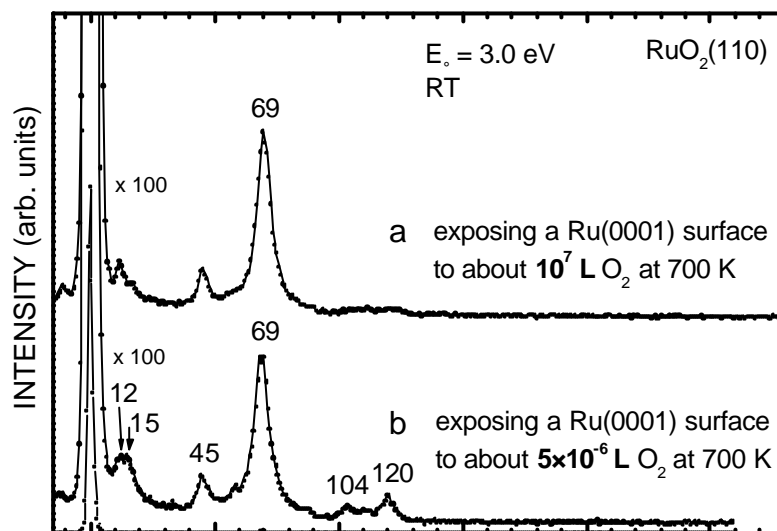


Abb. 5.3: HREEL-Spektren der RuO₂(110)-Oberfläche. Diese Oberfläche wurde auf der Ru(0001)-Oberfläche durch Angebot verschiedener Mengen von O₂ bei 700 K präpariert: (a) 1×10^7 L; (b) 5×10^6 L.

5.2 Adsorption von CO₂ bei 85 K

In Abb. 5.4 sind die TD-Spektren von CO₂ (Masse 44) für eine Serie von CO₂-Dosierungen bei 85 K dargestellt. Bei kleinen Dosierungen sind zwei breite Desorptionzustände bei etwa 188 und 315 K zu erkennen. Nach einem CO₂-Angebot von 1 L werden vier Desorptionzustände vollständig ausgebildet: γ -CO₂ (93 K), β_1 -CO₂ (175 K), β_2 -CO₂ (188 K) und α -CO₂ (315 K). Erhöht man die Dosis auf über 1 L, so ergibt sich keine Änderung der TD-Spektren von CO₂. Somit ist keine CO₂-Multilage bei 85 K auf RuO₂(110) vorhanden. Die CO₂-TD-Spektren weisen auf die Existenz verschiedener CO₂-Spezies hin, die in den folgenden HREEL-Spektren identifiziert werden können.

In Abb. 5.5 sind die HREEL-Spektren für eine Serie von CO₂-Dosierungen bei 85 K dargestellt. Die beobachteten Energien und ihre Modenzuordnung sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Die RuO₂(110)-Ausgangsoberfläche wird durch die dominierende $\nu(\text{Ru}-\text{O}_{\text{br}})$ -Mode bei 69 meV gekennzeichnet. Nach dem CO₂-Angebot verliert diese Mode aufgrund der Abschirmung durch CO₂ an Intensität. Parallel dazu sind zwei neue dominierende Verluste bei 81,8 und 291,5 meV zu beobachten. Sie sind charakteristisch

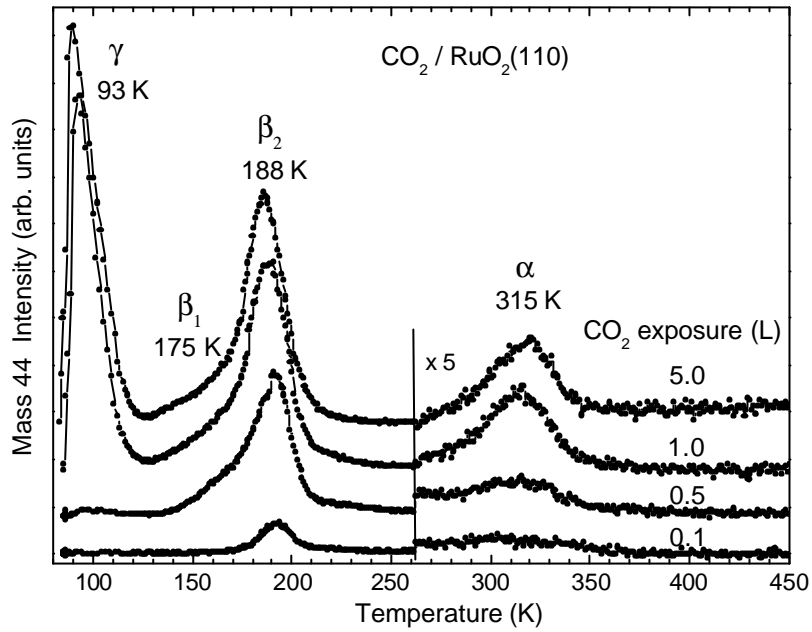


Abb. 5.4: TD-Spektren von CO_2 (Masse 44) für eine Serie von CO_2 -Belegungen auf $\text{RuO}_2(110)$ bei 85 K.

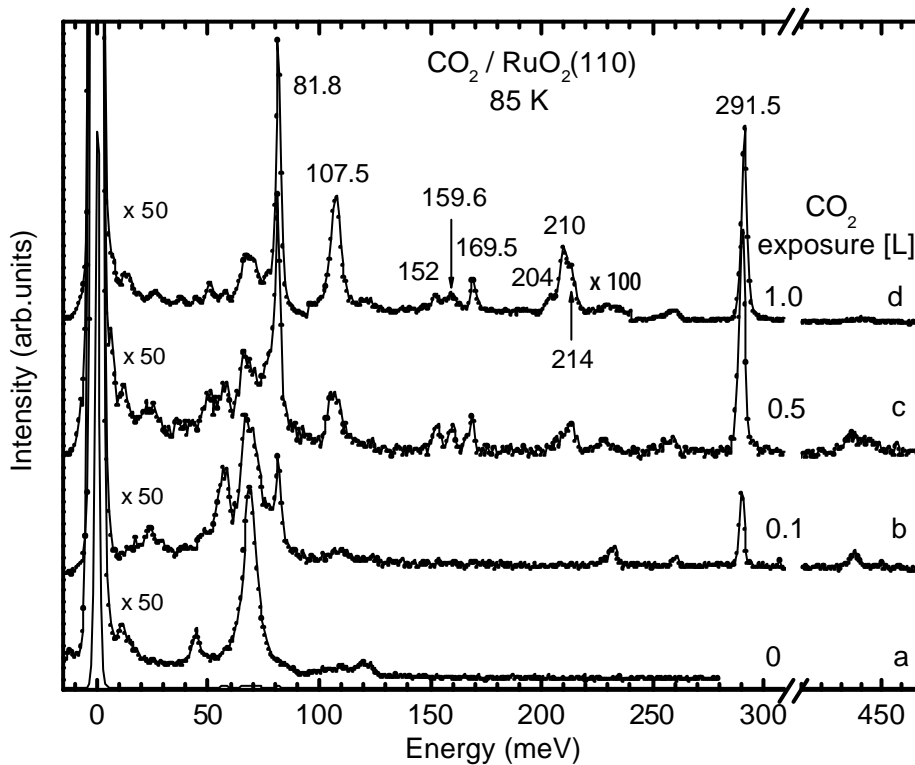


Abb. 5.5: HREEL-Spektren für eine Serie von CO_2 -Belegungen auf $\text{RuO}_2(110)$ bei 85 K. Alle Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) und mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

für physisorbiertes CO₂ und werden jeweils der entarteten Biegemode $\delta(\text{CO}_2)$ und der asymmetrischen Streckmode $\nu_a(\text{CO}_2)$ zugeordnet. Im Energiebereich der symmetrischen Streckschwingung treten zwei schwache Verluste bei 159,6 und 169,5 meV auf. Es handelt sich hier um eine Fermi-Resonanz zwischen $\nu_s(\text{CO}_2)$ und dem Oberton ($\delta^{(2)}$) der $\delta(\text{CO}_2)$ -Mode [Her45]. Alle Moden stimmen sehr gut mit den Daten in der Gasphase überein [Her45, Rot86], und es liegt daher nahe, dass CO₂ sehr schwach zum Substrat gebunden ist und die lineare Geometrie der Gasphase beibehält. Somit wird $\gamma\text{-CO}_2$ als physisorbiertes CO₂ identifiziert. Nimmt man einen vorexponentiellen Faktor von 10^{13} s^{-1} für Desorption erster Ordnung an, so wird eine Aktivierungsenergie für $\gamma\text{-CO}_2$ -Desorption von 25 kJ/mol ermittelt.

Moden	CO ₂ Gas- phase ^a	CO ₂ phys.	CO ₂ ^{δ⁻} (I)	CO ₂ ·CO ₂ ^{δ⁻} (I)	CO ₂ ^{δ⁻} (II)	CO ₂ ·CO ₂ ^{δ⁻} (II)	CO ₃ ^{δ⁻} (I)	CO ₃ ^{δ⁻} (II)
T _z			50,5	51	50,5	51,5		
δ	82,7	81,8	107,5	81,8	107,5	82		84
				106		108,6		
ω ⁻	159,3	159,6		160		160		
ω ⁺	172,1	169,5		169		169		
δ ⁽²⁾		163,6 ^b						
ν _s		165,5 ^b			152	151,5	123	150
ν(C-O)			152	152,5				
ν(C=O)			210	214			197	
ν _{as}	291,3	291,5		291	204	207	151,5	173
						290,7		

Tab. 5.1: Schwingungsenergie [meV] und ihre Zuordnung zu physisorbiertem CO₂, chemisorbiertem CO₂^{δ⁻}, CO₂·CO₂^{δ⁻}-Dimer und CO₃^{δ⁻}-Carbonat.

Nach dem CO₂-Angebot von 1 L tauchen zusätzliche Verluste bei 50,5, 107,5, 152, 204 und 210 meV auf (Kurve d). Durch Vergleich mit den typischen Schwingungsmoden von CO₂ in Übergangsmetall-Komplexen [Are77a, Are77b, Mas88, Jeg91a, Jeg91b, Jeg93] können diese Verluste auf chemisorbiertes CO₂ zurückgeführt werden. Eine Chemisorption von CO₂ ist generell mit der Bildung eines anionischen Moleküls CO₂^{δ⁻} korreliert. Ein zusätzlicher Verlust ist bei 214 meV als Schulter zu erkennen. Dieser Verlust dominiert in diesem Energiebereich für ein CO₂-Angebot von 0,5 L (Kurve c). Diese Mode kann aus einer weiteren CO₂-Spezies resultieren, wie durch die folgenden Temper-Experimente bestätigt wird.

Neben den zu CO₂ gehörenden Moden sind noch einige weitere schwache Verluste zu beobachten. Die Präsenz der Verluste bei 26, 58, 231, 437 und 448 meV zeigt, dass eine H₂O-artige Spezies auf der Oberfläche vorhanden ist, die aus der H₂-Adsorption an der O-Brücke resultiert [Wan02b]. Eine kleine Menge von CO am Ru-cus-Platz lässt sich durch die $\nu(\text{Ru-CO})$ -Mode bei 38 meV bzw die $\nu(\text{C-O})$ -Mode bei 259 meV nachweisen [Wan01c]. Diese Verluste gewinnen mit der Aufnahmezeit des HREEL-Spektrums an Intensität und stammen daher aus der Adsorption von Wasserstoff und CO aus dem Restgas, was aufgrund der hohen Reaktivität der RuO₂(110)-Oberfläche sogar bei einem Hintergrunddruck von 3×10^{-11} mbar nicht vermieden werden kann.

5.3 HREEL-Spektren nach dem Tempern auf höhere Temperaturen

In Abb. 5.6 sind das HREEL-Spektrum nach einer CO₂-Dosierung von 1 L bei 85 K sowie die Spektren nach dem Tempern auf die angegebenen Temperaturen dargestellt. Die HREEL-Spektren wurden bei 85 K aufgenommen. Heizt man die Probe auf 120 K, so sind die Verluste bei 204 und 210 meV verschwunden, während die Mode bei 214 meV an Intensität gewinnt. Parallel dazu verschiebt sich der Verlust bei 107,5 meV zu 106 meV. Auffallend ist, dass die auf lineares CO₂ zurückzuführenden Moden noch eindeutig vorhanden sind, während γ -CO₂ bei dieser Temperatur bereits vollständig desorbiert ist (siehe Abb. 5.4). Es wird daher vorgeschlagen, dass ein CO₂·CO₂^{δ-}-Dimer auf der Oberfläche gebildet wird, indem ein lineares CO₂-Molekül über sein Kohlenstoffatom zu einem Sauerstoffatom von chemisorbiertem CO₂^{δ-} schwach gebunden ist.

Außer der Hauptspezies CO₂·CO₂^{δ-} (I) ist noch ein neuer Verlust bei 207 meV zu erkennen. Nach dem Tempern auf 175 K ist dieser Verlust zur Hauptmode gewachsen. Parallel dazu verliert der Verlust bei 214 meV erheblich an Intensität, und die Mode bei 106 meV verschiebt sich gleichzeitig auf 108,6 meV, was auf ein weiteres Dimer CO₂·CO₂^{δ-} (II) hinweist, da die durch lineares CO₂ induzierten Moden noch vorhanden sind. β_1 -CO₂ ist daher mit der CO₂-Desorption aus CO₂·CO₂^{δ-} (I) korreliert.

Darüber hinaus zeigt das Spektrum nach dem Tempern auf 175 K zwei neue Verluste bei 123 und 197 meV, die nicht einer CO₂^{δ-}-Spezies zugeordnet werden können. Die Mode bei 123 meV deutet auf eine Bildung von Carbonat CO₃^{δ-} (I) hin, da ein Verlust bei der Energieregion 120–135 meV nur für Carbonat gefunden wird [Day90]. Heizt man die Probe auf 260 K, so ist CO₂·CO₂^{δ-} (II) vollständig verschwunden, was der Desorption von β_2 -CO₂ entspricht. Die CO₃^{δ-} (I)-Moden sind ebenfalls nicht mehr zu beobachten. Parallel dazu haben sich neue Verluste bei 84, 150 und 173 meV entwickelt. Wie im Abschnitt 5.4.4 diskutiert, handelt es sich hier um eine weitere Carbonatspezies CO₃^{δ-} (II). Es scheint daher eine Umwandlung zwischen den zwei Carbonat-Typen vor-

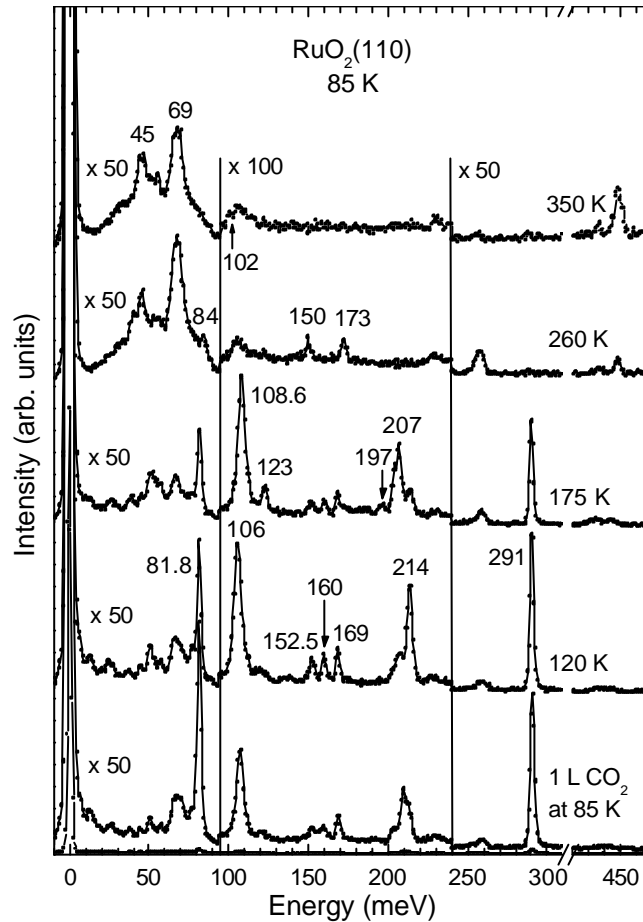


Abb. 5.6: HREEL-Spektrum nach einem CO_2 -Angebot von 1 L auf $\text{RuO}_2(110)$ bei 85 K sowie die Spektren nach Tempern auf die angegebenen Temperaturen. Die Spektren wurden in spekulärer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) und mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

zuliegen.

Wird die Probe auf 350 K getempert, so sind alle $\text{CO}_3^{\delta-}$ -Moden verschwunden. Bei dieser Temperatur zerfällt Carbonat zu O_ad und CO_2 . Das letztere ist nicht stabil und verlässt die Oberfläche sofort, wie durch $\alpha\text{-CO}_2$ bestätigt wird. Die CO_2 -Desorptionsrate ist daher durch den Dissoziationsschritt bestimmt und zeigt Desorption erster Ordnung. Somit wird eine Aktivierungsenergie für den $\text{CO}_3^{\delta-}$ -Zerfall von 80 kJ/mol berechnet. Es ist noch zu erwähnen, dass $\alpha\text{-CO}_2$ teilweise aus der Reaktion von CO aus dem Restgas und O-Brücke stammen kann [Wan01c]. Bei dieser Temperatur findet auch die Dissoziation der H_2O -artigen Spezies zu OH und H statt, was an den auftauchenden OH-Moden bei 55 und 448 meV [Wan02b] zu erkennen ist.

5.4 Diskussion

Die hier vorliegenden TDS- und HREELS-Resultate zeigen deutlich, dass die CO₂-Adsorption auf der RuO₂(110)-Oberfläche sehr komplex ist. Nach CO₂-Angeboten bei 85 K und nach dem Tempern auf höhere Temperaturen werden unterschiedliche Spezies gebildet. Ihre vibronischen und strukturellen Eigenschaften werden in diesem Unterkapitel ausführlich diskutiert. Eine konsistente Zuordnung aller beobachteten Moden erlaubt, Einblicke in die betreffenden Reaktionen zu gewinnen. Der Einfluss der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von RuO₂(110) wird auch diskutiert.

5.4.1 Physisorbiertes CO₂

Ein interessanter Punkt für physisorbiertes CO₂ ist der Fermi-Resonanz-Effekt [Her45]. Für adsorbiertes CO₂ wurde im Bereich der Fermi-Resonanz in den meisten Studien nur eine Schwingungsmode beobachtet (siehe [Fre96] und die Literatur darin). Vor kurzem haben Krenzer et al. [Kre99] die Präsenz der Fermi-Resonanz von CO₂ auf einer mit CO₃ vorbelegten Ag(110)-Oberfläche nachgewiesen. Dieser Effekt tritt auf, da die symmetrische Streckmode $\nu_s(\text{CO}_2)$ mit dem Oberton der $\delta(\text{CO}_2)$ -Mode energetisch nahezu entartet ist und die beiden die gleiche Symmetrie (Σ_g^+) besitzen. Sie spalten sich demnach in zwei gestörte Moden auf, die so genannte Fermi-Dyade, die hier auf RuO₂(110) bei 159,6 und 169,5 meV deutlich zu erkennen ist. Aufgrund der starken Mischung der Eigenfunktionen von beiden ungestörten Moden können die zwei beobachteten Verluste nicht mehr eindeutig den $\nu_s(\text{CO}_2)$ - und $\delta^{(2)}$ -Moden zugeordnet werden.

Mit Hilfe von zeitunabhängiger Störungstheorie erster Ordnung sind die Frequenzen der Fermi-Dyade gegeben durch [Her45, Fre99]:

$$\omega^\pm = \bar{\omega} \pm \frac{1}{2} \sqrt{4W^2 + \Delta^2} \quad ,$$

wobei $\bar{\omega} = \frac{1}{2}(\delta^{(2)} + \nu_s)$, $\Delta = \nu_s - \delta^{(2)}$, und W die Fermi-Konstante darstellt. Zieht man den anharmonischen Term der potentiellen Energie in Betracht, so ergibt sich eine Obertonanregung mit der Frequenz:

$$\omega^{(2)} = 2\omega^{(1)} - 2\omega_e \chi_e \quad .$$

$\omega^{(1)}$ ist die gemessene fundamentale Frequenz, während ω_e die anhand der harmonischen Näherung berechnete fundamentale Frequenz darstellt. χ_e ist der Anharmonizitätsparameter.

tätsparameter und wurde in einer Größenordnung von 10^{-3} für CO_2 in der Gasphase [Che79, Suz68] sowie für adsorbiertes CO_2 auf $\text{Ag}(110)$ [Fre99] gefunden. Unter Annahme des gleichen Wertes für CO_2 auf $\text{RuO}_2(110)$ wird hier die Anharmonizitätskorrektur innerhalb der Messgenauigkeit vernachlässigt. Daher können wir die Energien der ungestörten $\nu_s(\text{CO}_2)$ - und $\delta^{(2)}$ -Moden abschätzen zu 163,6 und 165,5 meV (Tab. 5.1). Die durch Störung induzierte Energieverschiebung ist von Δ , der Aufspaltung der ungestörten Niveaus, abhängig. Für die vollständig entarteten Zustände ($\Delta = 0$) ist die Verschiebung am größten. Es handelt sich hier um eine genaue Resonanz. Eine Verschiebung von 6 meV wurde für CO_2 in der Gasphase ($\Delta = 0,7$ meV) gefunden [Rot86, Suz68], während die Verschiebung auf $\text{RuO}_2(110)$ aufgrund der größeren Aufspaltung ($\Delta = 1,9$ meV) auf 4 meV zurückgeht. W lässt sich durch den anharmonischen Term in der potentiellen Energie bestimmen, und ein Wert von 4,9 meV wurde für $\text{RuO}_2(110)$ ermittelt. Dieser Wert ist kleiner als der Wert von 6,1 meV in der Gasphase und legt somit nahe, dass die Wechselwirkung zwischen den ungestörten Zuständen auf $\text{RuO}_2(110)$ relativ schwach ist.

Außerdem zeigt das Spektrum zwei intensive $\delta(\text{CO}_2)$ - und $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -Verluste. Es liegt nahe, dass die beiden Moden dipolaktiv sind. Daraus lässt sich schließen, dass physisorbiertes CO_2 verkippt zur Oberfläche ausgerichtet ist.

5.4.2 Chemisorbiertes CO_2 : $\text{CO}_2^{\text{d-}}$

Nach der CO_2 -Chemisorption verschiebt sich die Energie der Streckmode dramatisch von 291 meV auf etwa 210 meV. Dieses Phänomen wird durch eine reduzierte Bindungsordnung verursacht. Es handelt sich um die Bildung einer geknickten oder abgewinkelten $\text{CO}_2^{\delta-}$ -Spezies. Diese Konfiguration lässt sich durch das Walsh-Schema von CO_2 erklären [Rab71], in dem sich die Energie des unbesetzten, zweifach entarteten $2\pi_u$ -Molekülorbitals um 2 eV zu höherer Bindungsenergie verschiebt, wenn die lineare Konformation in eine geknickte (130°) übergeht. Das führt zu einer Bindung mit anderen Orbitalen der gleichen Symmetrie. Somit erfolgt die Chemisorption von CO_2 durch den Ladungstransfer vom Substrat zum Molekül und zur Bildung eines $\text{CO}_2^{\delta-}$ -Anions. Ab-initio-Rechnungen für $\text{CO}_2^{\delta-}$ -Radikale in der Gasphase ergaben [Car85], dass für CO_2^- sich ein Winkel nahe 135° einstellt und das Minimum der potenziellen Energie unter dem von linearem CO_2 liegt.

CO_2 -Adsorption auf Metalloberflächen führt generell zur Bildung von Carbonat über die Reaktion von CO_2 mit Sauerstoff. Auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Ausgangsoberfläche ist daher die Carbonatbildung an O-Brücke zu erwarten.

Um den Adsorptionsplatz von CO_2 zu bestimmen, wurden die folgenden Experimente durchgeführt. Die entsprechenden HREEL-Spektren sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche wurde zunächst bei 85 K einer Dosis von 1 L CO ausgesetzt. Somit waren alle Ru-cus-Plätze mit CO besetzt, was durch die $\nu(\text{Ru}-\text{CO})$ - und $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Moden von CO-cus bei 38 und 262 meV bestätigt wird [Wan01c] (Kurve a). Als diese Oberfläche weiterhin mit 1 L CO_2 bei 85 K belegt wurde (Kurve b), wurden keine auf CO_2 zurückzuführenden Moden beobachtet. Es liegt daher nahe, dass CO_2 -Adsorption ausschließlich am Ru-cus-Platz stattfindet. Offensichtlich gibt es keine Wechselwirkung zwischen CO_2 und O-Brücke, so dass kein Carbonat bei dieser Temperatur gebildet wird. Diese Folgerung wird weiterhin durch das nächste Experiment bestätigt: Zunächst wurde 1 L CO bei Raumtemperatur zur Adsorption angeboten. Es ist bekannt, dass CO bei Raumtemperatur mit O-Brücke reagiert und das gebildete CO_2 desorbiert [Fan01, Wan01c]. Somit wurden alle O-Brücke-Atome abgeräumt, in Übereinstimmung damit dass die $\nu(\text{Ru}-\text{O-Brücke})$ -Mode bei 69 meV nicht mehr zu beobachten ist (Kurve c). CO wird danach nur am Ru-Brücke-Platz adsorbiert, während der Ru-cus-Platz unbesetzt bleibt, wie durch die Existenz der $\nu(\text{Ru}-\text{CO})$ -Mode bei 52 meV sowie der $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Moden von CO-Brücke bei 234, 246 und 262 meV nachgewiesen wird. Nach dieser Reduktion der Oberfläche wurde die Probe bis 85 K abgekühlt und anschließend einem

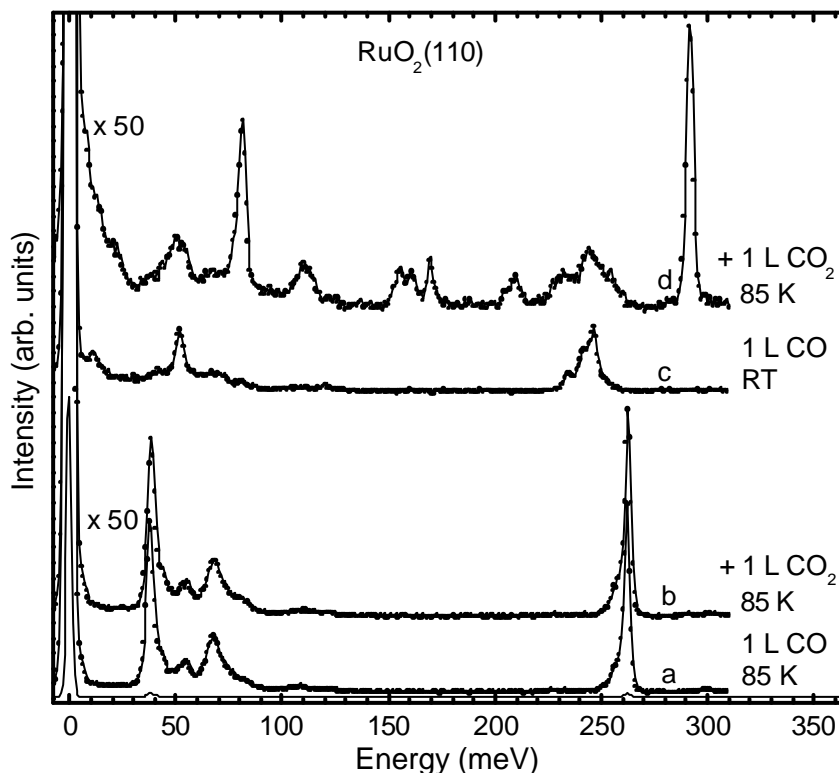


Abb. 5.7: HREEL-Spektren der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche nach (a) einem CO-Angebot von 1 L bei 85 K und dann (b) einer Belegung mit 1 L CO_2 bei 85 K sowie die Spektren nach (c) einem CO-Angebot von 1 L bei RT und dann (d) einer Belegung mit 1 L CO_2 bei 85 K.

Angebot von 1 L CO₂ ausgesetzt. Das entsprechende HREEL-Spektrum (Kurve d) zeigt fast die gleichen Verluste wie die auf der Ausgangsoberfläche beobachteten (siehe Abb. 5.6). Hieraus lässt sich schließen, dass CO₂ bei 85 K nur an Ru-cus adsorbiert, so dass chemisorbiertes CO₂^{δ-} statt Carbonat auf der Oberfläche gebildet wird.

Berücksichtigt man den benötigten Ladungstransfer vom Metallatom zu CO₂, so ist generell die Bildung von CO₂^{δ-} auf Oxidoberflächen energetisch ungünstig. Allerdings ist Ru-cus auf RuO₂(110) koordinativ ungesättigt und besitzt eine Art von hängender Bindung (*dangling bond*) [Ove00]. Im Vergleich zu den Ru-Kationen im Volumen wird die negative Ladung von Ru-cus erhöht, so dass die Elektronen von Ru-cus auf CO₂ übertragen werden können. Das führt zur Chemisorption und zur Bildung eines geknickten CO₂^{δ-}-Anions. Die Tatsache, dass die Aktivierung von CO₂ ausschließlich am Ru-cus-Platz erfolgt, ist ein weiterer Beweis dafür, dass Ru-cus eine entscheidende Rolle für die katalytische Reaktivität der RuO₂(110)-Oberfläche spielt.

Wir diskutieren nun die Adsorptionsgeometrie der CO₂^{δ-}-Spezies. Wie in Abb. 5.8 dargestellt, kann chemisorbiertes CO₂ die folgenden Konfigurationen besitzen: (a) C-Koordination („C-bonded“), (b) O-Koordination („end-on“), (c) gemischte C+O-Koordination („side-on“) und O+O-Koordination („O,O-bonded“). Um die Adsorptionsgeometrie von CO₂^{δ-} zu bestimmen, ist ein Vergleich der beobachteten Frequenzen mit den Daten von CO₂ in Übergangsmetall-Komplexen hilfreich [Are77a, Are77b, Mas88, Jeg91a, Jeg91b, Jeg93]. Drei Typen von Strukturen wurden in Komplexen gefunden, und die entsprechenden Streckschwingungsenergien sind in Tab. 5.2 zusammengefasst.

Die Energie der Streckmoden sowie die Größe ihrer Aufspaltung sind mit der Bindungsgeometrie von CO₂ korreliert. Eine „end-on“-Konfiguration sollte aufgrund der abnehmenden π -Rückübertragung im Vergleich zu den zwei anderen zu einem größeren OCO-Winkel führen [Jeg93], d. h. einem leicht geknickten CO₂. Das verursacht eine hochenergetische Streckmode $\nu(\text{C}=\text{O})$ (213–221 meV) und eine erheblich reduzierte Biegemode $\delta(\text{OCO})$ wie z. B. bei 89 meV für den CuCO₂-Komplex [Mas88]. Wir können offensichtlich diese Struktur ausschließen.

Ein Vergleich der beobachteten Schwingungsenergien mit den Daten in Tab. 5.2 legt nahe, die Hauptspezies CO₂^{δ-}(I) einer „side-on“-Konfiguration (C_s-Symmetrie) zuzuordnen. Daher können die Verluste bei 50,5, 107,5, 152 und 210 meV jeweils als die frustrierte Translation senkrecht zur Oberfläche T_⊥(Ru–CO₂), die Biegemode $\delta(\text{CO}_2)$ und die Streckmoden $\nu(\text{C}-\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{O})$ identifiziert werden. Die hochenergetische Biegemode ist auch mit der, in CO₂-Metall-Komplexen gefundenen, Energie von ca. 105 meV [Are77a] konsistent. Die Intensität der $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Mode ist auffällig viel schwä-

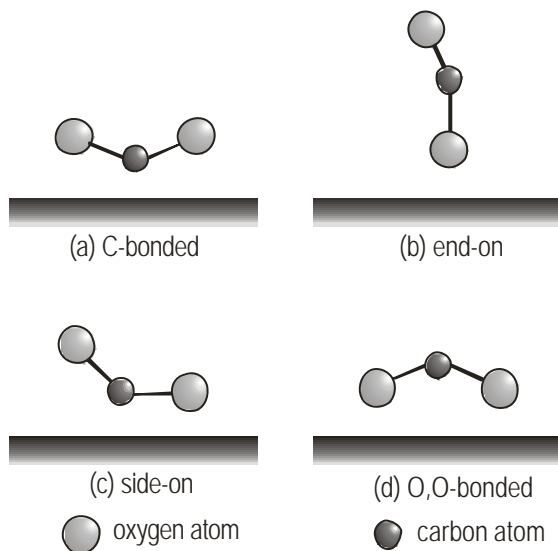


Abb. 5.8: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Konfigurationen für chemisorbiertes CO_2 auf einer Oberfläche.

Koordinationsmoden	$\nu(\text{C}=\text{O})$ or $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$ or $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$
„end-on“	213-221	142-151	62-79
„C-coordination“	194-207	147-150	44-60
„side-on“	201-216	137-149	57-73

Tab. 5.2: Koordinationsmoden und deren Streckschwingungsenergien [meV] von CO_2 in Übergangsmetall-Komplexen [Are77a, Are77b, Mas88, Jeg91a, Jeg91b, Jeg93].

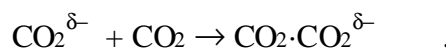
cher als die der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Mode. Das wird damit begründet, dass die $\text{C}-\text{O}$ -Bindung nahezu parallel zur Oberfläche ausgerichtet und das Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche somit klein ist.

Der schwache Verlust bei 204 meV deutet auf die Existenz von wenig $\text{CO}_2^{\delta-}$ (II) hin. Dessen Biege- und niederenergetische Streckmoden werden mit denen von $\text{CO}_2^{\delta-}$ (I) überlagert. Aufgrund der kleinen Aufspaltung (52 meV) der Streckschwingungen kann diese Spezies auf $\text{CO}_2^{\delta-}$ in C-Koordination zurückgeführt werden. Diese Konfiguration wurde auch am TiO_2 -Pulver beobachtet [Ras94], wobei zwei Streckmoden bei 151 und 203 meV gefunden wurden, die mit unseren Daten vergleichbar sind. Für $\text{CO}_2^{\delta-}$ in C-Konfiguration mit C_v -Symmetrie, d. h. mit der molekularen Achse senkrecht zur Oberfläche, sind nur drei Moden, \mathbb{E} , δ und ν_{s} , dipolaktiv. Die Anwesenheit der asymmetrischen Streckmode bei 204 meV belegt eine reduzierte Symmetrie des $\text{CO}_2^{\delta-}$, was auf eine Verkippung der molekularen Achse hinweist.

5.4.3 Der $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^{\delta-}$ -Dimer

Mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen wurden zwei stabile Strukturen eines $(\text{CO}_2)_2^-$ -Dimer gefunden (Abb. 5.9): ein D_{2d} -symmetrisches C_2O_4^- , in dem das Elektron gleichmäßig auf die zwei CO_2 -Gruppen verteilt wird, und ein asymmetrischer $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^-$ -Anionkomplex (T-förmig) mit C_s -Symmetrie, in dem sich das Elektron im wesentlichen an einem der zwei CO_2 -Moleküle befindet. Die D_{2d} -Struktur ist energetisch etwas niedriger als die C_s -Struktur. Beide Strukturen wurden bereits in einer Neon-Matrix beobachtet [Jac89, Zho99]. Die asymmetrischen Streckschwingungen bei 230 und 206,5 meV sind charakteristisch für den C_2O_4^- -Dimer und die CO_2^- -Gruppe des $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^-$ -Dimer. Es wurde jedoch bisher nicht viel über den $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^{\delta-}$ -Dimer auf Metall- oder Oxidoberflächen berichtet.

Die hier vorliegenden Temper-Experimente zeigen deutlich die Präsenz des $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^{\delta-}$ -Dimer auf $\text{RuO}_2(110)$, der über die Reaktion eines $\text{CO}_2^{\delta-}$ -Anions mit einem linearen CO_2 gebildet wird:



Nach dem Tempern finden somit zwei Prozesse für physisorbiertes CO_2 statt: zum einen die Desorption, zum anderen die Reaktion mit chemisorbiertem $\text{CO}_2^{\delta-}$. Im Dimer ist die neutrale CO_2 -Gruppe grundsätzlich ungestört und schwach über das Kohlenstoffatom zu einem Sauerstoffatom des $\text{CO}_2^{\delta-}$ gebunden. Die CO_2 -Gruppe wird ebenfalls sehr schwach zum Ru-cus gebunden, da die beobachteten Verluste bei 81,8, 160, 169 und 291 meV mit den Gasphasenwerten gut übereinstimmen. Nach der Dimerbildung wird eine Blauverschiebung der Streckmode beobachtet: von 210 zu 214 meV für Dimer I und von 204 zu 207 meV für Dimer II. Dies ist auf eine schwache Koppelung zwischen den $\text{CO}_2^{\delta-}$ - und CO_2 -Gruppen des Dimer zurückzuführen, was durch theoretische Rechnungen bestätigt wird [Fle87]. Eine leichte Blauverschiebung von ca. 1 meV wurde

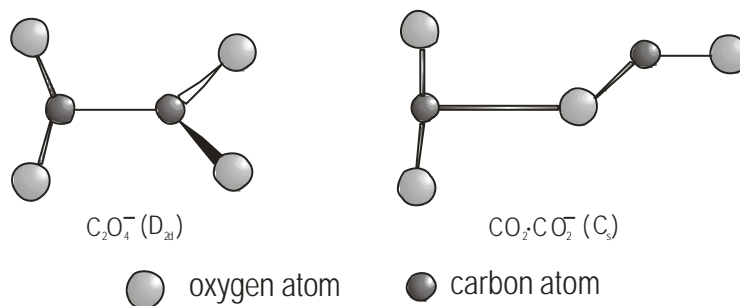


Abb. 5.9: Schematische Darstellung von zwei stabilen Strukturen für ein $(\text{CO}_2)_2^-$ -Dimer [Fle87]: (a) $\text{C}_2\text{O}_4^- (D_{2d})$ und (b) $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^- (C_s)$.

ebenfalls in einer Neon-Matrix beobachtet [Jac89, Zho99]. Die relativ hohe Stabilität des Dimer wird ebenso durch theoretische Untersuchungen unterstützt [Fre96]. Aufgrund des großen Quadrupolmoments von CO_2 ($-3,2$ au [Hir54]) ist ein $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^{\delta-}$ -Dimer um $0,9\text{eV}$ stabiler als ein $\text{CO}_2^{\delta-}$ -Monomer. Die Tatsache, dass die Intensität des 214 meV -Verlusts nach dem Tempern auf 175 K erheblich zurückgeht, während der Verlust bei 207 meV gleichzeitig an Intensität gewinnt, legt nahe, dass der Dimer I neben der Desorption teilweise in den Dimer II übergeht.

5.4.4 Carbonat: $\text{CO}_3^{\delta-}$

Wie in Abb. 5.10 dargestellt, können vier Typen von Koordination für Carbonat auf einer Oberfläche auftreten: CO_3^{2-} -Ion, Monodentat, Bidentat (I) und Bidentat (II). Ihre Streckschwingungsenergien sind unterschiedlich (siehe Tab. 5.3 [Dav90]). Ein freies Carbonatanion besitzt eine Planarsymmetrie, und die asymmetrische Streckmode ν_3 ist entartet. Für die Monodentat- oder Bidentatkonfiguration, wobei $\text{CO}_3^{\delta-}$ mit einer bzw. zwei Bindungen an das Substrat gebunden ist, wird die Symmetrie reduziert, so dass die ν_3 -Schwingung in zwei Komponenten aufgespalten wird. Der Aufspaltungsgrad hängt von dem Typ der Koordination sowie von den kovalenten Eigenschaften der Metall-Sauerstoff-Bindung ab [Dav90, Hai67]. Die Aufspaltung ist größer für Bidentat als für Monodentat. In Metall-Carbonat-Komplexen [Lit66] beträgt z. B. die Trennung der zwei Streckmoden nur etwa 19 meV für Monodentat, aber über 40 meV für Bidentat. Mit verstärkter kovalenter Eigenschaft, d. h. mit einer Reduzierung der effektiven negativen Ladung des Sauerstoffions, wird die Aufspaltung weiter vergrößert. In kovalent gebundenen organischen Carbonaten wurde z. B. ein Wert von ca. 70 meV gefunden [Lit66]. Nach Rechnungen [Dav94] hängt die Aufspaltung auch mit anderen Parametern wie dem OCO-Winkel und der Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke zusammen, aber der Einfluss ist gering.

Vergleicht man die beobachteten Schwingungsenergien mit den Daten in Tab. 5.3, so liegt es nahe, $\text{CO}_3^{\delta-}$ (I) dem Bidentat-Carbonat zuzuordnen. Die Verluste bei 123 und 197 meV sind somit auf die Streckmoden $\nu_s(\text{OCO})$ und $\nu(\text{C=O})$ zurückzuführen. Die asymmetrische Streckmode $\nu_{as}(\text{OCO})$ kann mit der $\nu_s(\text{OCO})$ -Mode von $\text{CO}_2^{\delta-}$ überlagert werden. Für die bei 260 K gebildete Carbonat-Spezies $\text{CO}_3^{\delta-}$ (II) lässt sich eine Bidentatkonfiguration aufgrund der Abwesenheit des Verlustes bei etwa 200 meV ausschließen. Die kleine Aufspaltung der Verluste im Energiebereich $150\text{--}180\text{ meV}$ weist darauf hin, dass hier die Monodentatstruktur bevorzugt wird. Somit werden der Verlust bei 84 meV als die „in-plane“-Biegemode $\delta(\text{OCO})$ und die Verluste bei 150 und 173 meV jeweils als die $\nu_s(\text{OCO})$ - und $\nu_{as}(\text{OCO})$ -Mode identifiziert. Die „out-of-plane“-

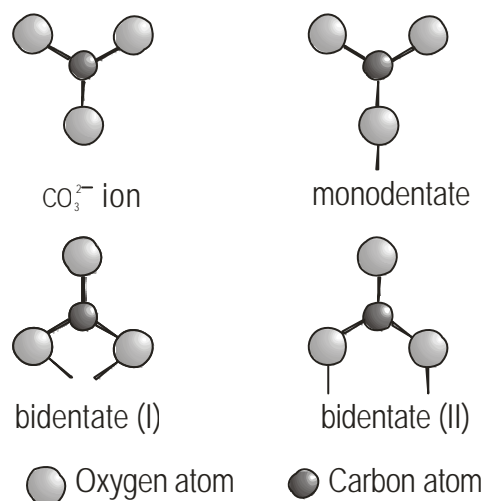


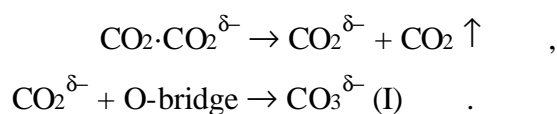
Abb. 5.10 Schematische Darstellung der vier Typen von Koordination für Carbonat auf einer Oberfläche: (a) CO_3^{2-} -Ion, (b) Monodentat, (c) Bidentat (I) und (d) Bidentat (II).

Koordination	ν_1	ν_2	ν_3
CO_3^{2-} -Ion	126,5 - 135	-	176 - 180
Monodentat	129 - 134	161 - 170	182 - 190
Bidentat (I)	126,5 - 128	155 - 158	190 - 201
Bidentat (II)	121,5 - 126,5	151 - 158	201 - 207

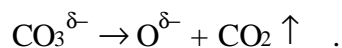
Tab. 5.3: Streckschwingungsenergien [meV] von Carbonat auf Oxidoberflächen in verschiedenen Typen von Koordination [Dav90].

Biegemode $\pi(\text{OCO})$ sollte bei 100–110 meV auftreten [Lit66]. Der beobachtete Verlust bei 106 meV wird jedoch eher durch Oberflächendefekte verursacht, da dieser Verlust nach dem Carbonatzerfall bei 350 K unverändert bleibt. Außerdem ist die Streckmode $\nu(\text{C-O})$ aufgrund der viel kleineren Intensität im Vergleich zu den $\nu_s(\text{OCO})$ - und $\nu_{as}(\text{OCO})$ -Moden nicht zu erkennen. Die Präsenz der $\nu_{as}(\text{OCO})$ -Mode sowie die Abwesenheit der $\pi(\text{OCO})$ -Mode zeigen außerdem, dass die Carbonatebene senkrecht zur Oberfläche, aber mit einer verkippten RuO–CO₂-Achse ausgerichtet wird.

Zum Schluss diskutieren wir den Reaktionsmechanismus der Carbonatbildung. Auf polykristallinen Oxidoberflächen wird Carbonat über die Reaktion von CO₂ mit den basischen Zentren, d. h. den niedrig koordinativen Sauerstoffanionen, gebildet [Dav94]. Die Basizität stellt die Fähigkeit des Oberflächensauerstoffs dar, die Ladung dem Adsorbat anzubieten. Die RuO₂(110)-Ausgangsoberfläche besitzt koordinativ ungesättigte Anionen (O-Brücke), und die Reaktion kann demnach wie folgt stattfinden:

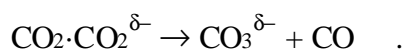


$\text{CO}_3^{\delta-}$ (I) kann zu einem Ru-Brücke-Kation sowie zu einem Ru-cus-Kation doppelt koordiniert werden, so dass sich eine Bidentat-Struktur ergibt. Bei 85 K findet diese Reaktion wahrscheinlich aufgrund einer relativ hohen Aktivierungsbarriere nicht statt. Tempert man die Probe aber auf 260 K, so ergibt sich eine thermisch aktivierte Umwandlung vom Bidentat $\text{CO}_3^{\delta-}$ (I) zum Monodentat $\text{CO}_3^{\delta-}$ (II). Das letztere ist stabil bis zu ungefähr Raumtemperatur und zerfällt nach dem Tempern auf 350 K vollständig:



Die Existenz von O-cus, wie durch die $\nu(\text{Ru}-\text{O})$ -Mode bei 102 meV belegt, weist darauf hin, dass die Monodentat-Spezies an Ru-cus sowie an Ru-Brücke gebunden werden kann.

Darüber hinaus wurde ein weiterer Reaktionspfad auf Metalloberflächen beobachtet [Fre86, Kis88, Sol94], nämlich die Disproportionierung des $\text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2^{\delta-}$ -Dimer:



Wie in Abb. 5.6 gezeigt, sind die schwachen CO-Moden bei 38 und 259 meV sichtbar. Sie sind jedoch auf die CO-Adsorption aus dem Restgas und nicht auf die Disproportionierung des $\text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2^{\delta-}$ -Dimer zurückzuführen, da diese Moden bei allen Spektren in Abb. 5.6 beobachtet werden und mit der Aufnahmezeit bei 85 K an Intensität gewinnen. Darüber hinaus ist der Desorptionspeak bei 315 K für CO_2 aus dem Carbonatzerfall fast verschwunden, wenn die O-Brücke-Atome abreagiert werden. Es liegt daher nahe, dass die O-Brücke-Atome an der Karbonatbildung teilnehmen. Der Reaktionspfad über eine Dimer-Disproportionierung ist deshalb auszuschließen.

5.5 Zusammenfassung

Die Wechselwirkung von CO_2 mit der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche ist komplex und führt zur Koexistenz von physisorbiertem CO_2 , chemisorbiertem $\text{CO}_2^{\delta-}$ und einem $\text{CO}_2 \cdot \text{CO}_2^{\delta-}$ -Dimer. Eine vollständige Zuordnung der beobachteten Moden ermöglicht, Einblicke in die betreffenden Bildungsreaktionen zu gewinnen.

Bei 85 K erfolgen Physisorption und Chemisorption von CO_2 ausschließlich am Ru-cus-Platz. Nach dem Tempern sind zwei Prozesse für physisorbiertes CO_2 zu beobachten: Desorption oder weitere Reaktion mit $\text{CO}_2^{\delta-}$, so dass sich Dimer-Spezies ergeben. Bei 175 K wird ein Bidentat-Carbonat über die Reaktion von $\text{CO}_2^{\delta-}$ mit O-Brücke gebildet. Eine thermisch aktivierte Umwandlung vom Bidentat- zum Monodentat- $\text{CO}_3^{\delta-}$ wird ebenfalls beobachtet. Das letztere ist stabil bis gegen Raumtemperatur und dissoziiert dann in CO_2 und O_{ad} . Die Adsorptionsgeometrien der verschiedenen Spezies wurden im Detail diskutiert. Die Aktivierung von CO_2 erfolgt ausschließlich am Ru-cus-Platz und

zeigt daher an, dass Ru-cus eine entscheidende Rolle für die katalytische Reaktivität der RuO₂(110)-Oberfläche spielt.

6. Carbonatbildung auf O-reichen RuO₂(110)-Oberflächen

6.1 Einleitung

Carbonatbildung ist früher im Wesentlichen auf alkali-modifizierten [z. B. Pau86, Mat87, Liu91, Car94, Tho94, Hof94] und auf mit Sauerstoff vorbelegten Metalloberflächen [z. B. Sta82, Bar87, Hes95, Con99, Kre99] untersucht worden. Nur wenige Studien wurden auf einkristallinen Oxidoberflächen durchgeführt [Mat99, Kuh92, Sei99]. Wie in Kapitel 5 erwähnt, wurde die Carbonat-Spezies auf der RuO₂(110)-Ausgangsoberfläche beobachtet. Allerdings ist die Intensität der betreffenden Moden sehr schwach, und die Menge von Carbonat ist daher gering. Das bedeutet, dass die Ausgangsoberfläche nicht reaktiv für die Carbonatbildung ist. Da es noch eine andere O-Spezies (O-cus) an der Oberfläche gibt, lag es nahe zu fragen, ob etwa diese Spezies zur Carbonatbildung führt. Aus diesem Grund untersuchen wir in diesem Kapitel die CO₂-Adsorption auf O-reichen RuO₂(110)-Oberflächen.

Eine O-reiche Oberfläche kann durch O₂-Zugabe bei Raumtemperatur präpariert werden [Kim00, Fan01, Wan01c]. Die zusätzliche atomare O-Spezies wird schwach an Ru-cus gebunden und als O-cus bezeichnet. Es sei erwähnt, dass sich die chemische Reaktivität von RuO₂(110) von derjenigen der TiO₂(110)-Oberfläche unterscheidet. An TiO₂(110) wird keine atomare O-Spezies am Ti-cus-Platz beobachtet [Hen99]. DFT-Rechnungen ergaben eine Bindungsenergie für O-cus von 3,2 eV [Kim01], was wesentlich kleiner ist als die Werte von 4,60 und 5,07 eV für O-Brücke und die chemisorbierte O-Spezies in der (1x1)-Phase auf Ru(0001) [Kim01]. Die schwach gebundene O-cus-Spezies sollte daher eine hohe Reaktivität für Reaktionen auf der O-reichen RuO₂(110)-Oberfläche haben, wie auch schon durch CO-Oxidation auf dieser Oberfläche belegt [Wan02a, Fan01, Wan01c].

In der hier vorliegenden Arbeit wird tatsächlich gefunden, dass nur die O-reiche RuO₂(110)-Oberfläche reaktiv hinsichtlich Carbonatbildung ist. Zwei adsorbierte Spezies lassen sich als Reaktanden identifizieren: O-cus und ein geknicktes CO₂^{δ-}-Molekül, die beide an benachbarten Ru-cus-Plätzen adsorbieren. Ein Monodentat-Carbonat wird über einen Bidentat-Übergangszustand gebildet und dissoziiert nach dem Tempern auf Temperaturen über RT in CO₂ und O-cus.

6.2 Carbonatbildung auf O-reichen RuO₂(110)-Oberflächen

6.2.1 Präparation der Reaktanden

Durch Sauerstoffbelegungen bei 300 K werden die O-reichen RuO₂(110)-Oberflächen präpariert. Da, wie unten bestätigt, die Carbonatbildung mit der O-cus-Bedeckung korreliert ist, wird zunächst die Abhängigkeit der O-cus-Bedeckung von O₂-Belegungen analysiert.

In Abb. 6.1 sind die TD-Spektren von O₂ (Masse 32) für eine Serie von O₂-Belegungen bei 300 K dargestellt. Die Spektren zeigen einen Desorptionszustand, der sich mit zunehmender O-Bedeckung von 465 K bis zu 395 K verschiebt und auf die assoziative Desorption von O-cus zurückzuführen ist [Kim01]. Weiterhin ist die relative Bedeckung von O-cus als Funktion der O₂-Dosis in Abb. 6.1 dargestellt. Nach einem O₂-Angebot von 1 L wird die maximale Bedeckung erreicht, die einer Besetzung von ca. 75 % der Ru-cus-Plätze entspricht [Kim01].

Wie bereits im Kapitel 5 diskutiert, ist chemisorbiertes CO₂^{δ-} an Ru-cus gebunden. CO₂-Chemisorption ist mit Ladungstransfer vom Substrat zum CO₂-Molekül korreliert.

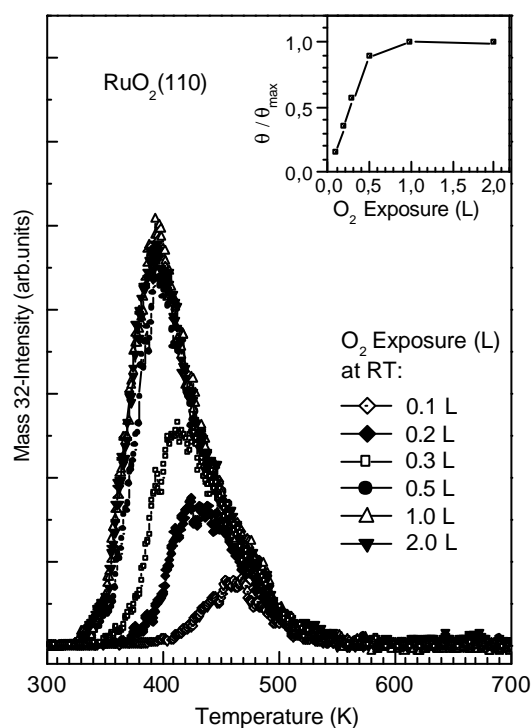


Abb. 6.1: TD-Spektren von O₂ (Masse 32) für eine Serie von O₂-Belegungen auf RuO₂(110) bei Raumtemperatur. Außerdem ist die Sauerstoffbedeckung als Funktion der Sauerstoffdosis dargestellt.

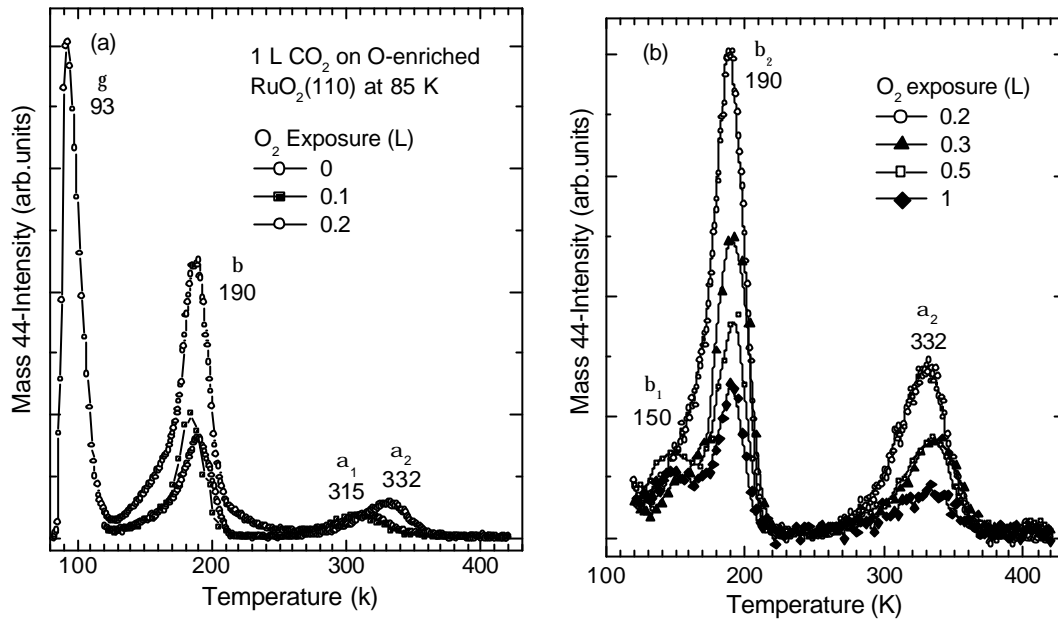


Abb. 6.2: TD-Spektren von CO₂ (Masse 44) nach einem CO₂-Angebot von jeweils 1 L an der Ausgangs- und den verschiedenen O-reichen RuO₂(110)-Oberflächen. (a) O₂-Belegungen $\leq 0,2$ L und (b) $\geq 0,2$ L.

Das führt zu einem geknickten CO₂^{δ-}-Anion. Chemisorbiertes CO₂ ist eine aktivierte Spezies und kann, wie unten bestätigt, mit O-cus reagieren. Diese Reaktion wird zunächst mittels TDS untersucht. 1 L CO₂ wurde bei 85 K jeweils der Ausgangs- und den verschiedenen O-reichen RuO₂(110)-Oberflächen angeboten. Die entsprechenden TD-Spektren von CO₂ sind in Abb. 6.2 dargestellt. Die Intensitäten von β- und α-CO₂ sind sehr empfindlich gegenüber der O-cus-Bedeckung. Abbildung 6.2 zeigt, dass der β-Peak mit steigenden O-cus-Bedeckungen an Intensität verliert. Das bestätigt die spezielle Rolle von Ru-cus für die CO₂-Adsorption. Geht die Menge der freien Ru-cus-Plätze zurück, so werden wenige CO₂-Moleküle adsorbiert. Nach einem O₂-Angebot von 1 L, entsprechend der maximalen O-cus-Bedeckung, ist CO₂-Adsorption jedoch noch zu beobachten, was mit der unvollständigen Besetzung von Ru-cus mit O-cus konsistent ist [Kim01].

Für O₂-Belegungen entsprechend einem Angebot kleiner als 0,2 L sind die Haupteigenschaften der TD-Spektren ähnlich wie die der Spektren für die Ausgangsoberfläche. Der α-Zustand tritt bei 315 K auf und wird als α₁ bezeichnet. Nach einem O₂-Angebot von 0,2 L wird die maximale Intensität des α-Zustandes erreicht. Dieser Peak ist nun bei 330 K zu erkennen und wird als α₂ bezeichnet. Die Intensität des α₂-Peaks hat sich im Vergleich zu α₁ verdoppelt. Mit weiter zunehmenden O₂-Belegungen verliert der α₂-Zustand wieder an Intensität. Die Desorptionstemperatur bleibt jedoch unverändert. Parallel dazu wird der β-Peak in β₁ bei 150 K und β₂ bei 190 K aufgespalten.

Die Veränderung des TD-Spektrums, wie in Abb. 6.2 nach einem O₂-Angebot von 0,2 L beobachtet, weist darauf hin, dass die O_{cus}-Atome als Reaktanden an der Bildung der α₂-Spezies beteiligt sind. Diese Oberflächereaktion ist besonders effektiv, wenn gleiche Mengen von O_{cus} und von freien Ru_{cus}-Plätzen erzeugt werden. Erhöht man die O₂-Belegung bis zur Sättigung, so wird die Menge der α₂-Spezies verringert, da die Zahl der freien Ru_{cus}-Plätze zurückgeht. Die Menge an adsorbiertem CO₂ wird dadurch reduziert. Freie Ru_{cus}-Plätze ermöglichen die Chemisorption von CO₂ und die anschließende Bildung der α₂-Spezies durch Wechselwirkung zwischen O_{cus} und chemisorbiertem CO₂. Mit Hilfe der folgenden HREEL-Spektren kann das Reaktionsprodukt als Carbonat identifiziert werden. Diese Spezies dissoziiert bei ca. 330 K wieder und verursacht den α₂-Desorptionszustand in TD-Spektren.

6.2.2 Oberflächenspezies nach der CO₂-Adsorption auf O-reichem RuO₂(110)

Da nach einem O₂-Angebot von 0,2 L das Maximum des α₂-Peaks erzielt wird, wurde eine O-reiche RuO₂(110)-Oberfläche zunächst durch Dosierung von 0,2 L O₂ bei RT präpariert. Abbildung. 6.3 zeigt das entsprechende HREEL-Spektrum. Die Energieverluste bei 69 und 103 meV sind jeweils charakteristisch für die Streckschwingung von O-Brücke und O_{cus} gegen die Oberfläche [Kim01]. Anschließend wurde die Probe einer Dosis von 1,0 L CO₂ bei 85 K ausgesetzt und weiterhin zu den angegebenen Temperaturen getempert. Die entsprechenden HREEL-Spektren sind in Abb. 6.3 dargestellt. Man erkennt die schwachen CO-Moden bei 38 und 260 meV [Fan01, Wan01c] sowie die schwachen Verluste bei 26, 57, 231, 437 und 447 meV, die einer H₂O-artigen Spezies zugeschrieben werden [Wan02b]. Wie bereits erwähnt, stammen sie von CO bzw. H₂ aus dem Restgas, was auch bei einem Druck im tiefen UHV-Bereich nicht vermieden werden kann.

Nach der CO₂-Belegung bei 85 K verlieren die ν(Ru–O-Brücke)- und ν(Ru–O_{cus})-Moden aufgrund der Abschirmung durch CO₂ an Intensität. Darüber hinaus wird der Verlust bei 103 meV, verglichen mit dem Verlust bei 69 meV, stärker reduziert und verschiebt sich leicht zu 101 meV. Dies deutet darauf hin, dass O_{cus} eine Rolle in der CO₂-Adsorption spielt. Die Existenz von physisorbiertem CO₂ wird durch die dominierenden δ(CO₂)- und ν_{as}(CO₂)-Moden bei 81 meV und 291 meV belegt. Die Fermi-Dyade ist bei 159 und 169 meV wieder zu erkennen. Chemisorbiertes CO₂^{δ-} ist ebenso auf der Oberfläche vorhanden, wie durch die schwachen Verluste bei 107 und 210 meV bestätigt wird.

Neben den durch CO₂ und CO₂^{δ-} erzeugten Moden treten zusätzlich zwei Verluste bei 151,5 und 174 meV auf. Tempert man die Probe auf 120 K, so gewinnen beide Moden

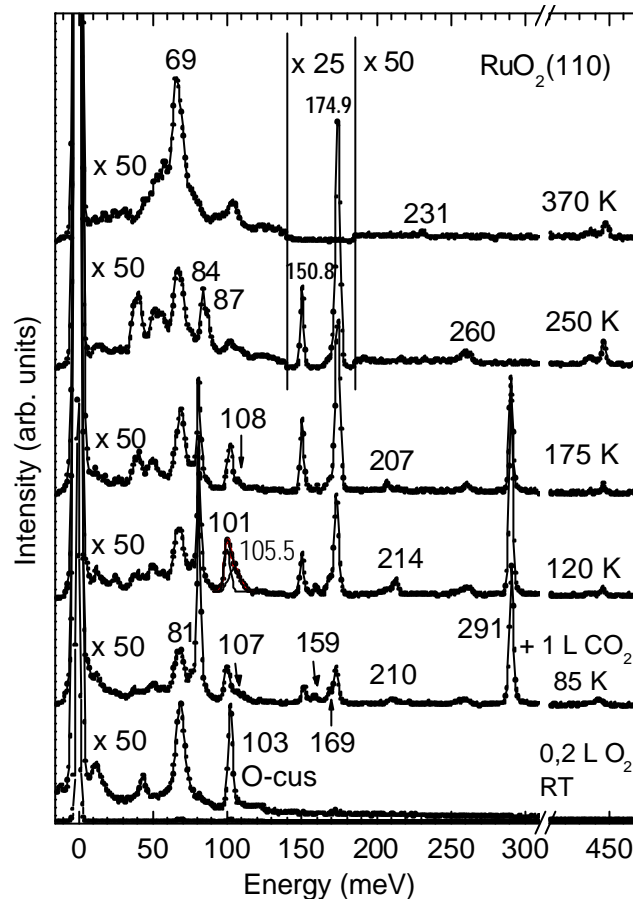


Abb. 6.3: HREEL-Spektrum nach einem CO_2 -Angebot von 1 L auf einer O-reichen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei 85 K sowie die Spektren nach Tempern auf die angegebenen Temperaturen. Die O-reiche $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche wurde durch Dosierung von 0,2 L O_2 bei RT präpariert. Die Spektren wurden in spekularer Geometrie ($\theta = 55^\circ$) und mit einer Primärenergie von 3 eV bei 85 K aufgenommen.

an Intensität. Die Verluste bei 81, 105,5, 214 und 291 meV belegen, wie im Kapitel 5 diskutiert, die Bildung des $\text{CO}_2\text{-CO}_2^-$ -Dimer (I). Nach dem Tempern auf 175 K gewinnen die Verluste bei 150,8 und 174,9 meV weiterhin an Intensität und werden dominierend, während die $\text{CO}_2^{\delta-}$ -induzierten Moden bei 105,5 und 214 meV verschwunden sind. Gleichzeitig sind neue Verluste bei 108 und 207 meV zu erkennen. Sie wurden bereits auf der Ausgangsoberfläche beobachtet und einem weiteren $\text{CO}_2\text{-CO}_2^-$ -Dimer(II) zugeordnet.

Heizt man die Probe auf 250 K, so zeigt das Spektrum starke Veränderungen: Die $\text{CO}_2\text{-CO}_2^-$ -Moden sind nicht mehr zu erkennen. Parallel dazu gewinnen die Verluste bei 150,8 und 174,9 meV erheblich an Intensität, während die $\nu(\text{Ru-O-cus})$ -Mode bei 101 meV stark reduziert wird. Zwei neue Verluste treten zusätzlich bei 84,4 und 87,5 meV auf. Bei 250 K werden physisorbiertes und chemisorbiertes CO_2 bereits desorbiert, wie

durch TDS und HREELS belegt. Eine neue Spezies bildet sich nun auf der Oberfläche und zeigt intensive Energieverluste, die mit der Menge von O-cus korreliert sind. Hieraus lässt sich schließen, dass diese Spezies $\text{CO}_3^{\delta-}$ -Carbonat darstellt. Die beobachteten Energien und Modenzuordnungen sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Um die $\text{CO}_3^{\delta-}$ -Moden deutlich zu identifizieren, wurden Isotopenaustausch-Experimente durchgeführt. In Abb. 6.4 ist die gleiche Serie wie in Abb. 6.3 dargestellt. Statt des Sauerstoffisotops $^{16}\text{O}_2$ wurde die Oberfläche mit dem Isotop $^{18}\text{O}_2$ vorbelegt. Die $\nu(\text{Ru}-^{18}\text{O-cus})$ -Mode wird bei 96 meV beobachtet. Nach dem Tempern auf 120 K und auf 180 K wird die Existenz des $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^-$ -Dimer durch die Verluste bei 81 und 291 meV für die neutrale CO_2 -Gruppe sowie durch die Verluste bei 105,5 (108) und 214 (207) meV für die chemisorbierten $\text{CO}_2^{\delta-}$ -Gruppe nachgewiesen. Wie für ein $\text{C}^{16}\text{O}_2\cdot\text{C}^{16}\text{O}_2^{\delta-}$ -Dimer erwartet, wird hier keine Isotopenverschiebung beobachtet. Das Spektrum, aufgenommen nach dem Tempern auf 250 K, ist in Abb. 6.4b gezeigt, und die beobachteten Verluste sind in Tab. 6.1 aufgelistet. Zum Vergleich ist auch das entsprechende Spektrum für die ^{16}O -reiche $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche dargestellt. Alle Verluste zeigen erwartete Verschiebungen bezüglich $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{\delta-}$ -Carbonat. Somit lässt sich feststellen, dass die Verluste bei 84,4, 87,5, 150,8 und 174,9 meV auf Carbonat zurückzuführen sind.

Ebenso wie $\text{CO}_2^{\delta-}$ kann auch Carbonat schwach gebundenes CO_2 stabilisieren, wie an der $\text{Ag}(110)$ -Oberfläche beobachtet wurde [Stu82, Kre99]. Dies erklärt die intensiven Verluste des neutralen CO_2 bei 120 und 175 K (Abb. 6.3). Aufgrund der schwachen Moden von chemisorbiertem $\text{CO}_2^{\delta-}$ kann die Präsenz des neutralen CO_2 nicht nur auf die Bildung des $\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2^-$ -Dimer zurückgeführt werden, sondern belegt eine ebensolche Stabilisierung durch $\text{CO}_3^{\delta-}$.

Wir diskutieren nun über die Adsorptionsgeometrie des Carbonats. Man unterscheidet generell zwischen Mono- und Bi-Dentat je nachdem, ob $\text{CO}_3^{\delta-}$ mit einer oder zwei Bindungen an das Substrat gebunden ist. Eine Bidentat-Geometrie ist generell durch eine Streckmode bei etwa 200 meV charakterisiert und lässt sich hier somit ausschließen. Die relativ niederenergetischen Streckmoden, beobachtet bei 150,8 und 174,9 meV, sowie ihre kleine Aufspaltung legen die Bildung von Monodentat-Carbonat nahe, dessen extramolekularen und intramolekularen Schwingungsmoden schematisch in Abb. 6.5 dargestellt sind.

Durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten in Metall-Carbonat-Komplexen [Lit66] werden die beobachteten Verluste wie folgt zugeordnet (siehe Tab. 6.1): Die „in-plane“-Biegemoden $\delta(\text{OCO}_{\text{ad}})$ und $\delta(\text{OCO})$ bei 84,4 und 87,5 meV, die symmetrische Streckmode $\nu_s(\text{OCO})$ bei 150,8 meV und die asymmetrische Streckmode $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ bei

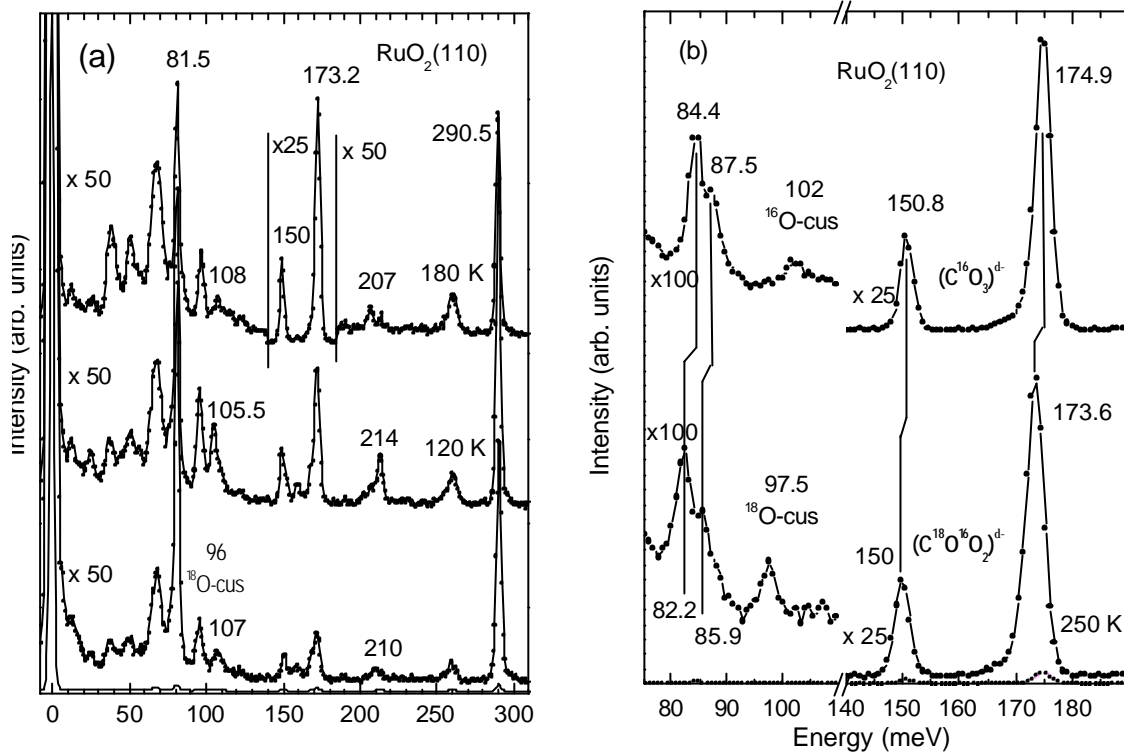


Abb. 6.4: HREEL-Spektrum nach einem CO₂-Angebot von 1 L auf einer ¹⁸O-reiche RuO₂(110) -Oberfläche bei 85 K sowie die Spektren nach dem Tempern auf (a) 120 K, 180 K und (b) auf 250 K. Die ¹⁸O-reiche RuO₂(110)-Oberfläche wurde durch Dosierung von 0,2 L ¹⁸O₂ bei RT präpariert. Zum Vergleich ist auch das Spektrum von CO₃^{δ-} in (b) dargestellt.

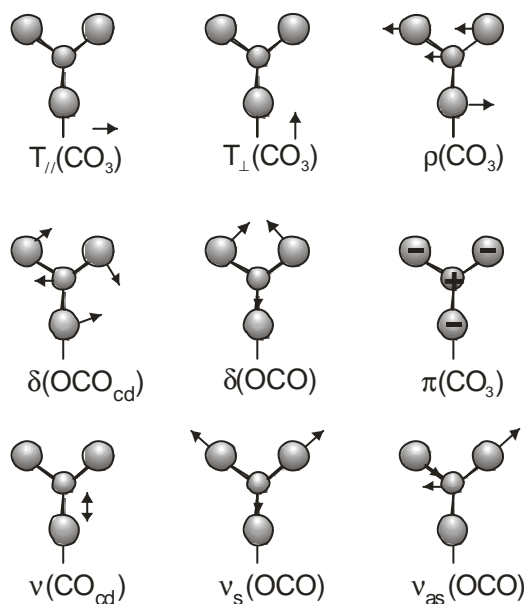
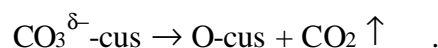


Abb. 6.5: Schematische Darstellung der extramolekularen und intramolekularen Schwingungsmoden von Monodentat CO₃^{δ-}.

174,9 meV. Die Abwesenheit der „out-of-plane“-Biegemode $\pi(\text{OCO})$ legt außerdem nahe, dass die Carbonat-Molekülebene senkrecht zur Oberfläche steht. Weiterhin bestätigt die intensive $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ -Mode, dass die RuO–CO₂-Achse verkippt ist.

Tempert man die Probe auf 370 K, so sind die $\text{CO}_3^{\delta-}$ -Moden verschwunden, da bei dieser Temperatur Carbonat nicht mehr stabil ist und in O_{ad} und CO₂ zerfällt:



CO₂ wird sofort desorbiert und entspricht dem α_2 -Zustand in den TD-Spektren. Nimmt man Desorption erster Ordnung an, so wird eine Aktivierungsenergie für den $\text{CO}_3^{\delta-}$ -Zerfall von 85 kJ/mol ermittelt.

Der O-Brücke-Verlust bei 69 meV wird nun wieder die dominierende Mode, während der Ocus-Verlust bei 103 meV nur teilweise regeneriert wird. Diese Diskrepanz kann wie folgt erklärt werden: CO-cus kann aus dem Restgas adsorbieren und reagiert mit Oberflächensauerstoff zu CO₂. Das letztere verlässt sofort die Oberfläche. Dieser Prozess führt daher zum Verbrauch des O-cus. Vor kurzem haben Fan et al. [Fan01] gefunden, dass es zwei Reaktionspfade für CO-Oxidation auf RuO(110) bei Raumtemperatur gibt: zum einen die Reaktion von CO mit O-Brücke, zum anderen die Reaktion von CO mit O-cus. Die letztere ist der Hauptpfad, solange O-cus vorhanden ist. Beim Tempern bis zu 370 K wird CO-cus abreagiert, und ein Großteil von Ocus wird somit konsumiert. Die Gleichgewichtsuntersuchungen ergaben [Wan02a], dass die CO₂-Bildungsrate ein Maximum bei 350 K hat. Für höhere Temperaturen geht die CO₂-Bildungsrate zurück, da die CO-Desorption beginnt. Die hier vorliegende Arbeit zeigt nun, dass die Carbonatbildung unter 350 K die Oberfläche teilweise blockieren kann, was ebenfalls eine reduzierte CO₂-Bildungsrate verursacht.

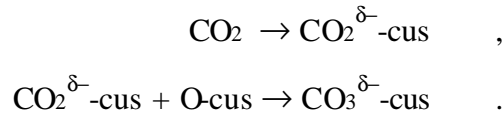
6.3 Reaktionsmechanismus der Carbonatbildung

Wie in Kapitel 5 diskutiert, wurden die auf Monodendat $\text{CO}_3^{\delta-}$ zurückzuführenden Moden ebenso an der RuO₂(110)-Ausgangsoberfläche beobachtet, aber mit geringer Intensität und nur nach dem Tempern auf 250 K. In diesem Fall wurde Monodendat $\text{CO}_3^{\delta-}$ durch eine thermisch aktivierte Umwandlung einer Bidendat-Spezies, koordiniert zu Ru-Brücke und Ru-cus, gebildet. Dieser Reaktionspfad ist vernachlässigbar, wenn die RuO₂(110)-Oberfläche mit O-cus vorbelegt ist. Nur die O-cus-Atome spielen eine Rolle in der Carbonatbildung, wie unten diskutiert.

CO₂ hat saure Eigenschaften und kann daher mit basischen Zentren, d. h. den niedrig koordinierten O-Anionen auf Metalloxiden, wechselwirken, indem die Anionentren dem Adsorbat Ladung anbieten [Lav96]. Es gibt zwei koordinativ ungesättigte O-

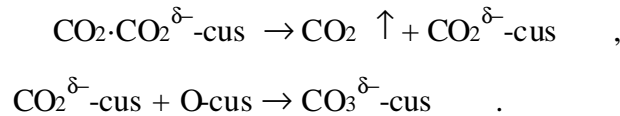
Spezies auf der O-reichen RuO₂(110)-Oberfläche, O-Brücke und O-cus. Das letztere scheint eine stärkere Basizität zu haben. Neue DFT-Rechnungen ergaben [Kim01], dass die Elektronendichte um O-cus größer ist als um O-Brücke, was eine bevorzugte Wechselwirkung mit O-cus zur Folge hat.

Wird eine O-reiche RuO₂(110)-Oberfläche mit CO₂ bei 85 K belegt, so bildet sich Carbonat durch die Reaktion:



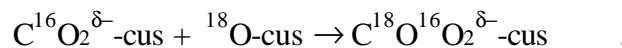
Der erste Schritt besteht aus der Aktivierung von CO₂ an Ru-cus und ist mit einem Ladungstransfer vom Ru-cus zum CO₂-Molekül verbunden. Wie bereits erwähnt, führt dieser Prozess zur Bildung einer geknickten CO₂^{δ-}-Spezies. Diese Spezies kann dann mit einem O-cus-Atom reagieren, falls beides an benachbarten Ru-cus-Plätzen adsorbiert wird.

Wie im Abschnitt 6.2.2 diskutiert, wird eine zusätzliche Menge von Carbonat beim Tempern zu höheren Temperaturen wie folgt erzeugt:



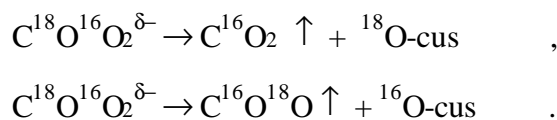
Chemisorbiertes CO₂^{δ-} resultiert aus dem thermischen Zerfall des CO₂·CO₂⁻-Dimer. Anschließend erfolgt die Carbonatbildung durch die Wechselwirkung zwischen den benachbarten O-cus- und CO₂^{δ-}-Spezies. Zieht man als Adsorptionsgeometrien für chemisorbiertes CO₂^{δ-} „side-on“- und „C-bonded“-Koordinationen in Betracht, so findet hier eine Umstellung in eine OCO_{ad}-cus-Geometrie statt, in der CO₂^{δ-} über ein O-Atom an die Oberfläche gebunden wird. Darüber hinaus kann ein Teil des neutralen CO₂, das durch die Koexistenz von Carbonat stabilisiert wird, ebenso nach dem Tempern aktiviert werden. Das erzeugte CO₂^{δ-} reagiert ebenfalls mit O-cus zur Bildung von Carbonat.

Um den Reaktionsmechanismus weiter zu verstehen, wurden Isotopenaustausch-Experimente durchgeführt. Der RuO₂(110)-Oberfläche wurde zunächst 0,2 L ¹⁸O₂ und danach 1 L C¹⁶O₂ bei 85 K angeboten. Die Bildung von Monodentat-Carbonat (C¹⁸O¹⁶O₂)^{δ-} wird durch die HREEL-Spektren eindeutig nachgewiesen (siehe Abb. 6.4), und die Reaktion findet wie folgt statt:



Die entsprechenden TD-Spektren, aufgenommen für die drei Isotope: C¹⁶O₂ (Masse 44),

$C^{16}O^{18}O$ (Masse 46) und $C^{18}O_2$ (Masse 48), sind in Abb. 6.6 dargestellt. Das Spektrum bezüglich der Summe aller drei Isotope ist auch gezeigt. Daraus ist zu ersehen, dass der β_2 -Zustand ausschließlich aus der Desorption von $C^{16}O_2$ resultiert. Dies bestätigt wieder, dass es sich hier nur um neutrales und chemisorbiertes $^{16}CO_2$ handelt. Der $CO_3^{\delta-}$ -induzierte α_2 -Zustand dagegen lässt sich anhand der zu gleichen Teilen erfolgenden Desorption von $C^{16}O_2$ - und $C^{16}O^{18}O$ -Isotopen nachweisen, da ^{18}O -cus an der Carbonatbildung teilnimmt. Der Carbonatzerfall erfolgt also in zwei Reaktionspfaden:



Mit Hilfe der schematischen Darstellung in Abb. 6.7 kann die Reaktionssequenz der Carbonatbildung wie folgt beschrieben werden: Nach Angebot einer kleinen Menge von $^{18}O_2$ werden wenige Ru-cus-Plätze durch ^{18}O -Atome besetzt, während ein Großteil der benachbarten Ru-cus-Plätze noch frei ist. $C^{16}O_2$ -Chemisorption kann somit an diesen freien Ru-cus-Plätzen stattfinden. Anschließend erfolgt eine Reaktion zwischen ^{18}O -cus und $C^{16}O_2^{\delta-}$ -cus. Als Übergangszustand bildet sich ein Bidentat-Carbonat. Dieses Bidentat ist nicht stabil, und eine der zwei chemisch äquivalenten Ru-cus-O-Bindungen

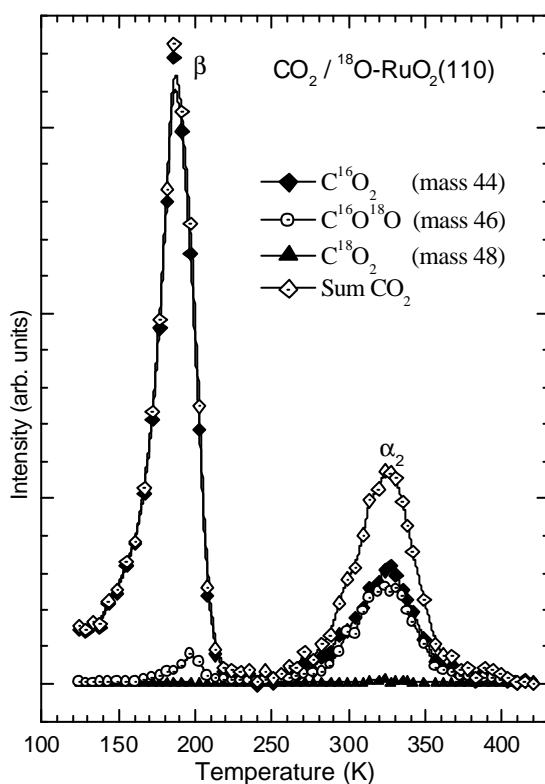


Abb. 6.6: TD-Spektren von drei Kohlendioxid-Isotopen: $C^{16}O_2$ (Masse 44), $C^{16}O^{18}O$ (Masse 46) und $C^{18}O_2$ (Masse 48). Eine ^{18}O -reiche Oberfläche wurde zunächst durch Dosierung von 0,2 L $^{18}O_2$ bei RT präpariert und anschließend einer Dosis von 1,0 L CO_2 bei 85 K ausgesetzt. Das Spektrum bezüglich der Summe aller drei Isotope ist auch gezeigt.

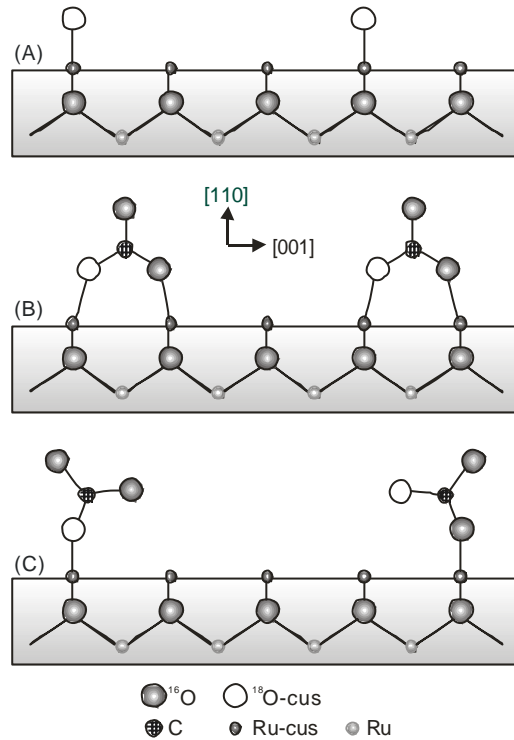
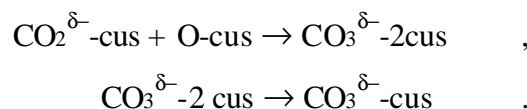


Abb. 6.7: Schematische Darstellung des Mechanismus der Carbonatbildung auf eine ^{18}O -reiche $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (Seitenansicht). Zwei adsorbierte Spezies wurden als Reaktanden nachgewiesen: O-cus und ein geknicktes $\text{CO}_2^{\delta-}$ -Molekül, die beide an benachbarten Ru-cus-Plätzen adsorbiert werden. Ein Monodentat-Carbonat wird über einen Bidentat-Übergangszustand gebildet.

wird gebrochen. Das Endprodukt ist Monodentat-Carbonat ($\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{\delta-}$). Wenn die Ru-cus- ^{18}O - (Ru-cus- ^{16}O -) Bindung gebrochen ist, lässt sich sowohl cus- ^{16}O - $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{\delta-}$ als auch cus- ^{18}O - $\text{C}^{16}\text{O}_2^{\delta-}$ -Monodentat-Carbonat beobachten. Die zwei Monodentat-Carbonate bilden sich in gleicher Menge. Tempern führt zur Desorption gleicher Mengen von C^{16}O_2 und $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Das Spektrum bezüglich der Summe aller drei Isotope ist vergleichbar mit dem beobachteten für die ^{16}O -reiche $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche (siehe Abb. 6.2). Somit ist der pauschale Reaktionsmechanismus wie folgt:



Zum Schluss diskutieren wir die Ausbeute an Carbonat. Nach dem oberen Reaktionsmechanismus ist als optimale Vorbelegung der Ru-cus-Plätze eine Belegung von 50 % mit Sauerstoffatomen zu erwarten. Wie bereits erwähnt, wird die maximale Bedeckung von Carbonat erreicht, wenn die Probe mit 0,2 L O_2 vorbelegt wird. Diese Dosis entspricht einer relativen O-cus-Bedeckung von 0,35 (siehe Abb. 6.1). Betrachtet man die

Abschätzung anhand der LEED-Analyse [Kim01], dass O-Atome maximal 75 % der Ru-cus-Plätze einnehmen können, wird eine maximale Bedeckung von 26 % für Carbonat ermittelt, die kleiner ist als der erwartete Wert von 50 %. Dies kann auf die relativ hohe Diffusionsbarriere des O-cus (1,2 eV bei RT) zurückgeführt werden, die sich aus DFT-Rechnungen ergibt [Ove01]. Die O-cus-Atome zeigen daher eine beschränkte Mobilität und sind hauptsächlich als Paare oder Multiplexpaare gruppiert [Ove01]. Somit sind selbst bei kleinen Bedeckungen nicht alle O-cus-Atome für chemisorbiertes $\text{CO}_2^{\delta-}$ zugänglich. Die Wahrscheinlichkeit der Carbonatbildung wird deshalb verringert.

Interessanterweise gibt es keine einfache Methode, um die Carbonatbedeckung zu erhöhen. Selbst durch ein größeres CO_2 -Angebot (5 L) bei höherer Temperatur (220 K) gelang es nicht, mehr Carbonat zu erzeugen, vielmehr nimmt die Menge von Carbonat sogar um 50 % ab. Zwei Ursachen können dafür verantwortlich sein: (i) Vor allem wird chemisorbiertes CO_2 bei 220 K bereits stark destabilisiert (siehe Abb. 6.2). Diese Spezies ist jedoch notwendig für die Carbonatbildung. (ii) Da bei 220 K mehr Ru-cus-Plätze frei sind, ergibt sich die Adsorption von CO aus dem Restgas und blockiert die Oberfläche für die Carbonatbildung.

6.4 Zusammenfassung

Wir konnten nachweisen, dass sich Carbonat in größerer Menge nur auf der O-reichen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bildet. Eine solche Oberfläche kann durch Sauerstoffbelegung bei Raumtemperatur präpariert werden, wobei O-cus, eine an Ru-cus schwach gebundene atomare O-Spezies, gebildet wird. CO_2 -Adsorption bei 85 K sowie Tempern bis zu 250 K führen zu einer stufenweise zunehmenden Menge von Carbonat. Anhand der Isotopenaustausch-Experimente wurden die auf Carbonat zurückzuführenden Schwingungsmoden eindeutig identifiziert, von denen die symmetrischen und asymmetrischen Streckmoden bei 150,8 und 170,9 meV am intensivsten sind. Carbonat wird in einer Monodentat-Konfiguration an Ru-cus gebunden und dissoziiert bei Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur wieder in CO_2 und O_{ad} .

Der Mechanismus der Carbonatbildung wurde ausführlich untersucht. Es wurde zunächst nachgewiesen, dass ein Ocus-Atom und ein geknicktes chemisorbiertes CO_2 -Molekül, die beide an benachbarten Ru-cus-Plätzen adsorbiert werden, die zwei Reaktanden für die Carbonatbildung sind. Durch die Isotopenaustausch-Experimente ließ sich mittels TDS feststellen, dass Monodentat-Carbonat über einen Bidentat-Übergangszustand gebildet wird.

Für die Carbonatbildung wurde eine optimale Sauerstoff-Vorbelegung entsprechend einem Angebot von 0,2 L O gefunden. Daraus ergibt sich eine maximale Carbonatbede-

ckung von etwa 25 % einer Monolage. Dieser Wert ist kleiner als der nach dem vorliegenden Mechanismus erwartete Wert von 50 %. Dies kann durch eine relativ hohe Diffusionsbarriere der O-cus-Spezies erklärt werden, was zur Adsorption von O-cus auf benachbarten Ru-cus-Plätzen führt. Dadurch können sich O-cus-Ketten bilden, deren innen liegende Glieder der Reaktion nicht zur Verfügung stehen. Nach der Symmetrieanalyse wurde außerdem die Adsorptionsgeometrie von Monodentat-Carbonat vorgeschlagen: Die Carbonatebene steht senkrecht zur Oberfläche, wobei die RuO–CO₂-Achse gegen die Oberflächennormale verkippt ist.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei wichtige, katalyserelevante Adsorbatsysteme untersucht. Es handelt sich dabei um $\text{NH}_3/\text{Ru}(11\bar{2}0)$ und $\text{CO}_2/\text{RuO}_2(110)$. Ru ist der neue NH_3 -Katalysator. Generell erwartet man für offene Oberflächen eine erhöhte Reaktivität. Das sollte an der offenen $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche überprüft werden. Die $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche wurde vor kurzem als der reaktive, für die CO-Oxidation an Ru verantwortliche Oberflächenanteil ermittelt. Als Seitenreaktion kann dabei Carbonatbildung auftreten. Daher werden Adsorption von CO_2 und Carbonatbildung im Detail untersucht. Der Schwerpunkt der hier vorgelegten Arbeit liegt auf schwingungsspektroskopischen Analysen, die mittels HREELS durchgeführt wurden. Als Ergänzungsmethode wurde TDS verwendet.

Bei der Untersuchung der NH_3 -Adsorption auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ wurden erstmals alle erwarteten Schwingungsmoden für die unterschiedlichen Adsorptionszustände von der Monolage bis zur Multilage beobachtet. Anhand von Isotopenaustausch-Experimenten wurden die beobachteten Moden eindeutig identifiziert. In der gesättigten NH_3 -Monolage wurden zwei Adsorptionszustände gefunden, was durch die $T_{\perp}(\text{NH}_3)$ -Mode bei etwa 17 meV für den Dreifach-Lochplatz und bei etwa 41 meV für den „on-top“-Platz bestätigt wird. Sie sind mit den Desorptionsspeaks von α_1 bei 300 K und α_2 bei 200 K korreliert. Nach dem Tempern auf 230 K ist NH_3 ausschließlich an den Dreifach-Lochplatz gebunden. Für die NH_3 -Doppellage war es möglich, Moleküle in unterschiedlichen Bindungskonfigurationen zu unterscheiden, indem ihre Schwingungseigenschaften in beiden Lagen identifiziert wurden. NH_3 -Moleküle in der oberen Lage sind nur über Wasserstoffbindung indirekt an das Substrat gebunden. Aufgrund des Ladungstransfers vom $3a_1$ -Orbital des NH_3 zum Substrat wird die N-H-Bindung in der unteren Lage stark polarisiert. NH_3 wird dadurch als Wasserstoffdonator aktiviert. Das führt zur Bildung von relativ starken Wasserstoffbindungen zu NH_3 in der oberen Lage, was weiterhin einen starken Einfluss auf die Orientierung von NH_3 in Multilagen hat. Anhand von nicht-spekularen HREELS-Messungen wurden die Anregungsmechanismen analysiert. Für chemisorbiertes NH_3 sowie NH_3 in der Doppellage ist die Symmetrie reduziert, was auf eine Verkipfung der NH_3 -Moleküle hinweist.

Im Anschluss daran wurde die thermische Dehydrierung von Ammoniak untersucht. Für NH_3 -Bedeckungen nach Angeboten bis zu 0,2 L wurde nur Zerfall beobachtet. Dieser Prozess besteht aus der schrittweisen Dehydrierung von NH_3 und anschließender assoziativer Desorption von Stickstoff. Dabei konnten wir die Zwischenprodukte NH_2 und NH nahezu vollständig isolieren. Die Aktivierungsenergien der einzelnen Reaktionsschritte

von NH_x ($x = 3, 2, 1$) wurden jeweils ermittelt zu: 70, 84 und 97 kJ/mol. Die Tatsache, dass nur 0,11 ML NH_3 auf $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ zerfällt, konnte durch den Bindungskonkurrenz-Effekt erklärt werden.

Die Präparation der nahezu isolierten NH_2 - und NH -Spezies erlaubt, ihre Schwingungseigenschaften eindeutig zu identifizieren. Das NH_2 -Spektrum ist durch die $T_{\perp}(\text{NH}_2)$ -Mode bei 62,2 meV, die $\rho(\text{NH}_2)$ -Mode bei 165,4 meV und die $\delta(\text{NH}_2)$ -Mode bei 189,7 meV charakterisiert. Für NH ist auffällig, dass zwei niederenergetische Verluste bei 83,2 und 88,2 meV der Biegemode zuzuordnen sind. Nach Symmetrieanalyse wurde für NH_2 eine verkippte Konfiguration mit $C_s(I)$ -Symmetrie ermittelt. Die NH -Spezies ist in zwei verschiedenen Dreifach-Lochplätzen adsorbiert und ebenso gegen die Oberflächennormale verkippt.

Wird NH_3 bei RT der $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ -Oberfläche angeboten, so bildet sich NH_2 . Durch weitere thermische Dehydrierung konnte eine Stickstoffbedeckung von 0,38 ML ($7,6 \times 10^{14}$ Moleküle/cm²) präpariert werden. Desorption von N_2 ist von zweiter Ordnung; eine Aktivierungsenergie von 120 ± 10 kJ/mol wurde ermittelt. Im Vergleich zu $\text{Ru}(0001)$ ist atomarer Stickstoff an $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ schwächer gebunden.

Bei Raumtemperatur wurde auch die Reaktion von atomarem Stickstoff mit Wasserstoff aus dem Restgas beobachtet. Dabei wird Ammoniak durch stufenweise Hydrierung des Stickstoffs gebildet, wobei die Zwischenprodukte NH und NH_2 anhand der Schwingungsmoden deutlich identifiziert wurden.

Insgesamt wurde gezeigt, dass $\text{Ru}(11\bar{2}0)$ viel reaktiver bezüglich des NH_3 -Zerfalls ist als die dicht gepackte $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche. Das sollte auf die NH_3 -Synthese aber keine Auswirkungen haben, da der ratenbestimmende Schritt die N_2 -Dissoziation ist.

Die $\text{RuO}_2(110)$ -Ausgangsoberfläche ist durch die koordinativ ungesättigten O-Brücke- und Ru-cus-Atome terminiert. Es wurde gefunden, dass die CO_2 -Adsorption bei 85 K ausschließlich an Ru-cus erfolgt und zur Koexistenz von physisorbiertem CO_2 , chemisorbiertem $\text{CO}_2^{\delta-}$ und einem $\text{CO}_2\text{-CO}_2^{\delta-}$ -Dimer führt. Alle Spezies wurden durch HREEL-Spektren identifiziert, und ihre Adsorptionsgeometrien wurden ausführlich diskutiert. Nach dem Tempern wurden zwei Prozesse für physisorbiertes CO_2 beobachtet: Desorption oder weitere Reaktion mit $\text{CO}_2^{\delta-}$ zu einem $\text{CO}_2\text{-CO}_2^{\delta-}$ -Dimer. Außerdem wird bei 175 K eine geringe Menge von Bidentat-Carbonat über die Reaktion von $\text{CO}_2^{\delta-}$ mit O-Brücke gebildet. Nach dem Tempern auf 260 K wird diese Spezies aufgrund thermischer Aktivierung in Monodentat- $\text{CO}_3^{\delta-}$ umgewandelt.

Um zu überprüfen, ob eine andere O-Spezies (O-cus) zur Carbonatbildung führt, wurde weiterhin die Wechselwirkung von CO_2 mit der O-reichen $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche untersucht. Nur die O-reiche $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche ist reaktiv hinsichtlich Carbonatbildung.

Nach CO₂-Adsorption bei 85 K wird bereits Carbonat beobachtet, und die Menge nimmt beim Tempern bis zu 250 K stufenweise zu. Anhand von Isotopenaustausch-Experimenten wurden die Schwingungsmoden von Carbonat eindeutig identifiziert, von denen die symmetrischen und asymmetrischen Streckmoden bei 150,8 und 170,9 meV am intensivsten sind. Zwei adsorbierte Spezies wurden als Reaktanden identifiziert: O-cus und ein geknicktes CO₂^{δ-}-Molekül, die beide an benachbarten Ru-cus-Plätzen adsorbiert werden. Ein Monodentat-Carbonat wird über einen Bidentat-Übergangszustand gebildet und dissoziiert nach dem Tempern auf Temperaturen über RT in CO₂ und O-cus. Für den CO₃^{δ-}-Zerfall wurde eine Aktivierungsenergie von 85 kJ/mol ermittelt.

Nach der Symmetrieanalyse wurde die Adsorptionsgeometrie von Monodentat-Carbonat bestimmt: Die Carbonatebene steht senkrecht zur Oberfläche, wobei die RuO-CO₂-Achse gegen die Oberflächennormale verkippt ist. Außerdem wurde eine maximale Bedeckung von 26 % der Monolage für Carbonat ermittelt, die kleiner ist als der nach dem vorliegenden Mechanismus erwartete Wert von 50 %. Dies kann auf die Bildung von O-cus-Ketten aufgrund der relativ hohen Diffusionsbarriere für O-cus zurückgeführt werden.

Insgesamt zeigt sich, dass die oxidierte RuO₂(110)-Oberfläche sehr reaktiv ist. Das liegt an dem an Ru-cus schwach gebundenen O-cus-Oberflächensauerstoff.

Literaturverzeichnis

- Aik95 K. I. Aika und K. Tamaru, in *Ammonia: Catalysis and Manufacture* (A. Nielsen, Ed.) (Springer-Verlag, Berlin/New York, 1995) p. 103.
- Are77a M. Aresta und C. F. Nobile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **708** (1977).
- Are77b M. Aresta und C. F. Nobile, *J. Chem. Soc., Inorg. Chim. Acta.* **24**, L49 (1977).
- Ato57 M. Atoji und W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **7**, 173 (1954).
- Bag84 P. S. Bagus, K. Hermann und C. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **81**, 1966 (1984).
- Bar87 B. Bartos, H.-J. Freund, H. Kühlenbeck, M. Neumann, H. Lindner und K. Müller, *Surf. Sci.* **179**, 59 (1987).
- Bas86 I. C. Bassignana, K. Wagemann, J. Küppers und G. Ertl, *Surf. Sci.* **175**, 22 (1986).
- Bau85 C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **83**, 3129 (1985).
- Bed99 K. Bedürftig, Dissertation, FU Berlin, 1999.
- Bed99b K. Bedürftig, S. Völkening, Y. Wang, J. Winterlin, K. Jacobi und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **111**, 11147 (1999).
- Ben83 C. Benndorf und T. E. Madey, *Surf. Sci.* **135**, 164 (1983).
- Big79 A. Bigotto and V. Galasso, *Spectrochim. Acta* **35A**, 725 (1979).
- Bro76 G. Broden, T. H. Rhodin, C. Brucker, R. Benbow und Z. Hurych, *Surf. Sci.* **59**, 593 (1976).
- Car85 I. Carmichael und J. Bentley, *J. Phys. Chem.* **89**, 2951 (1985).
- Car94 A. F. Carley, M. W. Roberts und A. J. Strutt, *J. Phys. Chem.* **98**, 9175 (1994).
- Cey85 S. T. Ceyer und J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **155**, 584 (1985).
- Cha90 A. Chattopadhyay, H. Wang und J. L. Whitten, *J. Phys. Chem.* **94**, 6379 (1990).
- Che79 A. Chedin, *J. Mol. Spectrosc.* **76**, 430 (1979).
- Con99 L. Constant, B. Krenzer, W. Stenzel, H. Conrad und A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **427**, 262 (1999).
- Chr91 K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, (Springer Verlag, New York; Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1991).
- Czu93 T. A. Czuppon, S. A. Knez, R. V. Schneider und G. Worobets, *Chem. Engineering* 100, **No. 3**, 19 (1993).

- Dal98 S. Dahl, P. A. Taylor, E. Törnqvist und I. Chorkendorff, *J. Catal.* **178**, 679 (1998).
- Dal99 S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist und J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1814 (1999).
- Dal00a S. Dahl, E. Törnqvist und I. Chorkendorff, *J. Catal.* **192**, 381 (2000).
- Dal00b S. Dahl, E. Törnqvist und I. Chorkendorff, *J. Catal.* **192**, 391 (2000).
- Dan78a L. Danielson, M. Dresser, E. Donaldson und D. Sundstrom, *Surf. Sci.* **71**, 599 (1978).
- Dan78b L. Danielson, M. Dresser, E. Donaldson und J. Dickinson, *Surf. Sci.* **71**, 615 (1978).
- Dav90 A. A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides* (John Wiley & Sons, Chichester, U.K., 1990).
- Dav94 A. A. Davydov, M. L. Shepotko, und A. A. Budneva, *Kinet. Catal.* **35**, 272 (1994).
- Die96a H. Dietrich, Dissertation, TU Berlin, 1996.
- Die96b H. Dietrich, K. Jacobi und G. Ertl, *Surf. Sci.* **352-354**, 138 (1996).
- Die96c H. Dietrich, K. Jacobi und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **105**, 19 (1996).
- Die97 H. Dietrich, K. Jacobi und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **106**, 9313 (1997).
- Dur68 J. R. Durig, S. F. Bush und F. G. Baglin, *J. Chem. Phys.* **49**, 2106 (1968).
- Ega84 C. Egawa, S. Naito, K. Tamaru, *Surf. Sci.* **138**, 279 (1984).
- Erl82 W. Erley und H. Ibach, *Surf. Sci.* **119**, L357 (1982).
- Ert80 G. Ertl, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **21**, 201 (1980).
- Ert82 G. Ertl, S. B. Lee und M. Weiss, *Surf. Sci.* **114**, 527 (1982).
- Ert83 G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**, 1247 (1983).
- Ert91 G. Ertl, in J. R. Jennings (Hrsg.), *Catalytic Ammonia Synthesis*, (Plenum, New York, 1991), p. 109.
- Fah96 A. Fahmi, und R. A. van Santen, *Z Phys. Chem.* **197**, 203 (1996).
- Fan01 C. Y. Fan, J. Wang, K. Jacobi und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **114**, 10058 (2001).
- Fan02 C. Y. Fan, Dissertation, TU Berlin, 2002.
- Feu80 P. Feulner und D. Menzel, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 662 (1980).
- Fis81 G. B. Fisher, *Chem. Phys. Lett.* **79**, 452 (1981).
- Fis83 G. B. Fisher und G. E. Mitchell, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **29**, 253 (1983).
- Fle87 S. H. Fleischmann und K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **91**, 1300 (1987).

- Flo90 C. R. Flores, Q. Gao und J. C. Hemminger, *Surf. Sci.* **239**, 156 (1990).
- Fre86 H.-J. Freund und R. P. Messmer, *Surf. Sci.* **172**, 1 (1986).
- Fre96 H.-J. Freund und M. W. Roberts, *Surf. Sci. Rep.* **25**, 225 (1996).
- Gar95 V. J. Garcia, J. M. Briceno-Valero und A. E. Mora, *Surf. Sci.* **341**, 196 (1995).
- Gat58 B. M. Gatehouse, S. E. Livingstone und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* 3137 (1958).
- Gla82 J. L. Gland, B. A. Sexton und G. E. Mitchell, *Surf. Sci.* **115**, 623 (1982).
- Gla85 J. L. Gland, G. B. Fisher, G. E. Mitchell, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 89 (1985).
- Göp80 W. Göpel, R. S. Bauer und G. Hansson, *Surf. Sci.* **99**, 138 (1980).
- Gre84 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements* (Pergamon Press, Oxford, 1984) p. 489.
- Gru81 M. Grunze, M. Golze, R. K. Driscoll und P. A. Dowber, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 611 (1981).
- Hag98 C. J. Hagedorn, M. J. Weiss und W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 984 (1998).
- Ham97 B. Hammer, O. H. Nielsen und J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **46**, 31 (1997).
- Har67 M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry* (Marcel Dekker, New York, 1967).
- He96 P. He, Y. Xu und K. Jacobi, *J. Chem. Phys.* **104**, 8118 (1996).
- Hen99 M. A. Henderson, W. S. Epling, C. L. Perkins, C. H. F. Peden und U. Diebold, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5328 (1999).
- Her45 G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra* (Van Nostrand, New York, 1945).
- Her66 G. Herzberg, *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1966).
- Hes95 G. Hess, H. Froitzheim und C. Baumgartner, *Surf. Sci.* **331**, 138 (1995).
- Hin96 O. Hinrichsen, F. Rosowski, M. Muhler und G. Ertl, *Chem. Engng. Sci.* **51**, 1683 (1996).
- Hin97 O. Hinrichsen, F. Rosowski, A. Hornung, M. Muhler und G. Ertl, *J. Catal.* **165**, 33 (1997).
- Hin99 O. Hinrichsen, *Catal. Today* **53**, 177 (1999).
- Hir54 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss und R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (Wiley, New York, 1954).
- Hol95 A. F. Hollemann und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage (Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995).

- Iba82 H. Ibach und D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations* (Academic Press, New York, 1982) p. 348.
- Iba92 H. Ibach, M. Balden, D. Bruchmann und S. Lehwald, *Surf. Sci.* **269/270**, 94 (1992).
- Iba93 H. Ibach, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **64-65**, 819 (1993).
- Jac80 K. Jacobi, E. S. Jensen, T. N. Rhodin und R. P. Merrill, *Surf. Sci.* **108**, 397 (1981).
- Jac94 K. Jacobi, H. Shi, M. Gruyters und G. Ertl, *Phys. Rev. B* **49**, 5733 (1994).
- Jac97 K. Jacobi, H. Dietrich und G. Ertl, *Appl. Surf. Sci.* **121/122**, 558 (1997).
- Jac00 K. Jacobi, *phys. stat. sol. (a)* **177**, 37 (2000).
- Jac01 K. Jacobi, Y. Wang, C. Y. Fan und H. Dietrich, *J. Chem. Phys.* **115**, 4306 (2001).
- Jac89 M. E. Jacox und W. E. Thompson, *J. Chem. Phys.* **91**, 1410 (1989).
- Jeg91a C. Jegat, M. Fouassier und J. Mascetti, *Inorg. Chem.* **30**, 1521 (1991).
- Jeg91b C. Jegat, M. Fouassier, M. Tranquille und J. Mascetti, *Inorg. Chem.* **30**, 1529 (1991).
- Jeg93 C. Jegat, M. Fouassier, M. Tranquille, J. Mascetti, I. Tommasi, M. Aresta, F. Ingold und A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **32**, 1279 (1993).
- Jen96 D. R. Jennison, P. A. Schultz und M. P. Sears, *Surf. Sci.* **368**, 253 (1996).
- Kim00 Y. D. Kim, A. P. Seitsonen und H. Over, *Surf. Sci.* **465**, 1 (2000).
- Kim01 Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, J. Wang, C. Fan, K. Jacobi, H. Over und G. Ertl, *J. Phys. Chem. B.* **105**, 3752 (2001).
- Kin71 S. T. King, *J. Phys. Chem.* **75**, 405 (1971).
- Kis88 J. Kiss, K. Revesz und F. Solymosi, *Surf. Sci.* **207**, 36 (1988).
- Kis89 V. K. Kiselev, O. V. Krilov, *Adsorption and Catalysis on Transition Metals and their Oxides* (Springer, Heidelberg, 1989).
- Kla85 C. Klauber, M. D. Alvey und J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.* **154**, 139 (1985).
- Kre99 B. Krenzer, L. Constant und H. Conrad, *J. Chem. Phys.* **111**, 1288 (1999).
- Kuh92 H. Kuhlenbeck, C. Xu, B. Dillmann, M. Haßel, B. Adam, D. Ehrlich, S. Wohlrab, H.-J. Freund, U. A. Ditzinger, H. Neddermeyer, M. Neuber und M. Neumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 15 (1992).
- Kun89 H. H. Kung, *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis* (Elsevier, Amsterdam, 1989).
- Lat84 Z. Latajka und S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **81**, 407 (1984); **84**, 341 (1985).

- Lau89 G. Lauth, T. Solomun, W. Hirschwald und K. Christmann, Surf. Sci. **210**, 201 (1989).
- Lav96 J. C. Lavalley, Catal Today **27**, 377 (1996).
- Lit66 L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species* (Willmer Brothers Ltd., London, 1966).
- Liu91 Z. M. Liu, Y. Zhou, F. Solymosi und J. M. White, Surf. Sci. **245**, 289 (1991).
- Liu01 Z. P. Liu und P. Hu, J. Chem. Phys. **114**, 8244 (2001).
- Mas88 J. Mascetti und M. Tranquille, J. Phys. Chem. **92**, 2177 (1988).
- Mat87 T. Matsushima, J. Phys. Chem. **91**, 6192 (1987).
- Mat99 T. Matsumoto, J. Kubota, J. N. Kondo, C. Hirose und K. Domen, Langmuir **15**, 2158 (1999)
- Mel01 M. Melle-Franco, G. Pacchioni und A. V. Chadwick, Surf. Sci. **478**, 25 (2001).
- Mey94 G. Meyer, E. Reinhart, D. Borgmann und G. Wedler, Surf. Sci. **320**, 110 (1994).
- Moc97 D. Mocuta, J. Ahner und J. T. Yates, Jr., Surf. Sci. **383**, 299 (1997).
- Mor92 R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6th ed. (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1992).
- Mor00 H. Mortensen, L. Diekhöner, A. Baurichter, E. Jensen und A. C. Luntz, J. Chem. Phys. **113**, 6882 (2000).
- Mø195 P. J. Møller, S. A. Komolov, E. F. Lazneva und E. H. Pedersen, Surf. Sci. **323**, 102 (1995).
- Nak78 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (Wiley, New York, 1978).
- Nak97 K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B*. (Wiley, New York, 1997).
- Nel87 D. D. Nelson, Jr., G. T. Fraser und W. Klemperer, Science **238**, 1670 (1987).
- Ney97 K. M. Neyman, M. Staufer, V. A. Nasluzov und N. Rösch, J. Mol. Catal. A **119**, 245 (1997).
- Olo59 I. Olovsson und D. H. Templeton, Acta Cryst. **21**, 832 (1959).
- Ove00 H. Over, Y. D. Kim, A. P. Seitsonen, S. Wendt, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, A. Morgante und G. Ertl, Science **287**, 1474 (2000).
- Ove01 H. Over, A. P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid und P. Varga, J. Am. Chem. Soc. **123**, 11807 (2001).
- Pac93 G. Pacchioni, Surf. Sci. **281**, 207 (1993).

- Pac94 G. Pacchioni, M. Ricart und F. Illas, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10152 (1994).
- Par88 J. E. Parmeter, Y. Wang, C. B. Mulins und W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **88**, 5225 (1988).
- Par88b J. E. Parmeter, U. Schwalke und W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 3 (1988).
- Pau86 J. Paul, *Nature* **323**, 701 (1986).
- Pet57 S. W. Peterson und H. A. Levy, *Acta. Cryst.* **10**, 70 (1957).
- Rab71 J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Scherr und S. P. McGlynn, *Chem. Rev.* **71**, 73 (1971).
- Ras94 J. Rasko und F. Solymosi, *J. Phys. Chem.* **98**, 7147 (1994).
- Rau93 H. Rauscher, K. L. Kostov und D. Menzel, *Chem. Phys.* **177**, 473 (1993).
- Red62 P. A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- Ree61 J. W. Reed und P. M. Harris, *J. Chem. Phys.* **35**, 1730 (1961).
- Rig78 R. Righini, N. Neto, S. Califano, and S. H. Walmsley, *Chem. Phys.* **33**, 345 (1978).
- Rod92a J. A. Rodriguez, C. M. Truong und D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 955 (1992).
- Rod92b J. A. Rodriguez, W. K. Kuhn, C. M. Truong und D. W. Goodman, *Surf. Sci.* **271**, 333 (1992).
- Ros96 O. Hinrichsen, F. Rosowski, M. Muhler und G. Ertl, *Catal. Lett.* **36**, 229 (1996).
- Rot86 L. S. Rothman, *Appl. Opt.* **25**, 1795 (1986).
- Sea79 M. P. Seah und W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* **1**, 2 (1979).
- Sei99 O. Seiferth, K. Wolter, B. Dillmann, G. Klivenyi, H.-J. Freund, D. Scarano und A. Zecchina, *Surf. Sci.* **421**, 176 (1999).
- Shi85b E. Shinocho, C. Egawa, S. Naito und K. Tamru, *Surf. Sci.* **149**, 1 (1985).
- Shi85a E. Shinocho, C. Egawa, S. Naito und K. Tamru, *Surf. Sci.* **155**, 153 (1985).
- Shi93 H. Shi, K. Jacobi und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **99**, 9248 (1993).
- Shi95 H. Shi, K. Jacobi und G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **102**, 1432 (1995).
- Sea80 C. W. Seabury, T. N. Rhodin, R. J. Purtell und R. P. Merrill, *Surf. Sci.* **93**, 117 (1980).
- Sex80a B. A. Sexton und G. E. Mitchell, *Surf. Sci.* **99**, 523 (1980).
- Sex80b B. A. Sexton und G. E. Mitchell, *Surf. Sci.* **99**, 539 (1980).
- Sol91 F. Solymosi, *J. Mol. Catal.* **65**, 337 (1991).

- Sol94 F. Solymosi und G. Klivenyi, Surf. Sci. **315**, 255 (1994).
- Sta96 M. Stauer, K. M. Neyman, P. Jakob, V. A. Nasluzov, D. Menzel und N. Rösch, Surf. Sci. **369**, 300 (1996).
- Stu82 E. M. Stuve, R. J. Madix und B. A. Sexton, Chem. Phys. Lett. **89**, 48 (1982).
- Sug80 Y. Sugawara, Y. Hamada, A. Y. Hirakawa, M. Tsuboi, S. Kato, K. Morokuma, Chem. Phys. **50**, 105 (1980).
- Sun91 Y. K. Sun, Y. Q. Wang, C. B. Mullins und W. H. Weinberg, Langmuir **7**, 1689 (1991).
- Sun96 Y.-M. Sun, D. Sloan, H. Ihm, J. M. White, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1516 (1996).
- Suz68 I. Suzuki, J. Mol. Spectrosc. **25**, 479 (1968).
- Szu98 G. J. Szulczewski und J. M. White, Surf. Sci. **406**, 194 (1998).
- Tak95 N. Takehiro, K. Mukai und K. Tanaka, J. Chem. Phys. **103**, 1650 (1995).
- Thi79 P. A. Thiel, W. H. Weinberg und J. T. Yates, Jr., J. Chem. Phys. **71**, 1643 (1979).
- Tho94 E. V. Thomsen, B. Jørgensen und J. Onsgaard, Surf. Sci. **304**, 85 (1994).
- Toe92 J. P. Toennies, Ch. Wöll und G. Zhang, J. Chem. Phys. **96**, 4023 (1992).
- Tsa87 W. Tsai und W. H. Weinberg, J. Phys. Chem. **91**, 5302 (1987).
- Wea88 R. C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, (CRC Press, Boca Raton, FL, 1988), p. E-58.
- Wei79 M. Weiss, G. Ertl und F. Nitschke, Appl. Surf. Sci. **1**, 614 (1979).
- Wid99 W. Widdra, T. Moritz, K. L. Kostov, P. König, M. Stauer und U. Birkenheuer, Surf. Sci. **430**, L558 (1999).
- Wan01a J. Wang, Y. Wang und K. Jacobi, Surf. Sci. **482-485**, 153 (2001).
- Wan01b J. Wang, Y. Wang und K. Jacobi, Surf. Sci. **488**, 83 (2001).
- Wan01c J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi und G. Ertl, Surf. Sci. **481**, 113 (2001).
- Wan02a J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi und G. Ertl, J. Phys. Chem. B **106**, 3422 (2002).
- Wan02b J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi und G. Ertl, in Vorbereitung.
- Wol76 T. Woldbaek, P. Klæboe und D. H. Christensen, Acta Chem. Scand. **A 30**, 531 (1976).
- Zen90 W. Y. Zeng und A. Anderson, Phys. Stat. Sol. B **162**, 111 (1990).
- Zha00 L. Zang und H. Kisch, Angew. Chem. **112**, 4075 (2000).
- Zha02 C. J. Zhang, M. Lynch und P. Hu, Surf. Sci. **496**, 221 (2002).

- Zho88 Y. Zhou, S. Akhter und J. M. White, Surf. Sci. **202**, 357 (1988).
Zho99 M. Zhou und L. Andrews, J. Chem. Phys. **110**, 6820 (1999).

Veröffentlichungen

Erster Author

- Y. Wang, A. Lafosse und K. Jacobi: Adsorption and reaction of CO₂ on the RuO₂(110) surface. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5476 (2002).
- Y. Wang und K. Jacobi: Vibrational characterization of NH and NH₂ reaction intermediates on the Ru(11 $\bar{2}$ 0) surface. *Surf. Sci.* **507-510**, 773 (2002).
- Y. Wang, A. Lafosse und K. Jacobi: Stepwise dehydrogenation of NH₃ at the Ru(11 $\bar{2}$ 0) surface. *Surf. Sci.* **513**, 513 (2002).

Koauthor

- A. Lafosse, Y. Wang und K. Jacobi. Carbonate formation on the O-enriched RuO₂(110) surface. *J. Chem. Phys.* **117**, 2823 (2002).
- S. C. Badescu, P. Salo, T. Ala-Nissila, S. C. Ying, K. Jacobi, Y. Wang, K. Bedürftig und G. Ertl: Energetics and vibrational states for hydrogen on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.* **88**, 136101 (2002).
- K. Jacobi, Y. Wang, C.Y. Fan und H. Dietrich: Adsorption and thermal dehydrogenation of ammonia on Ru(11 $\bar{2}$ 1). *J. Chem. Phys.* **115**, 4306 (2001).
- J. Wang, Y. Wang und K. Jacobi: Dissociation of CO on the Ru(11 $\bar{2}$ 0) surface. *Surf. Sci.* **488**, 83 (2001).
- J. Wang, Y. Wang und K. Jacobi: The molecular adsorption of CO on the Ru(11 $\bar{2}$ 0) surface. *Surf. Sci.* **482-485**, 153 (2001).
- K. Jacobi, K. Bedürftig, Y. Wang und G. Ertl: From monomers to ice - new vibrational characteristics of H₂O adsorbed on Pt(111). *Surf. Sci.* **472**, 9 (2001).
- K. Bedürftig, S. Völkening, Y. Wang, J. Winterlin, K. Jacobi und G. Ertl: Vibrational and structural properties of OH adsorbed on Pt(111). *J. Chem. Phys.* **111**, 11147 (1999).

Danksagung

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) gilt mein besonderer Dank für die Gewährung eines großzügigen Stipendiums.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Ertl, Direktor der Abteilung Physikalische Chemie am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, danke ich für die Ermöglichung und Betreuung meiner Arbeit am Fritz-Haber-Institut.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Karl Jacobi für die intensive Betreuung, die engagierte Unterstützung, die Ermutigungen und das Vertrauen, sowie das freundschaftliche Verhältnis. Aufgrund seiner großen Erfahrungen konnte ich sehr viel von ihm lernen.

Herrn Prof. Dr. G. H. Findenegg danke ich für die Betreuung von Seiten der Technischen Universität Berlin.

Herrn Peter Geng danke ich für die kompetente Unterstützung bei der Bewältigung technischer Probleme und für die kollegiale Zusammenarbeit.

Herrn Dr. Kolja Bedürftig danke ich für viele Diskussionen sowie Hilfe bei Messungen in der Anfangsphase. Von seinen Erfahrungen mit der Apparatur konnte ich sehr profitieren.

Herren Dr. Jinhai Wang und Frau Dr. Anne Lafosse danke ich für die fruchtbare Zusammenarbeit.

Allen Kollegen der Arbeitsgruppe danke ich für das gute, von Hilfe- und Diskussionsbereitschaft geprägte Klima: Dr. Chaoyang Fan, Dr. Lutz Geelhaar, Dr. Juan. Márquez, Yevgeniy Temko und Dr. Takayuki Suzuki. Weiterhin gilt mein Dank Frau Ingeborg Reinhardt und Frau Maria Richard für ihre Hilfe bei verschiedenen Problemen. Frau Ingeborg Reinhardt danke ich besonders für die Durchsicht der Dissertation. Allen anderen Mitarbeitern in der Abteilung PC danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Lebenslauf

Yuemin Wang

Persönliche Angaben

Geburtsort Renqiu, Provinz Hebei, V. R. China

Geburtsdatum 16. August 1969

Familienstand verheiratet, ein Kind

Schulbildung

Sept. 1976-Juli 1981 Besuch der Grundschule in Renqiu, Provinz Hebei

Sept. 1981-Juli 1987 Besuch der Mittelschule in Renqiu, Provinz Hebei

Studium

Sept. 1987-Juli 1991 Chemie an der Nankai Universität, Tianjin

Juli 1991 Abschluß mit „Bachelor of Science“

Sept. 1991-Juli 1994 Aspirant an der Nankai Universität, Tianjin

Studienfachrichtung: Physikalische Chemie

Thema der Magisterarbeit: „Study on the Surface Interaction between metal Oxides and NaY Zeolite“

Juli 1994 Abschluß mit “Master of Science”

Berufstätigkeit

Juli 1994-Sept. 1996 Assistent an der Fakultät für Chemie der Nankai Universität

Okt. 1996-Mai 1998 Dozent an der Fakultät für Chemie der Nankai Universität

Juni 1998-Juli 2002 Beginn der Arbeit zur Dissertation am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. K. JACOBI und Prof. Dr. G. ERTL