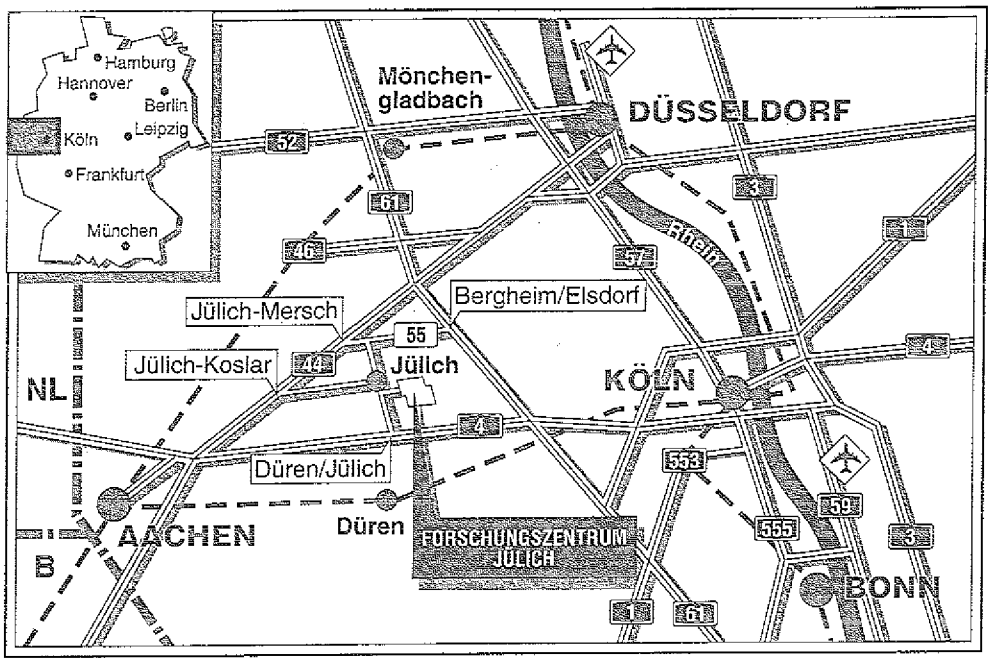
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik

Untersuchungen zur Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche

Markus Beat Hugenschmidt



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2439
ISSN 0366-0885
Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2439
D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Untersuchungen zur Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche

Markus Beat Hugenschmidt

Inhaltsverzeichnis

1.0 Abstract

Using modern molecular beam methods, essential steps in the water formation reaction on the Pt(111) surface have been identified. Several elementary steps have been investigated in detail, the main strategy being the correlation of transient reaction rates with various surface and adsorbate structures.

In the experiments oxygen and hydrogen (deuterium) are supplied from the gas phase and from a modulated molecular beam respectively, reacting on the surface to form water. The measurements were carried out at surface temperatures ranging from $T_s = 300\text{-}800K$.

In introductory experiments the adsorption of oxygen and the water desorption were studied. In contrast to results of other groups, an oxygen saturation coverage of $\theta_O = 0.25ML$ is observed in the temperature range $T_s = 300\text{-}600K$ and for exposures to oxygen with pressures of up to 4×10^{-5}mbar. At temperatures above 450K, adsorbed oxygen induces a modification of the Pt(111) surface. Although only a small number of surface atoms seems to be involved, the modification has a considerable effect on the H_2-O_2 reactivity. Scanning tunnel microscopy data suggest, that the atomic steps are roughened. Step roughness seems to be stabilized by a tiny amount of oxygen (θ_O<0,5% according to AES).

The desorption of D_2O shows no anomalies. In hydrogen as well as in oxygen excess, D_2O desorption follows a Knudsen- and a Maxwell-Boltzmann-distribution, corresponding to the surface temperature.

In modulated molecular beam experiments, adsorption and surface reaction could be studied almost totally separately.

Titrating adsorbed oxygen with deuterium, the D_2 sticking probability s_{D_2} was measured for various incident energies and angles (in the range: $E_\perp = E\cos^2(\vartheta_i) = 1{,}6 - 63$meV). Two adsorption channels are disinguished. One of them is independent of incident energy, the other is proportional to the square of $E_\perp$. The two channels depend in very different ways on coverage and structure of adsorbed oxygen.

The channel, which is independent of incident energy, is strongly correlated with order in the adsorbed oxygen layer (p(2x2)-islands). Taking advantage of an order-disorder transition of the adsorbate, which occurs at temperatures from 300 to 600K, the effects of coverage and order could be separated. A detailed comparison of deuterium sticking

and He-diffraction data shows, that this adsorption process is localized. Configurations of 4 to 7 oxygen atoms on p(2x2)-sites are sufficient to increase deuterium sticking probability.

The activated adsorption channel is independent of oxygen structure and is attenuated with increasing coverage. This may be explained within the picture of precursor adsorption, which has been suggested for the clean Pt(111) surface. The attenuation due to adsorbed oxygen is of the same order as induced by adsorbed hydrogen.

To investigate the surface reaction mechanism, molecular beam relaxation experiments were performed with constant D_2-adsorption flux and constant oxygen coverage (oxygen excess). In addition, experiments were performed at D_2-excess.

Two different defect sites on the surface are distinguished. First, sites with a high reactivity are postulated. Some indication is found, that kinks form these reactive sites. Second, straight atomic steps appear to influence the reaction differently: bonding at these sites causes temporal storage of less reactive, stronger bound deuterium. The difference in binding energy of the adsorbate at steps and on terraces is $\Delta E = 0{,}21$eV. Deuterium is expected to remain at steps in OD-molecules, since the corresponding binding energy difference for the atomic species is considerably smaller. The maximum coverage of deuterium at steps is estimated using MBRS pulse shape analysis and is of the order of the step density.

A reaction model is proposed, where the water reaction occurs exclusively at kink sites. Incorporating diffusion steps towards these sites, the model is capable to explain data in a broad coverage and pressure range. In hydrogen excess and modulated oxygen supply the overall reaction rate is diffusion limited. This provides a mean to observe the mobility of adsorbed oxygen.

1.0 Einleitung

Eine große Herausforderung für die Oberflächenphysik ist die Frage nach der katalytischen Wirkung mancher Festkörperoberflächen. Chemische Reaktionen werden in Anwesenheit eines Katalysators beschleunigt, da an der Oberfläche neue, günstigere Reaktionswege ermöglicht werden. Dieser Vorgang ist von außerordentlicher technischer Bedeutung; Anwendungen reichen von der Ammoniaksynthese, Kohlenwasserstoff-Hydrierung und -Dehydrierung bis zur wohlbekannten Reduktion der CO-Emission von PKW's durch den "Kat".

Die Vorgänge bei der technischen Katalyse sind äußerst komplex. Es ist schwierig, die chemische Zusammensetzung und die mikroskopische Struktur der dort verwendeten Oberflächen zu bestimmen, da meist Stoffgemische in Form kleiner Partikel als Katalysator dienen. Noch schwieriger ist es, aufzuklären, wie sich die Oberfläche unter dem Einfluß der Reaktanden verändert und welche Adsorbatzustände für den Reaktionsablauf wichtig sind. Bei typischen Gasdrücken von einigen bis einigen hundert Bar entzieht sich die Grenzfläche weitgehend einer genaueren Analyse unter Reaktionsbedingungen.

Um dennoch zu einem mikroskopischen Verständnis der Grenzflächenreaktion zu gelangen, werden Untersuchungen unter Ultrahochvakuum (UHV) mit modernen Oberflächenmethoden durchgeführt. Diese Methoden sind in den beiden letzten Jahrzehnten entwickelt worden und haben die Oberflächenphysik revolutioniert.

Als Substrate dienen Einkristalloberflächen, die bis auf atomare Skala definiert präpariert werden können. Für diese sehr homogenen Oberflächen ist die Struktur vieler Adsorbate bekannt. Den Reaktionsmechanismus von Oberflächenreaktionen stellt man sich als eine Abfolge von Elementarschritten vor. Damit richtet sich das Interesse auf mögliche Zwischenprodukte sowie auf die Art der Elementarprozesse. Typische Schritte sind die Adsorption von Gasmolekülen, die Diffusion und Reaktion von Adsorbaten auf der Oberfläche und die Desorption. Die oben angesprochenen Analysemethoden sind meist auf den Druckbereich unterhalb von etwa 10^{-6}mbar beschränkt, mit Molekularstrahlmethoden kann unter Reaktionsbedingungen mit effektiven Strahldrücken bis maximal etwa 10^{-4}mbar gemessen werden.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung einer Modellreaktion. Hierfür wurde die auf einer Pt(111)-Oberfläche ablaufende Wasserreaktion gewählt, d.h.

die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Dies ist eine klassische katalytische Reaktion; in der Gasphase ist sie sehr stark gehemmt, auf dieser Oberfläche läuft sie bereits bei Temperaturen oberhalb 180K ab (Desorptionstemperatur von Wasser). In gewisser Hinsicht ist es eine "einfache" Reaktion, Wasserstoff ist der kleinstmögliche Partner für eine Oxidationsreaktion. Außerdem ist die Pt(111)-Oberfläche recht stabil. Adsorbat- oder reaktionsbedingte Strukturänderungen der Terrassen, wie Rekonstruktion oder gar Facettierung, sind nicht bekannt. In den hier durchgeführten Experimenten wurde jedoch eine Modifikation der Oberfläche beobachtet, die oberhalb von 450K auftritt, falls Sauerstoff adsorbiert ist. Es gibt Hinweise, daß dabei die Struktur der - immer vorhandenen - atomaren Stufen verändert wird. Beide Reaktanden, Wasserstoff und Sauerstoff, adsorbieren im untersuchten Temperaturbereich $T_s \geq 300K$ dissoziativ. Die Adstrukturen sind ausgiebig untersucht worden und weitgehend bekannt.

Das Ziel dieser Arbeit ist, den Mechanismus dieser Modellreaktion herauszufinden und, soweit möglich, einige Elementarprozesse getrennt zu untersuchen. Die wichtigste und erfolgreichste Strategie, um diese Prozesse zu verstehen, ist hier die Korrelation von Reaktionsverlauf und Oberflächen- bzw. Adsorbatstruktur. Sehr geringe Strukturveränderungen, unvollständig ausgeheilte Defekte nach Ionenbeschuß sowie die oben genannte Modifikation durch adsorbierten Sauerstoff, können definiert "in situ" erzeugt werden. Wir werden sehen, daß bereits sehr kleine Störungen der ursprünglichen Oberflächenstruktur auf die Reaktion erheblichen Einfluß haben. Veränderungen der Adsorbatstruktur können mit der Wasserstoff-Adsorption korreliert werden.

Die Experimente stützen sich vor allem auf Molekularstrahlmethoden. Nach diesem einleitenden Abschnitt führt Kap.2 ein in den aktuellen Stand dieser Methoden zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen. Danach werden die speziell hier verwendeten und zum Teil weiterentwickelten Molekularstrahlmethoden erklärt. Anschließend wird die Apparatur dargestellt, an der die Experimente durchgeführt wurden.
Die Ergebnisse zur Wasserreaktion sind in den drei anschließenden Kapiteln zu finden. Zunächst werden vorbereitende Experimente dargestellt (Kap.3). Themen sind die Präparation der Pt(111)-Oberfläche sowie die Wechselwirkung der Oberfläche mit Sauerstoff. Insbesondere wird an dieser Stelle die beobachtete Modifikation der Oberflächenstruktur unter hohen Sauerstoffbedeckungen beschrieben. Anschließend werden kurz zwei Nebenaspekte der Wasserreaktion auf Platin betrachtet, nämlich die

Desorption von Wasser und die direkte Adsorption von Wasserstoff an Stufen auf der Oberfläche.

Die dissoziative Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff ist ein wichtiger Teilschritt der Reaktion und ist oft ratenbestimmend. Beschrieben wird die Adsorption durch die Haftwahrscheinlichkeit "s" (sticking probability), die hier die Wahrscheinlichkeit zur dissoziativen Adsorption eines auf die Oberfläche auftreffenden Moleküls angibt. Eine wichtige Frage ist, wie sich die Haftwahrscheinlichkeit der Reaktanden gegenüber der freien Oberfläche ändert, wenn Wasserstoff oder Sauerstoff adsorbiert sind. Hier wird detailliert die dissoziative Adsorption von Deuterium auf der Sauerstoff-bedeckten Oberfläche untersucht, wobei zwei Adsorptionswege unterschieden werden konnten (Kap.4). Neben der Einfallsenergie- und Winkelabhängigkeit interessierte der Zusammenhang mit der lokalen Adsorbatstruktur. Daraus können mikroskopische Adsorptionsmodelle abgeleitet werden.

Trotz zahlreicher Bemühungen in vielen Laboratorien blieb der Reaktionsmechanismus auf der Oberfläche bisher ungeklärt. Um Zwischenprodukte mit spektroskopischen Methoden zu identifizieren, wurde die Reaktion meist bei tiefen Temperaturen (T_s<200K) und hohen Bedeckungen studiert. In der hier vorgelegten Studie wurden Molekularstrahlrelaxations-Experimente bei 300-600K durchgeführt, um Einzelheiten des Reaktionsmechanismus adsorbierter Spezies zu bestimmen (Kap.5). Die Messungen erstrecken sich auf Bereiche hoher und niedriger Sauerstoffbedeckungen (Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Überschuß). Durch Korrelation des Reaktionsverlaufs mit kleinen Veränderungen der Oberflächenstruktur wurden einige Elementarreaktionen gefunden. Atomare Stufen auf der Oberfläche können Hydroxyl in einem wenig reaktiven Zustand binden. Die Bevölkerung dieses Zustandes steht in Konkurrenz zur Wasserbildung. Es wurden deutliche Hinweise dafür gefunden, daß die Reaktion inhomogen verläuft. Strukturuntersuchungen und der Vergleich des Reaktionsablaufs auf unterschiedlich präparierten Oberflächen lassen vermuten, daß Kink-Plätze besonders reaktive Stellen darstellen. Unter bestimmten Bedingungen ist die Reaktion durch die Diffusion von adsorbiertem Sauerstoff zu diesen Stellen begrenzt.

2.0 Experimentelle Methoden

2.1 Einführung

Für die Untersuchung von Oberflächenreaktionen unter UHV-Bedingungen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung. Bei niedrigen Probentemperaturen, wo keine nennenswerte Desorption von Adsorbaten stattfindet, werden spektroskopische Methoden eingesetzt, wie z.B. EELS (electron energy loss spectroscopy) und SSIMS (static secondary ion mass spectroscopy). Damit wird die Adsorbatzusammensetzung analysiert, insbesondere können Reaktionszwischenprodukte identifiziert werden. Man kann die bei tiefen Temperaturen eingefrorene Reaktion durch Tempern bis zu gewissen Stadien ablaufen lassen, um danach die adsorbierten Produkte zu bestimmen. Bei genügend hoher Zeitauflösung gelingt es für langsam ablaufende Reaktionen, den zeitlichen Konzentrationsverlauf von adsorbierten Zwischen- und Endprodukten aufzunehmen (time-resolved-EELS, SSIMS). Trotz dieser Informationsfülle ist eine Ableitung des Reaktionsmechanismus oft nicht möglich, da die Auflösungsgrenze für die o.g. Methoden bei etwa 0,01ML[1] liegt. Für Systeme, in denen die räumliche Kopplung der Adsorbate auf der Oberfläche wichtig ist, werden seit kurzem ortsauflösende spektroskopische Methoden eingesetzt /1/.

Bei höheren Temperaturen desorbieren adsorbierte Zwischen- und Endprodukte der Reaktion. Sie können somit in der Gasphase nachgewiesen werden. Mißt man Reaktionsraten, während die Temperatur linear oder sprunghaft erhöht wird, so kann man ebenfalls Aussagen über den Reaktionsmechanismus treffen.

Molekularstrahlmethoden arbeiten isotherm, oberhalb der Desorptionstemperatur des Reaktionsproduktes. Durch Strahlmodulation wird eine hohe Zeitauflösung erreicht (typ.$\simeq$100μs), wobei zugleich je nach Meßbedingungen sehr geringe Adsorbatbedeckungen nachgewiesen werden können. Die hier angesprochene Molekularstrahl-Relaxationsspektroskopie wird ausführlich in den nachfolgenden Abschnitten erläutert. Mittels He-Streuung kann die Majoritätsbedeckung, d.h. die

---

1 1ML = 1Monolayer; hierfür existieren zwei verschiedene Definitionen:
a) Bedeckung, bei der die Flächendichten des Adsorbats und der obersten Substratschicht gleich sind. b) Sättigungsbedeckung für die erste Adsorbatlage. In dieser Arbeit wird Definition a) verwendet.

Bedeckung des in hoher Konzentration vorliegenden Adsorbats, unter Reaktionsbedingungen gemessen werden.
In der hier vorgelegten Studie nehmen Molekularstrahlmethoden eine zentrale Stellung ein. Sie sind das wichtigste Mittel zur Analyse von Adsorptionsprozessen und Oberflächenreaktionen. Für Strukturuntersuchungen werden begleitend STM (scanning tunneling microscopy), LEED (low energy electron diffraction) und AES (Auger electron spectroscopy) eingesetzt. Zunächst soll ein kurzer Überblick über die bisherige Verwendung von Molekularstrahlmethoden zur Untersuchung von Oberflächenreaktionen gegeben werden. In den nachfolgenden Abschnitten wird dann die im Rahmen dieser Arbeit gewählte Vorgehensweise dargestellt.

2.2 Molekularstrahl-Relaxationsspektroskopie - Krise und Auswege

Molekularstrahl-Relaxationsspektroskopie (MBRS, molecular beam relaxation spectroscopy) wird seit den sechziger Jahren für Untersuchungen von Oberflächenreaktionen eingesetzt. Die Grundidee ist dabei die folgende: Durch periodisches Unterbrechen (Choppen) eines Molekularstrahls wird die Zufuhr eines Reaktanden zeitlich moduliert. Beobachtet wird die Antwort auf diese Störung des Reaktionsablaufs über den zeitlichen Verlauf desorbierender Reaktionsprodukte. Nach jeder sprunghaften Änderung der Auftreffrate eines Reaktanden relaxiert das Adsorbatsystem und somit auch die Desorptionsrate des Reaktionsprodukts.
Die experimentelle Anordnung ist schematisch in Abb.2.1 dargestellt. Für binäre Reaktionen wird in der Regel ein Reaktand durch den Strahl zugeführt, der andere adsorbiert kontinuierlich aus einem Hintergrundgas. Hiermit beobachtbare Relaxationszeiten liegen zwischen 10^{-4}s und >1s. Es hat sich gezeigt, daß damit Zeitkonstanten vieler Oberflächenprozesse in einem interessanten Temperaturbereich, d.h. bei Temperaturen hoher Gesamtreaktionsraten, zugänglich sind.
Die Methode hat offensichtliche Vorteile: Im Gegensatz zu TDS (thermal desorption spectroscopy) und TPR (temperature programmed reaction) kann isotherm gemessen werden. Dadurch können thermische Effekte von vorneherein getrennt betrachtet werden, die Modellierung der Reaktion ist gegenüber nicht-isothermen Methoden wesentlich einfacher. MBRS gestattet es außerdem, den Reaktionsverlauf zerstörungsfrei und

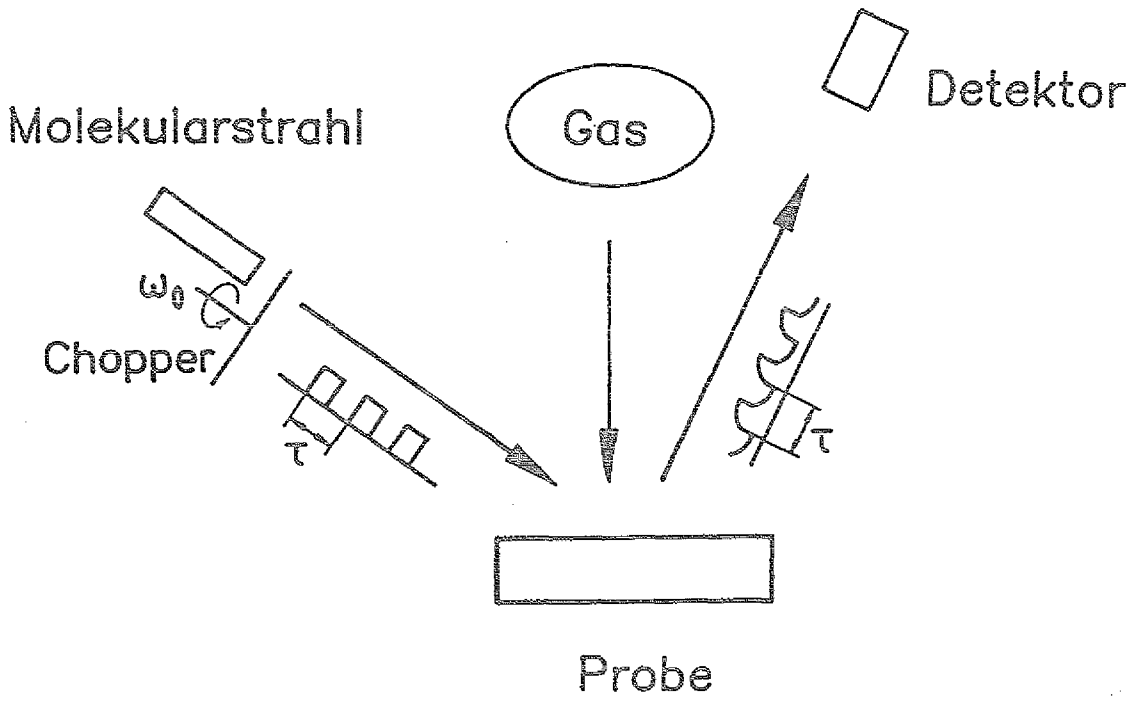


Abb.2.1: Schema eines Molekularstrahl-Relaxations-Experimentes
Ein Reaktand adsorbiert aus einem Molekularstrahl (Chopperperiode τ), der andere Reaktand adsorbiert kontinuierlich aus der Gasphase. Beobachtungsgröße ist der zeitliche Verlauf der Intensität eines desorbierenden Reaktionsproduktes.

oberflächensensitiv zu beobachten, da die Reaktanden bzw. Reaktionsprodukte selbst als Sondeteilchen benutzt werden, deren Hin- und Rückflug stoßfrei verläuft.

Die Analyse der Relaxationsspektren wird bisher üblicherweise im Frequenzraum durchgeführt. Einen Rückblick geben D'Evelyn und Madix /2/. Der Grund für diesen Weg in der Auswertung ist der folgende: Die Relaxation wird für ein System von linearen Prozessen vollständig durch eine Transferfunktion $F(\omega)$ charakterisiert. Diese beschreibt die Dämpfung und Phasenverschiebung der Fourierkomponenten mit Frequenz ω der Eingangsmodulation. Für eine Reihe von kinetischen Modellen ist $F(\omega)$ berechnet worden, z.B. für einfache Adsorption/Desorption, Ketten- und Parallelreaktionen, z.T. einschließlich Adsorbatdiffusion /2-7/. Durch Vergleich der experimentell bestimmten

mit der berechneten Transferfunktion kann man auf den Reaktionsmechanismus schließen. Anschließend können Reaktionskonstanten bzw. Verweilzeiten bestimmt werden. Unter der Annahme eines bestimmten, einfachen Mechanismus kann die Messung auf die Bestimmung der ersten Fourierkomponente reduziert werden. Jedoch müssen höhere Fourierkomponenten für ein Anpassung komplizierterer Modelle einbezogen werden. Eine Wichtung der Komponenten ist schwierig und damit auch die Identifikation des Reaktionsmechanismus.

Ein anderer Ansatz wird bei der Pulsformanalyse gewählt. Das gesamte Relaxationsspektrum, d.h. Ein- und Ausschwingen des Signals, werden im Zeitraum ausgewertet. Hinsichtlich des Informationsgehalts sind Zeitraum- und Frequenzraumspektren wegen der Vollständigkeit und Unitarität der Fouriertransformation äquivalent. Ein Vorteil der Analyse im Zeitraum ist jedoch die unmittelbare Einsicht in den experimentellen Fehler, der der Poisson-Statistik gehorcht. Manchmal sprechen auch praktische Gründe für eine Zeitraumanalyse. Kanäle mit sehr unterschiedlichen Verweilzeiten werden z.B. sofort getrennt /8,9/. Außerdem lassen sich durch Integration eines Abschnittes des Desorptionssignals Bedeckungen abschätzen. Durch die hohe Zeitauflösung sind sehr kleine Bedeckungen nachweisbar, beispielsweise liegt für eine Desorptionsrate von 0,1ML/s die maximale Auflösung bei $10^{-4}s \times 0{,}1ML/s = 10^{-5}ML$.

Bei sehr niedrigen Modulationsfrequenzen ändert sich die Majoritätsbedeckung innerhalb der Periode. Wenn diese Bedeckungsänderungen weitgehend den Verlauf der Reaktionsrate bestimmen, wird im folgenden nicht von Relaxationsspektroskopie, sondern von *zyklischer Titration* gesprochen. Gerade in diesem Grenzfall macht eine Transformation in den Frequenzraum wenig Sinn: mit der Bedeckung variieren in aller Regel die Haftwahrscheinlichkeiten in komplizierter Weise, wodurch sich die einzelnen Fourierkomponenten im Relaxationssignal stark mischen.

Die Grenzen der Molekularstrahl-Relaxationsspektroskopie wurden in den letzten Jahren deutlich. Auftretende Nichtlinearitäten sowie ein zunehmender Komplexitätsgrad der Reaktionsmodelle erschweren eine Analyse allein über den oben genannten Weg. Nichtlinearitäten treten auf, falls Reaktionsraten gleichzeitig von zwei variierenden Konzentrationen abhängen, wie z.B. in der Rekombination, oder falls die Haftwahrscheinlichkeit stark bedeckungsabhängig ist. Müssen viele Elementarprozesse einbezogen werden, ist eine Berechnung der Relaxationsspektren meist nur numerisch möglich.

Um diesen neuen Anforderungen gerecht zu werden, kann die Methode in zwei Richtungen weiterentwickelt werden. Ein Ausweg bietet die Linearisierung. Rechnerisch kann man bereits brauchbare Näherungen für die Transferfunktion erhalten, wenn, ausgehend von der stationären Lösung, lediglich lineare Störungen betrachtet werden /10/. Auch die Linearisierung des Experiments wurde vorgeschlagen, bisher jedoch noch nicht realisiert: Der modulierte Anteil kann als lineare Störung betrachtet werden, falls dieser klein gegen einen hinzukommenden konstanten Adsorptionsfluß gehalten wird. Dem Vorteil der leichteren Auswertung stehen jedoch der erhöhte Aufwand eines zusätzlichen Molekularstrahls und die notwendige Reduktion des modulierten Meßsignals entgegen, was längere Meßzeiten erfordert.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Weg einer kompletten Pulsformanalyse gewählt, wobei durch ergänzende Experimente die Anzahl der freien Parameter des Systems eingeschränkt wird. Generelles Ziel ist, die Prozesse Adsorption, Reaktion und Diffusion auf der Oberfläche sowie Desorption soweit möglich zu trennen.
Der Einfluß der Adsorption kann bestimmt werden durch Variation von Molekül-Einfallsparametern wie Einfallswinkel, -energie und Auftreffrate. Diejenige Adsorptionsrate, die die Gesamtreaktionsrate limitiert, läßt sich bestimmen, indem man das Desorptionssignal integriert. Es stellt einen bedeutenden Fortschritt dar, wenn im Experiment dadurch Adsorptionsraten, und nicht nur Auftreffraten kontrolliert werden können, da somit Effekte der Haftwahrscheinlichkeit eliminiert werden können.
Sehr wichtig für die Bestimmung des Reaktionsmechanismus, aber nur schwer zugänglich, sind die Adsorbatbedeckungen unter Reaktionsbedingungen. Mit Hilfe der spiegelnden He-Streuung ist es möglich, zumindest die Majoritätsbedeckung zu messen. Mit diesen experimentellen Mitteln kommt man den Vorgängen auf der Oberfläche, die das eigentliche Ziel der Untersuchung sind, einen Schritt näher.
Um komplexere Reaktionsmechanismen handhaben zu können, wurde ein Programm erstellt, das Relaxationsspektren numerisch berechnet. Die Modellparameter können außerdem durch ein Optimierverfahren so angepaßt werden, daß simulierte und gemessene Spektren bestmöglich übereinstimmen. Schwierig bleibt die Bestimmung eines Reaktionsmodells. Eine Möglichkeit zur Überprüfung ist gegeben, falls z.B. Messungen mit verschiedenen Auftreffraten und Frequenzen vorliegen.

In den hier vorgestellten Experimenten werden im wesentlichen drei Molekularstrahlmethoden unterschieden:

- Die Molekularstrahl-Titration; sie dient hier zur Messung der Haftwahrscheinlichkeit von Wasserstoff als Funktion von Einfallswinkel und -energie. Außerdem ergibt sich ein Maß für die Sauerstoffbedeckung.

- Die "eigentliche" Molekularstrahl-Relaxationsspektroskopie; damit können Aussagen über mittlere Verweilzeiten, Reaktionszeiten sowie -mechanismen gewonnen werden.

- Die He-Streuung; unter Reaktionsbedingungen wird mit spekularer Streuung (Spiegelstreuung, Beugung 0. Ordnung) die Majoritätsbedeckung gemessen, mit Beugung höherer Ordnung wird die Adsorbatstruktur bestimmt. Außerdem sind mit dieser Methode sehr kleine Konzentrationen von Stufen bzw. Verunreinigungen meßbar.

Diese Methoden werden in den nun folgenden Kapiteln 2.3-2.5 im einzelnen dargestellt.

2.3 Molekularstrahl-Titration

In der Oberflächenphysik spricht man von Titration, wenn ein Adsorbat A solange einem Gas B ausgesetzt wird, bis es vollständig durch eine Reaktion umgesetzt worden ist. Charakteristisch für eine Titration ist die Änderung einer Adsorbatbedeckung, genauer gesagt der Majoritätsbedeckung, über einen großen Bereich. Titrationsmessungen werden nicht nur dazu verwendet, die Menge eines Adsorbats zu bestimmen, aus dem Verlauf der Titration kann man auch auf die Vorgänge an der Oberfläche schließen. Hier soll gezeigt werden, daß unter gewissen Bedingungen die Reaktionsrate allein durch die Adsorptionrate bestimmt ist. Damit spiegelt die Titration bei konstanter Auftreffrate den Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit "s" (sticking coefficient) wider. Die Haftwahrscheinlichkeit spielt in der Oberflächenphysik eine wichtige Rolle, da sie die Kopplung zwischen Gasphase und Adsorbat beschreibt /11/. Aus dem Verhalten von "s" kann man unter anderem Rückschlüsse auf den Adsorptionsprozeß ziehen.
Bei der hier erstmals durchgeführten Molekularstrahl-Titration sind die einfallenden Moleküle bezüglich Richtung und Energie gut definiert. Wie wir später sehen werden, können damit verschiedene Adsorptionskanäle getrennt werden (Kap.4). Um mittels Titration die Haftwahrscheinlichkeit zu messen, muß gewährleistet sein, daß die Bedeckung von A immer in dem selben Maß abnimmt, wie B adsorbiert. Das bedeutet, daß auf der Zeitskala der Titration alle Zeiten zu vernachlässigen sind, die für Reaktions-, Diffusions- und Desorptionsschritte, im folgenden Relaxationsschritte genannt, benötigt werden. Im Experiment bedeutet dies, daß die Adsorptionsrate von B genügend klein, die Probentemperatur genügend hoch gehalten wird. Dennoch ist eine Trennung der beiden Problemkreise - Adsorption und Relaxation - wie wir weiter unten sehen werden, nicht vollständig möglich.

Am Beispiel der Titration von adsorbiertem Sauerstoff mittels Deuterium soll dies konkret erläutert werden. Auf eine Sauerstoff-bedeckte Oberfläche trifft ab einem gewissen Zeitpunkt ($t=0$) D_2 aus einem Molekularstrahl mit einer konstanten Rate J_{D_2}. Die Adsorption von D_2 ist während fast der gesamten Titrationszeit ratenbestimmend für die Produktion und die nachfolgende Desorption von Wasser, D_2O. Außerdem ist die Wasserbildung der einzig mögliche Reaktionsweg für adsorbierte D-Atome. Rekombinative Desorption von D_2 findet in diesem Bereich der Titration nicht statt /12/.

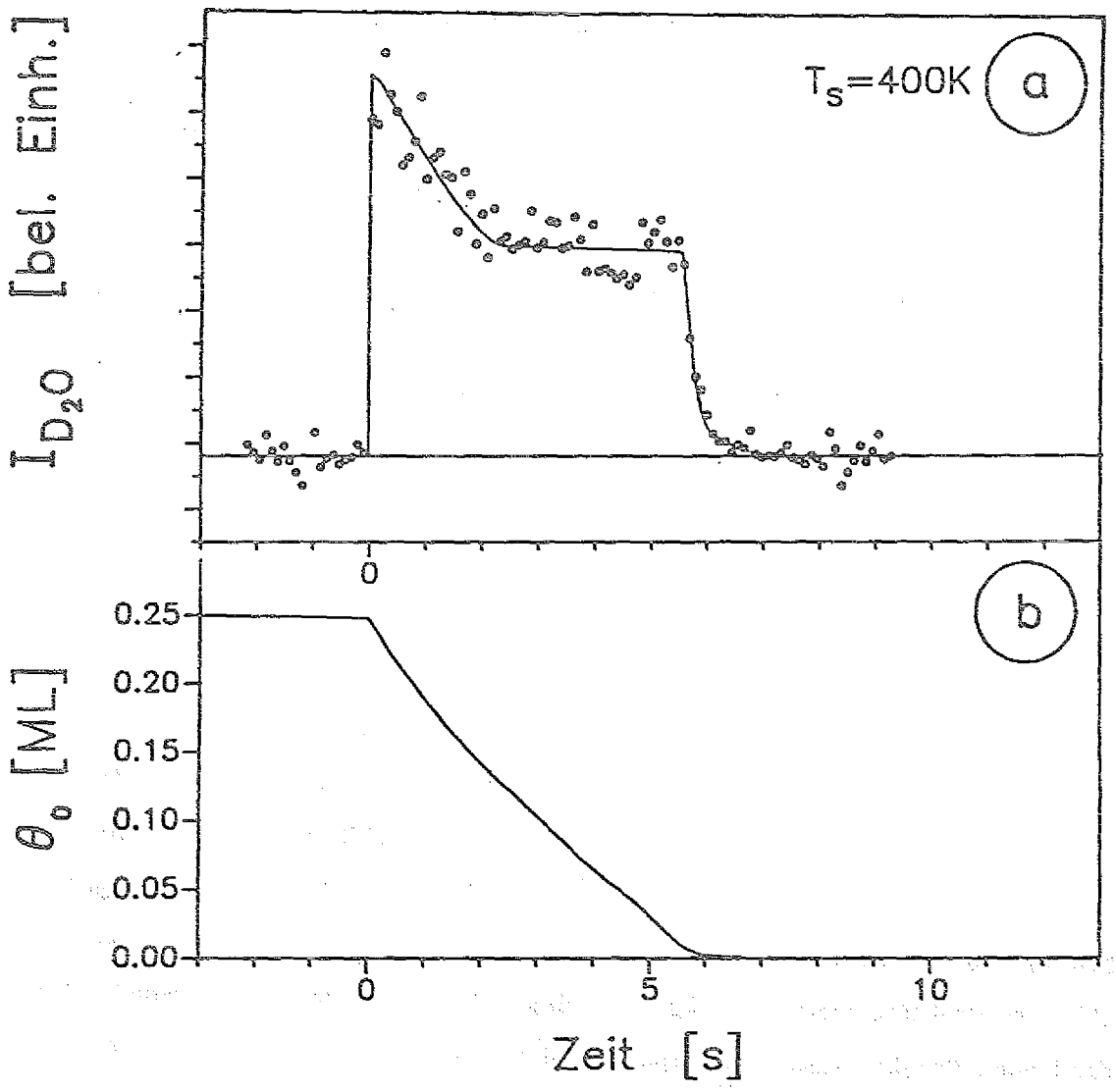


Abb.2.2: Molekularstrahl-Titration

a) Intensität des desorbierenden D_2O während der Titration einer gesättigten Sauerstoffschicht durch Deuterium, das ab t = 0s aus einem Molekularstrahl auf die Oberfläche auftrifft ($\vartheta_i = 46°$, E = 63meV, Oberflächenstruktur S_2).

b) Aus der Titrationskurve in a) berechneter Verlauf der Sauerstoffbedeckung θ_O.

Damit sind D_2O-Desorptionsrate (I_{D_2O}) und D_2-Adsorptionsrate identisch. Letztere ist das Produkt von Auftreffrate und Haftwahrscheinlichkeit s_{D_2}. Es gilt damit:

$$I_{D_2O} = s_{D_2} J_{D_2} \tag{2.1}$$

In Abb.2.2a sehen wir den zeitlichen Verlauf der D_2O-Desorption, beobachtet während der Titration einer gesättigten Sauerstoffschicht durch Deuterium bei einer Probentemperatur von 400K. Die gezeigten Daten stammen aus 10 addierten Titrationsläufen, das Signal/Untergrund-Verhältnis beträgt etwa $S/U \simeq 3/2$. Nach Öffnen des Strahlchoppers ($t=0$) springt das Meßsignal unmittelbar auf ein Niveau, das durch die D_2-Adsorptionsrate bestimmt wird (Gl.2.1). Die Anstiegszeit wurde in Relaxationsexperimenten unter vergleichbaren Bedingungen gemessen und liegt unter 0,1ms. Wie wir später sehen werden, bleibt die D_2-Adsorption in der Titration bis zum scharfen Knick bei $t \simeq 5{,}6$s ratenbestimmend; I_{D_2O} spiegelt somit die abnehmende D_2-Haftwahrscheinlichkeit wider. Die nachfolgende steile Flanke kündigt das Ende der Titration an. Gleichzeitig mit diesem Abfallen der D_2O-Desorption setzt nun die Desorption von Wasserstoff ein. Gezeigt wurde dies mit Hilfe einer Isotopenaustauschreaktion, in der H_2 und D_2 adsorbiert werden und die Desorption von HD gemessen wird /12/. Hat das D_2O-Signal am Ende der Titration den anfänglichen Untergrundwert erreicht, ist kein reaktiver Sauerstoff mehr adsorbiert. Aus Messungen der He-Reflektivität und Augerelektron-Spektren wird entnommen, daß die Sauerstoffbedeckung tatsächlich verschwindet: $\theta_O < 0{,}5\%$.

Die Breite der Flanke wird durch mehrere Faktoren bestimmt: Einerseits sind apparative Effekte zu berücksichtigen. Eine Variation der Strahlintensität über der Oberfläche führt zur Verschmierung der Titrationszeiten. Da wegen der kleinen D_2O-Zählrate mehrere Spektren addiert werden müssen, führen geringe Schwankungen in der Strahlintensität und der Anfangsbedeckung ebenfalls zu einer Verbreiterung. Eine kleine weitere Störung ist durch die Pumpzeitkonstante der Streukammer gegeben, die etwa 1s beträgt. Diese Störung besitzt jedoch nur eine geringe Amplitude und kann deshalb im folgenden vernachlässigt werden.

Andere Ursachen für die Breite der Flanke liegen in den Vorgängen an der Oberfläche. Die Rate der Oberflächenreaktion kann während der Titration stark absinken, besonders wenn nur noch wenig Sauerstoff adsorbiert ist. Wird diese Reaktionsrate vergleichbar oder kleiner als die Adsorptionsrate von D_2, ist die Wasserproduktion nicht mehr allein

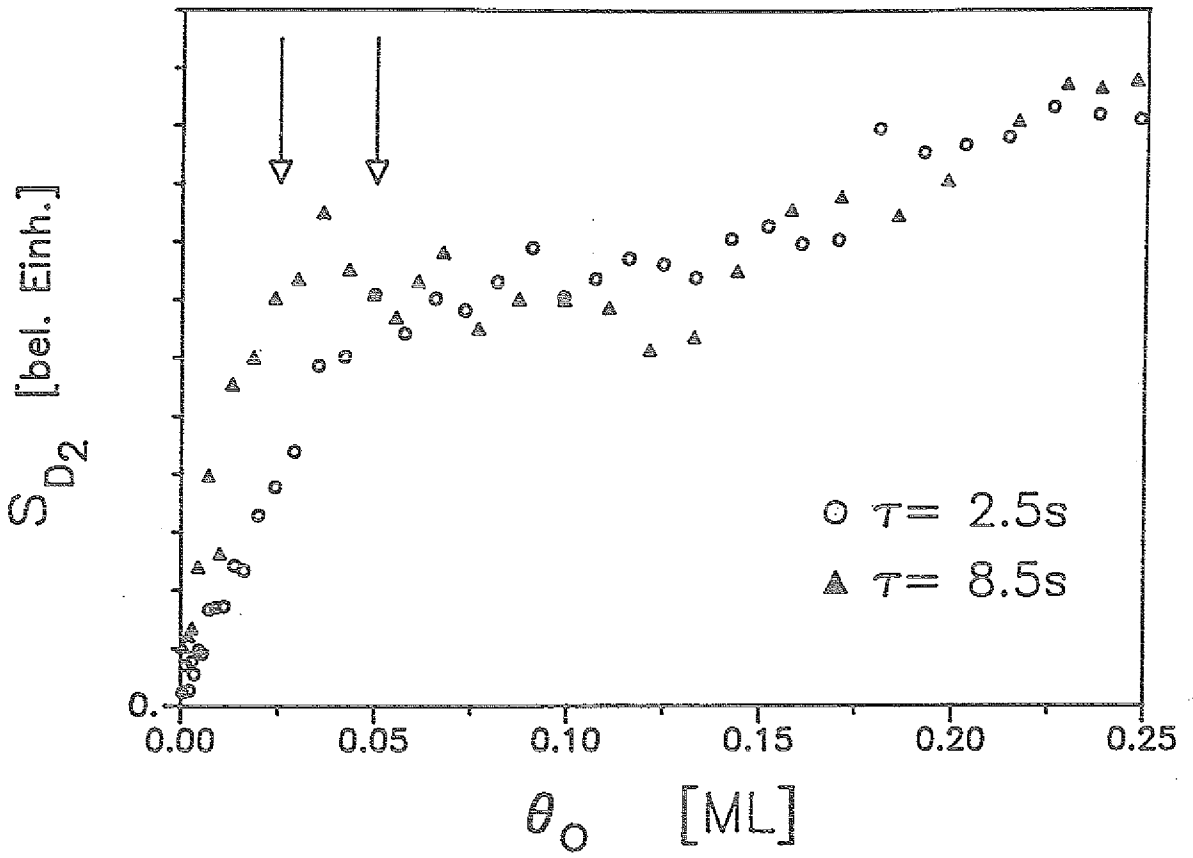


Abb.2.3: Bestimmung der Haftwahrscheinlichkeit $s_{D_2}(\theta_O)$

Die Bestimmung von $s_{D_2}(\theta_O)$ wird hier für zwei Titrationsspektren durchgeführt, die bei unterschiedlichen D_2-Auftreffraten gemessen wurden (Titrationszeiten $\tau = 2{,}5$s und 8,5s). Dadurch wird die untere Grenze für die Haftwahrscheinlichkeits-Auswertung deutlich (Pfeilmarkierungen). In beiden Fällen betrug $\vartheta_i = 46°$, E = 63meV und $T_s = 400$K.

---

adsorptions-limitiert. Damit ist in diesem Bereich I_{D_2O} kein Maß für die Haftwahrscheinlichkeit von D_2.

Variiert man die Probentemperatur, kann der Einfluß der Reaktionsrate von apparativen Effekten getrennt werden. Bei den hier typischen Adsorptionsraten von 0,1ML/s, dominiert oberhalb von etwa 400K der Einfluß der Strahlinhomogenität. Aus der Breite der Flanke relativ zur gesamten Titrationszeit läßt sich direkt eine Obergrenze für die Strahlinhomogenität von 5% angeben.

Treten zur Titrationsreaktion keine konkurrierenden Prozesse auf, wie Sauerstoffdesorption oder -reaktion mit Restgasen, ist I_{D_2O} zudem ein Maß für die Abnahme der Sauerstoffbedeckung θ_O:

$$I_{D_2O}(t) = -\, d\theta_O(t)/dt \tag{2.2}$$

Dadurch kann man aus dem zeitlichen Verlauf der D_2O-Desorption eine zweite Information erhalten. Durch Integration von Gl.(2.2) kann $\theta_O(t)$ angegeben werden. Für die Berechnung der Sauerstoff-Bedeckungsskala wurde der Zeitpunkt für nominell $\theta_O = 0$ auf das Ende der Flanke gelegt. Zu diesem Zeitpunkt verschwindet die Sauerstoffbedeckung, da innerhalb des gesamten Strahlflecks auf der Probe kein Sauerstoff mehr nachweisbar ist. Hat man so Beginn ($t = 0$) und Ende der Skala festgelegt, kann über Gl.(2.2) aus dem D_2O-Meßsignal der Verlauf von θ_O berechnet werden (Abb.2.2b). Der Fehler in der Bestimmung der mittleren Sauerstoffbedeckung ist wegen der Strahlinhomogenität für kleine θ_O am größten. Er beträgt dort etwa 0,01ML und verschwindet für große θ_O.
Hat man derart eine Bedeckungsskala bestimmt, erhält man schließlich über Gl.(2.1) die Haftwahrscheinlichkeit $s_{D_2}(\theta_O)$, bei bekannter Strahlintensität auch als Absolutwert.

Leistungsfähigkeit und Grenzen dieser Methode lassen sich wie folgt aufzeigen. Es wurden Titrationsspektren mit zwei verschiedenen D_2-Strahlintensitäten unter sonst identischen Bedingungen aufgenommen, so daß die Titrationszeiten 2,5s bzw. 8,5s betrugen. Wie leicht einzusehen ist, sollte die Bestimmung von $s_{D_2}(\theta_O)$ für beide Fälle zum gleichen Resultat führen. Abweichungen treten dann auf, wenn I_{D_2O} nicht proportional zur D_2-Auftreffrate ist, die D_2-Adsorption also nicht allein ratenbestimmend ist. In Abb.2.3 ist $s_{D_2}(\theta_O)$ dargestellt, ausgewertet aus den beiden genannten Messungen. Die beiden Resultate für die Haftwahrscheinlichkeit sind in einem weiten Bedeckungsbereich annähernd gleich, bei kleinen θ_O zeigen sich jedoch deutlich Abweichungen (vgl. Pfeilmarkierungen). Hier ist, wie oben erwähnt, die Rate der Bildung von D_2O kleiner als die Adsorptionsrate von D_2. Dadurch steigt die Bedeckung von Deuterium an und eventuell öffnen sich neben dem bisher dominanten neue Reaktionskanäle, wie z.B. die Desorption von D_2.
Wir sehen, daß durch ein Titrationsexperiment der Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit fast über den gesamten Bedeckungsbereich des Sauerstoffs erfaßt werden kann. Nur bei sehr kleinem θ_O ist das Experiment nicht mehr aussagekräftig, wobei die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen von der Adsorptionsrate und der Probentemperatur ab-

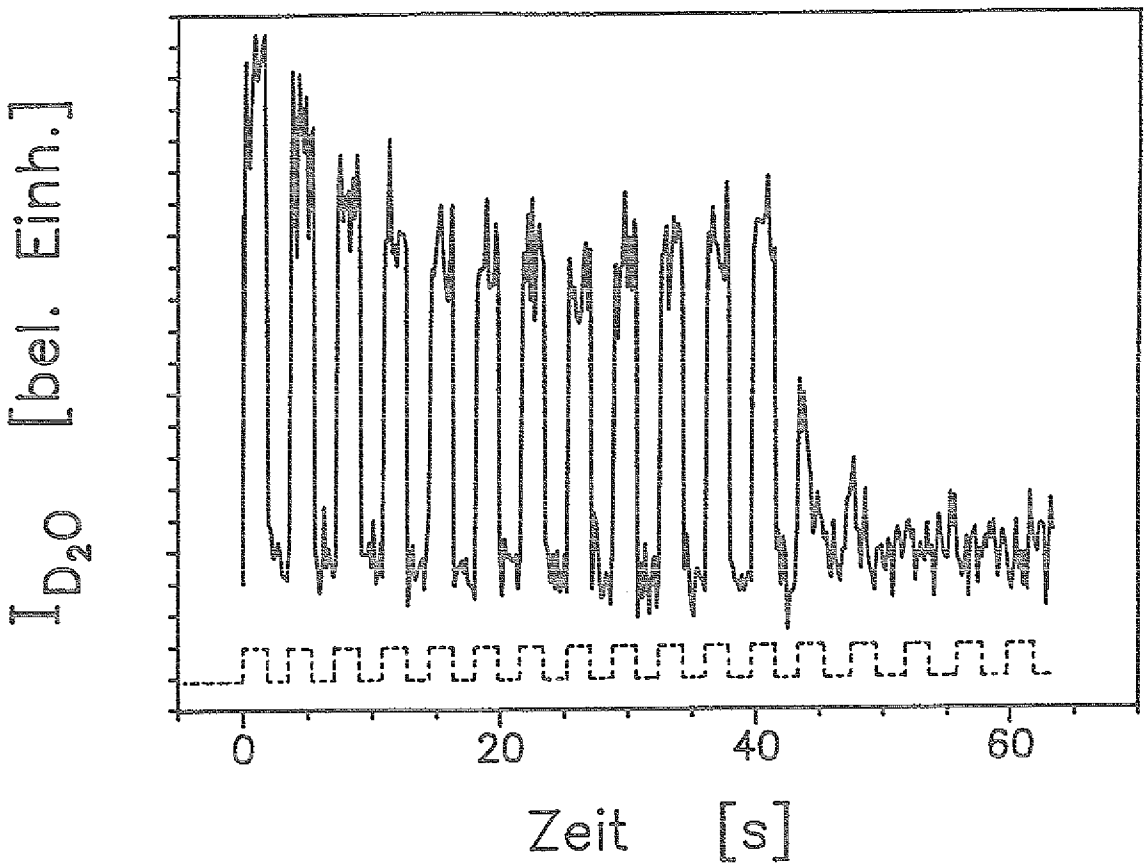


Abb.2.4: Gepulste Titration

Verlauf der Titration einer gesättigten Sauerstoffschicht mittels D_2 bei $T_s = 400K$, wobei der Strahl zusätzlich mit einer Periode von $\tau = 3{,}6s$ gepulst wurde ($\vartheta_i = 46°$, $E = 63meV$, Oberflächenstruktur S_2). Die gestrichelte Linie gibt schematisch die Strahlmodulation wider.

hängt. Um diese Grenze zu möglichst kleinen θ_0 zu verschieben, wurden bei $T_s = 325K$ kleine D_2-Adsorptionsraten verwendet; entsprechend lagen die Titrationszeiten bei bis zu 600s.

Man kann auf eine andere Weise sehr anschaulich zeigen, daß die D_2O-Desorption der D_2-Adsorption folgt und kein Deuterium auf der Fläche gespeichert wird, wenn der D_2-Strahl während der Titration moduliert wird. Abb.2.4 zeigt den Verlauf des D_2O-Signals für eine Strahlmodulation mit einer Periode von $\tau = 3{,}6s$. Die Titration wird nun "scheibchenweise" vollzogen, abgesehen davon entspricht sie jedoch vollkommen der in Abb.2.2a gezeigten "normalen" Titration. Erst am Ende der Titration sehen wir eine

Demodulation; dann öffnen sich, wie oben beschrieben, neue Reaktionswege für Deuterium.

Genaugenommen müssen für ein gutes Titrationsexperiment noch einige andere Bedingungen erfüllt sein. Für das System D_2 + O/Pt(111) wurde dies ausführlich überprüft. Mit der Titration konkurrierende Prozesse können vernachlässigt werden. Sauerstoff desorbiert erst ab $T_s > 600K$ /13/. "Clean off" - Effekte, d.h. ein Abreagieren von Sauerstoff durch Restgase wie Wasserstoff oder CO, wurden innerhalb von Zeiten der Größenordnung einiger Minuten nicht beobachtet /14/. Bis zur steilen abfallenden Flanke im D_2O-Signal ist die Wasserreaktion für adsorbiertes Deuterium der einzige Weg, die Fläche zu verlassen /12/. Die Winkelverteilung des desorbierenden D_2O ist unabhängig von θ_0 ($\cos\vartheta_f$-Verteilung, s. Kap.3.5). Damit ist das gemessene Signal $I_{D_2O}(t,\vartheta_f)$ proportional zur gesamten D_2O-Desorption. Die Desorptionszeiten für D_2O sind oberhalb 300K zu vernachlässigen. Aus dem Thermodesorptionspeak bei $\simeq$215K /15,16/ und einem angenommenen Präexponenten von 10^{13} wird abgeschätzt, daß die Desorptionszeitkonstante bei 300K unter 10^{-4}s liegt.

Die Titration kann leicht mit He-Streuung kombiniert werden, falls z.B. ein He/D_2-Molekularstrahl verwendet wird. Damit steht zusätzlich eine Fülle von Information über das Adsorbat zur Verfügung, wie es aus TEAS-Experimenten (thermal energy atom scattering) bekannt ist /17, Kap.2.5/. Die Titration liefert hierzu direkt eine Bedeckungsskala, die in anderen Experimenten schwieriger zu ermitteln ist.

Zyklische Titration

Es ist meßtechnisch sehr aufwendig, Titrations-Spektren 'mit guter Statistik' aufzunehmen, da dieses Experiment zur Zeit nicht automatisierbar ist. Sind Desorptionssignale mit kleinem Signal-Untergrundverhältnis zu messen, wie etwa in Isotopenexperimenten, oder kommt es auf Details im Spektrum an, kann man sich mit der zyklischen Titration behelfen. Hierbei bleibt der Hintergrunddruck konstant wie bei einem MBRS-Experiment, der Strahl wird jedoch langsam moduliert, so daß die Majoritätsbedeckung über einen weiten Bereich schwankt, wie es für eine Titration charakteristisch ist /12/. Mit dieser Methode ist es außerdem möglich, Gleichgewichts-Reaktionsraten zu messen, da sich in der Regel bereits nach einigen Zehntelsekunden ein

Gleichgewicht entsprechend den effektiven Drücken von Strahl und Hintergrund einstellt. Der Nachteil der zyklischen Titration besteht darin, daß wegen der Adsorption aus dem Hintergrundgas der Bedeckungsverlauf der titrierten Substanz - hier Sauerstoff - nicht direkt berechnet werden kann.

2.4 MBRS

Wie in dem Einführungsabschnitt erläutert, wird in dieser Arbeit nur von Molekularstrahl-Relaxationsspektroskopie (MBRS) gesprochen, wenn innerhalb der Periode der Strahlmodulation die Majoritätsbedeckung nicht über einen großen Bereich schwankt. Insbesondere bedeutet dies, daß nun die Periode von der gleichen Größenordnung ist wie Zeiten einzelner Teilschritte der Oberflächenreaktion. Damit bestimmen diese Zeiten das Relaxationsspektrum, das als Antwort auf die rechteckförmige Modulation in der Zufuhr eines Reaktanden entsteht. Der hier gewählte Aufbau des Experiments erlaubt es, Zeitkonstanten bis hinunter zu 0,1ms zu bestimmen, wobei die Breite der Flugzeitverteilung der desorbierenden Moleküle limitierend ist.

Um die Leistungsfähigkeit der Methode zu verstehen, soll der Zusammenhang zwischen den auf der Oberfläche ablaufenden Prozessen und dem resultierenden Relaxationsspektrum dargestellt werden. Ausgangspunkt ist eine Betrachtung der Vorgänge auf atomarer Ebene, wo verschiedene Elementarschritte unterschieden werden. Ein Elementarschritt, wie z.B.

$$A + B \xrightarrow{k} C$$

beschreibt dabei nicht nur die Stöchiometrie der Umsetzung, sondern besitzt auch eine mechanistische Bedeutung. Deshalb läßt sich daraus die Ratengleichung (rate expression) für den Übergang ablesen /18,19/. Die Übergangsrate ist hier beispielsweise 1.Ordnung in den Bedeckungen von A und B:

$$r = k\,\theta_A\,\theta_B$$

Damit ist die Rate des Elementarschritts aufgespalten in eine Konzentrationsabhängigkeit und eine Geschwindigkeitskonstante k, die die Temperaturabhängigkeit enthält. Werte für k lassen sich abschätzen mit Hilfe der 2d-Stoßtheorie oder der Theorie des Übergangszustandes /19/.

Für die Wechselwirkung von Gasen mit Oberflächen wird eine ganze Reihe von Elementarschritten unterschieden: Die Adsorption, Reaktions- und Diffusionsschritte auf der Oberfläche und die Desorption. Die Reaktion insgesamt setzt sich im allgemeinen aus einem regelrechten Netzwerk von Einzelschritten zusammen.

Bei einer Störung des Systems, wie es z.B. die Modulation einer Auftreffrate in einem MBRS-Experiment darstellt, werden die Adsorbatbedeckungen im allgemeinen orts- und zeitabhängig.[2] Möchte man ein Relaxationsspektrum als Antwort auf die periodische Störung berechnen, muß zunächst eine Lösung für die Adsorbatbedeckungen $\theta_i(t,r)$ bestimmt werden. Die Bedeckungen $\theta_i(t,r)$ gehorchen dem folgenden System von gekoppelten partiellen Differentialgleichungen (Mastergleichung), betrachtet man die Relaxation in die Freiheitsgrade Reaktion und Diffusion:

$$\frac{d\theta_i(t,r)}{dt} = s_i(\theta_i, \theta_j)\, J_i\, f_i(t) + \sum_j k_j\theta_j(t,r) + \sum_{j,k} k_{jk}\theta_j(t,r)\theta_k(t,r) + \frac{\partial^2}{\partial r^2} D_i\theta_i(t,r) \qquad (2.3)$$

Hierbei ist $f_i(t)$ die Modulationsfunktion, erhalten durch Faltung von Chopperöffnungsfunktion und Strahlflugzeitverteilung, wobei außer für die auftreffenden gechoppten Strahlteilchen $f \equiv 1$ gilt. s_i und J_i bezeichnen wie üblich Haftwahrscheinlichkeit und Auftreffrate, k_j und k_{ij} sind Reaktionskonstanten erster- bzw. zweiter Ordnung, D_i sind Diffusionskoeffizienten.

Es ist sehr aufwendig, dieses Reaktions-Diffusions-Problem als ganzes zu lösen. Falls die Diffusion viel schneller als die Reaktion verläuft, gibt es eine naheliegende Vereinfachung. In diesem Fall betrachtet man lediglich die Zeitabhängigkeit der mittleren Adsorbat-Konzentrationen. Dazu werden mittlere Bedeckungen $\theta_i(t)$ eingeführt. Das Gleichungssystem reduziert sich auf ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen:

$$\frac{d\theta_i(t)}{dt} = s_i(\theta_i, \theta_j)\, J_i\, f_i(t) + \sum_j k_j\theta_j(t) + \sum_{j,k} k_{jk}\theta_j(t)\theta_k(t) \qquad (2.4)$$

Innerhalb dieses einfacheren Formalismus können begrenzt auch Diffusionsschritte beschrieben werden. Dazu interpretiert man die Bedeckungen θ_i nicht als mittlere Adsorbatbedeckung, sondern ordnet dem Adsorbat je nach Ort auf der Oberfläche eine spezielle Bedeckung $\theta_{i,r}$ zu. Der einfachste Diffusionsschritt von einem Terrassenplatz

---

2 Dies kann auch bei konstanten Auftreffraten geschehen. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür sind die chemischen Wellen, die in der Oxidation von CO auf Pt(110) beobachtet werden /1/.

zu einem Platz an einer Stufe wird so z.B. als "Reaktion" eines Terrassenatoms zu einem Stufenatom beschrieben.
Das Gleichungssystem (2.4) hat zusätzlich folgenden praktischen Nutzen. Bei komplexen Problemen liefert eine Anpassung der Parameter an gemessene Spektren eine empirische Beschreibung des Reaktionsverlaufs. Reaktionsordnungen und effektive Reaktionsraten können danach innerhalb eines vollständigeren Modells diskutiert werden.
Ist die Lösung $\theta_i(t)$, die die Periode der Choppermodulation besitzt, bekannt, erhält man daraus mit Hilfe der Ratengleichungen für die Desorption den zeitlichen Verlauf der desorbierenden Moleküle. Wird dieser mit der Flugzeitverteilung der Moleküle und mit der Detektorfunktion gefaltet, erhalten wir schließlich ein simuliertes Relaxationsspektrum.

Ziel jeder MBRS-Studie ist jedoch der weit schwierigere Umkehrschluß, das auch aus der Gasphasenkinetik bekannte Inversionsproblem: Aus Relaxationsspektren soll zurückgeschlossen werden auf den Reaktions-Diffusions-Mechanismus und die Geschwindigkeitskonstanten k_i sollen bestimmt werden. Für einfache Mechanismen ist dies möglich, vertrauenswürdige Resultate erhält man jedoch nur, falls eine Reihe von Spektren mit verschiedenen Modulationsfrequenzen und Auftreffraten reproduziert wird.

In der vorliegenden Arbeit wurden Relaxationsspektren näherungsweise durch numerische Integration der Ratengleichungen vom Typ (2.4) berechnet. Hierfür erschien die Integrationsmethode nach Gear besonders geeignet, um eventuell auftretende steife Differentialgleichungen handhaben zu können /20,21/. Die Anpassung der Rechnungen an die experimentellen Spektren erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei die freien Parameter der Reaktionsmodelle mit Hilfe des Simplex-Verfahrens optimiert wurden /22,23/.

2.5 He- Streuung

Die von L.V. de Broglie vorhergesagten Welleneigenschaften der Materie wurden bald darauf in Experimenten von O.Stern und Mitarbeitern nachgewiesen: Bei der Streuung von He an einer LiF-Oberfläche zeigten sich Beugungsstrukturen /24/. Heutzutage werden neben diesem auch andere Aspekte der He-Streuung zur Untersuchung von Oberflächen eingesetzt, wie z.B. die diffuse und die inelastische Streuung. Für die hier vorgestellten Experimente ist besonders die Messung der spekularen Streuung (Spiegelstreuung) und einiger gebeugter Strahlen wichtig. Dadurch kann unter Reaktionsbedingungen die Bedeckung sowie der Ordnungsgrad des Adsorbats gemessen werden. Eine kürzlich erschienene, detaillierte Übersicht über die Methode geben Poelsema und Comsa /17/. Heute verwendet man He-Düsenstrahlen, die gegenüber den früher benutzten effusiven Strahlen (Knudsen-Zelle) eine weitaus höhere Intensität und eine höhere Monochromasie aufweisen. Die de Broglie-Wellenlänge für He beträgt bei Raumtemperatur hiermit $\lambda_{He} = 0{,}57$Å. Im folgenden sollen kurz die hier wichtigen Elemente der He-Streuung dargestellt werden.

Ein Maß für die Adsorbatbedeckung und -ordnung ist die spiegelnde Streuung. Dabei bewährt sich ein von B. Poelsema und Mitarbeitern entwickeltes Bild /17/: thermische He- Atome werden an Adsorbaten und Defekten diffus gestreut. Durch die Streuung am langreichweitigen attraktiven Teil des He-Substrat-Potentials kommen hohe Streuquerschnitte zustande, deren lineare Ausdehnung etwa 5-10Å beträgt. Es ist üblich, die spiegelnde Intensität I, bezogen auf die Intensität der unbedeckten Oberfläche I_0, anzugeben. I/I_0 hängt von der Bedeckung, dem Streuquerschnitt und der Anordnung der Streuzentren ab.

Eine gute quantitative Beschreibung für I/I_0 erhält man durch geometrische Überlegungen im Rahmen des sogenannten Überlappungsmodells /17/. Im Fall eines perfekt diffus streuenden Adsorbats, das statistisch auf Substratgitterplätzen verteilt ist, erhält man mit dem Streuquerschnitt Σ_a und der Flächendichte der Substratatome n_s die Gittergasformel:

$$\begin{aligned} I/I_0 &= (1-\theta)^{\Sigma_a n_s} \quad , \quad \Sigma_a n_s >> 1 \\ &= \left(1 - \frac{\Sigma_a n_s}{2}\theta\right)^2 , \quad \Sigma_a n_s < 1 \end{aligned} \tag{2.5}$$

Ist der kleinstmögliche Abstand zwischen Adsorbat-Atomen größer als der Gitterparameter des Substrats, entsprechend einer Sättigungsbedeckung von $\theta_{max} = 1/m$ ML, gilt:

$$\begin{aligned} I/I_0 &= (1 - m\,\theta)^{\frac{\Sigma_a n_s}{m}} \quad , \qquad \frac{\Sigma_a n_s}{m} >> 1 \\ &= \left(1 - \frac{\Sigma_a}{2m}\,\theta\right)^2 \quad , \qquad \frac{\Sigma_a n_s}{m} < 1 \end{aligned} \tag{2.6}$$

Mit geometrischen Überlegungen können diese Formeln auf andere Systeme (kleinere Streuquerschnitte, Defekte, reflektierende Adsorbate, Adsorbate mit Wechselwirkung, Koadsorbate etc.) erweitert werden.

Die Beugungsintensität kann zunächst ähnlich wie die Spiegelintensität für ein reflektierendes Adsorbat berechnet werden /17/. Für große Adsorbat-Domänen erhalten wir diese aus den Streuamplituden A_S und A_A der freien bzw. der Adsorbat-bedeckten Oberfläche:

$$I/I_0 = (A_S + A_A\, e^{i\phi})^2 \tag{2.7}$$

wobei ϕ die Phasendifferenz zwischen A_S und A_A beschreibt. Die Intensität der spekularen Streuung ist für die gesättigte Adschicht in aller Regel kleiner als die der reinen Oberfläche. Wegen der höheren Korrugation ist jedoch die Intensität der anderen ganzzahligen Beugungspeaks meist größer. Für das System O/Pt(111) kann für die Beugung sogar die Streuamplitude der reinen Oberfläche A_S gegen A_A vernachlässigt werden /25/.

Außerdem sind für die Beugungsintensitäten noch weitere Faktoren wichtig. Einer ist die Größe der geordneten Adsorbat-Domänen. Insbesondere bei kontinuierlichen Phasenübergängen des Adsorbats treten kleine Domänen auf. Abhängig von der genauen Struktur entstehen komplexe Beugungsbilder, wobei je nach Phasendifferenz zwischen verschiedenen Domänen Peakverbreiterungen und destruktive Interferenz an der Bragg-Position vorkommen können.

In den hier vorgestellten Experimenten wird die Methode der He-Streuung mit der Molekularstrahl-Titration sowie mit MBRS kombiniert. Hierfür wird ein gemischter Strahl verwendet (z.B. He/D_2 100:1). Stattdessen kann auch die Streuung von D_2 (H_2) beobachtet werden, da der für die He-Streuung entwickelte Formalismus analog auch in guter Näherung für die Streuung von Wasserstoff angewandt werden kann. Analog zur Gasphasenstreuung /26,27/ sind auch die Streuquerschnitte für He und D_2 an

Adsorbaten ähnlich. Im Gegensatz zu Helium können Wasserstoffmoleküle dissoziativ adsorbieren. Solche Haftwahrscheinlichkeitseffekte können jedoch für die Diskussion von Streuintensitäten vernachlässigt werden, da nur ein kleiner Teil der Moleküle, etwa 5-10%, adsorbiert.

Die Streuquerschnitte für diffuse He-Streuung an adsorbiertem Wasserstoff bzw. Sauerstoff sind im Vergleich zu z.B. CO relativ klein, sie betragen für Pt(111) $\Sigma_H = 24Å^2$ /17/ und $\Sigma_O = 46Å^2$ (Kap3.3). Damit sind Überlappeffekte für eine allein mit Sauerstoff bedeckte Oberfläche zu vernachlässigen. Ist Wasserstoff koadsorbiert, hängt die spekulare Intensität stark von der Adsorbat-Verteilung ab. Wie wir sehen werden, kann dennoch die Gesamtbedeckung abgeschätzt werden.

Daneben wurde He-Streuung auch zur Charakterisierung der Probenoberfläche vor den Experimenten eingesetzt. Dazu wurde das Peakprofil und die sogenannte 'rocking-curve' aufgenommen (spekulare Streuung unter verschiedenen Phasenbedingungen, destruktiver bzw. konstruktiver Interferenz der Streubeiträge der verschiedenen Terrassen). Hieraus erhält man Information über die Verteilung und Größe der Terrassen /28,29,17/, und damit auch eine Abschätzung der Stufenkonzentration.

2.6 Die Apparatur

Alle hier vorgestellten Experimente, mit Ausnahme der Mikroskopie-Aufnahmen, wurden an derselben Molekularstrahlapparatur durchgeführt. Hauptbestandteil dieser Ultrahochvakuum-Apparatur (Abb.2.5) ist die zylinderförmige Streukammer. In ihrem Zentrum befindet sich die Einkristallprobe auf einem Manipulator, der drei Translations- und drei Rotationsfreihheitsgrade besitzt. Die Probentemperatur läßt sich mittels Flüssig-Stickstoff-Kühlung und Elektronenstoßheizung im Bereich von 150K bis 1500K einstellen. Die Streukammer wird über eine Turbomolekularpumpe und, falls erwünscht, über Ti-Sublimationspumpen mit stickstoffgekühlter Kaltwand evakuiert. Damit wird ein Basisdruck von 10^{-10} mbar erreicht, bei eingeschaltetem Molekularstrahl steigt der Druck bis zu einigen 10^{-9} mbar an (ohne Ti-Sublimation und Kühlung der Kaltwand einige 10^{-8} mbar).

In dieser Streukammer befindet sich auch ein komplettes Düsenstrahlsystem mit zwei differentiellen Pumpstufen, das sich um die Probe drehen läßt. Da auch die Probe selbst drehbar ist, kann die Streugeometrie - die Achse des Detektors liegt fest - in einem weiten Bereich variiert werden. Strahleinfallswinkel ϑ_i und Detektionswinkel ϑ_f, beide werden zur Probennormalen gemessen, können unabhängig voneinander gewählt werden. Das Strahlsystem kann unter Ultrahochvakuum ausgerichtet werden.

Ohne auf die technische Ausführung im Detail einzugehen, sollen im folgenden stichwortartig die Eigenschaften dieses Strahlsystems, das speziell für die Untersuchung von Oberflächenreaktionen ausgelegt wurde, charakterisiert werden:

- Die Strahlintensität beträgt am Probenort maximal ungefähr 10^{16} Moleküle/cm²s ($\simeq$10ML/s). Das entspricht einem effektiven Druck von etwa 10^{-5}mbar. Die Strahlexpansion erfolgt mit Staudrücken bis 5bar aus einer Düse mit 30μm Durchmesser.
- Der Strahlfleck auf der Probe hat einen Durchmesser von etwa 4mm.
- Die Strahlhomogenität ist hoch, wie es für kinetische Messungen gefordert wird:
  - die relative Intensitätsvariation innerhalb des Strahlflecks ist, abhängig vom Einfallswinkel, kleiner als 5%, bedingt durch Entfernungsunterschiede zur Düse.
  - die relative Intensität neben dem Strahlfleck durch Untergrund aus der Chopperkammer ist kleiner als 1%, hängt jedoch stark von der Gasart, dem Düsenstaudruck und der Saugleistung in der Streukammer ab (Ti-Sublimationspumpen).

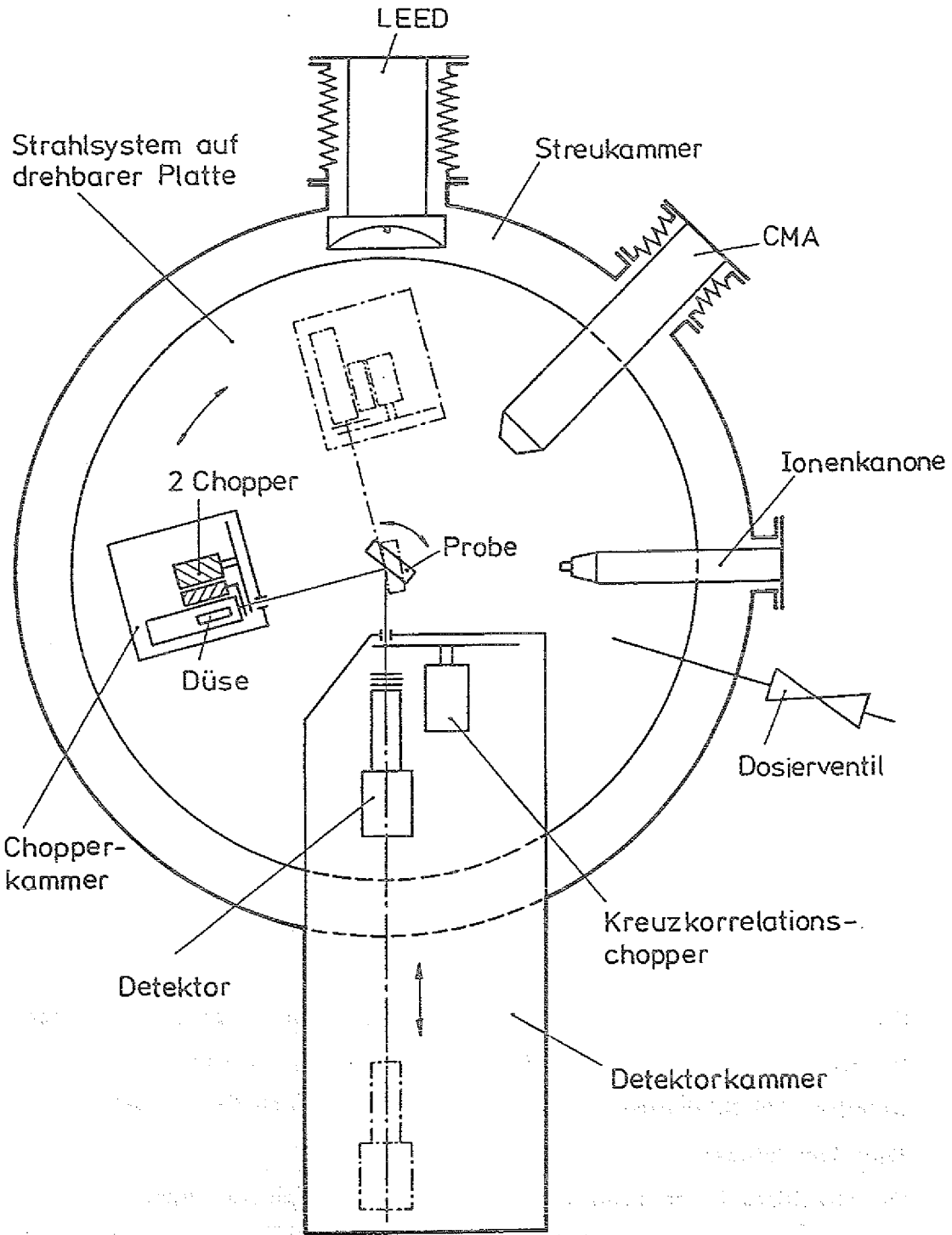


Abb.2.5: Schema der Molekularstrahlapparatur

- Für die zeitliche Modulation des Strahls stehen zwei Chopper (Strahlzerhacker) zur Verfügung:
  - Ein Chopper mit rotierender Scheibe, der einen Frequenzbereich von 10-500Hz und ein Tastverhältnis 1:1 besitzt.
  - Ein Strahlunterbrecher, für den die Zeitabschnitte "an" und "aus" länger als 0,1s sein müssen, jedoch unabhängig voneinander wählbar sind.

  Die Pulse sind annähernd trapezförmig mit einer Flankenbreite von etwa 1/500 Periode für den Scheibenchopper und von weniger als 1ms für den einfachen Unterbrecher.
- Die Strahlmonochromasie beträgt typischerweise $\Delta v/v \simeq 0{,}15$ (2bar He primär). Sie begrenzt in dieser Apparatur die Transferbreite in Beugungsexperimenten.
- Für den Strahl können beliebige Gase oder Gasgemische eingesetzt werden.

Zum Nachweis gestreuter und desorbierter Atome und Moleküle dient ein modifiziertes Massenspektrometer /30/. Es besteht aus Elektronenstoßionisator, Quadrupolmassenfilter und Channeltron und wird im Zählmodus betrieben. Der Detektor befindet sich in einer differentiell gepumpten Kammer, die einen Basisdruck von 2×10^{-11}mbar und ein dynamisches Druckverhältnis zur Hauptstreukammer von etwa 10^{-3} besitzt. Der Abstand des Detektors zur Probe ist variabel, womit sich u.a. der Raumwinkel der Detektion ändert. Die minimale Entfernung zwischen Probe und Ionisationsgebiet beträgt 80mm; diese Stellung wird typischerweise für Desorptionssignale verwendet. Der Detektoröffnungswinkel beträgt dort $\Delta\vartheta_f \simeq 2{,}5°$. Für Beugungsexperimente ist oft ein kleinerer Akzeptanzwinkel erwünscht. Bei maximalem Abstand Detektor-Probe beträgt die Transferbreite für spekulare Streuung typischerweise 200Å. Für Beugung 1/2 und 1.Ordnung liegt sie im Bereich 30-40Å /31/ und wird durch die Monochromasie des Heliums bestimmt. Außer für Desorptionsmessungen mit $\vartheta_i < \vartheta_f$ liegt das dem Detektor zugängliche Gebiet vollständig innerhalb des vom Molekularstrahl beleuchteten Flecks auf der Probenoberfläche.

Für Flugzeitexperimente (TOF, time of flight), steht ein Kreuzkorrelations-Chopper mit 2,5μs Zeitauflösung zur Verfügung. Die Chopperscheibe befindet sich zwischen Probe und Detektor und steht für andere Experimente auf Durchlaß. Es können Flugstrecken von 30mm bis 450mm realisiert werden.

Einige charakteristische geometrische Faktoren sind nebenstehender Tabelle zu entnehmen, weitere Details sind in der Dissertation von J. Lux zu finden /9/.

Zur Oberflächencharakterisierung können außerdem LEED und AES eingesetzt werden. Eine Ionenkanone dient zum Sputtern der Probe mittels Argon-Ionen Beschuß. Definierte Begasungen sind mit einem UHV-Dosierventil möglich. Eine Regelung erlaubt zudem, einen konstanten Druck in der Streukammer zu halten.

Abstand Probe-Ionisator	TOF Flugstrecke	Durchmesser des Detektionsgebiets	Gesamtwinkelverbreiterung $\Delta\vartheta$
80mm	30mm	3,7mm	3,0°
300mm	250mm	1,8mm	1,0°
500mm	450mm	1,4mm	0,6°

Tab. 1. Geometrische Faktoren der Molekularstrahl-Apparatur

3.0 Vorbereitende Messungen

3.1 Einführung

Man kann sich leicht vorstellen, daß für eine Oberflächenreaktion vielerlei Faktoren wichtig sein können - wesentlich mehr Faktoren als bei einfachen Adsorbatsystemen. Es liegt nahe, wie so oft in der Naturwissenschaft, den Weg "vom einfachen zum komplexeren System" einzuschlagen. Deshalb soll zunächst ausführlich auf die Probenpräparation und die Wechselwirkung der Pt(111)-Oberfläche mit Sauerstoff eingegangen werden. Weitere Themen, die leicht separat betrachtet werden können, sind die Wasserdesorption und die direkte Adsorption von Wasserstoff an Stufen.

3.2 Probenpräparation

Von einem Platin-Einkristall, der durch Laue-Beugung auf besser als 0,1° genau orientiert worden war, wurde mittels Funkenerosion ein Scheibchen mit (111)-Oberflächen abgeschnitten. Dieses wurde anschließend mechanisch und elektrolytisch poliert, wobei zwischendurch wiederum die Orientierung überprüft wurde /32/.

Weitere Präparationsstufen wurden im UHV durchgeführt. Für eine neue Probe sind zunächst viele Reinigungszyklen notwendig, wobei chemische Reinigung in Sauerstoff (800K, $p_{O_2} = 5\times10^{-6}$ mbar), Ar-Ionenätzen und Ausheilen bei hoher Temperatur (1100K) aufeinanderfolgen. Hiermit gelingt es, eine Pt(111)-Oberfläche zu präparieren, deren Verunreinigungen unter der Nachweisgrenze des Auger-Spektrometers liegen (<1%). Die (111)-Terrassen, die durch Stufen monoatomarer Höhe getrennt sind, haben eine mittlere Breite von über 1000Å, wie aus dem Peakprofil des spekular gestreuten Heliums bestimmt wurde. Damit liegt die Konzentration der Stufenatome unterhalb $\theta_S \simeq 3\times10^{-3}$ML. Nach einer derart gründlichen Präparation im UHV reichte es in der Regel aus, vor jeder Meßserie (Meßtag) einen Reinigungszyklus durchzuführen, um diesen Oberflächenzustand zu reproduzieren.

Ein weiteres Maß für Verunreinigungen eines Pt-Kristalls in den oberen Atomlagen ist die Oxidierbarkeit /33-35/. Selbst nach einer mehr als 30-minütigen O_2-Begasung mit $p_{O_2} = 10^{-5}$mbar bei 970K war θ_O<0,04ML (AES: O_{510}/Pt_{237}<0,03). Dies läßt darauf schließen, daß es sich um einen "guten alten Kristall" handelt, der in den oberen Kristallschichten bezüglich Ca, Si u.ä. verarmt ist.

Die Präparation ist insbesondere für die Reaktivität der Fläche von Bedeutung. Es hat sich sogar gezeigt, daß der Reaktionsablauf empfindlicher auf die Oberflächenstruktur sein kann, als alle anderen Analysemethoden. Alternativ zu dem oben genannten Verfahren wurden zwei andere Präparationsprozeduren verwendet. Dadurch kann die Oberflächenstruktur in situ verändert werden, wobei minimale, aber für den Reaktionsmechanismus bedeutsame Veränderungen auftreten.

Eine Möglichkeit der Strukturveränderung ist Ar-Ionenbeschuß, wobei die entstandenen Defekte unvollständig ausgeheilt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Probe bei erhöhter Temperatur mit Ar-Ionen bombardiert ($E = 1{,}7$keV, $I \simeq 0{,}5\mu$A). Abhängig von der Ausheiltemperatur, der Ionendosis und dem Ionenstrom entsteht eine Terrassenstruktur, die durch Abkühlung eingefroren wird. Gegenüber der bei $T_s = 1100$K ausgeheilten Oberfläche sind nun die Terrassen kleiner und entsprechend sind die Konzentrationen von Stufen θ_S und Kinks θ_K erhöht. Die Stufendichte wurde aus der Peakverbreiterung des unter Anti-Phase-Bedingung spekular gestreuten Heliums bestimmt und lag für Ionenbombardement bei $T_s = 600$K im Bereich von $\theta_S = 1$-$2{,}5\%$. Eine vergleichbare Stufendichte wurde von B. Poelsema et al. bestimmt /36,37/. Auch mit dem Rastertunnelmikroskop wurden vergleichbare θ_S gemessen /38/. Die Stufen verlaufen bevorzugt in Hochsymmetrierichtungen und sind wahllos auf der Oberfläche verteilt, was für Pt(111) /39/ und für Au(111) gezeigt werden konnte /40/. Bei der erhöhten Temperatur werden außer den genannten Defekten, Stufen und Kinks, keine weiteren, wie z.B. Gitterverzerrungen durch inkorporiertes Ar, gebildet.

Eine andersartige Modifikation der Oberfläche wurde durch "sanfte" Sauerstoffbehandlung ($T_s = 500$K) erzielt. Es gibt Hinweise, daß sich dadurch allein die Morphologie der Stufen verändert. Im Detail wird diese Präparationsprozedur in Kap.3.4 beschrieben.

3.3 Sauerstoff auf Pt(111)

Wegen der wichtigen Rolle von Platinoberflächen bei vielen Oxidationsreaktionen wurde die Wechselwirkung mit Sauerstoff bereits mit vielerlei Methoden untersucht. Auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert Sauerstoff bei tiefen Temperaturen molekular (T_s<120K); die Adsorptionsenergie beträgt etwa $E_a = 0{,}35$eV /13,41-43/.

Oberhalb dieser Temperatur dissoziiert Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche und adsorbiert in dreifach koordinierten fcc-Muldenplätzen 0,8Å oberhalb der ersten Pt-Netzebene /43,44/. In diesem Zustand beträgt bei niedrigen Bedeckungen die Adsorptionsenergie für O_2 $E_a = 2{,}4$eV /45/. Die Ergebnisse über die Wechselwirkung zwischen adsorbierten Sauerstoff-Atomen sind widersprüchlich. Aus Thermodesorptions-Messungen wurde eine mit θ_O stark abnehmende Bindungsenergie bestimmt /41,46/. Andererseits adsorbiert Sauerstoff bereits bei niedrigen θ_O in geordneten p(2x2)O-Inseln, was auf eine attraktive Wechselwirkung der Atome hinweisen könnte /13,41/. Eine Untersuchung der Sauerstoff-Adstruktur im Rahmen der vorliegenden Arbeit bekräftigt diese Vermutung: Es gibt starke Hinweise, daß die Inselbildung nicht kinetisch, d.h. nicht durch den Mechanismus der O_2-Adsorption, bedingt ist (vgl. hierzu Kap.4.4).

Oberhalb von etwa 800-1000K kann das sogenannte Oxid beobachtet werden /47,48,34,33/; diese Phase ist jedoch für alle weiteren Betrachtungen nicht von Bedeutung.

Wichtig für Oberflächenreaktionen ist die Mobilität des Adsorbats. In Feldemissionsexperimenten setzt 'moving boundary diffusion' von Sauerstoff auf Platin ab etwa 450K ein /49/. Hier werden zwei Resultate vorgestellt, die vermuten lassen, daß Sauerstoff jedoch bereits bei niedrigeren Temperaturen merklich diffundiert. Zum einen wird oberhalb von etwa 325K ein kontinuierlicher Phasenübergang der p(2x2)O-Struktur beobachtet (s. Kap.4) und zum anderen ist der Verlauf der Wasserreaktion unter bestimmten Bedingungen diffusions-limitiert (s. Kap.5).

Die Dynamik der dissoziativen Adsorption von Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche ist in Molekularstrahl-Experimenten von Luntz et al. untersucht worden /50/. Bei niedrigen Bedeckungen adsorbiert Sauerstoff je nach Einfallsenergie sowohl über einen molekularen Vorläuferzustand als auch direkt. Für ein O_2-Gas beträgt die Anfangs-Haftwahrscheinlichkeit $s \simeq 2\%$ ($T_s = 300$K), fällt mit wachsendem θ_O jedoch stark ab /51,46/.

Umstritten ist die in Standard-UHV-Experimenten erreichte Sättigungsbedeckung für atomaren Sauerstoff. In zahlreichen Studien wurde eine Sättigungsbedeckung von $\theta_{O\,max} = 0{,}25$ML ($\simeq 3.8 \times 10^{14}$ Atome/cm^2) gefunden /52-54/. Dieser Befund und das mit LEED beobachtete Beugungsbild sind im Einklang mit einer p(2x2)O-Überstruktur.
Im Gegensatz hierzu wird auch von höheren Sauerstoffbedeckungen berichtet, die auf verschiedene Weise erzielt wurden. Derry und Ross berichten von hohen atomaren Sauerstoffbedeckungen ($\theta_O \simeq 0{,}6$ML) /55,46/, Neuhaus et al. von $\theta_O \simeq 1{,}0$ML /25/, die durch O_2-Begasung bei hohen Drücken ($10^{-5} - 10^{-4}$mbar) und hoher Probentemperatur ($T_s = 500$-550K) erzielt wurden. Weiter wird berichtet, daß durch externe Dissoziation molekular adsorbierten Sauerstoffs durch Elektronenstoß bei tiefen Temperaturen bis $\theta_O \simeq 0{,}5$ML erreicht werden kann /13,42/. Begast man eine Pt(111)-Oberfläche bei 400K mit NO_2, zerfällt es thermisch und eine Bedeckung atomaren Sauerstoffs bis $\theta_O = 0{,}75$ML bleibt zurück /56-59/.

Um die Frage der temperaturabhängigen Sättigungsbedeckung zu klären, wurde $\theta_{O\,max}$ im Bereich von 300-600K mittels Titration und Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) bestimmt. Eine Sättigungsbelegung wurde erreicht nach einer O_2-Begasung von etwa 6000L (5min bei $p_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$mbar).
Im Titrationsexperiment wurde die gesättigte Sauerstoffschicht mit D_2 aus einem Molekularstrahl abreagiert und das zeitliche Integral D_2O_{tot} des D_2O-Desorptionsflusses ($\vartheta_f = 0°$) berechnet. Dieser Wert hängt sehr eng mit der Sättigungsbedeckung von Sauerstoff zusammen. Der Desorptionsfluß in Richtung der Probennormalen ist proportional zum totalen D_2O-Desorptionsfluß, da sich die D_2O-Desorption im gesamten Temperatur- und Bedeckungsbereich nicht ändert, immer $\cos\vartheta_f$-verteilt ist (vgl. Kap.3.5). Mit T_s ändert sich jedoch die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten Moleküle. Multipliziert man das Meßsignal mit einem Faktor $\sqrt{(T_s)}$, erhält man in guter Näherung aus der gemessenen Gasdichte den Gasfluß.
In Abb.3.1 ist D_2O_{tot} für Temperaturen von 300-600K dargestellt, normiert auf den Wert für 400K. Für $T_s < 350$K ist der Fehler in D_2O_{tot} relativ groß. Bedingt durch die dann langsam ablaufende Oberflächenreaktion ist es schwierig, aus dem Meßsignal $I_{D_2O}(t)$ den Anteil der Desorption vom Detektoruntergrund abzutrennen.
Aus den vorliegenden Ergebnissen kann gefolgert werden, daß $\theta_{O\,max}$ im gesamten Temperaturbereich konstant ist. Dieser Befund steht in starkem Gegensatz zu den erwähnten Ergebnissen /25,46,55/, wonach oberhalb von $T_s \simeq 500$K mindestens die doppelte

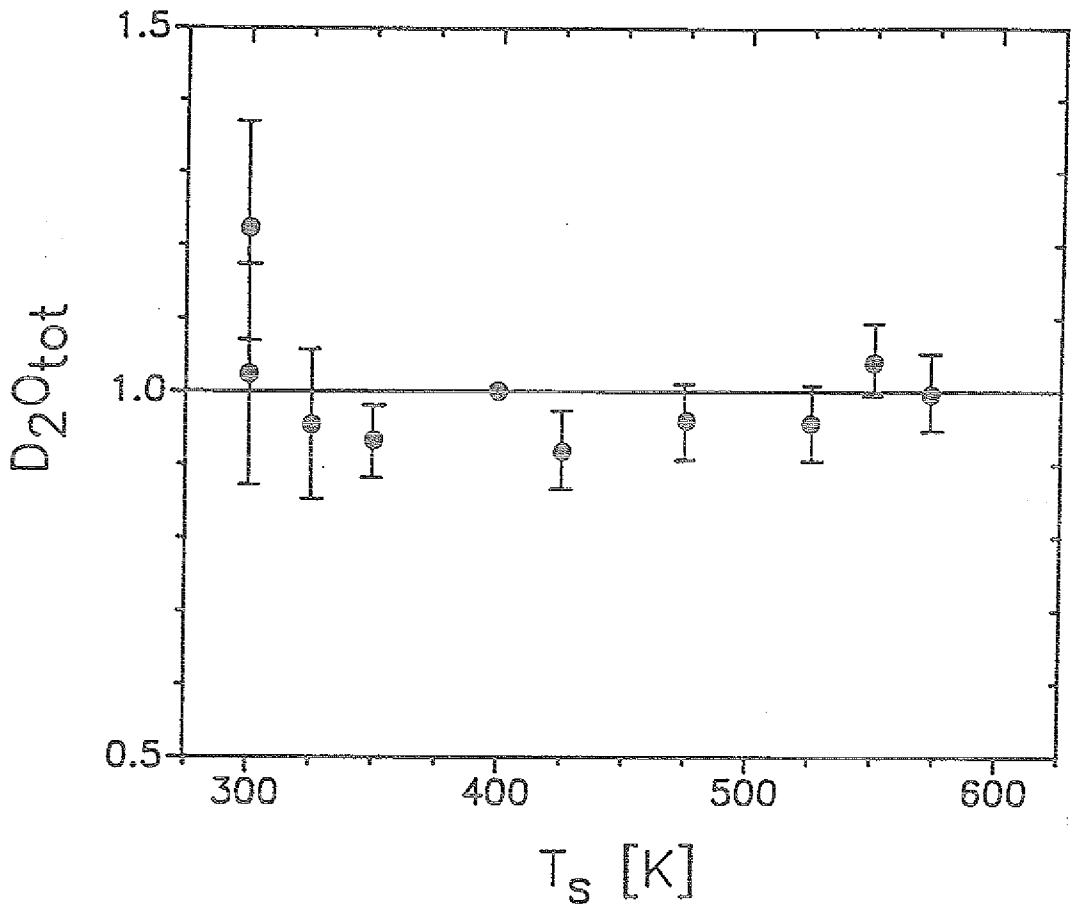


Abb.3.1: Integriertes Titrationssignal

Zeitlich integrierter D_2O-Desorptionsfluß D_2O_{tot} als Funktion von T_s. Vor der Titration wurde mit Sauerstoff bei der jeweiligen Probentemperatur mit etwa 6000L begast (Sättigungsbelegung). Die Daten wurden für die unterschiedliche Nachweiswahrscheinlichkeit korrigiert (s. Text) und auf D_2O_{tot}(400K) normiert.

Sättigungsbedeckung zu erwarten wäre. Der Unterschied in den Meßresultaten ist bisher nicht vollständig geklärt, ein wichtiger Faktor könnte jedoch die Stufendichte sein. In ergänzenden Titrationsexperimenten bei $T_s = 400K$ wurde beobachtet, daß bei einer erhöhten Stufendichte eine großere Sauerstoffbedeckung erreicht werden kann.

Neben der Temperaturabhängigkeit galt dem Absolutwert der Sättigungsbedeckung $\theta_{O\,max}$ besonderes Interesse. Dieser wurde mittels AES bestimmt. Für die Sättigungsbedeckung wurde ein Peakverhältnis $O_{510}/Pt_{238} = 0{,}53 \pm 0{,}05$ gemessen. Durch den Vergleich mit einer Sättigungsbedeckung von CO bei Raumtemperatur

($\theta_{CO\,max} = 0{,}50$ML /52/) wurde das AES-Signal geeicht; damit ergibt sich $\theta_{O\,max} = 0.29 \pm 0{,}03$ML.

Die Behauptung, daß im oberen Temperaturbereich nicht wesentlich mehr als $\theta_O \simeq 0{,}25$ML adsorbiert, wird durch ein weiteres Experiment gestützt. Während der Titration mit einem He/D_2 Molekularstrahl wurde neben der D_2O-Desorption auch die Intensität des spekular gestreuten Heliums beobachtet. Abb. 3.2 zeigt das normierte Signal I/I_0 ($\vartheta_i = \vartheta_f = 46°$) als Funktion der Sauerstoffbedeckung bei $T_s = 550$K. Aus einer Anpassung mit der Gittergasformel für spekulare He-Streuung (Gl.2.6) kann der Streuquerschnitt für diffuse Streuung an Sauerstoff Σ_O bestimmt werden. Diese Formel kann benutzt werden, da bei dieser Temperatur fast keine geordneten p(2x2)O-Inseln mehr vorliegen und Sauerstoff in guter Näherung als Gittergas adsorbiert ist (vgl. Kap.4.3).

Nimmt man eine Sättigungsbedeckung von $\theta_{O\,max} = 0{,}25$ML an, ergibt eine Anpassung zunächst $\Sigma_O = 46$Å². Dieser Wert erscheint durchaus realistisch, vergleicht man ihn mit den bekannten Streuquerschnitten $\Sigma_H = 24$Å² und $\Sigma_{CO} = 123$Å² /17/. Sibener et al. bestimmten den Streuquerschnitt für adsorbierten Sauerstoff auf einer Rh-Oberfläche und erhielten $\Sigma_O \simeq 40$Å /60/. Dies unterstützt ebenfalls den oben für Pt(111) genannten Wert, da die Streuquerschnitte für verschiedene Oberflächen im allgemeinen nur wenig differieren.

Läge die Sättigungsbedeckung von Sauerstoff unter unseren Bedinungen bei $\theta_{O\,max} = 0{,}5$ML oder gar bei $\theta_{O\,max} = 1$ML, so ergibt die Anpassung der in Abb.3.2 gezeigten Daten kleinere Streuquerschnitte, nämlich $\Sigma_O = 23$Å² bzw. $\Sigma_O = 11{,}5$Å². Es ist schwer einzusehen, weshalb Σ_O derart niedrig liegen sollte. Damit scheint auch das He-Streuexperiment $\theta_{O\,max} = 0{,}25$ML zu bestätigen.

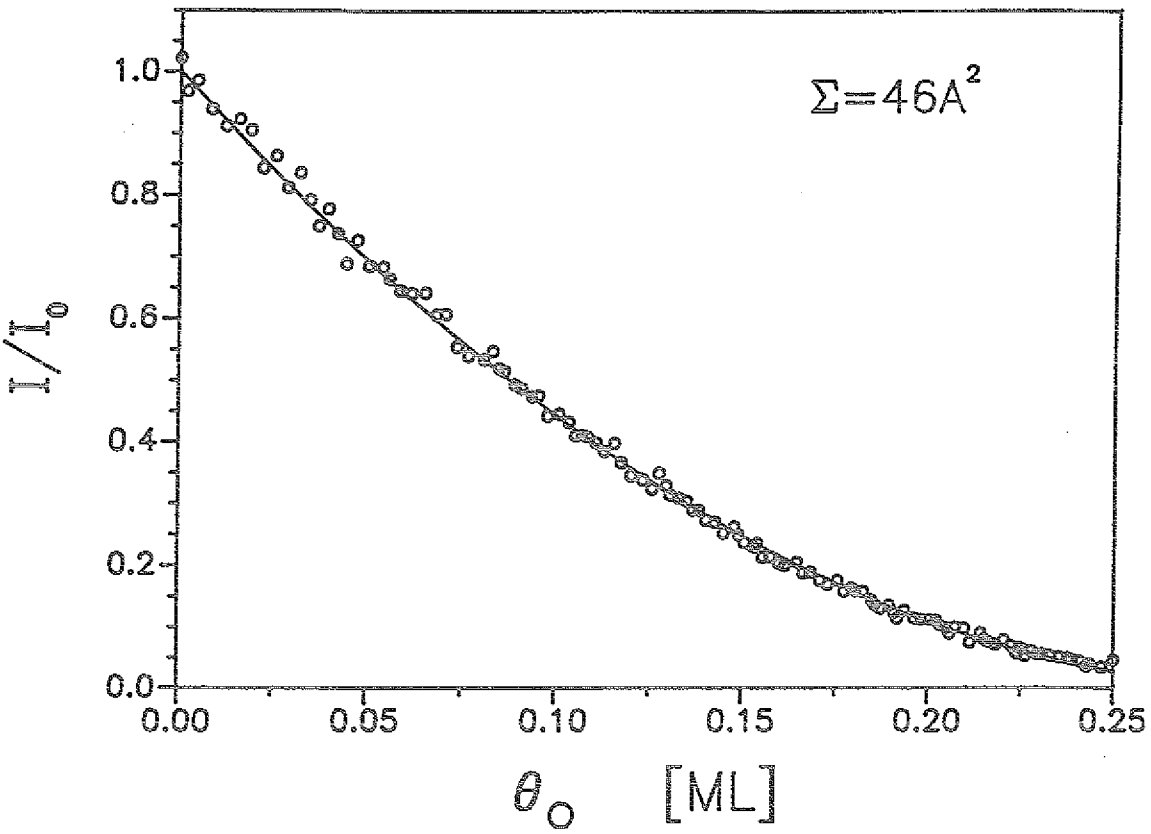


Abb.3.2: Der Streuquerschnitt für diffuse He-Streuung an adsorbiertem Sauerstoff

Relative Intensität des spekular gestreuten Heliums als Funktion von θ_O bei $T_s = 550K$ ($\vartheta_i = \vartheta_f = 46°$). Die Anpassung erfolgte mit $I/I_0 = (1 - \Sigma n_s \theta_O/2)^2$, (Gl.2.6b).

3.4 Die sauerstoff-induzierte Modifikation der Pt(111)-Oberfläche

Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Pt(111)-Oberfläche ist recht vielfältig, wie im vorigen Unterkapitel bereits dargestellt wurde. Neben physisorbierten molekularen Zuständen sind der Chemisorptionszustand und das sogenannte Hochtemperatur-Oxid, daß bei Sauerstoffbegasung oberhalb von etwa $T_s = 800\text{-}1000K$ erzeugt wird, bekannt. Im folgenden soll von einer sauerstoff-induzierten Modifikation berichtet werden, die bei Temperaturen oberhalb von $T_s \simeq 450K$ auftritt, und insbesondere die Reaktivität der Oberfläche stark verändert. Dieser Zustand der Oberfläche ist recht stabil und soll im folgenden S_2 genannt werden, zur Unterscheidung gegenüber dem Ausgangszustand S_1, der durch Ar-Ionenbombardement und Ausheilen bei 1100K erzeugt wird. Während die Präparation der beiden Zustände genau angegeben werden kann, sind die Unterschiede in der Struktur im Detail nicht geklärt. Es gibt Hinweise, daß die Veränderungen auf den Bereich der Stufen begrenzt sind und möglicherweise ein erhöhte Rauhigkeit der Stufenkante zur Folge haben.

Die Modifikation tritt nur bei Temperaturen oberhalb 450K auf, falls die Oberfläche außerdem mit Sauerstoff bedeckt ist. Dabei ist gleichgültig, ob die Oberfläche unter Vorbelegung von Sauerstoff oder unter Reaktionsbedingungen im Sauerstoff-Überschuß aufgeheizt wird. Die Modifikation konnte mit den gängigen Methoden nicht nachgewiesen werden. Nach Titration des chemisorbierten Sauerstoffs ist mit Augerelektronen-Spektroskopie kein Sauerstoff mehr nachweisbar ($\theta_O < 5\times10^{-3}$). Selbst nach einer sehr langen O_2-Begasung bei 550K (acht Stunden, $p_{O_2} = 2\times10^{-5}$mbar) lag nach Titration des chemisorbierten Sauerstoffs die Restbedeckung unter $\theta_O < 1\%$. Das LEED-Bild sowie die elastische He-Streuung sind für die beiden Strukturen S_1 und S_2 weitgehend gleich. Daher ist zu vermuten, daß sich die Modifikation auf den Bereich von Stufen beschränkt.

Der Zustand S_2 ist recht stabil. Erst durch längeres Tempern in Wasserstoff (15min, $p_{H_2} = 5\times10^{-6}$mbar, $T_s = 800K$) gelingt es, die Reaktivität der Oberfläche wieder in etwa auf den Wert von S_1 zu senken. Dies läßt vermuten, daß auf S_2 geringste Mengen von Sauerstoff vorliegen. Diese sind jedoch so stark gebunden, daß sie unterhalb 800K nicht abtitriert werden können.

Die sauerstoff-induzierte Modifikation der "idealen" Oberfläche S_1 ist gut reproduzierbar. Standardmäßig wurde der Zustand S_2 erzielt durch fünfminütiges Heizen bei $T_s = 550K$

unter einem Sauerstoffdruck von $p_{O_2} = 2\times10^{-5}$mbar. Der Zustand S_1 wird wieder nach einem Reinigungszyklus, bestehend aus Ar-Ionenbombardement und Ausheilen bei 1100K, erreicht. Diese Prozeduren bilden eine der Grundlagen für die Untersuchung der Wasserreaktion, denn nun können zahlreiche Messungen auf S_1 und S_2 durchgeführt und verglichen werden.

In der Reaktivität zeigen sich deutlich Unterschiede zwischen der "idealen" Oberfläche S_1 und der modifizierten S_2. Dies sei an der zyklischen Titration von Sauerstoff durch D_2 bei $T_s = 400$K dargestellt (Abb.3.3). Die Experimente wurden durchgeführt bei einem konstantem O_2-Druck von $p_{O_2} = 2\times10^{-5}$mbar. D_2 wurde gepulst durch einen Molekularstrahl zugeführt. Nach einer Zeit von 1,2s, während der allein Sauerstoff adsorbierte, wurde der Strahl geöffnet (t = 0). Zunächst folgt deshalb eine Titrationsphase, wobei die Sauerstoffbedeckung absinkt. Nach dieser Phase fällt die Wasserproduktion auf ein Niveau, das durch die Adsorption von Sauerstoff aus dem Hintergrundgas bestimmt ist. Wenn bei t = 2s der D_2-Strahl unterbrochen wird, steigt die Sauerstoffbedeckung erneut an. In Abb.3.3 sehen wir im oberen Diagramm den zeitlichen Verlauf der Wasserdesorption, darunter den des spekular gestreuten D_2. Die Reflektivität für D_2 gibt einen Einblick in die momentane Bedeckung.
Die Intensitäten der Wasserproduktion sind auf beiden Flächen fast gleich. Dies gilt für Sauerstoff-Überschuß ($t \simeq 0$s) und für Deuterium-Überschuß (t = 1,0-2,0s). Da in diesen Bereichen die Adsorption von D_2 bzw. O_2 ratenbegrenzend ist /12/, sind die Haftwahrscheinlichkeiten für beide Gase auf S_1 und S_2 gleich. Damit erkennen wir, daß die Modifikation nicht nur die Oberflächenstruktur, sondern auch das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff und Sauerstoff wenig beeinflußt.
Der Verlauf der Titration zeigt jedoch deutliche Unterschiede, die auf die Reaktivitäten, d.h. auf die Raten der Reaktion auf der Oberfläche, zurückzuführen sind. Wenden wir uns zuerst dem Verhalten der modifizierten Fläche S_2 zu, da dieses einfacher zu verstehen ist. Präadsorbierter Sauerstoff wird im Bereich von etwa t = 0-0,3s titriert. Hier ist die D_2-Adsorption ratenbestimmend (Peak im D_2O-Spektrum) und die Sauerstoffbedeckung sinkt, wie an der ansteigenden Reflektivität zu erkennen ist. Sobald θ_O unter einen gewissen Wert gefallen ist, wird die Adsorption von Sauerstoff ratenbestimmend (D_2-Überschuß). Die Wasserdesorption liegt dementsprechend auf einem niedrigeren Niveau, auf der Oberfläche sammelt sich nun Deuterium an, wodurch die Reflektivität wiederum absinkt.

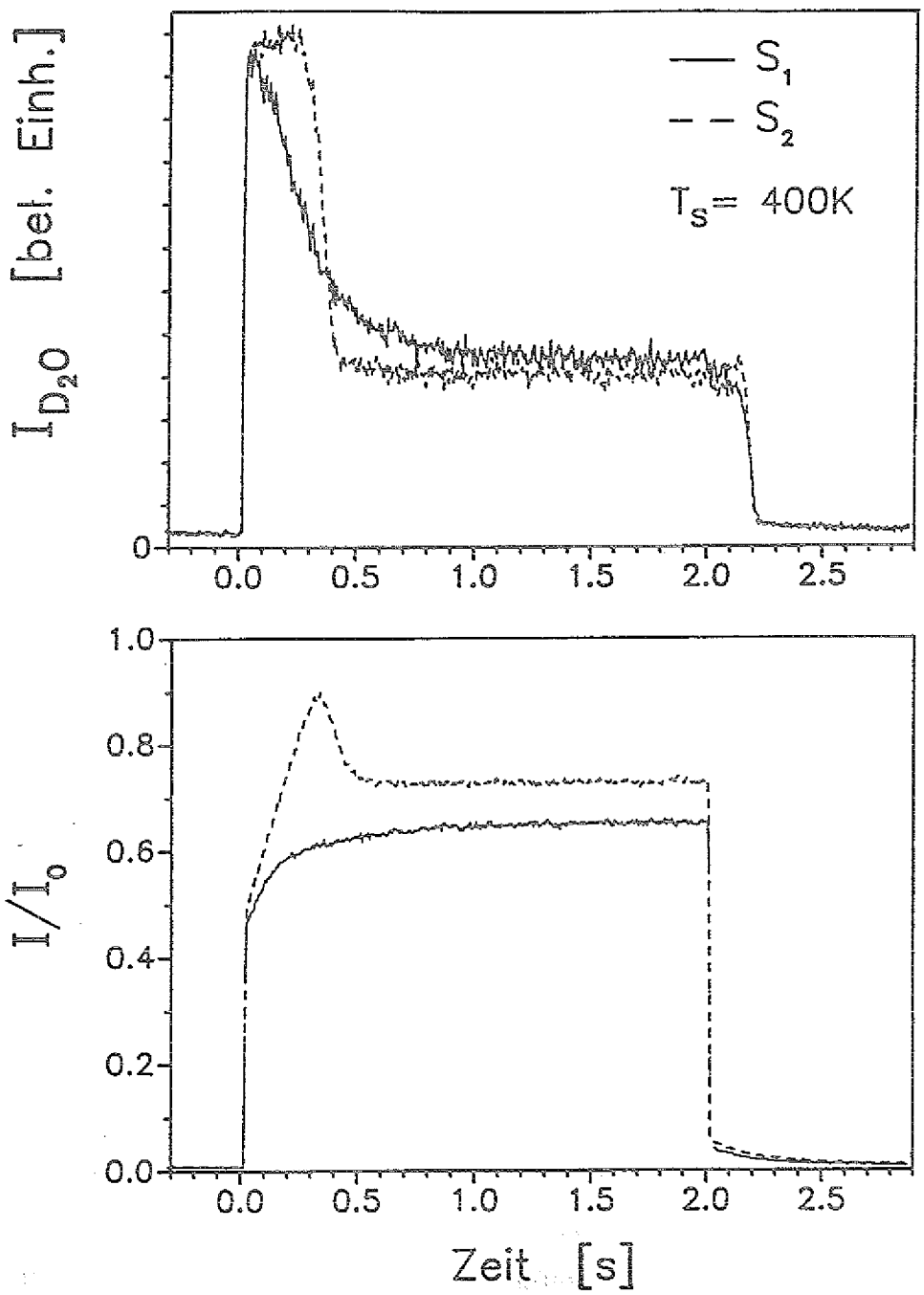


Abb.3.3: Schnellere Wasserreaktion auf der modifizierten Oberfläche

Zyklische Titration von Sauerstoff ($p_{O_2} = 2\times10^{-5}$mbar) durch D_2 aus einem Molekularstrahl, der von t = 0-2s geöffnet ist. (T_s = 400K, ϑ_i = 46°, E = 63meV). Oben ist die D_2O-Desorption, unten die relative spekulare D_2-Intensität aufgetragen.

Der abrupte Übergang von Sauerstoff- zu Deuterium-Überschuß wird erklärt durch eine höhere Reaktionsrate auf der modifizierten Oberfläche S_2. Die Haftwahrscheinlichkeiten für O_2 und D_2 sind für S_1 und S_2 annähernd gleich.

Auf der "idealen" Oberfläche ist der Übergang von Sauerstoff- zu Deuterium-Überschuß nicht abrupt. Schon zu Beginn der Titration ist die Reaktion auf der Oberfläche so langsam, daß mehr D_2 adsorbiert als zu Wasser reagieren kann. Damit koadsorbiert Deuterium, die Reflektivität steigt langsamer an und strebt ohne Ausbildung eines Maximums zum Gleichgewichtswert. Die Wasserdesorption sinkt von Anfang an, da die Rate der Oberflächenreaktion mit abnehmendem θ_O fällt und limitierend ist.
An dieser Stelle sei erwähnt, daß die hier gezeigten Spektren mit relativ hoher D_2-Strahlintensität gemessen wurden. Wird diese deutlich gesenkt, auf z.B. ein zehntel, so bleibt auch auf S_1 zunächst die D_2-Adsorption ratenbestimmend und das D_2O-Signal fällt erst später aufgrund der langsamen Oberflächenreaktion ab.

Diese deutlichen Unterschiede in der Reaktivität von S_1 und S_2 konnten mit den oben erwähnten Methoden nicht mit Veränderungen der Oberflächenstruktur in Verbindung gebracht werden. Dagegen weisen erste Aufnahmen mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop (STM) darauf hin, daß die Struktur der Stufen beeinflußt wird. In Abb.3.4 auf Seite 41 sind zwei Aufnahmen zu sehen, oben die modifizierte Oberfläche S_2, darunter zum Vergleich die "ideale" Oberfläche S_1 vor der Behandlung in Sauerstoff. Die Aufnahmen wurden mit einem anderen Pt-Kristall gemacht als die übrigen in dieser Arbeit gezeigten Experimente. Es wurde versucht, die Präparation der Strukturen S_1 und S_2 in der STM-Apparatur und in der Molekularstrahl-Apparatur so ähnlich wie möglich durchzuführen. Die Struktur S_1 wurde für die STM-Aufnahmen durch Ar-Ionenbombardement und Ausheilen bei 1200K erzeugt. Um sicher zu sein, die Modifikation zu erhalten, wurde der Kristall 60min einer Sauerstoff-Atmosphäre von 5×10^{-6}mbar bei $T_s = 600$K ausgesetzt.
Die gezeigten Bildausschnitte haben eine Breite von etwa 4000Å. In beiden Aufnahmen sind breite Pt(111)-Terrassen zu sehen, die durch monoatomar hohe Stufen getrennt sind. Obwohl hier lateral nicht atomare Auflösung erreicht wurde, so ist dennoch eine erhöhte Rauhigkeit der Stufen für die modifizierte Oberfläche zu erkennen. Auch auf den Terrassen sind neue kleine Strukturen auszumachen, deren Natur nicht geklärt werden konnte. Die Konzentration dieser Verunreinigungen ist entgegen dem optischen Eindruck gering.
Es ist bekannt, daß Sauerstoff an Stufen Strukturveränderungen hervorrufen kann. Von Comsa et al. wurde beobachtet, daß sich auf der Pt(997)-Oberfläche bei einem Sauerstoffdruck von 10^{-7}mbar ab $T_s = 600$K Doppelstufen ausbilden /28/. Dies weist

ebenfalls darauf hin, daß die Modifikation auf Pt(111) vor allem im Bereich der Stufen stattfindet. Wie ausführlich später diskutiert wird, gibt es Hinweise, daß die erhöhte Reaktivität von S_2 mit der Kinkdichte zusammenhängt, die mit der Stufenrauhigkeit zugenommen hat. Die Reaktivität von S_1 läßt sich nämlich auch erhöhen, falls durch Ionenbombardement zusätzliche Kinks und Stufen erzeugt werden (Kap.5).

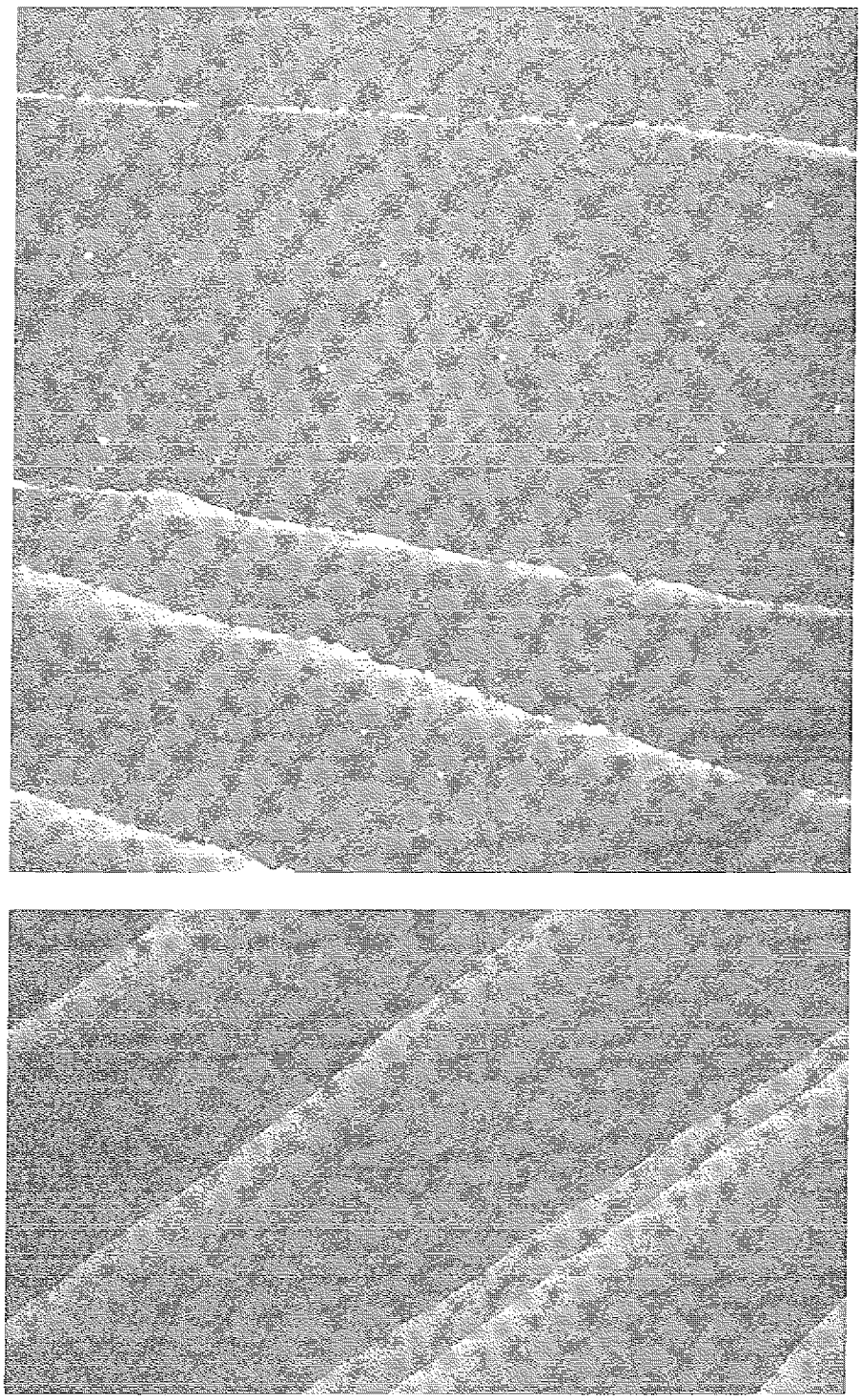


Abb.3.4: Vergleich der Oberflächenstruktur von S_1 und S_2

Aufnahmen mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop einer Pt(111)-Oberfläche bei $T_s = 300K$. Das obere Bild zeigt die durch Sauerstoff modifizierte Struktur S_2 (Präparation s.Text). Darunter ist zum Vergleich die Struktur S_1 ("ideal") abgebildet, erzeugt durch Bombardement mit Ar-Ionen und anschließendem Ausheilen bei $T_s = 1200K$. Die Breite des Bildausschnitts beträgt jeweils 4000Å

3.5 Die Wasserdesorption

Die Desorption von Wasser ist der letzte Schritt in der Wasserreaktion (T_s>215K). Der Ausgangskanal einer Reaktion ist genauso wichtig wie der Eingangskanal. Beide können gleichermaßen zum Verständnis beitragen, falls die Oberflächenreaktion die Zustandsverteilung der desorbierenden Moleküle bzw. die Haftwahrscheinlichkeit beeinflußt.
Von der Wasserdesorption ist Interessantes berichtet worden. D_2O desorbiert zwar in einer $\cos\vartheta_f$-Verteilung /61,62/, die kinetische Energie der Moleküle sei jedoch ungewöhnlich niedrig. Ceyer et al. berichten von Maxwell-Boltzmann-Verteilungen mit $T_{MB} \simeq 0{,}5T_s$ /62/. Dies ist aus zweierlei Gründen überraschend. In Adsorptions- bzw. Desorptionsexperimenten wird meist ein Skalieren mit $E_\perp = E_{kin} \cos^2\vartheta$ beobachtet. Daher wird für eine $\cos\vartheta$-Verteilung eine Energieverteilung mit $T_{MB} \simeq T_s$ erwartet - im Gegensatz zu diesem Befund. Zweitens könnte man vermuten, daß D_2O sogar "heißer" als der Probentemperatur entsprechend desorbiert, da aus der Reaktion $2D_a + O_a = D_2O_g$ insgesamt etwa 0,78eV frei werden /62/.
Eine weitere Motivation für die Untersuchung der D_2O-Desorption ist die Frage, ob die Winkelverteilung von der Sauerstoffbedeckung abhängt, ähnlich etwa der CO_2-Desorption /63/, und damit Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erlaubt. Es ist bekannt, daß koadsorbierter Sauerstoff den Peak in der thermischen Desorption von Wasser von 180K auf 215K erhöht /15/. Die oben zitierten Experimente zur Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung geben darüber jedoch keine Auskunft, da sie alle im Bereich kleiner Sauerstoffbedeckungen durchgeführt wurden.

In Abb.3.5 sehen wir zwei Titrationsspektren, die bei $T_s = 400K$ auf der reinen, nicht durch Sauerstoff modifizierten, Oberfläche S_1 gemessen wurden (vgl. Kap.3.4). Die Spektren wurden bei zwei verschiedenen Ausfallswinkeln $\vartheta_f = 0°$ und $\vartheta_f = 46°$ aufgenommen. Der Einfallswinkel des D_2-Strahls wurde konstant auf $\vartheta_i = 46°$ gehalten. Die gemessenen Desorptionsintensitäten sind in diesem Falle exakt gleich, da sich die Detektionsfläche mit $1/\cos\vartheta_f$ vergrößert. Man bemerke, daß dies für alle Sauerstoffbedeckungen gilt, von anfänglich $\theta_O = 0{,}25ML$ bis zum Ende der Titration ($\theta_O = 0$). Weitere Messungen für andere Ausfallswinkel, wie auch für andere Probentemperaturen, bestätigen allesamt eine $\cos\vartheta_f$-Verteilung.

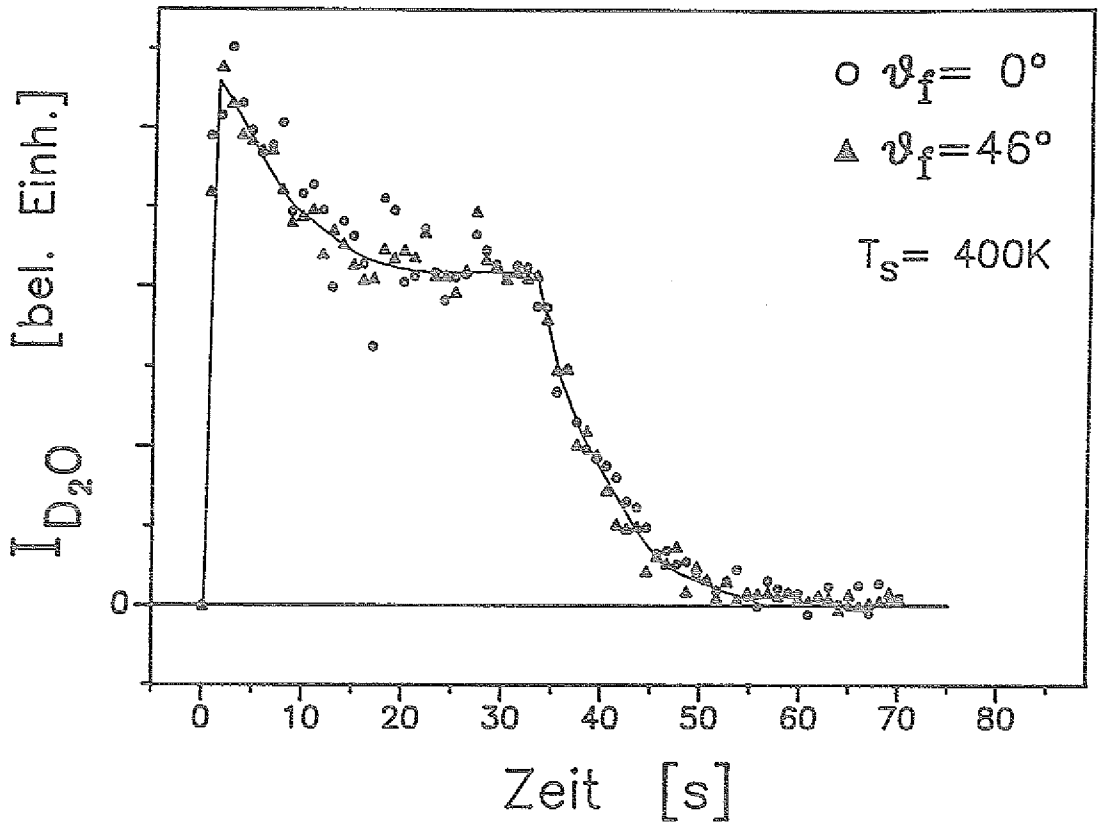


Abb.3.5: Winkelabhängigkeit der Wasserdesorption

Titrationsspektren für zwei verschiedene Ausfallswinkel unter sonst gleichen Bedingungen bei $T_s = 400K$ ($\vartheta_i = 46°$, $E = 63meV$, Oberflächenstruktur S_1). Die Abnahme des Desorptionsflusses mit $\cos\vartheta_f$ wird durch die Zunahme der Detektionsfläche mit $1/\cos\vartheta_f$ im ganzen Bereich kompensiert.

Die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten D_2O-Moleküle wurden in sorgfältig durchgeführten Flugzeitexperimenten (TOF, time of flight) bestimmt. Besondere Schwierigkeit bereitet dabei in der Regel die Bestimmung des Zeitnullpunkts. Eine direkte Bestimmung ist schwierig, da bei Flugstrecken von etwa 100mm relativ große Fehler auftreten in der Angabe des Abstands zwischen Chopper und Ionisationsgebiet des Detektors sowie in der realen Pulslaufzeit innerhalb des Quadrupolmassenfilters. Bei der vorhandenen Apparatur gibt es eine Möglichkeit zur direkten Nullpunktsbestimmmung, da die Länge der Flugstrecke frei gewählt werden kann. Die relative Längenänderung ist sehr genau ablesbar. Vergleicht man Flugzeitspektren, die unter sonst identischen Bedingungen gemessen wurden, lassen sich sämtliche apparative Laufzeiten eliminieren.

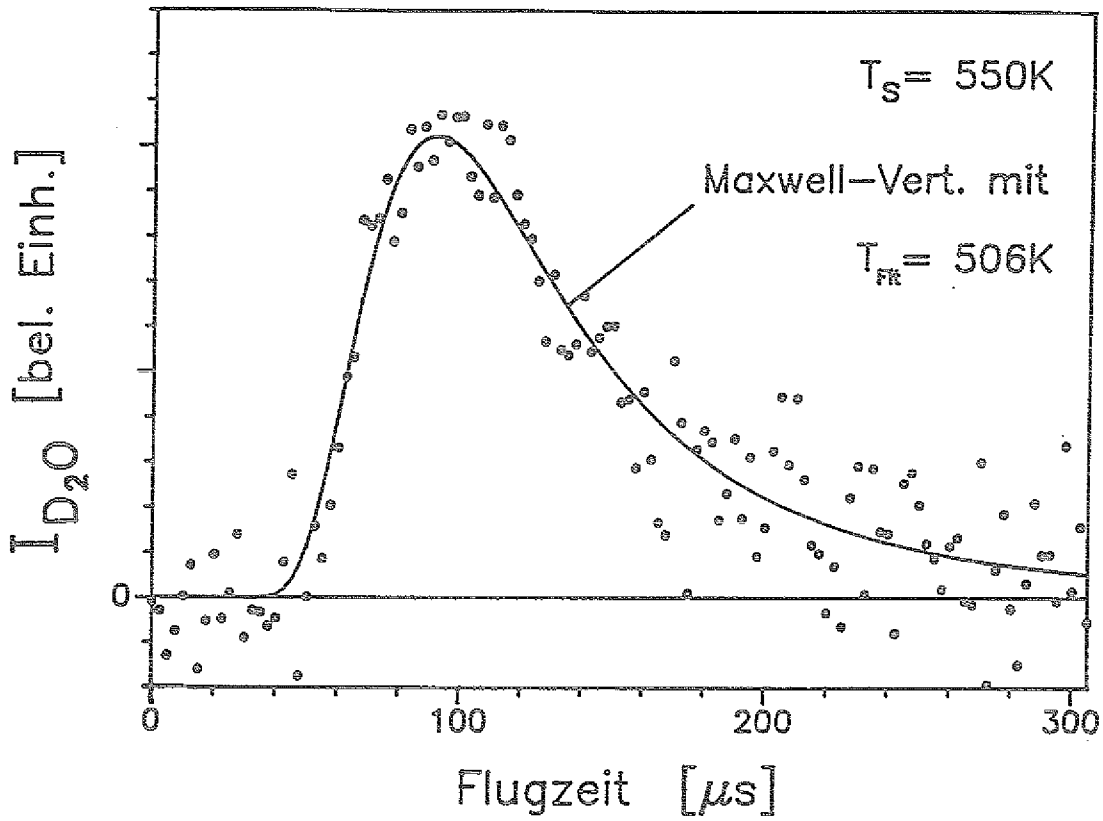


Abb.3.6: D_2O-Flugzeitspektrum

D_2O-Flugzeitspektrum bei einer Probentemperatur von $T_s = 550K$ (Flugstrecke = 8,4cm). Anpassung mit einer Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung (durchgezogene Linie).

Im Gegensatz zu Ceyer et al. /62/ wurde hier keine Anomalie in der D_2O-Geschwindigkeitsverteilung beobachtet. In Abb.3.6 ist eine bei 550K gemessene Flugzeitverteilung dargestellt. Eine Anpassung mit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung ergibt einen Wert von $T_{MB} = 506 \pm 50K$, der nicht signifikant von der Probentemperatur abweicht. Trotz der großen Streuung im Flugzeitspektrum ist daraus T_{MB} mit relativ kleinem Fehler zu bestimmen, da die Anpassung sehr empfindlich auf die Lage der Anstiegsflanke ist.

Ein Einfluß von koadsorbiertem Sauerstoff auf die Geschwindigkeitsverteilungen wurde nicht beobachtet. Die Flugzeitverteilungen, die im Sauerstoff-Überschuß ($\theta_O > 3\%$) und im Deuterium-Überschuß ($\theta_O < 0{,}1\%$) bei $T_s = 550K$ gemessen wurden, sind innerhalb des statistischen Fehlers gleich.

Damit kann man zusammenfassend sagen, daß D_2O aus einem gut equilibrierten Zustand ohne Adsorptionsbarriere desorbiert. Dies ist in Einklang mit der relativ hohen Haftwahrscheinlichkeit von Wasser auf der Pt(111)-Oberfläche; bei $T_s = 100K$ wurde $s_{H_2O} = 0{,}7$ gemessen /16/. Aus der Winkel- und Geschwindigkeitsverteilung lassen sich damit keine weiteren Rückschlüsse auf den letzten Reaktionsschritt ziehen.
Andererseits ist wegen der gleichbleibenden Desorptions-Winkelverteilung bereits die Messung der Desorption in einen bestimmten Winkel ein gutes Maß für die gesamte D_2O-Desorption. Auf dieser Grundlage kann aus einer Titrationsmessung der Verlauf der Sauerstoffbedeckung berechnet werden (Gl.2.2).

3.6 Die direkte Adsorption von Wasserstoff an Stufen

Bevor die Adsorption von Wasserstoff auf der mit Sauerstoff bedeckten Pt(111)-Oberfläche im Detail untersucht werden kann, ist es wichtig zu wissen, welchen Einfluß Stufen auf die Haftwahrscheinlichkeit haben. Die Konzentration von Stufenplätzen ist für die Flächen S_1 und S_2 zwar gering, sie liegt in beiden Fällen unter $\theta_S < 3\times10^{-3}$, dennoch könnte die direkte Adsorption an Stufen wegen der um mindestens eine Größenordnung geringeren Haftwahrscheinlichkeit auf Terrassen wichtig sein /64-67,17/. Wie in Kap.3.2 dargestellt wurde, kann die Stufendichte in gewissen Grenzen erhöht werden, wenn durch Ar-Ionenbombardement erzeugte Defekte unvollständig ausgeheilt werden. Die derart präparierte Oberfläche soll im folgenden mit S_3 bezeichnet werden, die Stufendichte lag im folgenden Experiment bei $\theta_S \simeq 2\%$.

In Titrationsexperimenten wurde die Haftwahrscheinlichkeit von Deuterium auf den Oberflächen S_2 und S_3 bei $T_s = 500K$ gemessen. Die Energie der D_2-Moleküle betrug 63meV, der Einfallswinkel $\vartheta_i = 46°$. Zunächst wurde Sauerstoff präadsorbiert, eine Begasung von etwa 240L wurde mit $p_{O_2} \simeq 2\times10^{-5}$mbar und 12s erreicht. Da die Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff mit der Stufendichte zunimmt, ist die resultierende Sauerstoffbedeckung auf S_3 etwas größer. Während den nächsten 10s wurde der Sauerstoff aus der Probenkammer abgepumpt, sodaß bei der Titrationsphase der Hintergrunddruck unter $p_{O_2} < 10^{-6}$mbar lag. Zur Titration wurde ein D_2-Molekularstrahl 8s lang geöffnet.

In Abb.3.7 sehen wir die Titrationsspektren für die Flächen S_2 und S_3. Der generelle Verlauf der Titration wurde bereits ausführlich erläutert, das auf S_2 gemessene Spektrum ist somit leicht verständlich. Die Intensität des desorbierenden D_2O ist für beide Fälle in den ersten vier Sekunden etwa gleich, woraus ersichtlich ist, daß die Haftwahrscheinlichkeit für D_2 auf beiden mit Sauerstoff bedeckten Flächen annähernd gleich groß ist. Genauer betrachtet, sind die Sauerstoffbedeckungen auf den beiden Flächen während der Titration nicht exakt gleich. Eine einfache Abschätzung anhand des Integrals der Titrationsspektren zeigt, daß die anfängliche Sauerstoffbedeckung auf S_3 etwa 30% größer ist als auf S_2. Da die Titrationsspektren in diesem Bereich jedoch wenig ansteigen, spielt die genaue Sauerstoffbedeckung nur eine untergeordnete Rolle.

Gegen Ende der Titration zeigen die Spektren einen gegensätzlichen Verlauf. Auf der Oberfläche mit kleiner Stufendichte S_2 fällt die Wasserdesorption stark ab, sobald die Sauerstoffbedeckung genügend klein ist, und wird anschließend bestimmt durch

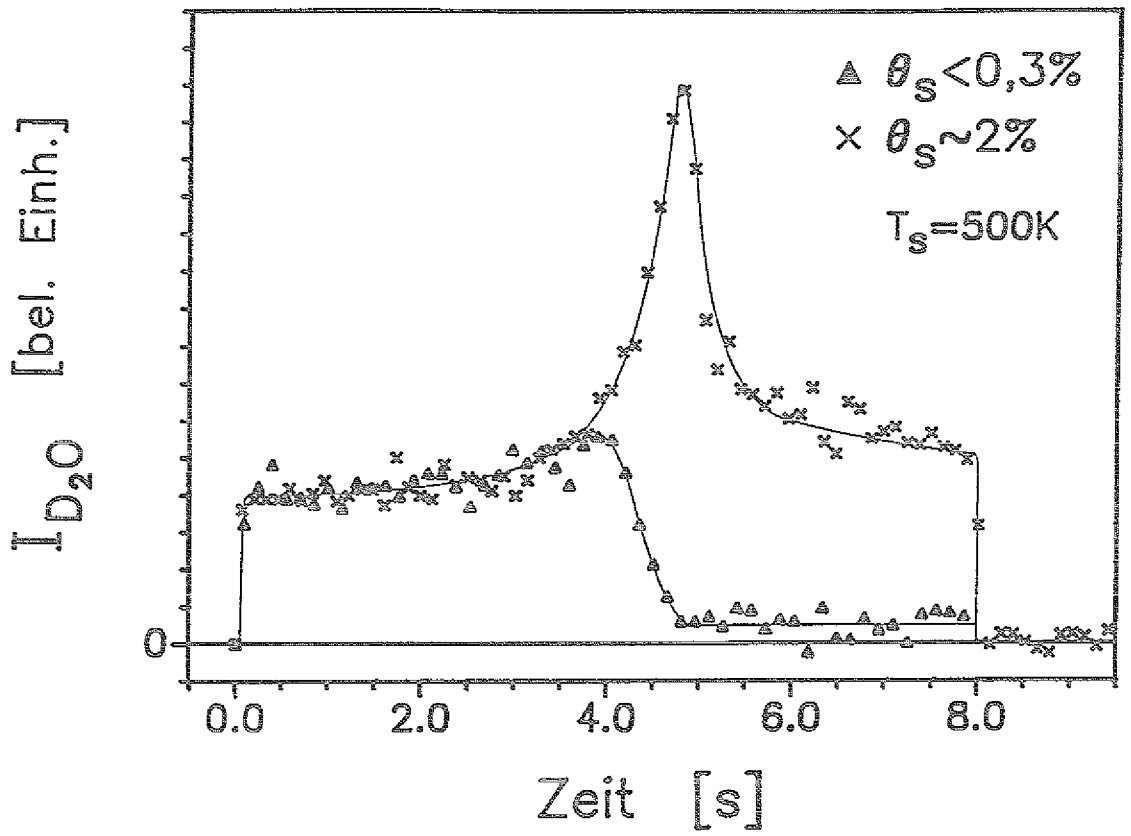


Abb.3.7: Die direkte Adsorption von D_2 an Stufen bei koadsorbiertem Sauerstoff
Titration von präadsorbiertem Sauerstoff durch D_2 auf den Oberflächen S_2 ($\theta_S \leq 0{,}3\%$) und S_3 ($\theta_S \simeq 2\%$) bei $T_s = 500K$ ($\vartheta_i = 46°$, $E = 63meV$). Bei $t = 8s$ wird der D_2-Molekularstrahl unterbrochen, das Niveau der Wasserintensität direkt davor wird durch Sauerstoff aus dem Restgas bestimmt ($p_{O_2} \simeq 8 \times 10^{-7}mbar$).

Adsorption von Sauerstoff aus dem Restgas. Bei erhöhter Stufendichte steigt das Wassersignal kurz vor dem Ende der Titration dagegen drastisch an.

Es ist bekannt, daß die Haftwahrscheinlichkeit für Wasserstoff auf der Pt(111)-Oberfläche stark mit der Stufendichte zunimmt /64-67/. Aus den Unterschieden der vorliegenden Titrationsspektren ist zu entnehmen, wie stark die Haftwahrscheinlichkeit bei adsorbiertem Sauerstoff durch Stufen mit einer Konzentration von etwa 2% beeinflußt wird. Bei größeren Sauerstoffbedeckungen ($\theta_O \geq 1\%$) ist der Einfluß der Stufen gering, erst bei niedrigen θ_O machen sich Stufen in einer deutlichen Erhöhung der Haftwahrscheinlichkeit bemerkbar. Dieser Befund läßt sich leicht verstehen, wenn man be-

denkt, daß Sauerstoff an Stufen stärker gebunden ist als auf Terrassen /52,68,69/. Bei ausreichender Beweglichkeit des Sauerstoffs bleiben aus diesem Grund die Stufen zunächst gesättigt und nur der auf Terrassen adsorbierte Sauerstoff wird titriert. Der noch an Stufen gebundene Sauerstoff vermag offensichtlich die direkte Adsorption von D_2 dort zu unterdrücken. Erst ein Freiwerden der Stufen öffnet diesen Adsorptionskanal und die D_2-Haftwahrscheinlichkeit wächst stark an. Da sich selbst die Existenz von 2% Stufendichte bei höheren Sauerstoffbedeckungen kaum bemerkbar macht, kann für weitere Betrachtungen die direkte Adsorption an Stufen auf den sauerstoff-bedeckten Oberflächen mit kleiner Stufenkonzentration (θ_S<0,3%) vernachlässigt werden.

Nach der Titration von Sauerstoff, d.h. nach der Flanke bzw. dem Peak im Spektrum, sind andere Faktoren dominierend. Da nun bei einem geringen O-Restgasdruck von etwa $p_{O_2} \simeq 8 \times 10^{-7}$mbar die Zufuhr von Sauerstoff limitierend für die Bildung von Wasser ist, kann diesem Teil der Spektren der Einfluß der Stufen auf die Adsorption von O_2 entnommen werden.

Nach Titration des Sauerstoffs ist die D_2O-Desorption von S_3 um ein Vielfaches größer als von der Oberfläche mit niedriger Stufendichte (vgl. Abb.3.7). Dies ist auf eine Zunahme der Sauerstoff-Haftwahrscheinlichkeit zurückzuführen, da in diesem Teil des Spektrums die Adsorption von Sauerstoff aus dem Restgas bestimmend ist. Bestätigt wird das dadurch, daß die Sauerstoff-Adsorptionsrate mit etwa dem gleichen Faktor wie die Stufendichte zugenommen hat. Es wurde bereits beobachtet, daß die Haftwahrscheinlichkeit von Sauerstoff stark mit der Stufendichte zunimmt /14,52,70/.

Die hier gezeigten Spektren lassen außerdem erkennen, daß offensichtlich die Aktivität der Stufen für die O_2-Adsorption auch stark durch dort adsorbierten Sauerstoff gehemmt wird. Trotz der um ein Vielfaches höheren Haftwahrscheinlichkeit der freien Fläche ist die Sauerstoffbedeckung zu Beginn der Titration für die Oberfläche mit hoher Stufendichte nur 30% größer als für S_2. Dies ist einleuchtend, falls Sauerstoff die Stufen für die O-Adsorption deaktiviert, wodurch die Haftwahrscheinlichkeiten für S_3 und S_2 in etwa gleich groß werden.

4.0 Die Adsorption von Wasserstoff auf O/Pt(111)

4.1 Einführung

Die dissoziative Adsorption ist eines der Themen, das bis heute auf reges Interesse in der Oberflächenphysik stößt /71/. Wegen der großen Zahl von Studien schon allein zur Adsorption von Wasserstoff soll hier nur eine grobe Übersicht gegeben werden. Experimente zielten auf eine Untersuchung der dissoziativen Adsorption und des inversen Prozesses, der rekombinativen Desorption. Beide Prozesse sind äquivalent, falls ein detailliertes Gleichgewicht angenommen werden kann. Demnach können beide durch die Haftwahrscheinlichkeit "s" beschrieben werden. In zahlreichen Experimenten wurde der Zusammenhang von Haftwahrscheinlichkeit und Gasphasenparametern des Moleküls wie Einfallswinkel, -energie, Schwingungs- und Rotationszustand beobachtet. In anderen Untersuchungen wird die Adsorptionskinetik aus der Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit $s(\theta_H)$ bestimmt. Für die Vorgänge bei der dissoziativen Adsorption zeichnet sich noch kein einheitliches Bild ab. Manche experimentelle Ergebnisse weisen auf einen direkten Prozeß hin, der mit einer Aktivierungsbarriere verbunden sein kann, andere lassen vermuten, daß die Adsorption über einen molekularen Vorläuferzustand (precursor) verläuft.

Auf der reinen Pt(111)-Oberfläche ist die Adsorption von Wasserstoff detailliert untersucht worden /64-67,17,72/. Die Ergebnisse von B. Poelsema et al. bei tiefen Temperaturen, 25K und 155K, weisen auf folgenden Mechanismus hin /17/: Wasserstoff wird ausschließlich an Stufen dissoziiert, wobei zwei freie Adsorptionsplätze benötigt werden. Dorthin kann ein Molekül direkt gelangen, falls es in Stufennähe auftrifft, oder es wird zunächst in einen molekularen Vorläuferzustand (Precursor) auf einer idealen Terrasse eingefangen und diffundiert anschließend zur Stufe. Andererseits suggeriert das beobachtete Ansteigen der Haftwahrscheinlichkeit mit zunehmender Energie einen direkten Adsorptionsprozeß mit einer Aktivierungsbarriere.

Die dissoziative Adsorption hängt direkt auch mit Oberflächenreaktionen zusammen. Aus Isotopenexperimenten folgt, daß sie ein notwendiger Schritt in der Wasserreaktion ist, oft sogar der ratenbestimmende /73,12/. Deshalb ist von Interesse, wie die dissoziative Adsorption von Wasserstoff unter Reaktionsbedingungen, insbesondere auf der mit Sauerstoff belegten Pt(111)-Oberfläche, abläuft. Daneben erhofft man sich, über die Abhängigkeit von Bedeckung und Struktur des Sauerstoffs die Adsorption von

Wasserstoff besser zu verstehen. Sauerstoff kann als Störung der reinen Fläche aufgefaßt werden, wobei Ausmaß und Ordnungsgrad dieser Störung variabel sind. Damit kann sich auch in charakteristischer Weise das Haftverhalten ändern, wodurch eventuell Rückschlüsse auf Barrieren, Lokalisierung und Mechanismus der Adsorption möglich sind.

Wie erzeugen wir nun adsorbierten Sauerstoff mit unterschiedlicher Bedeckung und Struktur? Während einer Titration ist es zunächst die Bedeckung, die variiert. Die Sauerstoffbedeckung θ_O nimmt kontinuierlich ab; von der Sauerstoff-gesättigten geht man über zur freien Pt(111)-Oberfläche. Je nach Temperatur ist der Ordnungsgrad des Adsorbats verschieden, da im Temperaturbereich von 300-600K ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang der p(2x2)O-Struktur auftritt. Aus dem Vergleich mit Phasenübergängen auf anderen Oberflächen, wie z.B. p(2x2)O auf Ni(111) /74/ oder auf Ru(0001) /75/, ist anzunehmen, daß es sich um einen Phasenübergang höherer Ordnung handelt /76/. Außerdem ist zu erwarten, daß über weite Bereiche Sauerstoff auf Gittergasplätzen und in p(2x2)O-Inseln verschiedener Größe koexistieren. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen Adsorption und Sauerstoffstruktur auf atomarer Skala zu untersuchen.
Über die Adsorption von Wasserstoff auf der Sauerstoff-bedeckten Pt(111)-Oberfläche ist weniger bekannt. Gegenüber der reinen Fläche soll die Haftwahrscheinlichkeit drastisch erhöht sein: Werte von $s \simeq 0{,}5$-1 werden für ein Raumtemperatur-H_2-Gas berichtet /25,77/, während auf der adsorbatfreien Pt(111)-Oberfläche $s \simeq 0{,}05$ beträgt /17,72/. Der Isotopeneffekt ist, gemittelt über die Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Gasmoleküle, gering: $s_{D_2} \simeq 0{,}83\ s_{H_2}$. Für die hier vorgestellten Experimente wäre es interessant gewesen, die Haftwahrscheinlichkeit für Wasserstoff verschiedener Isotopenzusammensetzung zu vergleichen. Allein aus meßtechnischen Gründen ist nur die D_2-Adsorption untersucht worden. Das Signal-Untergrundverhältnis bei m=18 (H_2O) und m=19 (HDO) hätte wesentlich mehr Titrationsläufe erfordert als für D_2O, wo typischerweise 10-20 Messungen ausreichten.

Alle hier gezeigten Daten für die Haftwahrscheinlichkeit von D_2 auf O/Pt(111) wurden Titrationsmessungen entnommen, wobei der Temperaturbereich von 300-600K untersucht wurde. Wie in Kap.2.3 erläutert wurde, ist die Wasserproduktion bei hohen Sauerstoffbedeckungen bis hinunter zu einer gewissen Grenze limitiert durch die

D_2-Adsorption und ermöglicht daher eine direkte Messung der D_2-Haftwahrscheinlichkeit.

Man bemerke, daß die Pt(111)-Oberfläche nach Belegung mit Sauerstoff über 450K nur in der modifizierten Form vorliegt (Kap.3.4). Da die modifizierte Struktur S_2 bei Abkühlung erhalten bleibt, konnten vergleichende Titrationsmessungen auf S_2 und der "idealen" Oberfläche S_1 durchgeführt werden. Experimente bei $T_s = 350$ und 400K zeigen, daß die D_2-Haftwahrscheinlichkeit $s_{D_2}(\theta_O)$ durch die Modifikation unbeeinflußt bleibt. Deshalb wird in diesem Kapitel darauf verzichtet, die Oberflächenstruktur (S_1 bzw. S_2) der jeweiligen Messungen zu kennzeichnen. Wegen der höheren Rate der Oberflächenreaktion ist $s_{D_2}(\theta_O)$ auf S_2 bis hin zu kleinen Sauerstoffbedeckungen meßbar. Die erhöhte Reaktivität von S_2 ermöglicht es außerdem, den Temperaturbereich für Haftwahrscheinlichkeitsmessungen nach unten zu erweitern.

Die D_2-Intensität wurde über mehr als zwei Größenordnungen variiert, ensprechend Titrationszeiten von 3-600s. Experimentell sind die Titrationszeiten auf etwa 600s begrenzt, um ein vertretbares Signal/Untergrund-Verhältnis aufrecht zu halten. Alle hier gezeigten Experimente bei Probentemperaturen oberhalb $T_s \geq 350$K sind bis hinunter zu mindestens $\theta_O = 2\%$ unter Quasi-Gleichgewichtsbedingungen gemessen worden. Die abgeleiteten Daten für $s_{D_2}(\theta_O)$ und $I_{1/2}(\theta_O)$ sind deshalb unabhängig von der benutzten Titrationszeit bzw. D_2-Intensität. Für Temperaturen oberhalb von $T_s > 400$K wurden Titrationszeiten im Bereich von etwa 20-60s gewählt. Die Messungen bei niedrigeren Temperaturen bis hinunter zu 325K wurden bei kleineren D_2-Intensitäten durchgeführt; resultierende Titrationszeiten lagen bei etwa 200s. Bei $T_s = 300$K ist selbst auf der Oberfläche S_2 die Reaktion so langsam, daß eine Trennung der Einflüsse von Adsorption und Oberflächenreaktion kaum mehr möglich ist. Die Reaktionsrate wird hier bereits bei hohen Sauerstoffbedeckungen durch die Diffusion von Sauerstoff begrenzt (vgl. Kap.5). In Kap.4.3 und 4.4 wird ausführlicher gezeigt werden, daß die Sauerstoff-Adstruktur für $T_s \geq 325$K während der Titration im Quasi-Gleichgewicht ist. Die Adstruktur ist damit allein abhängig von der Sauerstoffbedeckung und der Probentemperatur. Bei 300K dagegen werden Nicht-Gleichgewichts-Strukturen bei niedriger Sauerstoffbedeckung beobachtet.

4.2 Die Energie- und Winkelabhängigkeit von s_{D_2}

Die Energie- und Winkelabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit $s(\vartheta,E)$ ist grundsätzlich von Interesse, weil sie, selbst wenn innere Freiheitsgrade der Moleküle vernachlässigt werden, deutliche Hinweise zum Adsorptionsmechanismus liefert. So weist beispielsweise ein Ansteigen der Haftwahrscheinlichkeit mit wachsender Energie auf eine Aktivierungsbarriere hin, man spricht von aktivierter Adsorption. Für eine Reihe von Einkristall-Metalloberflächen wurde beobachtet, daß s mit der Energie senkrecht zur Oberfläche skaliert.

In Molekularstrahlexperimenten wurde für die Wasserstoffadsorption auf reinem Pt(111) bei $T_s = 155K$ folgendes Verhalten gefunden: $s_\perp \sim E_\perp^{1,9}$ /67/. Eine weitere Untersuchung liefert Hinweise auf einen zweiten, wahrscheinlich energieunabhängigen Adsorptionskanal s_0 /72/. Ein dritter Adsorptionskanal s_s, die direkte Adsorption an Stufen auf der Oberfläche, ist ebenfalls wenig energieabhängig /67/. Wie in Kap.3.6 gezeigt wurde, ist dieser Beitrag für die Oberflächen mit geringer Stufendichte klein, bei koadsorbiertem Sauerstoff kann er ganz vernachlässigt werden. Für höhere Energien ab etwa $E_\perp = 160meV$ erreicht die Haftwahrscheinlichkeit einen Sättigungswert von ungefähr $s = 1$. Dies wurde in Experimenten mit geheiztem Molekularstrahl für $E_\perp \simeq 80\text{-}320meV$ bei $T_s = 473K$ beobachtet /78/. Es gibt Hinweise für eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der beiden Kanäle s_0 und $s_\perp$. Das Verhältnis $s_0/s_\perp$ steigt mit wachsender Temperatur im Bereich von 670-1070K an, was darauf hindeutet, daß eine Zunahme von s_0 zum Teil durch $s_\perp$ kompensiert wird /72/. Offen blieb bisher jedoch, womit diese beide Kanäle zusammenhängen.

Es soll zunächst gezeigt werden, daß die Haftwahrscheinlichkeit von D_2 auf der sauerstoff-bedeckten Pt(111)-Oberfläche beschrieben werden kann, wie es für die reine Oberfläche vorgeschlagen wurde:

$$s = s_0 + s_\perp E_\perp^2, \quad \text{mit } E_\perp := E\cos^2\vartheta_i \tag{4.1}$$

In den hier gezeigten Experimenten konnten deutlich ein Anteil s_0, der unabhängig von der Einfallsenergie ist, und ein Anteil $s_\perp$, der mit $E_\perp^2$ skaliert, unterschieden werden. Innerhalb dieser Beschreibung ist klar, daß in der Gesamthaftwahrscheinlichkeit bei kleinen $E_\perp$ der Beitrag von s_0 dominiert. Er entspricht der nicht-aktivierten Adsorption. Mit wachsendem $E_\perp$ gewinnt die aktivierte Adsorption und damit $s_\perp$ an Bedeutung.

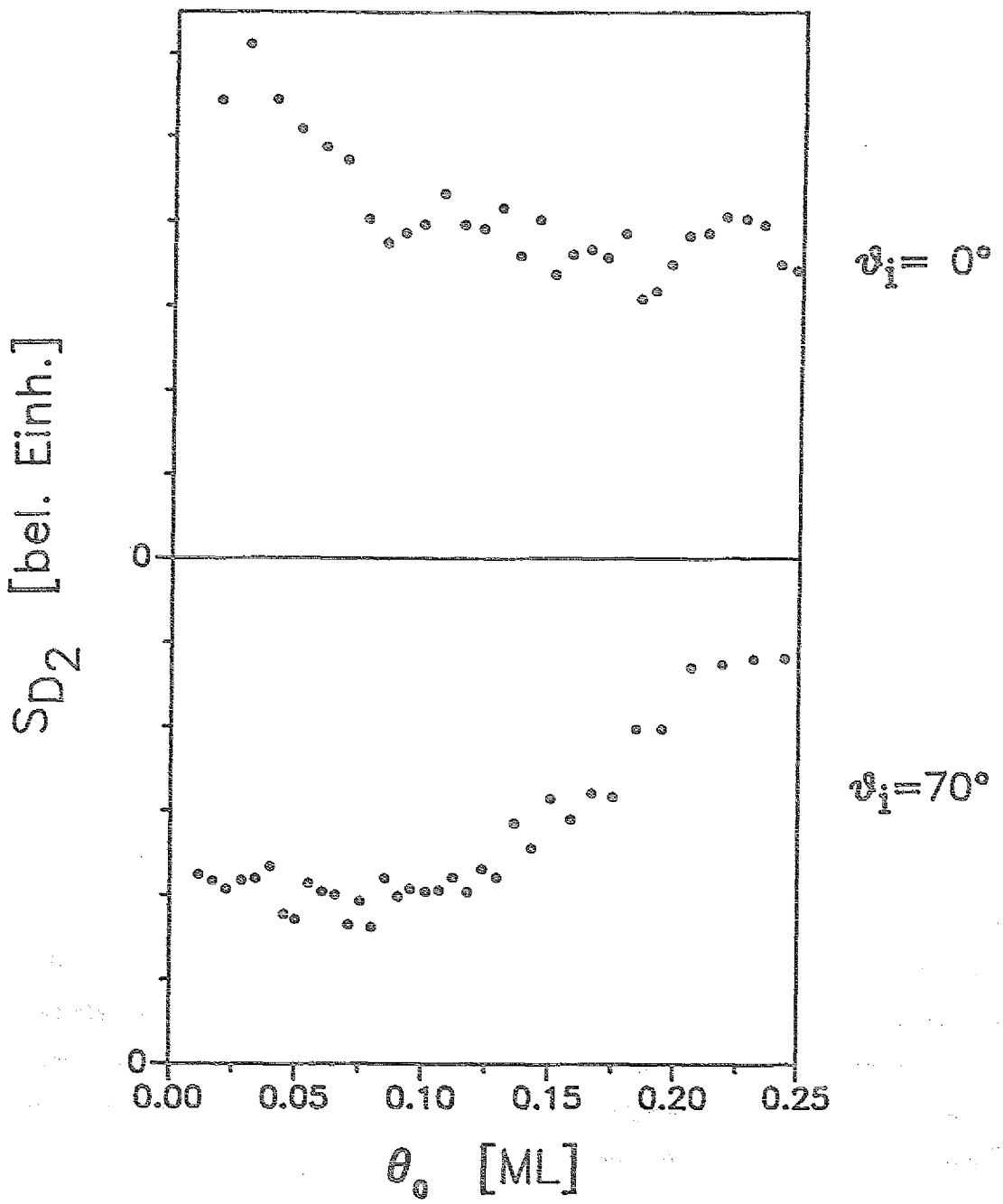


Abb.4.1: Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der Sauerstoffbedeckung bei verschiedenen D_2-Einfallswinkeln

Aus der Titration bestimmte Haftwahrscheinlichkeit $s_{D_2}(\theta_O)$, gemessen für zwei verschiedene Einfallswinkel bei einer D_2-Energie von 63meV und $T_s = 400K$.

Diese Aufspaltung der Adsorption in zwei Kanäle ist für die weiteren Betrachtungen wichtig. Es wurde nämlich beobachtet, daß s_0 und $s_\perp$ auf gänzlich verschiedene Weise mit der Sauerstoff-Bedeckung und -Ordnung variieren. Die gezeigten Messungen wurden in einem mittleren Temperaturbereich, zwischen den bisherigen Experimenten bei $T_s \leq 155K$ /67/ und $T_s = 670\text{-}1070K$ /72/, durchgeführt. Damit ermöglichen sie außerdem, den Einfluß der Temperatur näher zu verfolgen.

Experimentell ist es am einfachsten, das Haften von Wasserstoff-Molekülen einer bestimmten Geschwindigkeit unter verschiedenen Einfallswinkeln auf die Oberfläche zu vergleichen. Hierbei ändert sich die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche und damit das Verhältnis der beiden Adsorptionskanäle.
Hierzu wurden folgende Titrationsexperimente durchgeführt. Eine gesättigte Sauerstoffschicht wurde mit D_2 aus einem He/D_2- Molekularstrahl (200:1) titriert. Wie in Kap.2 beschrieben, kann aus dem zeitlichen Verlauf des desorbierenden D_2O die Haftwahrscheinlichkeit $s_{D_2}(\theta_O)$ für einen weiten Bedeckungsbereich entnommen werden. Dies ist möglich, da unter den gewählten Bedingungen die D_2-Adsorption ratenbestimmend ist. Diese bereits in Kap.2.3 diskutierte Behauptung wird hier weiter untermauert, denn s_{D_2} zeigt eine starke Abhängigkeit vom Strahleinfallswinkel.
In Abb.4.1 ist der Verlauf von s_{D_2} als Funktion der Sauerstoffbedeckung bei $T_s = 400K$ für zwei Einfallswinkel dargestellt. Die D_2-Einfallsenergie senkrecht zur Oberfläche beträgt $E_\perp = 63meV$ ($\vartheta_i = 0°$) bzw. $E_\perp = 7.4$ meV ($\vartheta_i = 70°$). Zunächst bemerken wir, daß der Verlauf von s_{D_2} für diese beiden Bedingungen sehr verschieden ist. Außerdem wird klar, daß hier Strukturen deutlich werden, die durch eine Messung der integralen Haftwahrscheinlichkeit bei Adsorption aus einem Hintergrundgas (3D-Gas) verdeckt werden. Die hier beobachteten Verläufe werden plausibel, wenn die Adsorption über zwei Kanäle erfolgt, die verschieden von θ_O abhängen. Je nach D_2-Einfallswinkel ($E_\perp$) ist einer der beiden mehr oder weniger dominierend.

Abb.4.2 verdeutlicht, daß für die Sauerstoff-bedeckte Pt(111)-Oberfläche tatsächlich die Beschreibung mit Hilfe zweier Adsorptionskanäle nach Gl.4.1 günstig ist. Es wurde eine Serie von Titrationsmessungen durchgeführt, in der bei konstanter D_2-Energie von 63meV der Einfallswinkel für D_2 variiert wurde. In Abb.4.2 ist die Abhängigkeit von s_{D_2} vom D_2-Einfallswinkel für zwei Sauerstoffbedeckungen dargestellt. Die Werte wurden aus den Titrationsmessungen bestimmt, wobei lediglich die Daten um $\theta_O = 0{,}04ML$ bzw. $\theta_O = 0{,}24ML$ berücksichtigt wurden. Um den Fehler in den Meßpunkten zu reduzieren,

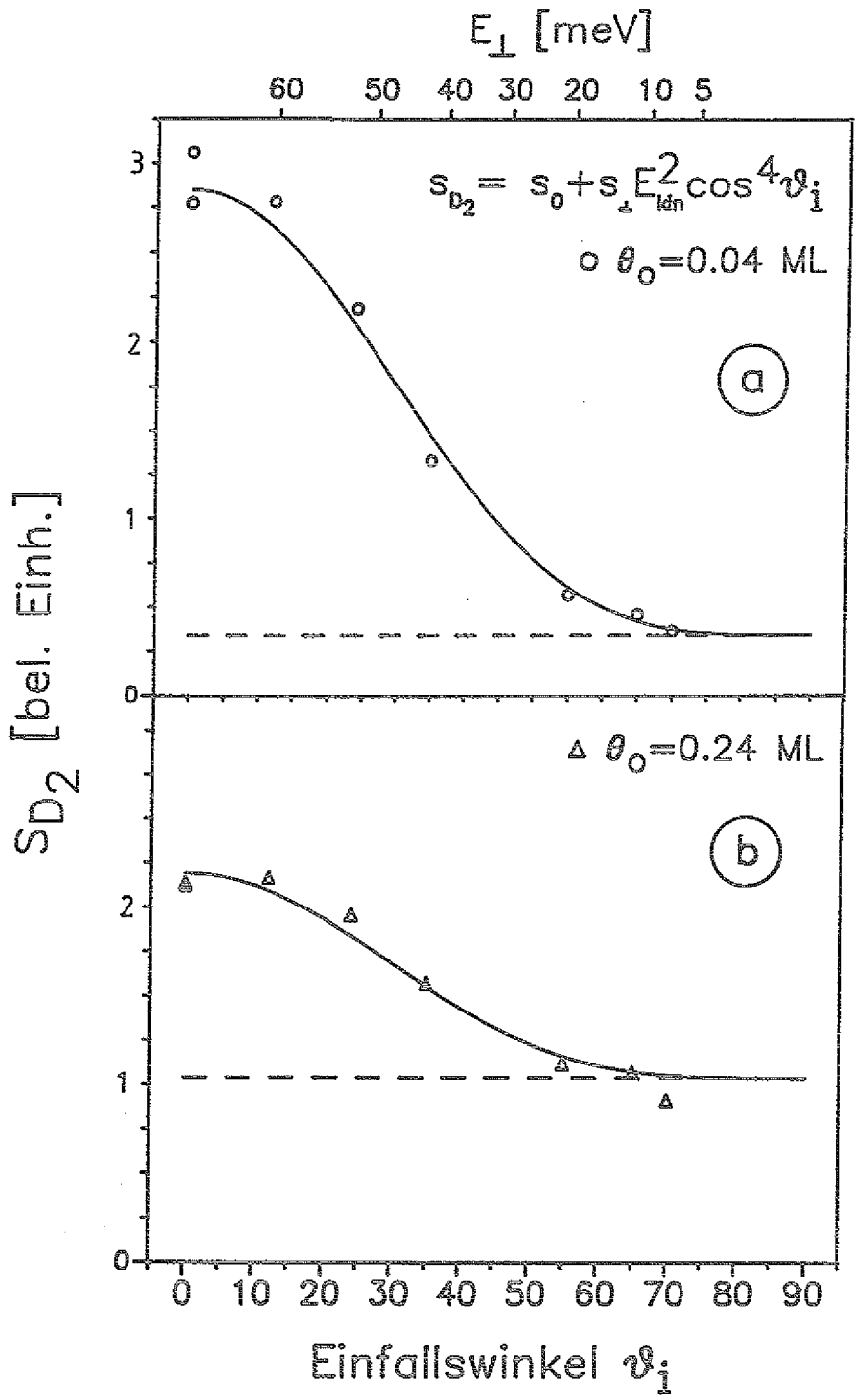


Abb.4.2: Winkelabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit

Haftwahrscheinlichkeit für D_2 einer Energie von 63meV als Funktion des Einfallswinkels für $\theta_0 = 0{,}04$ML (Abb.4.2a) und für $\theta_0 = 0{,}24$ML (Abb.4.2b). Oben ist zur Verdeutlichung die Skala für $E_\perp$ angegeben. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen nach Gl.4.1.

wurde über einen Bereich von $\Delta\theta_O = 0{,}02$ML gemittelt. Wir sehen deutlich zwei Beiträge, wie wir sie nach Gl.4.1 erwarten würden: s_0 und $s_\perp \cos^4\vartheta_i$. Das Verhältnis zwischen diesen beiden Kanälen ändert sich mit der Bedeckung θ_O erheblich. Während für kleine θ_O beide Kanäle etwa gleich stark zur Adsorption beitragen, ist bei großem θ_O fast ausschließlich der geschwindigkeitsunabhängige Kanal von Bedeutung.
Für kleine $E_\perp$ ist der Beitrag des Kanals $s_\perp$ verschwindend. Nach Abb.4.2 ist zu erwarten, daß die Haftwahrscheinlichkeit s_{D_2} unterhalb von etwa $E_\perp = 10$meV energieunabhängig ist. Dies wurde durch weitere winkelabhängige Messungen mit D_2 niedrigerer Energie, es wurde ein N_2/D_2- Molekularstrahl (10:1) verwendet, im Bereich $E_\perp = 1{,}6$-14meV bestätigt. Damit ist gezeigt, daß $s_0(\theta_O)$ direkt gemessen werden kann, wählt man nur $E_\perp$ genügend klein.

Eine Bestimmung von $s_\perp(\theta_O)$ ist schwieriger. Mit wachsender Energie der D_2-Moleküle, genauer gesagt mit wachsendem $E_\perp$, wird in zunehmendem Maße die aktivierte Adsorption ermöglicht. Es wird davon ausgegangen, und dies ist im Einklang mit allen Meßdaten, daß der Adsorptionskanal $s_\perp$ zum Kanal s_0 hinzukommt. Damit besteht die Gesamthaftwahrscheinlichkeit bei höherem $E_\perp$ aus zwei Anteilen, die es zu trennen gilt.
Die mit einem He/D_2-Düsenstrahl bei Raumtemperatur maximal erreichbare Energie $E_\perp$ liegt bei $E_\perp = 63$meV ($\vartheta_i = 0°$). Dies reicht nicht aus, um den geschwindigkeitsabhängigen Kanal $s_\perp$ adsorptionsbestimmend werden zu lassen. Wie aus Abb.4.2 abzuschätzen ist, liegt der Beiträge des s_0-Kanals bei etwa 10-40% ($\theta_O \simeq 0$ bzw. $\theta_O = 0{,}25$ML) und ist damit nicht zu vernachlässigen. Für eine Separation von s_0 und $s_\perp$ werden zwei Möglichkeiten ausgeschöpft, womit zugleich die Konsistenz überprüft werden kann.
Ein Weg für die Separation besteht darin, den D_2- Einfallswinkel zu variieren. Für jede Sauerstoffbedeckung θ_O wird die Winkelabhängigkeit von s_{D_2} bestimmt und in einen konstanten sowie in einen $\cos^4\vartheta_i$-Anteil aufgespalten, wie dies für zwei Bedeckungen bereits in Abb.4.2 gezeigt wurde.
Den Beitrag $s_\perp$ kann man auch auf andere Weise bestimmen, nämlich indem von der gemessenen Gesamthaftwahrscheinlichkeit $s_{D_2}(\theta_O)$ der getrennt gemessene Anteil $s_0(\theta_O)$ subtrahiert wird. Dabei wird ausgenutzt, daß $s_0(\theta_O)$ direkt gemessen werden kann, falls $E_\perp$ genügend klein ist. Hierzu wurde $E_\perp = 7$meV gewählt (N_2/D_2-Molekularstrahl, $\vartheta_i = 46°$). Die Gesamthaftwahrscheinlichkeit $s_{D_2}(\theta_O)$ wurde bei $E_\perp = 30$meV (He/D_2-Molekularstrahl, $\vartheta_i = 46°$) bestimmt.

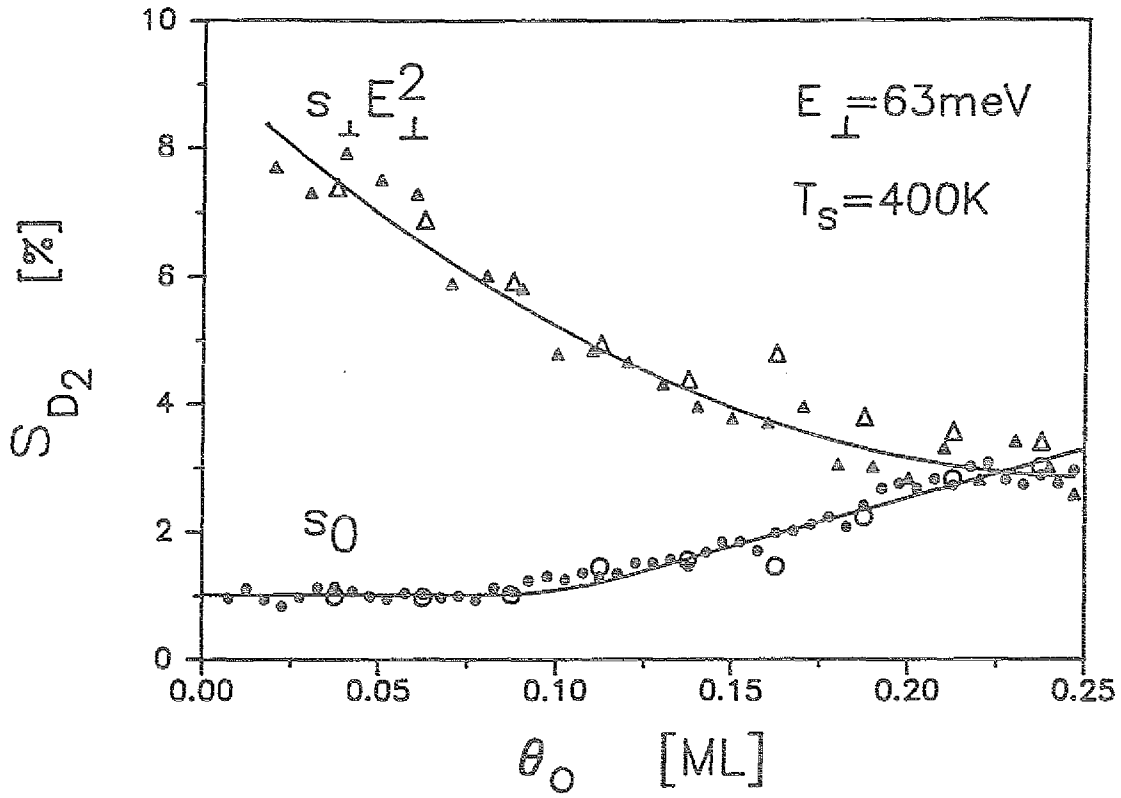


Abb.4.3: Aktivierte- und nicht-aktivierte Adsorption bei $T_s = 400K$

Die Daten für die beiden Adsorptionskanäle wurden auf zwei Weisen bestimmt:

- durch Variation des Einfallswinkels bei konstanter Energie $E = 63meV$ (offene Symbole).
- aus Messungen mit $E = 14meV$ und $\vartheta_i = 46°$ (s_0, ●); aus Messungen mit $E = 63meV$ und $\vartheta_i = 46°$ nach Subtraktion des mit ausgefüllten Kreisen dargestellten s_0-Anteils ($s_\perp$, ▲).

Abb.4.3 zeigt den Verlauf der beiden Anteile $s_0(\theta_O)$ und $s_\perp(\theta_O)$. Die größeren, unausgefüllten Symbole bezeichnen die Ergebnisse aus der Einfallswinkel-Separation. Die Werte aus der zweiten Bestimmungsmethode sind für $E_\perp = 63meV$ normiert worden (ausgefüllte Symbole). Wir sehen, daß die Ergebnisse beider Separationsmethoden ausgezeichnet übereinstimmen. Damit ist die Beschreibung der Haftwahrscheinlichkeit durch zwei Kanäle nach Gl.4.1 konsistent. Hiermit haben wir eine solide Grundlage für die getrennte Untersuchung der beiden Kanäle. Für die weitere Diskussion von $s_\perp(\theta_O)$ beziehen wir uns wegen der besseren Statistik auf die Ergebnisse aus der Subtraktion.

Die in Abb.4.3 gezeigten Resultate lassen bereits erkennen, daß die aktivierte und der nicht-aktivierte Adsorption ganz anders von der Bedeckung, und wie wir weiter sehen werden, der Struktur des adsorbierten Sauerstoffs abhängen.

4.3 Nicht-aktivierte Adsorption.

Es ist im vorigen Abschnitt deutlich geworden, daß mit abnehmender Energie (senkrechter Energie) der D_2-Moleküle die Haftwahrscheinlichkeit nicht vollständig verschwindet, sondern nur bis auf ein gewisses Niveau abfällt. Innerhalb der Beschreibung von Gl.4.1 trägt bei niedrigen D_2-Einfallsenergien ausschließlich s_0 zur Haftwahrscheinlichkeit bei (vgl. Abb.4.2).

Dieser Beitrag der nicht-aktivierten Adsorption wurde in Titrationsexperimenten untersucht, in denen D_2 aus einem N_2/D_2-Molekularstrahl (10:1) unter einem Einfallswinkel von $\vartheta_i = 46°$ angeboten wurde. N_2 stört unter den gewählten Bedinungen die Reaktion von Deuterium und Sauerstoff nicht. Die "senkrechte" Energie beträgt für Deuterium damit $E_\perp = 7$meV. In diesem Energiebereich ist die Haftwahrscheinlichkeit annähernd unabhängig vom Einfallswinkel und damit von $E_\perp$. Dies bestätigt, daß der Beitrag der aktivierten Adsorption $s_\perp$ gering ist; bei kleinen Sauerstoffbedeckungen ist er maximal und beträgt dort etwa 10% der gemessenen Haftwahrscheinlichkeit s_{D_2}. Diese Störung wird im weiteren vernachlässigt.

Es stellt sich die Frage, in wie weit Stufen auf der Oberfläche zur Haftwahrscheinlichkeit beitragen. Wie hier s_0, so zeigt auch die direkte Adsorption von Wasserstoff an Stufen s_s keine, oder zumindest keine starke, Abhängigkeit von der Einfallsenergie der Moleküle /67/. Die hier vorgestellten Experimente erlauben jedoch eine Unterscheidung der Adsorptionskanäle. In Kap.3.6 wurde gezeigt, daß der Beitrag von Stufen-Adsorption stark mit wachsender Sauerstoffbedeckung abfällt. Dies grenzt deren Bedeutung für s_0 stark ein, da s_0, wie z.B. in Abb.4.3 zu sehen ist, konstant ist, bzw. mit wachsender Bedeckung sogar ansteigt. Weiter unten wird gezeigt, daß dies nicht nur für $T_s = 400$K gilt, sondern im gesamten untersuchten Temperaturbereich 300-600K.

In Abb. 4.4 ist der Anteil s_0 der Haftwahrscheinlichkeit als Funktion der Sauerstoffbedeckung aufgetragen, abgeleitet aus Messungen mit D_2 einer Einfallsenergie von $E_\perp = 7$meV, wie es oben beschrieben wurde. Um das Diagramm übersichtlich zu halten, sind nur Daten für drei Temperaturen dargestellt.

Bei niedrigen Bedeckungen ist s_0 konstant; der Absolutwert der Haftwahrscheinlichkeit liegt dort bei etwa $s_0 \simeq 1\%$. In ergänzenden Messungen wurde die Temperaturabhängigkeit des konstanten Niveaus genauer untersucht. Die Haftwahrscheinlichkeit steigt

in diesem Bereich mit zunehmender Temperatur kontinuierlich an. Die dennoch schwache Temperatur-Abhängigkeit kann annähernd mit $s_0 \sim \sqrt{(T_s)}$ beschrieben werden. Wenden wir uns nun der Bedeckungsabhängigkeit von s_0 zu. Oberhalb einer gewissen Sauerstoffbedeckung θ_s steigt die Haftwahrscheinlichkeit an. Diesen Verlauf beobachten wir in Abb.4.4 für 350 und 525K, während die Haftwahrscheinlichkeit bei 575K bis zur Sättigungsbedeckung annähernd konstant bleibt.
Das für $s_0(\theta_O)$ beobachtete Verhalten erinnert an einen Phasenübergang. Unterhalb einer charakteristischen Sauerstoffbedeckung θ_s ist $s_0(\theta_O)$ konstant, darüber steigt sie an. Variiert man die Probentemperatur, verschiebt sich, abgesehen vom Maximalwert von s_0 bei $\theta_O = 0{,}25$ML, die Grenze θ_s zwischen konstantem und ansteigendem Bereich. Für $T_s = 300\text{-}600$K durchläuft $\theta_s = 0\text{-}0{,}25$ML. Da die p(2x2)O-Struktur in diesem Temperatur- und Bedeckungsbereich einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang zeigt, weist dies darauf hin, daß s_0 mit der Struktur des adsorbierten Sauerstoffs zusammenhängen könnte.

Aus diesem Grund wurde die Adsorbatstruktur genauer untersucht und mittels He-Beugung charakterisiert. Während der Titration einer Sauerstoffschicht mit einem He/D_2 Molekularstrahl wurde, wie zuvor beschrieben, die Desorption von D_2O beobachtet, daneben aber auch der zeitliche Verlauf der Intensität des halbzahligen Beugungspeaks $I_{1/2}(t)$. Aus diesen beiden Messungen erhält man $I_{1/2}$ als Funktion von θ_O.
Zu dieser Beugungsordnung tragen ausschließlich geordnete p(2x2)O-Domänen bei. Da für den Strahl nur relativ niedrige Staudrücke (etwa 3bar) verwendet werden können, liegt die Transferbreite t_w des Instruments für die halbe Beugungsordnung bei etwa 30Å /31/. Damit sind die Möglichkeiten genaueres über die Größe und Verteilung der geordneten Sauerstoffdomänen auszusagen, gegenüber einer Analyse eines hochaufgelösten Beugungsprofils begrenzt. Die hier beobachtete Streuintensität $I_{1/2}$ ist dennoch ein gutes Maß zur Beschreibung des geordneten Sauerstoffs.
Dies sei an einem Beispiel verdeutlicht. Betrachten wir eine ideale Oberfläche, auf der statistisch p(2x2)O-Inseln einer Größe d>30Å adsorbiert sind. Die Intensität an der Position der halben Beugungsordnung würde für eine ideales Instrument wegen Antiphaseninterferenz verschwinden, erst eine Profilanalyse ließe die Inselstruktur erscheinen. Mit einer instrumentellen Transferbreite von 30Å kann dies nicht aufgelöst werden - man erhält einen nichtverschwindendes $I_{1/2}$ aus der Faltung von Gitterfaktor

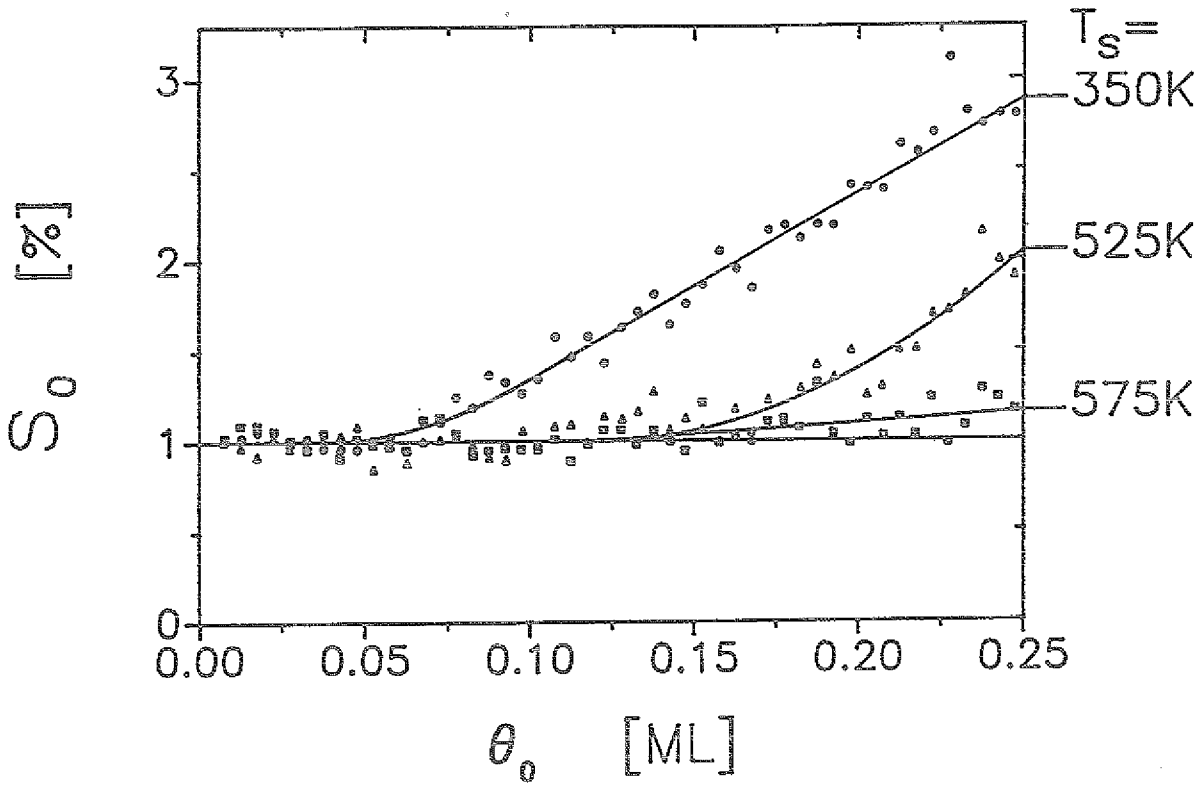


Abb.4.4: s_0 bei verschiedenen Temperaturen

Verlauf der Haftwahrscheinlichkeit für die nicht-aktivierte D_2-Adsorption als Funktion der Sauerstoffbedeckung für T_s = 350K, 525K und 575K. Anpassungen siehe Text (durchgezogene Linien).

---

und Instrumentenfunktion. Bei variierender Inselgröße hängt $I_{1/2}$ quadratisch bis linear mit der Fläche des geordneten Sauerstoffs zusammen. Erst für sehr kleine Inseln mit d<<30Å, d.h. insbesondere für ein Gittergas, verschwindet auch hier $I_{1/2}$. Damit haben wir ein robustes Maß für den Ordnungsgrad des Sauerstoffs, wobei eine detaillierte Angabe der Inselgröße und -verteilung jedoch nicht möglich ist. Für die hier beschriebenen Experimente genügt dies, da der Schwerpunkt auf der Charakterisierung der Adstruktur auf atomarer Längenskala liegt. Die Untersuchung des auftretenden Phasenübergangs ist von untergeordneter Bedeutung.

Abb.4.5 zeigt die Peakintensität $I_{1/2}$ des gestreuten He in der Richtung der halben Beugungsordnung als Funktion der Sauerstoffbedeckung für verschiedene Probentempera-

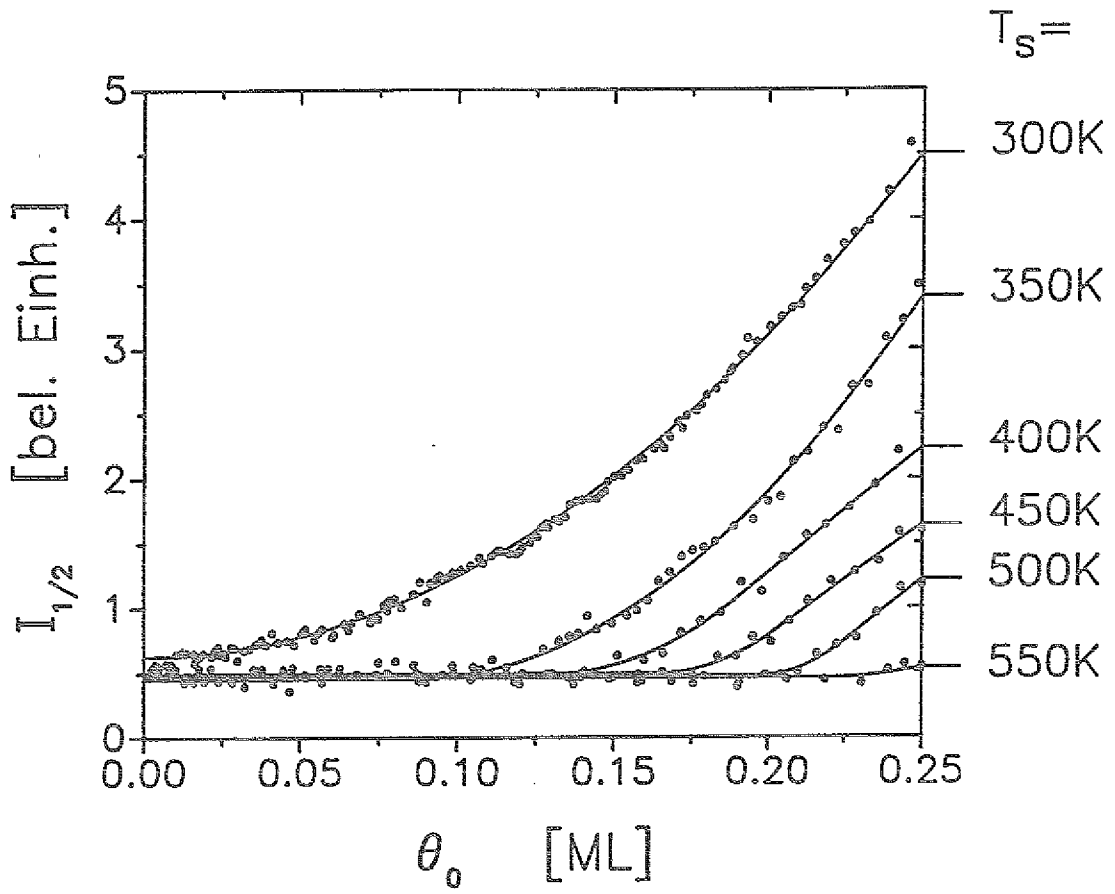


Abb.4.5: $I_{1/2}$ im Bereich des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs des adsorbierten Sauerstoffs

Die Intensität des halbzahligen Beugungspeaks $I_{1/2}$ als Funktion von Sauerstoffbedeckung bei unterschiedlichen Temperaturen. Anpassung siehe Text (durchgezogene Linien).

turen. Ab $T_s \geq$ 350K wird im unteren Bedeckungsbereich ein annähernd konstanter Untergrund beobachtet, der durch diffuse und inelastische Streuung verursacht wird. Oberhalb einer temperaturabhängigen charakteristischen Sauerstoffbedeckung θ_d nimmt die kohärente Intensität $I_{1/2}$ zu. Dies weist darauf hin, daß nun neben statistisch verteiltem Sauerstoff geordnete p(2x2)O-Domänen vorhanden sind. Wie oben angedeutet, spiegelt sich auch die Domänengröße in dem Verlauf der Streuintensität wider. Direkt oberhalb der charakteristischen Bedeckung sehen wir ein quadratisches Verhalten, typisch für geordnete Domänen, die kleiner als die Transferbreite sind. Für einen kontinuierlichen Phasenübergang ist zu erwarten, daß mit wachsender Bedeckung die Domänengröße zunimmt. Bestätigt wird dies durch den beobachteten linearen Anstieg der

Intensität $I_{1/2}$ bei höheren Sauerstoffbedeckungen. Offensichtlich variiert die Größe der geordneten Domänen sowohl mit der Bedeckung als auch mit der Temperatur.
Bei $T_s = 300K$ bleibt die p(2x2)O-Überstruktur erhalten, bis aller Sauerstoff abtitriert ist. Man bemerke, daß bei dieser Temperatur die Höhe des Beugungspeaks im gesamten Bedeckungbereich quadratisch von der Sauerstoffbedeckung abhängt. Dies läßt vermuten, daß die Reaktion Löcher in der Sauerstoff-Adschicht erzeugt, die kleiner als die Tranferbreite sind. Wie in Kap.4.4 näher ausgeführt wird, ist bei $T_s = 300K$ selbst bei großen Titrationszeiten von über 200s die Sauerstoffstruktur während der Titration nicht immer im Quasi-Gleichgewicht. Insbesondere bei kleinen Sauerstoffbedeckungen zeigen sich Abweichungen. Die Adstruktur hängt dann nicht allein von der Sauerstoffbedeckung, sondern zudem von der D_2-Intensität ab.
Andererseits wird bei T_s = 600K bis zur Sättigungsbedeckung kein Beugungspeak der halben Ordnung beobachtet. Diese detaillierte Beschreibung der Sauerstoff-Adstruktur paßt sehr gut zu den bisher bekannten Ergebnissen. Mit LEED und He-Beugung wurde beobachtet, daß oberhalb etwa 550K für eine gesättigte Sauerstoffschicht die halbzahligen Reflexe verschwinden /77,25/.
Die Ähnlichkeit zwischen dem Verhalten der Haftwahrscheinlichkeit, dargestellt in Abb. 4.4, und der Beugungsintensität $I_{1/2}$ (Abb.4.5), ist frappierend. Diese Korrelation weist darauf hin, daß die nicht-aktivierte Adsorption von D_2 stark mit der Präsenz von geordneten Sauerstoff-Domänen zusammenhängt. Bei kleinen Sauerstoffbedeckungen ist s_0 annähernd konstant; wie bei den Beugungsexperimenten beobachten wir auch hier ein Ansteigen oberhalb einer charakteristischen Bedeckung θ_s.

Um das Einsetzen des Phasenübergangs quantitativ zu fassen, d.h. die Bedeckung, bei der die Streuintensität vom Untergrund abzuweichen beginnt, wurden die Datenpunkte mit einer Kurve angepaßt, die aus zwei geraden Segmenten besteht (der horizontale Untergrund sowie ein Segment bei hohen Bedeckungen), die glatt über ein Parabelstück verbunden sind. Diese Anpassung ist in Abb.4.5 mit durchgezogenen Linien eingezeichnet. Die charakteristische Bedeckung θ_d für p(2x2)O-Domänen wird definiert durch den Übergangspunkt vom horizontalen Segment zur Parabel. Die so erhaltenen Werte für θ_d sind in Abb. 4.6 für verschiedene Probentemperaturen dargestellt (Dreiecke).

Deutlich wird dieser Zusammenhang zwischen Struktur und Haftwahrscheinlichkeit auch, wenn der Phasenübergang als Funktion der Temperatur betrachtet wird. Hierzu sollen die charakteristischen Bedeckungen für die Haftwahrscheinlichkeit (θ_s) und die

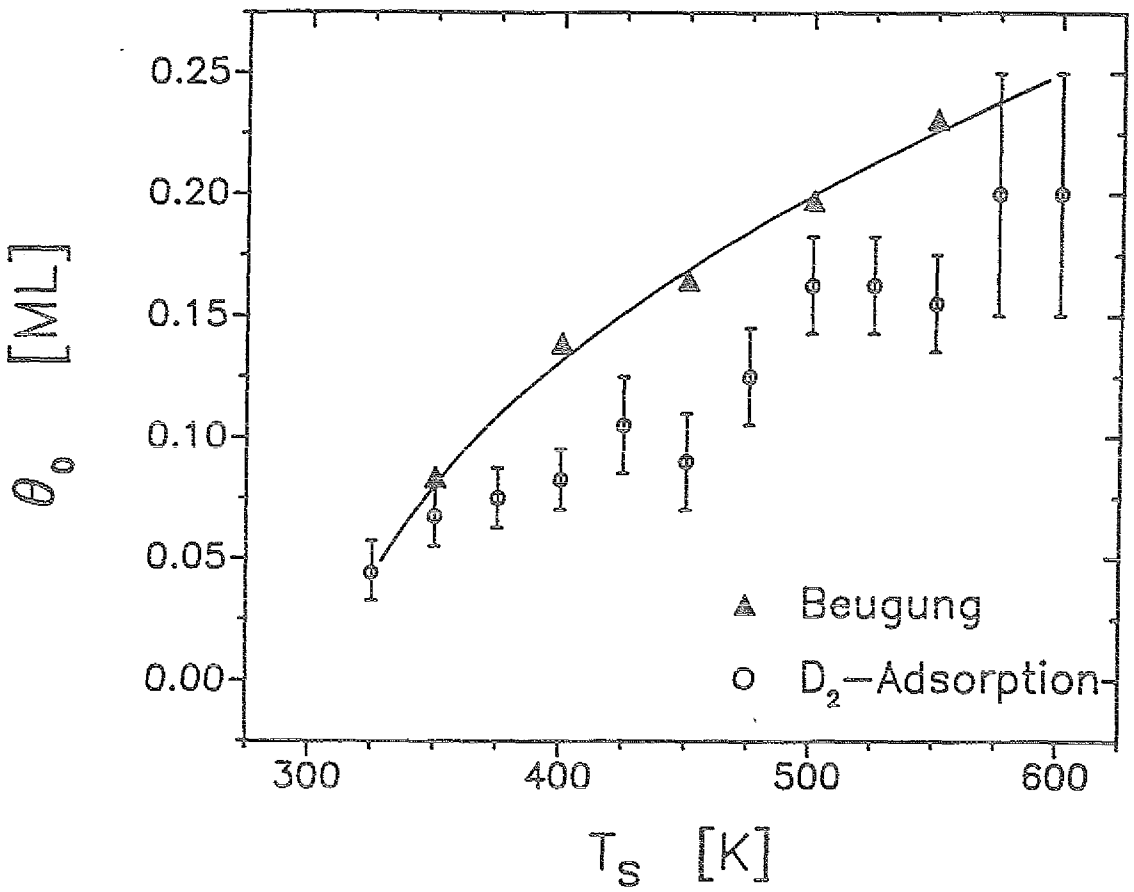


Abb.4.6: "Phasendiagramm": Charakteristische Bedeckungen für halbzahlige Beugung und nicht-aktivierte Adsorption

halbzahlige Beugungsintensität (θ_d) verglichen werden. Die Werte für θ_s wurden mit der gleichen Prozedur wie für die Beugungsmessungen bestimmt. Die Genauigkeit für diese Werte (Nahtstelle Konstante-Parabel) ist jedoch wegen der schlechteren Statistik geringer. Außerdem wächst s_0 im Bedeckungbereich unterhalb der so bestimmten charakteristischen Bedeckung bereits leicht an (vgl. z.B. Datenpunkte bei T_s = 575K in Abb. 4.4). Um diesen Effekt mit einzubeziehen, und um die Reproduzierbarkeit für die θ_s-Werte zu erhöhen, wurde θ_s durch den Schnittpunkt der angepaßten Kurve (Konstante-Parabel-Gerade) und einer Horizontalen, die 10% über dem angepaßten konstanten Geradenstück liegt, definiert. Zusätzlich wurde θ_s abgeschätzt, indem in der Umgebung der charakteristischen Bedeckung die Daten durch zwei Geraden angepaßt wurden. Die Werte für θ_s, die in Abb. 4.6 zu sehen sind, sind die Mittelwerte aus diesen

beiden Bestimmungsprozeduren, wobei die Fehlerbalken durch die Streuung der beiden Methoden zustande kommen.
Die Temperaturabhängigkeiten der charakteristischen Bedeckungen θ_d (He-Beugung) und θ_s (D_2-Haftwahrscheinlichkeitskanal s_0) ähneln sich stark, wie in Abb. 4.6 zu sehen ist. Dies, und die Ähnlichkeit in den Verläufen von Abb. 4.4 und 4.5 läßt uns schließen, daß s_0 sehr eng mit p(2x2)O-Inseln zusammenhängt.

Aus den vorliegenden Daten kann außerdem die Größe der geordneten Domänen abgeschätzt werden, die zu einer Erhöhung der Haftwahrscheinlichkeit führt. Die Tatsache, daß die charakteristische Bedeckung θ_s systematisch kleiner ist als θ_d, weist darauf hin, daß die Adsorption gegenüber der He- Beugung auf deutlich kleinere geordnete Bereiche sensitiv ist. Aus den Diagrammen für $s_0(\theta_O)$ und $I_{1/2}(\theta_O)$ erkennen wir, daß es ein kleines Bedeckungsfenster gibt, in dem s_0 bereits erhöht ist, $I_{1/2}$ dagegen noch verschwindet bzw. auf dem Wert des diffusen Untergrundes liegt (vgl. Abb.4.4 und 4.5).
Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs sind in Abb.4.7 noch einmal $s_0(\theta_O)$ und $I_{1/2}(\theta_O)$ für $T_s = 350K$ dargestellt. Betrachten wir die Situation bei $\theta_O = 0{,}1ML$. Nimmt man einen bedeckungsunabhängigen Untergrund für $I_{1/2}$ an, so kann man sagen, daß die übrige Beugungsintensität auf etwa 1/50 ihres Maximalwertes gefallen ist. Die Abnahme ist zu einem Teil auf die gesunkene Anzahl der O-Atome zurückzuführen; dies sollte etwa einen Faktor 2,5 ausmachen. Implizit wurde dabei davon ausgegangen, daß bei $\theta_O = 0{,}25ML$ wenig Unordnung in der Adschicht vorhanden ist. Der übrige Intensitätsverlust von $I_{1/2}$ ist auf die Verbreiterung des Beugungspeaks durch die endliche Domänengröße zurückzuführen. Für die Beugung an statistisch verteilten Domänen, deren Durchmesser d kleiner als die instrumentelle Transferbreite t_w ist, gilt in guter Näherung: $I_{1/2} \sim (d/t_w)^2$. Damit erhalten wir bei $\theta_O = 0{,}1ML$ eine Obergrenze für die Domänengröße von etwa 10Å, was Inseln von 7 Sauerstoffatomen entspricht.
Eine untere Grenze für die adsorptionsrelevante Domänengröße kann daraus entnommen werden, daß s_0 nur wenig empfindlich ist auf Ordnung, die vorübergehend durch Fluktuationen der ungeordneten Phase entsteht (s. Daten von T_s = 575K, Abb.4.4). Daher läßt sich sagen, daß Sauerstoff auf p(2x2)-Gitterplätzen ab Konfigurationen von etwa 4-7 Atomen die Adsorption beeinflußt. Andererseits scheint die Domänengröße oberhalb von etwa 10Å nur einen geringen Einfluß auf den Adsorptionsprozeß zu haben, da $s_0(\theta_O)$ im mittleren Bedeckungsbereich linear variiert, wo die Beugungsmessung In-

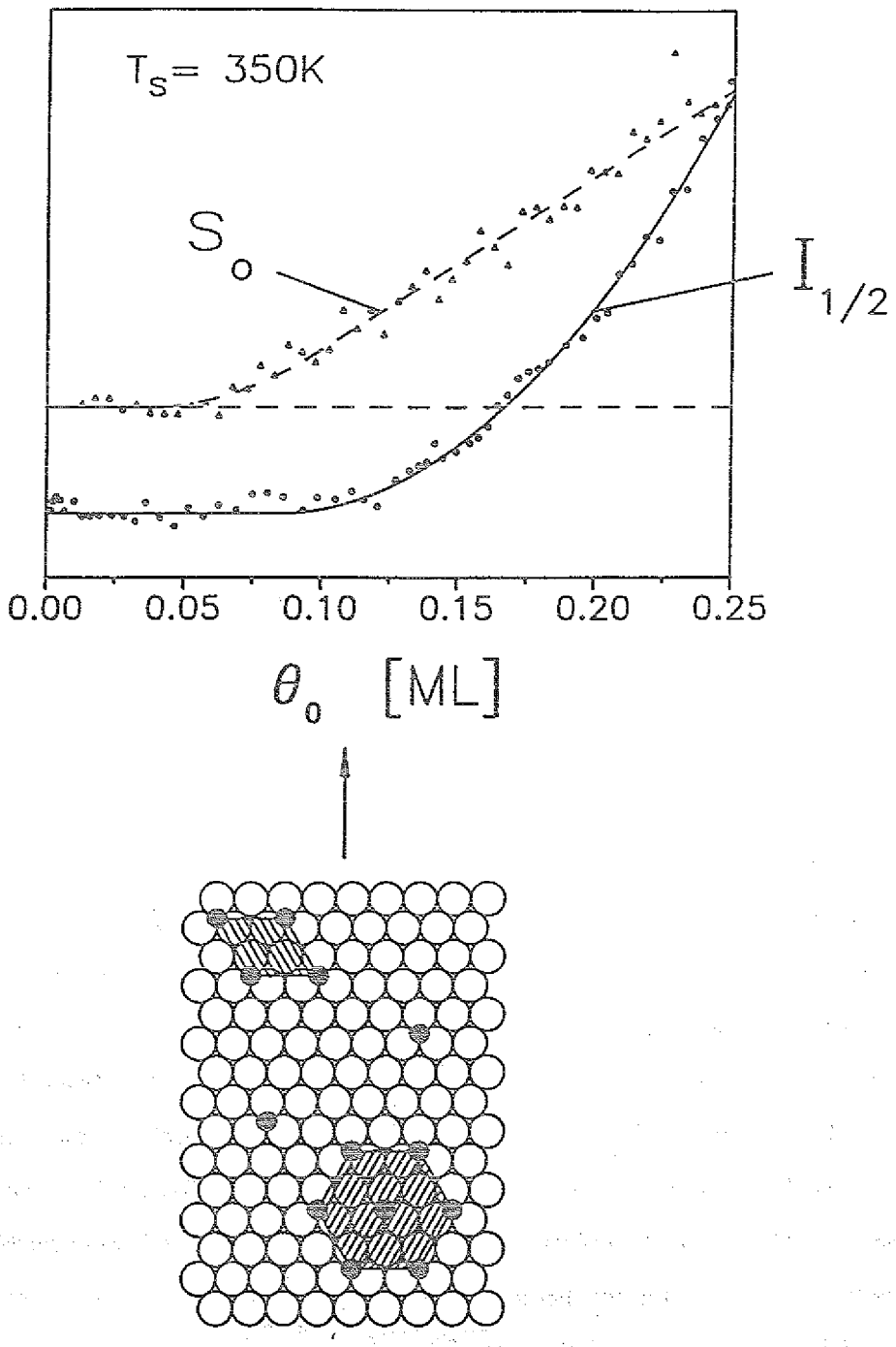


Abb.4.7: Nicht-aktivierte Adsorption von D_2 und lokale Sauerstoffordnung

Im Diagramm sind für $T_s = 350K$ die Haftwahrscheinlichkeit s_0 und die Intensität der halben Beugungsordnung $I_{1/2}$ gegenübergestellt. Die Skizze gibt einen Einblick in die vermutete Sauerstoffverteilung bei etwa $\theta_O = 0{,}1ML$.

selwachstum anzeigt (vgl. Abb.4.7). Eine Sättigung der Haftwahrscheinlichkeit mit wachsender Sauerstoffbedeckung wird nicht beobachtet.

Offensichtlich ist der Adsorptionsprozeß, der durch die Ordnung der Sauerstoffatome erhöht wird, sehr stark lokalisiert. Einerseits tritt er bereits bei sehr kleinen Sauerstoff-Konfigurationen auf, andererseits ist er unabhängig von der Größe der p(2x2)-Domänen. Damit können andere Modelle, wie z.B. eine Erhöhung von Mobilität, Lebensdauer oder Dissoziationswahrscheinlichkeit eines mobilen Vorläuferzustandes durch geordneten Sauerstoff, ausgeschlossen werden. In diesen Modellen wirkt sich die Inselgröße über die Länge des Inselrandes auf die Haftwahrscheinlichkeit aus. Mechanismen im Zusammenhang mit selektiver Adsorption sollten stark vom Azimuthwinkel der einfallenden D_2-Moleküle abhängen, was im Experiment nicht gefunden wurde.
Schließlich soll darauf hingewiesen werden, daß über eine ähnliche Abhängigkeit der Wasserstoff-Haftwahrscheinlichkeit mit der Sauerstoffbedeckung für Ni(111) berichtet wurde. Eine Korrelation mit der Ordnung des Sauerstoffs wurde jedoch nicht durchgeführt. Die Haftwahrscheinlichkeit $s(\theta_O)$ ist zunächst konstant und steigt oberhalb einer bestimmten Bedeckung an, was den hier gezeigten Ergebnissen ähnelt. Dieses Verhalten wurde aber nur für wesentlich kleinere Sauerstoffbedeckungen vorgefunden (θ_O<0,.09) /79/. Dies könnte mit der Präparationsmethode der Sauerstoffschicht, die nicht näher beschrieben wurde, zusammenhängen. Auf einer Rh(111)-Oberfläche wurde beobachtet, daß die Reaktionrate von Wasserstoff und Sauerstoff von der Ordnung der Sauerstoffschicht abhängt. Dies wurde als ein Anwachsen der Wasserstoff-Haftwahrscheinlichkeit mit der Ordnung interpretiert /80/. Dieses Phänomen ist sehr ähnlich mit hier dargestellten, es ist dort jedoch schwieriger im Detail zu studieren, weil das Ordnungsverhalten von Sauerstoff auf Rh(111) komplizierter ist.
Dennoch bekräftigen beide Experimente die Vermutung, daß ein Anwachsen der Wasserstoff-Haftwahrscheinlichkeit mit geordneten Sauerstoffinseln, wie es hier auf Pt(111) beobachtet wurde, einen allgemeineren Zusammenhang zwischen Adsorption und lokaler Adsorbat-Ordnung aufdeckt.

4.4 Adstruktur während Adsorption und Titration

In den oben diskutierten Experimenten wurde die Struktur des adsorbierten Sauerstoffs während der Titration mit D_2 gemessen. Es gibt Hinweise, daß durch Oberflächenreaktionen Unordnung im Adsorbat erzeugt werden kann. Thiel et al. berichten für die Wasserreaktion auf Rh(111), daß bei der Bildung eines einzigen Wassermoleküls die Ordnung des Adsorbats im Bereich von etwa 300Å² gestört wird /80/. Deshalb stellt sich die Frage, in wie weit die hier gezeigte Adstruktur einer Gleichgewichtsverteilung entspricht und wie stark sie durch die Wasserreaktion und die Mobilität des Sauerstoffs bestimmt wird.

Ein erster Test besteht darin, die Titration verschieden schnell ablaufen zu lassen durch Variation der Wasserstoff-Auftreffrate. Verschiebt sich die charakteristische Sauerstoffbedeckung, unterhalb derer keine 2x2-Korrelationen mehr meßbar sind, so spielt die 'intrinsische' Zeitkonstante des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs eine Rolle. Dieser Effekt wurde bei Titrationszeiten von etwa 5-60 Sekunden bei $T_s = 400K$ nicht beobachtet.

Ein stärkerer Test für kinetische Effekte ist der Vergleich der beiden Adstrukturen, die während der Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase bzw. während der Titration vorliegen. Sind diese Strukturen im gesamten Bedeckungbereich gleich, kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, daß sie nicht kinetisch, d.h. durch den Mechanismus der Sauerstoff-Adsorption bzw. der Wasserreaktion, bedingt sind. Nach einer Faustregel gibt es einen Zusammenhang zwischen der Adsorbatverteilung und der Diffusionsenergie E_{diff}. Es wird im allgemeinen angenommen, daß eine Gleichgewichtsverteilung für das Adsorbat erreicht wird, wenn die Adsorptionstemperatur über $T \simeq \frac{E_{diff}}{10\, k_B}$ liegt /81,82/. Legt man die Beobachtungen zur Sauerstoffdiffusion von Gomer et al. zugrunde /49/, sollte in einem Adsorptionsexperiment bei 300K die Verteilung von Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche auch durch kinetische Effekte bedingt sein.

Experimentell ist es schwierig, für ein Adsorptionsexperiment die Sauerstoffbedeckungsskala zu bestimmen. Daher wird in diesem Abschnitt für θ_O lediglich ein indirektes Maß benutzt, nämlich die Peakintensität der ersten Beugungsordnung. Analog zur oben diskutierten halben Ordnung ist diese nun ein robustes, nichtlineares Maß für den insgesamt adsorbierten Sauerstoff, wobei alle Atome konstruktiv zur Intensität beitragen. Der Beitrag der reinen Pt(111)-Oberfläche zum Beugungssignal I_1

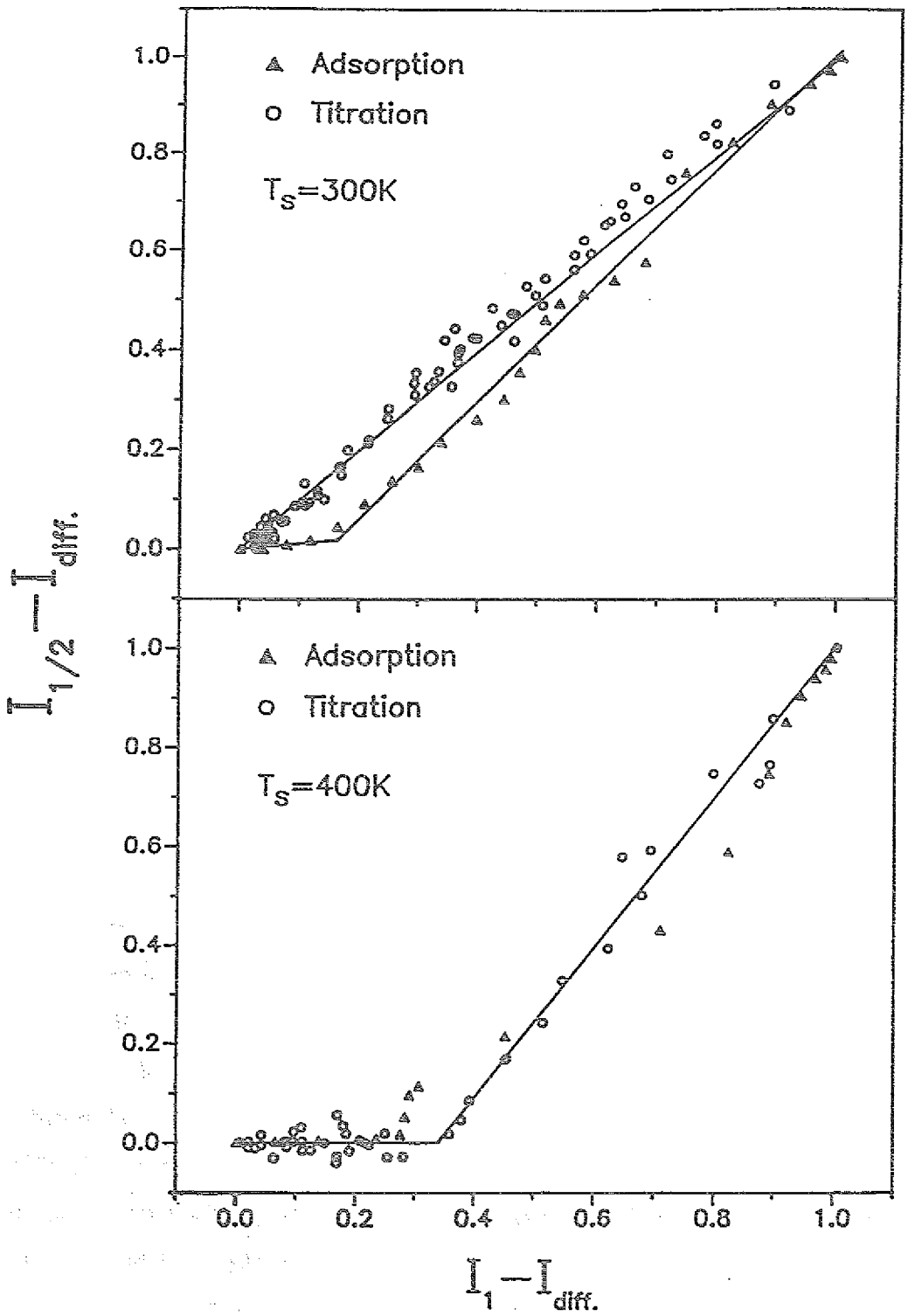


Abb.4.8: Sauerstoff-Struktur während Adsorption und Titration

Aufgetragen ist die normierte Peakintensität der halben- gegen die der ersten Beugungsordnung bei $T_s = 300K$ und 400K. Es werden Daten gezeigt, die aus der Titration (D_2: $E_\perp = 30meV$; Kreise) sowie aus der Adsorption von Sauerstoff aus einem Hintergrundgas stammen (Dreiecke).

kann vernachlässigt werden. Für 400K ist die Beugungsintensität der mit Sauerstoff gesättigten Oberfläche etwa 10 mal größer als die der freien Oberfläche /25/. Weiter wurde angenommen, daß ebenso wie für $I_{1/2}$ ein bedeckungsunabhängiger diffuser Untergrund auftritt. So kann eine normierte Intensität $I_{1/2}'$ definiert werden: $I_{1/2}' := (I_{1/2} - I_{diff}) / I_{1/2}(\theta_O = 0{,}25ML)$, ($I_1'$analog).

Unter identischen experimentellen Bedingungen, lediglich der Detektionswinkel ist entsprechend der Beugungsordnung verschieden, wurde der zeitliche Verlauf von $I_{1/2}$ und I_1 aufgezeichnet. In Adsorptionsläufen wurde wegen der stark abnehmenden Haftwahrscheinlichkeit der Sauerstoffdruck von $p_{O_2} = 5\times10^{-7}$mbar zu Beginn auf $p_{O_2} = 2\times10^{-5}$mbar erhöht. Die Gesamtzeit für die Adsorption einer gesättigten Sauerstoffschicht lag damit bei etwa 300s (300K und 400K). Werden nun für jeden Zeitpunkt die normierten Intensitäten $I_{1/2}'$ und I_1' gegeneinander aufgetragen, ergibt sich das in Abb.4.8 gezeigte Bild.

Wenden wir uns zunächst den Ergebnissen für $T_s = 300K$ zu. Wie nach den oben gezeigten Titrationsexperimenten zu erwarten war, wo bis hin zu kleinsten θ_O p(2x2)O-Inseln beobachtet wurden (Abb.4.5), sind $I_{1/2}'$ und I_1' zueinander proportional. Bei der Adsorption ist dies anders: Für kleine I_1', und damit für kleine θ_O, ist noch keine Ordnung feststellbar. Sauerstoff adsorbiert beliebig auf Gittergasplätzen, bevor bei höheren Bedeckungen der 2d-Kondensationspunkt erreicht ist. Dies wurde bereits für zahlreiche Adsorbate beobachtet /17/. Aus der Abweichung der Kurven für Adsorption und Titration kann man zweierlei erkennen. Die Ordnung bei kleinen Bedeckungen ist im Titrationsexperiment offensichtlich kinetisch bedingt. Von der anfänglich geordneten Schicht wird durch die Reaktion immer mehr abgetragen, die Mobilität des adsorbierten Sauerstoffs reicht jedoch nicht aus, um innerhalb der Titrationszeit Unordnung zu erzeugen. Außerdem kann gesagt werden, daß die Wasserreaktion nicht die Ordnung größerer Adsorbatbereiche stört, im Gegensatz zur Reaktion auf Rh(111) /80/.

Bei 400K erwarten wir einen anderen Verlauf der Beugungsintensitäten, besonders von $I_{1/2}'$, denn bei $\theta_O \simeq 0{,}16ML$ wurde ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang beobachtet (Abb.4.5). In Abb.4.8 sehen wir unten, daß die Adstrukturen während der Titration und der Sauerstoff-Adsorption sehr ähnlich sind. Daher ist anzunehmen, daß die Adsorbat-Verteilung in etwa der Gleichgewichtsverteilung entspricht. Kleinere Unterschiede sind dennoch erkennbar, die auf die mäßige Reproduzierbarkeit des O_2-Drucks im Adsorptionsexperiment zurückgehen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß für 400K die Wasserreaktion während der Titration keine stark von der Sauerstoff-Adsorption abweichende O-Adstrukturen hervorruft. Damit bekommen wir eine erste Abschätzung der Mobilität des adsorbierten atomaren Sauerstoffs. Der Einsatzpunkt der Diffusion liegt unterhalb der Temperatur von 450K, die von Gomer et al. /49/ in FEM-Experimenten bestimmt wurde. Dies unterstützt damit die Vermutung, daß die Wasserreaktion bei 400K unter bestimmten Bedingungen diffusions-limitiert ist. Näheres hierzu in Kap.5.

4.5 Aktivierte Adsorption

Der Kanal $s_{\perp}$ für die Wasserstoffadsorption variiert vollkommen anders als s_0 mit der Bedeckung und der Struktur des Sauerstoffs. Wie in Abb.4.3 zu sehen ist, nimmt $s_{\perp}$ generell mit wachsendem θ_O ab, im Gegensatz zu s_0. Diese Abnahme legt es nahe, für die Adsorption eine Form von 'site blocking' durch adsorbierten Sauerstoff, einen Blockiermechanismus, anzunehmen. Außerdem wurde beobachtet, daß der Verlauf von $s_{\perp}(\theta_O)$ temperaturunabhängig ist, woraus geschlossen werden kann, daß $s_{\perp}$ unabhängig von der Ordnung des adsorbierten Sauerstoffs ist.

Zur Bedeckungsabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit hat bereits Langmuir Vorstellungen entwickelt: Das Adsorbat blockiert Plätze, die für die Adsorption eines weiteren Moleküls benötigt werden. Während diese Idee ursprünglich für die Selbst-Blockierung eines adsorbierenden Gases angewendet wurde, soll sie hier auf den Fall der Blockierung der Wasserstoffadsorption durch adsorbierten Sauerstoff erweitert werden. Die Haftwahrscheinlichkeit ist proportional zur Anzahl der möglichen Endkonfigurationen. Für die dissoziative Adsorption von Molekülen gilt bei statistischer Verteilung des Adsorbats auf Gittergasplätzen $s \sim (1-\theta_O)^2$. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nicht für ein Blockieren durch adsorbierten Sauerstoff, da der minimale Abstand zweier O-Atome der doppelte Gitterabstand ist (p(2x2)O-Struktur, Sättigungsbedeckung $\theta_O = 0{,}25$ML).

Die Bedeckungsabhängigkeit der Wasserstoffhaftwahrscheinlichkeit läßt sich folgendermaßen berechnen. Betrachten wir die Anzahl n der Paare von benachbarten, unbesetzten fcc-Plätzen auf der Oberfläche. Bei einer Sauerstoffbedeckung von $\theta_O = 0$ gilt $n = 3N$, wobei N die Zahl der fcc-Substratplätze bezeichnet. Jedes adsorbierte O-Atom verhindert sechs Paarkonfigurationen. Wie leicht einzusehen ist, gilt dies bis zur Sauerstoffsättigungsbedeckung $\theta_O = 0{,}25$ML. Damit erhalten wir für die Haftwahrscheinlichkeit

$$s \sim (1 - 2\,\theta_O) \tag{4.2}$$

Die Anpassung mit diesem Modell weicht deutlich von den experimentellen Daten für die Haftwahrscheinlichkeit ab (gestrichelte Linie in Abb.4.9). Würde nur ein Substratplatz im Adsorptionsschritt benötigt, der blockiert wird, wäre die Diskrepanz noch stärker. In diesem Fall wäre $s \sim (1-\theta_O)$, d.h. die Haftwahrscheinlichkeit würde von $\theta_O = 0$ bis $\theta_O = 0{,}25$ML nur um 25% fallen.

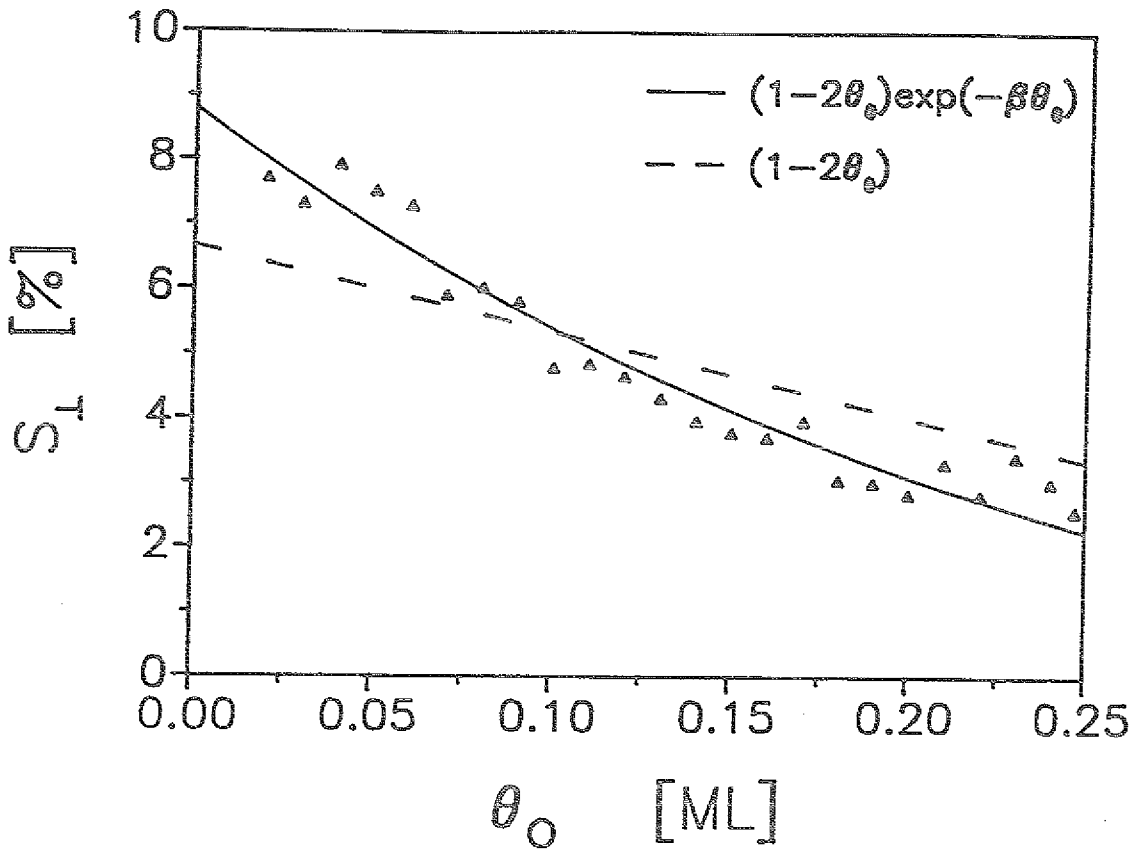


Abb.4.9: Aktivierte Adsorption

Meßdaten für den Adsorptionskanal $s_\perp$ bei $T_s = 550K$ (Dreiecke). Anpassung mit einfachem Langmuir- und mit einem Vorläufer-Modell für die Adsorption (gestrichelte bzw. durchgezogene Linie), näheres s. Text.

Die Betrachtung zeigt, daß eine einfache lokale Blockierung von Dissoziations- oder Bindungsplätzen für Wasserstoff nach dem Langmuir-Modell allein nicht ausreicht.

In einer Untersuchung der Wasserstoffadsorption auf der reinen Pt(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen gibt es Anhaltspunkte für eine Adsorption über einen molekularen Vorläuferzustand /67/. Es wurde eine Abhängigkeit von der Einfallsenergie der Moleküle der Form $s \sim E_\perp^{1.9}$ gefunden. In dieser Studie wurde auch der Verlauf mit der Wasserstoffbedeckung bestimmt: $s_H \sim (1-\theta_H)^2 \exp(-5.3\,\theta_H)$. Dieser Befund ist ähnlich zu dem hier beobachteten Verlauf $s_{D_2}(\theta_O)$, der auch nicht allein durch einen einfachen Blockiermechanismus erklärt werden kann.

Fügt man hier zusätzlich zum Langmuir-Term einen Exponentialterm ein

$$s \sim (1 - 2\,\theta_O)\exp(-\beta\,\theta_O) \tag{4.3}$$

so können damit die Meßdaten gut beschrieben werden. Eine Anpassung ergibt $s \sim (1 - 2\,\theta_O)\exp(-2{,}4\,\theta_O)$ (durchgezogene Linie in Abb.4.9).

Ein exponentieller Abfall der Haftwahrscheinlichkeit mit θ_O wäre im Rahmen eines Vorläufermodells einleuchtend. Proportional zu θ_O könnte sich die Bindungsenergie des molekularen Precursorzustandes verringern. Damit verkürzt sich seine Lebensdauer nach $\tau \sim \exp(-(E_a - \beta'\,\theta_O)/kT_s)$ und damit die Dissoziationswahrscheinlichkeit nach Gl.4.3. Die Schwierigkeit in dieser Beschreibung liegt in der Temperaturabhängigkeit. Vergleicht man die bisherigen Experimente der Adsorption von Wasserstoff auf Pt(111), so ist festzustellen, daß die H_2-Haftwahrscheinlichkeit im Bereich $T_s = 25\text{-}1000K$ sicher innerhalb einer Größenordnung konstant ist. Ergänzend zu Gl.4.3 muß berücksichtigt werden, daß die Geschwindigkeit des molekularen Vorläuferzustandes mit wachsender Temperatur ansteigt, was dem Abfallen der Verweilzeit entgegenwirkt.

Man könnte sich auch vorstellen, daß adsorbierte Sauerstoff-Atome als Streuzentren für molekularen Wasserstoff im Vorläuferzustand wirken und so der Weg bis zum Erreichen einer Stufe verlängert wird /17/. In erster Näherung würde man ebenfalls eine exponentielle Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit erwarten.

Im Modell der direkten Dissoziation beim Aufprall auf die Oberfläche ist die beobachtete Bedeckungs-Abhängigkeit nicht so leicht plausibel zu machen. Neben einem modifizierten Langmuir-Kanal muß ein konstanter Beitrag angenommen werden.

Für eine direkte Adsorption spricht dagegen das Skalieren mit $E_\perp^2$. Beim Auftreffen auf die Oberfläche muß D_2 eine Barriere zur Dissoziation überwinden, was mit wachsendem $E_\perp$ immer effizienter gelingt. Die Übergangswahrscheinlichkeit in einen molekularen Vorläuferzustand nimmt dagegen in aller Regel, d.h. wie bisher für schwere Moleküle beobachtet, mit wachsender kinetischen Energie ab. Trotz großer Fortschritte im Verständnis der Wasserstoffadsorption bleibt jedoch gerade die experimentell leicht zugängliche Abhängigkeit von der kinetischen Energie z.Zt. für Wasserstoff noch ungeklärt.

4.6 Diskussion

Abschließend sollen nun die hier vorgestellten Ergebnisse kurz zusammengefaßt werden und im Zusammenhang mit anderen experimentellen Resultaten und theoretischen Konzepten diskutiert werden.

Mit Molekularstrahlmethoden wurde die Haftwahrscheinlichkeit von D_2 auf einer Sauerstoff-bedeckten Pt(111)-Oberfläche für $T_s \approx 300\text{-}600K$ untersucht. Durch Auflösung nach Einfallsenergie und -winkel war es möglich, zwei verschiedene Adsorptionsprozesse zu unterscheiden. Erstmals wird deutlich ein nicht-aktivierter Adsorptionskanal beobachtet: bei niedrigen Energien ($E_\perp \lesssim 10meV$) ist die Haftwahrscheinlichkeit s_0 unabhängig von ϑ_i und $E_\perp$. Der Absolutbetrag liegt bei $s_0 \simeq 1\%$ (400K) und erhöht sich in Präsenz von geordneten p(2x2)O-Inseln. Im Bereich $E_\perp = 10\text{-}63meV$ wird die D_2-Haftwahrscheinlichkeit stark energieabhängig. Der zusätzliche Beitrag skaliert mit $E_\perp$: $s_\perp \sim E_\perp^2$. Dieser Adsorptionskanal ist unabhängig von der Adstruktur und wird mit wachsender Sauerstoffbedeckung exponentiell gedämpft.

Aus den Absolutwerten für die Haftwahrscheinlichkeit von D_2, die hier winkel- und energieaufgelöst gemessen wurden, kann die mittlere Haftwahrscheinlichkeit $< s >_{MB}$ für ein D_2-Gas abgeleitet werden, das einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung f_{MB} folgt.

$$< s >_{MB} = < s_0 + s_\perp E_\perp^2 >_{MB} \tag{4.4}$$

$$= \frac{\int_0^\infty \int_\Omega s(E, \vartheta)\, f_{MB}(E) \cos\vartheta \, dE \, d\Omega}{\int_0^\infty \int_\Omega f_{MB}(E) \cos\vartheta \, dE \, d\Omega}$$

Für den Kanal der nicht-aktivierten Adsorption ist die Rechnung trivial: $< s_0 >_{MB} = s_0(E, \vartheta)$. Bei dem Kanal der aktivierten Adsorption ist die Energieabhängigkeit im gesamten Energiebereich wichtig. Hier wird neben der in Gl.4.1 gezeigten Abhängigkeit angenommen, daß $s_\perp$ bei einer Energie $\hat{E}(\vartheta)$ abrupt in die Sättigung $s_\perp(\hat{E}(\vartheta)) = (1 - s_0)$ geht.

In der folgenden Tabelle sind die mittleren Haftwahrscheinlichkeiten für 400K eingetragen. Die Werte für $\theta_O = 0$ stammen aus einer Extrapolation der Daten aus dem Bereich $\theta_O \simeq 2\text{-}5\%$.

	$\theta_O = 0$ ML	$\theta_O = 0{,}25$ ML
$< s_0 >_{MB}$	1,0%	3,3%
$< s_\perp E_\perp^2 >_{MB}$	5,5%	1,7%
$< s_0 + s_\perp E_\perp^2 >_{MB}$	6,5%	5,0%

Tab. 2. Abgeleitete Haftwahrscheinlichkeiten für ein Raumtemperatur-D_2-Gas bei $T_s = 400K$

Aus den gezeigten Daten wird deutlich, wie wichtig die nicht-aktivierte Adsorption bei hoher Sauerstoffbedeckung wird. Während sie auf der reinen Pt(111)-Oberfläche nebensächlich ist, wird sie auf der sauerstoff-bedeckten Oberfläche zum dominanten Adsorptionsmechanismus. Allgemeiner gesehen, heißt dies insbesondere für katalytische Reaktionen, daß nicht nur die Adsorptionsrate, sondern auch der Adsorptionsmechanismus von der Bedeckung der Oberfläche abhängen kann.
Die Haftwahrscheinlichkeit von Wasserstoff wurde auf der reinen Oberfläche auch mit anderen Methoden gemessen. Poelsema et al. haben für ein H_2-Gas bei $T_s = 155K$ $< s >_{MB} = 5\%$ gemessen ($\theta_H = 0$)/67/. Die Haftwahrscheinlichkeit ist nur schwach temperaturabhängig, sie steigt im Bereich 90-240K um 30% an /83/. Die Isotopenzusammensetzung des Wasserstoff hat einen geringen Einfluß; die Haftwahrscheinlichkeit beträgt bei $T_s = 80K$ für HD bzw. D_2 94% bzw. 85% der Haftwahrscheinlichkeit für H_2 /67/. Damit zeigt sich eine gute Übereinstimmung in den Resultaten für die Haftwahrscheinlichkeit. Die Werte der Titrationsexperimente setzen die der Adsorptionsexperimente zu höheren Temperaturen kontinuierlich fort.

Bei noch höheren Temperaturen wurde die Haftwahrscheinlichkeit mittels Desorption von HD gemessen /72/. Hier wurden Anzeichen für nicht-aktivierte Adsorption beobachtet und das Verhältnis von $s_\perp/s_0$ bestimmt. Es ergab sich $s_\perp/s_0 = 1{,}9$ bei $T_s = 670K$ bzw. $s_\perp/s_0 = 0{,}49$ bei $T_s = 1070K$ ($E_\perp = 63meV$). Die hier gezeigten Titrationsmessungen ergeben für 400K ein deutlich größeres Verhältnis: $s_\perp/s_0 = 9{,}1$ ($E_\perp = 63meV$). Insgesamt wird jedoch der Trend bestätigt, daß mit zunehmender Temperatur die Bedeutung der aktivierten Adsorption gegenüber der nicht-aktivierten Adsorption abnimmt. In der vorliegenden Arbeit konnten neben dem Verhältnis der beiden Adsorptionskanäle auch direkt die Temperaturabhängigkeiten $s_0(T_s)$ und $s_\perp(T_s)$ bestimmt werden: Im Bereich 300-600K gilt annähernd $s_0 \sim \sqrt{(T_s)}$, während $s_\perp$ fast konstant ist. Dennoch bleiben

deutlich Abweichungen im Verhältnis $s_\perp/s_0$ bestehen. Möglicherweise ist hierbei ein Isotopeneffekt wichtig, obwohl er für die integrale Haftwahrscheinlichkeit bei Adsorption aus einem Hintergrundgas kaum ausgeprägt ist. Andererseits ist anzumerken, daß die Unsicherheit bei den Resultaten aus den Desorptionsexperimenten groß ist /72/.

Obwohl die Variation der Wasserproduktion bisher nicht auf Haftwahrscheinlichkeitseffekte zurückgeführt wurde, so sind doch einige vergleichbare Experimente bekannt, in denen auf Pt(111)-Oberflächen dissoziativ adsorbierter Sauerstoff jedoch mittels Wasserstoff aus der Gasphase titriert wurde. Dabei sind generell zwei Temperaturbereiche zu unterscheiden. Unterhalb der Desorptionstemperatur von Wasser (T_s= 180K) konzentrieren sich die Experimente auf die spektroskopische Bestimmung von Zwischenzuständen und auf eine Erklärung der beobachteten Induktionszeit in der Wasserbildung /84-88/. In Titrationsmessungen im Bereich T_s= 300-450K wird keine Induktionszeit beobachtet /77,86,87/. Auch Reaktions-Zwischenprodukte wurden bei diesen Temperaturen bisher nicht entdeckt. Desorptionsexperimente bei noch höheren Temperaturen (T_s>950K) lassen vermuten, daß das Zwischenprodukt OH (OD) merklich vor allem bei verschwindendem θ_D vorliegen sollte /89,90/.
Der Verlauf der Titration ist generell dem hier beobachteten ähnlich. Ein Vergleich der Spektren ist möglich, da die hier gemessenen energie- und winkelaufgelösten Daten durch Integration über eine Maxwell-Verteilung auf die Gasphase extrapoliert werden können. Gland et al. titrierten verschiedene Mengen präadsorbierten Sauerstoffs /77/. Sie fanden, daß die Wasserproduktion nicht allein von der momentanen, sondern zudem von der anfänglichen Sauerstoffbedeckung abhängt. Es wurde vermutet, daß neben der Bedeckung die Sauerstoffstruktur wichtig ist. Die Beobachtung, daß die Reaktionsrate als Funktion von θ_O ein Maximum aufweist, gab Anlaß zu folgendem Insel-Reaktionsmodell: Die Reaktion findet bevorzugt am Rand von p(2x2)O-Inseln statt (die Randlänge als Funktion von θ_O besitzt ebenfalls ein Maximum). Nur Wasserstoff, der innerhalb einer gewissen Entfernung zu diesen Rändern adsorbiert, steht für die Wasserbildung zur Verfügung; weiter entfernt desorbiert Wasserstoff ohne mit Sauerstoff zu reagieren.
Eine einfache Vorhersage dieses Modells konnte nicht bestätigt werden: Akhter und White präparierten Sauerstoffinseln, deren Ränder isotopen-markiert waren /87/. Eine präferenzielle Reaktion des markierten Sauerstoffs zu Wasser zu Beginn der Titration

konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Um dennoch eine vom Inselrand abhängige Reaktionsrate zu erhalten, wurde ein komplizierteres Modell vorgeschlagen /87/. Für die weitere Diskussion können die Modelle von Gland et al. und Akther et al. gemeinsam betrachtet werden.

Ein detaillierter Vergleich der Titrationsspektren mit den hier vorgelegten Daten verdeutlicht weitere Ungereimtheiten dieser beiden Insel-Reaktionsmodelle. Mit Hilfe der in Kap.2 dargestellten Analyse erkennen wir in allen Experimenten zwei verschiedene Stadien im Verlauf der Titration. Bei zunächst hohen Sauerstoffbedeckungen ist die Wasserproduktion durch die Adsorption von Wasserstoff begrenzt, bis nach einem scharfen Knick zusätzlich Reaktions- und Diffusionsschritte auf der Oberfläche limitierend sind.

Betrachten wir zunächst das erste Stadium der Titration, wo die Sauerstoffbedeckung groß ist. Eine mit fallender Sauerstoffbedeckung ansteigende Wasserproduktion wird zurückgeführt auf die Zunahme der Länge des Inselrandes. Der nicht für die Reaktion mit Sauerstoff gebrauchte Wasserstoff müßte in der Desorption nachzuweisen sein. In Isotopenaustauschexperimenten (H_2/D_2-Adsorption, HD-Desorption) wird dies widerlegt: In diesem Stadium der Titration findet keinerlei rekombinative Desorption von HD statt /12/. Ein anderes Phänomen, das von Gland beobachtet wurde und eines der zentralen Argumente für bevorzugte Reaktion an Inselrändern liefert, konnte hier ebenfalls nicht bestätigt werden. Es wurden zyklische Titrationen durchgeführt, in denen verschiedene Anfangsbedeckungen von Sauerstoff dargestellt wurden. Keine Unterschiede in der Wasserproduktion, abhängig von der vermutlich variierenden Inselrandlänge, wurden hier beobachtet /12/.

Auch für das zweite Stadium der Titration bestehen Differenzen. Gland führt auch hier den Verlauf der Titration auf Inselrandeffekte zurück. Solche Effekte sind jedoch bei diesen niedrigen Bedeckungen ausgeschlossen, da hier oberhalb von etwa 325K keine Inseln - selbst kleinste geordnete Bereiche - nicht mehr vorhanden sind (Abb.4.5). Es ist aber zu vermuten, daß in diesem Stadium Sauerstoff und Wasserstoff koadsorbiert sind. Die Reaktionsrate sinkt nicht wegen der Inselrandlänge, sondern, wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, wegen der für adsorbierten Sauerstoff größer werdenden Diffusionswege zu reaktiven Zentren.

Ausgehend von eigenen Experimenten bei niedrigen Temperaturen haben Germer und Ho das Modell von Gland erweitert /88/. Hier ist zusätzlich die Kinetik eines molekularen Wasserstoffzustands wichtig. Obwohl nichts diesem Grundkonzept wider-

spricht, ist es schwierig, selbst so einfache Zusammenhänge wie die beobachtete Proportionalität von Wasserproduktion und D_2-Auftreffrate in diesem Rahmen nachzuvollziehen. Durch Einführen der Haftwahrscheinlichkeit ist dies jedoch unmittelbar klar.

Der Beitrag der direkten Adsorption im Bereich von Stufen kann ausgeschlossen werden, da die Stufen nur in geringer Konzentration vorliegen (θ_S<0,3%) und durch Sauerstoff blockiert sind (θ_O>1%) (vgl. Kap.3.6). Es bleibt die Frage, welche Prozesse den beiden Adsorptionskanälen s_0 und $s_\perp$ zu Grunde liegen. Die theoretische Behandlung der hier gemessenen Haftwahrscheinlichkeit ist außerordentlich schwierig. Allein Einfallsrichtung und -energie der Moleküle sind gut definiert, andere Parameter wie die Orientierung der Molekülachse und der Ort des Auftreffens sind nicht näher bestimmt. So stellt die Wechselwirkung eines zweiatomigen Moleküls mit der Festkörperoberfläche ein vieldimensionales Problem dar. Welche Freiheitsgrade sind aber wichtig?
Eine erste Vorstellung zur dissoziativen Adsorption liefert das Lennard-Jones Bild, das von der Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche im undissoziierten und im dissoziierten Zustand ausgeht /71/. Der Schnittpunkt der Potentialenergieflächen bestimmt, ob eine Barriere auftritt (aktivierte Adsorption). Nimmt man an, daß die Potentiale nur vom Abstand zur Oberfläche abhängen, skaliert die Haftwahrscheinlichkeit mit $E_\perp$ (Van Willigen /91/). Es gibt Hinweise, daß weitere Faktoren für die Adsorption wichtig sind, die in dieser einfachen Beschreibung kaschiert werden (s.u.).
Johannson beobachtete innerhalb "Jellium"-Rechnungen eine starke Abhängigkeit des Potentials von der Orientierung der molekularen Achse /92/. Auch Müller fand, daß parallel zur Oberfläche ausgerichtete Moleküle eine kleinere Adsorptionsbarriere besitzen /93,94/. Darüber hinaus berechnete er für verschiedene Positionen auf der Oberfläche das Potential. In einer ausgezeichneten Konfiguration, wenn sich nämlich das H_2-Molekül über einem Pt-Brückenplatz befindet, wobei die Molekülachse senkrecht zur Pt-Pt-Linie und parallel zur Oberfläche steht, verschwindet die Barriere für die dissoziative Adsorption. Eine wichtige Rolle für die Adsorption könnte auch die Nullpunktsenergie (ZPE) spielen /93,94/, die für das freie Wasserstoff-Molekül relativ hoch ist (H_2: 260meV, D_2: 184meV). Wird während der Adsorption die Bindung zwischen den Atomen weicher, kann ein Teil der ZPE frei werden und es entsteht damit ein virtuelles, attraktives Potential. Umgekehrt wächst die ZPE für die Rotation, wenn die Ausrichtung der Moleküle eingeschränkt wird, was eine Barriere zur Folge haben kann /94/.

Die hier angedeutete Komplexität der Wechselwirkung läßt nicht erwarten, daß die Haftwahrscheinlichkeit einfachen Regeln folgt. Im Experiment dagegen sehen wir klar zwei verschiedene Adsorptionskanäle, die dennoch auf eine Zuordnung zu gewissen "einfachen" Prozessen hoffen lassen. Gerade das oben genannte Ergebnis von Müller könnte darauf hinweisen, daß der gemessene nicht-aktivierte Adsorptionskanal einer speziellen Konfiguration, dem Auftreffen im Bereich von Pt-Brückenplätzen, zugeordnet werden kann. Im Prinzip ist diese Zuordnung möglich, wobei noch zu klären wäre, ob oder in wieweit die Ausrichtung der Moleküle zu einer Barriere führt (ZPE).
Adsorbierter Sauerstoff könnte folgende Wirkung auf die Haftwahrscheinlichkeit von Wasserstoff haben: Die Austrittsarbeit ϕ der Oberfläche steigt mit wachsender Sauerstoffbedeckung ein wenig an: $\Delta\phi = 0.15\text{-}0.3\text{eV}$ ($\theta_O = 0{,}25\text{ML}$) /95,96/; $\phi(\text{Pt}(111)) = 5.93\text{eV}$ /97/. Ist nach Johannson die Besetzung des anti-bindenden Wasserstoffzustandes dominierend für das dissoziative Haften /92/, sollte die Haftwahrscheinlichkeit mit wachsender Sauerstoffbedeckung fallen. Für s_0 wird jedoch genau das Gegenteil beobachtet.
Diese nicht-aktivierte Adsorption steigt mit der Präsenz von kleinen p(2x2)O-Inseln deutlich an. Damit geht der Einfluß des adsorbierten Sauerstoffs weit über den Atomradius hinaus; substrat-mediierte Kräfte erhöhen die Haftwahrscheinlichkeit für Brückenplätze inmitten von vier Sauerstoff-Atomen. Einzelne Sauerstoff-Atome sollten auch die Haftwahrscheinlichkeit beeinflussen. Wird die Haftwahrscheinlichkeit für entfernt liegende Pt-Brückenplätze erhöht und für die unmittelbar benachbarten erniedrigt, kompensieren sich diese Veränderungen. Für ein ungeordnetes Adsorbat geht diese Kompensation offensichtlich sehr weit: s_0 ist fast unabhängig von θ_O (s_0 wächst im Bereich $\theta_O = 0\text{-}0{,}25\text{ML}$ um etwa 10%, vgl. Abb.4.4).[3]

Alle Wasserstoff-Moleküle, die nicht im Bereich von Pt-Brückenplätzen auftreffen, adsorbieren demnach nur über den aktivierten Kanal $s_\perp$. Nehmen wir für alle diese Konfigurationen dieselbe Barriere an, so finden wir nach Van-Willigen ein Skalieren mit $E_\perp$ /91/. Diese Vorstellung hat weitreichende Konsequenzen, die zum Teil nicht bestätigt werden. Die mittlere Energie des desorbierenden Wasserstoffs sollte mit wachsendem Austrittswinkel ansteigen, was experimentellen Ergebnissen widerspricht /72/. Die Haft-

---

3 Gelänge es, höhere Sauerstoffbedeckungen zu erreichen ($\theta_O > 0{,}25\text{ML}$), sollte demnach $s_0(\theta_O)$ fallen, da das Blockieren von Brückenplätzen dann überwiegt.

wahrscheinlichkeit als Funktion von $E_\perp$ sollte, klassisch gesehen, eine Stufenfunktion sein. Um dennoch das beobachtete Verhalten, wie z.B. $s \sim E_\perp^2$, zu beschreiben, wird oft eine Verteilung von Barrieren verschiedener Höhe, abhängig vom Ort auf der Oberfläche, angenommen. Dies hat jedoch fast zwangsweise zur Folge, daß die Haftwahrscheinlichkeit nicht mehr mit $E_\perp$ skaliert /98,99/.

Im Experiment nimmt die Haftwahrscheinlichkeit $s_\perp$ mit wachsender Sauerstoffbedeckung ab. Es erscheint wenig wahrscheinlich, daß die kleine relative Änderung der Austrittsarbeit dies bewirken könnte. Wie wir gesehen haben, erwarten wir für ein direktes Blockieren durch Sauerstoff (Langmuir-artige Adsorption) eine lineare Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit mit θ_O. Das Experiment zeigt eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten, was darauf hinweist, daß der Adsorptionsprozeß nicht auf einen sehr kleinen Bereich der Oberfläche lokalisiert ist. Die Adsorption über einen hochmobilen molekularen Vorläuferzustand, wie für die reine Pt(111)-Oberfläche vorgeschlagen, könnte zu einer nichtlinearen Abnahme mit θ_O führen, falls Veränderungen im Molekül-Oberflächenpotential in Betracht gezogen werden.

5.0 Untersuchung des Mechanismus der Oberflächenreaktion

5.1 Einführung

Zahlreiche Untersuchungen zielten darauf ab, den Mechanismus der Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff auf der Pt(111)-Oberfläche aufzudecken. Stimuliert wurden diese Bemühungen sicherlich durch die Einfachheit der Reaktanden und Produkte sowie durch die wichtige Rolle von Pt-Oberflächen in katalytischen Oxidationsreaktionen. Dennoch ist nicht geklärt, welches die wichtigen Reaktionsschritte sind. Einen Überblick über den bisherigen Kenntnisstand bieten Norton /95/, Ertl /100/ und Hellsing et al. /101/.

Es wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Gland et al. maßen dem Rand geordneter Sauerstoff-Inseln eine erhöhte Reaktivität bei /77/. Wie im letzten Kapitel diskutiert, wird diese Vorstellung nicht durch die hier gezeigten Resultate unterstützt. Andere Untersuchungen konzentrierten sich auf die Bestimmung von stabilen Reaktions-Zwischenzuständen wie z.B. OH. In der Reaktion von H_2O bzw. H_2 mit präadsorbiertem atomarem Sauerstoff wurde dieser Zustand bei tiefen Temperaturen identifiziert /15,88/. Es ist jedoch anzumerken, daß dieses Resultat nicht unumstritten ist. White et al. beobachteten andere Vibrationsfrequenzen des vermeintlichen OH; sie berichten von einem weiteren Zwischenzustand, der eine Stöchiometrie von 4:3 für das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff besitzt /102,85/.

Ausgehend von OH gibt es zwei verschiedene Wege zur Wasserbildung, nämlich die Reaktion von OH mit einem H-Atom und die sogenannte Disproportionierung, die Reaktion zweier OH-Gruppen zu H_2O und einem H-Atom. In einigen Untersuchungen wurde versucht, einen einzelnen bzw. eine Kombination dieser beiden Wege nachzuweisen /101,103/. In Konkurrenz zur Wasserbildung steht eine andere mögliche Reaktion, die Dissoziation von OH. Dieser Schritt wird zur Erklärung der Reaktionskinetik herangezogen, wobei hohe Reaktionsraten angenommen werden /104/.

Die Reaktion ist in einem weiten Temperaturbereich untersucht worden. Vergleicht man gemessene Gesamtreaktionsraten, so ist festzustellen, daß diese zwischen 130 und 900K um etwa einen Faktor 10^5 ansteigen /84,61/. Dieser Anstieg entspricht einer effektiven Aktivierungsenergie von etwa 0,15eV, wenn man eine Reaktion 1.Ordnung in der Wasserstoffbedeckung annimmt. Der zugehörige Frequenzfaktor liegt bei $10^5\ s^{-1}$ und ist damit wesentlich niedriger als der "übliche" Wert von $10^{13}\ s^{-1}$. Ein Grund für diese Dis-

krepanz könnte sein, daß die Reaktion 2.Ordnung in θ_H ist. Jedoch führten auch diese Ansätze bisher nicht zu einer vollständigen Klärung.
In der vorliegenden Arbeit soll eine Modellvorstellung unterstützt werden, die in Einklang mit solch einem niedrigen Frequenzfaktor ist. Sie geht davon aus, daß ein entscheidender Teilschritt der Reaktion nur an ausgezeichneten Oberflächenplätzen stattfindet, die in sehr geringer Konzentration vorliegen. Es gibt auf einer realen Pt(111)-Oberfläche zwei Arten von Störungen, die in einer Konzentration von etwa $10^{-3} - 10^{-5}$ vorhanden sein können. Zum einen sind dies die an Pt(111)-Terrassen angrenzenden Stufenplätze und zum anderen Kink-Atome, die sich an vorspringenden Ecken der Stufenkanten befinden.

Die Idee der hier dargestellten Experimente ist, Molekularstrahl-Relaxationsmessungen auf verschiedenen Oberflächen mit leicht abweichender Struktur durchzuführen, um den Einfluß beider Störungen zu bestimmen. Dies wird zu folgender zentralen Aussage über den Reaktionsmechanismus führen: Während an Stufen Hydroxyl (OD) in einem wenig reaktiven Zustand gebunden wird, weist einiges darauf hin, daß Kink-Atome besonders reaktive Stellen auf der Pt(111)-Oberfläche darstellen.

5.1.1 Die untersuchten Oberflächenstrukturen

In den Kapiteln 3.2 und 3.4 wurde bereits ausführlich dargelegt, wie mit Hilfe verschiedener Prozeduren reproduzierbar drei bestimmte Oberflächenstrukturen präpariert werden können. Die Modifikation der Struktur zielt vor allem darauf ab, die Konzentrationen und die lateralen Verteilungen der genannten Störungen, d.h. atomarer Stufen und Kinks, zu verändern. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen die Strukturen S_1, S_2 und S_3 hier noch einmal kurz charakterisiert werden (vgl. auch Abb.5.1):

S_1 (o) Mit diesen Symbolen wird die Struktur gekennzeichnet, die man als "ideal" bezeichnen könnte, denn hier ist die Konzentration von Stufen und Kinks am kleinsten ($\theta_S < 3\times10^{-3}$). Dieser Zustand ist bei Belegung der Oberfläche mit Sauerstoff nur bis $T_s \simeq 450K$ stabil.

S_2 (Δ) Hiermit wird die durch Sauerstoff modifizierte Struktur bezeichnet. Wie wir später sehen werden, ändert sich die Reaktivität der Oberfläche durch diese

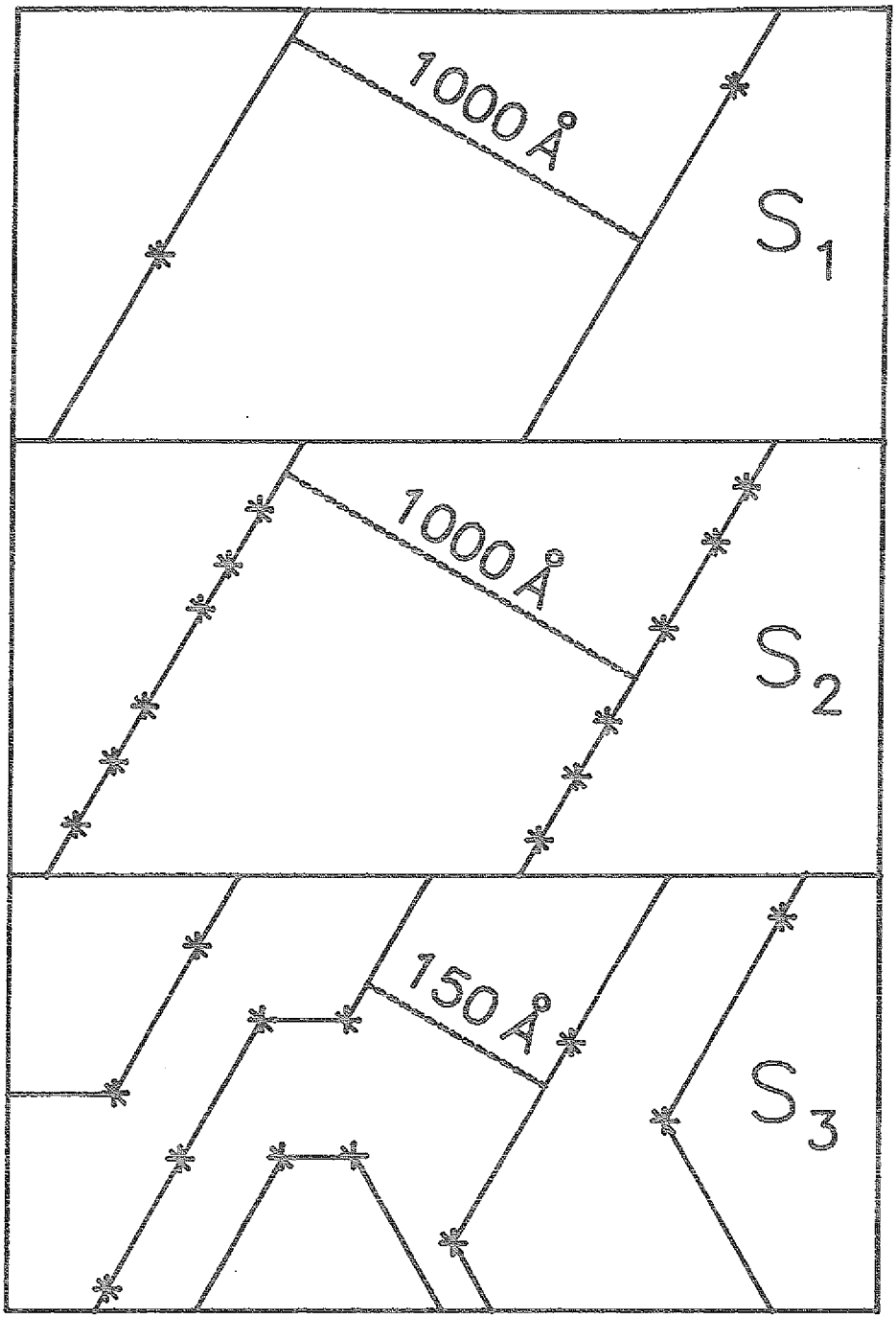


Abb.5.1: Schematische Aufsicht der Oberflächenstrukturen S_1, S_2 und S_3.
Das Bild gibt schematisch Konzentration und Verteilung der Stufen (durchgezogene Linien) und der vermuteten reaktiven Stellen (*) auf den verschiedenen Oberflächenstrukturen wider. Die eingezeichneten Längenskalen repräsentieren die mittleren Terrassenbreiten.

Modifikation drastisch. Mit verschiedenen Methoden (LEED, AES und He-Streuung) konnte kein Unterschied zwischen S_1 und S_2 nachgewiesen werden. Es ist daher zu vermuten, daß in S_2 die Terrassenstruktur von S_1 im wesentlichen erhalten bleibt, d.h. die typische Terrassenbreite beträgt etwa 1000Å. Die Modifikation der Oberfläche beschränkt sich wahrscheinlich auf den Bereich der Stufen und damit z.B. auf die Anzahl der Kink-Atome.

S_3 (x) Hiermit wird eine Struktur bezeichnet, die durch unvollständiges Ausheilen von ioneninduzierten Defekten entsteht. Die mittlere Terrassenbreite ist stark reduziert, typische Werte liegen für die hier gezeigten Experimente bei 100-250Å. Damit liegt die Stufenkonzentration bei $\theta_S = 1\text{-}2\%$. Wie später gezeigt werden wird, ist die Konzentration der reaktiven Stellen ebenfalls erhöht.

5.1.2 Die Reaktionsbedingungen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden auf den drei genannten Strukturen bei Probentemperaturen von 360-600K durchgeführt. Bei diesen Temperaturen ist die Desorption von O_2 /41,45,105/ und OD /90,106/ langsam und gegen die Bildung von D_2O oder die Desorption von D_2 zu vernachlässigen. Molekularstrahl-Relaxationsexperimente wurden in zwei extremen Bereichen der Reaktionsbedingungen durchgeführt. In dem einen Fall wird Sauerstoff im Überschuß angeboten, so daß eine große Sauerstoffbedeckung aufgebaut wird. D_2 wird hierbei gepulst aus dem Strahl adsorbiert. Im anderen Fall werden die Gase vertauscht und Deuterium liegt im Überschuß vor.

Die Experimente im Sauerstoff-Überschuß werden folgendermaßen realisiert. Sauerstoff wird kontinuierlich aus einem Hintergrundgas angeboten. Deuterium adsorbiert aus einem gepulsten Molekularstrahl, wobei die Strahlintensität so niedrig gewählt wird, daß Sauerstoff im Überschuß bleibt. Typische Sauerstoffdrücke liegen bei $p_{O_2} = 2{,}0 - 4{,}0\times10^{-5}$mbar und über die Auftreffrate definierte effektive Drücke des verwendeten D_2-Molekularstrahls sind im Bereich $p_{eff} \simeq 5\times10^{-7} - 10^{-5}$mbar. Als Einfallswinkel für alle in diesem Kapitel gezeigten Messungen wurde $\vartheta_i = 46°$ gewählt. Die Chopperperiode wird so eingestellt, daß sie im Bereich typischer Gesamtreaktionszeiten liegt. Unter diesen Bedingungen ist Sauerstoff in großen Mengen auf der Oberfläche

adsorbiert: $\theta_O = 0{,}015\text{-}0{,}23$ML. Durch die Modulation der D_2-Auftreffrate wird auch die Sauerstoffbedeckung moduliert. Wegen der geringen Intensität des Molekularstrahls ist die Änderung von θ_O während der Chopperperiode jedoch klein, meist liegt sie unterhalb 0,002ML. Deshalb kann die Sauerstoffbedeckung als konstant angenommen werden. Die Bedeckung von Deuterium ist für die hier untersuchten Probentemperaturen $T_s \geq 360$K meist klein. Wie später beispielsweise für 400K gezeigt werden wird, ist auf S_2 und S_3 im Sauerstoff-Überschuß $\theta_D << 2{,}5\%$ (Kap.5.2, Abb.5.3).

In den Relaxationsexperimenten im Sauerstoff-Überschuß wurden Haftwahrscheinlichkeitseffekte weitgehend ausgeschlossen. Unter diesen Bedingungen sind die Defekte für die Adsorption von D_2 durch Sauerstoff blockiert. Die Experimente werden bei definierter Sauerstoffbedeckung durchgeführt, was durch Bestimmung der Reflektivität von D_2 kontrolliert wird. Die spekular gestreute Intensität von D_2 oder He liefert im Sauerstoff-Überschuß ein gutes Maß für die Sauerstoffbedeckung, weil der Großteil des Sauerstoffs auf den Terrassen adsorbiert ist. Erst bei niedrigen Sauerstoffbedeckungen ist diese Methode nicht mehr zuverlässig, wenn θ_O in etwa vergleichbar mit der Stufendichte ist, weil der Streuquerschnitt für diffuse Streuung von D_2 an Stufen- und Terrassen-Sauerstoff verschieden ist.
Damit kann die Sauerstoffbedeckung zur Charakterisierung des Experiments herangezogen werden. Der äußere Sauerstoffdruck ist daher von untergeordneter Bedeutung und alle Effekte, die durch die Haftwahrscheinlichkeit des Sauerstoffs bedingt sind, können ausgeschlossen werden.
Da Sauerstoff die Majorität des Adsorbats darstellt und sich dessen Bedeckung innerhalb der Chopperperiode nicht ändert, kann angenommen werden, daß die Adsorptionsrate von D_2 ebenfalls konstant ist. Analog zu den in Kap.4 beschriebenen Titrationsexperimenten kann auch hier die D_2O-Desorptionsrate als Maß für die Adsorptionsrate von Deuterium benutzt werden. Die mittlere Adsorptionsrate wird durch Integration des D_2O-Desorptionssignals über eine Chopperperiode bestimmt. Damit können die Experimente bei einer definierten D_2-Adsorptionsrate durchgeführt werden. Die Haftwahrscheinlichkeit von D_2 spielt bei der Auswertung von Relaxationsspektren keine Rolle mehr.

In den Relaxationsexperimenten im Deuterium-Überschuß kehren sich die Verhältnisse um. Zu D_2-Gasdrücken von $p_{D_2} = 5\times10^{-7} - 5\times10^{-5}$mbar wurden effektive O_2-Strahldrücke von $p_{O_2} \simeq 1 - 10\times10^{-7}$mbar gewählt. Um Kondensationseffekte im Strahl zu ver-

meiden, wurde ein O_2/He-Molekularstrahl (Mischungsverhältnis 1:10 bis 1:100; $\vartheta_i = 46°$). Unter diesen Bedingungen war die Form der Relaxationsspektren im Deuterium-Überschuß in weiten Bereichen unabhängig vom D_2-Druck, wie unten gezeigt wird, und auch annähernd unabhängig vom O_2-Strahldruck.
Die Deuteriumbedeckung steht im Gleichgewicht mit dem D_2-Druck über der Probe und ist deshalb innerhalb der Chopperperiode annähernd konstant. Für Deuterium ist die Wasserreaktion im Vergleich zur Desorption nur ein Minoriätspfad. Nun adsorbiert Sauerstoff aus einem gepulsten Molekularstrahl.
Hier besteht ein qualitativer Unterschied zu den Experimenten mit gepulstem D_2-Strahl. Die Mobilität von Sauerstoff ist wesentlich geringer als die des Deuterium, so daß sich jetzt mit Hilfe reaktiver Stellen zeitabhängige Konzentrationsgradienten ausbilden können.

Neben Relaxationsmessungen werden in diesem Kapitel auch zyklische Titrationen gezeigt. Dem in Kap.2.3 und Kap.3.4 gesagten ist an dieser Stelle nichts hinzuzufügen.

5.1.3 Zwei Effekte in der Oberflächenreaktion

In der vorliegenden Untersuchung werden zwei Schlußfolgerungen in Bezug auf den Mechanismus der Oberflächenreaktion gezogen. Erkennbar sind sie bereits in einem einzigen Experiment, das auf den drei Oberflächenstrukturen durchgeführt wurde.
In diesem Experiment wurden D_2O-Relaxationsspektren im Sauerstoff-Überschuß bei 400K gemessen. In Abb.5.2 sind die zu den drei verschiedenen Oberflächenstrukturen S_1, S_2 und S_3 gehörigen Spektren dargestellt. Die Messungen wurden durchgeführt bei einem O_2-Hintergrunddruck von $p_{O_2} = 2{,}7\times10^{-5}$mbar und einer D_2-Strahlintensität entsprechend $p_{D_2} = 6\times10^{-6}$mbar. Der D_2-Strahl wurde mit einer Frequenz von 48,8Hz gechoppt. Unter den genannten Bedingungen liegt die Sauerstoffbedeckung bei $\theta_O \simeq 0{,}1$ML. Die direkte Adsorption von O_2 und D_2 an Stufen ist durch dort adsorbierten Sauerstoff blockiert. Da Sauerstoff im Überschuß angeboten wird, kann Deuterium die Oberfläche nur in Form von D_2O verlassen. Die Adsorptionsrate von D_2 ist auf den drei

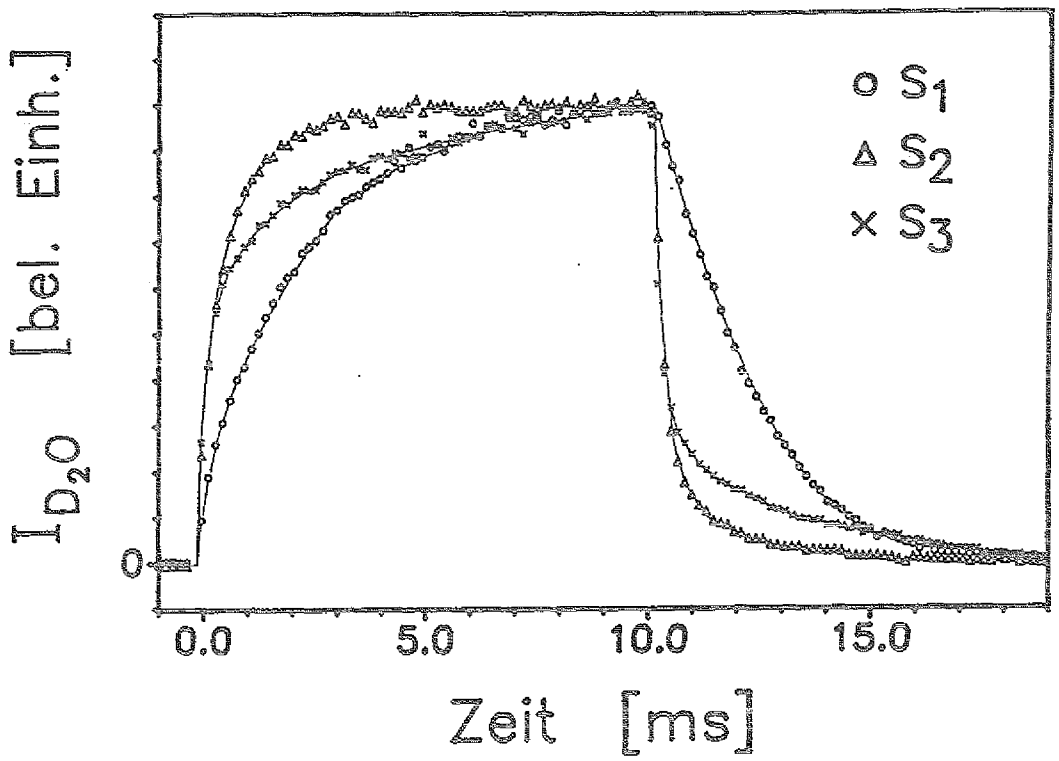


Abb.5.2: Zwei verschiedene Effekte in der Oberflächenreaktion

Molekularstrahl-Relaxationsspektren im Sauerstoff-Überschuß ($\theta_O \simeq 0{,}1$ML) auf den Oberflächen S_1, S_2 und S_3 bei $T_s = 400$K. Der D_2-Strahl wurde mit einer Periode von 20,5ms gechoppt. Die Anfangssteigung ist für S_1 gegenüber S_2 und S_3 geringer, weil weniger reaktive Stellen zur Verfügung stehen. Weiter ist der Effekt der OD-Deaktivierung an Stufen zu erkennen (vgl. Kap.5.4).

Strukturen innerhalb 10% gleich, wie aus den Flächen unter den Kurven $D_2O(t)$ entnommen wurde.

Die Relaxationsspektren weisen charakteristische Unterschiede auf. Die Steilheit der ansteigenden und der abfallenden Flanke spiegelt die mittlere Verweilzeit von Deuterium und damit die Reaktivität der Oberfläche wider. Es ist deutlich zu sehen, daß die Wasserbildung auf der "idealen" Oberfläche S_1 am langsamsten ist. Dort beträgt die mittlere Verweilzeit für Deuterium etwa 3ms, im Gegensatz zu etwa 0,5ms auf den anderen Oberflächen. Die Erhöhung der Reaktivität gegenüber S_1 wird zurückgeführt auf eine

Zunahme der Anzahl reaktiver Zentren. Die höhere Reaktivität wird durch die sauerstoff-induzierte Modifikation (S_2) oder durch ionen-induzierte Defekte (S_3) erreicht.

Die Relaxationsspektren von S_2 und S_3 zeigen nach der großen Ähnlichkeit im Anfangsbereich im weiteren Verlauf deutlich Abweichungen. Hier deutet sich ein zweiter Effekt an, der auf die hohe Stufendichte von S_3, sie beträgt dort etwa $\theta_5 \simeq 2\%$, zurückgeführt wird und später mit einer OD-Deaktivierung an Stufen plausibel gemacht wird.
Nun sollen die beiden Effekte, die bisher nur vage begründet wurden, soweit möglich getrennt untersucht werden. Experimente unter anderen Reaktionsbedinungen stellen die Schlußfolgerungen auf ein solideres Fundament.

5.2 Reaktive Stellen

Zunächst soll erläutert werden, welche experimentellen Ergebnisse zu der Aussage führen, daß die Wasserreaktion nur an bestimmten Stellen auf der Oberfläche abläuft. Einige Hinweise darauf, daß auf der Oberfläche besonders reaktive Stellen vorhanden sind, hatten wir bereits erhalten. Minimale Strukturänderungen, die im Übergang von der "idealen" Oberfläche S_1 zur sauerstoff-modifizierten S_2 auftreten, beeinflussen drastisch den Reaktionsverlauf. Beobachtet wurde dies in Relaxationsexperimenten (vgl. Abb.5.2) und auf einer wesentlich größeren Zeitskala in der zyklischen Titration (vgl. Abb.3.3).
Dies soll nun näher in Experimenten untersucht werden, in denen der Ablauf der Wasserreaktion auf allen drei Strukturen verglichen wird. Es wird sich zeigen, daß der Vergleich mit der Oberfläche S_3 Hinweise auf die Natur der reaktiven Stellen liefert.
In einer Meßreihe wurde der Bedeckungsverlauf während der zyklischen Titration von Sauerstoff mit Hilfe der Intensität I des spiegelnd gestreuten D_2 gemessen. Sauerstoff wurde konstant aus einem Hintergrundgas angeboten, wobei für S_1 und S_2 ein Druck von $p_{O_2} = 9\times10^{-6}$mbar gewählt wurde. Für die Messungen auf S_3 wurde dieser Druck auf ein Fünftel gesenkt, um trotz der erhöhten Stufendichte zu S_1 und S_2 vergleichbare Adsorptionsraten von Sauerstoff zu erhalten. Der D_2-Molekularstrahl wurde langsam gechoppt. Die Öffnungsdauer betrug 2s; während 1,2s (S_1 und S_2) bzw. 6s (S_3) war der Strahl unterbrochen. Werden die Zeiten derart gewählt, ist die Sauerstoffbedeckung bei t = 0s, dem Beginn der Titration, auf allen drei Strukturen in etwa gleich groß.
In Abb.5.3 ist der Verlauf von $(1-I/I_0)$ dargestellt. Mit der umgekehrten Auftragung der Reflektivität vermitteln die Daten direkt einen Eindruck der Bedeckungsverhältnisse, wenngleich der Zusammenhang zwischen $(1- I/I_0)$ und Bedeckung nicht linear ist. Die Gesamtbedeckung θ_t stellt in etwa die Summe der Bedeckungen θ_O und θ_D dar. Dies ist nur annähernd richtig, denn die Streuquerschnitte für diffuse Streuung an adsorbierten O- und D-Atomen sind verschieden. Für He liegen diese Streuquerschnitte bei $\Sigma_H = 24Å^2$ /17/ bzw. $\Sigma_O = 46Å^2$ (Kap.3.3). Außerdem werden O- und D-Atome bei kleinem Abstand wegen Überlappeffekten nicht mehr getrennt aufgelöst.
Der Verlauf der Bedeckung θ_t ist auf S_1 deutlich anders als auf S_2 und S_3. Während θ_t auf der "idealen" Struktur monoton fällt, durchläuft sie auf der Fläche S_2 deutlich ein Minimum. Diese Differenz ist bedingt durch die verschiedenen Reaktionsraten der Wasserbildung und nicht durch Haftwahrscheinlichkeiteffekte. Die experimentellen Bedingungen wurden nämlich so gewählt, daß die Adsorptionsraten von O_2 und D_2 im

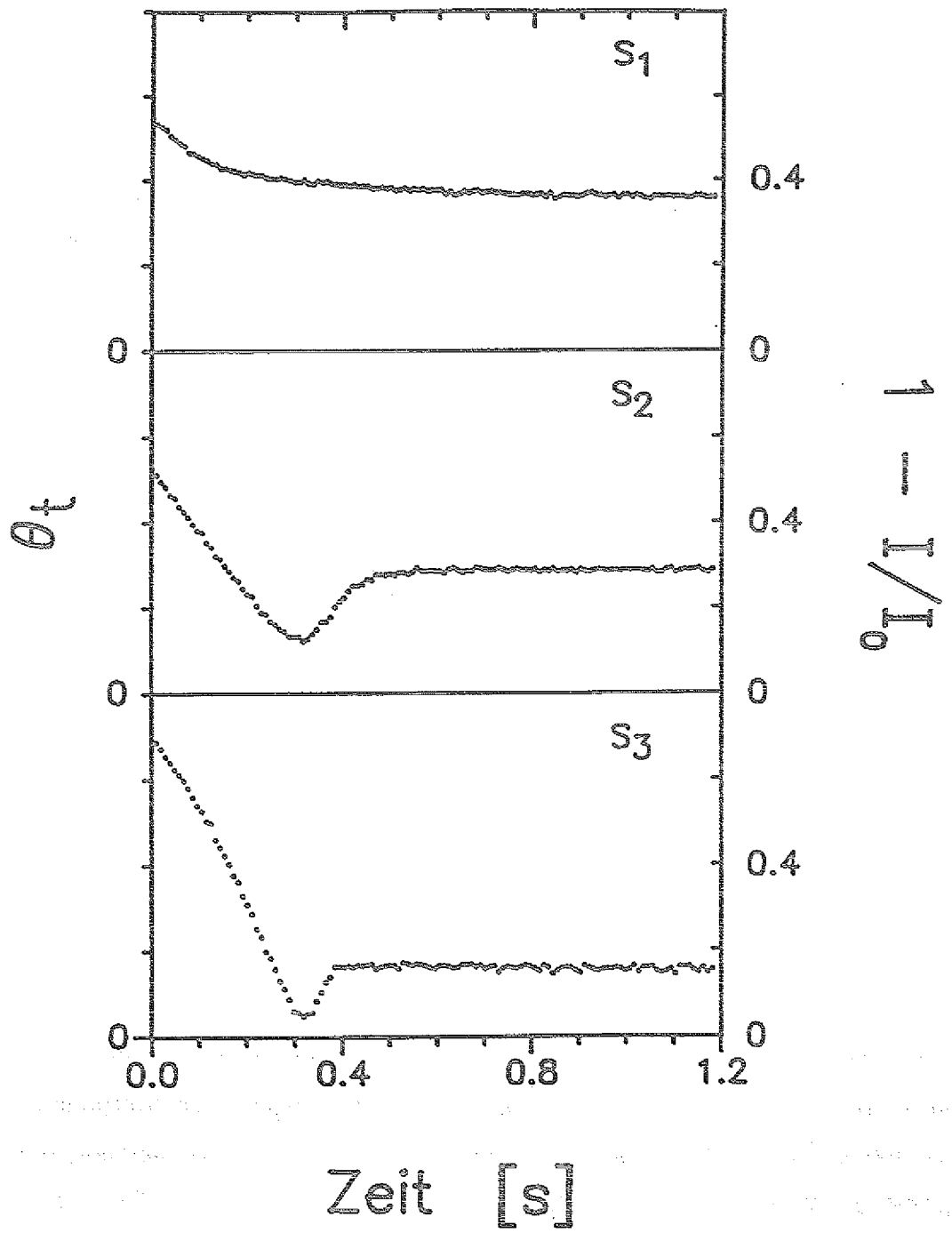


Abb.5.3: Bedeckungverlauf in der Wasserreaktion auf S_1, S_2 und S_3

Der Verlauf der Gesamtbedeckung auf der "idealen" Oberfläche S_1, der sauerstoff-modifizierten S_2 und der ionen-bombardierten S_3 bei $T_s = 400K$. Gezeigt wird ein Ausschnitt aus einer zyklischen Titration: Bei konstanter O_2-Adsorption aus dem Hintergrundgas wird der D_2-Molekularstrahl in der Zeit von t = 0-2s geöffnet. Ein Maß für die Gesamtbedeckung θ_t ergibt sich durch Auftragung von $(1-I/I_0)$, wobei I/I_0 hier die Reflektivität für D_2 bezeichnet. (Die Daten für S_1 und S_2 sind identisch mit den unten in Abb.3.3 gezeigten)

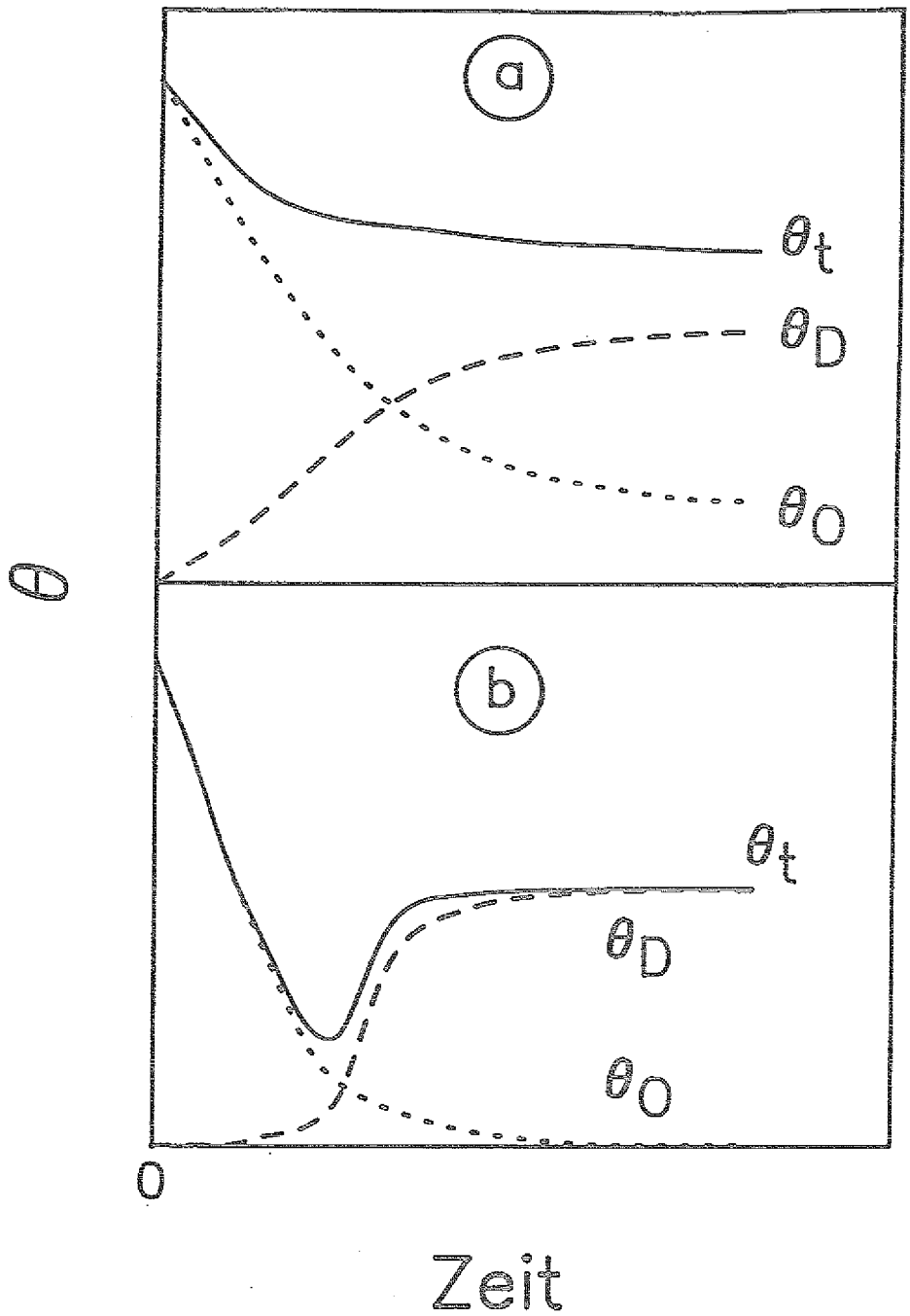


Abb.5.4: Schematischer Verlauf der Bedeckungen in der Wasserreaktion auf S_1 bzw. S_2 und S_3
Skizzierter Verlauf der Bedeckungen von adsorbiertem Deuterium und Sauerstoff, der zum beobachteten Verlauf der Gesamtbedeckung θ_t führt (vgl. Abb.5.3).

gezeigten Intervall t = 0-1,2s weitgehend gleich groß sind. Die Haftwahrscheinlichkeiten auf S_1 und S_2 sind gleich (vgl. Kap.3.5). Durch Stufen auf der Oberfläche wird s_{D_2} nur bei sehr kleinen Sauerstoffbedeckungen erhöht (Kap.3.6), s_{O_2} nimmt ebenfalls zu. Außerdem treten die Minima von θ_t für S_2 und S_3 in etwa zum gleichen Zeitpunkt auf. Dies bedeutet, daß bei annähernd gleicher Sauerstoffbedeckung zu Beginn der Titration die

D_2-Adsorptionsraten auch auf diesen beiden Oberflächen gleich sind. Damit sind im Vergleich der drei Strukturen lediglich bei kleinen Sauerstoffbedeckungen auf S_3 andere Adsorptionsraten für O_2 und D_2 zu erwarten als auf S_1 und S_2.

Der zeitliche Verlauf der Gesamtbedeckung ist folgendermaßen zu verstehen. Zur Zeit $t=0$ ist nur Sauerstoff adsorbiert, und zwar auf allen drei Strukturen etwa gleich viel. Sobald D_2 auf die Oberfläche trifft, wird Sauerstoff abtitriert; die Sauerstoffbedeckung θ_O fällt. Neben der Reaktion mit Sauerstoff gibt es für Deuterium prinzipiell auch eine andere Möglichkeit: Bei der gemäßigten Temperatur von $T_s=400K$ ist die Desorption von D_2 so langsam, daß sich eine größere Deuteriumbedeckung aufbauen kann. Die dem Strahldruck entsprechende Gleichgewichtsbedeckung für Deuterium liegt bei etwa $\theta_D \simeq 10\%$. Dieser Wert wurde aus der Reflektivität ohne O_2-Begasung mit Hilfe des bekannten Streuquerschnitts für Wasserstoff bestimmt /17/. Für den Verlauf der Titration kann man vereinfacht annehmen, daß die Geschwindigkeit der Wasserreaktion bestimmt, wie weit θ_O fallen muß, bevor der Aufbau einer bedeutenden Deuteriumbedeckung möglich ist.
Zur Verdeutlichung des Verlaufs auf S_1 bzw. S_2 und S_3 soll das folgende schematische Bild dienen (Abb.5.4). Der oben gezeigte Verlauf ist typisch für kleine Reaktionsgeschwindigkeiten der Wasserbildung. Hier ist bereits kurz nach $t=0$ Deuterium neben Sauerstoff koadsorbiert, da die Reaktionsrate kleiner als die D_2-Adsorptionsrate ist. Beide Raten bestimmen damit den genauen Verlauf von θ_t. Im gezeigten Fall kompensiert der Anstieg der Deuteriumbedeckung das Abnehmen der Sauerstoffbedeckung, sodaß θ_t kein Minimum aufweist.
Beim unten dargestellten Verlauf ist dies anders. Hier ist die Wasserreaktionsrate so hoch, daß adsorbiertes Deuterium sofort in Form von Wasser wieder desorbiert. In der Anfangsphase ist die Gesamtbedeckung annähernd mit der Sauerstoffbedeckung identisch. Jedoch sinkt auch hier die Wasserbildungsrate mit fallendem θ_O. Schließlich wird diese Reaktionsrate kleiner als die D_2-Adsorptionsrate und die Bedeckung an Deuterium wächst stark an. Damit ist einleuchtend, daß ein Minimum in θ_t beobachtet wird, falls eine Erhöhung der Reaktivität das Anhäufen von Deuterium bis zu sehr kleinen Sauerstoffbedeckungen verhindern kann.

Damit kommen wir zu folgendem Ergebnis. Aus dem abrupten Übergang von Sauerstoff- zu Deuterium-Überschuß in der zyklischen Titration kann gefolgert werden, daß die Rate der Oberflächenreaktion für S_2 und S_3 weit über der für S_1 liegt. Die Reaktivität

von S_2 ist viel größer als die von S_1, bei nur geringfügen Strukturunterschieden. Aber auch die Struktur S_3, die ioneninduzierte Defekte aufweist, besitzt ein erhöhte Reaktivität. Schreibt man beiden Fällen die gleiche Ursache zu, so können Stufen nicht die gesuchten reaktiven Zentren sein. Kinks dagegen könnten besonders reaktive Stellen auf der Pt-Oberfläche darstellen. Die Kinkdichte ist auf S_3 sicherlich gegenüber S_1 erhöht. In Einklang mit den in Kap.3.4 gezeigten Strukturuntersuchungen könnte sie mit der Sauerstoff-Modifikation auf S_2 ebenfalls zunehmen.

Relaxationsexperimente bestätigen die Vermutung, daß die Reaktion über reaktive Stellen auf der Oberfläche abläuft. In Experimenten mit gepulster D_2-Zufuhr im Sauerstoff-Überschuß wurde gezeigt, daß die mittlere Reaktionszeit auf S_1 wesentlich größer ist als auf S_2 und S_3 (vgl.Abb.5.2). Damit ist die Reaktionsrate auf S_1 viel geringer als auf S_2, obwohl nur sehr kleine Unterschiede in der Struktur der beiden Oberflächen bestehen. Dieses Verhalten wird plausibel, wenn die Reaktion überwiegend an reaktiven Stellen stattfindet, die auf S_2 bzw. S_3 in größerer Anzahl vorhanden sind, als auf S_1.

Experimente, die unter nochmals anderen Bedingungen durchgeführt wurden, unterstützen die Vermutung reaktiver Stellen weiter. Im folgenden Kapitel soll gezeigt werden, daß die Diffusion von adsorbiertem Sauerstoff zu diesen Stellen ratenbestimmend für die Bildung von D_2O sein kann.

5.3 Reaktive Stellen und die Diffusion von Sauerstoff

Findet die Reaktion vorwiegend an einer relativ kleinen Anzahl von reaktiven Stellen statt, spielt die Diffusion von Adsorbaten sicher eine Rolle für die Reaktion. In den bisher gezeigten Relaxationsexperimenten wurde die Zufuhr von D_2 gepulst. Effekte durch die Deuterium-Diffusion sind bei den untersuchten Probentemperaturen innerhalb der Zeitauflösung von MBRS-Experimenten kaum zu erwarten. Diffusion adsorbierter Wasserstoffatome wird bereits bei $T_s = 100K$ beobachtet, entsprechend einer Diffusionsbarriere von etwa 0,2eV /107/. Damit ist die Mobilität von Deuterium bei den hier gezeigten Experimenten außerordentlich hoch.
Ganz anders ist dies für adsorbierten Sauerstoff, dessen Mobilität wesentlich geringer ist. Die genauen Vorgänge bei der Diffusion sind noch nicht bekannt. Gomer et al. beobachten in FEM-Experimenten Sauerstoff-Diffusion ab 450K /49/. Palmer ordnet die Aktivierungsenergie einer Reaktion auf Pt(111) von 0,7eV der Sauerstoffdiffusion zu /108/. Molekular-dynamische Rechnungen kommen zu einer vergleichbaren Diffusionsbarriere von 0,78eV /109/. Die Untersuchung des Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang deutet an, daß Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche bereits bei niedrigeren Temperaturen als den von Gomer berichteten mobil ist (Kap.4.4). Hier liegen bei $T_s = 300K$ typische Zeiten für die Diffusion im Bereich mehrerer Sekunden (20Å).
Existieren auf der Oberfläche reaktive Zentren, ist deshalb zu erwarten, daß für die verschiedenen Oberflächenstrukturen S_1, S_2 und S_3 Unterschiede im Reaktionsverlauf auftreten, falls die Zufuhr von Sauerstoff gepulst wird. Adsorbiert Sauerstoff homogen auf der Oberfläche, so müssen, wie Abb.5.1 deutlich macht, im Mittel verschiedene Weglängen zu den reaktiven Stellen zurückgelegt werden. Damit dieser Prozeß im Experiment die Gesamtreaktion begrenzt, wird Deuterium im Überschuß angeboten.

Um zunächst zu zeigen, daß die Reaktion unabhängig vom Deuteriumangebot ist, wurde der D_2-Hintergrunddruck über fast zwei Größenordnungen variiert. Ein Beispiel für dazugehörige Relaxationsspektren, Messungen auf der Oberfläche S_1, zeigt Abb.5.5. Für eine Probentemperatur von $T_s = 360K$ wurde der O_2-Molekularstrahl mit einer Periode von 2,0s gechoppt. Die gezeigten Spektren wurden bei D_2-Drücken von 8×10^{-7} und 4×10^{-5}mbar gemessen, wobei selbst beim niedrigen Druck Deuterium auf der Oberfläche im Überschuß vorliegt. Trotz des großen Unterschieds im D_2-Druck ist die Form der beiden Relaxationsspektren annähernd gleich. Es ist anzumerken, daß das Verhältnis der

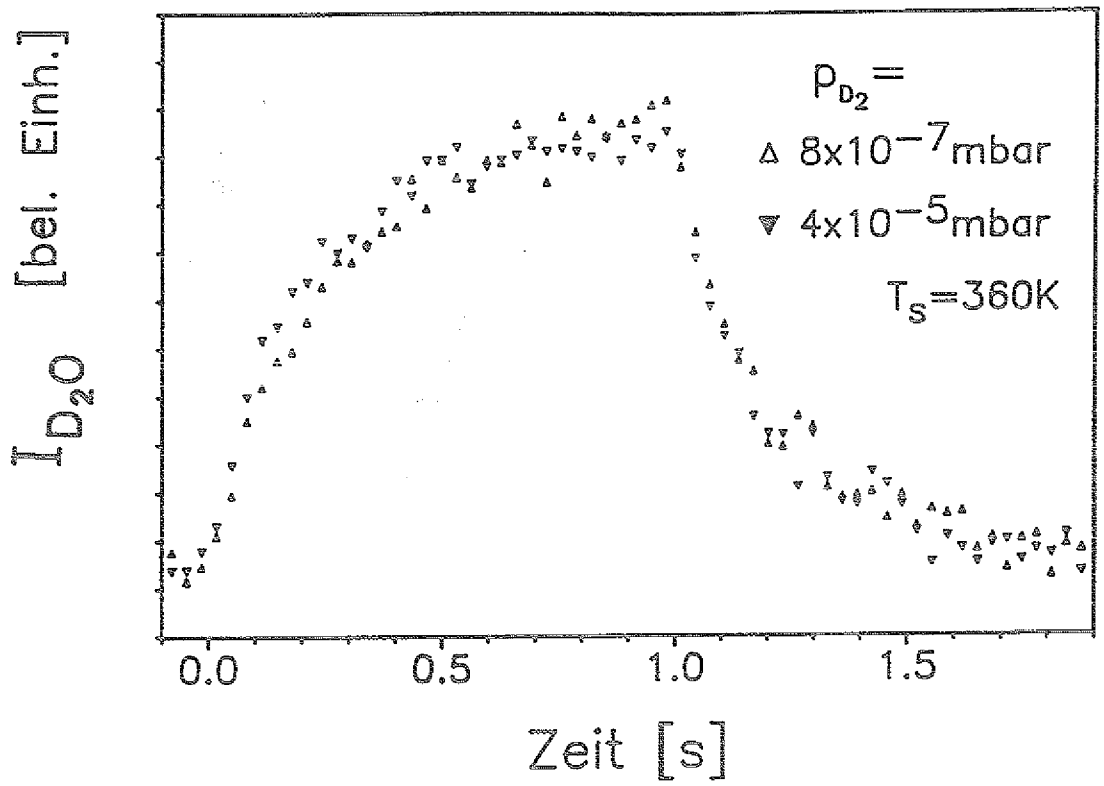


Abb.5.5: Unabhängigkeit vom D_2-Druck

Molekularstrahl-Relaxations-Spektren im D_2-Überschuß auf der Oberfläche S_2 bei zwei verschiedenen D_2-Drücken und $T_s = 360K$.

Deuteriumbedeckungen mehr als 7:1 beträgt, wenn man eine konstante Haftwahrscheinlichkeit für D_2 und eine D_2-Desorption zweiter Ordnung annimmt.

Auch für S_2 und S_3 sind die Spektren unabhängig vom D_2-Druck. Wegen der unterschiedlichen Haftwahrscheinlichkeiten für O_2 und D_2 sind lediglich die Drücke, die den Übergang zwischen O_2- und D_2-Überschuß bestimmen, bei S_3 gegenüber S_1 und S_2 verschoben.

Die Beobachtung, daß die Form der Relaxationsspektren unabhängig vom D_2-Druck ist, gilt für einen größeren Temperaturbereich. Eine genaue Untersuchung für Temperaturen oberhalb $T_s \geq 360K$ zeigt, daß eine Obergrenze für die Unabhängigkeit vom D_2-Druck existiert. Für S_1 liegt diese über 600K, für S_2 bei etwa 570K und für S_3 nur wenig über 400K.

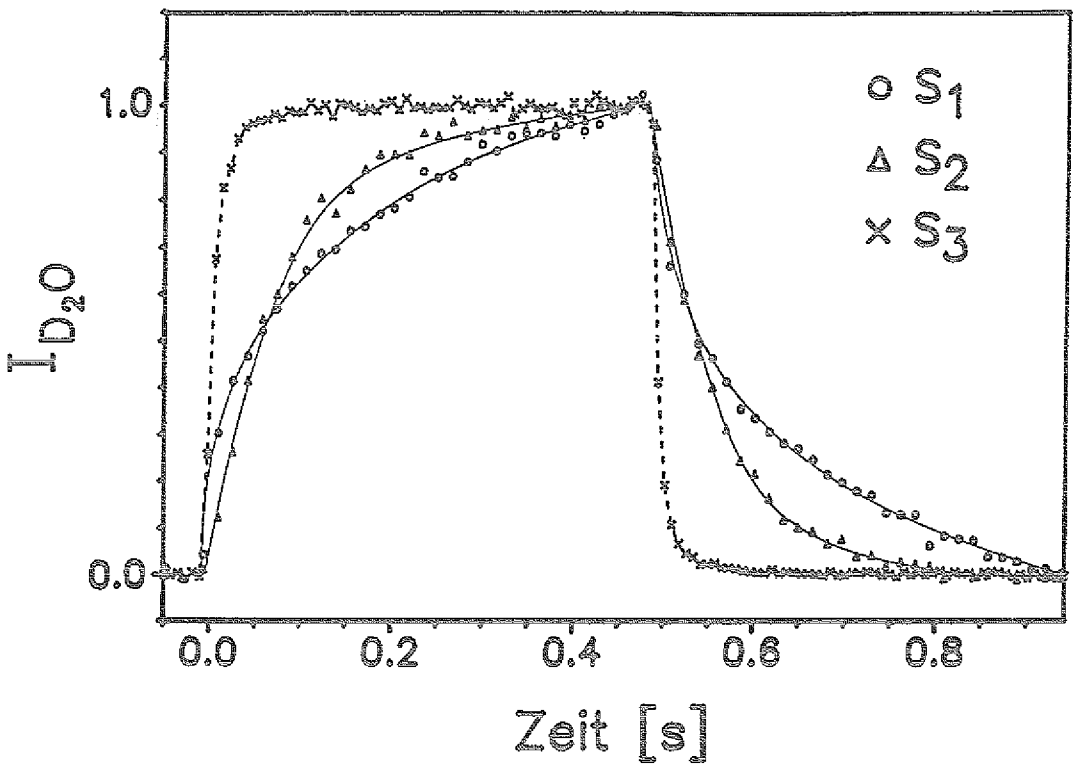


Abb.5.6: Diffusion adsorbierten Sauerstoffs zu reaktiven Stellen

Molekularstrahl-Relaxationsspektren im D_2-Überschuß auf den Oberflächen S_1,S_2 und S_3 bei $T_s = 400K$. Man beachte die lange Chopperperiode von 1,0s.

Nun kommen wir zur wichtigen Frage, wie sich die Diffusion von Sauerstoff auf den verschiedenen Oberflächenstrukturen auswirkt. Abb.5.6 zeigt Relaxationsspektren für die drei Strukuren S_1, S_2 und S_3 bei $T_s = 400K$. Der Sauerstoff-Molekularstrahl wurde hier mit einer Periode von 1,0s gechoppt. Wir sehen, daß die Relaxationszeiten vergleichsweise lang sind. Sie liegen hier bei etwa 10-300ms, während sie für Experimente mit gepulstem D_2-Molekularstrahl 0,1-3ms betragen ($T_s = 400K$).

Man sieht klar, daß die mittlere Reaktionszeit auf S_3 wesentlich kleiner ist als auf S_1 und S_2. Das Relaxationssignal folgt im ersten Fall mit nur sehr geringer Verzögerung (etwa 20ms) der Modulation des einfallenden Sauerstoffstrahls. Die Relaxationsspektren auf S_1 und S_2 sind zwar im Verlauf unterschiedlich, generell ist jedoch die mittlere Reaktionszeit viel größer als auf S_3. Dieser Befund ist eine starke Bestätigung für eine Reak-

tion über reaktive Zentren. Gegenüber den Strukturen mit geringer Stufendichte S_1 und S_2 ist die Breite der Terrassen bei höherer Stufendichte auf S_3 stark reduziert. Die deutlich verkürzten Diffusionswege spiegeln sich in einer kürzeren Reaktionszeit wider.

Eine grobe Abschätzung unterstützt qualitativ, daß die Relaxationsspektren im wesentlichen durch die Sauerstoffdiffusion bestimmt werden. Für die Diffusion eines Teilchens ist allgemein folgender Zusammenhang zwischen dem mittleren Abstandsquadrat L^2 und der Diffusionszeit t charakteristisch:

$$t \sim L^2 \tag{5.1}$$

Die mittleren Terrassenbreiten Δ der Oberflächen sind bekannt: $\Delta \simeq 1000$Å für S_1 und S_2, $\Delta \simeq 150$Å für S_3. Nach Experimenten mit verschiedenen Chopperfrequenzen ist anzunehmen, daß in den Relaxationsspektren die größte Diffusionszeit wichtig ist, die aus der Diffusion über die gesamte Breite der Terrasse stammt. So erwarten wir mit Hilfe von Gl.5.1 für das Verhältnis α von der Diffusionszeit auf S_1 und S_2 zu der auf S_3:

$$\alpha \simeq \left(\frac{1000\text{Å}}{150\text{Å}} \right)^2 \simeq 50$$

Innerhalb der experimentellen Auflösung wird dieser Wert in den gezeigten Relaxationsspektren bestätigt (vgl. Abb.5.6): typische Relaxationszeiten liegen bei 1s (S_1 und S_2) bzw. 20ms (S_3).

Dadurch wird zudem die Vermutung bestätigt, daß die reaktiven Zentren nicht gleichförmig über der Oberfläche verteilt sind, sondern bevorzugt im Bereich der Stufenkanten angesiedelt sind.

Überraschend mag erscheinen, daß die Relaxationsspektren auf den Oberflächen S_1 und S_2 ähnlich sind, obwohl auf S_2 die Kinkdichte weit höher ist. Qualitativ kann dies innerhalb des Diffusionsmodells erklärt werden. Ist der Abstand d_l zwischen Kinks an den Stufen von S_1 klein gegen die Terrassenbreite Δ, so ist die gesamte Verweilzeit im wesentlichen durch die Diffusion der Atome über die Terrasse bestimmt. Der stationäre Diffusionsfluß wird nur minimal erhöht, wenn zusätzliche Kinks an den Stufen eingefügt werden /110/.

5.4 Die Rolle der Stufen

Um die Rolle der Stufen für die Wasserreaktion aufzuklären, wurde der Reaktionsverlauf auf den Oberflächen S_2 und S_3 verglichen. Der entscheidende Unterschied in der Struktur dieser beiden Oberflächen besteht hier in der Stufendichte, die auf S_3 höher ist. Typische Stufendichten liegen bei $\theta_S<0{,}3\%$ (S_2) und $\theta_S\simeq 1\text{-}2\%$ (S_3).
Ein weiterer Unterschied zwischen S_2 und S_3 besteht in der Dichte der reaktiven Zentren, bei beiden ist sie gegenüber S_1 erhöht. Da diese jedoch nicht direkt meßbar ist, wählen wir für die Experimente folgende Einschränkung. Bei Probentemperaturen ab 500K sollte die Oberfläche S_3 ebenfalls die sauerstoff-induzierte Modifikation zeigen. Deshalb ist zu erwarten, daß dann die Dichte der reaktiven Zentren mindestens so groß ist wie für S_2. In einer weiter unten folgenden Diskussion wird diese Annahme bestätigt.

Betrachten wir die Reaktion im Sauerstoff-Überschuß, bei Sauerstoffbedeckungen im Bereich von $\theta_O = 5\text{-}10\%$. Hier ist der Einfluß von Stufen auf die Haftwahrscheinlichkeit von D_2 gering (vgl. Abb.3.7). Um Haftwahrscheinlichkeitseffekte jedoch gänzlich auszuschließen, wurden die Experimente bei definierter D_2-Adsorptionsrate und definierter Sauerstoffbedeckung (D_2-Reflektivität) durchgeführt. Bei den folgenden Messungen lag die Reflektivität für D_2 bei $I/I_0 = 0{,}51$, was einer Sauerstoffbedeckung von $\theta_O = 8{,}5\%$ entspricht, falls man den in Kap.3.3 bestimmten Streuquerschnitt von He an adsorbiertem Sauerstoff zugrundelegt. Der effektive D_2-Strahldruck war etwa $p_{eff} \simeq 5\times10^{-6}$mbar.
Abb.5.7 zeigt den Verlauf der Relaxationssignale für die beiden Oberflächen S_2 und S_3 bei $T_s = 500$K. Wir sehen deutlich, daß die ansteigenden bzw. abfallenden Flanken unterschiedlich steil sind. Dies bedeutet, daß auf den beiden Oberflächen die mittleren Verweilzeiten für Deuterium sehr verschieden sind. Diese kann man als Gesamtreaktionszeiten auffassen, da Deuterium ratenbestimmend ist und die beiden D_2-Adsorptionsraten gleich sind. Anders als möglicherweise erwartet, beobachten wir, daß die Reaktionszeit auf der Oberfläche mit erhöhter Stufendichte größer ist. Damit ist klar, daß Stufen die Reaktion verlangsamen. Da die Dichte der reaktiven Zentren auf S_3 mindestens so groß ist wie auf S_2, ist sie nicht Ursache der Verlangsamung. Außerdem wird die Vorstellung widerlegt, die von einem schnelleren Reaktionskanal an Stufen und einem parallelen langsameren Kanal auf Terrassen ausgeht.

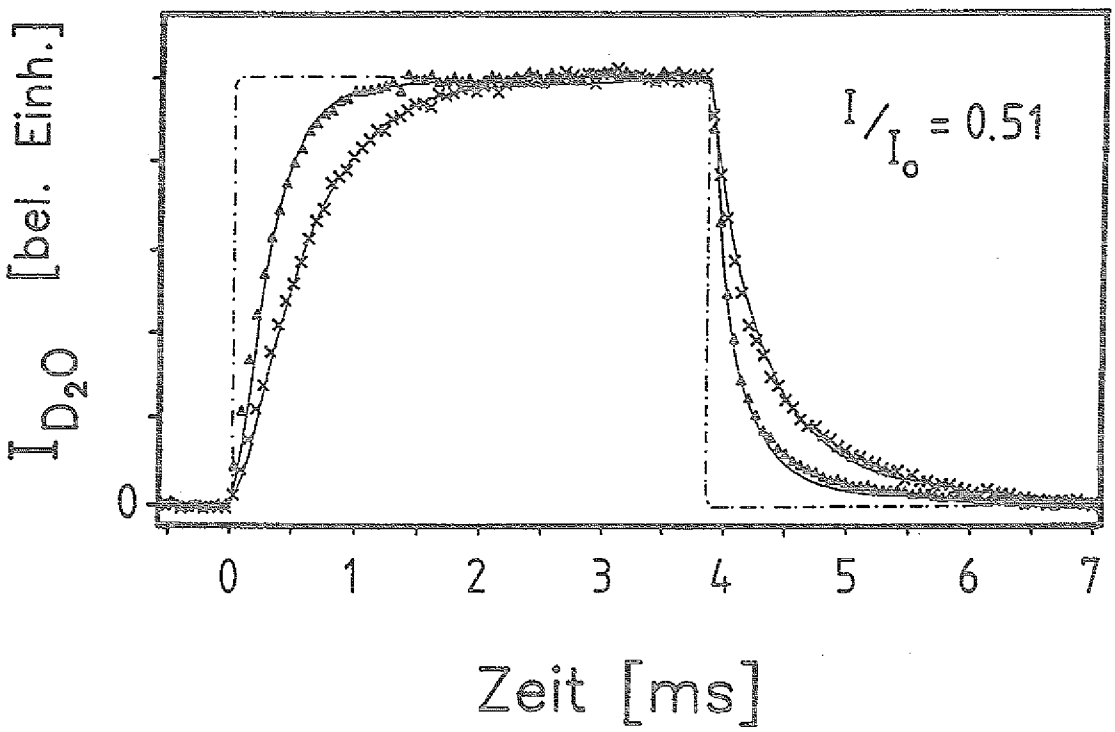


Abb.5.7: Speicherung von OD an Stufen

D_2O-Relaxationsspektren im Sauerstoff-Überschuß ($\theta_O \simeq 8{,}5\%$ bei einer D_2-Reflektivität von $I/I_0 = 0{,}51$) auf S_2 (Δ) und S_3 (x), $T_s = 500K$. Die strich-punktierte Linie gibt die Modulation des D_2-Strahls an (Periode 7,68ms).

Die mittlere Gesamtreaktionszeit wird durch Stufen vergrößert, da Deuterium dort in Form von wenig reaktivem OD verweilt. Anpassungen (durchgezogene Linien) siehe Text.

Eine geringere Reaktivität von Stufenplätzen reicht allein nicht aus, um die Relaxationsspektren zu beschreiben, da die Gesamtreaktionszeit mit wachsender Stufendichte noch vergrößert wird. Die einfachste Erklärung für diesen Effekt ist, daß D oder OD an Stufen deaktiviert wird, d.h. für eine gewisse Zeit in einem wenig reaktiven Zustand an Stufen verweilt. Damit wird durch eine Erhöhung der Stufendichte die mittlere Verweilzeit von Deuterium auf der Oberfläche erhöht, bevor es in Form von D_2O desorbiert. Dieser Effekt ist nur in Relaxationsexperimenten zu bemerken, wenn z.B. plötzlich die D_2-Auftreffrate geändert wird. Beim Einschalten verzögert sich die

Wasserproduktion, weil ein kleines Reservoir für D oder OD aufgefüllt wird, beim Ausschalten führt das Entleeren des Reservoirs zu einem langsameren Abklingen der Wasserdesorption. Die stationäre Rate der Wasserbildung bleibt jedoch unverändert.

Diese qualitativen Betrachtungen werden durch Simulationen eines Reaktionssystems bestätigt. Betrachten wir folgendes Reaktionsschema, wobei zunächst angenommen werden soll, daß Deuterium an Stufen temporär gespeichert wird. Moleküle der Gasphase werden mit einem Index "(g)", Adsorbate auf Terrassen bzw. an Stufen mit Index "T" bzw. "S" bezeichnet:

$$\begin{aligned} &D_{2\,(g)} \rightarrow 2\,D_T \\ &O_{2\,(g)} \rightarrow 2\,O \\ &\qquad D_S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} D_T \\ &\qquad\qquad O + 2\,D_T \overset{k_2}{\rightarrow} D_2O_{(g)} \end{aligned} \tag{5.2a – d}$$

Hierbei wurde angenommen, daß die Wasserbildung vereinfacht mit einer Konstanten k_2, die für S_2 und S_3 gleich ist, beschrieben werden kann und 1.Ordnung in D_T ist. Die temporäre Speicherung von Deuterium wird beschrieben mit einer Übergangsrate k_1 von Deuterium an Stufen (D_S) zu Deuterium auf Terrassen (D_T) und einer Rate der Rückreaktion k_{-1} (die Gesamtbedeckung für Deuterium beträgt $\theta_D = \theta_{D_T} + \theta_{D_S}\theta_S$). In dieser Beschreibung wird die Diffusion von Deuterium stark vereinfacht betrachtet, die Berechnung der Relaxationsspektren wird jedoch damit wesentlich erleichtert.
Nimmt man an, daß diese beiden Reaktionen im Gleichgewicht stehen, gilt für kleine θ_S und θ_D:

$$k_1\theta_{D_S} = k_{-1}\theta_{D_T}(1 - \theta_{D_S}) \tag{5.3}$$

Daraus folgt mit $K_1 := \frac{k_1}{k_{-1}}$:

$$\begin{aligned} \theta_{D_T} &= K_1 \frac{\theta_{D_S}}{1 - \theta_{D_S}} \\ &= -\frac{1}{2}(K_1 + \theta_S - \theta_D) + \frac{1}{2}\sqrt{(K_1 + \theta_S - \theta_D)^2 + 4\,K_1\theta_D} \end{aligned} \tag{5.4}$$

Bei bekannten Adsorptionsraten für Sauerstoff und Deuterium besitzt das zu diesem Reaktionsmechanismus gehörige Differentialgleichungssystem zwei freie Parameter, nämlich K_1 und k_2. Selbst unter diesen starken Vereinfachungen werden die Relaxationsspektren gut durch die Simulation beschrieben (durchgezogene Linien in Abb.5.7). Damit ist gezeigt, daß eine Speicherung von Deuterium in einem wenig reaktiven Zustand an Stufen in Übereinstimmung mit den Experimenten ist.

Nun stellt sich die Frage, welche Spezies wenig reaktiv an Stufen gebunden wird: D oder OD? Durch Variation der Probentemperatur kann die Bindungsenergiedifferenz E_B der Spezies an Stufen und Terrassen bestimmt werden. Leider kann T_s für dieses Experiment nur in einem kleinen Bereich variiert werden: Die Stufen sind nur bis $T_s \leq 600K$ stabil, der Temperatur nämlich, bei der sie präpariert wurden; unterhalb von etwa 500K wird die Gleichgewichtsnäherung (Gl.5.3) immer schlechter.
In einer Meßreihe wurden jeweils zwei Relaxationsspektren, eines mit $\theta_S \leq 0{,}3\%$ (S_2) und eines mit $\theta_S \simeq 1{,}5\%$ (S_3), bei einer Probentemperatur innerhalb des Bereichs 500-600K gemessen. Für festes T_s besitzen K_1 und k_2 feste Werte, die nicht von θ_S abhängen sollten. Deshalb wurde das Modell gleichzeitig an beide Spektren eines Paares angepaßt. In Abb.5.8 sind die resultierenden Werte für K_1 in Arrheniusform dargestellt. Abgesehen vom nicht weiter berücksichtigten "Ausreißer" bei $T_s = 600K$ liegen alle Werte gut auf einer Geraden. K_1 wird beschrieben durch:

$$K_1 = 1{,}07 \exp(\Delta E/kT_s), \quad \Delta E = 212 \pm 9 \text{ meV}$$

Um die Frage zu klären, welche Spezies an den Stufen deaktiviert wird, können Literaturwerte für H/Pt(111) herangezogen werden. Über Isosteren wurde die Adsorptionsenergie von dissoziiertem H_2 auf Terrassen ($E_a = 0{,}78$eV) und an Stufen ($E_a = 0{,}91$eV) bestimmt /68/. Daraus ergibt sich eine Bindungsenergiedifferenz für H-Atome an Stufen/Terrassen von $\Delta E \simeq 65$meV. Dieser Wert weicht beträchtlich vom hier gemessenen ab. Da Isotopeneffekte bei Adsorptionsenergien im allgemeinen klein sind, weisen die Experimente darauf hin, daß OD die an Stufen deaktivierte Spezies ist.
Daher muß der Reaktionsmechanismus hier neu formuliert werden:

$$OD_S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} D_T + O_S \qquad (5.2c)$$

Die Bedeckung des deaktivierten OD kann den Experimenten direkt entnommen werden. Im Sauerstoff-Überschuß ist die D_2O-Desorption der einzige Weg für Deuterium die

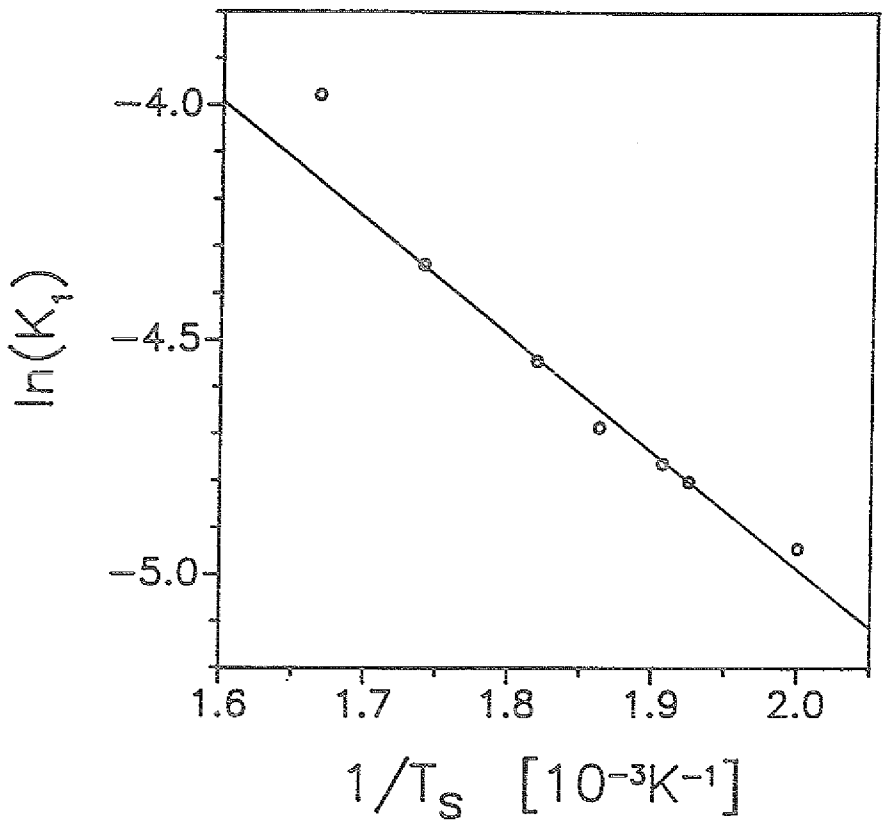


Abb.5.8: Arrheniusauftragung von K_1.

Oberfläche zu verlassen /12/. Deshalb entspricht die Sättigung der in Abb.5.7 gezeigten Relaxationsspektren der Adsorptionsrate von D_2, die hier etwa 0,5 ML[D]/s beträgt. Aus der Differenz der Relaxationsspektren im Bereich von 0-2ms läßt sich schließlich die Menge des deaktivierten OD berechnen: $\theta_{OD_S} \simeq 2\ 10^{-4}$ML. Daneben läßt sich auch angeben, wieviel Deuterium innerhalb einer Chopperperiode adsorbiert. Aus den ansteigenden wie auch aus den abfallenden Flanken der Relaxationssignale erhält man hierfür 2×10^{-4}ML und 4×10^{-4}ML für S_2 bzw. S_3.

Unter $T_s = 500$K werden die Relaxationsspektren komplexer als die in Abb.5.7 gezeigten. Der Grund ist darin zu sehen, daß die Gleichgewichtsnäherung für k_1 und k_{-1} nicht mehr gut erfüllt wird. Damit müssen mindestens drei unabhängige Reaktionsraten in Betracht gezogen werden.

Für $T_s = 400K$ ergibt sich die folgende Situation, die anhand der in Abb.5.2 gezeigten Relaxationsspektren qualitativ erklärt wird. Ab $t = 0$ adsorbiert D_2 aus dem D_2-Molekularstrahl. Ein Teil, entsprechend der Anzahl von reaktiven Zentren, reagiert zu Wasser, konkurrierend dazu wird Deuterium in Form von OD an Stufen gebunden ($k_{-1} \simeq k_2$). In den für S_2 und S_3 gezeigten Spektren kann ein eventueller Unterschied in der Anfangssteigung nicht aufgelöst werden. Nach dem ersten steilen Anstieg sind jedoch deutlich Unterschiede in den Relaxationsspektren auszumachen. In diesem Bereich geht die Bedeckung von OD an Stufen langsam in die Sättigung. Damit geht immer weniger Deuterium für die Wasserbildung verloren und die D_2O-Intensität erreicht langsam ihr Maximum.
Auch beim Abschalten ist der Einfluß der Stufen klar erkennbar. OD, das dort gebunden war, zerfällt langsam und damit ist die D_2O-Produktion auf S_3 gegenüber S_2 erhöht.

Eine wesentliche, wenngleich, wie eingangs erwähnt, physikalisch begründete, Annahme war bisher, daß die Reaktivität in der Wasserbildung der beiden Oberflächen etwa gleich groß ist. Diese Annahme soll nun fallengelassen werden. Hierzu wird ein Faktor α eingeführt, den man als relative Reaktivität bezeichnen könnte. Wählt man für S_2: $\alpha = 1$, läßt sich für S_3 die Rate der Wasserbildung wie folgt schreiben:

$$r = \alpha k_2 \theta_{D_T} \tag{5.5}$$

Eine obere Grenze für die Deuteriumbedeckung ist die Gleichgewichtsbedeckung, die ohne O_2-Begasung erreicht wird. Eine Extrapolation von Daten für $T_s = 360K$ /68/, ergibt für $T_s = 500K$ und den hier verwendeten D_2-Druck: $\theta_{D_T} = 3{,}8 \times 10^{-3}$ML. Tatsächlich ist die Deuteriumbedeckung wegen der Anwesenheit von Sauerstoff kleiner, aus den Relaxationsspektren wurde eine maximale Bedeckung von $\theta_D = 4 \times 10^{-4}$ML bestimmt. Am Ende der Chopperperiode verschwindet das Wassersignal fast vollständig. Da die Deuteriumbedeckung klein gegen die Stufendichte von S_3 ist, läßt sich Gl.5.4 umschreiben:

$$\theta_{D_T} \simeq \frac{K_1}{K_1 + \theta_S} \theta_D \tag{5.4'}$$

Wie sicher ist nun der Deaktivierungsschritt, wenn α beliebige Werte annehmen darf? Ist $\alpha > 1$, die Reaktion also auf der Defektfläche S_3 schneller, muß aus offensichtlichen

Gründen die Deaktivierung angenommen werden, um den experimentellen Ergebnissen gerecht zu werden.
Wäre $\alpha<1$, könnte bei einer bestimmten Probentemperatur die längere Reaktionszeit auf S_3 allein durch eine geringere Dichte reaktiver Zentren erklärt werden. Ohne die Deaktivierung von OD an Stufen muß allerdings eine Temperaturabhängigkeit von α angenommen werden. Wie indirekt Abb.5.8 zu entnehmen ist, sollte dann α von $T_s = 600K$ mit fallender Temperatur abnehmen. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen bei 400K: Ein Vergleich der Spektren von $T_s = 400K$ und 500K zeigt (vgl. Anfangssteigungen in Abb.5.2 und 5.7), daß α bei 400K größer als bei 500K sein sollte.
Eine detaillierte Betrachtung des vollständigen Reaktionsmodells zeigt schließlich, daß $\alpha<1$ zu Werten für K_1 führt, die noch stärker mit der Temperatur variieren, als die in Abb.5.8 gezeigten.

Der Faktor α kann grob abgeschätzt werden. Bereits aus den Experimenten bei $T_s = 400K$ (Abb.5.2) ist zu erwarten, daß α von der Größenordnung eins ist. Vor allem Werte $\alpha>1$ erscheinen möglich, wenn man die begrenzte Auflösung in den entsprechenden Abschnitten der Relaxationsspektren, den Flanken, bedenkt. Eine weitergehende Abschätzung von α ist mit Hilfe der in Abb.5.8 gezeigten Daten für K_1 möglich. Sie entstammen zwar aus einer einfachen Anpassung mit $\alpha = 1$, jedoch kann für verschiedene α mit der Näherung (Gl.5.4') und der Ratengleichung (Gl.5.5) auf das entsprechende K_1 zurückgeschlossen werden. Bei den Meßpunkten in Abb.5.8 fällt der "Ausreißer" bei 600K auf, der auf eine Krümmung im Arrheniusplot von K_1 hinweisen könnte. Mit $\alpha = 2\text{-}4$ werden die zugehörigen Werte für K_1 etwas besser als mit $\alpha = 1$ durch die Arrheniusform beschrieben, die zugehörige Aktiverungsenergie liegt jedoch geringfügig niedriger als zuvor (15%-30%).

Die hier gezeigten Resultate sind in Übereinstimmung mit Meßdaten der Wasserreaktion auf einer gestuften Pt-Oberfläche mit $\theta_S \simeq 10\%$ von Gdowski und Madix /104/. Um die Relaxationsspektren vergleichen zu können, wurden diese angepaßt mit einem einfachen Reaktionsmodell 1.Ordnung in D_T, ohne die Deaktivierung einer Spezies an Stufen einzubeziehen. Somit kann eine effektive Geschwindigkeitskonstante k_{eff} und entsprechend eine effektive Aktivierungsenergie der Wasserreaktion E_{eff} definiert werden. Bei niedriger Stufendichte ist E_{eff} relativ klein. Für $\theta_O \simeq 8{,}5\%$ wurde $E_{eff} = 0{,}12meV$ bestimmt /70/. Gdowski und Madix erhielten für $\theta_S \simeq 10\%$ eine wesentlich größere Aktivierungsenergie von $E_{eff} = 0{,}45meV$.

Durch den hier dargestellten Effekt der Deaktivierung von OD an Stufen ist diese Diskrepanz in der scheinbaren Aktivierungsenergie nun zu verstehen. Auf der in dieser Arbeit benutzten Pt(111)-Oberfläche mit niedriger Stufendichte spielt die Deaktivierung von OD kaum eine Rolle. Mit Hilfe von Gl.5.3 und $E_B = 0{,}21$eV kommt man für $T_s > 500$K zur Abschätzung $\theta_{DT} > 2{,}7\ \theta_{ODs}$. Auf der gestuften Oberfläche dagegen ist das meiste Deuterium in Form von wenig reaktivem OD an Stufen gebunden: $\theta_{DT} < 0{,}3\ \theta_{ODs}$, für $\theta_S \simeq 10\%$ und $T_s \leq 700$K. Die Anzahl der reaktiven D-Atome ist in diesem Fall durch $\theta_{DT} \simeq (\theta_D + \theta_{OD})\ K_1$ gegeben.

In erster Näherung ist deshalb die effektive Aktivierungsenergie der Wasserreaktion $E_{eff}(\theta_S) = E_{eff}(\theta_S = 0) + E_B$. Extrapoliert man die hier gemessenen Werte mit Hilfe dieser Abschätzung zu hohen Stufendichten, so erhält man $E_{eff}(\theta_S = 10\%) = 0{,}33$ bzw. 0,445eV für $\theta_O = 8{,}5\%$ bzw. 1,5%. Dies liegt nahe bei dem von Gdowski und Madix gemessenen Wert von $E_{eff}(\theta_S = 10\%) = 0{,}45$eV. Bei diesem Wert ist zu berücksichtigen, daß dort in den Experimenten die Sauerstoffbedeckung nicht gemessen wurde und somit θ_O bei Variation der Temperatur eventuell driftete.

5.5 Diskussion

Wir haben gesehen, daß mit Hilfe der Molekularstrahl-Relaxationsspektroskopie ein tieferer Einblick in die Vorgänge an der Oberfläche möglich ist, als es etwa eine Untersuchung der Gesamtreaktionsrate unter Gleichgewichtsbedingungen erlaubt: Die Oberflächenreaktion kann zeitabhängig studiert werden, oft ohne den störenden Einfluß von Haftwahrscheinlichkeiten.
Aus Experimenten im Bereich von 300-600K ergibt sich für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf der Pt(111)-Oberfläche ein neuartiges Bild. In Übereinstimmung mit allen hier gezeigten experimentellen Ergebnissen läuft die Bildung von Wasser weitgehend über reaktive Stellen auf der Oberfläche ab. An Stufenplätze dagegen kann OD in einem wenig reaktiven Zustand gebunden werden.
Wie bereits diskutiert wurde, ist der letztgenannte Effekt im Einklang mit Messsungen auf einer stark gestuften Pt-Oberfläche von Gdowski und Madix /104/.

Vor kurzem stellten Anton und Cadogan Überlegungen zur Wasserreaktion im mittleren Temperaturbereich vor /103/. Diese beziehen sich auf Messungen mit einem O_2-Strahl auf der modifizierten Struktur S_2 (D_2-Überschuß). Auffällig ist, daß dort ermittelte Aktivierungsenergien (0,7-0,8eV) mit den bisher bekannten Diffusionsenergien für atomaren Sauerstoff übereinstimmen (0,8eV /49/). In dem vorgeschlagenen Modell werden diese Energien den zwei verschiedenen Schritten der Wasserbildung aus OD zugeordnet ($OD + D \rightarrow D_2O$; $OD + OD \rightarrow D_2O + O$). Damit ergibt sich eine Schwierigkeit, denn die Reaktionsrate sollte mit $\sqrt{p_{D_2}}$ variieren, was in den hier vorgelegten Experimenten jedoch nicht beobachtet wird (vgl. Abb.5.5). Eine schwache Nichtlinearität wird zurückgeführt auf die Disproportionierung von OD auf Terrassen ($2OD \rightarrow D_2O + O$); generell wird der letzte Schritt in der Wasserbildung als ratenbestimmend angesehen. Dies ist jedoch nicht die einzig mögliche Erklärung. Eine Kombination von Sauerstoff-Diffusion und Disproportionierung an reaktiven Zentren könnte zu einem vergleichbaren Ergebnis führen, wobei die Rate diffusionslimitiert ist und die Ordnung der Reaktion durch die Prozesse an den reaktiven Stellen bestimmt ist. Berechnungen dieser Vorgänge sind Ziel weiterer Untersuchungen.

Bei hohen Temperaturen (900-1300K) wurde die Desorption von H_2O und OH unter Gleichgewichtsbedingungen von Kasemo et al. untersucht /89,101,106,111,112/. Neben

der Desorptionsenergie von OH richtete sich das Interesse auf die zwei Wege der Wasserbildung aus OH /112/. Es wurden umfangreiche Modellrechnungen vorgelegt, die die experimentellen Ergebnisse in etwa beschreiben. Es ist zu erwarten, daß die Beschränkung auf wenige reaktive Stellen auf der Oberfläche zu keinem Widerspruch mit den Meßresultaten führt. Die genaue Auswirkung eines kleinen Frequenzfaktors, der einer kleineren Anzahl von reaktiven Stellen entspricht, sind jedoch noch nicht bekannt. Die Deaktivierung von OD an Stufen stellt im gesamten Reaktionsweg der Wasserbildung eine Abzweigung dar. Die stationäre Reaktionsrate wird dadurch nicht beeinflußt und ist daher nicht empfindlich auf diesen Prozeß.

Eine Frage zur Wasserreaktion bei niedrigen Temperaturen war, wieso in der thermischen Desorption, nach Koadsorption von Wasserstoff und atomarem Sauerstoff bei 100K, nur ein Teil des Sauerstoffs zur Wasserbildung verfügbar ist /113,87/. Da die Wasserbildung bereits bei 120K einsetzt, war zu erwarten, daß der hochmobile Wasserstoff mit dem gesamten Sauerstoff reagiert, bevor ab etwa 180K konkurrierend dazu die Desorption von Wasserstoffmolekülen möglich wird. Mit der Vorstellung von reaktiven Zentren auf der Oberfläche zeigen sich die früheren Ergebnisse in einem neuen Licht. Nun wird klar, daß Sauerstoff auf der Oberfläche zurückbleibt, weil dieser wegen der relativ geringen Mobiltät nur zu einem Teil die reaktiven Stellen erreichen kann.
Dennoch bleiben manche der Tieftemperaturergebnisse ungeklärt: In der Reaktion von Wasserstoff mit atomarem Sauerstoff wird unter 300K eine Induktionszeit beobachtet /73,84,86/. Nach dieser Phase ist schließlich der gesamte Sauerstoff umgewandelt; dies gilt hinunter bis 120K /73/. Innerhalb des Modells mit reaktiven Stellen könnte man zunächst erwarten, daß die Reaktionsrate wegen der Diffusions-Limitierung stark absinkt, sobald Sauerstoff an den Kinks entfernt ist.
Neuere Ergebnisse von Germer und Ho zeigen jedoch, daß nicht nur die Bildung von H_2O, sondern auch von OH verspätet einsetzt /88/. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Vorstellung von reaktiven Zentren, wie auch die der Deaktivierung von OD, mit experimentellen Befunden anderer Forschungsgruppen verträglich ist.

Welche Relevanz besitzen die hier vorgestellten Ergebnisse für katalytische Reaktionen im allgemeinen? Ist es nicht einleuchtend, daß die glatten (111)-Terrassen eine andere Reaktivität besitzen, als Stufen- und Kink-Atome?
Man könnte einwenden, daß gerade in der Untersuchung von Reaktionen an Einkristalloberflächen neuartige Effekte zu erwarten sind. Die Ursache hierfür sind die

im Vergleich zu "realen" Oberflächen sehr großen Terrassenbreiten. Falls Terrassen eine andere Reaktivität als angrenzende Bereiche besitzen, bekommen Transportphänomene hier ein besonders großes Gewicht.

Es ist eines der Ziele in der Untersuchung von Reaktionen der heterogenen Katalyse, die Gesamtreaktion aufzugliedern in verschiedene Teilschritte. Neben der Analyse der Adsorption und der Desorption ist von Interesse, inwieweit die Oberflächenreaktion durch das Zusammentreffen von Reaktionspartnern oder durch eine Aktivierungsenergie bedingt ist.

In der vorliegenden Studie zum Mechanismus der Oberflächenreaktion von Deuterium und Sauerstoff auf Pt(111) wurde gezeigt, daß Transport- und Reaktionsschritte getrennt werden können. Es ist anzumerken, daß Einkristalloberflächen nicht notwendigerweise inhomogen hinsichtlich der Reaktivität sind, so kann beispielsweise für die katalytische Oxidation von Kohlenmonoxid auf der Pt(110)-Oberfläche davon ausgegangen werden, daß alle Substratplätze gleich reaktiv sind.

6.0 Zusammenfassung

Dank weiterentwickelter Molekularstrahlmethoden ist es gelungen, wesentliche Teile des Mechanismus der Wasserreaktion auf der Pt(111)-Oberfläche aufzuklären. Es wurden mehrere Elementarschritte eingehend untersucht, überwiegend durch Korrelation des Reaktionsverlaufs mit verschiedenen Adsorbat- und Substratstrukturen.
In den Experimenten wurden Sauerstoff und Wasserstoff aus der Gasphase bzw. aus einem modulierten Molekularstrahl angeboten und reagierten auf der Oberfläche zu Wasser. Die Messungen wurden in einem Probentemperaturbereich von $T_s = 300\text{-}800K$ durchgeführt.

Grundlegende Experimente befaßten sich zunächst mit der Adsorption von Sauerstoff, einer bisher unbekannten Modifikation der Oberflächenstruktur und der Desorption von Wasser.
Im Gegensatz zu Ergebnissen anderer Gruppen wurde im gesamten Bereich $T_s = 300\text{-}600K$ für Begasungen mit Sauerstoffdrücken bis 4×10^{-5}mbar eine Sättigungsbedeckung von $\theta_O = 0{,}25ML$ gefunden. Adsorbierter Sauerstoff führt jedoch bei Temperaturen oberhalb von 450K zu einer Modifikation der Pt(111)-Oberfläche. Während die Auswirkung auf die Reaktivität deutlich ist, sind die strukturellen Veränderungen gering: Anders als für das wohlbekannte Hochtemperatur-"Oxid" ist äußerst wenig Sauerstoff fest gebunden (AES: $\theta_O<0{,}5\%$) und die He-Streuung bleibt unbeeinflußt. Allein Aufnahmen mit einem Rastertunnelmikroskop deuten darauf hin, daß die Rauhigkeit der Stufen erhöht sein könnte.
Die Desorption von D_2O zeigt keine Anomalien, wie es in früheren Artikeln behauptet wurde. Bei Wasserstoff- und Sauerstoffüberschuß desorbiert D_2O mit einer Knudsen- und Maxwell-Boltzmann-Verteilung, die der Oberflächentemperatur entspricht.

In Experimenten mit einem modulierten Molekularstrahl ist es für die Wasserreaktion gelungen, Adsorption und Oberflächenreaktion fast vollständig getrennt zu untersuchen. Durch Titration des adsorbierten Sauerstoffs mittels Deuterium ließ sich die D_2-Haftwahrscheinlichkeit s_{D_2} für verschiedene Einfallsenergien und -winkel messen (im Bereich: $E_\perp = E\cos^2(\vartheta_i) = 1{,}6 - 63meV$). Es konnten zwei Adsorptionskanäle beobachtet werden. Der eine ist von der Einfallsenergie unabhängig, der andere skaliert mit dem Quadrat von $E_\perp$. Beide hängen völlig unterschiedlich von Bedeckung und Struktur des adsorbierten Sauerstoffs ab.

Der von der Einfallsenergie unabhängige Kanal korreliert stark mit dem Ordnungsgrad des adsorbierten Sauerstoffs (p(2x2)-Inseln). Da im Temperaturbereich 300-600K ein Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang der Überstruktur stattfindet, konnten Bedeckungs- und Ordnungseffekte getrennt werden. Ein detaillierter Vergleich von D_2-Haftwahrscheinlichkeits- und He-Beugungsmessungen zeigt, daß dieser Adsorptionsprozeß stark lokalisiert ist. Bereits Konfigurationen von 4 bis 7 Sauerstoffatomen auf p(2x2)-Plätzen reichen für eine Erhöhung der Haftwahrscheinlichkeit aus.

Der stark von der "senkrechten" Einfallsenergie abhängige Adsorptionskanal $s_\perp$ ist unabhängig von der Sauerstoffstruktur und wird mit wachsender Bedeckung abgeschwächt. Dies kann im Rahmen der Adsorption über einen Vorläuferzustand erklärt werden, die für die reine Pt(111) Oberfläche vorgeschlagen wurde: Adsorbierter Sauerstoff verringert die Wahrscheinlichkeit eines Moleküls im Vorläuferzustand eine Stufe zu erreichen, wo es dissoziieren kann. Dies führt zu $s_\perp \sim (1 - 2\,\theta_O)\exp(-5.3\,\theta_O)$. Die Dämpfung durch adsorbierten Sauerstoff ist dabei vergleichbar mit der durch adsorbierten Wasserstoff.

Ein weiterer Schwerpunkt war die Untersuchung des Reaktionsmechanismus auf der Oberfläche. Molekularstrahlrelaxations-Experimente wurden bei konstanter D_2-Adsorptionsrate und konstanter Sauerstoffbedeckung durchgeführt (Sauerstoff-Überschuß), um Haftwahrscheinlichkeitseffekte auszuschließen. Auch im D_2-Überschuß wurden Relaxationsspektren gemessen. Es ist gelungen, für einen großen Bedeckungs- und Druckbereich konsistent ein Reaktionsmodell zu finden, indem Diffusionseffekte einbezogen wurden.

Durch kleine Veränderungen der Oberflächenstruktur konnten wesentliche Teile des Reaktionsmechanismus aufgedeckt werden. Wird die Stufenkonzentration erhöht, entstehen neue Adsorptionsplätze für unreaktives, stärker gebundenes Deuterium. Aus der Erhöhung der scheinbaren Aktivierungsenergie für eine Reaktion erster Ordnung wird eine Bindungsenergiedifferenz zwischen dem Adsorbatzustand an Stufen und an Terrassen von $\Delta E = 0{,}21\,eV$ bestimmt. Da dies deutlich über der entsprechenden Bindungsenergiedifferenz für atomaren Wasserstoff liegt, wird gefolgert, daß Deuterium an Stufen in Form von OD vorliegt. Die maximale Bedeckung des Stufen-Wasserstoffs läßt sich durch Pulsformanalyse der MBRS-Spektren abschätzen und entspricht etwa der Stufendichte.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zur Wasserbildung ist gegenüber der reinen Pt(111)-Oberfläche erhöht, wenn die Probe durch Ar-Ionen bombardiert- oder mit Sauerstoff oberhalb 450K modifiziert wurde. Da die strukturellen Veränderungen sehr gering sind, ist auf eine inhomogene Oberflächenreaktion zu schließen. Es wird ein Modell vorgeschlagen, in dem die Wasserreaktion ausschließlich an reaktiven Zentren abläuft. Es gibt Hinweise, daß Kink-Plätze solche Zentren darstellen. Bei Wasserstoff-Überschuß und modulierter Sauerstoff-Zufuhr ist die Reaktionsrate diffusionsbegrenzt. Daraus kann die Mobilität von adsorbiertem Sauerstoff bestimmt werden.

Literaturverzeichnis

1 H.H. Rotermund, S. Jakubith, A. von Oertzen und G. Ertl, J. Chem. Phys. 91 (1990) 4942

2 M. D'Evelyn und R.J. Madix, Surf. Sci. Rep. 3 (1984) 413

3 R.H. Jones, D.R. Olander, W.J. Siekhaus und J.A. Schwarz, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 1429

4 D.R. Olander, Journ. Colloid Interf. Sci. 58 (1977) 169

5 H.H. Sawin und R.P. Merrill, J. Vac. Sci.Technol. 19 (1981) 40

6 C.R. Henry, C. Chapon und B. Mutaftschiev, Surf. Sci. 163 (1985) 409

7 A.Z. Ullman und R.J. Madix, High Temp. Sci. 6 (1974) 342

8 L.K. Verheij, J. Lux, A.B. Anton, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 182 (1987) 390

9 J. Lux, Dissertation Bonn (1985)

10 D.R. Olander und A. Ullman, Int. J. Chem. Kin. 8 (1976) 625

11 H. Ibach, W. Erley und H. Wagner, Surf. Sci. 92 (1980) 29

12 L.K. Verheij, M.B. Hugenschmidt, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 233 (1990) 209

13 J.L. Gland, Surf. Sci. 93 (1980) 487

14 H. Hopster, H. Ibach und G. Comsa, J. Catal. 46 (1977) 37

15 G.B. Fisher und B.A. Sexton, Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 683

16 P.A. Thiel und T.E. Madey, Surf. Sci. Rep. 7 (1987) 211

17 B. Poelsema und G. Comsa, 'scattering of thermal energy atoms from disordered surfaces', Springer tracts in modern physics vol.115, (1989)

18 J. Benard, 'adsorption on metal surfaces', Elsevier, (1983)

19 M. Boudart and G. Djega-Mariadassou, 'kinetics of heterogeneous catalytic reactions', Princeton University press, (1984)

20 C.W. Gear, 'information processing 68', North Holland, Amsterdam, (1969)

21 C.W. Gear, 'numerical initial value problems in ordinary differential equations', Prentice Hall, New Jersey, (1971)

22 S.N. Deming und S.L. Morgan, Anal. Chem. 45 (1973) 278

23 M.S. Caceci und W.P. Cacheris, Byte 5 (1984) 340

24 O. Stern, Naturwiss. 17 (1929) 391

25 D. Neuhaus, F. Joo und B. Feuerbacher, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 694

26 H.P. Butz, R. Feltgen, H. Pauly und H. Vehmeyer, Z. Physik 237 (1971) 70

27 L.K. Verheij, J. Lux, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 187 (1987) L581

28 B. Poelsema, R.L. Palmer, G. Mechtersheimer und G. Comsa, Surf. Sci. 117 (1982) 60

29 L.K. Verheij, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 162 (1985) 858

30 K. Kuhnke, K. Kern, R. David und G. Comsa, DPG Frühjahrstagung 1989

31 G. Comsa, K. Kern, J. Manson und B. Poelsema, 'surface investigation by Helium scattering', Springer, in Vorbereitung

32 U. Linke und B. Poelsema, J. Phys. E 18 (1985) 26

33 H.P. Bonzel, A.M. Franken und G. Pirug, Surf. Sci. 104 (1981) 625

34 H. Niehus und G. Comsa, Surf. Sci. 102 (1981) L14

35 M. Salmeron, L. Brewer und G.A. Somorjai, Surf. Sci. 112 (1981) 207

36 B. Poelsema, L.K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2500

37 B. Poelsema, R. Kunkel, L.K. Verheij und G. Comsa, Phys. Rev. B 41 (1990) 11609

38 T. Michely, private Mitteilung

39 A.M. Lahee, J.R. Manson, J.P. Toennies und C. Wöll, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 471

40 T. Michely, K.H. Besocke und G. Comsa, Surf. Sci. Lett. 230 (1990) L135

41 J.L. Gland, B.A. Sexton und G.B. Fisher, Surf. Sci. 95 (1980) 587

42 H. Steininger, S. Lehwald und H. Ibach, Surf. Sci. 123 (1982) 1

43 H. Steininger, Dissertation Aachen (1982)

44 K. Mortensen, C. Klink, F. Jensen, F. Besenbacher und I. Stensgaard, Surf. Sci. 220 (1989) L701

45 C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers und J. Segner, Surf. Sci 107 (1981) 220

46 G.N. Derry und P.N. Ross, J. Chem. Phys. 82 (1985) 2772

47 C.E. Smith, J.P. Biberian und G.A. Somorjai, J. Cat. 57 (1979) 426

48 H. Niehus und G. Comsa, Surf. Sci. 93 (1980) L147

49 R. Lewis und R. Gomer, Surf. Sci. 12 (1968) 57

50 A.C. Luntz, M.D. Williams und D.S. Bethune, J. Chem. Phys. 89 (1988) 4381

51 H.P. Bonzel und R. Ku, Surf. Sci. 40 (1973) 85

52 J.L. Gland und V.N. Korchak, Surf. Sci. 75 (1978) 733

53 P.R. Norton, J.A. Davies und T.E. Jackman, Surf. Sci. 122 (1982) L593

54 A. Winkler, X. Guo, H.R. Siddiqui, P.L. Hagans und J.T. Yates,Jr., Surf. Sci. 201 (1988) 419

55 G.N. Derry und P.N. Ross, Surf. Sci. 140 (1984) 165

56 J. Segner, W. Vielhaber und G. Ertl, Isr. J. Chem. 22 (1982) 375

57 D. Dahlgren und J.C. Hemminger, Surf. Sci. 123 (1982) L739

58 M.E. Bartram, R.G. Windham und B.E. Koel, Surf. Sci. 184 (1987) 5 7
59 D.H. Parker, M.E. Bartram und B.E. Koel, Surf. Sci. 217 (1989) 489
60 S.J. Sibener, private Mitteilung
61 J.N. Smith und R.L. Palmer, J. Chem. Phys. 56 (1972) 13
62 S.T. Ceyer, W.L. Guthrie, T.H. Lin und G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 78 (1983) 6982
63 J. Segner, C.T. Campbell, G. Doyen und G. Ertl, Surf. Sci. 138 (1984) 505
64 S.L. Bernasek und G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 62 (1975) 3149
65 K. Christman und G. Ertl, Surf. Sci. 60 (1976) 365
66 M. Salmeron, R.J. Gale und G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 67 (1977) 5324
67 K. Lenz, Diss. Bonn (1987)
68 B. Poelsema, G. Mechtersheimer und G. Comsa, Surf. Sci. 111 (1981) 519
69 G. Mechtersheimer, Diss. Bonn (1981)
70 L.K. Verheij, M.B. Hugenschmidt, L. Cölln, B. Poelsema und G. Comsa, Chem. Phys. Lett. 166 (1990) 523
71 M. Grunze und H.J. Kreuzer (Eds.),'kinetics of interface reactions', Springer, (1986)
72 L.K. Verheij, M.B. Hugenschmidt, A.B. Anton, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 210 (1989) 1
73 G.B. Fisher, J.L. Gland und S.J. Schmieg, J. Vac. Sci. Technol. 20(3) (1982) 518
74 A.R. Kortan und R.L. Park, Phys. Rev. B 23 (1981) 6340
75 P. Piercy und H. Pfnür, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 1124
76 S.K. Sinha (Ed.), 'ordering in two dimensions', North Holland, Amsterdam 1980
77 J.L. Gland, G.B. Fisher und E.B. Kollin, J. Catal. 77 (1982) 263
78 H. Sung, Diplomarbeit 1989
79 A. Winkler und K.D. Rendulic, Surf. Sci. 118 (1982) 19
80 J.T. Yates,Jr., P.A. Thiel und W.H. Weinberg, Surf. Sci. 82 (1979) 45
81 G. Ertl und J. Küppers, 'low energy electrons and surface chemistry', VCH Weinheim (1985)
82 K. Kern, Habilitationsschrift, Bonn (1989)
83 B. Poelsema, L.K. Verheij und G. Comsa, Surf. Sci. 152/153 (1985) 496
84 K.M. Ogle und J.M. White, Surf. Sci. 139 (1984) 43
85 G.E. Mitchell, S. Akhter und J.M. White, Surf. Sci. 166 (1986) 283
86 K.M. Ogle und J.M. White, Surf. Sci. 169 (1986) 437
87 S. Akhter und J.M. White, Surf. Sci. 171 (1986) 527
88 T.A. Germer und W. Ho, Chem. Phys. Lett. 163 (1989) 449

89 S. Ljungström, B. Kasemo, A. Rosen, T. Wahnström und E. Fridell, Surf. Sci. 216 (1989) 63

90 D.S.Y. Hsu, M.A. Hoffbauer und M.C. Lin, Surf. Sci. 184 (1987) 25

91 W. Van Willigen, Phys. Lett. a28 (1986) 80

92 P.K. Johannson, Surf. Sci. 104 (1981) 510

93 J.E. Müller, Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 2943

94 J.E. Müller, Appl. Phys. A49 (1989) 681

95 P.R. Norton, 'The chemical physics of solid surfaces and heterogeneous catalysis', Vol.4, Eds.: D.A. King und D.P. Woodruff, Elsevier, (1982)

96 M.D. Williams, D.S. Bethune und A.C. Luntz, J. Chem. Phys. 88 (1988) 2843

97 J. Hölzl und F.K. Schulte, 'work functions of metals', Springer tracts in modern physics vol.85, (1979)

98 S. Holloway, J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 476

99 S. Holloway, D. Halstead, and A. Hodgson, J. Elec. Spectr. 45 (1987) 207

100 G. Ertl, in: 'Catalysis, Science and Technology' vol.4, Eds.: J.R. Anderson und M. Boudart, Springer (1983)

101 B. Hellsing, B. Kasemo und V.P. Zhdanov, zu veröff.

102 J.R. Creighton und J.M. White, Surf. Sci. 122 (1982) L648

103 A.B. Anton und D.C. Cadogan, zu veröff.

104 G.E. Gdowski und R.J. Madix, Surf. Sci. 119 (1982) 184

105 D.M. Collins and W.E. Spicer, Surf. Sci. 69 (1977) 114

106 B. Hellsing und B. Kasemo, Chem. Phys. Lett. 148 (1988) 465

107 R. Lewis und R. Gomer, Surf. Sci. 17 (1969) 333

108 R.L. Palmer, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 1403

109 J.D. Doll und D.L. Freeman, Surf. Sci. 134 (1983) 769

110 H.C. Berg,'random walk in biology', Princeton univ. press (1983)

111 B. Hellsing, B. Kasemo, S. Ljungström, A. Rosen und T. Wahnström, Surf. Sci. 189/190 (1987) 851

112 T. Wahnström, E. Fridell, S. Ljungström, B. Hellsing, B. Kasemo, and A. Rosen, zu veröff.

113 J.L. Gland und G.B. Fisher, Am. Chem. Soc. Div. of Petroleum Chem. Preprints 27 (1982) 410

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2439
Februar 1991
ISSN 0366-0885