

Günter

**Untersuchung der Kinetik des Adsorbatsystems CO auf Pt(111)
mittels zeitaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie**

Vom Fachbereich Physik
der Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr.rer.nat.

genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Phys. Mathias Schulze
geboren am 12.03.1960 in Hannover

1988

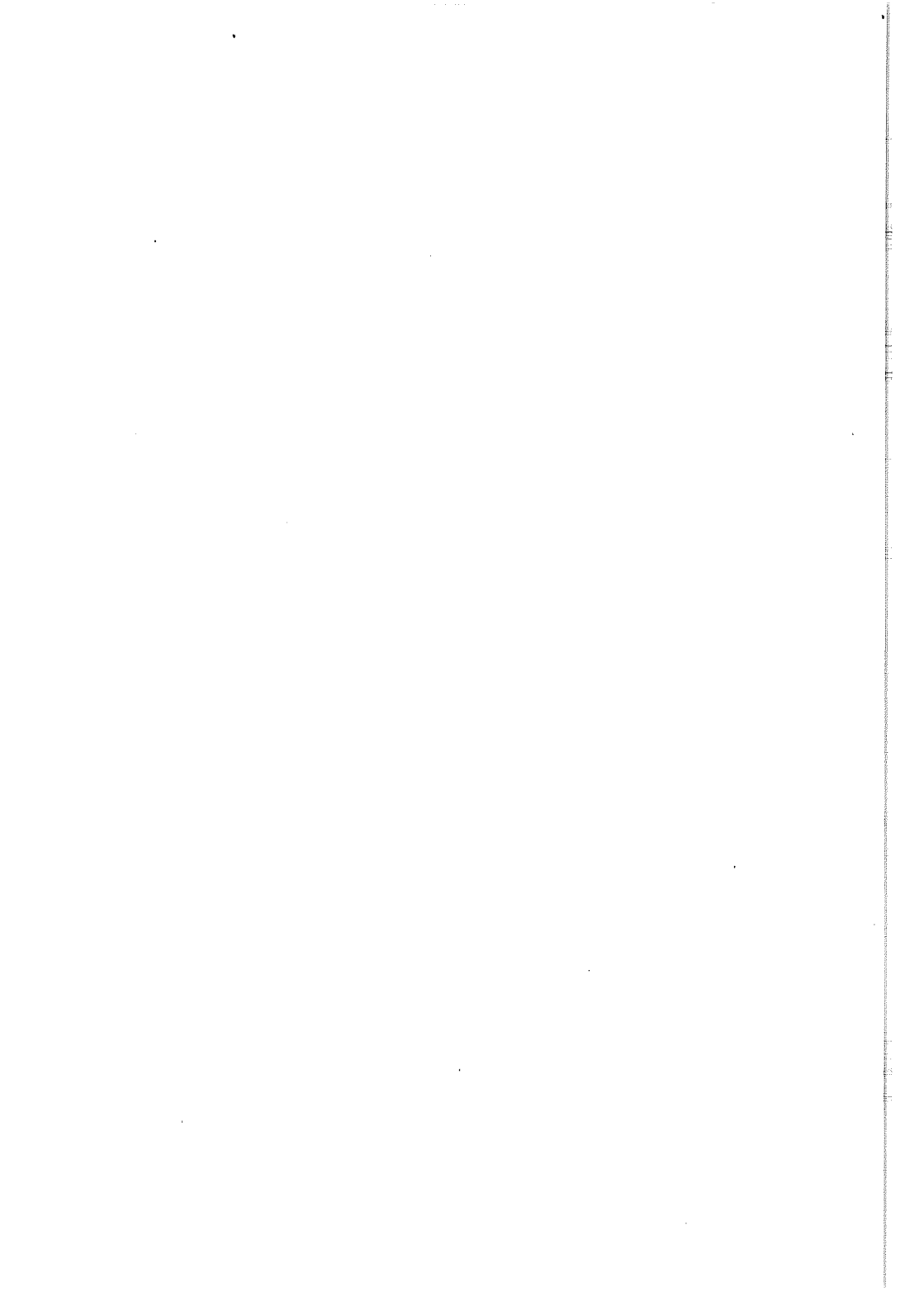
Referent : Prof. Dr. Froitzheim

Koreferent : Prof. Dr. Henzler

Tag der mündlichen Prüfung : 19. Dezember 1988

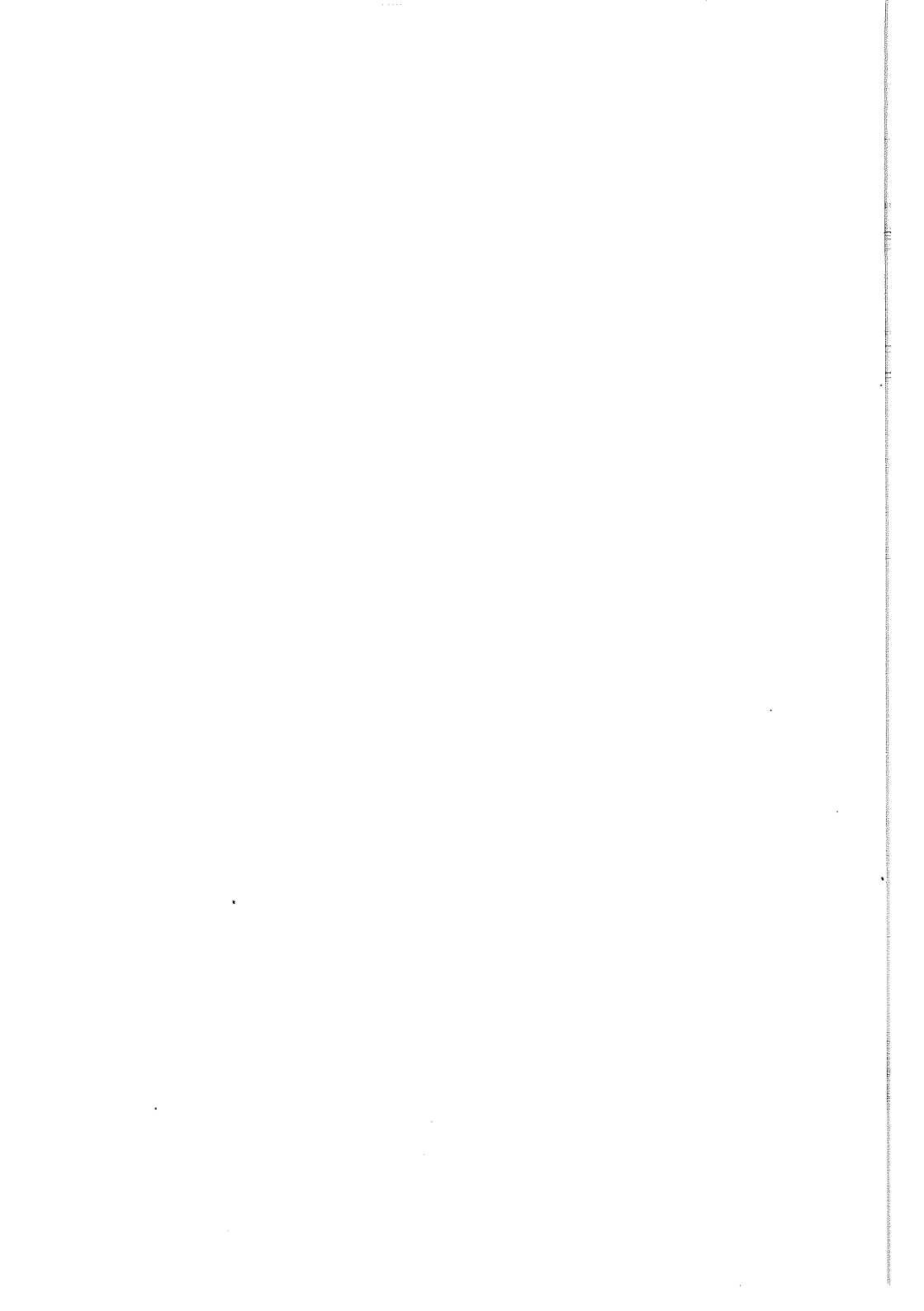
Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Kinetik der Adsorption und Desorption von CO auf Pt(111) in einem Temperaturbereich von -75°C bis $+180^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Erstmals wurde dabei berücksichtigt, daß das CO auf zwei verschiedenwertigen Plätzen, einem einfach koordinierten on-top-Platz und einem zweifach koordinierten Brückenplatz adsorbiert. Das CO kann dabei nicht nur zwischen Gasphase und Adsorptionsphase wechseln sondern auch von der einen Platzsorte auf die andere. Die platzspezifischen kinetischen Daten wurden mittels zeitaufgelösten elektronenenergieverlustspektroskopischen (TREELS) Messungen gewonnen. Dafür war die Analyse sowohl von Gleichgewichtszuständen als auch von Ungleichgewichtszuständen notwendig. Hierzu wurden langsame Adsorptionsmessungen, Gleichgewichtsmessungen und schnelle Adsorptions-Desorptionsmessungen durchgeführt. Bei schnellen Adsorptions-Desorptionsmessungen konnte das Ungleichgewicht in den Besetzungen der beiden Platzsorten quantitativ bestimmt werden. Dabei ergab sich, daß bei der Adsorption außer den Strömen von der Gasphase in die beiden Adsorptionsplätze noch ein CO-Strom von den Brückenplätzen zu den on-top-Plätzen fließt. Bei der Desorption fließen dann alle Ströme in der entgegengesetzten Richtung. Es wurden zwei temperaturunabhängige Einzelplatzhaftkoeffizienten bestimmt, mit denen die Adsorption bei allen Temperaturen beschrieben werden konnte. Außerdem wurden die platzspezifischen Transferkoeffizienten, die die CO-Ströme zwischen den Plätzen beschreiben, und die Desorptionskoeffizienten ermittelt. Hieraus wurden die Bindungsenergien und die Barrierenhöhe zwischen den beiden Adsorptionsplätzen bestimmt.



Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Thermodynamische Beschreibung der Adsorption	4
3.	Experimentelles	15
3.1	EELS	16
3.2	Zeitaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie	21
3.3	Gasstrahl	24
3.4	Probenhalter	27
4.	Meßergebnisse und Diskussion	28
4.1	Verlustspektrum	28
4.2	Reflexionskoeffizient und Eichung der relativen Verlustintensität	34
4.3	Adsorption	40
4.4	Schnelle Adsorptions-Desorptionsmessungen	46
4.5	Vollständiges Gleichungssystem für die kinetischen Einzelplatzparameter	56
4.6	Näherung	59
4.6.1	Haftkoeffizienten	60
4.6.2	Desorptionskoeffizienten	65
4.6.3	Transferkoeffizienten	70
5.	Schluß	73
6.	Literaturverzeichnis	76



Nomenklatur

μ : Chemisches Potential

F: Freie Energie

Z: Zustandssumme

Θ : Bedeckung

S: Haftkoeffizient

D: Desorptionskoeffizient

H: Transferkoeffizient für den Wechsel des CO's von on-top- auf Brückenplätze

R: Transferkoeffizient für den Wechsel des CO's von Brücken- auf on-top-Plätze

T: Kristalltemperaturen

k: Boltzmannkonstante

h : Plancksche Konstante

j: Gasflußdichte

v: Präexponentielle Faktoren

t: Zeit

E: Bindungsenergien

σ : Streuquerschnitt

I_{rel} : relative inelastische Verlustintensitäten

Indizes: b: Brückenplatz

t: on-top-Platz

g: Summe von Brücken- und on-top-Plätzen

1. Einleitung

Zum Verständnis katalytischer Reaktionen benötigt man detaillierte Informationen über die einzelnen Teilschritte wie Adsorption, Diffusion, Reaktion und Desorption. Für die Adsorption sind die Mikrostruktur, die Zustände des Adsorbats sowie die kinetischen Daten wie Haft- und Desorptionskoeffizienten als bedeckungs- und temperaturabhängige Parameter besonders wichtig. Die Infrarotspektroskopie (IRS) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), beides schwingungsspektroskopische Methoden, haben die Kenntnisse über das Verhalten von Adsorbatsystemen und katalytischen Systemen stark erweitert. Zwar besitzt die IRS an Oberflächen im Vergleich zur EELS eine wesentlich höhere Energieauflösung $\Delta E \ll 1 \text{ meV}$, aber im Gegensatz zur EELS ist sie bis jetzt spektral auf 100-500 meV (EELS von 10 meV an aufwärts) und damit auf die Streckschwingungen begrenzt. Da außerdem die Anregungsquerschnitte bei der IRS gering sind, wird mit dieser Methode meist der Sättigungsbereich untersucht, während bei der EELS die Anregungswahrscheinlichkeit größer ist und deshalb hiermit auch ein Adsorbat bei wesentlich niedrigeren Bedeckungen untersucht werden kann. Für den stabilen Betrieb eines hochauflösenden EELS ist ein Basisdruck kleiner 10^{-8} mbar notwendig, deshalb wird ein EEL-Spektrum meist nach Abschluß eines Adsorptions- oder Desorptionsvorgangs aufgenommen. Deswegen können auf diese Weise im allgemeinen nur stationäre Zustände oder Gleichgewichtszustände untersucht werden. Außerdem sind die Untersuchungen auf einen Temperaturbereich beschränkt, in dem Stationarität wegen vernachlässigbarer Desorption eintritt, so daß sich die Bedeckung während der Messung nicht ändert. Schwingungsspektroskopische Messungen beschränken sich deshalb meist auf Raumtemperatur oder tiefere Temperaturen. Eine Ausnahme bilden hier die Untersuchungen des Systems CO auf Ni(111) von Lammering¹⁾ und Köhler²⁾, die mit zeitaufgelöster Elektronenenergieverlustspek-

troskopie (TREELS) die Kinetik im Bereich von $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmen konnten.

Bei den meisten Adsorptionssystemen findet man verschiedenartige Adsorptionsplätze. Es ist deshalb besonders vorteilhaft, wenn eine Untersuchungsmethode Anwendung findet, die direkte zustandsspezifische Informationen liefert. Dies ist bei den oben erwähnten Schwingungsspektroskopien der Fall, im Gegensatz zu den besonders häufig verwendeten Methoden wie Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) oder Austrittsarbeitsmessungen, die im allgemeinen keine einzelplatzspezifischen kinetischen Daten liefern.

In dieser Arbeit wird erstmals versucht, die Kinetik unter voller Berücksichtigung verschiedener Adsorptionsplätze des CO's auf Pt(111) zu bestimmen. Hierzu sind Daten des detaillierten Gleichgewichtes und des Nichtgleichgewichtes notwendig. Sie wurden mit Hilfe einer Kombination von EELS, gepulstem Gasstrahl und einem heizbaren Probenhalter, wie später ausführlich dargestellt, möglich.

Das System Pt(111)/CO wurde mit diversen experimentellen Methoden, z. B. IRS^{3,4,33}, EELS^{5-9,37}, LEED⁹⁻¹¹, TDS^{7,11-13}, Austrittsarbeitsmessungen¹¹ und Atomstreuung¹⁴⁻¹⁶ detailliert untersucht. Mit IRS und EELS findet man zwei Verlustmoden bei 258 meV und 231 meV, die nach einem Vorschlag von Froitzheim et al⁵) unter Berücksichtigung der LEED- und TDS-Ergebnisse von Ertl et al¹¹) den Streckenschwingungen des in on-top- und des in Brückenplätzen adsorbierten CO's zugeordnet werden. Mit EELS findet man zwei weitere Verluste bei 58meV und 47meV, die der Schwingung des Schwerpunktes gegen die Metalloberfläche zugeordnet werden. Die Verlustintensitäten bei 58 meV und 258 meV zeigen das gleiche Verhalten bei Änderung der Bedeckung und werden beide dem CO auf on-top Plätzen zugeordnet. Auch die Verlustintensitäten bei

47 meV und 231 meV sind zueinander proportional, sie werden dem CO auf Brückenplätzen zugeordnet. Der von Bradshaw und Hayden³⁾ mit IRS bei 226 meV gefundene und dem 3-fach koordinierten Platz zugeordnete Zustand konnte von anderen Gruppen, insbesondere von Tobin et al⁴⁾, nicht verifiziert werden. Die bei der Adsorption bei tiefen Temperaturen auftretenden Überstrukturen sind von Ertl et al¹¹⁾ und Norton et al¹⁰⁾ sowie von Steininger et al⁹⁾ ausführlich untersucht worden. Bei einer Bedeckung von $\Theta_g = 1/3$ tritt eine diffuse¹¹⁾ oder aufgespaltene $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Überstruktur^{9, diese Arbeit} auf. In allen Arbeiten wurde bisher angenommen, daß bis zu dieser Bedeckung nur ein Adsorptionsplatz besetzt ist. Bei $\Theta_g = 1/2$ wird eine $c(4 \times 2)$ Überstruktur beobachtet. Im EELS findet man dann 2 Zustände mit gleicher relativer Bedeckung $\Theta_t = \Theta_b = 1/4$. Die $c(4 \times 2)$ wurde in dieser Arbeit zur Eichung der Verlustintensität benutzt. Es sei noch zu erwähnen, daß Ertl et al¹¹⁾ aufgrund von LEED-Messungen bei hohen Drücken (bis 10^{-5} mbar) eine CO-Sättigungsbedeckung von $\Theta_g = 2/3$ angeben.

Oberhalb der Raumtemperatur gibt es keine schwingungsspektroskopischen Messungen über die Besetzung der Adsorptionsplätze. Aus TDS- und Austritts-arbeitsmessungen¹¹⁾ stammen die einzigen vorliegenden kinetischen Daten, die aber die Existenz von 2 verschiedenen Adsorptionsplätzen unberücksichtigt lassen. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe von zeitaufgelöster EELS (TREELS) die Adsorption und Desorption untersucht, und die Kinetik des Systems wurde unter voller Berücksichtigung der beiden Adsorptionsplätze abgeleitet.

2. Thermodynamische Beschreibung der Adsorption

Im folgenden soll eine thermodynamische Beschreibung eines Adsorptionssystems gegeben werden. Der Einfachheit halber wird hierbei zunächst nur ein Adsorptionszustand berücksichtigt. D. h., es wird ein Zweiphasensystem betrachtet. Im Gleichgewicht hat die freie Energie F dieses Systems ein Minimum. Dies bedeutet, daß ein Wechsel eines Teilchens von der einen Phase in die andere die freie Energie nicht mehr senkt oder daß das chemische Potential der adsorbierten Phase $\mu_a = \partial F / \partial N_a$ dem chemischen Potential der gasförmigen Phase $\mu_g = \partial F / \partial N_g$ gleich ist. Es gilt also:

$$\mu_a = \mu_g \quad (2.1)$$

Die freie Energie F läßt sich durch die Zustandssumme Z des Gesamtsystems ausdrücken.

$$F = -kT \ln Z \quad (2.2)$$

Hieraus folgt für μ :

$$\mu = -kT \partial \ln Z / \partial N \quad (2.3)$$

Die Zustandssumme kann in 2 Faktoren Z_a und Z_g zerlegt werden. Z_a ergibt sich dabei nur aus den Zuständen der adsorbierten Phase, entsprechend ergibt sich Z_g nur aus den Zuständen der gasförmigen Phase. Die Zustandssumme Z_g ergibt sich aus den Translations-, Vibrations- und Rotationszuständen^{17,18)}.

$$Z_g = Z_{gt} Z_{gv} Z_{gr} \quad (2.4)$$

Z_{gt} ist dabei identisch mit der Zustandssumme des idealen Gases. Ein Teilchen im Volumen V hat für die Translationen $\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V$ als Zustandssumme. Für

N Teilchen erhält man dann $Z_{gt} = 1/N! \left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right]^N$ wobei der Faktor $1/N!$ den Fehler durch die Doppelzählungen ausgleicht. Bis zur Formel (2.7) wird N hier für die Teilchenzahl in der Gasphase benutzt. Das chemische Potential der Gasphase ergibt sich damit zu :

$$\mu_g = -kT \frac{\partial}{\partial N} \ln \left\{ \frac{1}{N!} \left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right]^N Z_{gv} Z_{gr} \right\}$$

bzw.
$$\mu_g = -kT \frac{\partial}{\partial N} \left\{ -\ln N! + N \ln \left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} V \right] + \ln Z_{gv} Z_{gr} \right\} \quad (2.5)$$

Die Zustandssumme Z_{gv} bzw. Z_{gr} sind die N-ten Potenzen der Zustandssummen des Einzelteilchens f_{gv} bzw. f_{gr} , $Z_x = (f_x)^N$. Für $\partial \ln Z_x / \partial N$ erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial N} \ln Z = \frac{\partial}{\partial N} (N \ln f) = \ln f \quad (2.6)$$

Die Funktionen f werden in der Literatur^{17,21,23,24)} als "partition functions" bezeichnet. Die Gleichung (2.5) läßt sich damit als

$$\mu_g = -kT \ln \left[\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right] - kT \ln f_{gv} f_{gr}$$

bzw.
$$\mu_g = kT \ln \left[\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \frac{p}{kT} \right] - kT \ln f_{gv} f_{gr} \quad (2.7)$$

schreiben.

Für die Herleitung des chemischen Potentials der adsorbierten Teilchen wird häufig als Modell die Kondensation eines Gases (Physisorption)¹⁹⁾ genommen oder die Fermistatistik¹⁷⁾ benutzt, wobei davon ausgegangen wird, daß jeder Zustand nur einfach gesetzt werden soll. Das Kondensationsmodell berücksichtigt nicht, daß ein Adsorptionsplatz nur einfach besetzt werden kann. Die Fermistatistik enthält als Grundannahme, daß die Adsorption gemäß dem Langmuirmodell erfolgt, daß also die Haftwahrscheinlichkeit proportional zu $\Theta_s - \Theta$ ist, wobei Θ_s die relative Sättigungsbedeckung und Θ die aktuelle relative Bedeckung ist, also jeder Zustand nur einfach besetzbar ist.

Geht man auch hier wieder von der Zustandssumme^{20,21)} aus, werden die Modellannahmen klarer. Die Zustandssumme ist das Produkt aus einem Faktor für den Grundzustand, je einem für die frustrierten Translationen Z_{at} und die Rotationen Z_{ar} und einem für die Vibrationen Z_{av} . Im folgenden wird N nun für die Zahl der adsorbierten Teilchen benutzt. Man erhält:

$$Z_a = \frac{\prod_{i=0}^{N-1} \check{N}(i)}{N!} (\exp(E/kT))^N Z_{at} Z_{ar} Z_{av} \quad (2.8)$$

Der Faktor $\exp(NE/kT)$ ergibt sich als N -te Potenz der Zustandssumme des Grundzustandes des Einzelteilchens. E ist also die Bindungsenergie des Einzelteilchens. $\check{N}(i)$ ist die Anzahl der für die Adsorption freien Plätze, wenn bereits i Teilchen adsorbiert sind, und gibt damit die Anzahl der Möglichkeiten an, das nächste Teilchen zu adsorbieren. Das Produkt $\prod \check{N}(i)$ ist die Anzahl der Möglichkeiten, N Teilchen zu adsorbieren. Dabei führen $N!$ Möglichkeiten zum selben Ergebnis. Aus dem Ansatz sieht man, daß die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung unberücksichtigt bleibt. Für wechselwirkende Teilchen sind nicht alle Konfigurationen mit N Teilchen energetisch gleichwertig, und von der Zustandssumme läßt sich nicht mehr ein Faktor abtrennen, der die Möglichkeiten angibt, N Teilchen anzuordnen. Man trennt dann einen Boltzmannfaktor für die mittlere Bindungsenergie $E(N)$ ab und behandelt den verbleibenden Teil als Anteil der möglichen Konfigurationen. Ebenso bleibt eine mögliche Aktivierungsschwelle für die Adsorption unberücksichtigt. Für das chemische Potential der adsorbierten Teilchen ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \mu_a &= -kT \frac{\partial}{\partial N} \left\{ \ln \left(\frac{\prod \check{N}(i)}{N!} (\exp(NE/kT) Z_{at} Z_{ar} Z_{av}) \right) \right\} \\ &= -kT \frac{\partial}{\partial N} \left\{ \ln \prod \check{N}(i) - \ln N! + NE/kT + \ln (Z_{at} Z_{ar} Z_{av}) \right\} \\ &= -kT \left\{ \ln \check{N}(N) - \ln N + E/kT + \ln f_{at} f_{ar} f_{av} \right\} \end{aligned}$$

$$\mu_a = -E - kT \ln \frac{\tilde{N}(N)}{N} - kT \ln f_{at} f_{ar} f_{av} \quad (2.9)$$

wobei f_{at} , f_{ar} und f_{av} wie in Gleichung (2.6) definiert sind.

Es ist nun leicht, die absoluten Teilchenzahlen durch relative Größen zu ersetzen. Hierbei werden die Größen \tilde{N} bzw. N durch die Anzahl der insgesamt vorhandenen Plätze N_s geteilt und dadurch die Größen

$$\tilde{S} = \frac{\tilde{N}}{N_s} \quad (2.10)$$

$$\Theta = \frac{N}{N_s} \quad (2.11)$$

eingeführt. Die Größe \tilde{S} ist die relative unbedeckte Fläche und damit proportional zur Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen einen für die Adsorption geeigneten Platz findet. Die Größe Θ ist die relative Bedeckung, also das Verhältnis zwischen besetzten und den insgesamt vorhandenen Adsorptionsplätzen. Setzt man die Gleichungen (2.10, 2.11) in (2.9) ein, erhält man die Gleichung

$$\mu_a = -E - kT \ln \frac{\tilde{S}}{\Theta} - kT \ln f_{at} f_{ar} f_{av} \quad (2.12)$$

Als Beispiel soll hier der Fall der Adsorption nach dem Langmuirmodell betrachtet werden, $\tilde{S} = 1 - \Theta$. Unter Vernachlässigung der Translationen, der Vibrationen und der Rotationen erhält man mit Gleichung (2.12) :

$$\mu_a = -E - kT \ln \frac{1-\Theta}{\Theta} \quad (2.13)$$

Löst man diese Gleichung nach Θ auf, so erhält man einen Ausdruck, der formal der Fermistatistik entspricht.

$$\Theta = \left[\exp \left\{ -\frac{\mu_a + E}{kT} \right\} + 1 \right]^{-1} \quad (2.14)$$

Im Gleichgewicht ist $\mu_a = \mu_g$ (Gleichung 2.1). Dann beschreibt Gleichung (2.14) die Bedeckung bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur.

Setzt man nun die Gleichungen (2.7, 2.12) in die Gleichung (2.1) ein, so erhält man:

$$-E - kT \ln \frac{\check{S}}{\Theta} - kT \ln f_{at} f_{ar} f_{av} = kT \ln \left\{ \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \frac{p}{kT} \right\} - kT \ln f_{gv} f_{gr} \quad (2.15)$$

Wenn man für den Haftkoeffizienten das Langmuirmodell benutzt und die Vibrations- und Rotationszustände vernachlässigt, ist die Gleichung (2.15) die logarithmische Darstellung der Fowler-Gleichung²²⁾.

$$p = \frac{\Theta}{1 - \Theta} kT \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ - E/kT \right\} \quad (2.16)$$

p und der Gasstrom j auf die Oberfläche sind durch die Beziehung

$$j = p * (2\pi mkT)^{-1/2} \quad (2.17)$$

miteinander verknüpft. Wenn Teilchen von der unbesetzten Oberfläche reflektiert werden können, so ist das chemische Potential durch einen kleineren Druck bestimmt, der um den Partialdruck der reflektierten Teilchen vermindert ist. Das Verhältnis S_0 des für die Adsorption wirksamen Druckes zum Gesamtdruckes faßt man mit \check{S} zum Haftkoeffizienten

$$S = S_0 * \check{S} \quad (2.18)$$

zusammen. S_0 ist der Anfangshaftkoeffizient und hat einen Wert zwischen 0 und 1. \check{S} , die Haftwahrscheinlichkeit, fällt mit der Bedeckung von 1 auf 0, so daß $0 \leq S \leq S_0 \leq 1$ gilt. Setzt man dies in die Gleichung (2.15) ein, dividiert durch kT und delogarithmiert, dann erhält man

$$\frac{kT}{2\pi\hbar} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} f_{gv} f_{gr} \right) / \left(f_{at} f_{ar} f_{av} \right) \exp \left\{ -E/kT \right\} \Theta = j S \quad (2.19)$$

Die rechte Seite der Gleichung (2.19) beschreibt den Teilchenstrom von der gasförmigen Phase in die adsorbierte. Dieser Strom ist das Produkt aus dem Gas-

strom und der Wahrscheinlichkeit S zu adsorbieren. Die linke Seite der Gleichung beschreibt den Teilchenstrom der adsorbierten Phase in die gasförmige. Dieser Strom ist proportional der Bedeckung Θ . Der Proportionalitätsfaktor

$$D = \frac{kT}{2\pi\hbar} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} f_{gv} f_{gr} \right) / (f_{at} f_{av} f_{ar}) * \exp \{ -E/kT \} \quad (2.20)$$

wird als Desorptionskoeffizient D bezeichnet, der in einen präexponentiellen Faktor

$$v = \frac{kT}{2\pi\hbar} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} f_{gv} f_{gr} \right) / (f_{at} f_{av} f_{ar}) \quad (2.21)$$

und den Boltzmannfaktor $\exp(-E/kT)$ zerlegt werden kann. Der präexponentielle Faktor hat hierbei die Bedeutung einer Frequenz, mit der ein Teilchen versucht, von der adsorbierten Phase in die gasförmige zu kommen. Der Boltzmannfaktor gibt die Wahrscheinlichkeit für ein Gelingen des Versuches an.

Sowohl die Frequenzen der inneren Schwingungen als auch die Rotationsmoden des Moleküls werden nach Laidler²³⁾ durch die Adsorption kaum verändert. Daraus folgt, daß $(f_{gr} f_{gv}) / (f_{ar} f_{av})$ in Gleichung (2.21) von der Größenordnung Eins ist. Für die Translationszustände der adsorbierten Phase muß man die Zustände der frustrierten Translationen senkrecht und parallel zur Oberfläche unterscheiden. Die Translationen des Teilchens parallel zur Oberfläche unterscheiden sich von den freien zweidimensionalen Translationen dadurch, daß auf der Oberfläche für die Teilchen ein periodisches Potential vorliegt. Wenn das periodische Potential klein ist, also die Diffusion kaum behindert ist, unterscheiden sich die Zustände des Teilchens kaum von denen des freien Teilchens (vgl. Bändermodell der Elektronen²⁵⁾). Der Term $(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2})$ ergibt sich aus der zweidimensionalen Translation der Gasphase. Der präexponentielle Faktor wird in diesem Falle im wesentlichen durch die frustrierte Translation senkrecht zur

Oberfläche bestimmt. Diese ist eine Schwingung des Schwerpunktes des adsorbierten Moleküls von der Oberfläche weg, deren Frequenz ν_{tr} in etwa der prä-exponentielle Faktor ist.

$$\nu \approx \nu_{tr} \quad (2.22)$$

Setzt man den Desorptionskoeffizienten $D = \nu \cdot \exp \{-E/kT\}$ in die Gleichung (2.19) ein, so erhält man:

$$D \Theta = j S \quad (2.23)$$

Erweitert man nun das System auf 2 Adsorptionsplätze, dann müssen im Gleichgewicht die chemischen Potentiale der Gasphase und der beiden adsorbierten Phasen gleich sein.

$$\mu_g = \mu_{a1} = \mu_{a2} \quad (2.24)$$

Die Zustandssumme des Gesamtsystems wird nun in 3 Faktoren Z_g , Z_{a1} und Z_{a2} zerlegt, wobei Z_g die Zustandssumme des Gases, Z_{a1} die Zustandssumme der einen adsorbierten Phase und Z_{a2} die Zustandssumme der anderen adsorbierten Phase ist. Die Gleichung $\mu_g = \mu_{a1}$ führt zu

$$D_1 \Theta_1 = j S_1 \quad (2.25)$$

$$\text{mit } D_1 = \nu_1 \exp \{ -E_1/kT \} = \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} f_{gv} f_{gr} / (f_{a1t} f_{a1v} f_{a1r}) \exp \{ -E_1/kT \}$$

und die Gleichung $\mu_g = \mu_{a2}$ führt zu

$$D_2 \Theta_2 = j S_2 \quad (2.26)$$

$$\text{mit } D_2 = \nu_2 \exp \{ -E_2/kT \} = \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{mkT}{2\pi\hbar^2} f_{gv} f_{gr} / (f_{a2t} f_{a2v} f_{a2r}) \exp \{ -E_2/kT \}$$

Die Gleichung $\mu_{a1} = \mu_{a2}$ führt mit Gleichung (2.12) auf :

$$-E_1 - kT \ln(S_1/\Theta_1) - kT \ln f_{alt} f_{alv} f_{alr} = -E_2 - kT \ln(S_2/\Theta_2) - kT \ln f_{a2t} f_{a2v} f_{a2r}$$

$$\text{bzw. } (f_{alt} f_{alv} f_{alr})^{-1} * \exp\{-E_1/kT\} \Theta_1/S_1 = (f_{a2t} f_{a2v} f_{a2r})^{-1} * \exp\{-E_2/kT\} \Theta_2/S_2 \quad (2.27)$$

Aus Gleichung (2.25) und (2.26) folgt:

$$D_1 \Theta_1 / S_1 = D_2 \Theta_2 / S_2 \quad (2.28)$$

und daraus wird wieder:

$$\begin{aligned} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right) f_{gv} f_{gr} / (f_{alt} f_{alv} f_{alr}) * \exp\{-E_1/kT\} * \Theta_1 / S_1 = \\ = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right) f_{gv} f_{gr} / (f_{a2t} f_{a2v} f_{a2r}) * \exp\{-E_2/kT\} * \Theta_2 / S_2 \quad (2.29) \end{aligned}$$

Es gilt also, daß die Ströme von der einen adsorbierten Phase in die andere, $S_2 H \Theta_1$ und $S_1 R \Theta_2$, sich wie $S_2 D_1 \Theta_1$ und $S_1 D_2 \Theta_2$ verhalten. $S_2 H \Theta_1$ ist der Teilchenstrom von der ersten adsorbierten Phase in die zweite. $S_1 R \Theta_2$ ist der entgegengesetzte Strom. Über die Größen von H und R lassen sich zunächst keine Aussagen machen. Die beiden Adsorbatphasen sind durch einen Potentialwall getrennt. Dieser ist notwendig, damit überhaupt beide Phasen existieren.

Führt man nun auf dem Maximum des Potentialwalls einen fiktiven "transition state" mit der Zustandssumme Z^* ein, so erhält man analog zu den Gleichungen (2.19) und (2.20) :

$$H = \frac{kT}{2\pi\hbar} f^* / (f_{alt} f_{alv} f_{alr}) * \exp\{-(-E_1 - E^*)/kT\} = \nu_1^* \exp\{-(-E_1 - E^*)/kT\} \quad (2.30)$$

$$R = \frac{kT}{2\pi\hbar} f^* / (f_{a2t} f_{a2v} f_{a2r}) * \exp\{-(-E_2 - E^*)/kT\} = \nu_2^* \exp\{-(-E_2 - E^*)/kT\} \quad (2.31)$$

Es gilt also:

$$H / R = D_1 / D_2 \quad (2.32)$$

bzw.
$$H S_2 \Theta_1 = R S_1 \Theta_2 \quad (2.33)$$

Die Gleichungen (2.25, 2.26, 2.32) beschreiben das detaillierte Gleichgewicht eines Adsorptionssystems mit zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen und der Gasphase. Das detaillierte Gleichgewicht besagt, daß zu jedem Teilchenstrom in diesem System ein entsprechend gleichstarker Teilchenstrom in entgegengesetzter Richtung existiert²⁶⁾.

Bei einer aktivierten Adsorption, bei der das Teilchen vor der Adsorption einen Potentialwall überqueren muß, kann in Analogie zu den Strömen zwischen den beiden adsorbierten Phasen (Gleichung (2.30, 2.31)) ein weiterer "transition state" eingeführt werden. Damit erhält man für S einen Ausdruck in der Form:

$$S = S_0 \cdot \ddot{S} \cdot \exp \{ -E_{\text{aktivierung}}/kT \} \quad (2.34)$$

Die Gleichung (2.28) bzw.

$$\Theta_2/\Theta_1 = (S_2 D_1)/(S_1 D_2) = (S_2 v_1)/(S_1 v_2) \cdot \exp\{-(E_1 - E_2)\} = \alpha \exp\{-\Delta E/kT\} \quad (2.35)$$

beschreibt das Besetzungsverhältnis zwischen den beiden Adsorptionsplätzen, dabei ist ΔE die Differenz der Bindungsenergien. α wird als Entartungsfaktor²⁷⁾ bezeichnet. Die Haftkoeffizienten in der Gleichung (2.35) sind natürlich von Θ_1 und Θ_2 abhängig. Der Faktor S_2/S_1 bestimmt im wesentlichen die Bedeckungsabhängigkeit des Besetzungsverhältnisses.

Die thermodynamische Beschreibung liefert keine Beschreibung der Kinetik, die die zeitliche Änderung der Bedeckungen Θ_1 und Θ_2 beschreibt, wenn sich die Ströme nicht im detaillierten Gleichgewicht befinden. Alle auftretenden Ströme gibt es aber auch schon im detaillierten Gleichgewicht, die Thermodynamik liefert also eine Beschreibung der für die Kinetik wichtigen Ströme. Eine kinetische Beschreibung wird durch die Ratengleichungen für Θ_1 und Θ_2 geliefert. Dazu muß man überlegen, wie die einzelnen Ströme wirken. jS_1 erhöht die Bedeckung von Θ_1 und hat keinen Einfluß auf Θ_2 . jS_2 verhält sich genauso für den zweiten Zustand. $D_1\Theta_1$ ist der Strom aus der ersten adsorbierten Phase in die Gasphase, senkt also Θ_1 . Entsprechend wirkt $D_2\Theta_2$ auf Θ_2 . $HS_2\Theta_1$ ist der Strom von der ersten adsorbierten Phase in die zweite. Er senkt also Θ_1 und erhöht Θ_2 . $RS_1\Theta_2$ ist $HS_2\Theta_1$ entgegengesetzt. Man erhält folgende Ratengleichungen:

$$\dot{\Theta}_1 = j S_1 - D_1 \Theta_1 - H S_2 \Theta_1 + R S_1 \Theta_2 \quad (2.36)$$

$$\dot{\Theta}_2 = j S_2 - D_2 \Theta_2 + H S_2 \Theta_1 - R S_1 \Theta_2 \quad (2.37)$$

die zusammen mit der Gleichung (2.32) für die Parameter H und R die Adsorption und Desorption beschreiben. Eine eingehende Diskussion der Gleichungen (2.36) und (2.37) wird später bei der Analyse der Meßergebnisse erfolgen. Im Bild 1 sind alle auftretenden Ströme schematisch dargestellt.

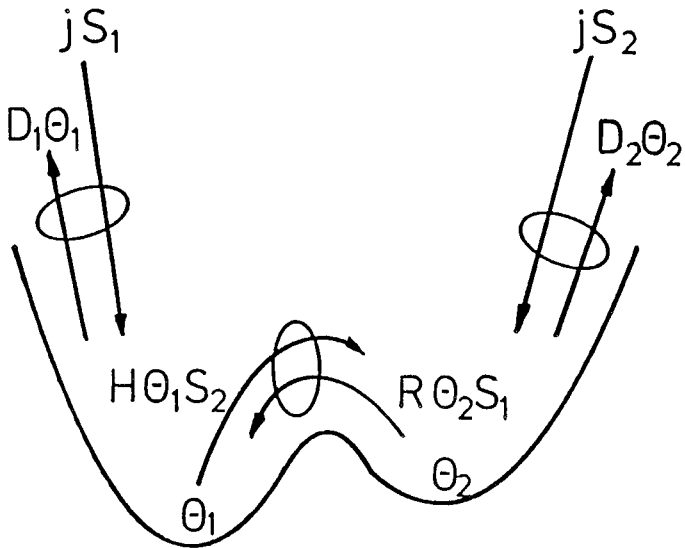


Bild 1 : Mögliche Ströme in einem Adsorptions-Desorptions-System mit zwei gekoppelten Zuständen

3. Experimentelles

Die Messungen wurden in einer kommerziellen Edelstahl-UHV-Apparatur ($p < 10^{-10}$ mbar) durchgeführt. Für die Analyse des Restgases, zur Kontrolle des Gaseinlasses und für Flashdesorptionmessungen wurde ein Quadrupolmassenspektrometer benutzt. Strukturelle Kontrollen wurden mit LEED durchgeführt. Zur Kristallreinigung wurden eine differentiell gepumpte Sputterkanone und eine Elektronenstrahlheizung benutzt. Der Platinkristall war an zwei Pt-Drähten befestigt. Er wurde im UHV durch abwechselndes Glühen unter Sauerstoff (10^{-7} mbar) bei 900°C (20 min) und anschließendes Sputtern mit Argonionen vorgereinigt. Die endgültige Reinigung erfolgte durch mehrmaliges rasches Hochheizen auf 1400°C . Die gesamte Reinigungsprozedur wurde immer dann durchgeführt, wenn durch dissoziative Adsorption von Kohlenwasserstoffen, die spurenweise immer im Restgas erhalten sind, die Oberfläche mit Kohlenstoff kontaminiert worden war und hierdurch eine Reduktion der Sättigungsmenge für CO bewirkt worden war, die sich in der Intensität im Energieverlustspektrum bemerkbar machte. Ansonsten genügte ein schnelles Hochheizen bis etwa 1400°C , um die Oberfläche für die Messung vorzubereiten. Der Nachweis von Kontaminationen über die Adsorptionsfähigkeit von CO mit Hilfe von EELS hat sich im Laufe der Messungen als sehr viel empfindlicher als der Nachweis über AES erwiesen. In der vorliegenden Arbeit ist die zeitaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (TREELS) die Hauptmeßmethode.

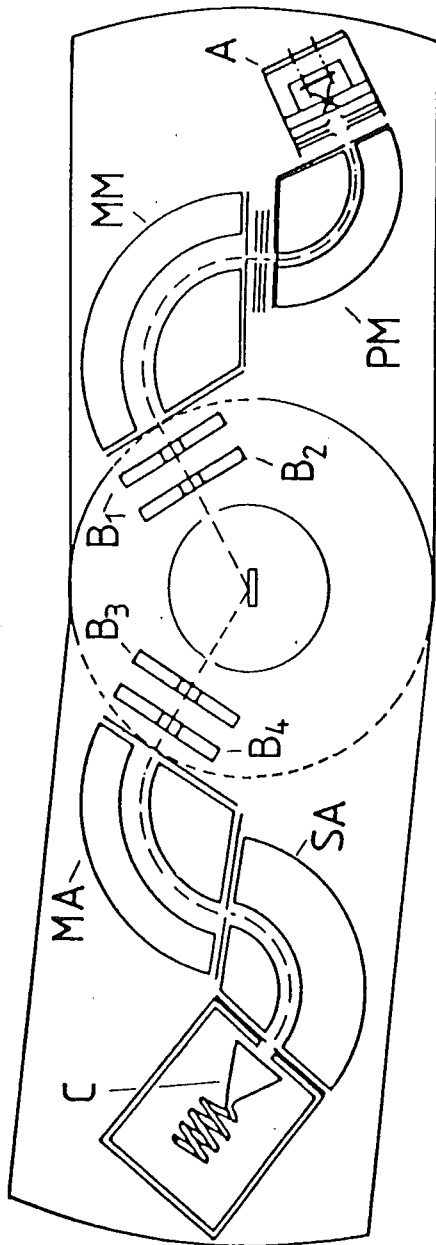
3.1. EELS

Die Hauptkomponente unseres TREELS-Systems ist ein modifiziertes EEL-Spektrometer der Firma Leybold-Heraeus (Bild 2) mit je zwei 127° Zylinderkondensatoren im Monochromator- und Analysatorteil. Die beiden Monochromatordeflektoren sind energetisch entkoppelt. Der Vormonochromator wird mit einer höheren Sollenergie betrieben, so daß ein größerer Elektronenstrom in den Hauptmonochromator gelangt und beide Kondensatoren gleichzeitig raumladungsgesättigt betrieben werden können ²⁸⁾. Die Messungen erfolgen mit $\Delta E = \text{const.}$, d. h., daß das Potential der Kondensatorschlitze verändert und die Durchlaßenergie der Analysatordeflektoren konstant gehalten wird. Die beste erreichte Energieauflösung beträgt 3.5 meV bei einem Detektorstrom von $4 \cdot 10^{-12}$ A. Da der Detektorstrom proportional zur 4. Potenz der Energiehalbwertsbreite²⁸⁾ ist, wurde das Spektrometer aus Intensitätsgründen mit einer Auflösung von 5 - 9 meV betrieben. Der Einfallswinkel der Elektronen betrug etwa 60° , und als Primärenergie E_1 wurden 6.5 eV gewählt (s. Kapitel 4.2).

Die Theorie der Elektronenenergieverlustspektroskopie ist bei Ibach und Mills²⁹⁾ und Fritzscheim³⁰⁾ ausführlich dargestellt und soll hier nur in groben Zügen beschrieben werden.

Langsame monochromatische Elektronen treffen unter einem Winkel ϑ_1 auf die Probenoberfläche, dabei wird der Großteil der Elektronen absorbiert oder elastisch reflektiert. Ein kleiner Teil regt jedoch an der Oberfläche einen Zustand mit der Energie $\hbar\omega$ (z. B.: Phononen, Plasmonen, Interbandübergänge) an, wodurch das Elektron einen Energieverlust $\hbar\omega$ und eine Impulsänderung erleidet. Dieser inelastisch gestreute Anteil wird bei EELS als Meßsignal

Spektrometer



- A : Kathodensystem
- PM : Vormonochromator
- MM : Hauptmonochromator
- B : Blendsystem
- MA : Hauptanalysator
- SA : Nachanalysator
- C : Channeltron

Bild 2 : EEL-Spektrometer

analysiert. Es gelten Energie- und Impulserhaltung (bis auf einen reziproken Gittervektor) parallel zur Oberfläche.

$$E_s = E_i - \hbar\omega \quad (3.1)$$

$$\vec{k}_{s\parallel} = \vec{k}_{i\parallel} - \vec{q}_{\parallel} + \vec{G} \quad (3.2)$$

Für die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche gilt kein Erhaltungssatz, da die Periodizität durch die Oberfläche unterbrochen ist. Im Bild 3 ist die Streugeometrie dargestellt.

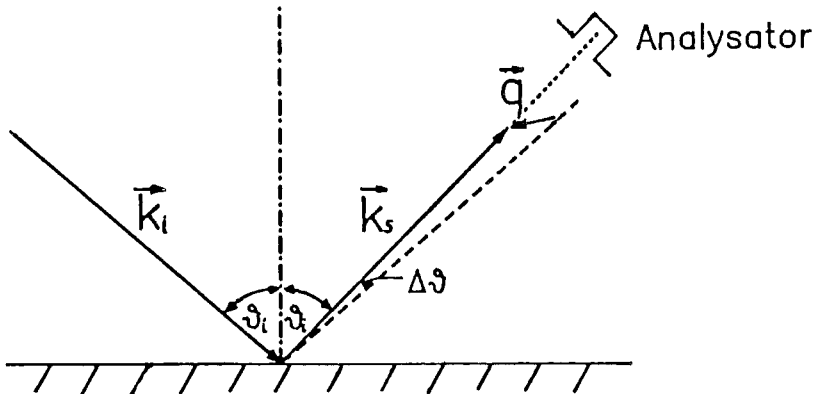


Bild 3 : Streugeometrie bei EELS

Man unterscheidet zwei Grenzfälle bei der Beschreibung des Streuprozesses: die Dipol- und die Stoßstreuung. Bei der Dipolstreuung streuen die einfallenden Elektronen inelastisch an langreichweitigen zeitveränderlichen Dipolfeldern, die von den Ladungsdichtefluktuationen auf und in der Oberfläche erzeugt werden. Eine vollständige Beschreibung im Falle der Dipolstreuung findet sich bei Evans

und Mills^{31,32}). Danach erhält man als Ergebnis für den differentiellen Streuquerschnitt die Gleichung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{2M^2 e^{*2}}{\pi \cos\vartheta_1} \frac{|\bar{R}|^2 |1 + |\Delta|^2 - 4/\pi \operatorname{Im}(\Delta) \cos\Delta\vartheta|}{k_1^4 (\vartheta^2 + \Delta\vartheta^2)^2} P(\bar{q}_{\parallel} \hbar\omega) \quad (3.3)$$

$$\bar{R} = 1/2 (R_1 + R_s)$$

$$\Delta = (R_1 - R_s) / 2 \bar{R}$$

$\Delta\vartheta$: Winkel zwischen Spiegelreflex und aktueller Elektronenbahn

e^* , M : effektive Ionenladung bzw. Masse

Die Formel beschreibt die beiden in Bild 4 dargestellten Streufälle, einmal die Streuung mit Energieverlust vor und einmal nach der Reflexion an der Oberfläche.

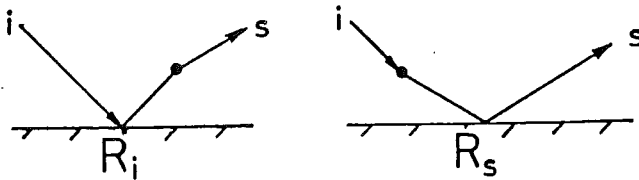


Bild 4 : Schematische Darstellung der berücksichtigten Streuprozesse

Der Streuquerschnitt ist also maximal in Spiegelreflexrichtung, d. h. die Elektronen werden in einen Kegel mit einer Winkelbreite $\hbar\omega/2E_1$ um den Spiegelreflex gestreut. Je flacher die Elektronen auf die Oberfläche fallen, desto größer wird der Streuquerschnitt, da die Wechselwirkungszeit der Elektronen mit der Oberfläche zunimmt. Zur Auswertung eines Spektrums werden die Zählraten immer auf die elastisch reflektierte Intensität normiert.

Für eine Adsorbatschicht ergibt sich nach Integration des differentiellen Streuquerschnittes für die relative Verlustintensität:

$$\frac{I_{in}}{I_{el}} = \frac{\sigma(\omega)}{|R_i|^2} = \frac{d(\Theta) * \Theta}{\cos^2 \vartheta_i \sqrt{E_i}} \frac{|\bar{R}|^2}{|R_i|^2} \{ 1 + |\Delta|^2 - 4/\pi \operatorname{Im}(\Delta) \cos \Delta \vartheta \} * F_s \quad (3.4)$$

d : ist das Dipolmoment

Θ : ist die Bedeckung

F_s : Funktion vom Einfallswinkel und Streuwinkel der über den Akzeptanzwinkel des Analysators integrierten Streuintensität

d und die Verlustenergie $\hbar\omega$ können durch Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander von der Bedeckung abhängen, so daß die Proportionalität der relativen inelastischen Intensität zur Bedeckung überprüft werden muß.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Dipolstreuung wird durch die Dipolwahlregel beschrieben. Nur Schwingungen, die eine Komponente senkrecht zur Oberfläche besitzen, lassen sich über Dipolstreuung anregen.

Bei der Impactstreuung (Stoßstreuung) wechselwirkt das Elektron mit kurzreichweitigen Feldern, also direkt an einem Streuzentrum. Dies führt dazu, daß die Elektronen anders als bei der Dipolstreuung in den ganzen Raumwinkelbereich gestreut werden. Zur Beschreibung der Anregungsprozesse ist bei der Impactstreuung ein mikroskopisches Modell der Wechselwirkung notwendig. Durch Impactstreuung lassen sich auch die Zustände anregen, die keine dipolaktive Komponente senkrecht zur Oberfläche enthalten. Durch Messung der Winkelabhängigkeit der inelastischen Elektronen lassen sich die Dipolstreuung und die Impactstreuung experimentell unterscheiden.

3.2 Zeitaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (TREELS)

Zunächst soll die Zeitauflösung bestimmt werden. Unter der Zeitauflösung ist hierbei der kleinste Abstand zweier Zeitpunkte zu verstehen, zu denen Verlustspektren gemessen werden können. Wenn man nichtperiodische Prozesse untersucht, ist die Zeitauflösung gegeben durch die Zeit, die für die Aufnahme eines Spektrums benötigt wird. Diese Zeit ist abhängig von der Energieauflösung ΔE , der geforderten Statistik δ des Spektrums und der Breite $\Delta\hbar\omega$ des gemessenen Energieintervalls. In der Zeit t_p werden in einem Punkt des Spektrums $I_{in}t_p$ Elektronen aufsummiert, wobei die statistische Abweichung dann $(I_{in}t_p)^{-1/2}$ beträgt. Bei einer Energieauflösung von ΔE müssen $\Delta\hbar\omega/\Delta E$ Punkte gemessen werden, um ein Spektrum der Breite $\Delta\hbar\omega$ zu messen. Die Zeit t_{nper} für das gesamte Spektrum ist, wenn die statistische Abweichung und die geforderte statistische Abweichung gleich gesetzt werden: $\delta = (I_{in}t_p)^{-1/2}$ bzw. $t_p = 1/(I_{in}\delta^2)$ durch die Gleichung

$$t_{nper} = \frac{\Delta\hbar\omega}{\Delta E} t_p = \frac{\Delta\hbar\omega}{I_{in}\delta^2\Delta E} = \frac{\Delta\hbar\omega}{\alpha\delta^2\Delta E^5} \quad (3.5)$$

gegeben. α ist dabei eine Konstante, die vom Spektrometer und dem untersuchten System abhängt.

Beim System CO/Pt(III) treten bei einer Energieauflösung von 8 meV im Streckschwingungsbereich Zählraten von 10-1000 cps auf, d. h. α hat einen Wert von 1/400 cps /meV⁴ bis 1/4 cps/meV⁴. Für ein komplettes Spektrum (0-300 meV) ergeben sich je nach geforderter Genauigkeit Meßzeiten von 5-20 min bei einer Energieauflösung von 8 meV. Solche Messungen eignen sich nur zur Untersuchung von stationären oder extrem langsam veränderlichen Systemen.

Die Meßzeit läßt sich jedoch verkürzen, wenn man nur Teile eines Spektrums aufnimmt, also weniger Punkte mißt. So ließen sich bei gleicher Energieauflösung für das beim System CO/Pt(111) ausgewählte Teilspektrum (210-274 meV) Meßzeiten von 1-3 min je Teilspektrum erreichen, die auch die Zeitauflösung darstellen. Mit dieser Zeitauflösung wurde die Adsorption des CO's bei niedrigen Temperaturen gemessen, wobei die Geschwindigkeit, mit der sich das System ändert, durch die Wahl des Druckes bestimmt werden kann. Eine weitere Steigerung der Zeitauflösung erfordert eine schlechtere Energieauflösung oder eine weitere Verkleinerung des Spektrums.

Betrachtet man periodische Vorgänge, z. B. Adsorption mit anschließender Desorption, kann man eine höhere Zeitauflösung erreichen. Dazu werden die Zählraten phasenrichtig aufsummiert, d. h., alle gemessenen Perioden werden phasenrichtig aufsummiert und man erhält Zählraten, die N-mal so groß sind wie die Zählrate einer Periode. Die Zeitauflösung ist dann gegeben durch:

$$t_{\text{per}} = \frac{\Delta h \omega}{I_{\text{in}} \delta^2 \Delta E N} = \frac{\Delta h \omega}{\alpha \delta^2 \Delta E^5 N} \quad (3.6)$$

da die gesamte Meßzeit für ein Spektrum in N-Perioden aufsummiert wird. Die Anzahl der akkumulierten Zyklen N ist durch die Langzeitstabilität des Meßsystems bestimmt.

Bei der Messungen periodischer Vorgänge wurde ein Zyklus in mehrere Zeitkanäle (meist 120) zerlegt ebenso wurde das zu messende Verlustspektrum in mehrere Energiekanäle aufgeteilt. Während eines Zyklus wurden dann zu fester Energie alle Zeitkanäle durchlaufen und die jeweiligen Zählraten zu den schon gemessenen summiert. Der folgende Zyklus wurde dann bei der nächsten Energie gemessen. Auf diese Weise wurde eine zweidimensionales Feld gemessen. Die Zeitauflösung ist dabei der Abstand zweier Zeitkanäle.

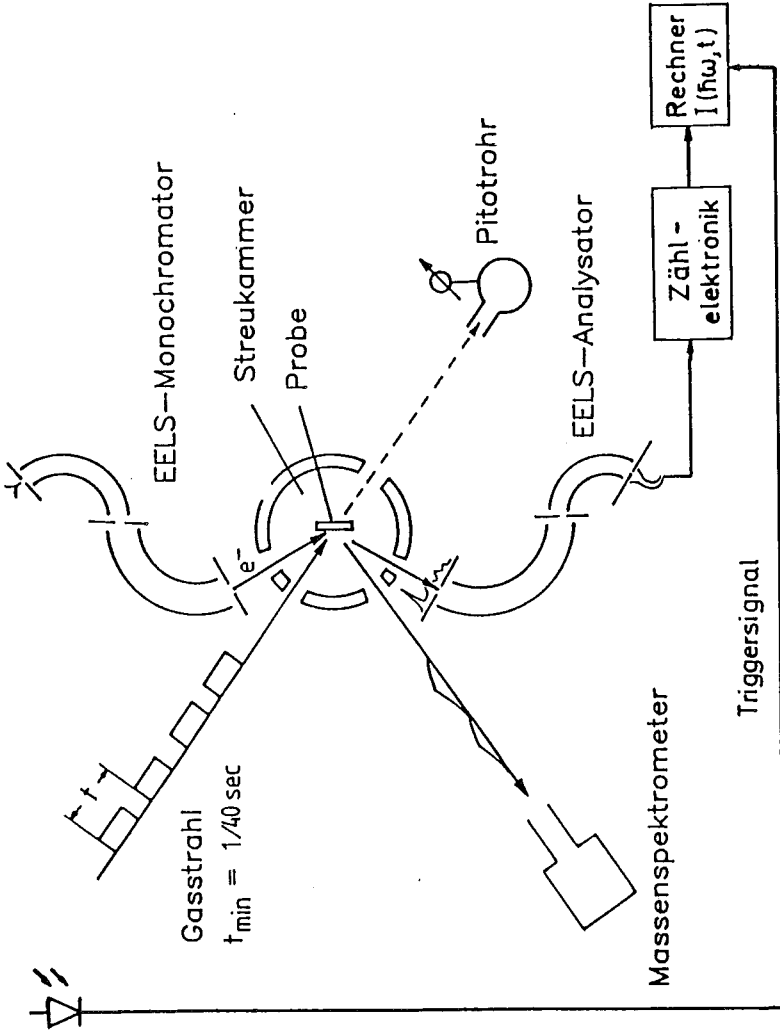


Bild 5 : Schematischer Aufbau der Meßanordnung für TREELS

Für die zyklischen Adsorptions-Desorptions-Messungen standen ein gepulster Gasstrahl und ein heizbarer Probenhalter zur Verfügung. Die Flankensteilheit des Gasstrahls, die eine Grenze für die Zeitauflösung darstellt, ist kleiner als 10 msec. Für die Desorption ergibt sich aus der Langzeitstabilität und der bei schnellerer Desorption bei hoher Temperatur vorhandenen kleinen Verlustintensität eine minimale Zeitauflösung von etwa 50 msec.

Die Messungen wurden von einem Microcomputer gesteuert, der die Verlustenergien über einen DA-Wandler einstellt und die vorverstärkten Pulse des Channeltrons mit einem Zähler erfaßt. Bei tiefen Temperaturen, bei denen die Desorption sehr langsam ist, wurde die Adsorption als nichtperiodisches Ereignis nach der ersten Methode gemessen, dabei wurden Spektren zwischen 210 und 274 meV aufgenommen. Bei den Messungen mit gepulstem Gasstrahl sorgt ein Triggerpuls vom Gasstrahlventil für eine phasenrichtige Akkumulation der Zählraten. Die Adsorptions-Desorptionszyklen werden so oft durchlaufen, bis die gewünschte Statistik der Meßdaten erreicht ist. Bild 5 zeigt den Aufbau unseres Meßsystems.

3.3 Gasstrahl

Der Gasstrahl wurde im Rahmen einer früheren Doktorarbeit¹⁾ entwickelt und ist dort genauer beschrieben. Bild 6 zeigt einen Schnitt durch das Gasstrahlsystem. Es besteht aus einer Düsenkammer mit zwei nachfolgenden differentiell gepumpten Druckstufen. Aus der Düsenkammer strömt das Gas durch eine Blende, die einen Durchmesser von 20 oder 50 μm hat, in die erste Druckstufe. Der Druck in der Düsenkammer beträgt 500 bis 4000 mbar, wobei ein typischer Arbeitswert 2200 mbar bei der 20 μm -Blende bzw. 500 mbar bei der

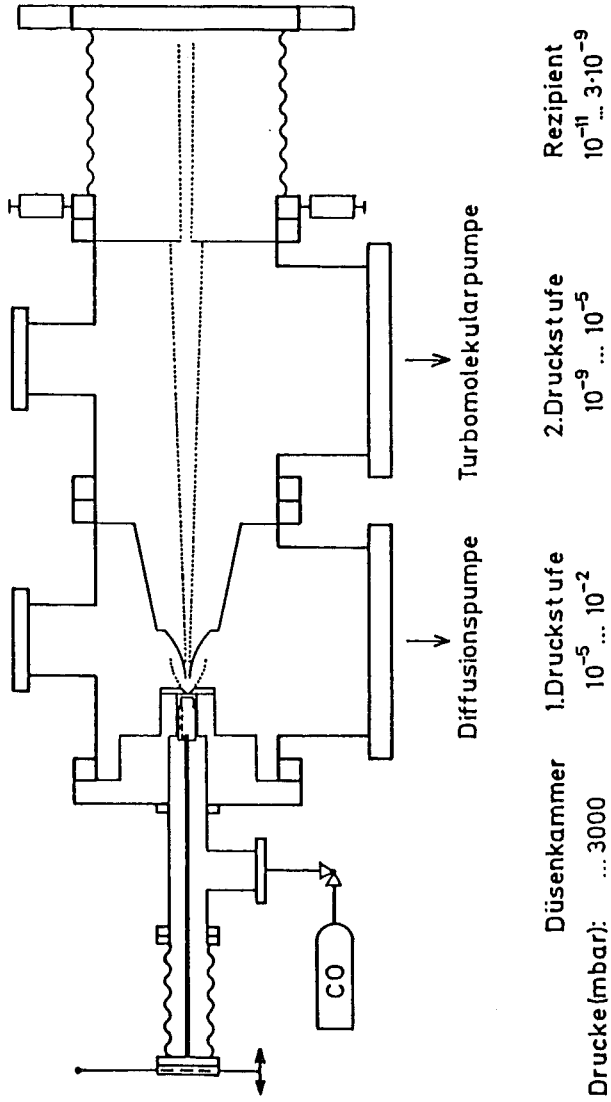


Bild 6 : Schnitt durch das Gasstrahlssystem

50 μm -Blende beträgt. Bei der Expansion bis zur freien Molekulstromung in die erste Druckstufe nimmt die Geschwindigkeitsverteilung senkrecht zur Strahlrichtung ab. Die erste Druckstufe wird mit einer Olldiffusionspumpe, die auch bei höherem Druck (bis 10^{-2} mbar) ihre Saugleistung besitzt, gepumpt. Aus der ellipsoiden Verteilung des Gasstrahls in der ersten Druckstufe wird mit einem trichterförmigen Skimmer ein Kegel um die Strahlachse herausgeschält. Die Trichterform verhindert, daß Gasteilchen von der Seite her in den Kernstrahl zurückreflektiert werden und die Geschwindigkeitsverteilung senkrecht zur Strahlrichtung wieder erhöhen und somit die Strahlintensität abschwächen. Der Skimmer trennt die 1. und die 2. Druckstufe. Der Gasanfall in der 2. Kammer ist geringer als in der 1.; deshalb wird die 2. Kammer durch eine Turbomolekularpumpe gepumpt. Die 2. Kammer ist durch eine Blende mit einer Öffnung von etwa $2 \times 1 \text{ mm}^2$ gegenüber den Rezipienten begrenzt. Diese Blende bestimmt die endgültige räumliche Ausdehnung des Gasstrahls, der am Kristall eine Ausdehnung von $4 \times 2 \text{ mm}^2$ hat.

Das gesamte Gasstrahlssystem ist über einen Federbalg und eine Cardanische Aufhängung mit dem Rezipienten verbunden und kann justiert werden, um eine optimale Übereinstimmung des Molekülstrahls mit dem Elektronenstrahl des EELS auf dem Kristall zu erreichen. Der Gasstrahl liefert einen Strom von bis zu $1/5 \text{ L/s}$, gemessen mit einem in der Apparatur vorhandenen Pitotrohr.

Das Ein- und Ausstellen des Gasstrahls wird dadurch erreicht, daß ein Vitonstempel gegen die Düse gedrückt wird und diese schließt bzw. öffnet, wenn der Stempel zurückgezogen wird. Der Vitonstempel wird über eine Exzenter-scheibe von einem Motor bewegt. Auf der Motorachse befindet sich außerdem noch eine Scheibe, die beim Öffnen des Gasstrahls eine Lichtschranke öffnet, die den Befehl an den Rechner gibt, mit der Messung beim Zeitkanal 0 zu

beginnen. Um beliebige Zeiten, in denen der Gasstrahl ein- bzw. ausgestellt ist, zu erreichen, wird der Motor über einen Zeitgeber gesteuert.

Der Gasstrahl als Gaseinlaß für das TREELS-System hat außer einer kleinen Zeitkonstanten den Vorteil, eine hohe Teilchenintensität am Kristall bei sehr geringem totalen Gasanfall im Rezipienten zu erzeugen.

3.4 Probenhalter

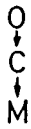
Es wurden isotherme Messungen durchgeführt; dazu mußte die Kristalltemperatur konstant gehalten werden. Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur werden durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff, höhere Temperaturen durch eine elektrische Heizung erreicht. Die niederenergetischen Elektronen des EEL-Spektrometers reagieren sehr empfindlich auf elektrische und magnetische Störfelder. Um diese Felder abzuschirmen, ist der Probenhalter als Kupferhohlzylinder ausgeführt, in dessen Innerem sich eine bifilar gewickelte Wolframwendel befindet. Die Probe ist an zwei Pt-Drähten befestigt, die zwischen Kupferbacken und einem Pt-Blech eingeklemmt sind. Der Halter ist über eine Saphirscheibe elektrisch isoliert, aber gleichzeitig thermisch an einen am Ende der Manipulatorstange befindlichen Stickstofftank gekoppelt. Die Temperatur wird über ein NiCr-Ko Thermoelement gemessen, und über die Rückkoppelung mittels eines PID-Reglers geregelt. Mit dieser Anordnung können Temperaturen im Bereich von -100°C bis 250°C mit einer Langzeitstabilität von 0.25°C eingestellt werden.

4. Meßergebnisse und Diskussion

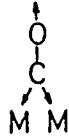
4.1. Verlustspektrum

Zum besseren Verständnis der EELS-Messungen von CO auf Pt(111) sollen alle Schwingungsmoden³⁵⁾ des adsorbierten CO's gezeigt werden (Bild 7). Es gibt je Adsorptionsplatz 6 Schwingungsmoden, jeweils eine intermolekulare Streck-schwingung, eine Schwingung des CO-Schwerpunktes gegen die Oberfläche, zwei frustrierte Rotationen und zwei frustrierte Translationen. Die beiden Rotationsmoden des auf on-top adsorbierten CO-Moleküls sind gleich, ebenso sind auch die beiden frustrierten Translationsmoden entartet.

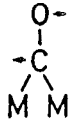
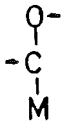
Die frustrierten Translationen und die Rotationen besitzen nur Dipolmomente parallel zur Oberfläche. In einem in Spiegelreflexrichtung aufgenommenen Spektrum sind sie also nicht sichtbar. Die intermolekularen Streck-schwingungen und die Schwingungen des CO-Schwerpunktes gegen die Oberfläche, die als Metallschwingungen bezeichnet werden, besitzen Dipolmomente senkrecht zur Oberfläche. Sie sind in einem in Spiegelreflex-Richtung aufgezeichneten Spektrum sichtbar. Die Moden findet man auch in dem in Bild 8 dargestellten Energieverlustspektrum, das bei einer Temperatur von $T = -41^{\circ}\text{C}$ und einem CO-Druck von 4×10^{-10} mbar aufgenommen ist. In dem Spektrum sind 3 Verlustmaxima, bei 258 meV und 58 meV, dominant. Das 58 meV-Verlustmaximum ist stark asymmetrisch und kann in zwei symmetrische Verlustmaxima, ein hohes bei 58 meV und ein kleines bei 47 meV, zerlegt werden. Bild 9 zeigt ein Spektrum bei einer niedrigeren Bedeckung ($\Theta_{\text{g}} \approx 0.1$). In diesem Spektrum sind nur zwei Verlustmaxima, bei 58 meV und 258 meV, zu sehen; die Intensitäten bei 47 meV und 231 meV liegen in diesem Spektrum unterhalb der Meßgrenze. Die Verlustmaxima bei 58 meV und 258 meV gehören zu der



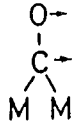
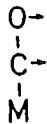
Metallschwingungen



Steckschwingungen



frustrierte Rotationen



frustrierte Translationen

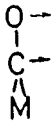


Bild 7 : Schwingungsmoden des adsorbierten CO's

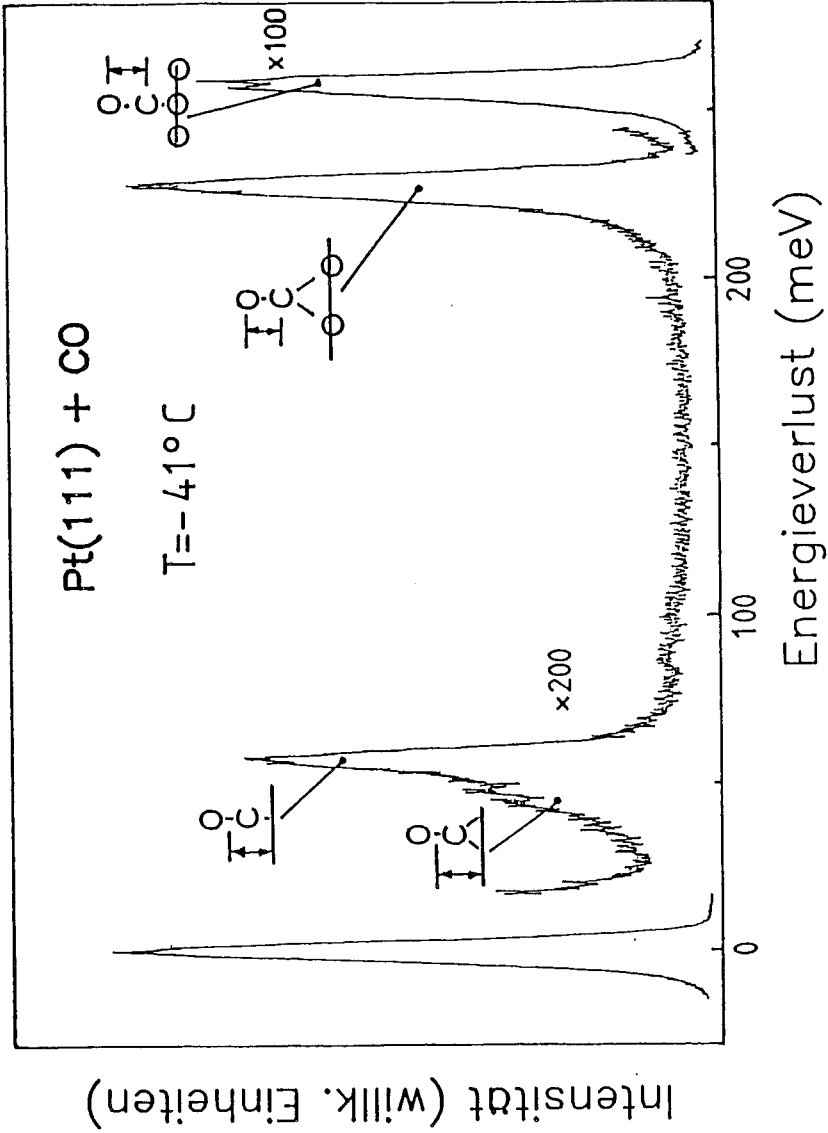


Bild 8 : Verlustspektrum bei $\Theta_g \approx 0.5$

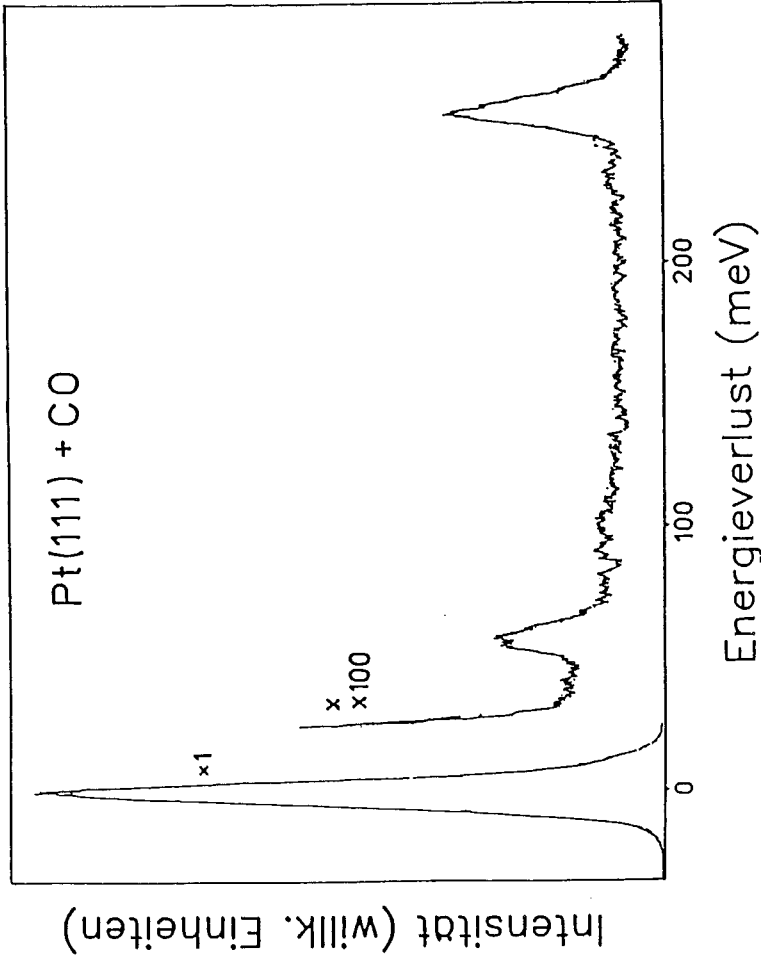
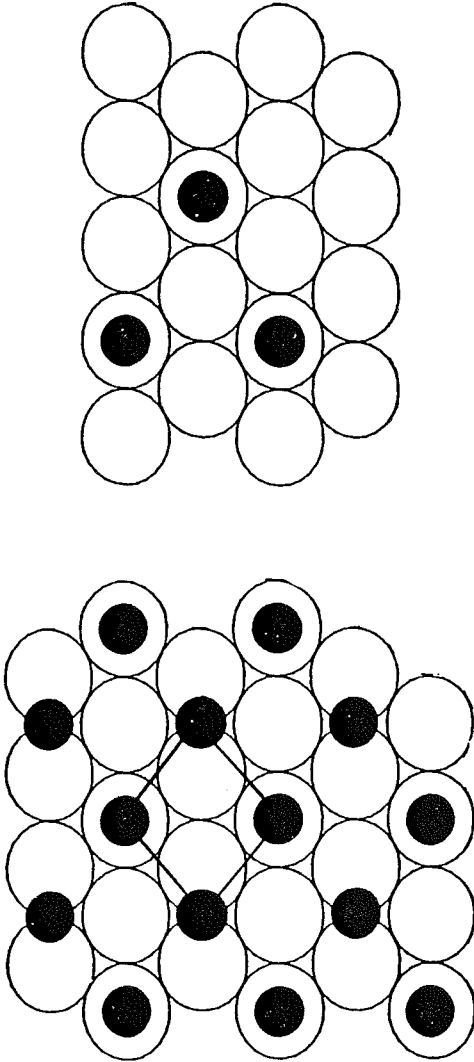


Bild 9 : Verlustspektrum bei $\theta_g \approx 0.1$



c (4x2)

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Zelle

Bild 10 : Modell zur c(4x2)-Überstruktur und Grundzelle, die eine $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur erzeugt

Metallschwingung und der Streckschwingung des auf on-top-Plätzen adsorbierten CO's^{3,5}). Die Verlustmaxima bei 47 meV und 231 meV gehören zu den entsprechenden Schwingungen des auf Brückenplätzen adsorbierten CO's^{3,5}).

Da die Metallschwingungsverlustmaxima bezüglich der für die Kinetik wichtigen Bedeckung der Adsorptionsplätze keine zusätzlichen Informationen gegenüber den Streckschwingungsverlustmaxima liefern, letztere gut zu trennen sind und eine höhere Intensität als die Metallschwingungsverluste liefern, wurde nur der Streckschwingungsbereich gemessen. Außerdem ist im Streckschwingungsbereich der inelastische Untergrund niedriger als im Metallschwingungsbereich und gleichzeitig auch noch konstant.

Bei Sättigung (Bild 8) wird mit LEED eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet. Das Modell für das CO-Adsorbat, das diese Überstruktur erzeugt und bei dem gleichzeitig die on-top- und die Brückenplätze besetzt sind, ist im Bild 10 gezeigt. Die beiden Adsorptionsplätze haben dabei die gleiche Bedeckung $\Theta_t = \Theta_b = 1/4$. Die Gesamtbedeckung ist also $\Theta_g = 1/2$. Die Verlustintensität der Streckschwingung des auf Brückenplätzen adsorbierten CO's ist trotz gleicher Bedeckung nur halb so groß wie die Verlustintensität der Streckschwingung des auf on-top-Plätzen adsorbierten CO's, d. h., die Anregungswahrscheinlichkeit der Schwingung des CO's auf Brückenplätzen ist halb so groß wie die der Schwingung des CO's auf on-top-Plätzen: $\sigma(\hbar\omega_{b\text{Streck}}) = 1/2 \sigma(\hbar\omega_{t\text{Streck}})$. Dies wird auch für kleinere Bedeckungen durch TDS-Messungen bestätigt (siehe 4.2).

4.2 Reflexionskoeffizient und Eichung der relativen Verlustintensität

Die inelastische Intensität ist durch die Gleichung (3.4)

$$I_{in} = \frac{d(\Theta) * \Theta}{\cos \vartheta_1 \sqrt{E_1}} \frac{|\bar{R}|^2}{|R_1|^2} \{ 1 + |\Delta|^2 - 4/\pi \operatorname{Im}(\Delta) \cos \Delta \vartheta \} * F_s * I_{el}$$

gegeben, sie hängt vom Reflexionskoeffizienten ab. R kann sehr stark von E_1 und Θ abhängen^{2,39,40}. Es ist deshalb vorteilhaft zunächst nach einer "optimalen" Primärenergie zu suchen die dadurch gekennzeichnet ist, daß dann $|R|^2$ nur wenig oder überhaupt nicht von Θ abhängt und zweitens, daß $|R(E_{1opt})|^2$ sehr groß ist. Deshalb wurde zunächst die elastisch reflektierte Intensität des CO-freien Kristalls als Funktion der Primärenergie gemessen. Die Ergebnisse sind im Bild 11 dargestellt. Mit zunehmender Primärenergie steigt der elastisch reflektierte Strom an, bis man bei etwa 6,5 eV ein Maximum findet. Bei weiter steigender Primärenergie wird der Strom dann wieder kleiner. In der Nähe des Maximums ($6,5 \pm 0,5$ eV) verändert sich der Reflexionskoeffizient kaum.

Als nächstes wurde der Einfluß des adsorbierten CO's auf den Reflexionskoeffizienten bei verschiedenen Primärenergien untersucht. Dazu wurde während der Adsorption bei Raumtemperatur auf einer anfangs leeren Pt-Fläche die elastisch reflektierte Intensität gemessen. Bild 12 zeigt das Ergebnis dieser Messungen; dabei sind die Reflexionskoeffizienten der leeren Kristalloberfläche alle gleich groß dargestellt. Der Reflexionskoeffizient bei einer Primärenergie nahe 6,5 eV ist in Bezug auf Θ nahezu konstant.

Die hier aufgezeigten Gründe zeigen, daß 6,5 eV die optimale Primärenergie ist, da hier die Empfindlichkeit am größten und unabhängig von der Bedeckung ist.

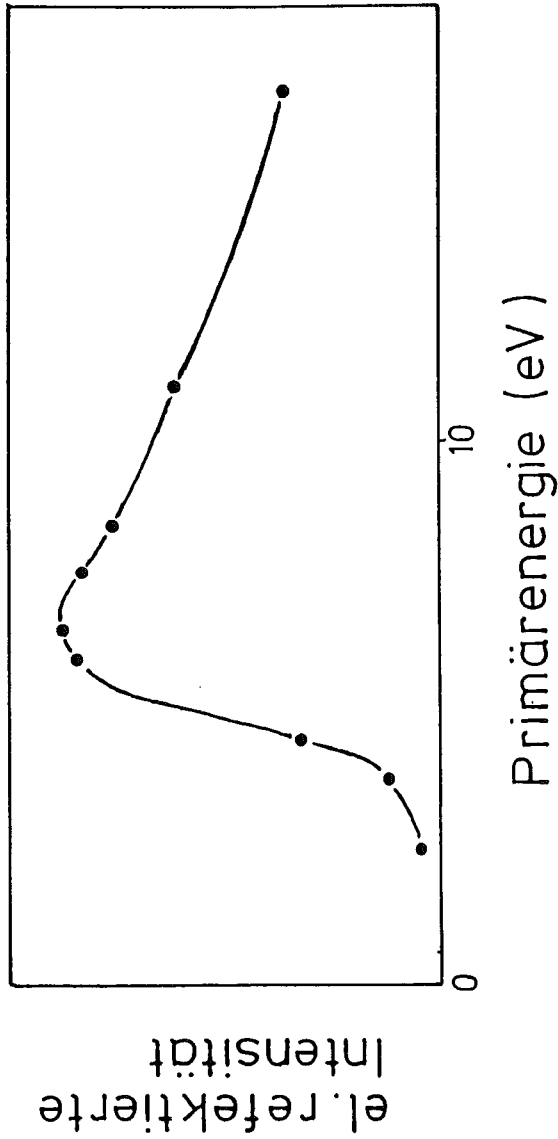


Bild 11 : Elastisch reflektierte Intensität in Abhängigkeit der Primärenergie bei CO-freiem Kristall

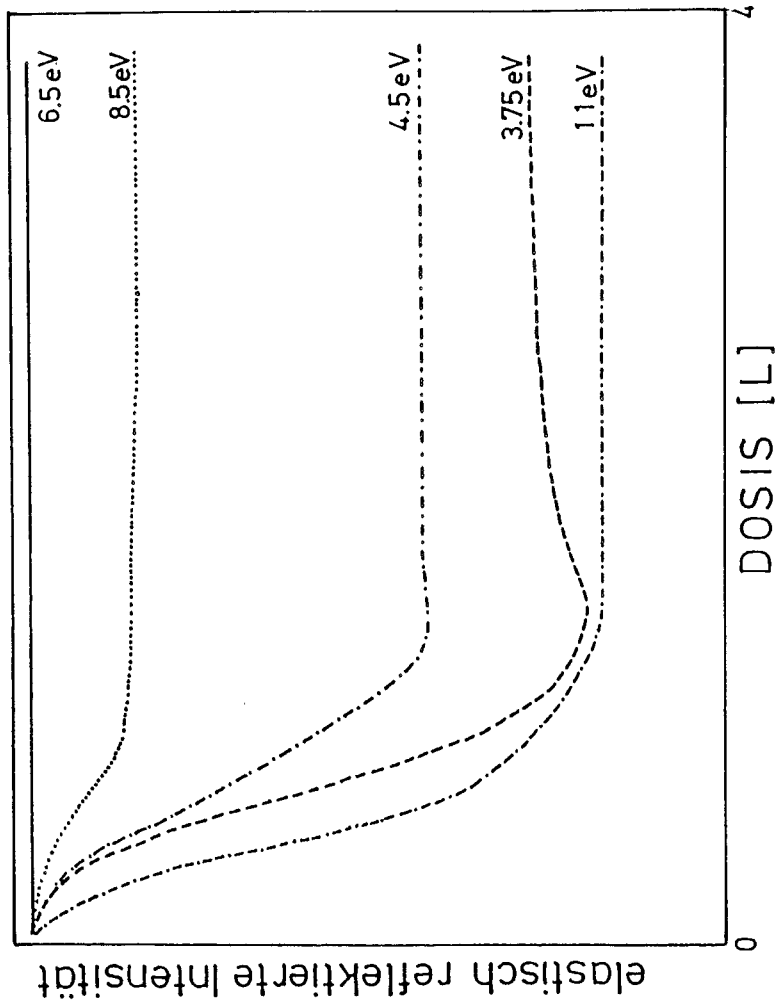


Bild 12 : Θ -Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten. Die Intensität ist dabei immer auf die Intensität des CO-freien Kristalls bezogen.

Bei 6,5 eV ist der Reflexionskoeffizient für die Elektronen, die einen Energieverlust erlitten haben und die elastisch reflektiert werden, gleich ($R_1 = R_s$). Die Formel (3.4) vereinfacht sich dann zu

$$I_{in} = \frac{d(\Theta) * \Theta}{\cos\vartheta_1 \sqrt{E_1}} * F_s * I_{el} \quad (4.1)$$

Die inelastische Intensität ist also proportional zur der Bedeckung Θ , sofern sich das dynamische Dipolmoment nicht mit der Bedeckung ändert. Im Fall einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Molekülen kann im allgemeinen nicht vorausgesetzt werden, daß das Dipolmoment nahe der Sättigung konstant ist²⁹⁾.

Eine zur Bedeckung proportionale Verschiebung der Verlustenergie wie z. B. beim System CO/Ni(III) gibt es beim System CO/Pt(III) nicht. Deshalb muß die Bedeckung über die relative inelastische Intensität bestimmt werden. Zu deren Kalibrierung wurden zunächst Flashdesorptionsmessungen durchgeführt, deren Daten proportional zur Bedeckung sind. Die absolute Eichung erfolgte dann über die oben erwähnte $c(4 \times 2)$ Überstruktur bei der beide Adsorptionsplätze gleich besetzt sind $\Theta_t = \Theta_b = 1/4$ und eine Gesamtbedeckung von $\Theta_g = 1/2$ vorliegt. Zur Erläuterung dieser Prozedur sei bemerkt, daß mit dem TDS-Signal $\int p dt = c\Theta_g$ bestimmt wird. Mit EELS mißt man $I_{rel} = b * d(\Theta) * \Theta$, wobei d für beide Plätze unterschiedlich sein kann. Die Konstanten c und b werden dann bei der durch die LEED-Struktur bekannten Bedeckung bestimmt. Die beste Proportionalität zwischen der Summe der Verlustintensitäten und dem TDS-Signal ergibt sich, wenn die Verlustintensität bei 231 meV mit einem Faktor von 2 multipliziert wurde. Bild 13 zeigt das Flashdesorptionssignal und das so ermittelte EELS-Signal $I = I_{trel} + 2 * I_{brel}$ über der angebotenen CO-Dosis. I_{trel} ist die relative Verlustintensität der Streckschwingung des auf on-top-Plätzen adsorbierten CO's, I_{brel} die des CO's auf Brückenplätzen. Für

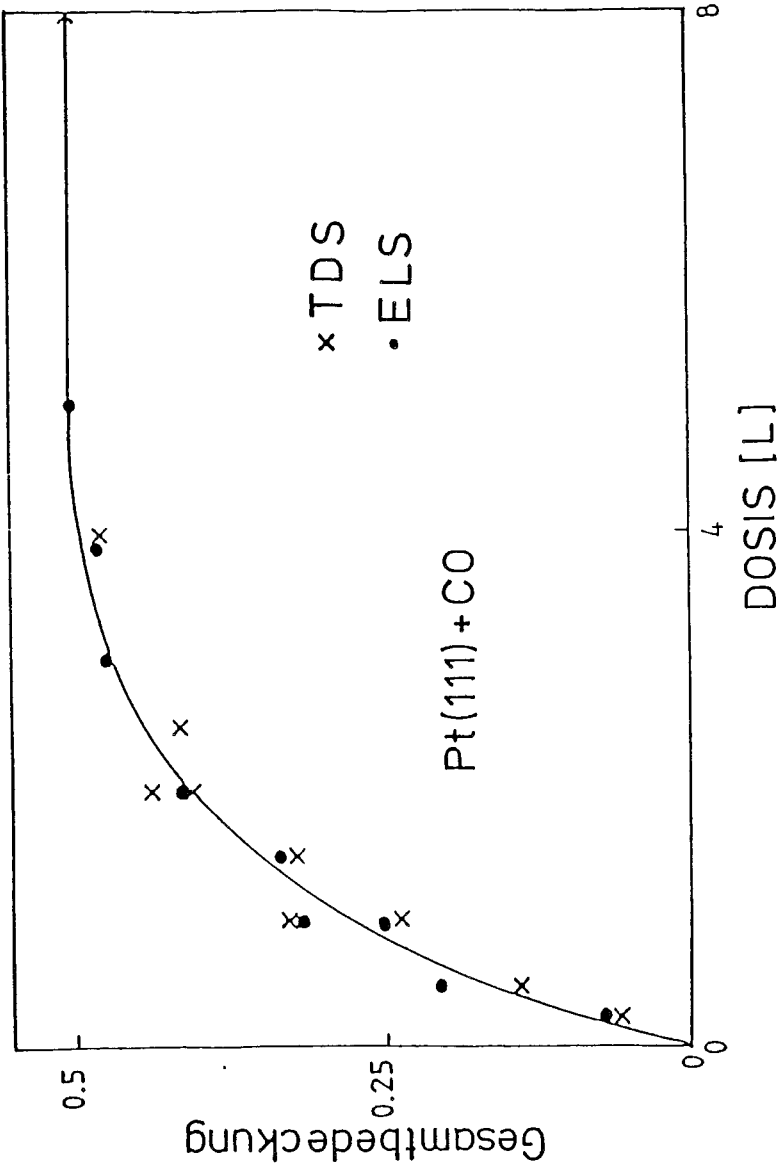


Bild 13 : Vergleich TDS- und EELS-Signal

das EELS-Signal wurde die Skalierung so gewählt, daß es bei der c(4x2)-Überstruktur die gleiche Höhe wie das Flashdesorptions-Signal hat. Die gute Übereinstimmung des Flashdesorptionssignals und des EELS-Signals zeigt, daß die relativen Intensitäten der Verlustmaxima über den gesamten Bedeckungsbereich ein lineares Maß für alle Bedeckung darstellen.

Bei einer CO-Bedeckung von $\Theta_t = 1/4$ der on-top-Plätze betrug bei der benutzten Primärenergie von 6,5 eV und einem Einfallswinkel von 60° C die Intensität des Verlustmaximums bei 258 meV das $8,6 \times 10^{-3}$ fache der elastisch reflektierten Intensität. Bei der Besetzung von $\Theta_b = 1/4$ der Brückenplätze betrug die Verlustintensität bei 231 meV das $4,3 \times 10^{-3}$ fache der Intensität der elastisch reflektierten Elektronen. Die Bedeckungen der on-top-Plätze und der Brückenplätze ergeben sich damit über die Beziehungen:

$$\Theta_t = 0,25/8,6 \cdot 10^{-3} \cdot I_{trel} \quad (4.2)$$

$$\Theta_b = 0,25/4,3 \cdot 10^{-3} \cdot I_{brel} \quad (4.3)$$

Die Gesamtbedeckung Θ_g ergibt sich über

$$\Theta_g = 0,25/8,6 \cdot 10^{-3} \cdot (I_{trel} + 2 \cdot I_{brel}) \quad (4.4)$$

Bei den nach der Reinigungsprozedur aufgenommenen CO/Pt(111) - Spektren werden die Zahlenwerte $8,6 \times 10^{-3}$ und $4,3 \times 10^{-3}$ immer wieder gefunden. Die Abweichung von diesen Werten war kleiner als 2 %. Bei Kontaminationen wurden kleinere Werte gefunden, wobei dieser Nachweis wesentlich empfindlicher war als AES-Analysen.

4.3 Adsorption

In diesem Abschnitt soll das Verhalten des Adsorptionssystems in Abhängigkeit von der Temperatur vorgestellt werden. Zu diesem Zweck wurden bei Temperaturen zwischen -75°C und Raumtemperatur sequentiell Spektren des Streckschwingungsverlustbereiches aufgenommen. Hierbei entsteht ein näherungsweise kontinuierliches Bild der zeitlichen Entwicklung des Systems, dargestellt als dreidimensionales Bild mit der Zeitachse in die Bildebene hinein. Figur 14 zeigt diese Bilder für zwei verschiedene Temperaturen, Raumtemperatur und -53°C . Alle Messungen wurden mit einem konstanten CO -Druck von 1×10^{-9} mbar durchgeführt. Die Änderung des Systems während der Dauer der Aufnahme eines Teilspektrums von 1-3 min kann vernachlässigt werden.

Eine Analyse zeigt, daß die on-top-Plätze wesentlich schneller besetzt werden, als die Brückenplätze. Die Verzögerung des Anstiegs der Brückenbedeckung ist um so größer, je niedriger die Adsorptionstemperatur ist, wie man im Bild 14 am Unterschied zwischen den beiden gezeigten Adsorptionsmessungen erkennt. Bei der Adsorption bei -53°C wird eine stationäre Bedeckung von $\Theta_g = 1/2$, charakterisiert durch die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur erreicht. Bei Raumtemperatur war die stationäre Gesamtbedeckung kleiner, mit einer Besetzung der on-top-Plätze $\Theta_t = 1/4$, aber kleinerer Besetzung der Brückenplätze. Es sei bemerkt, daß bei Raumtemperatur noch eine Desorption des CO 's meßbar war. Bei Temperaturen unter -10°C war dies jedoch nicht mehr der Fall, d. h., in den Ratengleichungen

$$\dot{\Theta}_t = jS_t - D_t\Theta_t - HS_b\Theta_t + RS_t\Theta_b \quad (4.5)$$

$$\dot{\Theta}_b = jS_b - D_b\Theta_b + HS_b\Theta_t - RS_t\Theta_b \quad (4.6)$$

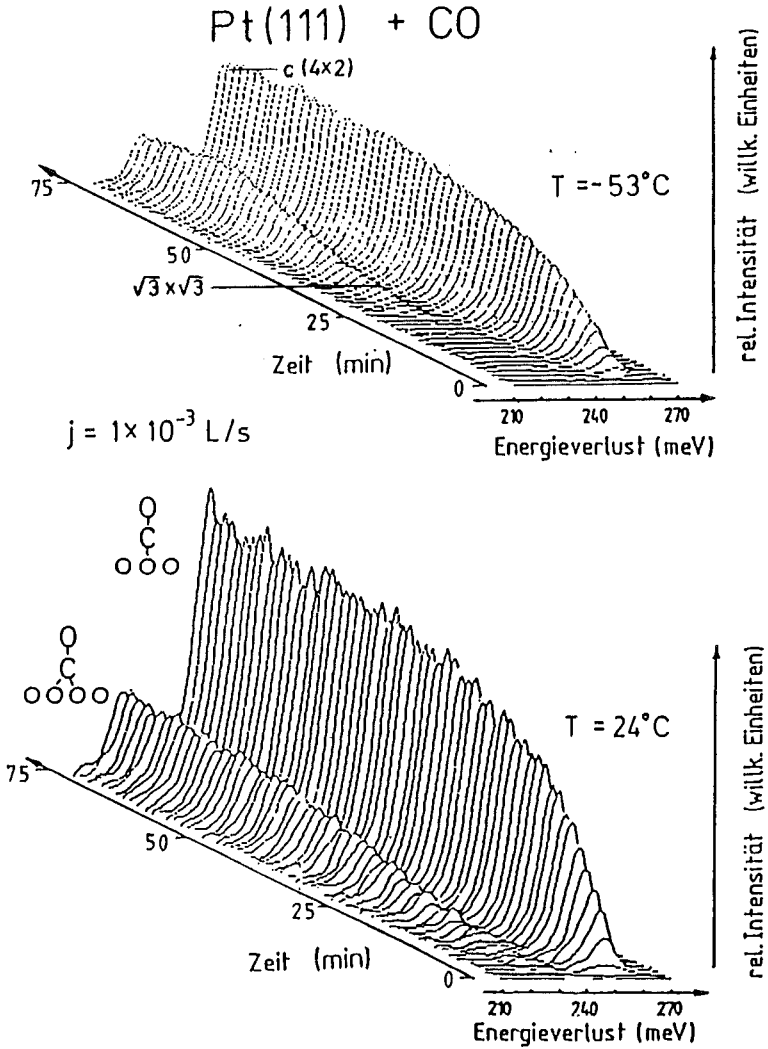


Bild 14 : Verhalten der Verlustspektren im Bereich der CO-Stechschwingung bei langsamer Adsorption bei zwei verschiedenen Temperaturen

kann dann die Desorption vernachlässigt werden, und die reine Adsorption wird nun durch

$$\dot{\Theta}_t = jS_t - HS_b\Theta_t + RS_t\Theta_b \quad (4.7)$$

$$\dot{\Theta}_b = jS_b + HS_b\Theta_t - RS_t\Theta_b \quad (4.8)$$

beschrieben. Die Anstiege $\dot{\Theta}_t$ und $\dot{\Theta}_b$ beschreiben also nicht die eingangs erläuterten Einzelhaftkoeffizienten S_t und S_b (s. Kap. 2), sondern den Gesamthafkoeffizienten (Bild 15) $S_g = \Theta_{ts}^{-1} (\Theta_{ts} S_t + \Theta_{bs} S_b)$, der stets mit Methoden bestimmt wird, die nicht zustandsspezifisch sind. Die Faktoren $\Theta_{ts}/\Theta_{gs} = 1/2$ und $\Theta_{bs}/\Theta_{gs} = 1/2$ sind reine Normierungsfaktoren, damit sich der Gesamthafkoeffizient auf die Anzahl der insgesamt vorhandenen Plätze bezieht. Summiert man die beiden Ratengleichungen (4.7) und (4.8), so heben sich die Terme, die die Teilchenströme zwischen den beiden adsorbierten Phasen beschreiben, auf. Man erhält:

$$\dot{\Theta}_g = \dot{\Theta}_t + \dot{\Theta}_b = jS_t + jS_b \quad (4.9)$$

Wir fanden keine Temperaturabhängigkeit für den Gesamtbedeckungsanstieg für $\Theta_g \approx 0$. Daraus kann gefolgert werden, daß die Adsorption nicht aktiviert ist. Der Gesamthafkoeffizient ist temperaturabhängig, selbst wenn die Einzelhaftkoeffizienten temperaturunabhängig sind wie unten noch gezeigt wird. Diese Temperaturabhängigkeit wird meist mit einem Precursorzustand erklärt. Wir können annehmen, daß die Adsorption so langsam erfolgt, daß das Besetzungsverhältnis der beiden Zustände (Bild 16) der durch Gleichung (2.35) $\Theta_b/\Theta_t = (v_t S_b)/(v_b S_t) \cdot \exp\{-\Delta E/kT\}$ beschriebenen Gleichgewichtsverteilung sehr nahe kommt. Das heißt, die Besetzung der Adsorptionsplätze wird gut durch

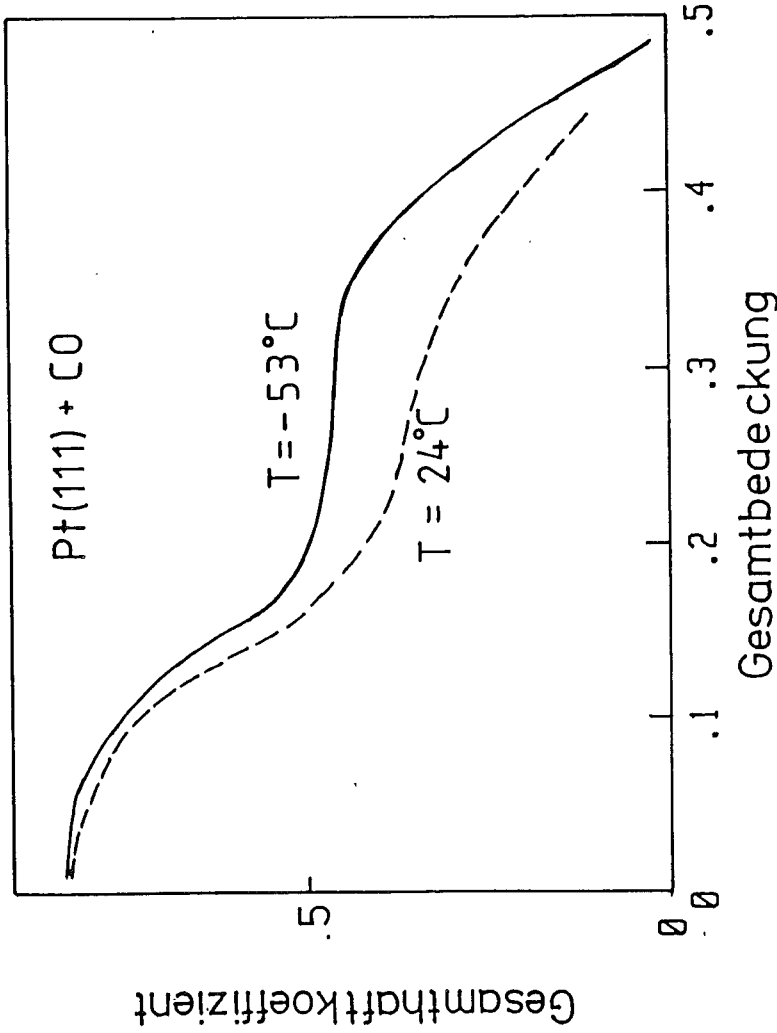


Bild 15 : Gesamthaftkoeffizient bei -53°C und 24°C in Abhängigkeit der Gesamtbedeckung

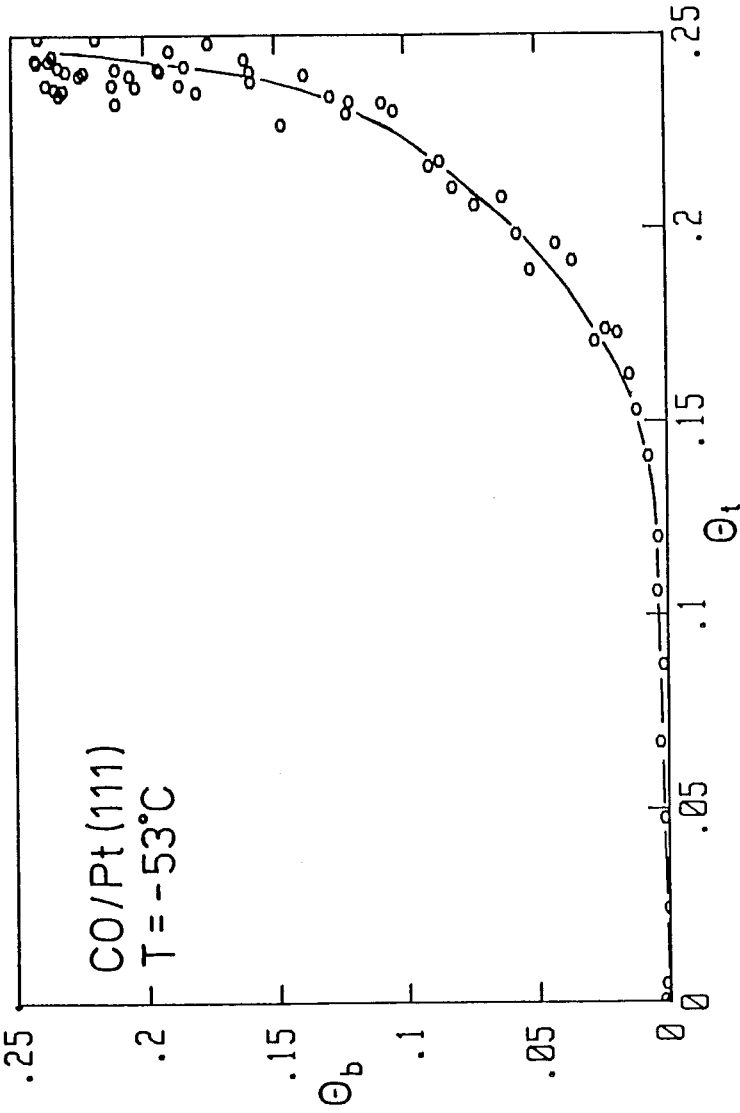


Bild 16 : Brückenplatzbesetzung als Funktion der on-top-Platz-Bedeckung

die Gleichgewichtsbesetzung als Funktion der Gesamtbedeckung und der Temperatur dargestellt. Die heißt aber nicht, daß die Querströme vernachlässigbar sind.

$$\Theta_t = \left[1 + \frac{v_t S_b}{v_b S_t} \exp \left\{ - \frac{\Delta E}{kT} \right\} \right]^{-1} \Theta_g \quad (4.10)$$

$$\Theta_b = \left[1 + \frac{v_b v_t}{v_t S_b} \exp \left\{ + \frac{\Delta E}{kT} \right\} \right]^{-1} \Theta_g \quad (4.11)$$

Für den Gesamtkoeffizienten gilt also :

$$S_g(\Theta_t, \Theta_b) = S_g(\Theta_t(\Theta_g, T), \Theta_b(\Theta_g, T)) = S_g(\Theta_g, T)$$

Hierbei sieht man, daß der Gesamtkoeffizient eine Funktion der Temperatur und der Gesamtbedeckung ist, wobei der Boltzmannfaktor $\exp\{-\Delta E/kT\}$ die Temperaturabhängigkeit des Besetzungsverhältnisses beschreibt.

Im Verlauf der Adsorption bei tiefen Temperaturen (-53°C und tiefer) zeigt sich eine aufgespaltene $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Überstruktur, die auch von anderen Gruppen^{9,10} gefunden wurde. Bisher wurde bei dieser Struktur angenommen, daß nur on-top-Plätze besetzt sind. Dies steht aber im Widerspruch zu der gefundenen Besetzung von Brückenplätzen (im Bild 14 gekennzeichnet). Mit EELS findet man bei der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ eine on-top-Bedeckung von $\Theta_t \approx 1/4$ und eine Brückenplatzbedeckung von $\Theta_b \approx 1/12$ und damit eine Gesamtbedeckung von $\Theta_g = 1/3$. D.h., daß die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Zellen, dargestellt im Bild 10, die aus 3 auf on-top-Plätzen adsorbierten CO-Molekülen bestehen, statt der bei einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ erwarteten 3 Atomabstände einen mittleren Abstand von $2 \times \sqrt{3}$ Atomabständen haben. Das Verhältnis zwischen besetzten Brückenplätzen und on-top-Plätzen ist $\Theta_b/\Theta_t = 1/3$. Die Grenzbereiche zwischen den $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bereichen, in denen vermutlich die besetzten Brückenplätze liegen, sind möglicherweise die Keime für die bei weiterer Adsorption entstehende $c(4 \times 2)$ -Überstruktur.

Wichtig ist auch, daß wir bei unseren Messungen kein Maximum der on-top-Streckschwingungsintensität gefunden haben. Die Adsorptionsmessung bei -75°C in ³⁴⁾ die ein Maximum der on-top Streckschwingung zeigt konnte nicht reproduziert werden und muß als Fehlmessungen betrachtet werden. Die maximale on-top-Bedeckung ist im von uns untersuchten Temperaturbereich von -75°C an aufwärts $\Theta_t = 1/4$, die maximale Brückenbedeckung beträgt ebenfalls $\Theta_b = 1/4$.

4.4 Schnelle Adsorptions-Desorptions-Messungen

Wie aus dem vorherigen Abschnitt ersichtlich, erhält man aus den langsamen Adsorptionsmessungen lediglich Informationen über den Zustand des Systems in Nähe des Gleichgewichtes. Die Kinetik der Einzelzustände bleibt dabei verborgen. Um auch hierüber Informationen zu erhalten, ist es unerlässlich, zusätzliche Ungleichgewichtsmessungen durchzuführen. Eine Möglichkeit hierfür sind schnelle Adsorptions-Desorptionsmessungen.

Oberhalb 80°C ist die Desorption genügend schnell, um mit Hilfe des gepulsten Gasstrahls periodische Abfolgen von Adsorptionsphasen (offener Gasstrahl) und Desorptionsphasen (geschlossener Gasstrahl) zu erzeugen. Der Adsorptions-Desorptions-Zyklus wird in Zeitkanäle (meist 120) aufgeteilt, in die dann alle gemessenen Perioden bei fester Verlustenergie phasenrichtig aufsummiert werden. Dazu müssen alle Zyklen gleich sein, das System muß sich also streng periodisch verhalten. Die aufeinanderfolgenden Verlustspektren, je eines pro Zeitkanal, liefern dann ein Bild der zeitlichen Entwicklung des Systems im Streckschwingungsbereiches. Bild 17 zeigt eine dreidimensionale Darstellung einer solchen Adsorptions-Desorptionsmessung bei einer Temperatur von 143°C .

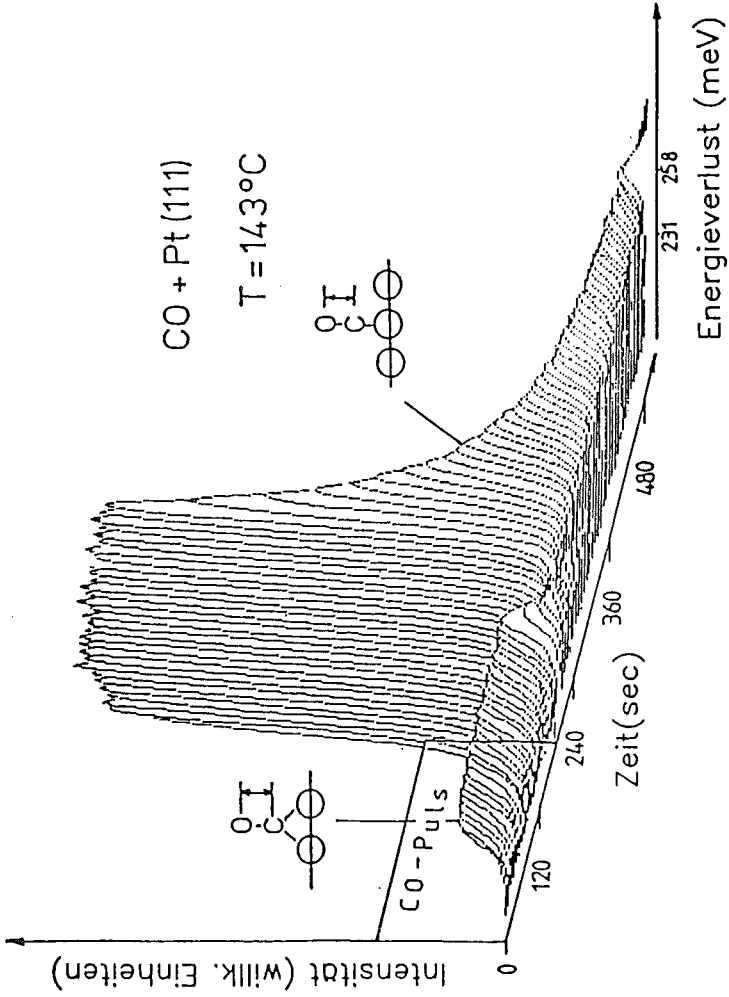


Bild 17 : Verhalten des CO-Strettschwingungsverlustbereiches bei einem

Adsorptions-Desorptions-Zyklus

Die zeitliche Entwicklung der Bedeckung wird über die vollständigen Raten-
gleichungen (4.5) $\dot{\Theta}_t = jS_t - D_t\Theta_t - HS_b\Theta_t + RS_t\Theta_b$ und (4.6) $\dot{\Theta}_b = jS_b - D_b\Theta_b + HS_b\Theta_t - RS_t\Theta_b$
beschrieben. j ist hierbei die zeitabhängige Funktion, die den Wechsel zwischen
Adsorptions- und Desorptionsphase bestimmt. In der Desorptionsphase ist der
Gasstrahl geschlossen und $j \approx 0$. Die reine Desorption wird dann durch :

$$\dot{\Theta}_t = - D_t\Theta_t - HS_b\Theta_t + RS_t\Theta_b \quad (4.12)$$

$$\dot{\Theta}_b = - D_b\Theta_b + HS_b\Theta_t - RS_t\Theta_b \quad (4.13)$$

beschrieben. Die Abnahmen der Einzelbedeckungen liefern nicht die platz-
spezifischen Desorptionskoeffizienten, da sich die Ströme zwischen den adsor-
bierten Phasen nicht gegenseitig aufheben. Bei der Desorption herrscht zwischen
der Besetzung der Brückenplätze und der on-top-Plätze keine Gleichgewichts-
verteilung. In der Summe der Gleichungen (4.12) und (4.13), die die Abnahme
der Gesamtbdeckung beschreibt, fallen die Ströme zwischen den beiden Adsor-
batphasen weg und man erhält:

$$\dot{\Theta}_g = - D_t\Theta_t - D_b\Theta_b = - D_g\Theta_g \quad (4.14)$$

mit
$$D_g = \frac{D_t\Theta_t + D_b\Theta_b}{\Theta_g} \quad (4.15)$$

Nur dieser Gesamtdesorptionskoeffizient wird im allgemeinen mit den nicht
zustandsspezifischen Methoden wie TDS oder Austrittsarbeitsmessungen
bestimmt. Ähnlich dem Gasamthaftkoeffizienten ist dieser Gesamtdesorptions-
koeffizient immer von der Gesamtbdeckung abhängig, auch wenn die Einzel-
desorptionskoeffizienten bedeckungsabhängig sind.

Im Bild 18 sind die zeitlichen Entwicklungen der relativen Verlustintensitäten
der Streckschwingungen des auf on-top und des auf Brückenplätzen adsorbierten
CO's gezeigt, dabei wurde die Adsorptionsphase mit einer höheren Zeitauflösung

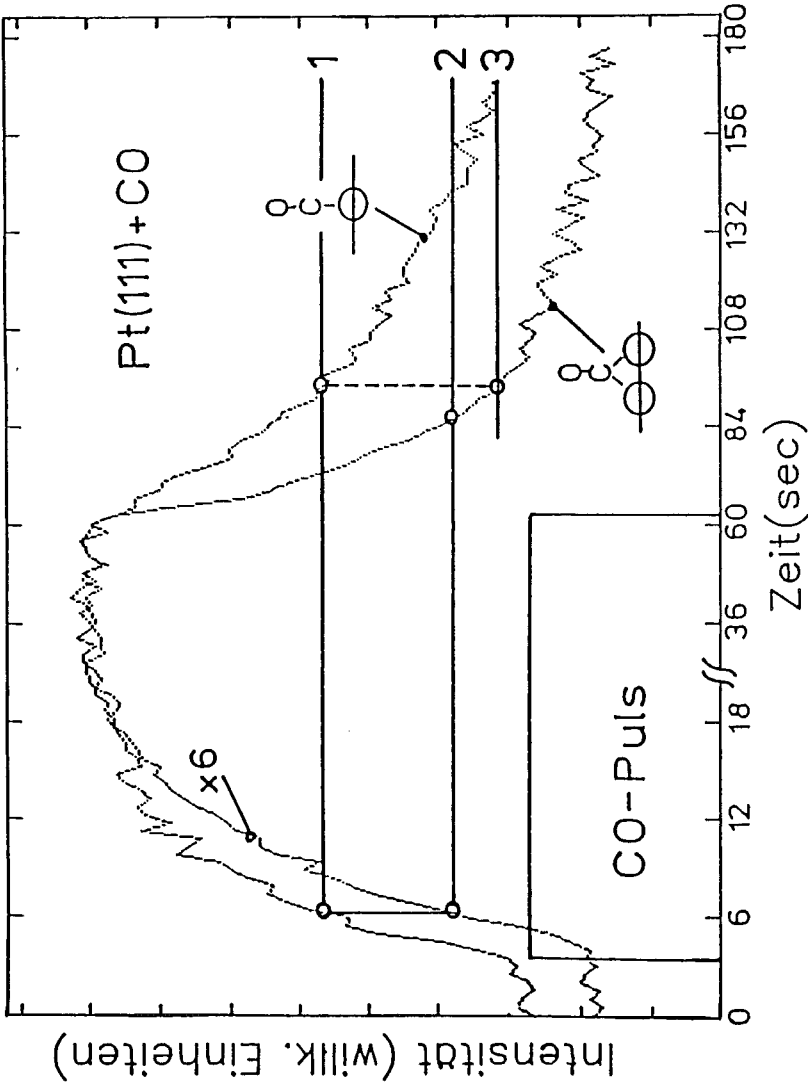


Bild 18 : Zeitlicher Verlauf der Intensitäten der Streckerschwingungen während eines Adsorptions-Desorptions-Zyklus

gemessen als die Desorption. In der Adsorption ist der Anstieg von Θ_b kaum verzögert gegenüber dem Anstieg von Θ_t . Schon die langsamen Adsorptionsmessungen zeigten, daß die Verzögerung der Besetzung von Brückenplätzen mit höherer Temperatur kleiner wird. Bei der Desorption nimmt Θ_b schneller ab als Θ_t . Das Bild zeigt als direkt ablesbares Ergebnis, daß die Bindungsenergie des CO's auf Brückenplätzen kleiner sein muß als die des CO's auf on-top-Plätzen. Neben diesem Ergebnis ist ebenfalls direkt ablesbar, daß das System im Ungleichgewicht ist. Dies macht die Konstruktion sichtbar, die im folgenden kurz erläutert wird. Im Adsorptionsverlauf sind Θ_t und Θ_b zu einem gemeinsamen Zeitpunkt markiert. Die gleichen Bedeckungen sind auch im Desorptionsverlauf gekennzeichnet; dort gehören sie aber nicht mehr zu einem gemeinsamen Zeitpunkt. Bei der gleichen on-top-Bedeckung wird eine niedrigere Besetzung der Brückenplätze als in der Adsorptionsphase gemessen, d. h., zu gleicher Gesamtbedeckung findet man in der Adsorptionsphase und in der Desorptionsphase verschiedene Θ_b , Θ_t .

Im Bild 19 ist über einen Adsorptions-Desorptionszyklus Θ_b als Funktion von Θ_t dargestellt. Einige unabhängig bestimmte Gleichgewichtswerte mit den dazu gehörigen CO-Flüssen aus der Gasphase wurden zusätzlich eingetragen. Während der Adsorption ist die Brückenplatzbesetzung immer höher als die durch das Gleichgewicht bestimmte Bedeckung. Der umgekehrte Fall liegt bei der Desorption vor. Dieser Unterschied zeigt ebenfalls sehr deutlich das Ungleichgewicht, er ist kinetisch bedingt, wie im folgenden erläutert wird.

Hierzu werden zwei Grenzfälle für die Koppelung betrachtet: die "perfekte" Koppelung, bei der zwischen den Bedeckungen der beiden Platzsorten immer Gleichgewicht herrscht, und den ungekoppelten Fall, bei dem die Einzelplatzbedeckungen unabhängig voneinander sind, die Querströme also Null sind.

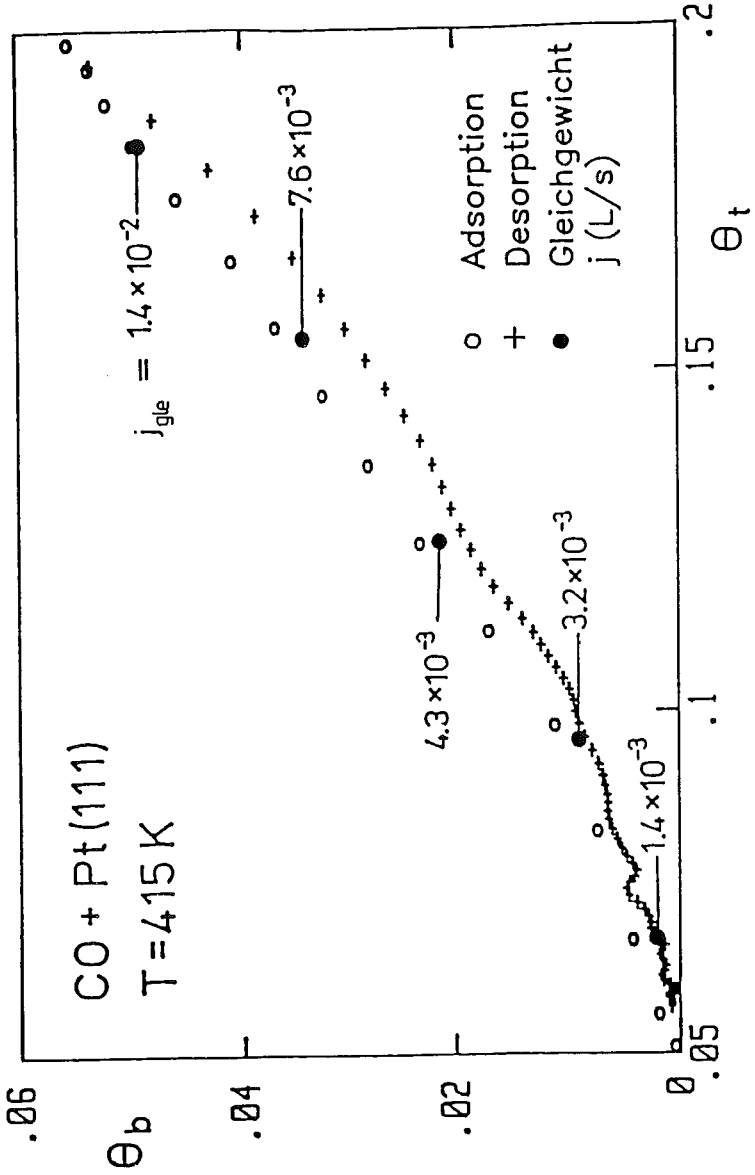


Bild 19 : θ_b als Funktion von θ_t in einem schnellen Adsorptions-Desorptions-Zyklus

Hierzu soll die Steigung der Kurve $\Theta_b = f(\Theta_t)$ im Falle der Adsorption bestimmt werden, wobei ein beliebiger Punkt der Gleichgewichtskurve als Startwert benutzt wird. Mit $d\Theta_b/d\Theta_t = \dot{\Theta}_b/\dot{\Theta}_t$ und der Gleichgewichtsverteilung $\Theta_b = (v_t S_b)/(v_b S_t) \exp\{-\Delta E/kT\} \Theta_t = \gamma \Theta_t$. $\gamma = (S_b D_t)/(S_t D_b)$ bleibt das System im Fall der perfekten Koppelung bei Änderung der on-top Bedeckung im Gleichgewicht. d. h., es gilt:

$$\dot{\Theta}_b = \dot{\gamma} \Theta_t + \gamma \dot{\Theta}_t = \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta_b} \Theta_t \dot{\Theta}_b + \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta_t} \Theta_t \dot{\Theta}_t + \gamma \dot{\Theta}_t$$

$$\text{bzw. } \dot{\Theta}_b = \left[\gamma + \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta_t} \Theta_t \right] / \left[1 - \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta_b} \Theta_t \right] * \dot{\Theta}_t \quad (4.16)$$

$$\text{mit } \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta_t} = - \frac{S_b D_t}{S_t^2 D_b} \frac{\partial S_t}{\partial \Theta_t} + \frac{1}{S_t} \frac{\partial}{\partial \Theta_t} \frac{S_b D_t}{D_b} = - \frac{1}{S_t^2} \left[\frac{S_b D_t}{D_b} \frac{\partial S_t}{\partial \Theta_t} - S_t \frac{\partial}{\partial \Theta_t} \frac{S_b D_t}{D_b} \right] \quad (4.16a)$$

$$\text{und } \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta_b} = \frac{D_t}{S_t D_b} \frac{\partial S_b}{\partial \Theta_b} + S_b \frac{\partial}{\partial \Theta_b} \frac{D_t}{S_t D_b} = \frac{1}{S_t} \left[\frac{D_t}{D_b} \frac{\partial S_b}{\partial \Theta_b} + S_b S \frac{\partial}{\partial \Theta_b} \frac{D_t}{S_t D_b} \right] \quad (4.16b)$$

Dabei sind $\partial S_t/\partial \Theta_t < 0$ und $\partial S_b/\partial \Theta_b < 0$ und $\frac{\partial}{\partial \Theta_t} \frac{S_b D_t}{D_b} \approx 0$ bzw. $\frac{\partial}{\partial \Theta_b} \frac{D_t}{S_t D_b} \approx 0$ und damit $\partial \gamma/\partial \Theta_t \geq 0$ und $\partial \gamma/\partial \Theta_b \leq 0$. γ , $\partial \gamma/\partial \Theta_b$ und $\partial \gamma/\partial \Theta_t$ enthalten den Boltzmannfaktor $\exp\{-\Delta E/kT\}$, der im Zähler ausgeklammert werden kann, der Faktor zwischen $\dot{\Theta}_b$ und $\dot{\Theta}_t$ in Gleichung (4.16) wird mit abnehmender Temperatur also immer kleiner. Erst wenn S_t ungefähr Null wird, zeigen die Gleichungen (4.16a) und (4.16b), daß dann die Ableitungen $\partial \gamma/\partial \Theta_t$ und $\partial \gamma/\partial \Theta_b$ beliebig groß werden und $d\Theta_b/d\Theta_t$ divergiert. Die Gleichung (4.16) läßt sich auch als:

$$\dot{\Theta}_b = \left[\gamma + \left| \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta_t} \right| \Theta_t \right] / \left[1 + \left| \frac{\partial \gamma}{\partial \Theta_b} \right| \Theta_t \right] * \dot{\Theta}_t \quad (4.16c)$$

Betrachtet man nun den Fall ohne Koppelung zwischen den Zuständen dann gilt für $\dot{\Theta}_b$ und $\dot{\Theta}_t$: $\dot{\Theta}_b = j S_b - D_b \Theta_b$ und $\dot{\Theta}_t = j S_t - D_t \Theta_t$, da die Adsorption in beide

Zustände gleichzeitig erfolgt. Es ergibt sich die Beziehung:

$$\dot{\Theta}_b = (jS_b - D_b \Theta_b) / (jS_t - D_t \Theta_t) \cdot \dot{\Theta}_t \quad (4.17)$$

In diesem Ausdruck läßt sich kein Boltzmannfaktor ausklammern. Wenn die Einzelplatzbedeckungen am Anfang im Gleichgewicht sind, so zeigen diese Überlegungen, daß die Steigung $d\Theta_b/d\Theta_t$ ohne Koppelung zwischen den Zuständen unterhalb einer bestimmten Temperatur größer als bei perfekter Koppelung. Die Brückenbesetzung steigt ohne Koppelung schneller an als bei perfekter Koppelung. Die Adsorptionsströme treiben das System bei gehemmter (nicht perfekter) Koppelung aus dem Gleichgewicht.

Im Fall der nichtperfekten Koppelung ist also während der Adsorption die Besetzung der Brückenplätze höher als im Gleichgewicht. Bei der gezeigten Messung ist dies offensichtlich der Fall. Es wird also ein Strom entfacht, der versucht, das Gleichgewicht wieder herzustellen. Der Strom ist aber durch die Barriere zwischen den beiden Platzsorten gehemmt. Der Strom der Teilchen, die von einem Brückenplatz auf einen on-top-Platz wechseln, $RS_t \Theta_b$, muß also größer als der entgegengerichtete Strom $HS_b \Theta_t$ sein. Im Bild 20 oben sind diese Verhältnisse schematisch dargestellt. Für den Nettostrom $RS_t \Theta_b - HS_b \Theta_t$ zwischen den beiden Zuständen ergeben sich aus den Ratengleichungen die Beziehungen:

$$0 \cdot RS_t \Theta_b - HS_b \Theta_t = jS_b - D_b \Theta_b - \dot{\Theta}_b^a \quad jS_b - D_b \Theta_b \quad (4.18)$$

$$0 \cdot RS_t \Theta_b - HS_b \Theta_t = \dot{\Theta}_t^a - jS_t + D_t \Theta_t \cdot \dot{\Theta}_t^a \quad (4.19)$$

Der Nettostrom der Teilchen zwischen Plätzen ist in der Adsorptionsphase kleiner als der Nettostrom von der Gasphase in die Brückenplätze $jS_b - D_b \Theta_b$. Außerdem ist auch die Zunahme der Brückenbesetzung kleiner als $jS_b - D_b \Theta_b$.

während die Zunahme der on-top-Besetzung immer größer ist als der Nettostrom aus der Gasphase auf die on-top-Plätze $jS_t - D_t\Theta_t$.

Die Desorption erfolgt aus beiden Zuständen gleichzeitig, allerdings, wie aus dem Bild 19 ersichtlich, mit viel größerer Geschwindigkeit aus den Brückenplätzen als aus den on-top-Plätzen. Betrachtet man wieder die beiden Grenzfälle ohne Koppelung und den der perfekten Koppelung. Ohne Koppelung ergibt sich für $\dot{\Theta}_b$ und $\dot{\Theta}_t$: $\dot{\Theta}_b = -D_b\Theta_b$ und $\dot{\Theta}_t = -D_t\Theta_t$ bzw.

$$\dot{\Theta}_b = D_b\Theta_b / D_t\Theta_t * \dot{\Theta}_t \quad (4.20)$$

bzw. $\dot{\Theta}_b = D_b/D_t * \gamma * \dot{\Theta}_t = S_b/S_t * \dot{\Theta}_t$

wenn man von einer Gleichgewichtsverteilung als Startbedingung ausgeht.

Der Fall der perfekten Koppelung ist durch die Gleichung (4.16) gegeben. Im ungekoppelte Fall kürzen sich der Boltzmannfaktor im γ gegen den im Term D_b/D_t . Also ist also auch hier wieder, analog der Überlegung zur Adsorption, zu erwarten, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur die Desorption aus dem Brückenplatz so schnell erfolgt, daß dadurch die Brückenplatzbesetzung niedriger als die durch das Gleichgewicht bestimmte Besetzung ist. Es fließt dann ein CO-Strom vom on-top-Plätzen auf Brückenplätze ($HS_b\Theta_t - RS_t\Theta_b$), der versucht das Ungleichgewicht auszugleichen. Bei der Messung im Bild 19 ist dies offensichtlich der Fall. Aus den Ratengleichungen (4.12, 4.13) erhält man die Beziehungen:

$$0 < HS_b\Theta_t - RS_t\Theta_b = -\dot{\Theta}_t^d - D_t\Theta_t - \dot{\Theta}_t^d \quad (4.21)$$

$$0 < HS_b\Theta_t - RS_t\Theta_b = D_b\Theta_b - \dot{\Theta}_b^d - D_b\Theta_b \quad (4.22)$$

Der Nettostrom zwischen den Plätzen ist also kleiner als die Änderung der on-top-Bedeckung und auch kleiner als die Desorption aus dem Brückenplatz.

Wichtig ist auch, daß die Änderung der on-top-Bedeckung größer ist als die Desorption aus den on-top-Plätzen, während bei den Brückenplätzen der umgekehrte Fall vorliegt $D_b \Theta_b > \dot{\Theta}_b$. Die bei der Desorption auftretenden Nettoströme sind im Bild 20 unten schematisch dargestellt. Sowohl bei der Adsorption als auch bei der Desorption ist der Nettostrom immer kleiner als der das Ungleichgewicht erzeugende Strom. Außerdem sind die Nettoströme zwischen Gasphase und dem auf Brückenplätzen adsorbierten CO immer größer als die Änderung der Brückenplatzbedeckung, während der Nettostrom zwischen Gasphase und dem auf on-top-Plätzen adsorbierten CO kleiner ist als die Änderung der on-top-Bedeckung.

Mit Hilfe dieser Überlegungen sind auch die langsamen Adsorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen besser zu verstehen. Am Anfang der Adsorption ist $\dot{\Theta}_b \approx 0$. Setzt man das in die Ratengleichungen (4.7) $\dot{\Theta}_b = jS_b + HS_b \Theta_t - RS_t \Theta_b$ ein, so erhält man:

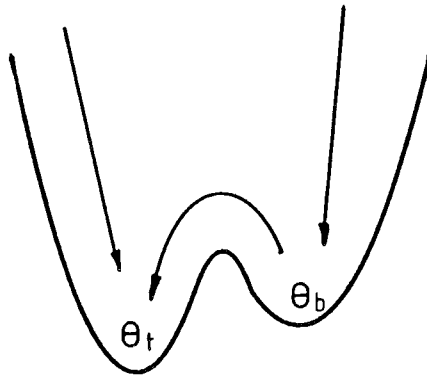
$$jS_b = RS_t \Theta_b - HS_b \Theta_t \quad (4.23)$$

Der Nettostrom zwischen den beiden adsorbierten Phasen ist am Anfang der langsamen Adsorption etwa so groß wie der Teilchenstrom aus der Gasphase in die Brückenplätze. Aus der Ratengleichung (4.6) wird dann

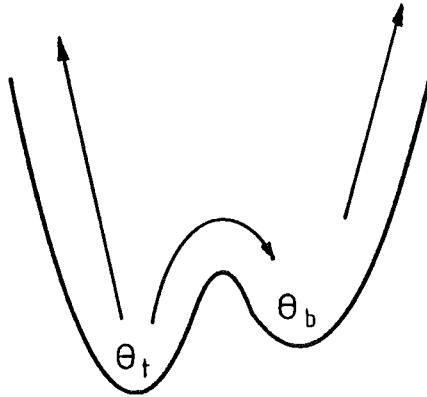
$$\dot{\Theta}_t \approx jS_b + jS_t \quad (4.24)$$

d. h., der Anstieg der on-top-Besetzung ist durch Strom aus der Gasphase in beide adsorbierten Phasen gegeben.

Im späteren Verlauf der Adsorption beginnt dann die Brückenbesetzung anzusteigen, der Nettostrom zwischen den adsorbierten Phasen wird dann kleiner und ist beim Erreichen der Stationarität Null.



Adsorption



Desorption

Bild 20 : Schematische Darstellung der Nettoströme bei der Adsorption und der Desorption

4.5 Vollständiges Gleichungssystem für die kinetischen Einzelplatzparameter

Nach der qualitativen Beschreibung der Kinetik im vorherigen Abschnitt soll in diesem Abschnitt beschrieben werden, wie man aus den Messungen die kinetischen Parameter quantitativ bestimmen kann. Die Adsorptionsmessungen haben gezeigt, daß kein Maximum oder Minimum der Bedeckung einer Platzsorte auftritt. Würde der Haftkoeffizient für CO auf on-top-Plätzen von der Brückenbedeckung abhängen, wäre bei hinreichend niedriger Temperatur ein Maximum der on-top-Bedeckung bei der Adsorption zu erwarten. Außerdem haben die Adsorptionsmessungen gezeigt, daß der Anfangshaftkoeffizient nicht temperaturabhängig ist. Daraus folgt, daß die Einzelhaftkoeffizienten nicht aktiviert sind. Dies legt nahe anzunehmen, daß die Einzelhaftkoeffizienten S_t und S_b nur von den zugehörigen Einzelbedeckungen abhängig sind, also S_t nur von Θ_t bzw. S_b nur von Θ_b .

Ebenso werden auch die Einzeldesorptionskoeffizienten als nur von den zugehörigen Einzelbedeckungen abhängig angenommen. Es tritt keine Verschiebung der Verlustenergie der Streckschwingungen oder Metallschwingungen auf. Das ist ein Indiz dafür, daß die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten CO-Teilchen nicht groß ist. Um die kinetischen Parameter zu bestimmen, müssen das Ungleichgewicht bei den schnellen Adsorptions-Desorptionsmessungen und die Gleichgewichtsmessungen ausgewertet werden. Dies soll an den im Bild 18 markierten Punkten erläutert werden. Die beiden Punkte in der Adsorptionsphase liefern die beiden Gleichungen:

$$\dot{\Theta}_{t1}^a = j_a S_{t1} - D_{t1} \Theta_{t1} - H_1 S_{b2} \Theta_{t1} + R_2 S_{t1} \Theta_{b2} \quad (4.25)$$

$$\dot{\Theta}_{b2}^a = j_a S_{b2} - D_{b2} \Theta_{b2} + H_1 S_{b2} \Theta_{t1} - R_2 S_{t1} \Theta_{b2} \quad (4.26)$$

Die Punkte 1 und 3 in der Desorptionsphase ergeben die beiden Gleichungen:

$$\dot{\Theta}_{t1}^d = - D_{t1} \Theta_{t1} - H_1 S_{b3} \Theta_{t1} + R_3 S_{t1} \Theta_{b3} \quad (4.27)$$

$$\dot{\Theta}_{b3}^d = - D_{b3} \Theta_{b3} + H_1 S_{b3} \Theta_{t1} - R_3 S_{t1} \Theta_{b3} \quad (4.28)$$

Die Gleichgewichtsmessungen zu den Bedeckungen Θ_{t1} , Θ_{b2} , Θ_{b3} ergeben weitere 3 Gleichungen:

$$j_1 S_{t1} = D_{t1} \Theta_{t1} \quad (4.29)$$

$$j_2 S_{b2} = D_{b2} \Theta_{b2} \quad (4.30)$$

$$j_3 S_{b3} = D_{b3} \Theta_{b3} \quad (4.31)$$

Die Beziehung (2.32) liefert in der Adsorption die Gleichung:

$$H_1 / R_2 = D_{t1} / D_{b2} \quad (4.32)$$

und in der Desorption:

$$H_1 / R_3 = D_{t1} / D_{b3} \quad (4.33)$$

In den 9 Gleichungen (4.25) bis (4.33) treten 9 zu bestimmende Größen, nämlich S_{t1} , S_{b2} , S_{b3} , D_{t1} , D_{b2} , D_{b3} , H_1 , R_2 und R_3 auf. Die hier aufgeführten Gleichungen reichen also aus, um diese kinetischen Parameter zu bestimmen.

Man erhält als Lösung des Gleichungssystems:

$$D_{t1} \Theta_{t1} = - \frac{\gamma_1 - \sqrt{4\gamma_0\gamma_2 - \gamma_1^2}}{2\gamma_1} \quad (4.34)$$

$$\text{mit } \gamma_0 = \alpha_2 \beta_3 \dot{\Theta}_{b2}^a (\dot{\Theta}_{t1}^d + \dot{\Theta}_{b3}^d) - (\alpha_2 + 1) \beta_3 (\dot{\Theta}_{t1}^a + \dot{\Theta}_{b2}^a) (\dot{\Theta}_{t1}^d + \dot{\Theta}_{b3}^d) + \beta_2 \dot{\Theta}_{b3}^d (\dot{\Theta}_{t1}^a + \dot{\Theta}_{b2}^a)$$

$$\gamma_1 = \{(1 + \alpha_2)(\alpha_1 - 1)\beta_3 + \dot{\Theta}_{b2}^a \alpha_2 \beta_3 - \dot{\Theta}_{b3}^d \alpha_1 \beta_2\}, \quad \gamma_2 = \alpha_1 (1 + \alpha_2) \beta_3$$

$$\alpha_1 = (j_a / j_1 - 1), \quad \beta_1 = (1 / j_1 - 1 / j_1)$$

$$D_{b3} \Theta_{b3} = - \dot{\Theta}_{t1}^d - \dot{\Theta}_{b3}^d - D_{t1} \Theta_{t1} \quad (4.35)$$

$$S_{t1} = D_{t1} \Theta_{t1} / j_1 \quad (4.36)$$

$$S_{b3} = D_{b3} \Theta_{b3} / j_3 \quad (4.37)$$

$$H_1 = (\Theta_{t1} \beta_3)^{-1} [1 - (\dot{\Theta}_{t1}^d + \dot{\Theta}_{b3}^d + D_{t1} \Theta_{t1})^{-1} \dot{\Theta}_{b3}^d] \quad (4.38)$$

$$R_3 = H_1 D_{b3} / D_{t1} \quad (4.39)$$

$$D_{b2} = (\dot{\Theta}_{t1}^a + \dot{\Theta}_{b2}^a - \alpha_1 D_{t1} \Theta_{t1}) / (\alpha_2 \Theta_{b2}) \quad (4.40)$$

$$S_{b2} = D_{b2} \Theta_{b2} / j_2 \quad (4.41)$$

$$R_2 = H_1 D_{b2} / D_{t1} \quad (4.42)$$

Die Größen ergeben sich dabei aus der Differenz fast gleich großer Zahlen und Quotient kleiner Zahlen; deshalb reicht unsere Meßgenauigkeit nicht aus, um die kinetischen Parameter über dieses Gleichungssystem zu bestimmen. Die Parameter wurden deshalb, wie im folgenden Abschnitt erläutert, näherungsweise bestimmt.

4.6 Näherung

Um die kinetischen Einzelplatzparameter zu bestimmen, wurden die Gesamtströme in die Einzelströme zerlegt, wenn es Hinweise gab, wie diese Aufteilung sinnvoll durchgeführt werden konnte. Die sich so näherungsweise ergebenden Einzelströme wurden dann für numerierte Simulationen benutzt, die mit der Messung verglichen wurden. Durch Anpassung der gefundenen kinetischen Parameter an weitere Messungen wurden die Werte dann weiter verbessert.

4.6.1 Haftkoeffizienten

Eine Zerlegung der auftretenden Ströme ist immer dann sinnvoll, wenn sich eine Einzelbedeckung nicht bzw. nur sehr wenig ändert. Bei den im Abschnitt 4.3 vorgestellten langsamen Adsorptionsmessungen (Bild 14) wurde bei tiefer Temperatur beobachtet, daß die Brückenplatzbesetzung in der Anfangsphase der Adsorption kaum zunimmt. In der Endphase der Adsorptionsmessung verändert sich dagegen die on-top-Besetzung kaum noch, sie hat ihren Sättigungswert fast erreicht. Die Gesamtadsorption wird durch $\dot{\Theta}_g = j(S_t + S_b)$ beschrieben. Da sich die Brückenbesetzung zu Beginn der Adsorption nicht ändert, gilt für diesen Bereich $S_b \approx S_b(\Theta_b \approx 0) = S_{b0}$. S_{b0} ist der Anfanghaftkoeffizient für die Adsorption auf Brückenplätzen. Die Änderung des Gesamthaftkoeffizienten ergibt sich in der Anfangsphase also nur aus der Änderung des Haftkoeffizienten für CO auf on-top-Plätzen. Für den ersten Teil der Adsorptionsphase ergibt sich also $\dot{\Theta}_g \approx jS_t(\Theta_t) + jS_{b0}$.

Da in der Endphase der Adsorptionsmessung sich die on-top-Besetzung nicht mehr ändert, kann in diesem Bereich S_t durch eine Konstante ersetzt werden. Da Θ_t nahe der on-top-Sättigungsbedeckung ist, ist diese Konstante ungefähr Null ($S_t(\Theta_t \approx 1/4) \ll 1$). Für die Änderung der Gesamtbedeckung gilt in diesem Bereich: $\dot{\Theta}_g \approx \dot{\Theta}_b \approx jS_b(\Theta_b)$. Der Gesamthaftkoeffizient und der Haftkoeffizient für CO auf Brückenplätzen stimmen also in diesem Bereich bis auf einen Normierungsfaktor überein.

Für den Bereich der Adsorption, in dem sich beide Bedeckungen deutlich ändern, läßt sich für den Gesamtadsorptionsstrom keine so naheliegende Aufspaltung in die Einzelströme finden.

Deshalb wurde zunächst eine Adsorptionsmessung bei tiefer Temperatur ausgewertet, bei der der Bereich, in dem beide Bedeckungen gleichzeitig ansteigen, klein ist. Außerdem bietet diese Messung noch den Vorteil, daß die Desorption nicht berücksichtigt werden muß. Da die Adsorption langsam erfolgte, befinden sich die beiden Einzelplatzbedeckungen sehr dicht bei den durch das Gleichgewicht bestimmten Bedeckungen. Für die Auswertungen und die Simulationen bedeutet dies, daß man statt der absoluten Größe von H und R nur die relative Größe H/R benötigt, sofern man H und R hinreichend groß wählt, um bei gegebenem j mit den Bedeckungen hinreichend dicht an die Gleichgewichtswerte zu kommen. Bei den Simulationen brauchten deshalb nur 3 Parameter angepaßt werden, nämlich S_b , S_t und H/R . Bild 21 zeigt die Haftkoeffizienten, mit denen die langsamen Adsorptionsmessungen im Temperaturbereich von -75°C bis Raumtemperatur simuliert werden konnten. Bild 22 zeigt eine solche Simulation einer Adsorptionsmessung bei -53°C ; Bild 23 zeigt die Simulation der Adsorption bei 24°C .

Die Simulationen erwiesen sich als äußerst empfindlich gegenüber Änderungen der Parameter. Die Bilder 22,23 zeigen Simulationen, bei der die Einzelhaftkoeffizienten um weniger als 10% geändert wurden (siehe Bild 21). Diese Simulationen werden durch denselben Gesamthaftkoeffizienten der Adsorption bei -53°C beschrieben, nur die Aufteilung in die Einzelhaftkoeffizienten ist hier anders. Deshalb ist in der Anfangsphase noch eine gute Übereinstimmung mit der Messung gegeben, da zunächst nur der on-top-Zustand besetzt wird und diese Zunahme am Anfang, wie oben erläutert, nur durch Gesamthaftkoeffizienten beschrieben wird.

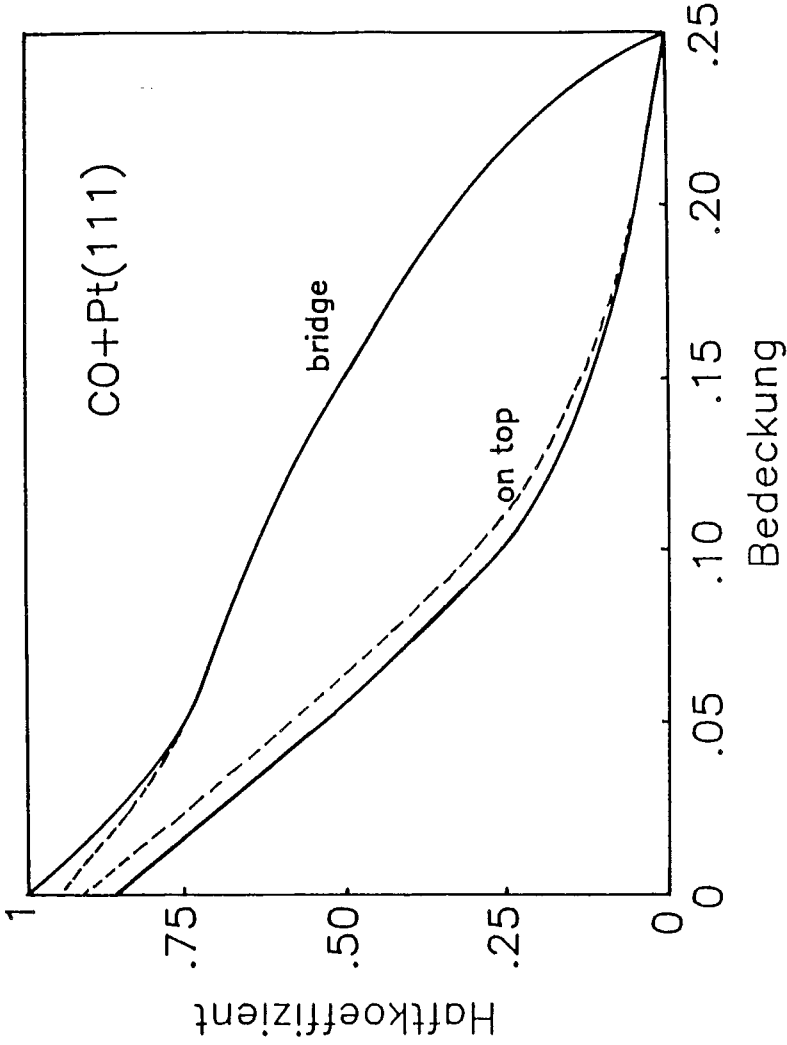


Bild 21 : Einzelplatzhaftkoeffizienten als Funktionen der jeweiligen Einzelplatzbedeckungen
gestrichelt: leicht geänderter Haftkoeffizient mit dem ebenfalls Simulationen
durchgeführt wurden.

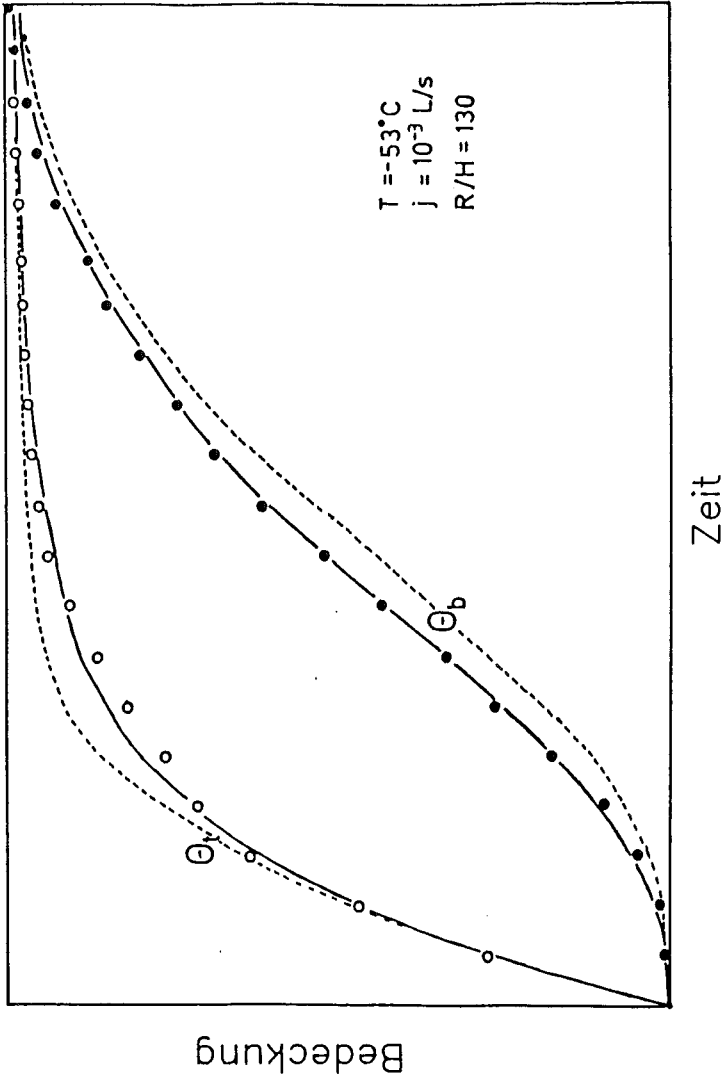


Bild 22 : Simulation der langsamen Adsorption bei -53°C mit den im Bild 21 gezeigten Haftkoeffizienten. \bullet , \circ gemessene Bedeckungen. Die gestrichelten Kurven zeigen die Simulation mit den in Bild 21 gestrichelt dargestellten Haftkoeffizienten

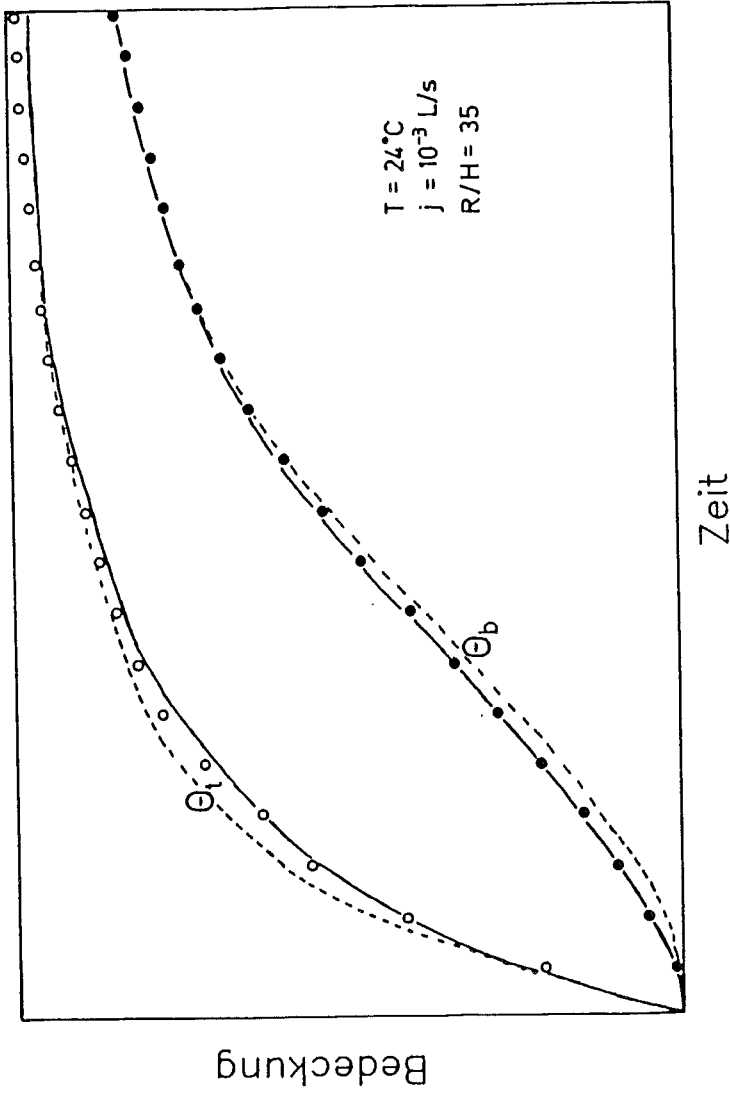


Bild 23 : Simulation der langsamen Adsorption bei 24°C mit den im Bild 21 gezeigten Haftkoeffizienten. ●, ○ gemessene Bedeckungen. Die gestrichelten Kurven zeigen die Simulation mit den in Bild 21 gestrichelt dargestellten Haftkoeffizienten

4.6.2 Desorptionskoeffizienten

Eine so einfache Zerlegung des Gesamtdesorptionsstromes wie die des Gesamtadsorptionsstroms bei der langsamen Adsorption in die platzspezifischen Ströme ist nur bei niedriger Temperatur möglich. Die langsame Adsorptionsmessung bei Raumtemperatur zeigte, daß die on-top-Besetzung fast ihren Sättigungswert von $\Theta_t = 1/4$ erreichte, während die Brückenbesetzung deutlich unterhalb der Sättigungsbedeckung blieb. Bei den Desorptionsmessungen unterhalb 55°C konnte immer nur eine Abnahme der Brückenbesetzung gemessen werden. Bei diesen Messungen ist es notwendig, auch die Nachadsorption $j_u S$ zu berücksichtigen, die durch den Rest-CO-Druck von etwa 10^{-10} mbar (j_u) bestimmt ist, da die Desorptionsraten die gleiche Größenordnung haben wie die Adsorptionsraten. Da der Nettostrom des CO's von on-top-Plätzen auf Brückenplätze, wie oben erwähnt, kleiner als die Abnahme der on-top-Bedeckung sein muß, und die on-top-Bedeckung ungefähr konstant bleibt, wird die Abnahme der Brückenbedeckung nur durch den Nettostrom des CO's von Brückenplätzen in die Gasphase ($j_u S_b - D_b \Theta_b$) beschrieben.

Wenn die Besetzung des Brückenplatzes bis unter die Meßgrenze gefallen ist, mißt man nur noch eine Abnahme der on-top-Besetzung. Diese Abnahme ergibt sich im allgemeinen nicht nur aus D_t , sondern es gibt auch einen Nettostrom des CO in die Brückenplätze und von dort aus in die Gasphase. Der Strom kann nur vernachlässigt werden, wenn der Desorptionskoeffizient für CO auf Brückenplätzen nicht viel größer ist als der für CO auf on-top-Plätzen, nur dann kann $D_t \Theta_t \gg D_b \Theta_b$ angenommen werden.

Bei Messungen oberhalb 55°C konnte bei der Desorption dann immer eine Änderung bei den Bedeckungen gemessen werden. Die Gesamtdesorption wird durch $\dot{\Theta}_g = j_u S_{td} + j_u S_{bd} - D_{td} \Theta_{td} - D_{bd} \Theta_{bd}$ beschrieben. Durch die Gleichung (2.28)

$D_{tg} \Theta_{tg} S_{bg} = D_{bg} \Theta_{bg} S_{tg}$ ist eine Beziehung zwischen $D_b \Theta_b$ und $D_t \Theta_t$ gegeben. Man ersetzt nun in der obigen Ratengleichung $D_{bd} \Theta_{bd}$ durch $D_{bg} \Theta_{bg} = S_{bd}/S_{tg} * D_{tg} \Theta_{tg}$, wobei Θ_{tg} die on-top-Bedeckung ist, die sich bei Θ_{bd} im Gleichgewicht ergeben würde. Es ergibt sich dann:

$$\dot{\Theta}_g = j_u(S_{td} + S_{bd}) - D_{td} \Theta_{td} - S_{bd}/S_{tg} D_{tg} \Theta_{tg} \quad (4.43)$$

Θ_{tg} und Θ_{td} unterscheiden sich dabei nur wenig; deshalb wird D_{tg} durch D_{td} ersetzt. Benutzt man nun die aus den langsamen Adsorptionsmessungen ermittelten Einzelhaftkoeffizienten, so kann D_{td} über die Gleichung

$$D_{td} = - \frac{\dot{\Theta}_g - j_u(S_{td} + S_{bd})}{\Theta_{td}(1 + S_{bd} \Theta_{tg} / (S_{tg} \Theta_{td}))} \quad (4.44)$$

berechnet werden. Den Desorptionskoeffizienten für das CO auf Brückenplätzen erhält man mittels der Gleichung (2.35)

$$D_{bd} = (S_{bd} \Theta_{tg}) / (S_{tg} \Theta_{td}) D_{td} \quad (4.45)$$

oder über die Ratengleichung als

$$D_{bd} = \frac{\dot{\Theta}_g - j_u(S_{td} + S_{bd}) + D_{td} \Theta_{td}}{\Theta_{bd}} \quad (4.46)$$

Die gesamte Berechnung läßt sich natürlich auch in umgekehrter Reihenfolge durchführen; in diesem Falle bestimmt man zuerst D_b und dann erst D_t .

Bild 24 zeigt die so erhaltenen Desorptionskoeffizienten, dargestellt in Form eines Arrheniusplots. Der Desorptionskoeffizient für das CO auf on-top-Plätzen zeigte bei der Berechnung keine Θ -Abhängigkeit. Dies ist keine Folge der dort gemachten Näherung $D_t(\Theta_{tg}) = D_t(\Theta_{td})$. D_b zeigt im Gegensatz hierzu eine Abhängigkeit von der Brückenplatzbesetzung.

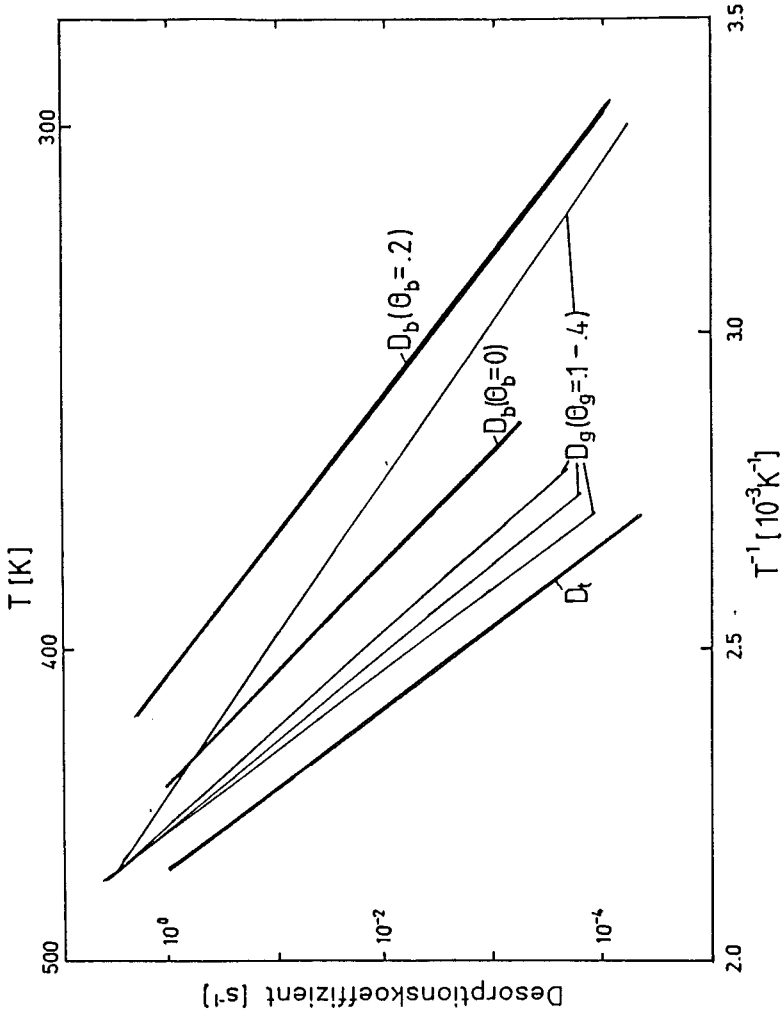


Bild 24 : Arrhenius-Plot der Desorptionskoeffizienten

Außerdem ist im Bild 24 auch der Gesamtdesorptionskoeffizient dargestellt, der z. B. mit TDS gemessen würde. Die Bedeckungsabhängigkeit läßt sich anhand dieses Bildes nun leicht erklären. Je höher die Bedeckung ist, desto höher ist auch der Anteil des CO's auf Brückenplätzen. Das Verhältnis zwischen den besetzten Brückenplätzen und on-top-Plätzen bestimmt die Lage des Gesamtdesorptionskoeffizienten zwischen D_t und D_b . Bei niedriger Temperatur werden die beiden Adsorptionsplätze weitgehend nacheinander besetzt (vgl. Adsorption bei -53°C , Bild 14), während bei hoher Temperatur das Verhältnis Θ_b/Θ_t im wesentlichen durch den Faktor $v_t S_b/v_b S_t$ gegeben ist. Deshalb tritt eine starke Bedeckungsabhängigkeit erst ab $\Theta_g \approx 1/4$ auf, da bei niedrigen Temperaturen erst ab da die Brückenplätze besetzt werden. Extrapoliert man den gemessenen Gesamtdesorptionskoeffizienten (im Bild 24) zu höheren Temperaturen, so schneiden sich die Geraden zu verschiedenen Bedeckungen. In diesem Schnittpunkt, der als Kompensationspunkt bezeichnet wird, sollte die Gesamtdesorption bedeckungsunabhängig sein, bei höheren Temperaturen sollte dann sogar bei niedriger Bedeckung schneller desorbiert werden als bei hoher Bedeckung. Da die Extrapolation für D_b und D_t an dieser Stelle aber keinen Schnittpunkt liefert, muß hier der Kompensationspunkt als Artefakt, abhängig vom untersuchten Temperaturbereich, betrachtet werden.

Eine Auswertung der Steigungen im Arrheniusplot liefert die Bindungsenergien und präexponentiellen Faktoren. Bild 25 zeigt die gefundenen Werte.

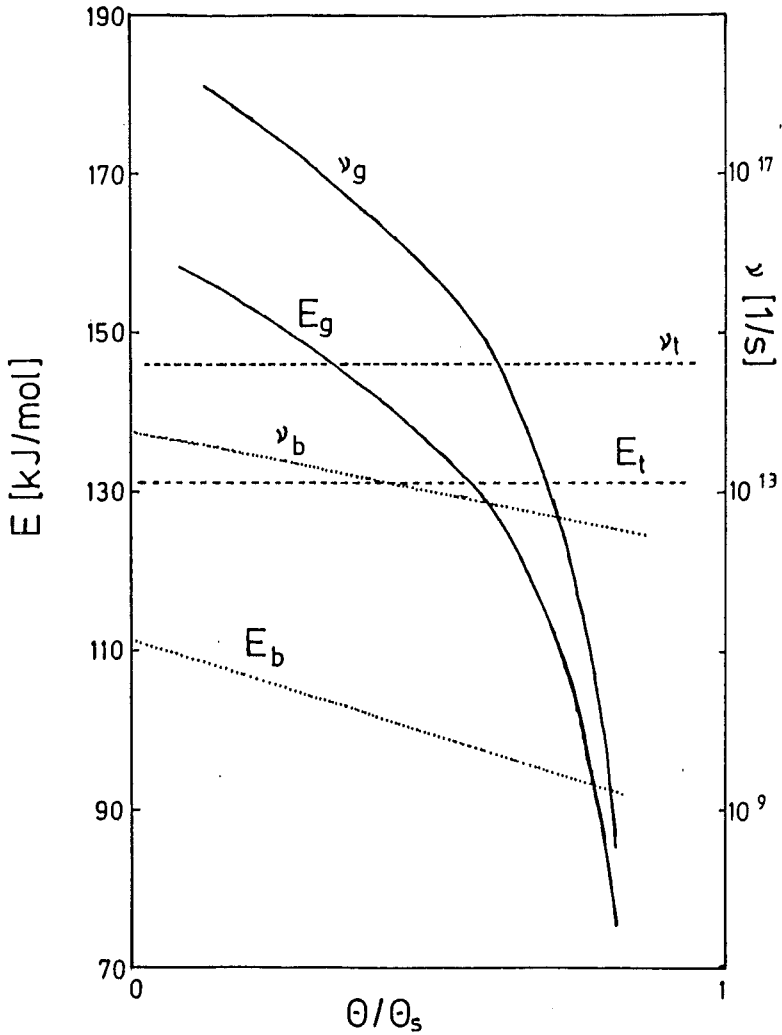


Bild 25 : Bindungsenergien und präexponentielle Faktoren als Funktionen der zugehörigen Bedeckungen

4.6.3 Transferkoeffizienten

Bei der bisherigen Auswertung konnten durch die Benutzung der Gleichgewichtsdaten die Ströme zwischen den Zuständen eliminiert werden. Diese für die Kinetik wichtigen Ströme lassen sich aber nun mit Hilfe der gefundenen Werte für S_t , S_b , D_t und D_b aus den Ratengleichungen leicht bestimmen. Für den Nettostrom zwischen den beiden Zuständen erhält man aus (4.5):

$$(HS_b\dot{\Theta}_t - RS_t\dot{\Theta}_b) = -\dot{\Theta}_t + jS_t - D_t\dot{\Theta}_t \quad (4.47)$$

Mit Hilfe der Beziehung (2.32) $H/R = D_t/D_b$ läßt sich einer der Transferkoeffizienten ersetzen und man erhält:

$$\begin{aligned} H/D_t(D_tS_b\dot{\Theta}_t - D_bS_t\dot{\Theta}_b) &= -\dot{\Theta}_t + jS_t - D_t\dot{\Theta}_t \\ H &= \frac{-\dot{\Theta}_t + jS_t - D_t\dot{\Theta}_t}{(D_tS_b\dot{\Theta}_t - D_bS_t\dot{\Theta}_b)} D_t \end{aligned} \quad (4.48)$$

Man kann nun gemäß (4.45) $D_b\dot{\Theta}_b$ durch $S_b/S_{t_g} * D_t\dot{\Theta}_{t_g}$ ersetzen, aus $(D_tS_b\dot{\Theta}_t - D_bS_t\dot{\Theta}_b)$ wird dabei $D_tS_b(\dot{\Theta}_t - S_t/S_{t_g}\dot{\Theta}_{t_g}) \approx D_tS_b(1 - \partial S_t/\partial \Theta_t)\Delta\dot{\Theta}_t$, wobei $\Delta\dot{\Theta}_t = \dot{\Theta}_t - \dot{\Theta}_{t_g}$ die Größe des Ungleichgewichts zu festem Θ_b ist. Für (4.48) ergibt sich mit dieser Näherung:

$$H = \frac{-\dot{\Theta}_t + jS_t - D_t\dot{\Theta}_t}{S_b(1 - \partial S_t/\partial \Theta_t)\Delta\dot{\Theta}_t} \quad (4.49)$$

Mit den Gleichungen (4.48) bzw. (4.49) läßt sich nun aus den schnellen Adsorptions-Desorptionsmessungen die jeweilige Größe des Transferkoeffizienten berechnen. Der Transferkoeffizient R wird über die Gleichung (2.32) $R = D_b/D_t H$ bestimmt. Wie die Gleichung (4.49) zeigt, ist die Genauigkeit, mit der die Transferkoeffizienten berechnet werden können, im wesentlichen durch die Meßgenauigkeit für die Größe des Ungleichgewichts bestimmt, also durch die Differenz zweier fast gleich großer Zahlen. Deshalb ist es günstig, diese Werte

anhand von Simulationen zu überprüfen und zu verbessern. Bild 26 zeigt eine Simulation der Desorption mit den oben bestimmten Desorptionskoeffizienten und den optimierten Transferkoeffizienten. Die hieraus ermittelten präexponentiellen Faktoren sind für H: $v_{\text{t}}^* = 10^7 \text{s}^{-1}$ und für R: $v_{\text{b}}^* = 10^6 \text{s}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie für den Wechsel eines Teilchens von einem on-top-Platz auf einen Brückenplatz beträgt $E_{\text{t}} - E^* = 60 \text{ kJ/mol}$ und für den Wechsel in der umgekehrten Richtung $E_{\text{b}} - E^* = 40 \text{ kJ/mol}$.

Zu bemerken ist noch, daß bei der Bestimmung der Parameter D_{b} und D_{t} von den in Abschnitt 4.6.1. näherungsweise bestimmten Einzelplatzhaftkoeffizienten ausgegangen wurde. Bei der Bestimmung der Transferkoeffizienten wurden außer diesen Haftkoeffizienten noch die bestimmten Desorptionskoeffizienten benutzt.

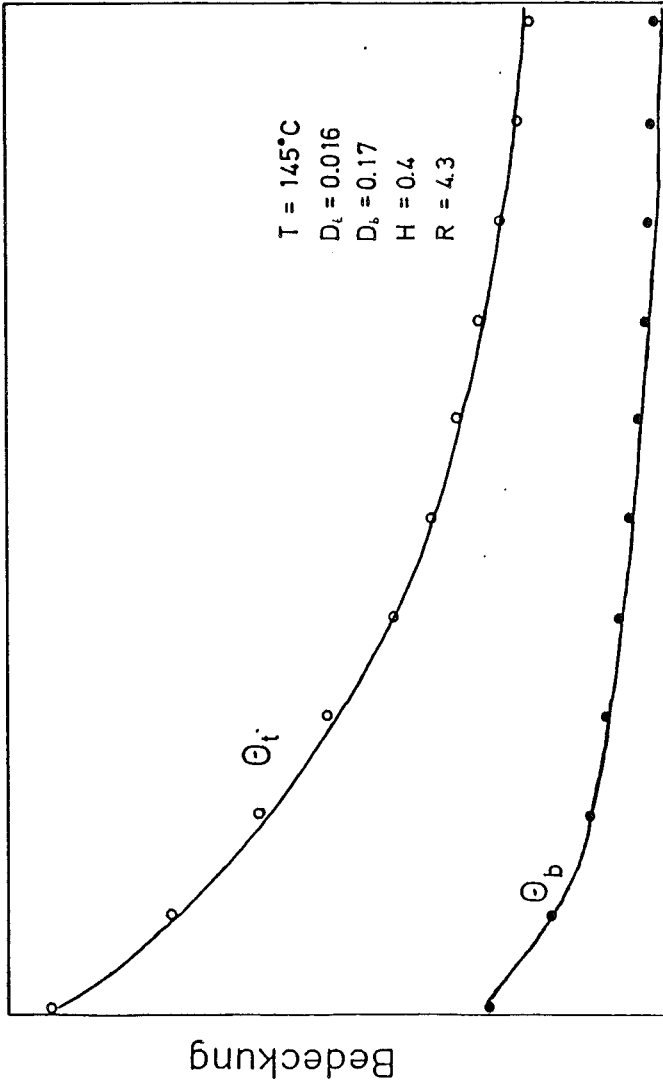


Bild 26 : Simulation einer Desorptionsmessung bei 145°C

5. Schluß

In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß mit zeitaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie eine wesentlich detailliertere Bestimmung der Kinetik möglich ist als mit den bisher üblichen Methoden wie TDS oder Austrittsarbeitsmessungen. Mit Hilfe von TREELS konnte erstmalig für ein Adsorptionssystem die Kinetik unter voller Berücksichtigung zweier verschiedener Adsorptionsplätze bestimmt werden. Es zeigte sich, daß dazu die Einzelplatzbedeckungen bei der langsamen Adsorption bei tiefen Temperaturen, im Gleichgewicht und bei den schnellen Adsorptions-Desorptionsmessungen ausgewertet werden mußten. Die Kinetik des Systems CO/Pt(III) wird durch die Ratengleichungen (4.5) und (4.6) beschrieben.

$$\dot{\Theta}_t = jS_t - D_t\Theta_t - HS_b\Theta_t + RS_t\Theta_b$$

$$\dot{\Theta}_b = jS_b - D_b\Theta_b + HS_b\Theta_t - RS_t\Theta_b$$

Die Analyse der schnellen Adsorptions-Desorptionsmessungen lieferte eine qualitative Beschreibung der Kinetik während der Adsorption und der Desorption, dargestellt im Bild 20. Wie dabei gezeigt wurde, fließt während der Adsorption neben den Strömen aus der Gasphase in die beiden Adsorptionszustände ein Nettostrom des CO's von Brückenplätzen in on-top-Plätze; bei der Desorption haben alle Ströme die entgegengesetzte Richtung, es gibt also von jeder Platzsorte einen Strom in die Gasphase und außerdem noch einen von on-top-Plätzen auf Brückenplätze. Die genauere Auswertung im Kapitel 4.6 lieferte dann die platzspezifischen Parameter, die die Kinetik dann quantitativ beschreiben. Die dabei gefundenen Einzelplatzhaftkoeffizienten sind im Bild 21 dargestellt. Die ermittelten Energien sind im Bild 27 dargestellt.

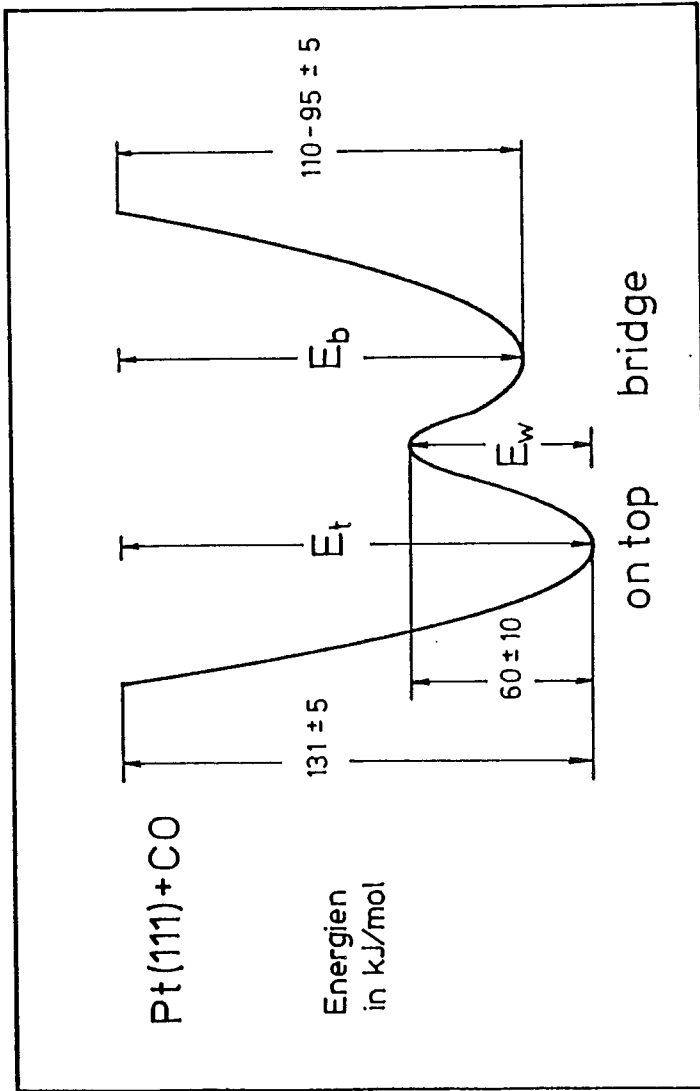


Bild 27 : Energien

Bei der Adsorption wurden eine aufgespaltene $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - und eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur beobachtet. Während es zu der $c(4 \times 2)$ ein Modell für die Anordnung der CO-Moleküle auf der Oberfläche gibt, ist für die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ die Anordnung der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bereiche noch ungeklärt. Wichtig ist, daß dabei im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen auch Brückenplätze besetzt sind.

Eine direkte Messung des Austauschstroms zwischen den beiden Plätzen war bisher noch nicht möglich; eine solche Messung ist aber geplant. Dazu muß das Besetzungsverhältnis aus dem Gleichgewicht gebracht werden, und die Adsorption und Desorption müssen abgestellt werden; dann bleibt die Gesamtbedeckung konstant, und das CO wechselt nur noch den Adsorptionsplatz. Diese Messung muß also bei tiefer Temperatur ($D_t, D_b \approx 0$) durchgeführt werden. Das notwendige Ungleichgewicht soll durch schnelle Adsorption mit Hilfe des Gasstrahls erreicht werden. Die Adsorption muß natürlich vor Erreichen der Sättigungsbedeckung abgebrochen werden. Danach wird das Einstellen des Gleichgewichts gemessen. Um die notwendige Zeitauflösung zu erzielen, sollen mehrere solcher Zyklen aufsummiert werden. Dazu muß nach Erreichen der Gleichgewichtsverteilung das CO von der Oberfläche entfernt werden, indem die Temperatur erhöht wird, bis es desorbiert. Die Kristallhalter muß dazu einen schnellen Wechsel der Kristalltemperaturen ermöglichen, um auch schnell wieder auf die Meßtemperatur zu kommen.

Die Diffusion des CO's auf der Pt(III)-Oberfläche ist für Reaktionen interessant. Um sie zu bestimmen, mißt man ort aufgelöst die Bedeckung. Aus dem stationären Bedeckungsprofil, das der scharf begrenzte Gasstrahl auf der Oberfläche erzeugt, läßt sich dann der Diffusionskoeffizient bestimmen.

Das System CO/Pt(III) liefert also noch eine Reihe interessanter Probleme, die mit unserer Apparatur untersucht werden können.

6. Literaturverzeichnis

- 1) H. Lammering,
Dissertation, Universität Hannover (1985)
- 2) U. Köhler,
Dissertation, Universität Hannover (1986)
- 3) B. E. Hayden, A. M. Bradshaw,
Surf. Sci. 125 (1983) 787
- 4) R. G. Tobin, R. G. Phelps, R. L. Richards,
Surf. Sci. 183 (1987) 427
- 5) H. Froitzheim, H. Hopster, H. Ibach, S. Lehwald,
Appl. Phys. 13 (1977) 147
- 6) A. M. Baro, H. Ibach,
J. Chem. Phys. 71 (1979) 4812
- 7) R. J. Grote, L. D. Schmidt,
Surf. Sci. 111 (1981) 260
- 8) N. R. Avery,
J. Chem. Phys. 74 (1981) 4202
- 9) H. Steiniger, S. Lehwald, H. Ibach,
Surf. Sci. 123 (1982) 264
- 10) P. R. Norton, J. A. Davies, T. E. Jackman,
Surf. Sci. 122 (1982) L593
- 11) G. Ertl, M. Neumann, K. M. Streit,
Surf. Sci. 64 (1977) 393
- 12) D. M. Collins, W. E. Spicer,
Surf. Sci. 69 (1977) 85

- 13) R. W. McCabe. L. D. Schmidt,
Surf. Sci. 66 (1977) 101
- 14) K. Verheij, J. Lux. A. B. Anton. B. Poelsma. G. Comsa.
Surf. Sci. 182 (1987) 390
- 15) A. M. Lahee, J. P. Toennies, Ch. Wöll,
J. Chem. Phys. 177 (1986) 371
- 16) A. M. Lehee, J. R. Manson, J. P. Toennies, Ch. Wöll,
J. Chem. Phys. 186 (1987) 7194
- 17) H. Ibach, W. Erley, H. Wagner,
Surf. Sci. 92 (1980) 29
- 18) L. D. Landau,
Theoretische Physik, Bd V,
(Akademie-Verlag Berlin, 1979)
- 19) G. Wedler,
Adsorption,
(Verlag Chemie, 1970)
- 20) T. L. Hill,
J. Chem. Phys. 17 (1949) 520
- 21) A. Clark,
The Theory of Adsorption and Catalysis,
(Academie Press NY, 1970)
- 22) R. H. Fowler,
Proc. Cambridge Phil. Soc. 31 (1935) 260
- 23) K. J. Laidler,
The Theories of Chemical Reaction Rates,
(Mc Graw Hill, 1969)

- 24) K. J. Laidler.
Chemical Kinetics,
(Harper & Row. NY, 1987)
- 25) W. Ludwig,
Festkörperphysik,
(Akademische Verlagsgesellschaft Wiesbaden, 1978)
- 26) Landau,
Theoretische Physik, Bd X,
(Akademie-Verlag Berlin, 1983)
- 27) G. Wedler,
Lehrbuch der physikalischen Chemie,
(Verlag Chemie, 1981)
- 28) H. Froitzheim,
J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 34 (1984) 11
- 29) H. Ibach, D. L. Mills,
Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations,
(Academie Press, NY, 1982)
- 30) H. Froitzheim,
Electron Spectroscopy for Surface Analysis (Ed. Ibach),
(Springer, Berlin, 1977)
- 31) E. Evans, D. L. Mills,
Phys. Rev. B5 (1972) 4126
- 32) D. L. Mills,
Surf. Sci. 48 (1975) 59
- 33) H. J. Krebs, H. Lüth,
Appl. Phys. 14 (1977) 337
- 34) H. Froitzheim, M. Schulze,
J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 45 (1987) 19

- 35) N. V. Richardson, A. M. Bradshaw,
Surf. Sci. 88 (1979) 255
- 36) Kisliuk,
J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 95
- 37) A. M. Baro, H. Ibach,
Surf. Sci. 103 (1981) 248
- 38) H. Froitzheim,
Topics in Current Phys. 4 (1977)
- 39) E. G. McRae,
Rev. Mod. Phys 51 (1979) 541
- 40) S. M. Thurgate, P. J. Jennings.
Appl. Surf. Sci. 22/23 (1985) 478

Danksagung

Für die Möglichkeit, die Arbeit am Institut für Festkörperphysik durchzuführen, danke ich Herrn Prof. Dr. M. Henzler.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. H. Fritzsche für seine Ratschläge und die Diskussionen, die das Entstehen der Arbeit begleitet und wesentlich zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Ferner danke ich den Mitarbeitern des Instituts für ihre Hilfsbereitschaft, Herrn Dr. U. Köhler und Herrn E. Neumann insbesondere für die angenehme Zusammenarbeit.

Den Elektronik- und Mechanikwerkstattangehörigen danke ich für die Lösung technischer Probleme.

Außerdem bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Insbesondere danke ich meinen Eltern für ihre Geduld und Unterstützung während der letzten Jahre. Sie haben mir manche Belastung abgenommen und so zum Gelingen der Arbeit beigetragen.

Lebenslauf

Christian Mathias Schulze

12.03.1960	Geboren in Hannover
1966-1968	Besuch der Grundschule in Hannover
1968-1971	Besuch der Grundschule in Springe
1971-1980	Besuch des Otto-Hahn-Gymnasiums in Springe
Okt.1980-Apr.1986	Studium der Physik an der Universität Hannover
Okt.1982	Vordiplomprüfung in Physik
Apr.1983	Vordiplomprüfung in Mathematik
Apr.1986	Diplomhauptprüfung in Physik
seit Mai 1986	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover

