

**Lehrstuhl für Physikalische Chemie
Technische Universität München**

**Untersuchung von katalytischen
Eigenschaften gröÙenselektierter Cluster
mittels gepulster Molekularstrahlen**

A. Martin Röttgen

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen
Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J.A. Lercher

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. U.K. Heiz
2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Die Dissertation wurde am 22.06.2007 bei der Technischen Univer-
sität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am
18.07.2007 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
I Einleitung	1
II Experiment	7
1 Experimenteller Aufbau	9
1.1 Erzeugung der Cluster	10
1.2 Clusterführung und Massenselektion	12
1.3 Analysenkammer	14
1.3.1 Kristallhalter	16
1.3.2 Differentiell gepumptes Quadrupol-Massenspektrometer . .	18
1.3.3 Aufbau des gepulsten Ventils	19
1.3.4 Aufbau der MIES/UPS-Quelle	21
1.3.5 MgO-Filmpräparation	23
1.3.6 Vorbereitung zur Deposition	24
2 Methoden	27
2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	27
2.1.1 Durchführung der TDS-Messung mit Methanol	28
2.1.2 Temperaturkalibrierung	28
2.2 Gepulstes Ventil (PV)	29
2.2.1 Signal-Kalibrierung	31
2.2.2 Katalytische Reaktivität (TOF)	33
2.2.2.1 Berechnung der TOFs	34
2.2.3 Reaktionswahrscheinlichkeit (RP)	35
2.2.3.1 Collection Zone-Modell (CZ)	35
2.2.3.2 RP-Berechnung	36
2.2.4 Molenbruch-Messung (MF)	37
2.2.5 Time-Delay-Messung (TD)	40
2.2.6 Titrations-Messung	40
2.2.7 CO-Vergiftung	41
2.3 Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES)	43

III	CO-Oxidation an Pd_n Cluster	45
3	Turnover Frequency (TOF)	47
3.1	Ergebnisse und Diskussion	47
3.2	Zusammenfassung und Ausblick	56
4	Molenbruch-Messungen (MF)	59
4.1	Ergebnisse und Diskussion	59
4.2	Zusammenfassung und Ausblick	65
5	Time-Delay-Messungen (TD)	67
5.1	Ergebnisse und Diskussion	67
5.2	Zusammenfassung und Ausblick	74
6	Titrations-Messungen	75
6.1	Ergebnisse und Diskussion	75
6.2	Zusammenfassung und Ausblick	78
7	CO-Vergiftung	81
7.1	Ergebnisse und Diskussion	81
7.2	Zusammenfassung und Ausblick	86
IV	Oberflächencharakterisierung mit MIES	87
8	Ergebnisse und Diskussion	89
8.1	Kalibrierung	89
8.2	Methanol/Mo(100)-System	93
8.3	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Zusammenfassung	97
V	Anhang	99
	Abkürzungen	101
	Prozedur: Clusterdeposition	103
	Prozedur: Messende	105
	Prozedur: MgO-Filmpräparation	107
	Berechnung der Clusterbedeckung	109
	Simulation α_{global}	111
	Ergebnisse von α_{global}	114
	Temperaturkonversionstabelle der Kristalle	115
	Literaturverzeichnis	121

Teil I

Einleitung

Um die Jahrtausendwende hat die Nanotechnologie ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) an Auftrieb gewonnen, was auf das wirtschaftliche Potential verbunden mit ökologischen Gesichtspunkten zurückzuführen ist. Sie gilt als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts neben der Bio- und Gentechnologie [1]. Dies beruht auf dem Menschheitstraum Objekte des täglichen Gebrauchs aus atomaren Bausteinen Stück für Stück aufzubauen und auf diese Weise neue definiert-funktionalisierte Materialien zu erschaffen (*Bottom-Up*-Ansatz). In wissenschaftlichen Einzelanwendungen ist dies bereits gelungen so z.B. die Anordnung von einzelnen Atomen zum *IBM*-Logo mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops (*STM*). In der Regel werden solche Beispiele zur Veranschaulichung der technischen Möglichkeiten plakativ dargestellt, jedoch ist man von der Realisierung im großtechnischen Maßstab noch weit entfernt. Auch fehlt es an Theorien, die die Phänomene im Nanometer-Bereich hinreichend erklären können. Die bereits verfügbaren nanotechnisch modifizierten Materialien gehen aus dem *Top-Down*-Ansatz hervor wie z.B. diverse Beschichtungen als kratzfester Lack oder als temperatur- und korrosionsbeständige Oberflächen, die durch Verdampfungs- oder Impregnierungs-techniken entstehen. Es hat sich gezeigt, dass die Menschheit teilweise bereits seit Jahrhunderten "*Nanotechnologie*" einsetzt, wie beim Färben von Kirchenfensterglas mit unterschiedlichen Partikelgrößen von Gold. Sie hat ihre größte Anwendung/Verbreitung in den Bereichen Chemie, Messtechnik sowie Medizintechnik/Gesundheit und ihr wird ein beachtliches Steigerungspotential in den nächsten Jahren zugestanden [1].

In dieser Arbeit wird der *Bottom-Up*-Ansatz verwendet, um grundlegende Einblicke in das chemisch katalytische Verhalten von massenselektierten auf oxidischen Oberflächen geträgerten Clustern zu erhalten. Dabei wird versucht, durch die Wahl der Clustergöße, eine repräsentative Aussage über Größeneffekte zu formulieren. Die physikalischen wie chemischen Eigenschaften von Clustern können nicht vom Festkörper aus extrapoliert werden. Aufgrund der geringen Ausdehnungen machen sich mit abnehmender Größe Quanteneffekte in einem vom Festkörper aus "*nicht-skalierbaren*" Größenbereich bemerkbar [2]. Aufgrund der Tatsache, dass die Real-Katalysatoren in der Regel auf oxidischen Materialien geträgert sind, werden die erzeugten massenselektierten Cluster auf oxidischen Substraten deponiert und bei einem Basisdruck von ($\sim 3 \times 10^{-10} \text{ mbar}$) deren Einfluss auf die physikochemischen und katalytischen Eigenschaften untersucht ([3, 4] und Referenzen hierin). Als Modell-Reaktion wird die CO-Oxidation mit Sauerstoff verwendet. Aufgrund der geringen Ausdehnung der Cluster müssen Effekte wie die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Substratoberfläche, der Ober-

flächendiffusion und der hiermit verbundenen Prozesse des “*spillovers*”, Springen vom Cluster auf das Substrat, und der “*Adlineation*”, Adsorption an eindimensionalen Fehlstellen (Linearitäten), gegebenenfalls berücksichtigt werden.

Zur Untersuchung der geträgerten und massenselektierten Cluster wurden zwei gepulste Ventile in Kombination mit einem differentiell gepumpten Quadrupol-Massenspektrometer in die *Ultra-Hochvakuum*-Apparatur (*UHV*) implementiert. Hiermit ist es zum ersten Mal möglich Größeneffekte und den damit verbundenen *reverse spillover*, also das Springen der Adsorbate vom Substrat auf den Cluster, an geträgerten Clustern zu bestimmen. Zusätzlich wird die CO-Oxidation als Funktion des Molenbruchs der gepulsten Reaktanten untersucht. Darüber hinaus wird der “*Single*”-Kristallhalter, also ein Kristallhalter für **einen** Einkristall, durch einen “*Multiplen*”-Kristallhalter ersetzt, der bis zu drei Einkristalle aufnehmen kann. Mit Hilfe des modifizierten Kristallhalters lassen sich in der gleichen *UHV*-Kammer, ohne das Vakuum zu brechen, vergleichende Experimente an verschiedenen Einkristallen und verschiedenen oxidischen Filmen sozusagen “*in situ*” durchführen. Für die “*Cavity Ringdown*”-Spektroskopie sowie für das Mikrokalorimeter wird eine relativ hohe Clusterbedeckung auf einer kleinen Substratfläche benötigt, weshalb ein im Radiofrequenzbereich betriebener konischer Oktopol entwickelt wurde, mit dessen Hilfe der Clusterstrahl auf die Substratoberfläche zur Verkürzung der Depositionszeit fokussiert wird. Das konische Design wurde unter anderem von dem Massenspektrometer-Hersteller *Extrel* nachgebaut und wird bereits kommerziell vertrieben. Abschließend wird eine für die Arbeitsgruppe neue Spektroskopiemethode, Photoelektronenspektroskopie mittels angeregter, metastabiler He^{*}-Atome (*Metastable Impact Electron Spectroscopy, MIES*), in die bestehende Apparatur implementiert und deren prinzipielles Funktionieren (*Proof-of-Principle*) anhand von Kalibrierungsmessungen gezeigt.

Diese Dissertation gliedert sich in drei Abschnitte. Der erste Abschnitt beschreibt den experimentellen Aufbau der *Ultra-Hochvakuum*-Apparatur sowie die Methoden zur Extraktion physikochemischer und kinetischer Parameter. Ebenso werden auf noch nicht publizierte Änderungen an der Anlage eingegangen. Der experimentelle Aufbau ist in verschiedenen Publikationen und Promotionsarbeiten bereits ausführlich beschrieben worden [3, 5–7], weshalb an dieser Stelle eine verkürzte Beschreibung der Anlage ausreicht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf den gepulsten Molekularstrahl-Experimenten, die in dieser Arbeit die Hauptuntersuchungsmethode in Bezug auf die katalytische Reaktivität

darstellen.

Im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse der CO-Oxidation an massenselektierten Palladium-Cluster präsentiert und anschließend diskutiert. Dabei wird versucht einen Bezug zu den Ergebnissen anderer Forschergruppen herzustellen. Es wird nicht nur der Einfluss der Clustergröße und Clusterbedeckung untersucht sondern auch deren Effekt auf die Oberflächendiffusion der Adsorbate.

Der letzte Abschnitt stellt eine Auseinandersetzung mit der *MIE*-Spektroskopie dar, die in die bestehende Apparatur implementiert wird und ergänzende Informationen zu den vorhandenen Untersuchungsmethoden liefern soll. Es wird eine Abschätzung der Sensitivität und des Potentials dieser Technik angegeben.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse sowie der Anhang mit für den Experimentator wichtige Prozeduren und weiterführenden Informationen schließt zusammen mit dem Literaturverzeichnis diese Arbeit ab.

Teil II

Experiment

Kapitel 1

Experimenteller Aufbau

Die experimentelle Anlage besteht aus einer Laserverdampfungsquelle, einem System aus elektrostatisch und radiofrequenzbetriebenen Ionenoptiken und einer Analysenkammer zur Untersuchung der physikochemischen Eigenschaften der Cluster. Diese werden dabei über eine differentiell gepumpte Ionenführungseinheiten bestehend aus einem System an elektrostatischen Linsen, einem Oktopol, einem Quadrupoldeflektor und einem Quadrupol-Massenspektrometer (*QMS 1*) zur Massenselektion der Cluster in die sog. Analysenkammer geführt (Abb. 1.1). Das *QMS 2* in Verbindung mit einem konischen Oktopol wird für das Mikrokalorimeter-Experiment benötigt, weshalb im weiteren nicht mehr darauf eingegangen wird. Die differentiellen Pumpstufen werden zur Überwindung des

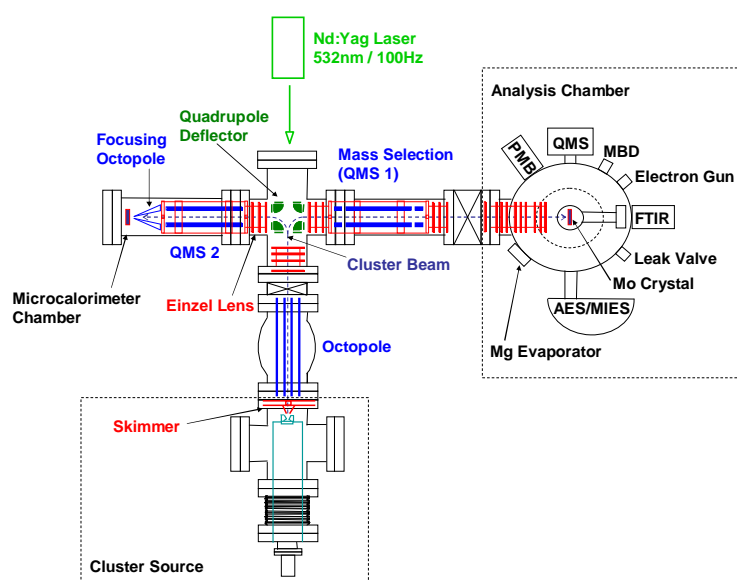


Abbildung 1.1: Gesamtüberblick über den experimentellen Aufbau

Druckunterschieds zwischen der Clusterquelle (1×10^{-1} mbar) und der Analysenkammer (1×10^{-10} mbar) eingesetzt. Darüber hinaus wird der Quadrupoldeflektor zur Richtungsänderung des Clusterstrahls um 90° benötigt, um die neutralen Cluster von den positiv geladenen abzutrennen (Abb. 1.1 auf Seite 9 “*Cluster Beam*”).

Die Cluster werden in der Analysenkammer unter *UHV*-Bedingungen auf eine dünne, am Vortag in der gleichen Kammer (sozusagen “*in situ*”) hergestellte MgO-Filmoberfläche mit einer maximalen kinetischen Energie von < 10 eV pro Cluster (“*softlanding*”-Bedingung) bei einer Kristalltemperatur von ~ 100 K deponiert. Auf diese Weise bleiben die Cluster auf der Filmoberfläche erhalten, ohne dass es zu einer Fragmentierung derselben kommt [7, 8]. Zur Vermeidung einer Agglomeration zwischen den Clustern untereinander wird eine Bedeckung zwischen 0.1 und 1.0 % einer Monolage (ML) bezogen auf 2.25×10^{15} MgO-Einheiten/cm² verwendet. Die Clusterbedeckung kann somit unabhängig von der Clustergröße gewählt werden (siehe Abschnitt 1.3.6 auf Seite 24).

In der Analysenkammer (1.6 auf Seite 15) steht für die Untersuchung der Cluster ein “*Molecular Beam Doser*” (*MBD*), zwei gepulste Ventile (*PV*), ein Leckventil, ein *FTIR* sowie eine *MIES/UPS*-Quelle zur Verfügung. Darüber hinaus wird zur Filmpräparation eine Elektronenkanone, ein Magnesiumverdampfer sowie ein Halbkugel-Elektronenenergie-Analysator für *Auger-Elektronen/MIE*-Spektroskopie benötigt.

1.1 Erzeugung der Cluster

Die Cluster werden in einem Laserverdampfungsverfahren hergestellt [3]. Dabei wird der gepulste Laserstrahl eines Nd:Yag-Lasers ($\lambda = 355$ nm mit Frequenzverdreifung, 100 Hz, 100 mJ, *Coherent Infinity 40-100*) auf eine hypozykloidal rotierende Palladium-Scheibe ($\varnothing 45$ mm, 1 mm Stärke, 99.95 % Reinheit, Rotationsgeschwindigkeit ca. 0.1 Hz) mittels einer Linse (Brennweite 1.0 m) fokussiert. Das auf diese Weise erzeugte Plasma muss durch einen Helium-Gaspuls (Reinheit 99.99990 % = 6.0, *Air Liquide*) in der Thermalisierungskammer (Abb. 1.2 auf Seite 11 “*Thermalization Chamber*”) und durch die Expansion ins Vakuum abgekühlt werden. Der Gaspuls wird mittels eines Pre-Triggers, bezogen auf den Laserpuls, mit etwa $100 \mu\text{s} - 6000 \mu\text{s}$ eingestellt. Durch den Thermalisierungsprozess kommt es zur Aggregation der Cluster, wobei deren Größenverteilung vom Pre-Trigger, von der Gasmenge, von der Pumpleistung der Vakuumpumpen sowie von der Kombination aus Thermalisierungskammer und Expansionsdüse (Abb.en

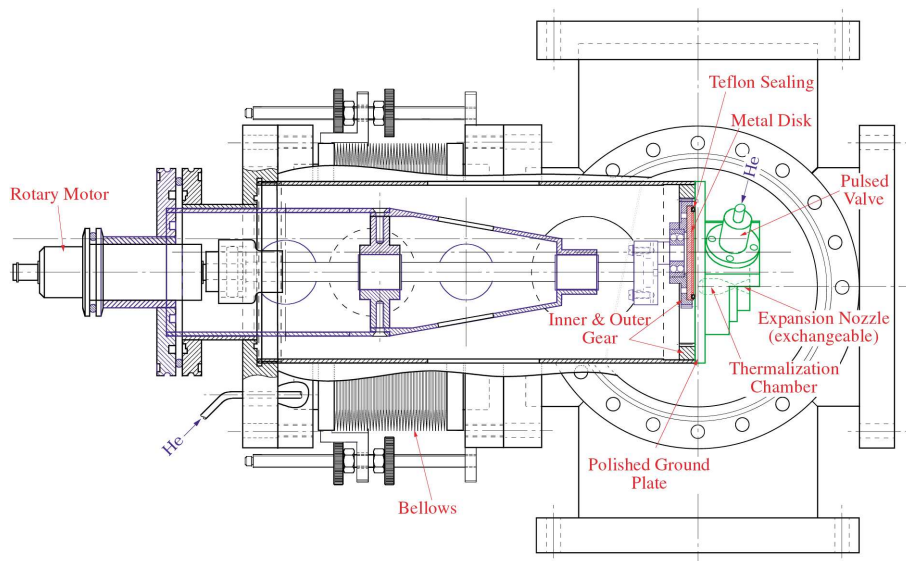


Abbildung 1.2: Detaillierte Skizze der Clusterquelle

1.2 und 1.3 “*Expansion Nozzle*”) abhängt (weitere Details in [5, 7]).

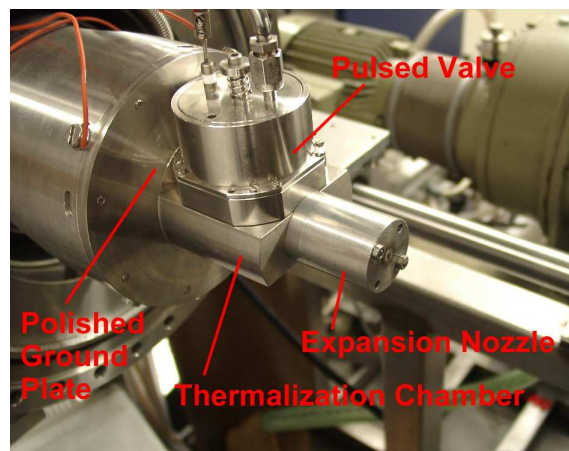


Abbildung 1.3: Foto der Clusterquelle

Das Helium wird mittels eines modifizierten gepulsten Ventils nach Proch [9] direkt auf den Ablationsort der Palladium-Scheibe (“*Target*”) gerichtet. Das Herzstück des gepulsten Ventils stellt eine Piezo-Scheibe (*T286.23*, Kapazität ca. 60 pF, *Physik Instrumente, Karlsruhe*) dar, die mit einem Zweikomponenten-Silberkleber auf eine Metallscheibe geklebt wird. Im Mittelpunkt der Metallscheibe wird ein Stößel befestigt, dessen Ende mit einem Viton-Ring beklebt wird. Durch das Anlegen einer negativen Spannung an die Piezo-Scheibe wird das gummierte Ende des Stößels von der Austrittsöffnung des Ventils weggehoben und das

Gas gelangt in die Kammer. Eine genaue Darstellung wird bei der Beschreibung der Analysenkammer im Abschnitt 1.3.3 auf Seite 19 erfolgen.

Um die enorme Gasmenge von der Clusterquelle selbst pumpen zu können, wird eine 1000 qm/h Wälzkolbenpumpe (*WKP1000*, *Pfeiffer Vacuum*) eingesetzt, die wiederum von zwei *Leibold*-Drehschieberpumpen (65 qm/h, *Trivac D65B* und 30 qm/h, *Trivac D30A*) vorgepumpt wird.

1.2 Clusterführung und Massenselektion

Die in der Clusterquelle erzeugten Cluster gelangen durch einen *Skimmer* (Öffnungs- \varnothing 5 mm) in die zweite Kammer der Clusterquelle (Abb. 1.1 auf Seite 9 "*Octopole*"). Der Arbeitsdruck in der Vakuumkammer liegt je nach gewünschter Clustermasse zwischen 5×10^{-4} und 2×10^{-3} mbar. Die Ionenführung erfolgt hierbei durch einen linearen Oktopol (Öffnungs- \varnothing 9 mm, Länge 150 mm, Stab- \varnothing 3 mm), der mit einem Amateurfunktransceiver (*Yaesu*, *FT-920* mit FM-Einheit) als Radiofrequenzquelle betrieben wird. Das Verhältnis zwischen Stabradius und Öffnungsradius des Oktopols (auch als "*trap radius*" bezeichnet) wurde dabei so gewählt, dass der Literaturwert von 0.33 exakt eingehalten wurde [10]. Zur unteren Massenbegrenzung wird symmetrisch ein DC-Potential (i.d.R. ≤ -30 V) an die Oktopolstäbe gelegt. Die Einspeisung der RF- sowie der DC-Spannung erfolgt über einen Transformerschaltkreis (Abb.1.4 auf Seite 13), welcher die RF-Amplitude in Abhängigkeit von der Betriebsfrequenz bis zu einem Faktor von ca. 4 auf 700 – 1000 V erhöht.

Der Schaltkreis hat sich als anfällig erwiesen, wobei häufig die Spulen *L1* und *L2* ausgefallen sind. Zur Zeit sind verschiedene Modifikationen im Einsatz. Die wesentlichen Änderungen bestehen nun darin, dass (1) zwischen AC-Eingang und Spule ein Hochtemperaturwiderstand (22 Ohm) eingebaut wurde, und (2) die Spulen *L1* und *L2* in die Transformerspule direkt integriert wurde. Die DC-Spannung wird über einen 6.8 kOhm Widerstand symmetrisch in die sekundärseitige Wicklung eingeschleift. Die Primär- und Sekundärwicklung wird dabei an den jeweilig gewünschten Frequenzbereich unter Berücksichtigung der Kapazität des eingesetzten Oktopols angepasst.

Ausgehend von der Geometrie des linearen Oktopols wurde ein konischer Oktopol (Abb. 1.5 auf Seite 13) zur Fokussierung des Clusterstrahls auf eine kleine Substratfläche, z.B. auf einen Cantilever mit einer Fläche von 2.5×10^{-4} cm², ent-

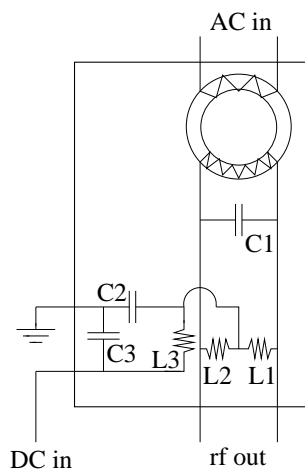


Abbildung 1.4: Transformerschaltkreis für die Einspeisung des DC-gefloateten RF-Trägersignals. Spulen $L1$, $L2$, $L3$: 2 mH; $C1$: 50 pF; $C2$: 1000 pF; $C3$: 100 pF; Wicklungsverhältnis der Spule 3 : 12.

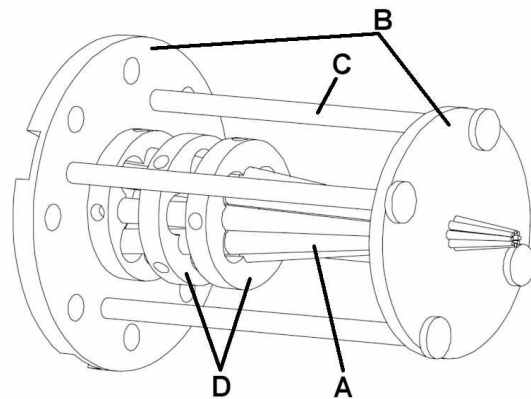


Abbildung 1.5: 3-dimensionale Ansicht des fokussierenden RF-Oktopols bestehend aus acht konischen Stäben **A** (\varnothing 3 mm und 0.5 mm an der Verjüngung), die wiederum zueinander konisch angeordnet sind (Öffnungs- \varnothing 9 mm, Ausgangs- \varnothing 1 mm). Die konische Form wird durch zwei Teflon-Platten **B** (an jedem Ende) verbunden über vier Schlossschrauben **C** und durch zwei Metallringe **D** gewährleistet.

wickelt [11]. Dabei stellt der konische Oktopol keinen Phasenraumkompressor wie der “*Collisional Focusing Ion Guide*” (*CFIG*) dar, was zu einem Divergieren des Clusterstrahls nach dem Verlassen des Oktopols führt. Demzufolge muss das Substrat in einem Abstand von 1 – 5 mm vor dem Ende des Oktopols positioniert werden. *CFIGs* zeichnen sich dadurch aus, dass senkrecht zum Partikelstrahl ein inertes Puffergas im Druckbereich von mehreren Torr hinzugepult wird [12–16]). Aufgrund der auftretenden Stöße verlieren die Partikel Energie und werden durch die RF-Felder eines Multipols in dessen Längsachse fokussiert. Die Verwendung eines *CFIGs* war im Falle des Mikrokalorimeters aufgrund der notwendigen (U)HV-Bedingungen nicht möglich. Der Schaltkreis in Abb. 1.4 hat sich im Einsatz mit dem konischen Oktopol ohne die genannten Modifikationen bewährt [17].

Nach dem Verlassen des linearen Oktopols gelangen die Cluster über eine Lochblende (“*Plate 1*”, kurz “*P1*”) und einen Satz an elektrostatischen Einzellinsen (Platten 4, 5 und 6) in den Quadrupoldeflektor, in welchem die neutralen Cluster von den Geladenen abgetrennt werden (Deflektorkammer). Die neutralen Cluster fliegen in Richtung des Fensterflansches des Lasers und werden

von einer Quarzscheibe aufgefangen, die senkrecht zum Laserstrahl / neutralen Clusterstrahl verschiebbar ist. Die Potentiale an den Eingangs-, Ausgangsplatten und den Deflektorstäben wird so gewählt, dass nur positiv geladene Cluster um 90° in Richtung zur Analysenkammer abgelenkt werden. Die Deflektorkammer wird durch eine 10001/s Turbomolekularpumpe (*TPU 1600, Pfeiffer Vacuum*) während der Deposition bei einem Druckbereich von 10^{-8} bis 10^{-7} mbar gehalten. Bereits hier findet eine gewisse Massenselektion statt, die allerdings noch nicht ausreicht. Um eine bessere Massenauflösung zu erreichen, werden die positiven Cluster über eine weitere Einzellinse in das bereits oben kurz erwähnte Quadrupol-Massenspektrometer *QMS 1 (ABB Extrel Merlin, 4000 amu)* geleitet (siehe Abb. 1.1 auf Seite 9). Das *QMS 1* verfügt neben einer Ein- (“EQ” bzw. “Qin”) und Austrittslinse (“ELFS” bzw. “Qout”) auch über einen sog. Pre- und Postfilter (“PS”), der jeweils aus 4 Kurzstäben besteht, elektrisch isoliert an die eigentlichen Oktopolstäbe fixiert ist und mit einer Gleichspannung betrieben wird. Dieser Filter soll ein Divergieren des Partikelstrahls vor und nach dem *QMS* unterbinden, indem das RF-Feld durch den zusätzlichen Stabsatz nicht abrupt endet. Für eine weitergehende Erklärung des Funktionsprinzips eines Quadrupol-Massenspektrometers wird auf die Literatur verwiesen [10, 18].

Anschließend werden die massenselektierten Cluster mittels mehreren Einzellinssystemen in die Analysenkammer geleitet und auf die präparierte Kristalloberfläche (MgO(100)/Mo(100)) gelenkt. Für jede Clustergröße müssen die Spannungen der Einzellinsen, der Lochplatten, des Oktopols sowie die der Deflektoreinheit angepasst werden. Auch ein Optimieren während der Deposition der Cluster ist zwingend erforderlich, um eine hinreichende Bedeckung an massenselektierten Clustern zu erhalten.

1.3 Analysenkammer

In der Analysenkammer werden die massenselektierten Cluster auf einem definierten, am Vortag “*in situ*” hergestellten Magnesiumoxid-Film unter *softlanding*-Bedingungen bei einer Substrattemperatur von ≤ 100 K deponiert. Der MgO-Film weist dabei i.d.R. eine Schichtdicke von 10 – 20 Monolagen (ML) auf, um eine Entladung der positiven Cluster an der Oberfläche durch das Tunneln von Elektronen durch den dünnen Film zu gewährleisten. Der Clusterstrom wird mit Hilfe des Piko-Amperemeters gemessen und mit der *LabView*-Software über den zeitlichen Verlauf integriert. Die Software ist bereits so programmiert, dass sie die tatsächliche Bedeckung an Clustern auf der MgO(100)-Oberfläche nach jedem In-

tegrationsschritt ausgibt. Die Bedeckung wird dabei mit Cluster pro MgO-Einheit ($1 \text{ ML} = 2.25 \times 10^{15} \text{ MgO-Einheiten/cm}^2$) angegeben [6].

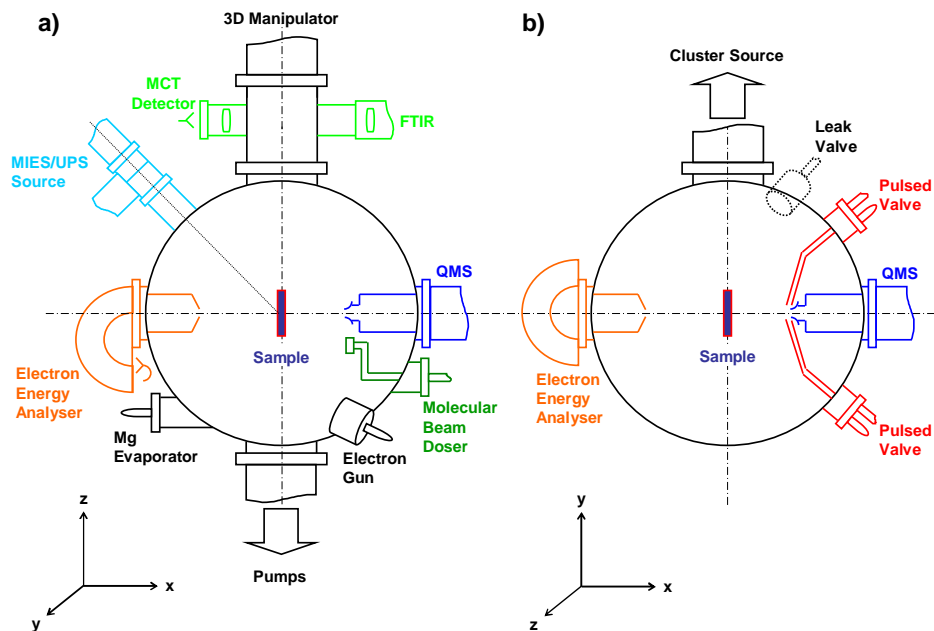


Abbildung 1.6: Skizze der Analysenkammer in zwei Ansichten: a) Seitenansicht in Richtung Quadrupoldeflektor, b) drehen der Ansicht a) um die QMS-Achse um 90° mit Blick vom 3D-Manipulator über FTIR und die Probe ("Sample") in Richtung der Vakuumpumpen.

Zur Untersuchung der deponierten Cluster stehen, wie in der Übersichtsabbildung 1.1 auf Seite 9 kurz skizziert, folgende Methoden zur Verfügung. Die Methode der Temperaturprogrammierten Desorption (TPD) und der Temperaturprogrammierten Reaktion (TPR) wird zur Darstellung des Desorptions- bzw. des Reaktionsverhaltens des Adsorbats als Funktion der Temperatur bei einer konstanten Temperaturerhöhung der Probe (Heizrate von 2 K/s) eingesetzt. Die hierfür notwendigen Adsorptive werden über den kalibrierten Molekular Beam Doser (MBD) auf die Probe gebracht [3, 6, 7, 19]. Die in Abhängigkeit von der Substrattemperatur desorbierenden Spezies werden mit Hilfe eines differentiell gepumpten Quadrupol-Massenspektrometers (*QMA 430* mit 90° SEV , Balzers, in Skizzen als QMS bezeichnet) detektiert. Die Eichung des QMS in Verbindung mit den gepulsten Ventilen ist in Abschnitt 2.2.1 auf Seite 31 beschrieben. Die katalytische Reaktivität wird im Vergleich dazu mit gepulsten Molekularstrahlen (PMB) untersucht, die mit Hilfe von gepulsten Ventilen erzeugt und die Reaktionsprodukte wieder mit dem *QMA 430* detektiert werden (Abschnitt 2.2 auf

Seite 29). Zur indirekten Detektion u.a. der Bindungsverhältnisse am Cluster wird die *Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIRS)* an Oberflächen im Reflektions-/Absorptionsmodus (*RAIRS*) verwendet. Die elektronische Struktur der Oberfläche kann mit der Photoelektronenspektroskopie mittels angeregten Helium-Atome (*Metastable Impact Electron Spectroscopy/Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, MIES/UPS*) untersucht werden, indem diese wiederum mit den oberflächennahen Orbitalen bzw. Energiezuständen wechselwirken, folglich Energie an die Oberflächenelektronen übertragen und diese die Oberfläche verlassen. Die emittierten Elektronen werden anschließend mit dem Halbkugelanalysator in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie detektiert.

Für die Präparation der Magnesiumoxid-Filme ist die Analysenkammer zusätzlich ausgestattet mit einer Elektronenstrahlheizung (Abb.en 1.1 auf Seite 9 und 1.6 auf Seite 15: “*Electron Gun*”) zum Entfernen des MgO-Films, mit einem *Auger-Elektronen-Spektroskopiesystem* zur Reinheitskontrolle der Molybdän-Einkristalloberfläche sowie mit einem Magnesiumverdampfer zur Erzeugung von MgO-Filmen (vgl. Abschnitt 1.3.5 auf Seite 23).

Darüber hinaus verfügt die *UHV*-Kammer über ein Gasmanagementsystem (*GMS*) für hoch reine Laborgase, welches über eine 60 l/s Turbomolekularpumpe (*TMU 071P* mit *TC100, Pfeifer Vacuum*) bei einem Druck von etwa 5×10^{-8} mbar gehalten wird.

1.3.1 Kristallhalter

In dem Übersichtsfoto 1.7 auf Seite 17 ist der Kristallhalter (*KH*) dargestellt. Er besteht aus fünf Kupfer-Platten, die elektrisch voneinander durch 1.0 mm starke Saphir-Scheiben (\varnothing 48.6 mm, *Fa. Groh+Ripp, Idar Oberstein*) getrennt sind. Zur besseren Wärmeleitung wird auf beiden Seiten der Saphir-Scheiben eine Goldfolie aufgebracht (Reinheit 99.95 %, Stärke 0.025 mm, \varnothing 32 mm, *gewalzt, Güte NLD, Goodfellow*). In die Kupfer-Platten 1 bis 3 wird jeweils ein Tantal-Stab (\varnothing 3.16 mm) und in die Platte 4 werden drei Ta-Stäbe eingeschlagen. Die Platte 5 ist zur Aufhängung des Kristallhalters am Kühlrohr der differentiell gepumpten Rotationsdurchführung (*DPRF*) bestimmt. Die Kupfer-Platten wie die Saphir-Scheiben werden durch drei Schlossschrauben miteinander verpresst unter Verwendung von jeweils 2 mm starken *Macor*-Unterlegscheiben zur elektrischen Isolation. Zur Vermeidung von elektrischen Überschlügen zwischen der Platte 5 und den Ta-Stäben werden sechs Teflon-Hülsen über die Stäbe gepresst.

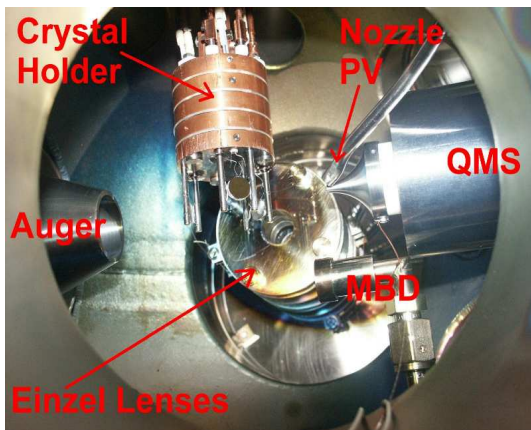


Abbildung 1.7: Foto der Analysenkammer mit Blick auf den Kristallhalter, das differenziell gepumpte *QMS*, die Eintrittslinse des Halbkugelanalysators (*Auger/MIES*), den *MBD*, die Düse des gepulsten Ventils und die Einzellinsen des Ionenführungssystems.

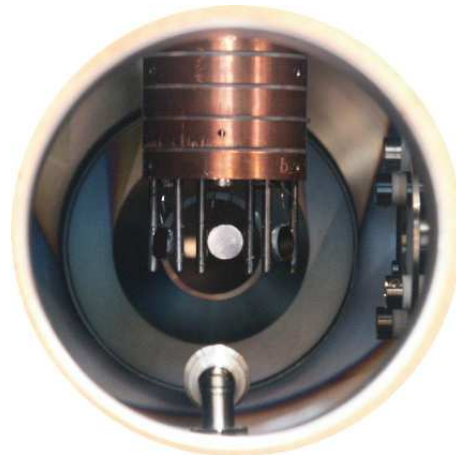


Abbildung 1.8: Foto der Analysenkammer mit Blick auf den Kristallhalter aus der Sicht des *QMS*: im Hintergrund die Eintrittsöffnung des Halbkugelanalysators (*Auger/MIES*), rechts die Einzellinsen der Ionenführung, im Vordergrund der *Molecular Beam Doser*.

An diese Stäbe werden Kupfer-Litzen mit Kupfer-Lüsterklemmen zur elektrischen Heizung der montierten Kristalle befestigt. Die zur Temperaturmessung notwendigen Thermoelementdrähte (*TC*, Typ-C, \varnothing 0.5 mm, *Omega Inc.*) werden in Keramikhülsen, die mit Madenschrauben fixiert sind, durch den *KH* geführt. In Platte 5 befindet sich ein Aluminium-Pressring, mit dessen Hilfe eine vertikale Zugentlastung auf die Punktschweisstellen der *TC*-Drähte gewährleistet werden soll. In diesem Bereich des *KHs* wird die Keramikführung durch zwei dünne Teflon-Schläuche (1.0 x 0.3 mm, *VWR*) ersetzt, um ein ausreichendes Fixieren zu ermöglichen. Die weiterführende Isolation der *TC*-Drähte bis zu den Durchführungen unterhalb des *DPRFs* wird mit Keramikhülsen und -Perlen bewerkstelligt. Dabei werden die isolierten Drähte zwei mal um das Kühlrohr gewickelt und mit angepunkteten Molybdän-Blechstreifen zur Verhinderung einer radialen Bewegung fixiert.

Am unteren Ende der Ta-Stäbe werden die Einkristalle, in diesem Fall zwei Mo(100) und ein Pt(111), über zwei Ta-Drähte (\varnothing 0.3 – 0.4 mm, Reinheit 99.9%, *Goodfellow*) so befestigt, dass die polierte Einkristalloberfläche bei seitlicher Sicht etwas über die Ebene der beiden Ta-Stäbe hinausragt. Die Drähte werden, wie von Yates [20] empfohlen, geformt, durch zwei 0.5 mm Bohrungen an den Ta-Stäben geführt und auf der Stabrückseite angepunktet [5]. Diese Konfiguration wird für

die *TOF*-Messungen und die *CO-Vergiftung* verwendet. Abweichend hiervon werden für die *Molenbruch*-, *Time-Delay*- und die *Titrations*-Messungen zwei Schlaufen aus den Ta-Drähten gebildet, in welche der Kristall hineingeklemmt wird. Im letzten Fall wird das *TC* an den oberen Kristallrand angepunktet, wobei auf einen ausreichenden Abstand zum Ta-Filament zu achten ist. Die erste Konfiguration der Kristallaufhängung ist vorzuziehen, da die Beeinflussung des *TCs* durch den Ta-Filamentdraht im Betrieb geringer zu sein scheint.

Zur Temperaturmessung an den Einkristallen wird ein Typ-C-Thermoelement (W-5 % Re vs. W-26 % Re, *Goodfellow*) verwendet, welches kurzzeitig eine Temperaturmessung bis 2300 °C erlaubt. Das *TC* wird seitlich so angepunktet, dass ein *TC*-Draht vor und der andere Draht hinter dem Ta-Filament hoch zur Keramikdurchführung am *KH* geführt wird. Dabei werden in den Draht mehrere Knicke eingebracht, die neben der räumlichen Anordnung auch zur Zugentlastung und zur Wärmeausdehnung beitragen. Sie sind dabei im Gesamtgebilde des *KHs* so zu verlegen, dass sie weder an der Vorderseite beim *FTIR* oder bei den Messungen mit dem *QMS*, noch an der Hinterseite beim Heizen mit der Elektronenkanone stören.

1.3.2 Differenziell gepumptes Quadrupol-Massenspektrometer

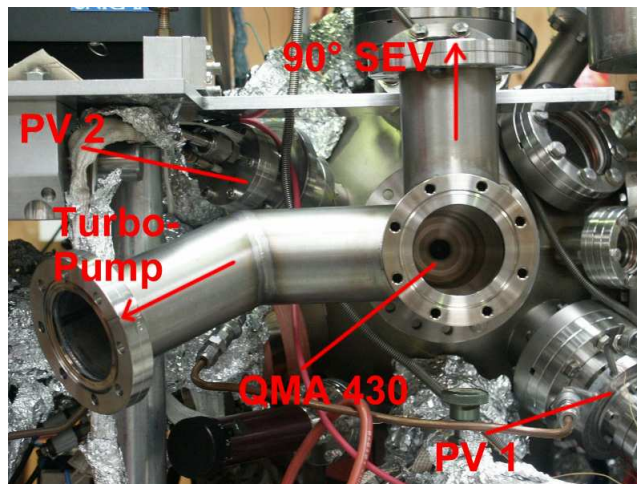


Abbildung 1.9: Foto der Analysenkammer mit Blick auf das differenziell gepumpte *QMS* (*QMA 430*) mit Flansch für die Turbopumpe, mit 90° *SEV* und den beiden gepulsten Ventilen *PV1* und *PV2*.

Das Quadrupol-Massenspektrometer *QMA 430* wurde ursprünglich durch seit-

liche Pumplöcher durch die Pumpen der Analysenkammer gepumpt. Beim Einsatz der gepulsten Ventile (*PMB*) hat dies aufgrund der hohen Gasmenge zur Folge, dass Restgase in der Analysenkammer den Untergrund beim Massenspektrum anheben und somit die Sensitivität verschlechtern können. Diese Art des indirekten differentiellen Pumpens ist für die *TDS*-Messungen vollkommen ausreichend. Zur Verbesserung des Spektrums im Fall der *PMB* wird der ursprünglich mitgelieferte T-Flansch (*DN63*) durch ein Stahlgehäuse größeren Durchmessers (*Flansch DN100*) ersetzt, der aufgrund eines weiteren Flansches mit einer 60l/s Turbopumpe (*TMU 071P* mit *DCU100*, *Pfeiffer Vacuum*) nun vollständig differentiell gepumpt wird (siehe Abbildung 1.9 auf Seite 18). Vor dem Ionisationsfilament des *QMS* wird ein *Skimmer* zur Begrenzung des Partikeldurchflusses in das *QMS* elektrisch isolierend montiert (vgl. Abb. 1.7 auf Seite 17), und im Betrieb eine Spannung von -150 V angelegt. Hierbei soll eine elektronenstimulierte Desorption und Reaktion durch Elektronen des Filaments verhindert werden [5]. Vergleichende Sensitivitätsmessungen konnten nicht durchgeführt werden, da während des Austausches des T-Flansches das alte, schon in die Jahre gekommene Filament des *QMS* zerbrach und es somit ersetzt werden musste.

1.3.3 Aufbau des gepulsten Ventils

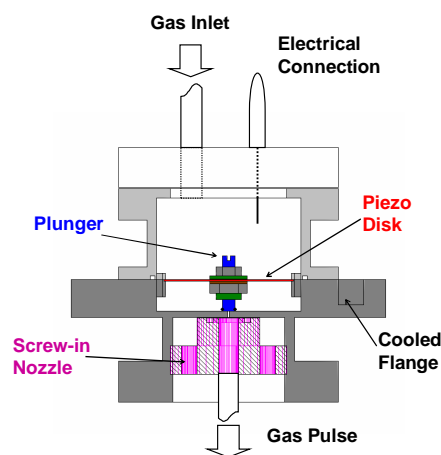


Abbildung 1.10: Schnittzeichnung des gepulsten Ventils bestehend aus einer Piezo-Scheibe, Stößel mit Viton-O-Ring und zweier Kontermuttern, einem kühlbaren Flansch und einer einschraubbaren Düse.

Der im Experiment benötigte gepulste Molekularstrahl (*PMB*: *Pulsed Molecular Beam*) wird mit Hilfe eines piezoelektrischen Ventils erzeugt (Abb. 1.10). Das Herzstück stellt eine Piezo-Scheibe (*Piezo Translator Disk*, *P-286.23*, *Physik In-*

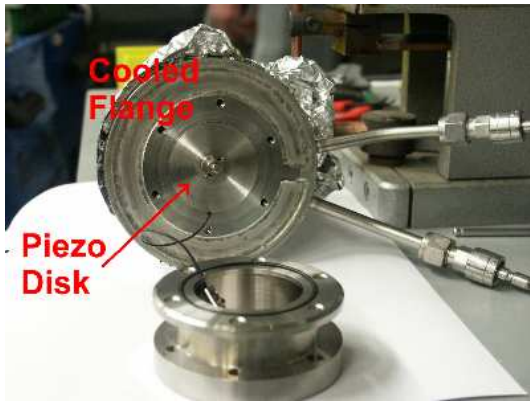


Abbildung 1.11: Draufsicht auf das gepulste Ventil mit Piezo-Scheibe, Kühl- und Fixierflansch sowie die Anschlüsse der Wasserkühlung.



Abbildung 1.12: Vergrößerte Ansicht mit Blick auf die Frontplatte des Ventils und auf die Unterseite der Piezo-Scheibe.

strumente, Karlsruhe) dar, in deren Mitte sich ein Stößel befindet. Dieser ist über eine Kontermutter an einer Gewindehülse fixiert, um den Anpressdruck des Stößels an die Frontplatte variieren zu können. An dessen unteren Ende befindet sich ein Viton-O-Ring (1.07 x 1.27 mm, *FKM 70 / NBR 70, Busak+Shamban, Stuttgart*), der im spannungslosen Zustand der Piezo-Scheibe gegen die Frontplatte des Ventils gedrückt wird. Durch Anlegen einer negativen Spannung (max. – 1000 V) verformt sich die Piezo-Scheibe und zieht den Stößel von der Öffnung der Frontplatte (Nadelloch mit \varnothing 0.7 mm) zurück. Auf diese Weise kann das Gas über den Einlass durch die auf die Probe gerichtete Düse (\varnothing 4 mm) in die *UHV*-Kammer strömen.

Der Flansch des Ventils muss kühlbar konstruiert sein, da beim Ausheizen der *UHV*-Apparatur die Temperatur der Piezo-Scheibe 80 °C nicht überschritten werden darf. Abbildungen 1.11 und 1.12 zeigen Fotos des gepulsten Ventils inklusive Kühl- und Fixierflansch. Abbildung 1.7 auf Seite 17 zeigt das Rohr der Düse gleich neben der *QMS-Skimmer*-Einheit.

Der Hintergrunddruck der betreffenden Ventile wird jeweils mit einer Piezo-Druckmessröhre (*APR265* in Verbindung mit *Dual Gauge Controller TPG262, Pfeiffer Vacuum*) gemessen. Die Gaslinie verfügt darüber hinaus über ein *MKS-Baratron 121AA (PDR-D-2 Controller)* sowie eine Ionisationsmessröhre *IMR325 (IMG 300 Controller, Pfeiffer Vacuum)*. Das etablierte Gasmanagementsystem ermöglicht unabhängig von einander unterschiedliche Gase gleichzeitig für die gepulsten Ventile als auch für das Leckventil bzw. über den *MBD* einzusetzen.

Hierbei garantiert das System die Handhabung hochreiner Gase durch Ausheizen der Gaslinie.

Die Steuerung des gepulsten Ventils erfolgt über eine gepulste Spannungsversorgung (*PCU*), die an der *Universität Ulm* entwickelt und gebaut wurde. Die "*Piezo-Control-Unit*" kann intern von 0.1 bis 10 Hz und extern bis etwa 250 Hz betrieben werden. Die Pulshöhe kann über die angelegte negative Spannung, über die Pulsdauer sowie über den Hintergrund angepasst werden. Ein 100:1-Ausgang übermittelt das Signal via 50 Ohm-Coaxkabel an das jeweilige Speicheroszilloskop.

1.3.4 Aufbau der MIES/UPS-Quelle

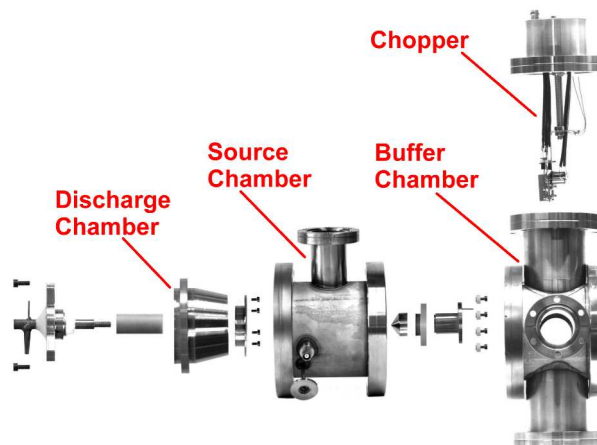


Abbildung 1.13: Explosionsübersicht der *MIES/UPS*-Quelle mit *Entladungskammer*, *Quellenkammer* und *Pufferkammer* [21, 22].

In der Übersichtsabbildung der Analysenkammer 1.6 auf Seite 15 ist die räumliche Anordnung der *MIES/UPS*-Quelle ("*Mies/UPS Source*") in Bezug auf die Analysenkammer dargestellt. Die Quelle wurde im *Institut für Physik und Physikalische Technologien (IPP)* der *TU Clausthal* in der Arbeitsgruppe von Prof. Kempter entwickelt [23–25] und im Rahmen einer Kooperations- und Doktorarbeit in die hier präsentierte *UHV*-Anlage integriert. Ziel ist es demnach, die Implementierung dieser Quelle in die bestehende Apparatur fertig zu stellen und deren prinzipielles Funktionieren (*Proof-of-Principle*) darzulegen. Die *MIES*-Quelle ist über einen justierbaren *CF*-Faltenbalg und einen *UHV*-Schieber an die *AK* montiert, so dass der Einstrahlwinkel auf die Probe in Bezug zur Oberflächennormalen variiert und die Quelle von der *AK* bei Bedarf abgetrennt werden kann.

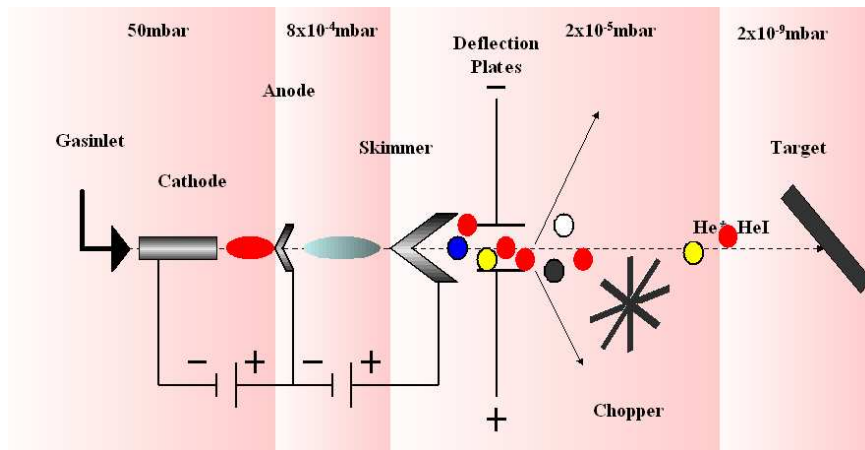


Abbildung 1.14: Schema der *MIES/UPS*-Quelle [21, 22].

Die Quelle besteht aus drei Kammern: die *Entladungskammer*, die *Quellenkammer* und die *Pufferkammer* (siehe Abb. 1.13 auf Seite 21). Die Entladungskammer besteht aus dem *Helium-Gaseinlass*, der *Kathode* sowie der *Anode* und ist in der Quellenkammer integriert. Der *Skimmerkopf*, der gleichzeitig als Anode für die zweite Entladung dient, befindet sich zusammen mit dem *Chopper* in der Pufferkammer. Die in der Abbildung 1.14 dargestellten *Ablenkplatten* sind in unserer Quelle nicht enthalten. Für eine ausführlichere Beschreibung der Quelle wird auf das Handbuch sowie die entsprechende Literatur verwiesen [21–28].

Das in die Entladungskammer eingeleitete Helium (~ 80 mbar, Reinheit 99.996 % = 4.6), wird dort in einer Kaltkathoden-Entladung zu metastabilen $\text{He}^*(2^3\text{S}/2^1\text{S}, \text{MIES})$ - und $\text{HeI}(\text{UPS})$ -Spezies angeregt, mit dem mechanischen Chopper (1800 Hz) zur Flugzeitseparierung getrennt und in einem Winkel von $\sim 55^\circ$ zur Normalen auf die Probenoberfläche gelenkt. Demzufolge besteht ein Druckgefälle von der Entladungskammer über die Quellen- ($2 - 4 \times 10^{-3}$ mbar) und Pufferkammer (7×10^{-5} mbar – 1×10^{-4} mbar) hin zur Analysenkammer ($\sim 5 \times 10^{-8}$ mbar) (Abb. 1.14). Nach der Übertragung der Anregungsenergie an die oberflächennahen Energiezustände, verlassen die angeregten Elektronen die Oberfläche und werden senkrecht dazu als Funktion ihrer kinetischen Energie mit dem Halbkugelanalysator (*HA150, VSW Scientific Instruments LTD*) detektiert.

Dabei wird das Signal des Vorverstärkers direkt in die *ESCA*-Elektronik (*VSW Scientific Instruments LTD*, rückseitiger Anschluss: *B.S.AMP, Input, Gain: 0.52*) eingespeist, durch einen zusätzlichen Ausgang (rückseitiger Anschluss: *Scaler, Mini-BNC, Threshold: 1.10*) ein TTL-Signal erhalten und dieses in eine Multi-I/O-Karte (*AT-MIO-16XE-50, National Instruments*) weitergeleitet. Ein *Lab-*

View-Programm stellt anschließend die Signale als Funktion der kinetischen Energie zur weiteren Verarbeitung dar.

Zur Optimierung der Kristallposition hat sich als vorteilhafter erwiesen, die Signalintensität und nicht den auf der Probe gemessenen Strom zu maximieren. Auch stimmt die *MIES*-Kristallposition nicht mit der *Auger*-Kristallposition überein. Dadurch dass die Flugdistanz der angeregten He-Spezies vom Chopper zur Probe sowie die der herausgelösten Elektronen von der Probe zum Analysator unterschiedlich lang ist, vertauschen sich die Darstellungen im Handbuch für die Optimierung der Flugzeitfenster an der Chopper-Elektronik. Zur Verschiebung des *MIE*-Spektrums hin zu höheren kinetischen Energien, um die Sekundärelektronen des Halbkugelanalysators abzutrennen, wird eine Gleichspannung von -30 V an die Probe gelegt.

1.3.5 MgO-Filmpräparation

Eingangs wurde bereits kurz beschrieben, dass die massenselektierten Palladiumcluster unter *softlanding*-Bedingungen auf einer zuvor “*in situ*” präparierten Magnesiumoxid-Film-Oberfläche deponiert werden.

Hierbei ist es wichtig die Anzahl an Defekten an der MgO-Oberfläche kontrollieren zu können. Wir unterscheiden dabei zwischen “defekt-reichen” und “defekt-armen” Filmen. Experimentell können die Filme mit Hilfe eines Methanol-*TD*-Spektrums unterschieden werden, wobei durch Dissoziation des Methanols an den Defektstellen ein Wasserstoffsignal bei 580 K als Zeichen für einen defekt-reichen Film gewertet wird [29]. Ein defekt-armer Film weist in etwa eine Anzahl an Defektstellen von 0.05 % ML auf, die sich im defekt-reichen Film auf 2 – 5 % ML erhöht [7, 30], was mit der Defektstellenzahl an Nanokristallen übereinstimmt [31]. Eine ausführliche Beschreibung der Detektion der Defektstellen ist in Abschnitt 2.1 auf Seite 27 wiedergegeben. Die im folgenden beschriebene Prozedur zur Erzeugung eines MgO-Films stellt die Standardprozedur dar. Abweichend hiervon wird im Anschluss die Parameter für einen defekt-reichen Film gegeben.

Der Fluss an Magnesium (Mg-Band, Reinheit 99.5 %, Breite 3 mm, Dicke 0.15 – 0.2 mm, *Merck*, *Art.Nr. 5812*) beträgt etwa 1 – 2 ML/min bei einem isotropen Sauerstoff-Hintergrunddruck (über Leckventil) von 5×10^{-7} mbar (Reinheit 5.5 = 99.9995 %, *Carbagas*) und einer Kristalltemperatur von 300 K (= 350 mV). Für einen dünnen Magnesiumoxid-Film mit einer Schichtdicke von etwa 10 – 20 ML

wird eine Depositionsdauer von 10 Minuten benötigt.

Für die Herstellung eines defekt-reichen MgO-Filmes reicht es i.d.R. vollkommen aus die Depositionszeit auf 5 Minuten zu verkürzen. Sollte dies immer noch nicht ausreichen, so kann zusätzlich der Fluss an Magnesium erhöht bzw. der Sauerstoffdruck erniedrigt werden.

Die nach Wu et al. [32] hergestellten MgO-Filme wiesen in separat durchgeführten Experimenten ein (1×1) *Low Energy Electron Diffraction (LEED)*-Muster, einen multiplen Phononenverlust im *High Resolution Electron Energy Loss*-Spektrum (*HREELS*), eine charakteristische Ultraviolett-Photoemission (*UPS*) für das O(2p)-Valenzband sowie einen charakteristischen *Electron Energie Loss (EELS)* bei 6 eV auf, was auf eine geordnete MgO(100) Einkristalloberfläche hindeutet [33, 34].

Nach der Kontrolle der Schichtdicke, der 1:1-Stöchiometrie von Mg:O und der Reinheit unter Zuhilfenahme eines *Auger-Elektronen*-Spektrums [3, 5] wird der betreffende Kristall mit der Widerstandsheizung (*LabView 5.1-Programm TC99 v1.14* von *Sanchez & Abbet*, *Temperatur Programmer TM310* von *RHK Technology*, *Hewlett-Packard Power Supply HP6632A*, *Keithley 195A Digital Multimeter*) für 10 min auf 800 K (= 840 mV) geheizt.

1.3.6 Vorbereitung zur Deposition

Bei der Beschreibung der Vorbereitungen wird von einem normalen Messtag mit Deposition, Messung und erneuter Präparation des Magnesiumoxid-Films ausgegangen. Die vollständige Prozedur für den Experimentator ist im Anhang V auf Seite 103 als Handzettel zu finden.

Vor der Clusterdeposition wird der mit flüssigem Stickstoff (LN_2) gekühlte Kristall mit am Vortag frisch zubereiteten dünnem MgO-Film resistiv für 10 Minuten auf 800 K erhitzt und nach erneutem Abkühlen die Cluster auf ihm unter *soft-landing*-Bedingungen deponiert.

Die Clusterbedeckung wird auf Cluster pro MgO-Einheit ($1 \text{ ML MgO} = 2.25 \times 10^{15} \text{ MgO/cm}^2$) bezogen und so gewählt, dass bei jeder Clustergröße die gleiche Substratoberfläche bedeckt ist. Die deponierte Clusteranzahl bzw. die daraus resultierende Bedeckung wird über den Clusterstrom mittels eines Piko-Amperemeters gemäß den Gleichungen nach [6] mit Hilfe eines *LabView*-Programms ermittelt.

Zur Vermeidung einer Cluster-Agglomeration auf der Oberfläche wird eine Bedeckung von $\leq 1\%$ ML angestrebt. Als Referenzbedeckung wird Pd₈-Cluster mit 0.28 % ML ($= N_8$) für kleine Bedeckungen, Pd₈-Cluster mit 0.65 % ML für große Bedeckungen verwendet und die Bedeckungen der anderen Clustergrößen ($= N_n$) mit der folgenden Gleichung berechnet [35].

$$N_8 S_8 = N_8 \pi n^{2/3} r_{Atom}^2 = const. \Rightarrow N_n = N_8 \left(\frac{8}{X} \right)^{2/3} \quad (1.1)$$

S_8 stellt dabei die Querschnittsfläche der Cluster, n die Anzahl der Atome pro Cluster und r_{Atom} der Atomradius in einer dichtest gepackten Kugelpackung dar. Für Palladium beträgt r_{Atom} 1.376 Å [36].

Kapitel 2

Methoden

Die hier vorgestellten Untersuchungsmethoden wurden im Rahmen der Arbeit verwendet und sollen in Kürze, so weit es erforderlich ist, beschrieben werden. Es wird dabei ein Hauptaugenmerk auf die Methoden der gepulsten Molekularstrahlen (*PMB*) gelenkt.

2.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

In der *Thermischen Desorptionsspektroskopie* wird das Desorptionsverhalten adsorbierter Moleküle direkt mit einem *QMS* untersucht, indem die Proben temperatur mit konstanter Rate erhöht wird. Dabei lassen sich Aussagen über unterschiedliche Adsorptionsplätze aufgrund des Spektrenverlaufs treffen. Die hier beschriebene Methode wird auch als *Temperaturprogrammierte Desorption* (*TPD*) bezeichnet. Werden Messungen bei unterschiedlicher Bedeckung der Probenoberfläche durchgeführt, so kann in einfachen Fällen mit der Methode nach Redhead [37] auf die Desorptionsordnung und die Desorptionsenergie geschlossen werden. Eine Variation dieser Methode stellt die *Temperaturprogrammierte Reaktion* (*TPR*) dar, bei welcher die Reaktion zwischen verschiedenen Gasen untersucht wird.

Aufgrund der Tatsache, dass in dieser Arbeit die *TD*-Spektroskopie nur am Rande zur Temperaturkalibrierung der eingesetzten Kristalle mit Methanol als Adsorptiv benötigt wurde, soll hier auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet und auf die einschlägige Literatur verwiesen werden [38–43].

2.1.1 Durchführung der TDS-Messung mit Methanol

Vorausgesetzt es wurde einen Tag zuvor ein defekt-reicher MgO-Film auf den Mo(100)-Einkristall aufgedampft, wird die Probe auf 800 K nur kurz erhitzt. D.h. sobald die Temperatur erreicht ist, wird der Heizvorgang gestoppt, um ein Ausheilen der Defektstellen zu unterbinden. Es sollen alle Adsorbate von der Oberfläche entfernt werden.

Nach dem Abkühlen auf die niedrigste erreichbare Temperatur wird der Probenhalter in die Position “*Dosage*” gebracht, über den *MBD* mit Methanol für 6 Minuten und 22 Sekunden bei einem Anfangsgasdruck von 8.1 Torr belegt und das Dosieren mit dem *QMS* aufgezeichnet. Die Bedeckung entspricht sechs Monolagen (Berechnung siehe hierzu Abschnitt 2.2.1 auf Seite 31).

Anschließend wird der Kristall in die *TDS*-Position gebracht, der *Skimmer* sollte bereits auf ein Potential von -150 V [29] gelegt sein und die Messung mit dem *QMS* wird erneut gestartet. Durch das Starten der Widerstandsheizung mit dem *LabView*-Programm wird das eigentliche *TDS*-Experiment begonnen. Die Programmparameter sollten so gewählt sein, dass eine linear glatte Temperaturrampe bis 800 K erreicht wird. Die Parameter können in Abhängigkeit vom Kristall variieren. Ein defekt-reicher Film ist an der Desorption von Wasserstoff H_2 bei 580 K erkennbar aufgrund einer verstärkten Adsorption an den Defektstellen [29]. Für den unteren Temperaturbereich wird die Desorption von physisorbierten Methanol bei etwa 180 K verwendet. Es wurde jedoch beim Methanol-*TDS* auch ein H_2 -Signal bei 180 K registriert. Die Desorptionstemperaturen der Signalmaxima werden in der folgenden Temperaturkalibrierung als Stützpunkte verwendet (siehe nächsten Abschnitt).

2.1.2 Temperaturkalibrierung

Der Temperaturverlauf des Typ-C-Thermoelements wurde in der Arbeitsgruppe mit den Schmelz- und Siedepunkten verschiedener Lösemitteln und Gemischen bestimmt [5]. Diese Kalibrierung der Thermospannung in Bezug auf die absolute Temperatur in Kelvin (K) gilt für den *Single*-Kristallhalter ohne Einschränkungen. Durch den Einsatz eines “*Multiplen*”-Kristallhalters treten zum Teil erhebliche Abweichungen von der ursprünglichen Kelvin-Skala auf. Aus diesem Grund muss für jeden Kristall eine gesonderte Kalibrierung mit Hilfe des *TDS* durchgeführt werden. Hierbei werden Stützpunkte verwendet und zwischen ihnen ein linearer Temperaturverlauf angenommen. Im Verlauf dieser Arbeit wurden nicht nur unterschiedliche Kristalle verwendet, sondern auch die Thermoele-

mente zwischenzeitlich ausgewechselt, so dass mehrere Eichungen aufgenommen werden mussten. Die resultierende Geradengleichung wird anschließend zur Berechnung der tatsächlichen Kristalltemperatur basierend auf der ursprünglichen Eichung eingesetzt.

Die Messungen zur Bestimmung der katalytischen Reaktivität als *Turnover Frequencies* (*TOFs*) wurde an dem *Single*-Kristallhalter durchgeführt. In diesem Fall wird die ursprüngliche Kalibrierung verwendet, da keine gravierende Abweichung festzustellen ist. Im Gegensatz dazu muss für die *Molenbruch*-Messung (*Mole Fraction* = *MF*) sowie für die *CO-Vergiftung* jeweils eine neue Eichung vorgenommen werden. Die Stützpunkte für die *MF*-Messung mit 120 K und 580 K ergeben die Geradengleichung

$$T[K] = a + bx = 13.611 + 0.76539 x . \quad (2.1)$$

Die Laufvariable x stellt dabei die Temperatur der ehemaligen Eichung in Kelvin dar. Nach der gleichen Methode ergeben sich die Gleichungen

$$T[K] = a + bx = 86.667 + 0.66667 x \quad (2.2)$$

$$T[K] = a + bx = 63.224 + 0.87146 x \quad (2.3)$$

für die Temperaturkalibrierungen der Kristalle #A und #C des *CO-Vergiftungs*-Experiments. Im Anhang V auf Seite 115 ist die Konversionstabelle der Kristalltemperaturen für die jeweiligen Experimente (*TOF*, *MF*-Messung, *Titration*-Messung, *TD*-Messung und *CO-Vergiftung*) dargestellt. Die Genauigkeit der Eichung wird mit ± 5 K abgeschätzt.

2.2 Gepulstes Ventil (PV)

Im Vergleich zu den *TDS*-Messungen kann die katalytische Reaktivität einer Probe in einer (idealisiert) unendlichen Zyklenzahl mit den Methoden der *gepulsten Molekularstrahlen* (engl. "*Pulsed Molecular Beam*", kurz *PMB*) untersucht werden. Aufgrund des Umfangs dieses Sachgebiets soll hier ein kurzer Überblick gegeben werden. Als Untersuchungsgegenstand kann ein Gasvolumen, eine Festkörperoberfläche oder ein weiterer Molekularstrahl eingesetzt werden. Der klassische Molekularstrahl wird mit Hilfe mehreren Pumpstufen in eine *UHV*-Kammer auf die betreffende Probe gelenkt. Das dabei entstandene Streumuster wird anhand des Raumwinkels und der Signalamplitude untersucht. Es können

im einfachsten Fall Informationen über die intermolekularen Kräfte, Vibrations- und Rotationszustände und elektrische wie magnetische Eigenschaften isolierter und sogar adsorbierter Moleküle gewonnen werden [40, 44, 45]. Das Anwendungsgebiet lässt sich auf die Bestimmung des Reaktionsquerschnitts und der Darstellung der Potentialhyperfläche erweitern. Dadurch dass die Reaktion während des Streuprozesses von der kinetischen Energie und somit von der Temperatur der Spezies abhängt, können diesbezüglich Aussagen über die Kinetik und über die Art der Wechselwirkung zwischen den Gasmolekülen und z.B. einer Einkristall-Oberfläche getroffen werden.

In diesem Zusammenhang wird häufig von “*Reactive Scattering*” bzw. “*Relaxation Spectroscopy = PMBRS*” bei der Anwendung dieser Modulationstechniken gesprochen. Darüber hinaus bietet die *PMB*-Technik die Möglichkeit an, Informationen über die kinetischen und dynamischen Prozesse von Oberflächenreaktionen zu extrahieren, wie z.B. Aussagen über die Linearität von Ad-, Desorption und über Reaktionsmechanismen katalytischer Reaktionen [46–48]. Mit Hilfe der phasensensitiven Detektion mit einem Lock-In-Verstärker können *Nyquist*-Plots über Phasenverschiebung und Amplitudenabschwächung erstellt werden, die anschließend mit den Fourier-Transformierten von kinetischen Parametern verglichen werden [48–55]. Eine einfache Analyse kann somit bereits graphisch erfolgen.

Abweichend von den klassischen Molekularstrahlen, die einen großen apparativen Aufwand benötigen (der Aufbau unterschiedlicher Molekularstrahlquellen sind in [44] beschrieben), wird in dieser Arbeit eine modifizierte Version des nach Proch et al. [9] publizierten gepulsten Ventils (*PV*) eingesetzt [56]. Der Aufbau wurde bereits in Abschnitt 1.3.3 auf Seite 19 besprochen (vgl. Abb.en 1.10 – 1.12). Im Vergleich zum oben beschriebenen Potential wurden in dieser Arbeit *PMBs* in einer vergleichsweise einfachen Methodik eingesetzt. In erster Linie sollen Transienten der CO_2 -Produktion als Funktion der Clustergröße, der Clusterbedeckung und der Substrattemperatur aufgezeichnet werden. Die resultierenden Größeneffekte weisen auf einen Einfluss der Migration der Adsorbate auf dem Substrat in Richtung zum Cluster hin. Als Erweiterung dieses Experiments wird durch den Einsatz von zwei gepulsten Ventilen beide Reaktanten definiert nach dem Molenbruch auf die katalytisch aktive Oberfläche gebracht und die Abhängigkeit der Reaktivität als Funktion des Molenbruchs untersucht. Zusätzlich geht es um den prinzipiellen Nachweis der katalytischen Reaktivität der deponierten Cluster durch das beliebige Wiederholen der Pulsabfolge im Gegensatz zum *Single-Cycle*-Experiment beim *TDS*. Durch die Wiederholbarkeit der Pulsfolgen können bei geeigneter Planung

der Durchführung die Ergebnisdichte nicht nur massiv gesteigert sondern darüber hinaus durch Signalmittlung das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden. Die Eigenschaften des gepulsten Ventils wie Pulsform, Pulsstabilität und Strahlprofil sind in [56, 57] beschrieben.

2.2.1 Signal-Kalibrierung

Im Rahmen der nachfolgend beschriebenen *PMB*-Experimente soll eine quantitative Aussage bezüglich der katalytischen Reaktivität als Bildungsrate an CO_2 -Molekülen pro Pd-Atom und pro Sekunde getroffen werden. In der Kalibrierung wird die Gasmenge pro Puls benötigt, die anschließend einer Signalthöhe wie einer Signalfäche des Testgases im *QMS* zugeordnet werden kann. Auf diese Weise lässt sich das *QMS*-Produktsignal absolut kalibrieren. Die Kalibrierung gliedert sich dabei in drei Teile. Zum einen muss das Gasvolumen pro Puls des gepulsten Ventils ermittelt werden.

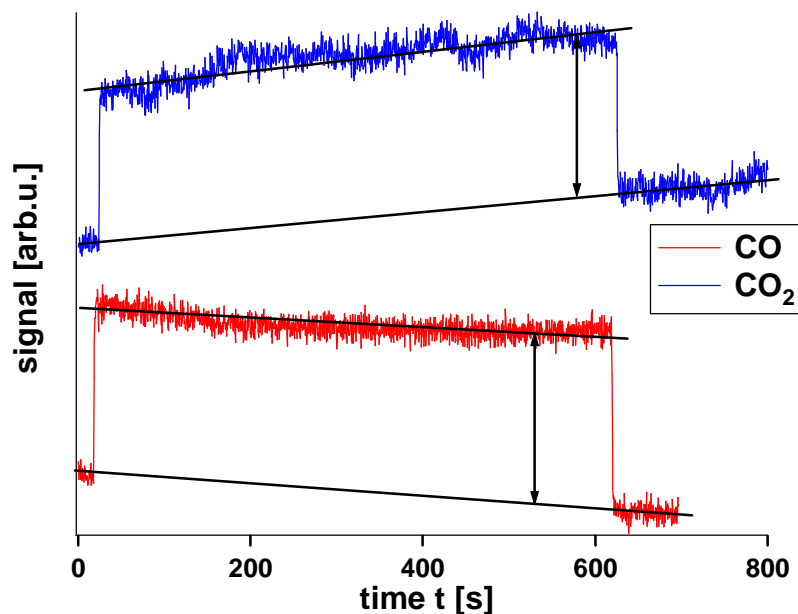


Abbildung 2.1: Graphische Darstellung der beiden *MBD*-Signale CO und CO_2 im *QMS*. Das Verhältnis der Signalthöhen ergibt einen Wert von 1.1.

Hierfür wird ein Glasfinger mit bekanntem Volumen an die Gaslinie angeschlossen, die für die Experimente benötigten Bereiche der Gaslinie inklusive Finger mit dem Testgas (z.B. CO_2 oder CO) befüllt, der Finger mittels eines Ventils abgetrennt und das Testgas aus der Gaslinie abgepumpt. Das Volumen des Glasfingers inklusive dem Übergangsstück *CF-VCR* wird zuvor durch das Befüllen mit Wasser und dessen Gewichtsbestimmung erhalten. Unter Umständen muss

das Volumen zwischen *VCR*-Anschluss und Ventil der Gaslinie abgeschätzt und zum obigen Volumen hinzugeschlagen werden. Es ergibt sich ein Volumen V_F von 34.29 cm^3 bei 24°C Wassertemperatur für den Glasfinger, welches mit dem Volumen von 34.20 cm^3 einer vorherigen Messung gut übereinstimmt.

Nach dem Befüllen des Glasfingers mit dem Testgas, wird das Gas in die anderen Bereiche der Gaslinie V_G durch Öffnen des Ventils am Finger expandiert und den sich einstellenden Druck p_{Exp} notiert. Zur Kontrolle wird die Expansion dreimal durchgeführt. Mit Hilfe der Gasgleichung für ideale Gase

$$pV = nRT = \text{const.} \quad (2.4)$$

lässt sich nach Gleichung 2.5 das Volumen der Gaslinie V_G ($= V_{Exp} - V_F$) zu $2.30 \times 10^2 \text{ cm}^3$ (für *PV1*) bzw. zu $2.31 \times 10^2 \text{ cm}^3$ (für *PV2*) berechnen.

$$p_F V_F = p_{Exp} V_{Exp} = p_{Exp} (V_F + V_G) \rightarrow V_G = V_F \left(\frac{p_F - p_{Exp}}{p_{Exp}} \right) \quad (2.5)$$

Im zweiten Teil der Kalibrierung wird durch das ständige Pulsen des Testgases in die Analysenkammer bei einer Pulsfrequenz zwischen 3 und 50 Hz der Druckabfall in dem oben beschriebenen Bereich der Gaslinie entweder als Funktion der Zeit oder als Funktion der Pulszahl gemessen (Hintergrunddruck 9 Torr). Der Druck wird aufgrund des geringen Druckabfalls zum einen niedrig gewählt und zum anderen wegen des begrenzten Messbereichs des eingesetzten *Baratrons*. Der Vorteil des *Baratrons* gegenüber anderen Messröhren ist die höhere Präzision der Druckmessung. Gleichzeitig wird der an dem für das Testgas inerten Kristall das gestreute Gassignal mittels dem *QMS* gespeichert und anschließend integriert. Für die *TOF*-Messung wurde dieser Teil bei einem Druck von 7.5 Torr durchgeführt. Mit Gleichung 2.6 wird nun aus dem Druckabfall dp/dt bzw. $dp/d\text{counts}$ und dem Volumen V_G eine Teilchenzahl von 3.45×10^{14} (für *PV1*) bzw. 9.33×10^{14} (für *PV2*) pro Puls in diesem Fall berechnet. Die Teilchenzahl pro Puls hängt ab von der Höhe und der Dauer angelegten Spannung, vom Anpressdruck des Stößels sowie vom Hintergrunddruck in der Gaslinie. Für die nachfolgend beschriebene Kalibrierung wird der über die Jahre bewährte Mittelwert von 5.10×10^{13} Teilchen/Puls verwendet.

$$\frac{dp}{dt} V_G = \frac{dn}{dt} RT \rightarrow \frac{dn}{dt} = \frac{dp}{dt} \frac{1}{RT} V_G \quad (2.6)$$

Im letzten Schritt muss die Teilchenzahl pro Puls unter Berücksichtigung des Sensitivitätsfaktors zwischen Testgas und Reaktionsprodukt, auf die Signalfäche des *QMS*-Signals bezogen werden. Es ergibt sich bei den *QMS*-Einstellungen von SEM 2100 V und Vorverstärker E-6 eine Signalfäche für CO von 0.09576 Vs und

somit eine CO_2 -Teilchenzahl von 5.86×10^{14} pro Vs unter Berücksichtigung des Sensitivitätsfaktors von 1.1. Der Sensitivitätsfaktor für verschiedene Gasmoleküle wird ermittelt, indem über den *Molecular Beam Doser* jeweils der gleiche Gasfluss in die Analysenkammer geleitet und der jeweilige Partialdruck mit dem *QMS* aufgezeichnet wird. Der *MBD* wurde bereits in der Gruppe als Funktion des Drucks in der Gaslinie p_G kalibriert (vgl. Gleichung (2.7) mit Molekülmasse m , Öffnungsdauer Δt des *MBD*) [6, 7].

$$dN = 2.5 \times 10^{13} p_G \Delta t \sqrt{\frac{1}{m}} \quad (2.7)$$

Auf der Grundlage der Gleichung (2.8) [58] und unter der Annahme gleichen Flusses F ergibt sich ein Druckverhältnis von CO zu CO_2 von 0.636 für den *MBD* (mit Molekülmasse m , Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T).

$$F = \frac{p_G}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.8)$$

Die Signalhöhe der beiden Gase wird zueinander ins Verhältnis gesetzt und somit der Sensitivitätsfaktor von 1.1 ermittelt (Abb. 2.1 auf Seite 31). Dieser Sensitivitätsfaktor gilt für die *MF*-, *TD*-, *Titrations*-Messungen sowie für die *CO-Vergiftungs*-Messungen. Eine frühere Kalibrierung hat bei den *TOF*-Messungen einen Faktor von 1.54 für den Sensitivitätsfaktor ergeben.

2.2.2 Katalytische Reaktivität (TOF)

Die einfachste Möglichkeit die katalytische Reaktivität eines Clustersystems in Bezug auf das CO-Oxidationsvermögen zu untersuchen ist das Messen der CO_2 -Bildungsrate pro Clusteratom und pro Sekunde (*Turnover Frequency, TOF*). Es wurden die Clustergrößen Pd_8 und Pd_{30} mit einem CO-Puls und unter Einleiten eines isotropen Sauerstoffdrucks als Funktion der Substrattemperatur untersucht. Der O_2 -Druck beträgt 5×10^{-7} mbar damit vor jedem CO-Puls eine sauerstoffgesättigte Oberfläche gewährleistet wird. Der effektive CO-Druck auf der Substratoberfläche unter Berücksichtigung der Gasmenge pro Puls liegt bei etwa 1×10^{-4} mbar ($x_{\text{CO}} \approx 0.98$, im Maximum des CO-Pulses) bei einer Pulsfrequenz von 0.1 Hz und einer Pulsdauer von 100 – 150 ms. Das durch den CO-Puls hervorgerufene CO_2 -Signal wird mit dem *QMS* über ein digitales Speicheroszilloskop (*Tektronik TDS320*) bei isothermen Bedingungen 30 mal gemittelt und schließlich auf einem Personalcomputer gespeichert. Die CO_2 -Transienten werden als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Hierzu wird die Substrattemperatur schritt-

weise über die *LabView*-gesteuerte Widerstandsheizung des *Single*-Kristallhalters erhöht.

Aufgrund der kurzen CO-Pulse (100 – 150 ms) ist es nicht möglich einen stationären Zustand (engl. “*steady state*”) der CO₂-Produktion zu erhalten. Um dennoch die Umsatzraten des Clustersystems aus den erhaltenen Daten zu errechnen, gibt es nun zwei Möglichkeiten. Zum einen kann der Umsatz durch Integration der Signalfäche berechnet werden. Dabei tritt jedoch die Schwierigkeit auf, dass sich während des CO-Pulses die Konzentrationsverhältnisse von sauerstoffreich nach CO-reich verschieben, d.h. der Molenbruch x_{CO} verändert sich als Funktion der Zeit. Eine Aussage in Bezug auf die Reaktivität ist somit durch die Abhängigkeit vom zeitlichen Verlauf nicht möglich. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wird in der Auswertung das CO₂-Signalmaximum verwendet. Dieses tritt in den ersten 5 bis 15 ms des Signals auf und es werden hierdurch die gleichen Bedingungen garantiert.

2.2.2.1 Berechnung der TOFs

Durch die oben (Abschnitt 2.2.1 auf Seite 31) beschriebene Kalibrierung wird die Berechnung absoluter Produktionsraten pro Pd-Atom und pro Sekunde (*TOF*) ermöglicht. Ausgehend von der mittleren CO-Gasmenge von $5 \cdot 10^{13}$ Moleküle/Puls und einer CO-Pulsfläche beim *QMS* von 0.09576 Vs ergibt sich für die Anzahl an CO-Moleküle beim Pulsmaximum (I_{CO}^{max}) ein Wert von $2.79 \cdot 10^{14}$ CO/s mit 0.50693 V bei 9 bzw. 7.5 Torr. Umgerechnet auf 1 bar = 750 Torr Hintergrunddruck resultiert ein CO-Pulsmaximum von $2.33 \cdot 10^{16}$ CO/s (= 50.69 V).

$$TOF = \frac{(QMS - Faktor)}{(Pd - Atom - Anzahl)} \frac{I_{CO_2}^{max} I_{CO}^{max}}{50.69} \quad (2.9)$$

$$= \frac{I_{CO_2}^{max}}{(Pd - Atom - Anzahl)} \frac{1.54 \cdot 2.33 \times 10^{16}}{50.69} \quad (2.10)$$

Nach Gleichung (2.9) lassen sich anschließend die maximalen *TOF*-Werte bei Kenntnis der Clusterbedeckung (siehe Tabelle 8.2 auf Seite 109 im Anhang), der Clustergröße und der CO₂-Maxima der Transienten $I_{CO_2}^{max}$ berechnen. Die Transienten sowie deren Ergebnisse sind in Kapitel 3 auf Seite 47 dargestellt und werden dort diskutiert.

2.2.3 Reaktionswahrscheinlichkeit (RP)

Die Berechnung der *TOF*-Werte pro Pd-Atom und pro Sekunde berücksichtigt nicht die Tatsache, dass der Gesamtfluss an Reaktanten auf einen Cluster als Funktion der Clustergröße und der Bedeckung nicht gleich ist, und die absolute Anzahl an Reaktanten variiert. Dieser Sachverhalt wird bei der Behandlung des “*collection zone*”-Modells näher erleutert. Um diesem Problem Herr zu werden, wird die Bildungsrate an CO_2 -Moleküle auf den Gesamtfluss an CO bezogen und somit die Reaktionswahrscheinlichkeit (*RP*) berechnet. Dieser setzt sich aufgrund der weiträumigen Verteilung der Cluster zwangsläufig aus einem direkten und einem indirekten Fluss zusammen. Der direkte Fluss wird durch die Anzahl an CO-Molekülen repräsentiert, welche die Cluster direkt aus der Gasphase treffen. Im Gegensatz dazu wird der indirekte durch den Diffusionsfluss beschrieben. Zur Berechnung des Diffusionsflusses wird im folgenden ein einfaches Modell beschrieben, mit dessen Hilfe eine 2-dimensionale Diffusiongleichung gelöst wird.

2.2.3.1 Collection Zone-Modell (CZ)

Voraussetzung für die Beobachtung von Größeneffekte bei der Reaktivität von Clustern ist unter anderem deren gleichmäßige Verteilung auf der MgO-Filmoberfläche. In verschiedenen Literaturstellen wurde bereits gezeigt, dass Adsorbate auf dem Substrat als zeitlich begrenzter Reaktantvorrat dienen kann [59–64]. Dabei wird der direkte Fluss (F_{dir}) an Reaktantmolekülen auf einen Cluster durch Diffusionsmechanismen (indirekter Fluss, F_{diff}) vom Substrat als Funktion der Partikel-/Clustergröße erhöht. Das Springen des Adsorbats vom Substrat auf den Cluster wird als “*reverse spillover*” bezeichnet und ausgehend vom umgekehrten Vorgang als “*spillover*” [64, 65].

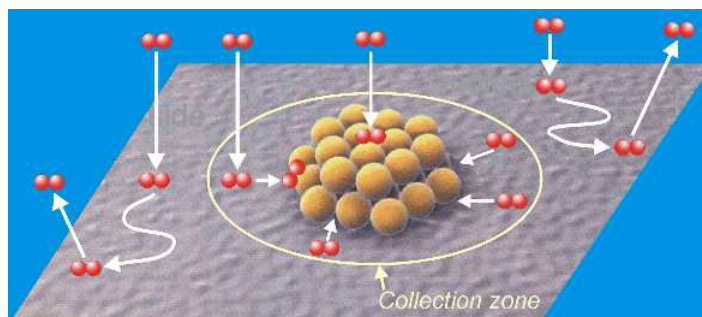


Abbildung 2.2: Darstellung der zwei Adsorptionspfade des “*collection zone*”-Modells.

Die Ermittlung des Diffusionsflusses erfolgt mit dem sogenannten “*collection*

zone”-Modell (*CZ*), welches in der Gruppe um Claude R. Henry [62, 66] basierend auf den Modellen von Gillet und Matolin [59–61] erweitert wurde. Aufgrund der ausführlichen Darstellung in der oben genannten Literatur, soll hier ein kurzer jedoch verständlicher Einblick in das *CZ*-Modell gegeben werden. In Abb. 2.2 auf Seite 35 sind die beiden Adsorptionspfade dargestellt. Die auf die Oberfläche gepulsten Moleküle treffen entweder direkt die Clusteroberfläche und adsorbieren aufgrund der Haftwahrscheinlichkeit von annähernd 1, sie physisorbieren auf der Substrat-Oberfläche, oder sie werden an der Oberfläche wegen einer zu hohen kinetischen Energie reflektiert. Die auf dem Substrat physisorbierten Moleküle migrieren auf dem MgO-Film und treffen entweder auf einen Cluster oder sie desorbieren in Abhängigkeit von ihrer Verweildauer als Funktion der Temperatur. Die durch die Verweildauer gegebene mittlere Diffusionslänge X_s bestimmt die Breite des Kreisrings die sog. Einfangzone um jeden Cluster. Darüber hinaus wird die *collection zone* durch die Clustergröße und die Clusterbedeckung beeinflusst. Mit sinkender Temperatur, sinkender Bedeckung und Clustergröße wird die *CZ* und somit der Diffusionsfluss auf einen Cluster maximiert. Der Gesamtfluss (F_{tot}) an Reaktanten auf das Cluster setzt sich somit additiv zusammen aus dem direkten Fluss und dem Diffusionsfluss. Diese Betrachtung gilt nur für CO, da die Desorptionsenergie für adsorbierten Sauerstoff nahe bei der Aktivierungsenergie der Migration liegt und somit die Sauerstoffdiffusion vernachlässigt wird. Der Sauerstoff-Fluss auf einen Cluster ist folglich durch den konstanten direkten Fluss bestimmt.

2.2.3.2 RP-Berechnung

Der maximale direkte CO-Fluss pro Cluster lässt sich mit Hilfe von Gleichung 2.11a auf Seite 37 aus dem CO-Pulsmaximum I_{CO}^{max} bezogen auf die Probenoberfläche (0.8 cm^2) und aus der Cluster-Querschnittsfläche berechnen. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich der Gesamtfluss F_{tot} pro Cluster aus den Gleichungen 2.11b – 2.11f auf Seite 37 ergibt, wenn die Überlappung benachbarter *CZs* bei einer regelmäßigen Anordnung der Cluster auf der Substratoberfläche gegeben ist. A_c gibt hier das relative Verhältnis der mit Cluster bedeckten Oberfläche und n_c die Clusterbedeckung pro cm^2 an.

$$F_{dir} = \pi R^2 \frac{I_{CO}^{max}}{0.8 \text{ cm}^2} \quad (2.11a)$$

$$\frac{F_{diff}}{F_{dir}} = \frac{\alpha_{global}}{A_c} - 1 \quad (2.11b)$$

$$F_{tot} = F_{diff} + F_{dir} = \left(\frac{\alpha_{global}}{A_c} - 1 \right) F_{dir} + F_{dir} \quad (2.11c)$$

$$= \frac{\alpha_{global}}{A_c} F_{dir} \quad (2.11d)$$

$$\alpha_{global} = n_c \pi R \left(R + 2 \alpha X_s P \right) \quad (2.11e)$$

$$A_c = \pi R^2 n_c \quad (2.11f)$$

$$RP = \frac{TOF \cdot n}{F_{total}} \quad (2.11g)$$

Aufgrund der Verteilung der Cluster weist die Probe bzgl. des Haftkoeffizienten eine sehr inhomogene Oberfläche auf, weshalb hier ein globaler Haftkoeffizient α_{global} eingeführt werden muss. Dieser hängt nicht nur von dem Haftkoeffizienten von CO auf dem MgO-Film (= 0.45), sondern auch von der mittleren Diffusionslänge X_s und von einem Proportionalitätsfaktor P ab, welcher sich aus der Lösung der temperaturabhängigen Diffusionsgleichung ergibt (Näheres hierzu siehe bitte in [62, 66]). Die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf der MgO-Oberfläche wird mit 0.25 eV angegeben [66]. Die Berechnung des globalen Haftkoeffizienten wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe um C.R. Henry (*Marseille*) in einer Simulation durchgeführt. Das hierfür verwendete *Turbo-Pascal*-Programm sowie die Simulationsergebnisse befindet sich im Anhang V auf Seite 111 bzw. V auf Seite 114 abgedruckt. Die α_g -Werte werden mit einem Polynom 5. Grades gefittet, um in Abhängigkeit von der Temperatur über die Gleichung 2.11c den totalen CO-Fluss pro Cluster zu berechnen. Die *TOFs* werden durch den Gesamtfluss an CO auf einen Cluster unter Berücksichtigung der Clustergröße dividiert und die Reaktionswahrscheinlichkeit als Funktion der Temperatur graphisch dargestellt.

2.2.4 Molenbruch-Messung (MF)

Bei der Methodenbeschreibung der *TOF*-Messungen (Abschnitt 2.2.2 auf Seite 33) wurde deutlich, dass die Reaktivitätsuntersuchungen nur zu einem bestimmten Zeitpunkt des CO-Pulses, d.h. bei einem definierten Molenbruch der beiden Reaktanten CO und O₂ ausgewertet werden können. Dieser definierte Molenbruch existiert während des Pulses nur etwa 5 bis 15 ms lang. Um nun den

Molenbruch der Reaktanten auch über den zeitlichen Verlauf der Pulse weitestgehend konstant zu halten, wird im Rahmen dieser Arbeit die Apparatur auf zwei gepulste Ventile erweitert, deren Pulsmaxima mit Hilfe des Hintergrunddrucks in einem Molenbruchbereich von $x_{CO} = 0.1$ bis 0.9 variiert wird. Ziel ist hierbei durch die systematische Veränderung der Partialdrücke als Funktion der Substrattemperatur, der Clustergröße und der Bedeckung die katalytische Reaktivität zu untersuchen. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits auf Einkristallen und Partikeln im Nanometer-Größenbereich durchgeführt [47, 64, 67–71], wobei in dieser Arbeit aufgrund der Verwendung einer Laserverdampfungsquelle die Clusterbedeckung unabhängig von der Clustergröße gewählt werden kann. Dieser Vorteil kommt bei den *TOF*-Messungen und bei der Auswertung mit dem *collection zone*-Modell zum tragen.

Für die Durchführung der *MF*-Messung müssen zuerst beide gepulsten Ventile bei gleichem Hintergrunddruck auf die gleiche Signalhöhe und Signalbreite eingestellt werden. Hierzu werden die beiden Gaslinien der PVs durch öffnen der entsprechenden Sperrventile miteinander verbunden und CO eingelassen. Dies garantiert, dass bei beiden PVs der gleiche Hintergrunddruck herrscht. Anschließend wird im Reflektionsmodus zur MgO/Mo(100)-Oberfläche beide Signale mit Hilfe der *PCU*-Spannungen und der *PCU*-Pulspreiten über das *QMS* (SEM: 1200 V, FIX: E-9) angepasst. Diese Einstellungen sollen für die folgenden Messungen konstant gehalten werden, da sich die beiden Ventile von der Pulsform her ansonsten nicht mehr gleich verhalten. Der maximale Gasfluss in die Analysenkammer wurde auf eine Signalhöhe von 930 mV festgelegt, da bei höheren O₂-Gasflüssen Emissionsfehler beim *QMS* auftreten und ein weiteres Messen somit verhindert werden würde. Bei den ersten O₂- und CO-Pulsen hat sich ein Sensitivitätsverhältnis von 1 : 2 ergeben, was zu den in Tabelle 2.1 aufgelisteten Signalhöhen führt.

x_{CO}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
CO-Signal [mV]	93	186	279	372	465	558	651	744	837
O ₂ -Signal [mV]	419	372	326	279	233	186	140	93	47

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der im Experiment verwendeten Molenbrüche korreliert mit den *QMS*-Signalhöhen für CO und Sauerstoff

Die Versuchsvorbereitungen wie sie in Abschnitt 1.3.6 auf Seite 24 beschrieben wurden, gelten auch hier. Nach der Clusterdeposition wird die Oberfläche bei der niedrigsten Temperatur ≤ 100 K mit etwa 10 Sauerstoffpulsen gesättigt und

anschließend zuerst der Sauerstoffpartialdruck und dann der CO-Partialdruck über die Signalhöhe angepasst. Dabei wird bei einem Molenbruch von $x_{CO} = 0.1$ begonnen und in 0.1-Schritten bis 0.9 erhöht. Das gebildete CO_2 (*QMS* SEM: 1550 V, FIX: E-9) wird mit einem 4-Kanal-*LeCroy* Speicheroszilloskop (*Wave-Runner 6030*, 350 MHz, 2.5 GS/s) bei einem Pulsabstand (*ToPer*) von 3 s aufgezeichnet und 15 – 20 Signale gemittelt. Der eingestellte Molenbruch (also die Signalhöhe von CO und O_2) wird nach der jeweiligen Teilmessung überprüft. Ist die Abweichung größer als 5 %, so wird die Messung verworfen und wiederholt. Die Pulsfrequenz für das gleichzeitige Pulsen der Reaktanten wird durch einen externen Pulsgenerator (*Model 500, Berkley Nucleonics Corp.*) vorgegeben. Sobald der Reaktionsumsatz an CO_2 für den Molenbruch von 0.9 gemessen wurde, werden die *Time-Delay*- und die *Titration*-Messungen bei der jeweiligen Temperatur eingeschoben. Anschließend wird die Proben temperatur über die Widerstandsheizung des Kristalls erhöht, konstant gehalten und erneut der Molenbruch beginnend bei 0.1 durchgemessen.

Von Interesse ist hier wie bei den *TOF*-Messungen die absolute Produktionsrate an CO_2 -Molekülen pro deponiertem Pd-Atom als Funktion des Molenbruchs. Hierzu wird das aufgezeichnete CO_2 -Signal integriert, es werden dabei die Signalfäche sowie die Signalhöhe erhalten, durch die Anzahl an deponierten Palladiumatome dividiert (siehe Tabelle 8.2 auf Seite 109) und mit der Anzahl an CO_2 -Molekülen pro Vs multipliziert ($5.33 \times 10^{14} * 1.1$) (siehe Abschnitt 2.2.2.1 auf Seite 34). Dadurch dass während dem Experiment der Vorverstärker des *QMS* gesättigt war, musste die Signalverstärkung von E-9 auf E-8 vermindert werden. Diese Signalreduktion beträgt exakt einen Faktor von 100, welcher in die Kalkulation mit einbezogen werden muss. In der *QMS*-Software wird die Signalverstärkung von E-8 auf E-7 mit einem Faktor von 10 software-technisch berücksichtigt; von E-7 auf E-6 (wie von E-9 auf E-8) wird direkt eine niedrigere Vorverstärkerstufe gewählt. Aufgrund der Tatsache, dass die Kalibrierung bei verschiedenen SEM- und Vorverstärkerstufen im Vergleich zur CO_2 -Messung durchgeführt wurden, muss an dieser Stelle der Korrekturfaktor von 0.00667 mit berücksichtigt werden.

Zur Berechnung der Fehlerbalken für den Molenbruch wird von einer maximalen Abweichung von 5 % in Bezug auf die jeweilige Signalhöhe ausgegangen. Bei einer höheren Abweichung wird die Messung wiederholt. Dadurch dass bei der Berechnung des Molenbruchs der Fehler des Sauerstoffsignals wie des CO-Signals eingeht, ist der resultierende Fehler unabhängig von dem Molenbruch. Somit wird

für $x_{CO} = 0.5$ und einer maximalen Abweichung von ~ 20 mV Signalhöhe ein maximaler Fehler von $x_{CO} = \pm 0.04$ errechnet.

Zur Abschätzung des Fehlers für die CO_2 -Produktionsrate pro Pd-Atom wird in der reversiblen Prozessführung im Fall des Pd₃₀ 0.12 % ML die Flächenabweichung von ~ 0.01 verwendet. Eine Abschätzung über die maximale Abweichung vom Mittelwert sowie über die Verwendung der Standardabweichung σ und der daraus ermittelbare wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes γ ergibt einen Fehlerbalken, welcher in der graphischen Darstellung der CO_2 -Produktionsraten (siehe Kapitel 4 auf Seite 59ff) nicht sichtbar ist.

2.2.5 Time-Delay-Messung (TD)

Aus dem Bereich der Einkristalluntersuchung der katalytischen Reaktivitäten ist bekannt, dass es bei einer mit CO vorbelegten Oberfläche zu keiner CO_2 -Entwicklung bei dem Hinzugeben von Sauerstoff kommt. In Abhängigkeit von der Substrattemperatur wird eine sog. Initial-Zeit beobachtet, bis die Reaktanten katalytisch umgesetzt werden [69]. Dies wird mit der Lebensdauer der CO-Moleküle auf der Oberfläche in Verbindung gebracht, bis ein gewisser Teil von ihnen wieder desorbiert ist und somit die Hinderung der Sauerstoffadsorption teilweise aufgehoben wird.

Zur Untersuchung dieses Sachverhalts nun auf geträgerten Clustersystemen, wird im Vergleich zur *MF*-Messung ein abwechselndes Pulsen von CO und Sauerstoff mit einem Molenbruch von 0.5 bei gleichem Gesamtfluss verwendet. Die Zeitdauer (engl. “*Time Delay*”, *TD*) zwischen dem CO- und dem O_2 -Puls beträgt 1.5 s, wird 5 bis 10 mal wiederholt und jede Pulssequenz mit dem Speicheroszilloskop (Modus “*Fill*”) aufgezeichnet. In manchen Fällen wird für eine bessere Darstellung des CO_2 -Verlaufs das über 10 Pulssequenzen gemittelte Signal gespeichert. Nach den *MF*-Messungen bei der jeweiligen Temperatur wird der Molenbruch unter gleichzeitigem Pulsen der Reaktanten bei einem Pulsabstand von 3 s auf $x_{CO} = 0.5$ eingestellt und mit dem ersten CO-Puls der *Time-Delay*-Messung begonnen.

2.2.6 Titrations-Messung

Die *Titration*s-Messungen wurden durchgeführt, da nicht nur die adsorbierte Menge an CO und O_2 bei einem kalibrierten *QMS* abgeschätzt werden kann, sondern auch Hinweise auf eine Vergiftung und somit Hinderung der CO_2 -Bildung durch adsorbiertes CO oder O_2 gefunden werden kann. Darüber hinaus wurde unabhängig voneinander von M. Moseler- und der Freund-Gruppe [64, 72] ein

Sauerstoffreservoir für die CO-Oxidation bei oxidischen Substraten zum einen theoretisch vorhergesagt und zum anderen experimentell an Nanopartikeln beobachtet. Mit Hilfe dieser Messung sollte es möglich sein, ein eventuell vorhandenes O₂-Reservoir bei Clustern aufspüren zu können.

Die Messung schließt sich nach der Kontrolle der Signalhöhen für CO und O₂ bei gleichzeitigem Pulsen der Reaktanten ($x_{CO} = 0.5$) gleich an die *Time-Delay*-Messung an. Hierbei wird auf die Probenoberfläche drei Pulssequenzen zwischen 5 und 10 Gaspulsen mit einem zeitlichen Abstand (*ToPer*) von 3s gegeben. Die erste Pulssequenz stellt die CO-Pulsserie dar, gefolgt von einer O₂- und erneut von einer CO-Serie. Jede Pulsantwort als CO₂-Entwicklung wird mit dem Speicheroszilloskop (Modus "*Fill*") gespeichert. Anschließend wird wieder mit der *MF*-Messung bei der nächst höheren Temperatur fortgefahren.

Die *Titration*s-Messung wird im Rahmen der *CO-Vergiftung* wiederholt, allerdings unter Variation des Pulsabstandes von 3s, 5s und 10s zwischen den einzelnen Pulsen. Ziel war es, durch ein einfaches Experiment, den Diffusionseinfluss von Sauerstoff aus dem Festkörpervolumen nach einem *Mars-van-Krevelen*-Mechanismus und die Migration von CO auf der Oberfläche zu bestimmen. Durch die Erhöhung des zeitlichen Pulsintervalls sollte den Reaktanten Zeit gegeben werden, auf die Cluster zu gelangen und somit die CO₂-Bildung zu beschleunigen oder zu verlangsamen.

2.2.7 CO-Vergiftung

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen CO-Vergiftungserscheinungen bei mit CO vorbelegten Oberflächen, so wurde auch hier in den *TD*- und *Titration*s-Messungen bei den jeweiligen Sauerstoff-Pulsen entweder keine oder eine stark verminderte CO₂-Bildung erwartet. Dies ist jedoch nicht der Fall. Um die nicht beobachteten Vergiftungserscheinungen bei den *TD*- und *Titration*s-Messungen näher zu betrachten, werden die *CO-Vergiftungs*-Messungen bei Pd₁₃ 0.20% ML durchgeführt. Dabei sollte der Fluss an CO auf die Probenoberfläche so hoch sein, dass eine Vergiftung zu beobachten sei. Dies wird bewerkstelligt, indem ein niedriger Sauerstoffpuls und ein Schritt-für-Schritt ansteigender isotroper CO-Hintergrunddruck eingesetzt wird. Vorausgesetzt die auf Einkristallen und Partikeln beobachteten Vergiftungserscheinungen sind auf Cluster übertragbar, dürfte mit steigendem CO-Molenbruch beim Übergang zwischen O₂-reichen und CO-reichen Druckbereich ein abrupter Einbruch der CO₂-Produktion registriert wer-

den. Die Freund-Gruppe hat bei niedrigen Temperaturen (~ 410 K) eben diesen abrupten Einbruch der CO_2 -Bildung bei größeren Partikelsystemen beobachtet [64]. Dieser Einbruch kommt durch die CO-Vergiftung, also die Hinderung der dissoziativen Sauerstoffadsorption, zustande. Bei niedrigen Temperaturen ist die CO-Desorption vermindert und somit die Vergiftung ausgeprägter.

Die Sauerstoff-Pulshöhe wird auf 4.7 V (SEM: 1200 V, FIX: E-9), was bei der *MF*-Messung einem Molenbruch von 0.9 entspricht, und der isotrope Anfangsdruck auf 5×10^{-9} mbar eingestellt. Die bei den O_2 -Pulsen (Pulsfrequenz: 0.2 Hz) entstehende CO_2 -Entwicklung wird über 20 Pulse gemittelt und mit dem *LeCroy*-Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Anschließend wird der CO-Druck in den Stufen 1×10^{-8} , 5×10^{-8} , 1×10^{-7} , 5×10^{-7} , 1×10^{-6} bis 5×10^{-6} mbar sukzessive erhöht. Die Messserie wird für die Probertemperaturen von 409 K, 456 K und 496 K in *TOF*-Position (des Kristall #C) durchgeführt. Darüber hinaus wird der *Time-Delay* zwischen den einzelnen O_2 -Pulsen von 2 s über 5 s auf 10 s verändert und die CO_2 -Signale vom $\text{Pd}_{13}/\text{MgO}/\text{Mo}$ -System sowie von massenunselektierten Pd-Clustern mit dem Oszilloskop (Modus "*Fill*") aufgezeichnet. Wie bei der oben beschriebenen *Titrations*-Messung sollte auf diese Weise auch hier der Einfluss der Pulsfrequenz untersucht werden. Durch die Erniedrigung der Pulsfrequenz wird die CO-Bedeckung bei gleichbleibendem CO-Fluss erhöht und somit eine Vergiftung wahrscheinlicher.

Aufgrund der zusätzlichen Vermessung der O_2 - und CO-Pulse bei den *QMS*-Einstellungen (SEM: 2100 V, FIX: E-6) der in Abschnitt 2.2.1 auf Seite 31 beschriebenen Kalibrierung des gepulsten Ventils, ist es nun möglich die Druckverhältnisse auf der Probe abzuschätzen. Die mittlere O_2 -Signalhöhe beträgt 0.827 V, was unter der Berücksichtigung der CO-Kalibrierung sowie des Sensitivitätsverhältnisses zu einer Teilchenzahl im Pulsmaximum von $9.11 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ führt. Die Gegenprüfung mit CO ergibt eine Teilchenzahl von $9.02 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Der Vollständigkeit halber wird hier auch die Teilchenzahl pro O_2 -Puls mit 8.14×10^{13} (O_2 -Fläche: 0.0764 Vs) angegeben. Dies entspricht bei einem isotropen CO-Druck von 5×10^{-6} mbar einem mittleren Molenbruch von 0.56.

2.3 Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES)

Das Ziel des *MIES*-Projektes im Rahmen dieser Arbeit ist die Integration in die bestehende Apparatur fertig zu stellen und darüber hinaus zu zeigen, dass diese Methode prinzipiell anwendbar ist. Die Applikation auf definierte massenselektierte Systeme wird im Rahmen zukünftiger Arbeiten durchgeführt werden.

An dieser Stelle soll nur kurz auf die physikalischen Grundlagen eingegangen werden, da diese i.d.R. in den Lehrbüchern zu finden sind. Bei dieser Spektroskopie wechselwirken metastabile He^* -Atome mit der Festkörperoberfläche unter Emission oberflächennaher Elektronen, die anschließend anhand ihrer kinetischen Energie analysiert werden [27, 28, 40, 73]. Aufgrund der geringen kinetischen Energie (~ 250 meV) der He^* -Atome wird gewährleistet, dass eine Elektronenemission nur von den Adsorbaten und den obersten Atomlagen der Oberfläche stattfindet [25]. Die elektronische Anregungsenergie der He^* -Spezies beträgt 19.82 eV (2^3S) bzw. 20.62 eV (2^1S). Aufgrund der geringen Energie sowie des atomaren Charakters wechselwirken die thermischen He^* etwa 5 bis 10 Atomeinheiten vor der Oberfläche mit den HOMOs und LUMOs der Adsorbate. Zur Interpretation der erhaltenen Spektren bzw. der Energieverteilung und somit zum Rückschluss auf die elektronische Struktur der Oberfläche sind die verschiedenen Abregungs- bzw. Anregungsmechanismen zu berücksichtigen. Es wird zwischen *Resonantem Elektronentransfer* (*RT*), *Auger-Neutralisation* (*AN*), *Auger-Abregung* (*AD*) und *Autodetachment* (*AU*) anhand der Austrittsarbeit unterschieden. Ist die Austrittsarbeit hoch, so kann ein *RT+AN*-Prozess stattfinden. Liegt die Austrittsarbeit unter 2 eV, so wird ein *AU*-Prozess möglich. Die *Auger-Abregung* tritt unabhängig von der Austrittsarbeit auf [25, 74, 75]. Die verschiedenen Konversionsmodelle wie z.B. zwischen Singulett-Triplett werden hier nicht näher beschrieben, da sie für die weitere Interpretation der Spektren eher von untergeordneter Bedeutung sind.

Das im He^* -Atom angeregte Elektron im 2^3S -Zustand kann nur dann resonant transferiert werden (*RT*-Prozess), wenn das Elektron in einen unbesetzten Zustand der Oberfläche tunneln kann (Abb. 2.3 auf Seite 44). Dies gilt vor allem für Metalle wie für Halbleitermaterialien, da deren Leitungsbänder sich energetisch im gleichen Bereich des $2s$ -Elektrons befinden. Das somit geladene He^+ -Atom wird durch ein Festkörperelektron neutralisiert (*AN*-Prozess). Beträgt die Austrittsarbeit > 3.5 eV, so ist der *Resonanztransfer* mit anschließender *Auger-Neutralisation* begünstigt [21, 22, 28] mit einer Übergangsrate von 10^{16} s^{-1} [76].

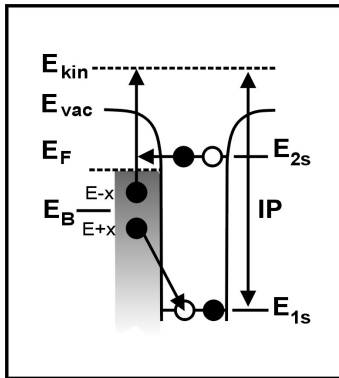


Abbildung 2.3: Resonanter Transfer und Auger-Neutralisation (RT+AN) [21, 22, 26].

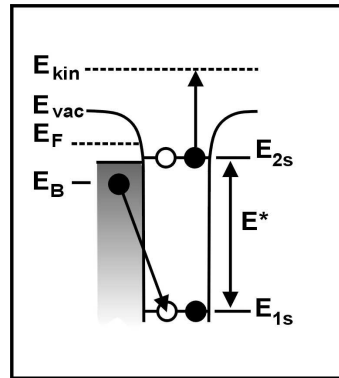


Abbildung 2.4: Auger-Abregung (AD) [21, 22, 26].

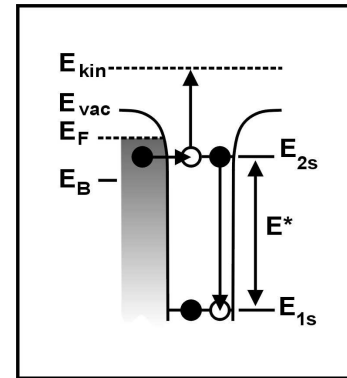


Abbildung 2.5: RT + Autodetachment (AU) [21, 22, 26].

Im Gegensatz dazu ist der Prozess der *Auger-Abregung* (engl. *Auger-Deexcitation*, kurz *AD*, auch als *Penning-Ionisation* bekannt) unabhängig von der Austrittsarbeit und somit immer unabhängig vom untersuchten Material möglich (Abb. 2.4). Hierbei wird der unbesetzte $1s$ -Zustand des He^* durch ein Festkörperelektron aufgefüllt (Übergangsrate 10^{14} s^{-1} , [77]) und die Überschussenergie in einem interatomaren *Auger*-Prozess an das $2s$ -Elektron übertragen, welches den losen Komplex ins Vakuum verlässt [21, 22, 28].

Der *Autodetachment*-Prozess (*AU*) findet bei niedrigen Austrittsarbeiten ($< 2.2 \text{ eV}$) bei Metallen und Halbleitern statt. Dabei tritt ein Festkörperelektron resonant (*RT*) in den unbesetzten $2s$ -Zustand des He^* -Atoms, was zu einem intramolekularen *Auger*-Prozess eines $2s$ -Elektrons in den unbesetzten $1s$ -Zustand des He^* -Atoms unter Emission des zweiten $2s$ -Elektrons ins Vakuum führt (siehe Abb. 2.5). Es wird also kurzzeitig ein angeregtes He^* -Anion erhalten.

Eine andere Möglichkeit ist, dass nach dem *RT* in das $2s$ -Niveau des He^* -Atoms ein weiteres Festkörperelektron den unbesetzten $1s$ -Zustand in einem intermolekularen *Auger*-Prozess (*AD*) auffüllt und anschließend die beiden $2s$ -Elektronen emittiert werden [21, 22, 74, 75, 78].

Teil III

CO-Oxidation an Pd_n Cluster

Kapitel 3

Turnover Frequency (TOF)

Zur Beschreibung der katalytischen Aktivität der Cluster, wurde wie bereits oben beschrieben ein gepulstes Molekularstrahl-Experiment (*PMB*) eingeführt. Im Vergleich zu den *TDS*-Experimenten kann mit Hilfe der *PMB*-Methodik im einfachsten Fall durch die “*in situ*”-Wiederholbarkeit des Experiments, ohne dabei eine neue katalytisch aktive Clusteroberfläche zu schaffen, eindeutig auf das katalytische Verhalten des vorliegenden Clustersystems geschlossen werden. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser katalytischen Aktivität an Hand der CO-Oxidation, ausgedrückt durch die Anzahl an gebildeten CO₂-Moleküle pro Palladium-Atom und pro Sekunde, präsentiert und anschließend diskutiert. Das CO wird mit dem in Abschnitt 1.3.3 auf Seite 19 beschriebenen gepulsten Ventil auf die Probenoberfläche gebracht und den zur Reaktion benötigten Sauerstoff als isotropen Hintergrunddruck über ein Leck-Ventil in die *UHV*-Kammer eingebracht. Bei diesem Experiment werden die Clustergrößen Pd₈ (Oktamer) und Pd₃₀ (Triakontamer) mit den Bedeckungen von 0.28 % und 0.65 % ML bzw. 0.12 % und 0.28 % ML untersucht.

Der Begriff *Turnover Frequency* stammt aus der Enzymkinetik und beschreibt die maximale Anzahl an katalytischen Zyklen pro Enzym und pro Sekunde bei Sättigung [79–81]. Die oben verwendete Definition für *TOF* gilt eigentlich für “*site time yield*” (kurz *STY*) [81, 82]. Jedoch hat es sich in der Literatur eingebürgert den Ausdruck *TOF* ebenfalls für den katalytischen Umsatz in der heterogenen Katalyse zu verwenden [64, 81].

3.1 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.1 auf Seite 48 sind die gemittelten CO₂-Transienten von Pd₈ (0.65 % ML) für ausgewählte Temperaturen dargestellt. Unter 300 K ist keine

CO₂-Entwicklung zu beobachten. Mit steigender Temperatur steigt das CO₂-Signal an, erreicht bei etwa 450 K ein Maximum und verringert sich wieder mit weiter steigender Substrattemperatur. Bei etwa 709 K ist kein Signal mehr zu sehen. Bevor das Signalmaximum erreicht wird, kann bei 351 K ein zweites, um

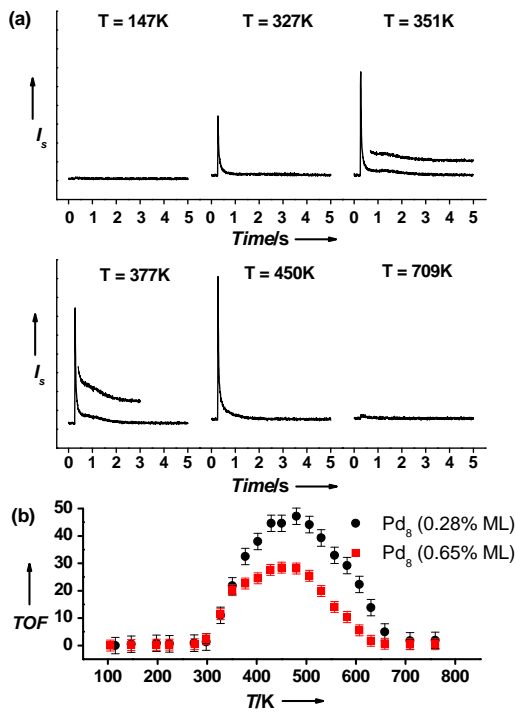


Abbildung 3.1: (a) CO₂-Transienten der CO-Oxidation an Pd₈/MgO/Mo(100) 0.65% ML für ausgewählte Temperaturen. Bei den Temperaturen von 351 K bis 377 K sind die Transienten vergrößert dargestellt. (b) Entwicklung der maximalen TOFs als Funktion der Temperatur.

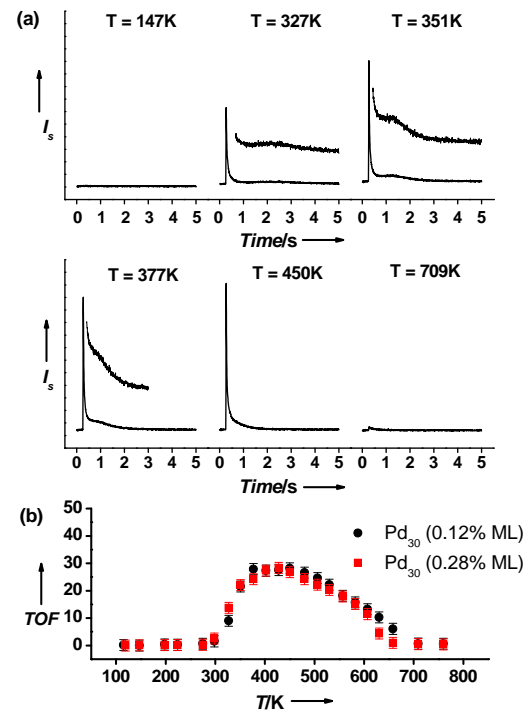


Abbildung 3.2: (a) CO₂-Transienten der CO-Oxidation an Pd₃₀/MgO/Mo(100) 0.28% ML für ausgewählte Temperaturen. Bei den Temperaturen von 327 K und 377 K sind die Transienten vergrößert dargestellt. (b) Entwicklung der maximalen TOFs als Funktion der Temperatur.

1 bis 2 s zeitlich verschobenes CO₂-Signal registriert werden, welches mit steigender Substrattemperatur in die erste CO₂-Entwicklung hineinwandert, bis es bei 450 K vollständig im ersten Signal verschwunden ist. Bei einer Clusterbedeckung von 0.28% ML ist die verzögerte CO₂-Bildung weniger stark ausgeprägt. Sie wird jedoch durch die Erhöhung des isotropen Sauerstoffdrucks auf 2×10^{-6} mbar verstärkt, was auf einen limitierenden Faktor des Sauerstoffnachschubs hindeutet. In der Literatur wurde dieser Effekt auf Nanopartikeln ebenfalls beobachtet. Der Ursprung dieser verzögerten CO₂-Bildung wurde zuerst zum einen auf die Inhibierung der dissoziativen O₂-Adsorption durch das adsorbierte CO [56], und zum

anderen auf die unterschiedliche Energetik der Defektstellen im Vergleich zu den ausgedehnten kristallographischen Facetten geträgerten Partikel [83] zugeschrieben.

Aus heutiger Sicht scheint es plausibler zu sein, von einer mit CO bedeckten aktiven Oberfläche auszugehen, von welcher erst ein Teil des CO desorbieren muss, um freie Adsorptionsplätze für den dissoziativ adsorbierenden Sauerstoff zu schaffen [84]. Durch den hohen Partialdruck an CO auf der Probenoberfläche muss von einem CO-reichen Reaktionsgebiet ausgegangen werden, was das Verhindern der Sauerstoffadsorption untermauert. Mit dieser Erklärungsweise ist es verständlich, dass nach dem Stoppen des CO-Pulses aus dem stationären Zustand heraus, der CO_2 -Transient zuerst absinkt und gleich wieder ansteigt (siehe Abb. 3.3 von der Freund-Gruppe [64]). Dieses Verhalten wurde in der Literatur mit

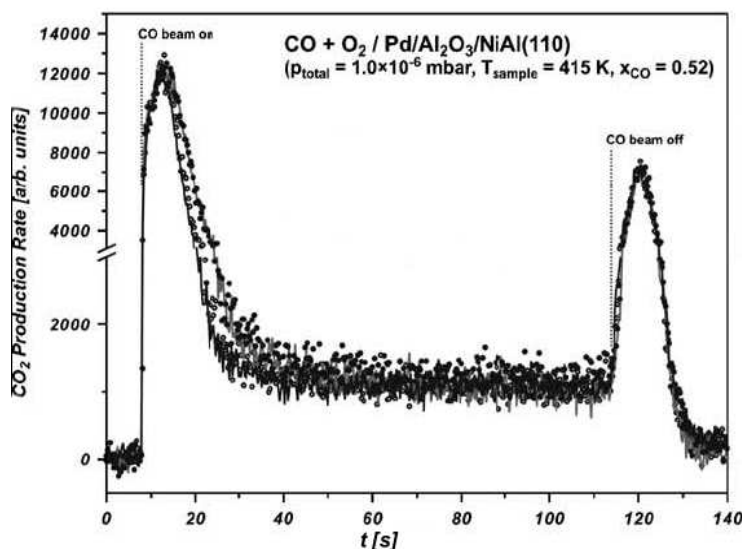


Abbildung 3.3: Darstellung der CO_2 -Transienten bei Pd-Nanopartikel auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ entnommen aus Freund *et al.* [64]. Diese Abbildung wurde publiziert in [64]. Copyright Elsevier (2005).

einem *Turbo-Pascal*-Programm in einem sehr engen Temperaturbereich von etwa 50 K simuliert [83, 84].

Die gleiche Erklärung für das zeitlich verzögerte CO_2 -Signal lässt sich auch auf die untersuchten geträgerten Clustersysteme anwenden. Aufgrund des großen CO-Angebots durch das gepulste Ventil wird der dissoziativ adsorbierte Sauerstoff in der CO-Oxidationsreaktion verbraucht und die freiwerdenden Adsorptionsplätze von CO besetzt, so dass kein Sauerstoffmolekül auf der Clusteroberfläche aus der Gasphase adsorbieren kann. Als Funktion der Substrattemperatur nimmt die

Verweildauer des COs auf dem Cluster ab und macht somit schrittweise Adsorptionsplätze für den Sauerstoff wieder verfügbar. Der dissoziativ adsorbierte Sauerstoff ist nun wieder in der Lage mit den restlichen adsorbierten CO-Molekülen zu reagieren, was zu einem Anstieg des CO₂-Signals führt.

Im Fall des Triakontamers werden ähnliche Beobachtung bezüglich der CO₂-Transienten gemacht, allerdings scheint hier die verzögerte CO₂-Bildung ausgeprägter zu sein (siehe hierzu Abb. 3.2 auf Seite 48). Aufgrund des Temperaturverlaufs wird zwischen drei Reaktionsgebieten unterschieden. Der erste Bereich reicht von 300 K bis etwa 350 K an welchem sich der zweite bis etwa 500 K direkt anschließt. Der dritte Temperaturbereich befindet sich oberhalb 500 K, in welchem die Reaktivität bis nahe null wiederum absinkt. Es gibt Hinweise, dass in diesem Bereich aufgrund der hohen Temperatur eine starke Migration der Cluster sowie eine vermehrte Desorption der Reaktanten vorherrscht, was eine weitergehende Untersuchung erschwert.

Im ersten Temperaturbereich zwischen 300 K und 350 K steigt die Reaktivität stark an. Gemäß dem *Arrhenius*-Modell wird umso mehr Produkt gebildet, je höher die Temperatur ist bei konstanter Aktivierungsenergie. Demzufolge sind die *TOFs* nur durch die intrinsischen Eigenschaften des Clustersystems bestimmt [85]. Dies gilt nur so lange, wie sich der Gesamtfluss (F_{total}) an CO-Molekülen als Funktion des Diffusionsflusses auf einen Cluster nicht wesentlich ändert (siehe Insets in Abb. 3.5 auf Seite 54). Die katalytische Aktivität beginnt unabhängig von der hier verwendeten Clustergröße und Clusterbedeckung. Ebenso ist der Reaktivitätsanstieg innerhalb einer Clustergröße bedeckungsunabhängig. Die Darstellung der CO₂-Signale in einem *Arrhenius*-Plot lässt die Aktivierungsenergien (E_{LH}) nach einem *Langmuir-Hinshelwood* (*LH*) Mechanismus für die beiden Clustergrößen abschätzen. Für das Oktamer wird ein Wert von 25.3 ± 2.5 kJ/mol (0.28 % ML und 0.65 % ML) verglichen mit 36.5 ± 3.2 kJ/mol für das Triakontamer (0.12 % ML und 0.28 % ML) ermittelt [57].

Im Vergleich zu den Literaturwerten (Tab. 3.1 auf Seite 51) fügen sich die ermittelten Werte der Aktivierungsenergien (E_{LH}) für die beiden Clustergrößen gut ein, vor allem wenn die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen und verschiedenen Substrate berücksichtigt werden. So haben z.B. Matolin und Mitarbeiter [88] unter Verwendung von gepulsten Molekularstrahlen bei nicht-stationären Bedingungen einen Wert von 20 kJ/mol bei 2.5 nm Pd-Partikeln auf Al₂O₃ berichtet. Zusätzlich wurde von Matolin und Mitarbeiter eine Größenabhängigkeit der

Probe	E_{LH} [kJ/mol]	Bedingungen	Ref.
Pd(111)	105	niedriges $\theta(\text{O}_2)$, $T > 500$ K	[86]
	59	hohes $\theta(\text{O}_2)$, $T < 420$ K	
Pd(111)	45 – 64	hohes $\theta(\text{O}_2)$, $T < 500$ K	[87]
Pd (27 nm) ^[a]	32 – 45	hohes $\theta(\text{O}_2)$, $T < 500$ K	[88]
Pd ^[b] (5 – 6 nm)	57 ± 8	CO reicher Bereich, niedriges T	[87]
	62 ± 9	O reicher Bereich, niedriges T	
Pd (2.5 nm) ^[a]	19 – 20	hohes $\theta(\text{O}_2)$, $T < 500$ K	[88]
Pd ₃₀ ^[c]	36 ± 3	O gesättigt, $T < 400$ K	
Pd ₈ ^[c]	25 ± 3	O gesättigt, $T < 400$ K	

Tabelle 3.1: [a] auf dünnem Al_2O_3 -Film, [b] auf $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$, [c] auf $\text{MgO}(100)/\text{Mo}(100)$; $\theta(x)$ Bedeckung, E_{LH} Aktivierungsenergie der CO-Oxidationsreaktion nach dem *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus.

Aktivierungsenergie beobachtet, was mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Im Gegensatz hierzu konnte Freund *et al.* [87] für E_{LH} zwischen Palladium-Nanopartikeln und dem Pd(111)-Einkristall keine Änderung feststellen. Die Barriere beim *LH*-Prozess auf ausgedehnten Pd-Oberflächen wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst, als da wären unter anderem die Aktivierung und Dissoziation des adsorbierten Sauerstoffs als auch die Kompression der Sauerstoff-Adsorbatschicht durch adsorbierende CO-Moleküle [70, 89, 90]. In dem hier vorliegenden Fall können ausgedehnte Adsorptionsschichten definitiv ausgeschlossen werden. Wobei weitere Faktoren wie Kommunikationseffekte zwischen Substrat und Cluster als auch unter den Cluster selbst aufgrund von Größeneffekte zunehmend an Einfluss gewinnen. Auch nehmen strukturelle und elektronische Einflüsse auf die Reaktivität und somit auch auf die Aktivierungsenergie ausgehend vom Substrat und vom Cluster zu [64].

Im zweiten Temperaturbereich bis zu etwa 500 K wird die CO-Desorption von den Palladium-Clustern immer stärker dominant im Vergleich zum *LH*-Prozess. Auch verändert sich der Gesamtfluss an CO durch die Verringerung der Verweildauer und somit durch die Verkleinerung der mittleren Diffusionslänge X_s . Aufgrund dieser opponierenden Effekte wird ein Reaktivitätsmaximum durchlaufen. Durch die Variation der Clusterbedeckung der beiden Clustergrößen kann ein Größeneffekt festgestellt werden: die *TOFs* bei Pd₈ sind bedeckungsabhängig was beim Triakontamer nicht der Fall zu sein scheint. Beim Oktamer wird eine

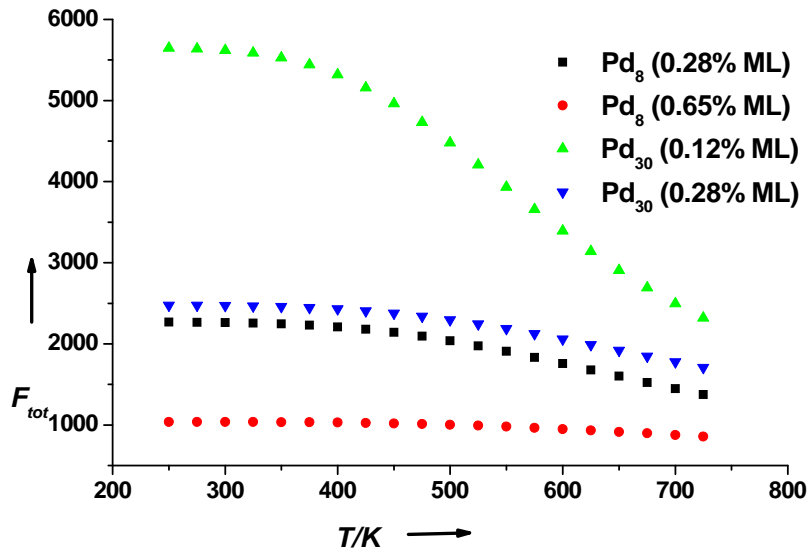


Abbildung 3.4: Darstellung des CO-Gesamtflusses F_{total} als Funktion der Temperatur für verschiedene Clustergrößen und -Bedeckungen.

maximale Reaktionsrate von $\sim 47 \text{ CO}_2 / (\text{Pd-Atom} \times \text{sec})$ bei 480 K für 0.28 % ML und $\sim 28 \text{ CO}_2 / (\text{Pd-Atom} \times \text{sec})$ bei 450 K für 0.65 % ML ermittelt (Abb. 3.1 auf Seite 48). Im Vergleich hierzu wird beim Triakontamer ein TOF -Wert von $\sim 28 \text{ CO}_2 / (\text{Pd-Atom} \times \text{sec})$ unabhängig von der Bedeckung erhalten (Abb. 3.2 auf Seite 48).

Aufgrund der Verteilung der Cluster auf einem unreaktiven Substrat müssen Kommunikationseffekte, wie z.B. die Erhöhung des CO-Flusses auf den Cluster durch die Oberflächendiffusion, mitberücksichtigt werden. D.h. der Gesamtfluss F_{tot} setzt sich somit additiv aus dem Diffusionsfluss F_{diff} und dem direkten Fluss F_{dir} zusammen. Das Verhältnis aus F_{diff} / F_{dir} ist nicht nur temperaturabhängig (Insets in Abb. 3.5 auf Seite 54), sondern reagiert ebenfalls auf eine Veränderung der Clustergröße und -Bedeckung [66, 91]. Zur Bereinigung der TOF s wird die Reaktionswahrscheinlichkeit weiter unten eingeführt. Darüber hinaus sind die TOF -Werte stark von den experimentellen Bedingungen wie z.B. vom Gesamtdruck und von den Partialdrücken der Reaktanten abhängig, was ein Vergleichen der hier präsentierten Daten mit Literaturdaten zusätzlich erschwert. So wurde für Pd-Partikel im Größenbereich von 2.8 – 13 nm TOF -Werte um 0.12 unter stationären Bedingungen ermittelt [92]. Von Goodman und Mitarbeiter wurden Werte zwischen 20 und 2000 auf SiO_2 -getragerten Pd-Nanopartikeln bei erhöhten Drücken im Torr-Bereich gemessen [93]. Engel und Ertl konnten bereits Ende der 70er Jahre zeigen, dass ein drastischer Unterschied im niederen Temperaturbereich von

300 – 450 K zwischen der maximalen Umsatzrate und der Umsatzrate im stationären Zustand existiert [94]. Im letzteren Fall beginnt die CO-Oxidation erst ab ~ 450 K signifikant. Dies verdeutlicht bereits, dass die ermittelten *TOF*-Werte stark von den Reaktionsbedingungen und von der Datenextraktion (Auswertung über Signalhöhe oder Signalfäche) abhängen. Grundsätzlich muss der Vergleich von Reaktivitäten bei stationären und nicht-stationären Bedingungen mit Vorsicht genossen werden, da sich die resultierenden Umsatzraten stark verändern können, wie von Engel gezeigt wurde [94]. Dabei wird weiterhin unterstrichen, dass die Umsatzraten im Fall nicht-stationärer Bedingungen bei niedrigen Substrattemperaturen um einen Faktor von 10 höher sein können als im stationären Fall.

Aufgrund unseres heterogenen Clustersystems, bei welchem die Cluster dispers auf einer unreaktiven Substratoberfläche verteilt sind, müssen Kommunikationseffekte zwischen den Cluster berücksichtigt werden, wie bereits oben kurz angedeutet wurde [64]. Zu diesen Effekten zählen die Oberflächendiffusion (Migration) als auch der sog. *spillover*-Mechanismus [65], die den Gesamtfluss an Reaktanten auf einen Cluster und somit die Kinetik einer Reaktion entscheidend beeinflussen. Wird nun der Reaktionsumsatz (*TOF*) auf den Gesamtfluss (F_{total}) z.B. an CO-Molekülen bezogen, so lassen sich die resultierenden Reaktionswahrscheinlichkeiten (*RP*) der verschiedenen Clustersysteme untereinander vergleichen, d.h. unter Ausblendung der Einflüsse hervorgerufen durch unterschiedliche Clusterbedeckungen und durch *CZ*-Effekte.

Mit Hilfe des *collection zone*-Modells wurde, wie in Abschnitt 2.2.3 auf Seite 35 beschrieben, der Gesamtfluss (bis etwa 400 K weitestgehend konstant) an CO-Molekülen auf einen Cluster berechnet (Abb. 3.4 auf Seite 52). Bei niedrigen Substrattemperaturen wird die mittlere Diffusionslänge (X_s) und somit die *collection zone* maximal, was zu einem Maximum beim CO-Diffusionsfluss auf einen Cluster führt. Die *CZ* hängt zusätzlich von der Clustergröße und von der -Bedeckung ab; sie wird größer mit zunehmender Clustergröße und/oder mit abnehmender Bedeckung. In Tabelle 3.2 sind die berechneten Parameter zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts dargestellt. Im Grenzfall des Überlappens benachbarter *CZs* muss eine Verkleinerung derselben hin zu größeren Clustern auftreten.

Die Reaktionswahrscheinlichkeiten in Abbildung 3.5 auf Seite 54 für die beiden untersuchten Clustergrößen zeigen im Vergleich zu den *TOFs* ein vollständig anderes Verhalten. Während für die beiden Bedeckungen von Pd₈ der Verlauf der *RPs* annähernd gleich ist, variiert die *RP* bei Pd₃₀ mit der Bedeckung signifikant.

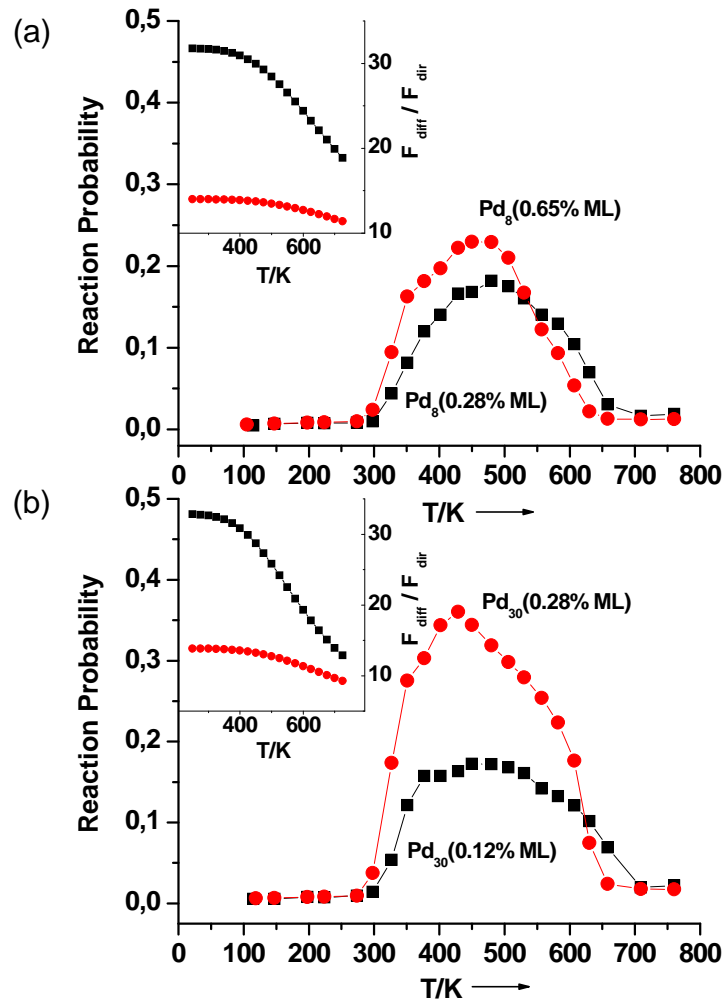


Abbildung 3.5: Reaktionswahrscheinlichkeit (RP) als Funktion der Temperatur für verschiedene Clusterbedeckungen von Pd₈ (a) und Pd₃₀ (b) Cluster. Die Insets geben das Verhältnis von F_{diff} / F_{dir} wieder.

Pd _n	Bedeckung [%]	Cluster /cm ²	R [Å]	$A_{cluster}$ [Å ²]	$A_{uncovered}$ /cluster [Å ²]	$A_{covered}$ [cm ²]
Pd ₈	0.65	1.46×10^{13}	2.75	23.79	660	2.8×10^{-2}
	0.28	6.30×10^{12}			1564	1.2×10^{-2}
Pd ₃₀	0.28	6.30×10^{12}	4.28	57.43	1529	2.9×10^{-2}
	0.12	2.70×10^{12}			3646	1.2×10^{-2}

Tabelle 3.2: Zusammenstellung der in der CZ-Simulation verwendeten Parameter: R Clusterradius, $A_{cluster}$ Substratfläche bedeckt durch einen Cluster, $A_{uncovered}$ unbedeckte Substratfläche pro Cluster, $A_{covered}$ Gesamtfläche bedeckt mit Cluster.

Dies deutet darauf hin, dass es beim Oktamer für die RP unbedeutend ist, ob das CO-Molekül direkt oder über einen Kommunikationseffekt wie die Migration auf den Cluster trifft. Bei der geringeren Bedeckung ist F_{diff} größer, während F_{dir} konstant ist (siehe Insets in Abb. 3.5 auf Seite 54 sowie Abb. 3.4 auf Seite 52). F_{tot} ist bei niedriger Bedeckung höher, kann jedoch nicht zu einem erhöhten Umsatz beitragen. Mit anderen Worten ausgedrückt bedeutet dies, dass bei Pd_8 entweder die Aktivierungsenergien an verschiedenen reaktiven Zentren weitestgehend identisch sind, oder der *reverse spillover* eine geringe Aktivierungsbarriere aufweist und somit die migrierenden CO-Moleküle den Cluster mit der gleichen Wahrscheinlichkeit wie die aus der Gasphase erreichen können. D.h., dass zwischen der Peripherie und dem Cluster selbst nicht unterschieden werden kann.

Im Gegensatz dazu ist beim Triakontamer (Teilabb. (b) von Abb. 3.5 auf Seite 54) die Migration des COs für die CO_2 -Bildung eher von untergeordneter Rolle, obwohl der CO-Gesamtfluss bei niedriger Bedeckung aufgrund einer größeren CZ (Tab. 3.2 auf Seite 54) höher ist (vgl. Abb. 3.4 auf Seite 52). Aus dem Inset von Abb. 3.5 auf Seite 54 ist ersichtlich, dass der Diffusionsfluss das gleiche Temperaturverhalten besitzt wie beim Pd_8 , wobei die sich ändernde mittlere Diffusionslänge X_s in die Berechnung mit eingeht (siehe Abschnitt 2.2.3 auf Seite 35). Die erhöhte bedeckungsabhängige Reaktionswahrscheinlichkeit kann zum einen als gehinderte Migration auf den Cluster, oder als erhöhte Aktivierungsbarriere des LH -Mechanismus an der Peripherie des Clusters aufgefasst werden. Die leicht höhere E_{LH} für das Triakontamer untermauert diese Interpretation.

Auf den ersten Blick erscheinen die Reaktionswahrscheinlichkeiten ungewöhnlich hoch. Jedoch lässt sich im Vergleich mit der Literatur feststellen, dass Reaktionswahrscheinlichkeiten um 0.5 durchaus auftreten können. So wurde von Campbell und Mitarbeiter eine maximale Reaktionswahrscheinlichkeit von 0.7 auf $Pt(111)$ für die CO-Oxidation bei der Sauerstoff-Titration beobachtet [47]. Darüber hinaus wurde in DFT -Berechnungen für die Clustergrößen von 4 bis 9 Atome die Bildung von Pd_xO_y Cluster und deren Restrukturierung zur MgO -Oberfläche vorhergesagt [72]. Dabei wurde eine verminderte Aktivierungsbarriere für die Migration des COs von einem *on top*-Bindungsplatz auf dem Cluster zu einem peripheren Bindungsplatz berechnet. Die Unterscheidung zwischen einem metallischen und einem oxidierten Pd-Cluster und die Position des adsorbierten COs sollte mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie möglich sein.

3.2 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel konnte die erfolgreiche Implementierung in die *UHV*-Apparatur sowie die Anwendung des gepulsten Ventils an größenselektierten Clustern in Bezug auf die CO-Oxidation gezeigt werden. Die CO-Oxidation setzt bei etwa 300 K ein und weist qualitativ den gleichen Temperaturverlauf bei allen Clustergrößen auf. Speziell was die zeitlich verzögerte CO₂-Entwicklung bei Nanopartikeln betrifft, so konnte sie auch bei massenselektierten Systemen beobachtet werden. Zum ersten Mal konnte bei geträgerten und massenselektierten Clustern größen- und bei Pd₈ sogar bedeckungsabhängige Reaktionsraten (*TOF*) beobachtet werden, was auf die Änderung der kreisförmigen *collection zone* um einen Cluster herum und somit auf den Diffusionsfluss F_{diff} zurückgeführt werden konnte. Die nach *Arrhenius* abgeschätzte *LH*-Aktivierungsenergie unter CO-reichen Bedingungen unterstreicht die beobachtete Größenabhängigkeit. Mit Hilfe des *collection zone*-Modells konnte der Gesamtfluss F_{tot} an CO und somit die Reaktionswahrscheinlichkeit *RP* berechnet werden. Hierbei wurde festgestellt, dass beim Oktamer die Wahrscheinlichkeit ein CO-Molekül zu oxidieren weitestgehend unabhängig zu sein scheint, ob das CO-Molekül über Migration oder direkt aus der Gasphase den Cluster erreicht. Im Extremfall kann beim Pd₈ zwischen dem Cluster selbst und der Peripherie des Clusters nicht unterschieden werden. Im Fall des Triakontamers nimmt die Reaktionswahrscheinlichkeit mit niedrigerem Diffusionsfluss, zurückzuführen auf eine kleinere *CZ*, zu und übersteigt den absoluten *RP*-Wert auch vom Oktamer. Dies kann nur mit der Hinderung des *reverse spillovers* durch eine vermeintlich erhöhte Aktivierungsbarriere der Migration auf einen Cluster beschrieben werden.

In zukünftigen Projekten sollte in der gleichen *UHV*-Kammer bei gleichen Bedingungen wie oben beschrieben, das Experiment auf einer Pd(111)-Einkristalloberfläche durchgeführt werden, um eine Einordnung der katalytischen Reaktivität sowie der Aktivierungsenergie in den Datenkanon der Literatur zu gewährleisten. Darüber hinaus sollte ein verstärkter Augenmerk auf die phasensensitive Detektion der Edukte wie der Reaktionsprodukte gelegt werden, um einen tieferen Einblick nicht nur in die Kinetik der Adsorption, Desorption und Reaktion zu erlangen, sondern um auch Kommunikationseffekte wie Migration und *spillover* besser identifizieren zu können [45, 47, 53, 55, 95–97]. Auch eine systematische Untersuchung der Desorptionskinetik als Funktion der CO- und der O₂-Bedeckung sowie deren Haftkoeffizienten steht noch aus [37, 64, 98–102]. Darüber hinaus fehlen in der Literatur weiterhin Untersuchungen in Bezug auf die *Adlineation*, mit

deren Hilfe Effekte an der Clusterperipherie entschlüsselt werden können. Eine Einführung sowie eine Übersicht bzgl. der *Adlineation* ist in [103–114] gegeben. Des weiteren steht die Untersuchung der Restrukturierungseffekte, also der sog. *Cluster-Fluxionalität* an, die durch Adsorbate, durch die Substrattemperatur und durch Promotoren/Inhibitoren hervorgerufen werden können. Hierbei soll auf die oben bereits erwähnte theoretische Arbeiten von Moseler und Mitarbeiter [72, 115] verwiesen werden. Mit Hilfe der *FTIRS/RAIRS*-Technik sollte es möglich sein, den Oxidationszustand des Clusters festzustellen. In wie weit die *MIES*-Methode in der Lage ist präzise Aussagen über energetischen Zustände der Valenzelektronen zu treffen, muss sich durch intensive, systematische Forschung erst noch zeigen.

Kapitel 4

Molenbruch-Messungen (MF)

4.1 Ergebnisse und Diskussion

Im vorherigen Kapitel wurde die katalytische Reaktivität der massenselektierten Cluster Pd_8 und Pd_{30} anhand der CO-Oxidation bei einem Molenbruch $x_{\text{CO}} \approx 0.98$ durchgeführt. In diesem Kapitel soll nun die Reaktivität über den gesamten Molenbruchbereich von 0.1 bis 0.9 ermittelt werden. Demzufolge gilt es die Molenbruchabhängigkeit der CO-Oxidation zu untersuchen. Hierzu muss ein zweites gepulstes Ventil sowie zur Erhöhung der Pumpleistung aufgrund eines größeren Gasaufkommens ein differentiell gepumptes *QMS* (vgl. Abschnitt 1.3.2 auf Seite 18ff) in die *UHV*-Kammer implementiert werden. Mit Hilfe zweier gepulster Ventile lässt sich der Molenbruch mit einem Fehler von $\pm 5\%$ exakt einstellen. Bei diesen Experimenten wurden die Clustergrößen Pd_8 , Pd_{13} und Pd_{30} mit den Bedeckungen von 0.28 % und 0.65 % ML (Oktamer) bzw. 0.20 % und 0.47 % ML (Tridekamer) bzw. 0.13 % und 0.28 % ML (Triakontamer) geträgert auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ untersucht. Die Form der Rohsignale entspricht denen in Teilbild (a) der Abbildung 3.1 auf Seite 48 dargestellten.

In den Abbildungen 4.1 und 4.2 auf Seite 60 ist der isotherme Verlauf der Signalfläche bzw. der Signalintensität pro Pd-Atom als Funktion des Molenbruchs für ausgewählte Temperaturen des Systems Pd_{13} 0.47 % ML auf $\text{MgO}(100)/\text{Mo}(100)$ dargestellt. Bis zu einer Temperatur von etwa 300 K ist keine Reaktion in nennenswertem Umfang zu beobachten. Erst ab einer Temperatur von 358 K wird ein signifikanter Anstieg des CO_2 -Signals sichtbar, welcher sich bis etwa 440 K fortsetzt. Anschließend wird zwischen 440 und 510 K ein Maximum durchlaufen, welches bei einem Molenbruch zwischen 0.5 und 0.6 liegt (siehe hierzu Tab. 4.1 auf Seite 63).

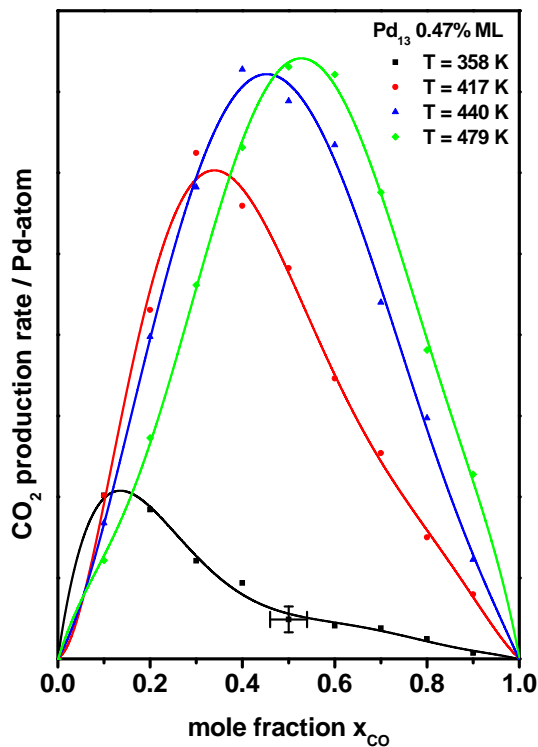


Abbildung 4.1: Isothermen der katalytischen Reaktivität der CO-Oxidation auf Pd₁₃ als Funktion des Molenbruchs extrahiert aus der CO₂-Signalfäche.

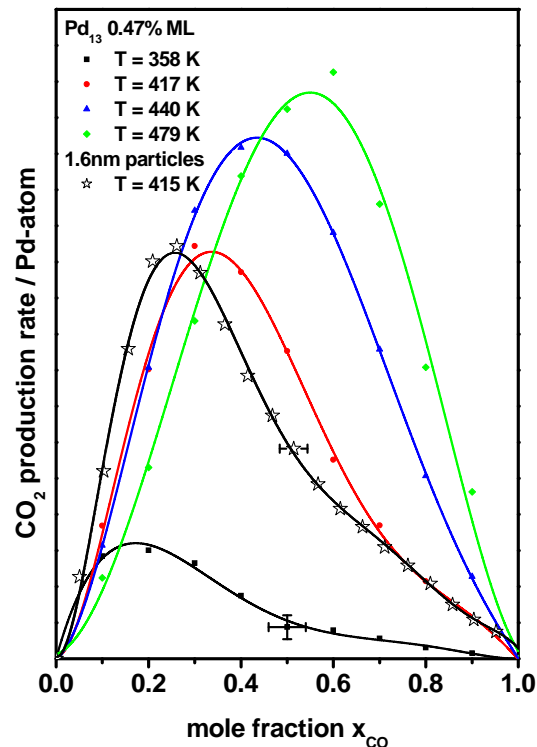


Abbildung 4.2: Isothermen der katalytischen Reaktivität der CO-Oxidation auf Pd₁₃ als Funktion des Molenbruchs extrahiert aus der CO₂-Signalintensität im Vergleich mit skalierten Daten von 1.6 nm-Partikel (☆, bestehend aus 100 Pd-Atomen) der Freund-Arbeitsgruppe [64].

Beim Vergleich zwischen den einzelnen Isothermen fällt auf, dass sich das Isothermenmaximum mit steigender Substrattemperatur ausgehend von $x_{CO} = 0.1$ hin zu höheren Molenbrüchen verschiebt (siehe zusätzlich Tabelle 4.1 auf Seite 63). Darüber hinaus verschiebt sich der Anstieg der Isothermen für Temperaturen > 479 K hin zu höheren Molenbrüchen. Diese Beobachtungen wiederholen sich für alle untersuchten Clustersysteme, d.h. der Signalverlauf ist bei den untersuchten Bedingungen von der Clustergröße sowie von der Bedeckung unabhängig. Die Darstellung der Signalhöhe ergibt qualitative das gleiche Bild.

Die in Abbildung 4.2 zusätzlich angegebene Isotherme der Messungen von Freund und Mitarbeiter (☆, bei $T = 415$ K an 1.6 nm großen Pd-Nanopartikel bestehend aus 100 Pd-Atomen [64]) wurde in Bezug auf das Verlaufmaximum skaliert. Bezugnehmend auf die Form der Isotherme kann von einem gut vergleichbaren

Verlauf gesprochen werden. Allerdings muss eine Abweichung in Bezug auf die Temperatur festgestellt werden; im Vergleich mit der eigenen Messung bei $T = 417\text{ K}$ ist das Verlaufmaximum um etwa $\Delta x_{CO} = 0.03$ verschoben, was innerhalb der Fehlergrenzen liegt (Freund: ca. ± 0.03 ; eigene Messung: ± 0.04). Unter Berücksichtigung der Isothermenform scheint die Freund-Isotherme zwischen den Temperaturen von 358 K und 417 K zu liegen. Die resultierende Abweichung ist wohl auf die Verwendung verschiedener Typen an Thermoelementen und deren absolute Kalibrierung zurückzuführen.

In Abbildung 4.3 auf Seite 62 sind die Isothermen von der Freund-Gruppe für Pd-Partikeln bestehend aus 100 (1.6 nm, Teilabb. (b)) und 2700 (6 nm, Teilabb. (a)) Pd-Atomen als Funktion des Molenbruchs dargestellt [71]. Auch hier wird neben dem Verschieben des Isothermenmaximums zu höherem Molenbruch mit steigender Substrattemperatur (unabhängig von der Partikelgröße) ein kontinuierliches Verschieben des Isothermenanstiegs (bei niedrigem x_{CO}) zu höherem Molenbruch bei den 1.6 nm-Partikeln beobachtet. Des weiteren ist der abfallende Bereich der Isothermen (bei hohem x_{CO}) bei weitem nicht so steil wie es bei größeren Partikeln der Fall ist: kleinere Partikel weisen somit eine höhere Reaktivität bei höherem CO-Molenbruch auf [64, 71].

Bei der Beschreibung des Isothermenverlaufs wird zwischen drei Reaktionsbereichen unterschieden [64]. Der erste Bereich, der durch den Anstieg der katalytischen Reaktivität (bei niedrigem x_{CO}) dargestellt wird, wird als sauerstoffreich (O-reich) eingestuft, da aufgrund des niedrigen CO-Molenbruchs der Sauerstoff auf der Oberfläche dominiert. Die CO_2 -Bildungsrate ist dabei direkt proportional zum CO-Fluss auf einen Cluster.

Sich diesem Bereich anschließend kommt es in der Region des Verlaufmaximums zu einem Wechsel hin zu CO-reichen Bedingungen, die im dritten Reaktionsbereich (bei hohem x_{CO}) dominieren. Bei dieser hohen CO- bzw. niedrigen O-Bedeckung wird die Reaktionsordnung in Bezug auf das CO negativ. Der CO-reiche Reaktionsbereich wird im klassischen Sinn durch die Inhibierung der dissoziativen Sauerstoffadsorption beruhend auf der akkumulierenden Wirkung des COs beschrieben.

Dieser Inhibierungseffekt an den hier vorgestellten größenselektierten Clustersystemen bei erhöhten Temperaturen scheint bei weitem nicht so drastisch zu verlaufen wie bei größeren Partikelsystemen und Einkristalloberflächen [69, 94, 116, 117]. Aufgrund der sich verstärkenden CO-Desorption bei erhöhten Temperaturen an diesen Clustersystemen wird anstatt eines abrupten Einbruchs der

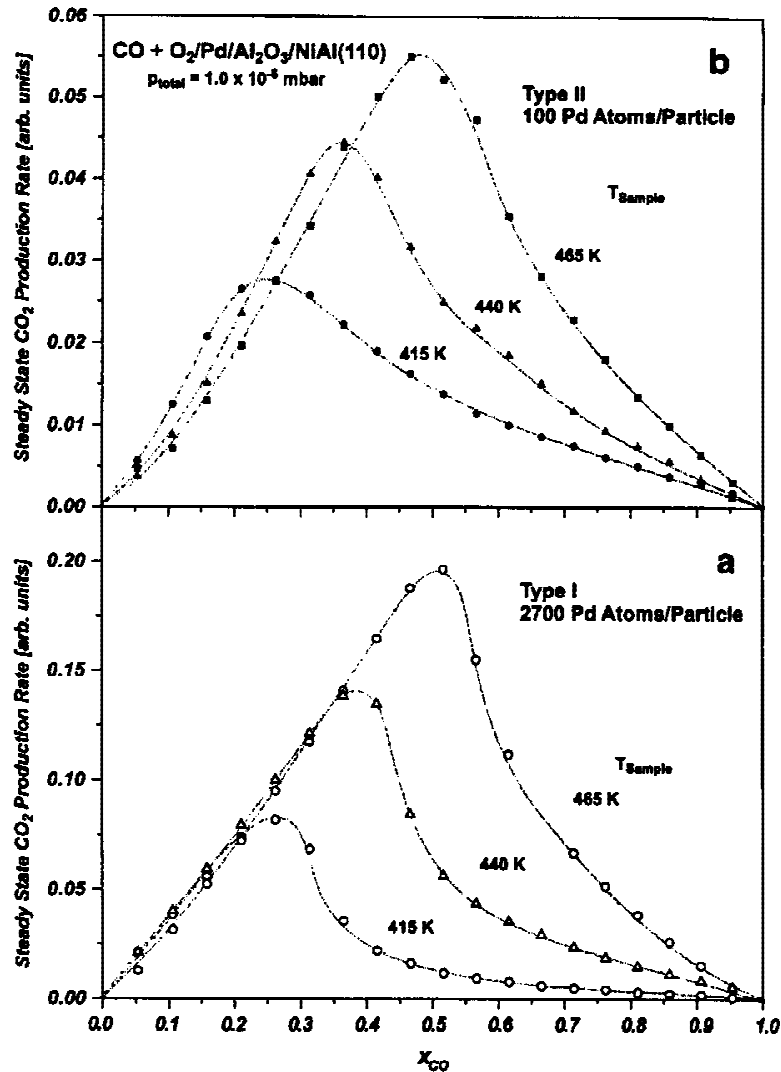


Abbildung 4.3: Vergleich der CO₂-Bildungsraten zwischen Typ I (a) und Typ II (b) Pd-Partikel; Typ II bestehend aus 100 Pd-Atome/Partikel und Typ I bestehend aus 2700 Pd-Atome/Partikel der Freund-Arbeitsgruppe [71]. Typ II-System zeigt bereits starke Abweichungen beim Reaktivitätsanstieg im O-reichen Bereich. Erlaubter Abdruck aus [71]. Copyright (2001) American Chemical Society.

katalytischen Reaktivität ein kontinuierlicher Abstieg beobachtet.

Hierfür können mehrere Ursachen theoretisch verantwortlich sein. Zum einen geometrische und somit elektronische Effekte, die eine Adsorption von Sauerstoff trotz einer erhöhten CO-Konzentration ermöglichen können. Zum zweiten ist bekannt, dass die Desorptionstemperatur von CO bei Pd₃₀-Cluster (0.28 % ML) zwischen 280 K und ~ 400 K liegt [118] und somit bis zu etwa 80 K niedriger ist als bei Pd(111) [119]. Es müsste somit eine höhere Anzahl an freien Adsorptionsplätzen

Pd_n	θ [%] ML	T 318 K	T 358 K	T 417 K	T 440 K	T 479 K	T 510 K
Pd ₈	0.28	0.020@0.1	0.028@0.1	0.168@0.3	0.233@0.4	0.284@0.6	0.196@0.6
	0.65	0.010@0.1	0.035@0.1	0.138@0.3		0.207@0.5	0.166@0.6
Pd ₁₃	0.20[a]	0.017@0.1	0.032@0.1	0.184@0.3			
	[b]	0.015@0.1	0.022@0.2		0.265@0.5	0.291@0.6	0.219@0.6
	0.47	0.016@0.1	0.081@0.1	0.252@0.3	0.294@0.4	0.295@0.5	
Pd ₃₀	0.13	0.015@0.1	0.029@0.1	0.100@0.2	0.212@0.3	0.268@0.5	0.220@0.6
	[c]		0.020@0.1				
	0.28	0.005@0.1	0.017@0.2		0.139@0.5	0.128@0.6	

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der maximalen katalytischen Aktivität der untersuchten Clustersysteme als Anzahl an gebildeten CO₂-Molekülen pro deponiertem Palladium-Atom, gewonnen aus der CO₂-Signalfläche. Hierbei ist gleichzeitig auch der zum Verlaufmaximum gehörende Molenbruch aufgeführt (@ x_{CO}). [a] Messung vom 24.01.06, [b] Wiederholungsmessung vom 20.01.06, [c] reversible Messung, beginnend bei $x_{CO} = 0.9$ mit absteigenden Molenbruch am gleichen Tag.

für das O₂ zur Verfügung stehen. Darüber hinaus wäre aufgrund eines kombinierten Reaktionsmechanismus aus *Langmuir-Hinshelwood* und *Eley-Rideal* das Vermindern der CO-Bedeckung auf den Clustern mittels *ER*- mit einem anschließenden Verschieben hin zu einem *LH*-Mechanismus denkbar [89, 120].

Das Verschieben des Signalmaximums der Isothermen mit steigender Temperatur hin zu höherem Molenbruch kann mit dem vermehrten Entfernen an CO durch Reaktion und Desorption beschrieben werden, d.h. die Verweildauer des COs auf der Pd-Clusteroberfläche nimmt ab. Der O-reiche Reaktionsbereich und folglich der Übergang zwischen CO-Adsorption und dissoziativer O₂-Adsorption als *ratenlimitierender Schritt* wird folglich mit steigender Temperatur weiter zu höheren x_{CO} verschoben.

Die Umsatzdaten in Tabelle 4.1 geben die Anzahl an CO₂-Moleküle pro Pd-Atom unter Berücksichtigung der *QMS*-Kalibrierung (Abschnitt 2.2.1 auf Seite 31) und der Temperaturkalibrierung (Abschnitt 2.1.2 auf Seite 28) an. Ein Unterschied wird jedoch beim Vergleich der maximalen Umsatzraten bei T = 479 K beobachtet. Zwischen den Tridekamer-Systemen lässt sich keine Bedeckungsabhängigkeit feststellen. Im Gegensatz dazu sind bei den Oktamer- und den Triakontamer-

Systemen geringere CO_2 -Raten bei höheren Bedeckungen ersichtlich.

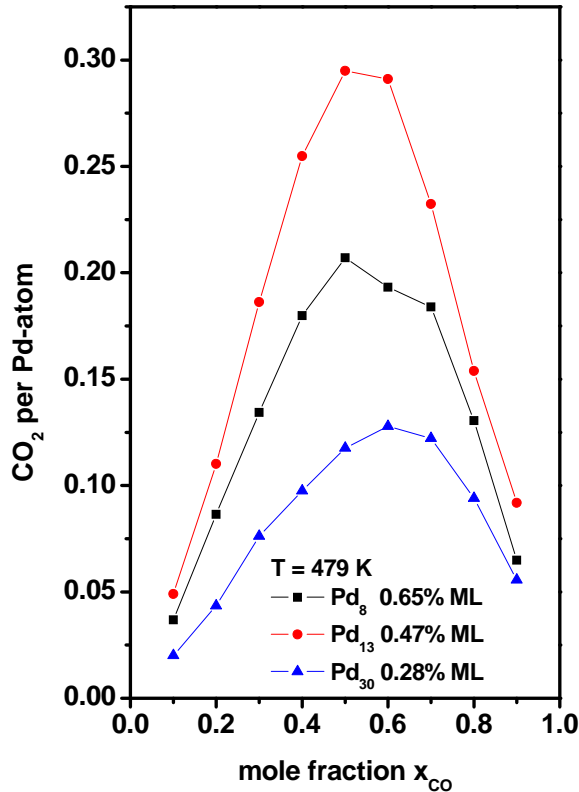


Abbildung 4.4: Vergleich des Verlaufs der CO_2 -Bildungsrate pro Pd-Atom bei $T = 479\text{ K}$ für die höhere Clusterbedeckung der drei untersuchten Clustergrößen.

In Abbildung 4.4 auf Seite 64 ist die CO_2 -Bildungsrate pro Pd-Atom für die Clustersysteme Pd_8 0.65% ML, Pd_{13} 0.47% ML und Pd_{30} 0.28% ML bei einer Substrattemperatur von 479 K dargestellt. Bei den hier verwendeten Clusterbedeckungen wird gewährleistet, dass die gleiche Substratfläche mit Cluster bedeckt ist. Es wird festgestellt, dass eine Größenabhängigkeit besteht. Entsprechend der Reihe Pd_{13} , Pd_8 hin zu Pd_{30} nimmt die Reaktivität ab.

Bei der Berechnung der Bildungsrate wird die Anzahl an deponierten Pd-Atomen berücksichtigt, unter der Annahme, dass alle Pd-Atome sich an der Clusteroberfläche befinden. Folglich wird beim Triakontamer die Bildung an CO_2 unterschätzt. Sie müsste etwas höher liegen und wahrscheinlich mit dem Verlauf bei Pd_8 weitestgehend übereinstimmen [118]. Jedoch bleibt der Größeneffekt hin zum Tridekamer weiterhin bestehen. Im Vergleich zu den *TOF*-Messungen (Kapitel 3 auf Seite 47) stimmt diese Beobachtung beim Pd_8 -System gut überein. Das Pd_{30} -System hingegen weicht hiervon stark ab. Zur Erinnerung: Es wurde beim Triakontamer in etwa die gleiche katalytische Reaktivität bei beiden untersuchten

Bedeckungen registriert.

Die Ursache für die Abweichungen kann darin liegen, dass erstens die *TOF*-Messungen bei extrem hohem Molenbruch stattgefunden haben und der entsprechende CO-Puls über das elektronische Signal kontrolliert wurde. Zum zweiten können die Abweichungen durch den verringerten Gesamtdruck sowie durch die erniedrigten Partialdrücke auftreten, was durch die um einen Faktor von ~ 100 niedrigen CO₂-Bildungsraten in Tabelle 4.1 auf Seite 63 wiedergegeben wird.

4.2 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der hier vorgestellten Methodik konnte zum ersten Mal auf geträgerten und massenselektierten Clustern Größeneffekte als Funktion der Temperatur und des Molenbruchs der Reaktanten mit Hilfe von gepulsten Molekularstrahlen bestimmt werden. Der Verlauf der katalytischen Reaktivität als Funktion des Molenbruchs lässt sich prinzipiell in drei Bereiche einteilen. Der Reaktivitätsanstieg wird durch eine O-reiche Bedeckung dominiert, bei welcher die CO-Adsorption der ratenlimitierende Schritt darstellt. Die CO₂-Bildungsrate ist direkt proportional zur CO-Konzentration. Im Übergang zwischen diesem Anstieg und der sich anschließenden Degeneration der CO₂-Bildung wird ein Maximum durchschritten, welches durch den Wechsel hin zu einer CO-reichen Bedeckung geprägt ist. Der ratenlimitierende Schritt im letzten Bereich stellt die dissoziative Sauerstoffadsorption dar, wobei die CO-Konzentration mit negativer Reaktionsordnung in die Bildungsgeschwindigkeit eingeht. Mit steigender Substrattemperatur wird das beschriebene Maximum, also der Übergang zwischen O-reicher und CO-reicher Bedeckung, hin zu höherem Molenbruch verschoben. Der Verschiebung des Maximums geht auch die Verschiebung des Anstiegs bei höheren Temperaturen hin zu größerem Molenbruch einher.

Das hier präsentierte qualitative Verhalten der CO-Oxidation in Abhängigkeit vom Molenbruch wurde in der Gruppe um H.-J. Freund an Pd-Partikeln unterschiedlicher Größe ebenfalls beobachtet. Auch wurde festgestellt, dass zum einen der ansteigende Bereich der CO₂-Bildung sogar stärker hin zu höherem Molenbruch verschoben wird, und zum anderen die Inhibierung im abfallenden Bereich für kleine Partikel (100 Pd-Atome/Partikel bzw. \varnothing 1.6 nm) nicht so drastisch abzulaufen scheint wie bei größeren (2700 Pd-Atome/Partikel bzw. \varnothing 6 nm) [64, 71]. In diesem Zusammenhang passen die hier präsentierten Daten gut in das Gesamtbild der molenbruchabhängigen CO-Oxidation hinein, da die Inhibierung bei hohen Molenbrüchen an Pd-Cluster weiter zurückgedrängt wird.

Im Vergleich zwischen den drei untersuchten Clustergrößen konnte eine Größenabhängigkeit in der Reihenfolge Tridekamer \rightarrow Oktamer \rightarrow Triakontamer hin zu geringeren CO_2 -Bildungsraten bei hoher Bedeckung und einer Substrattemperatur von 479 K beobachtet werden. Bei der Überprüfung der Bedeckungsabhängigkeit, wurde beim Tridekamer keine Abhängigkeit festgestellt, was darauf hindeutet, dass durch die Erhöhung der Clusterbedeckung im gleichen Maße sich auch die CO_2 -Bildung erhöht. Beim Okta- wie bei Triakontamer konnte im Gegensatz dazu eine Erhöhung der Reaktivität bei der Erniedrigung der Clusterbedeckung nachgewiesen werden. Die Diskrepanz zwischen den *MF*- und den *TOF*-Messungen beim Triakontamer könnte auf den extrem hohen Molenbruch von 0.98 sowie auf den reduzierten Gesamtdruck der Reaktanten im ersten Fall zurückzuführen sein. Letzteres spiegelt sich in den verringerten CO_2 -Umsatzraten wieder.

In der Zukunft sollten sich Untersuchungen anschließen, die auf der phasensensitiven Detektion aus dem *TOF*-Kapitel 3 auf Seite 47ff weiter aufbauen, um die Kinetik an Palladium-Clustern wie an Palladium-Einkristalloberflächen sukzessive aufzuklären. Aufgrund der Verwendung von zwei gepulsten Ventilen, wird die phasensensitive Detektion verkompliziert und sollte erst nach der Anwendung bei den *TOF*-Messungen zum Einsatz kommen. Darüber hinaus fehlt zum Vergleich die Anwendung der *MF*-Technik auf den Pd-Einkristall zur besseren Einordnung in die publizierten Literaturdaten.

Kapitel 5

Time-Delay-Messungen (TD)

5.1 Ergebnisse und Diskussion

Die *Time-Delay*-Messungen wurden durchgeführt, um die CO-Vergiftung an geträgerten, gröÙenselektierten Palladium-Clustern Pd_n ($n = 8, 13, 30$) zu untersuchen. Diese Messungen sollen den aus der Einkristalluntersuchung der katalytischen Reaktivität bekannten Vergiftungserscheinungen, also die Hinderung der dissoziativen Sauerstoffadsorption durch vorbelegtes CO entsprechend ergänzen.

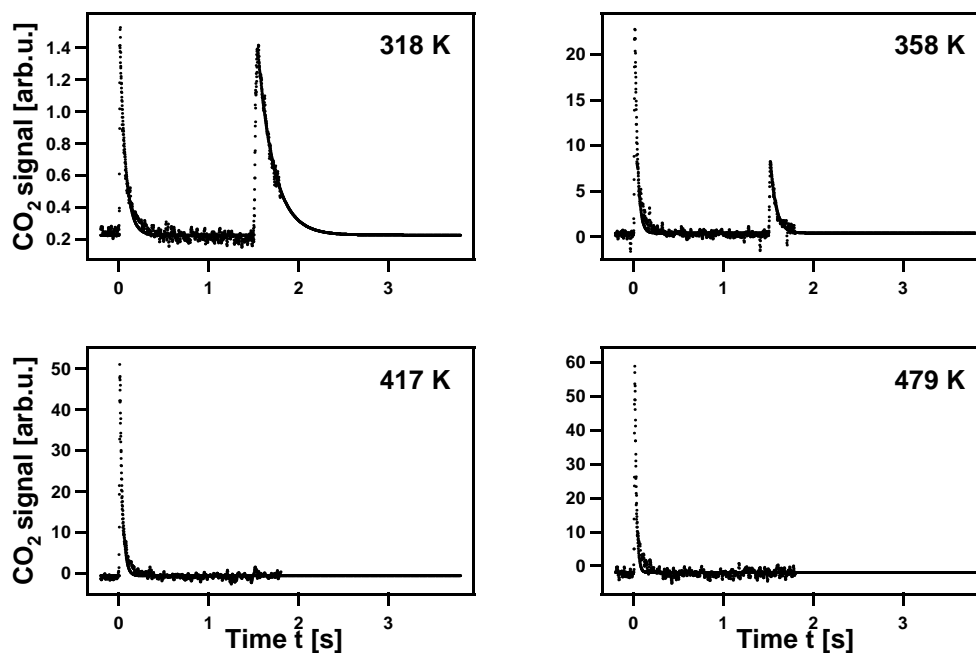


Abbildung 5.1: Gefittete CO₂-Transienten des Systems Pd₁₃ 0.47% ML auf MgO(100)/Mo(100). Bei 0s findet der CO-Puls und bei 1.5s der O₂-Puls bei einer Pulsfrequenz von 0.33s statt.

Bei dem abwechselnden Pulsen von CO und O₂ im Rahmen der *Time-Delay*-Messungen ($x_{CO} = 0.5$, Pulsfrequenz 0.33s, Pulsabstand 1.5s zwischen CO und O₂-Puls) kann davon ausgegangen werden, dass beim CO-Puls eine mit O₂ vorbelegte Clusteroberfläche vorhanden ist. Im Falle des O₂-Pulses ist die Clusteroberfläche mit CO vorbelegt. D.h. für beide Pulse im Beobachtungsintervall von 4s gelten bis auf die Temperatur und die Clusterbedeckung unterschiedliche Reaktanten-Bedingungen. In Abbildung 5.1 auf Seite 67 sind nun die CO₂-Transienten für ausgewählte Substrattemperaturen für Pd₁₃ 0.47% ML dargestellt. Die Signale werden mit Hilfe einer *exponentiell modifizierten Gauss*-Funktion (*EMG*) gefittet und entsprechend extrapoliert. Für eine detaillierte Beschreibung wird auf die Prozeduren des Auswertungsprogramms *Igor Pro 5.0* verwiesen.

Pd_n	Puls	T 318 K	T 358 K	T 417 K	T 440 K	T 479 K	T 510 K
Pd ₈ 0.28 % ML	O ₂	3.82	5.19	10.20	–	–	–
	CO	7.47	19.29	13.95	35.33	29.81	27.11
Pd ₈ 0.65 % ML	O ₂	4.59	6.61	17.97	–	–	–
	CO	10.62	22.78	32.97	–	40.94	36.17
Pd ₁₃ 0.20 % ML[a]	O ₂	6.18	5.95	–	–	–	–
	CO	17.55	16.86	–	34.14	27.77	28.86
Pd ₁₃ 0.20 % ML[b]	O ₂	5.15	6.08	15.00	–	–	–
	CO	14.47	21.36	13.84	–	–	–
Pd ₁₃ 0.47 % ML	O ₂	5.61	15.77	–	–	–	–
	CO	15.89	32.25	32.71	46.51	53.42	–
Pd ₃₀ 0.13 % ML	O ₂	4.76	5.91	16.48	–	–	–
	CO	9.04	21.13	33.05	39.89	44.55	39.36
Pd ₃₀ 0.28 % ML[c]	O ₂	–	14.38[1]	–	–	–	–
	CO	–	24.86[1]	–	–	28.56[2]	–
Pd ₃₀ 0.28 % ML[d]	O ₂	–	14.38	–	–	–	–
	CO	–	14.05	–	–	–	–

Tabelle 5.1: Zusammenstellung der Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls der untersuchten Clustersysteme extrahiert aus dem Fit der CO₂-Transienten mit der *exponentiell modifizierten Gauss*-Funktion. [a] Messung vom 20.01.06, [b] Wiederholungsmessung vom 24.01.06, [c] $x_{CO} = 0.5$, [d] $x_{CO} = 0.2$, [1] Messung vom 18.01.06, [2] Messung vom 19.01.06.

Bei 0 s auf der Zeitskala ist bei allen Temperaturen das CO₂-Signal des CO-Pulses

zu beobachten. Im Temperaturbereich von 300 bis 420 K je nach untersuchtem Cluster-System entsteht CO_2 beim Pulsen mit Sauerstoff auf die mit CO noch teilbedeckte Clusteroberfläche. Dies bedeutet, dass noch genügend CO vorhanden ist, um ausreichend CO_2 zu bilden aber gleichzeitig reicht das CO nicht aus, um eine dissoziative Sauerstoffadsorption spürbar zu behindern. Bei höheren Temperaturen > 420 K wird nur noch die CO_2 -Bildung beim CO-Puls registriert. Dies ist auf die bereits einsetzende CO-Desorption zurückzuführen, die zwischen 280 und ~ 400 K abläuft [118]. Im Vergleich zwischen den beiden CO_2 -Entwicklungen kann festgehalten werden, dass das CO_2 -Signal beim O_2 -Puls breiter ist und gleichzeitig (bei 320 K) eine vergleichbare Signalintensität aufweist. Die Signalhöhe nimmt mit steigender Substrattemperatur ab. Dieses Verhalten wird bei allen untersuchten Clustergrößen und Clusterbedeckungen beobachtet. Die unterschiedliche Signalbreite wird hauptsächlich durch den zeitlichen exponentiellen Abfall des CO_2 -Signals bestimmt, welcher auf unterschiedliche Mechanismen als ratenlimitierender Schritt (*RLS*) hindeutet. In Tabelle 5.1 auf Seite 68 ist die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls als Funktion der Substrattemperatur sowie des jeweilig untersuchten Clustersystems aufgelistet. Die exponentielle Zeitkonstante gibt an, wie schnell eine Konzentration abnimmt. Sie ist somit ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit mit dessen Hilfe auf die Aktivierungsenergie des jeweiligen *RLS* geschlossen werden kann. Die Zeitkonstante ist bei den Sauerstoff-Pulsen um einen Faktor 2 bis 3 geringer als bei den CO-Pulsen und gleicht sich bei erhöhten Temperaturen teilweise gegenseitig an. Zur Vollständigkeit ist in Tabelle 5.2 auf Seite 70 die Halbwertsbreite (*FWHM*) dargestellt, die die optische Beobachtung mit Zahlen untermauern soll, jedoch nicht näher diskutiert wird.

Im Vergleich zu den aufgelisteten Werten in Tab. 5.1 auf Seite 68 beträgt die exponentielle Zeitkonstante bei den *MF*-Messungen zwischen 8 und 10, ebenso die der CO- und O_2 -Pulse (bei $T = 358$ K). Demzufolge sind die CO_2 -Signale der CO-Pulse schmaler und die CO_2 -Signale der O_2 -Pulse breiter als die der Doppelpuls-Experimente (*MF*). D.h. die CO-Oxidation läuft bei einem CO-Puls schneller ab als wenn O_2 auf die mit CO vorbelegte Oberfläche gepulst wird. Mit steigender Substrattemperatur nehmen die Zeitkonstanten zu, was auf eine schnellere Reaktion hindeutet. Diese Beobachtungen werden durch die Darstellung der *FWHM* untermauert (Tab. 5.2 auf Seite 70).

In den Abbildungen 5.2 und 5.3 auf Seite 71 sind die Transienten der *MF*-Experimente im Vergleich zu denen der *TD*-Experimente für die Molenbrüche 0.2 und 0.5 bei der Substrattemperatur von 358 K gegenüber gestellt. Bei x_{CO}

Pd_n	Puls	T	T	T	T	T	T
		318 K	358 K	417 K	440 K	479 K	510 K
Pd_8 0.28 % ML	O_2	0.194	0.150	0.072	–	–	–
	CO	0.112[\star]	0.038	0.054	0.024	0.030	0.030
Pd_8 0.65 % ML	O_2	0.164	0.112	–	–	–	–
	CO	0.078	0.034	0.028	–	0.024	0.024
Pd_{13} 0.20 % ML[a]	O_2	0.160	0.138	–	–	–	–
	CO	0.126[\star]	0.046	–	0.024	0.030	0.028
Pd_{13} 0.20 % ML[b]	O_2	0.174	0.128	0.048	–	–	–
	CO	0.052	0.036	0.052	–	–	–
Pd_{13} 0.47 % ML	O_2	0.160	0.060	–	–	–	–
	CO	0.046	0.026	0.022	0.020	0.018	–
Pd_{30} 0.13 % ML	O_2	0.180	0.132	–	–	–	–
	CO	0.080	0.034	0.034	0.022	0.020	0.024
Pd_{30} 0.28 % ML[c]	O_2	–	0.060	–	–	–	–
	CO	–	0.036[1]	–	–	0.028[2]	–
Pd_{30} 0.28 % ML[d]	O_2	–	0.056	–	–	–	–
	CO	–	0.060	–	–	–	–

Tabelle 5.2: Zusammenstellung der Halbwertsbreite ($FWHM$) der untersuchten Clustersysteme extrahiert aus dem Fit der CO_2 -Transienten mit der *exponentiell modifizierten Gauss-Funktion (EMG)*. [\star] der Fit ist breiter als das tatsächliche Signal, [a] Messung vom 20.01.06, [b] Wiederholungsmessung vom 24.01.06, [c] $x_{\text{CO}} = 0.5$, [d] $x_{\text{CO}} = 0.2$, [1] Messung vom 18.01.06, [2] Messung vom 19.01.06.

= 0.2 sind die Signalhöhen zwischen MF - und erstem CO_2 -Signal (CO -Puls) des TD -Experiments weitestgehend identisch, jedoch ist die Signalbreite für das MF -Experiment signifikant größer. Im Gegensatz hierzu ist die Signalhöhe des MF -Experiments bei $x_{\text{CO}} = 0.5$ in etwa genauso hoch wie die des CO_2 -Signals des O_2 -Pulses. Die geringere CO_2 -Bildung beim O_2 -Puls kann zum einen auf die geringere CO -Bedeckung zurückgeführt werden und zum anderen auf eine leicht gehinderte dissoziative Sauerstoffadsorption. Wobei letztere nur einen geringen Einfluss auf die Bildungsrate haben dürfte, da bei der vorherrschenden Temperatur die CO -Desorption sowie die CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit bereits stark zugenommen hat. Demzufolge ist für das dissoziativ adsorbierte Sauerstoff nur eine verminderte Anzahl an CO -Molekülen vorhanden, was zu einer erhöhten Bedeckung an Sauerstoff und somit zu einer verstärkten CO_2 -Bildung beim CO -Puls führen müsste.

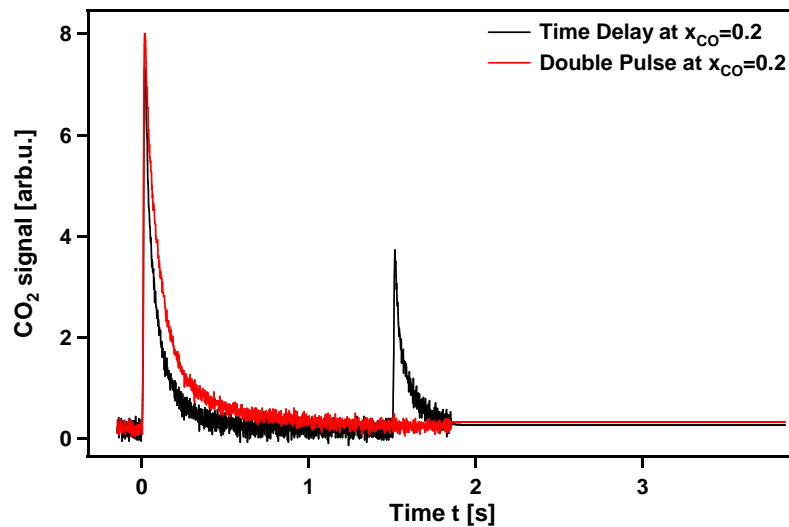


Abbildung 5.2: Vergleich zwischen Doppelpulsexperiment (*MF*) und *TD*-Experiment bei $x_{CO} = 0.2$, $T = 358$ K für Pd₃₀ 0.28 % ML.

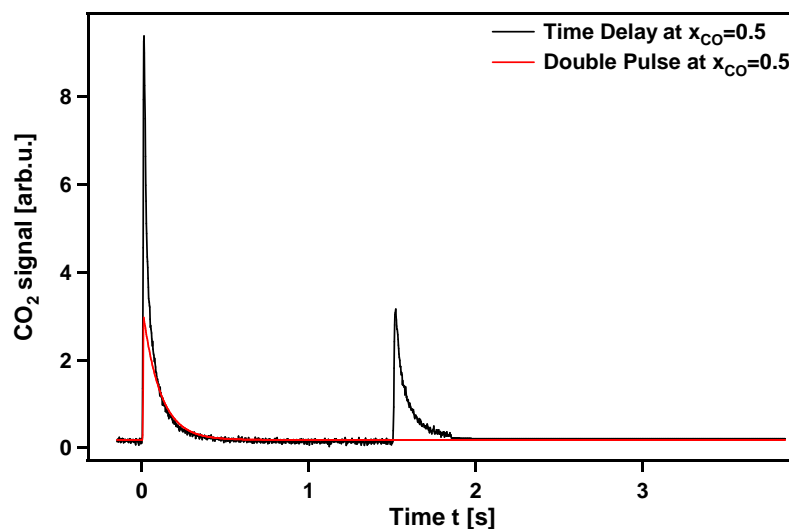


Abbildung 5.3: Vergleich zwischen Doppelpulsexperiment (*MF*) und *TD*-Experiment bei $x_{CO} = 0.5$, $T = 358$ K für Pd₃₀ 0.28 % ML.

Der in Abb. 5.4 auf Seite 72 dargestellte Verlauf der CO₂-Signalflächen in Abhängigkeit der gepulsten Spezies zeigt, dass bei niedrigen Temperaturen mehr CO₂ gebildet wird, wenn Sauerstoff auf eine mit CO vorbedeckte Oberfläche gepulst wird. Speziell bei niedrigen Temperaturen sollte die Hinderung der Sauerstoffadsorption größer sein und mit steigender Temperatur aufgrund zunehmender CO-Desorption abnehmen. Die Verringerung der CO₂-Bildung beim O₂-Puls (Maximum etwa bei $T = 380$ K) könnte auf die geringere CO-Bedeckung aufgrund des zunehmenden CO-Umsatzes mit steigender Temperatur zurückgeführt wer-

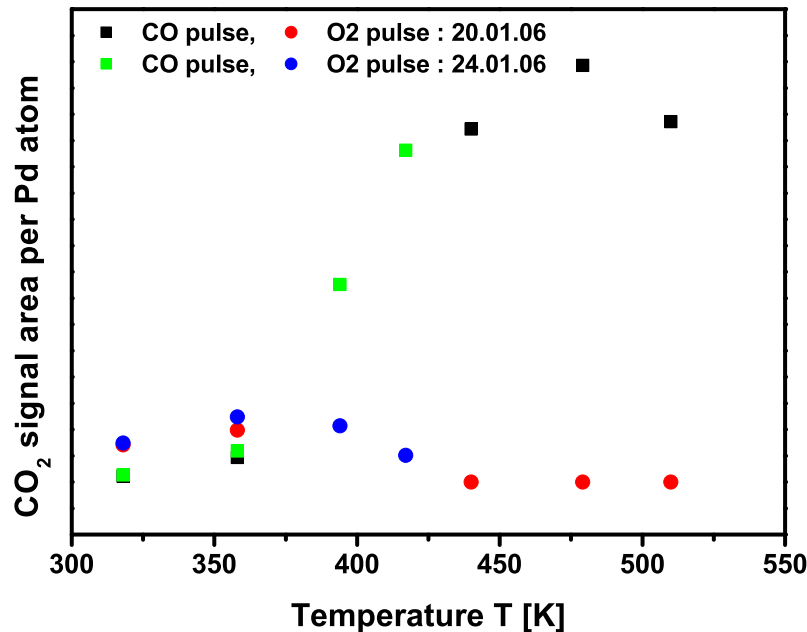


Abbildung 5.4: Darstellung der CO_2 -Signalflächen pro Pd-Atom von CO und O_2 des Systems Pd_{13} 0.20 % ML auf $\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ im *TD*-Experiment extrahiert aus dem *EMG*-Fit.

den. Die Ursache für den sehr hohen Reaktionsumsatz beim CO-Puls im Vergleich zum O_2 -Puls liegt wohl darin begründet, dass beim ersteren mehr dissoziativ adsorbierter Sauerstoff zur Verfügung steht als CO beim O_2 -Puls.

In Abbildung 5.5 auf Seite 73 sind die CO_2 -Signalflächenverhältnisse vom O_2 - zum CO-Puls der untersuchten Palladium-Clustersysteme jeweils bei gleicher Bedeckung dargestellt. Mit Hilfe dieser Darstellung soll versucht werden unter Umständen vorhandene Größen- bzw. Bedeckungseffekte aufzudecken. Wird die Schwankungsbreite des Pd_{13} 0.20 % ML-Systems berücksichtigt, lässt sich keine Größenabhängigkeit feststellen.

Wird die Bedeckung der Cluster um den Faktor 2.3 erhöht, so verringert sich das Verhältnis der CO_2 -Bildung zwischen den beiden gepulsten Spezies um den Faktor von etwa 2. Dadurch dass das Signal-Rausch-Verhältnis mit steigender Temperatur aufgrund zunehmender Signalintensität sich verbessern sollte, ist die Schwankungsbreite der hier vorgestellten Werte relativ groß, was zu einer hohen Unsicherheit führt.

Oben wurde gezeigt, dass in Abhängigkeit von der gepulsten Spezies die Zeitkonstante des exponentiellen Abfalls des CO_2 -Signals signifikant verschieden ist. Aufgrund verschiedener ratenlimitierender Schritte und demzufolge verschiedener Re-

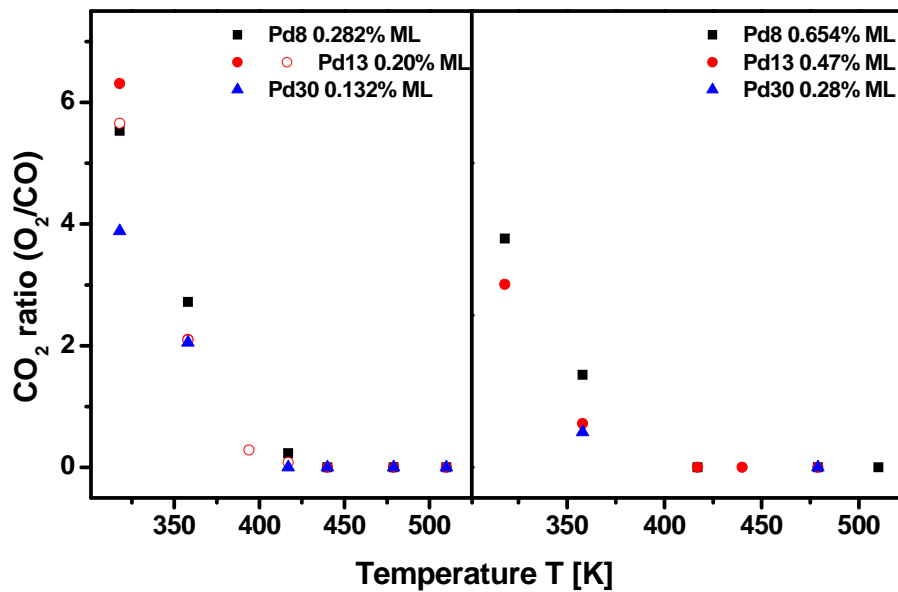


Abbildung 5.5: Darstellung der CO_2 -Signalflächenverhältnisse zwischen O_2 - und CO -Puls der untersuchten Palladium-Systeme extrahiert aus dem *EMG*-Fit.

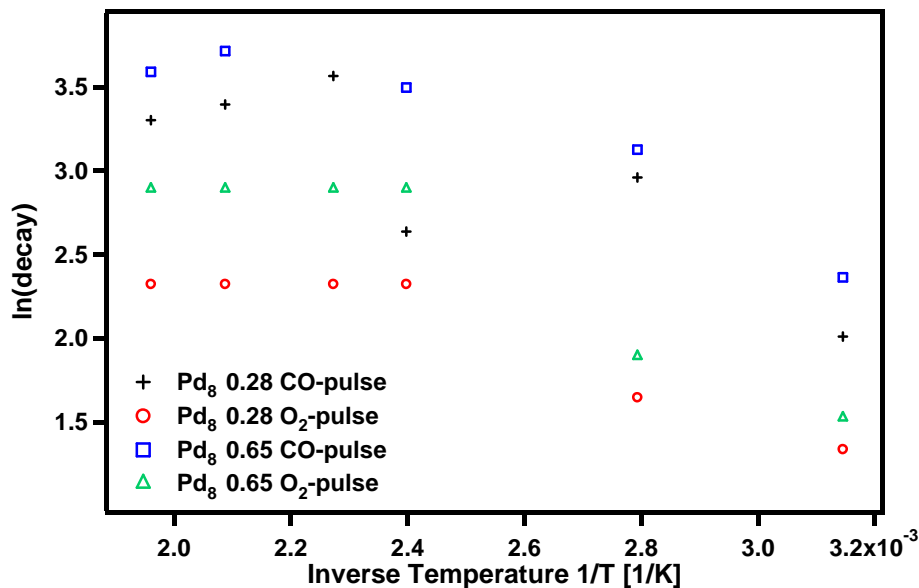


Abbildung 5.6: *Arrhenius*-Auftragung der exponentiellen Zeitkonstante der O_2 - und CO -Pulse der untersuchten Pd_8 -Systeme extrahiert aus dem *EMG*-Fit.

aktionsmechanismen sollte es möglich sein mit Hilfe einer *Arrhenius*-Auftragung Unterschiede bei den Aktivierungsenergien zu extrahieren. Für beide Pd_8 -Systeme lässt sich aufgrund der vorhandenen Anzahl an Datenpunkte eine entsprechende Darstellung realisieren (Abb. 5.6). Andeutungsweise lässt sich eine Änderung der Steigung bei der inversen Temperatur von $2.4 \times 10^{-3} \text{ 1/K}$ (417 K) erkennen. Je-

doch sind immer noch zu wenige Datenpunkte vorhanden, um eine eindeutige Aussage machen zu können. Bei den anderen untersuchten Clustergrößen konnte keine Änderung der Steigung beobachtet werden. Allerdings konnten Aktivierungsenergien für den *Langmuir-Hinshelwood*-Prozess zwischen 4 und 14 kJ/mol abgeschätzt werden, wobei die Genauigkeit aufgrund des hohen Signal-Rausch-Verhältnisses zu wünschen übrig lässt. Somit ist es nicht möglich unterschiedliche Aktivierungsenergien für die CO- und O₂-Pulse zu identifizieren.

5.2 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der *Time-Delay*-Messungen konnte erneut das Potential der *PMB*-Technik gezeigt werden. Vor allem konnte dargelegt werden, dass bei niedrigen Temperaturen signifikante CO₂-Entwicklungen beim Pulsen von Sauerstoff auf eine mit CO vorbedeckte Pd-Cluster-Oberfläche zu beobachten sind und deren Signalfäche die der CO-Pulse um einen Faktor 2 übersteigt. Demzufolge scheinen kleinere Cluster unempfindlicher gegenüber der sog. CO-Vergiftung zu sein, was unter Umständen auf die niedrige Koordination der Oberflächenatome der Cluster zurückzuführen ist. Bei höheren Substrattemperaturen wird die Reaktion mit vorbedecktem Sauerstoff effizienter.

Ein signifikanter Unterschied wird auch bei der Signalbreite und der exponentiellen Zeitkonstante verzeichnet. Die CO₂-Pulsbreite beim O₂-Puls ist breiter als diejenige beim Doppelpuls (*MF*-Messung) und diese ist wiederum breiter als diejenige beim CO-Puls der *TD*-Messung. Die unterschiedliche Pulsbreite ist ein Hinweis auf unterschiedliche Mechanismen, bei denen der ratenlimitierende Schritt sich ändert.

Im Gegensatz zur *MF*-Messung konnte in Bezug auf den Reaktionsumsatz kein Größeneffekt der Cluster beobachtet werden. Eine klare Aussage bzgl. der Bedeckungsabhängigkeit lässt sich nicht ohne weiteres treffen, dazu müsste die Messung mit mehr Messpunkten wiederholt werden. Die Aussagekraft wird jedoch gering sein.

Die wichtigste Beobachtung ist die CO₂-Bildung beim O₂-Puls obwohl die Pd-Cluster-Oberfläche mit CO vorbelegt ist. Aufgrund dieser Beobachtung wurde ein CO-Vergiftungsexperiment geplant, mit dessen Hilfe die Hinderung der CO-Oxidation als Funktion der CO-Bedeckung untersucht werden soll (siehe Kapitel 7 auf Seite 81).

Kapitel 6

Titrationen-Messungen

6.1 Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben (Abschnitt 2.2.6 auf Seite 40), werden die *Titrationen*-Experimente direkt im Anschluss an die *Time-Delay*-Messungen bei gleichen Bedingungen durchgeführt. Dabei werden drei Pulsserien auf die Oberfläche gegeben. Die fünf CO-Pulse der ersten Serie werden in der Abbildung 6.1 auf Seite 76 weggelassen, da sie keine zusätzlichen Aussagen beinhalten. Nach der Sättigung der Oberfläche mit CO werden in der 2. Serie (blauer Graph) fünf bis zwanzig O₂-Pulse auf die Oberfläche gebracht und das Produktsignal an CO₂ kontinuierlich aufgezeichnet. In der Abbildung sind nur die ersten fünf CO₂-Signale (blauer Graph) aufgrund deren Unveränderlichkeit und zur Wahrung der Übersichtlichkeit dargestellt. Abschließend werden in der 3. Serie (roter Graph) wieder fünf CO-Pulse auf die Oberfläche gegeben. Alle Serien werden unter kontinuierlicher Aufzeichnung der CO₂-Signale durchgeführt.

Die resultierenden Produktsignale sind in Abbildung 6.1 auf Seite 76 für die Temperaturen 318 K (a), 358 K (b) und für 417 K (c) dargestellt. Unterhalb einer Substrattemperatur von 358 K wird nach der CO-Sättigung bei jedem O₂-Puls ein CO₂-Signal beobachtet, dessen Fläche weitestgehend konstant bleibt. Nach dem Übersteigen von etwa 400 K wird keine CO₂-Produktion mehr registriert. Nach den Sauerstoffpulsen sollte die Oberfläche gesättigt sein, was beim anschließenden Pulsen mit CO zu einer CO₂-Bildung führt. Bei niedrigen Temperaturen können bis zu drei CO₂-Signale extrahiert werden und über 400 K i.d.R. nur noch ein einziges Signal. Sollte ein Sauerstoff-Reservoir existieren, wie es von der Moseler-Gruppe aufgrund von *DFT*-Rechnungen vorhergesagt wird [72, 115], so müsste wie von Freund und Mitarbeiter experimentell beschrieben [121, 122] ein sich

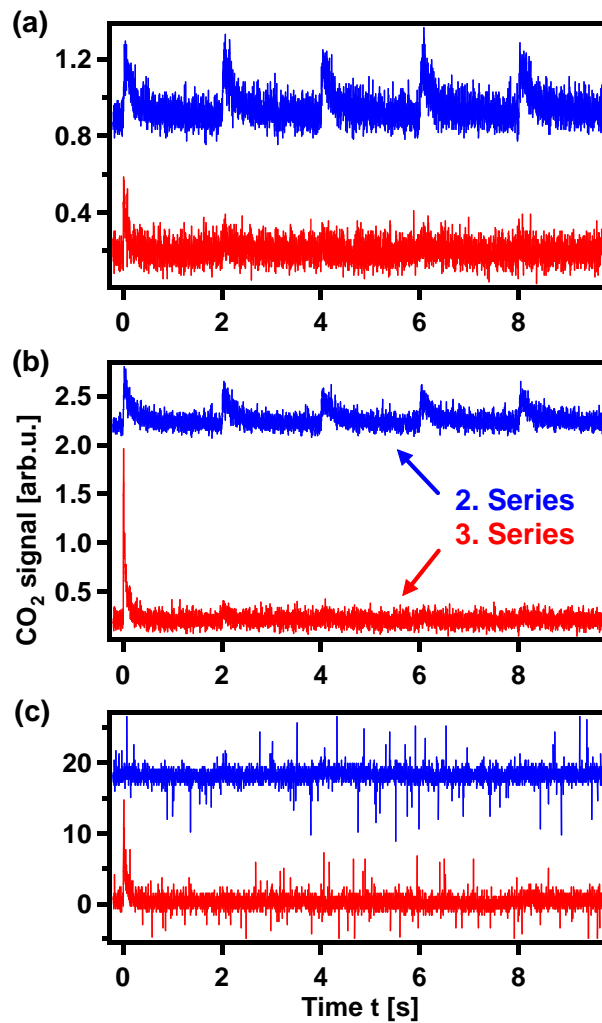


Abbildung 6.1: Darstellung der kontinuierlich aufgezeichneten CO_2 -Produktsignale der 2. (O_2 , blauer Graph) und der 3. Pulsserie (CO , roter Graph) des $\text{Pd}_8/\text{MgO}/\text{Mo}(100)$ -Systems (0.28 % ML) als Funktion der Substrattemperatur: (a) $T = 318 \text{ K}$, (b) $T = 358 \text{ K}$ und (c) $T = 417 \text{ K}$. Die erste Pulsserie (CO) ist nicht dargestellt (Erklärung siehe Text).

wiederholendes CO_2 -Signal beobachtet werden, was nicht der Fall ist. Allerdings wäre das Reservoir bei den hier vorliegenden Clustern auch sehr klein, weshalb ein sehr geringes Signal resultieren müsste.

Das hier beschriebene Verhalten wird bei allen untersuchten Clustergrößen und Bedeckungen beobachtet. Interessant anzumerken ist, dass beim O_2 -Pulsen bei der niedrigsten untersuchten Temperatur die CO_2 -Signalhöhe der CO -Pulse teilweise sogar übersteigt und dass die Signalbreite größer ist im Vergleich zu den Produktsignalen der CO -Pulse und der MF -Messung. Eine analoge Beobachtung wurde bereits bei den *Time-Delay*-Messungen beschrieben (vgl. Kapitel 5 auf Seite 67). Dies könnte entweder auf einen anderen Mechanismus der CO -Oxidation

oder auf veränderte Aktivierungsenergien hindeuten. Darüber hinaus scheint bei niedrigen Substrattemperaturen die Lebensdauer des COs auf der Oberfläche sehr viel größer zu sein, um somit als eine Art CO-Reservoir zu fungieren. Ebenfalls könnte eine Adsorption aus dem Volumen nach der Desorption vom Kristallhalter bei erhöhter Temperatur erfolgen.

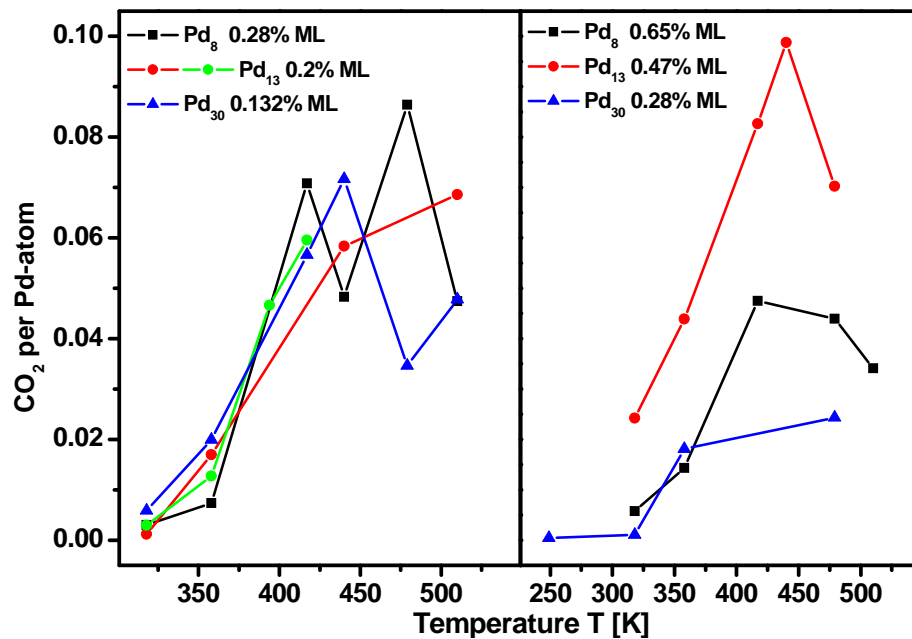


Abbildung 6.2: Vergleich der Bildung von CO₂-Molekülen pro Pd-Atom summiert über alle CO₂-Signale der jeweiligen CO-Pulsserie.

Die CO₂-Signale der CO-Pulsserie durchlaufen analog zu den *MF*- und den *TD*-Messungen ein Maximum als Funktion der Temperatur und sind i.d.R. kleiner als die der *MF*-Messungen. In Abbildung 6.2 sind die Summen der gebildeten CO₂-Moleküle pro Pd-Atom, sortiert nach der gleichen Oberflächenbedeckung auf dem MgO-Film, graphisch dargestellt. Die linke Teilabbildung enthält die Ergebnisse der niedrigen und die rechte Teilabbildung die der höheren Clusterbedeckung. Im ersten Fall kann kein wesentlicher Unterschied zwischen den einzelnen Clustergrößen festgestellt werden. Bei niedrigen Substrattemperaturen wird eine Schwankungsbreite von Tag zu Tag beim Pd₁₃ von etwa 0.002 und bei erhöhtem T von etwa 0.02 CO₂-Moleküle pro Pd-Atom beobachtet. Im Vergleich mit den übrigen Clustergrößen ist die Schwankungsbreite am gleichen Tag mit etwa 0.04 CO₂-Moleküle pro Pd-Atom größer.

Im Fall der höheren Clusterbedeckungen wird ein signifikanter Unterschied zwischen Pd₁₃ (0.47 % ML) und den beiden anderen Clustergrößen beobachtet. Dabei

wird bei niedrigen Temperaturen eine um den Faktor von drei erhöhte Aktivität des Katalysatorsystems beobachtet, was in einem weiterführenden Experiment verifiziert und eingehender untersucht werden sollte.

Im Fall der Sauerstoff-Pulsserie ($T = 358 \text{ K}$) beträgt die höchste CO_2 -Produktion etwa 0.007 CO_2 -Moleküle pro Pd-Atom und pro O_2 -Puls. Die Pulsfrequenz, und somit der zeitliche Pulsabstand, hat weder einen Einfluss auf die Signalhöhe noch auf die Signalfläche der CO_2 -Signale im untersuchten Zeitintervall von 3 s, 5 s und 10 s. Es war das Ziel durch die Variation des Zeitintervalls den Einfluss der Diffusionseffekte auf die CO_2 -Bildungsrate zu beobachten, wie von der Moseler-Gruppe vorgeschlagen. Dadurch dass die CO_2 -Bildung unabhängig von dem zeitlichen Pulsabstand ist, kann der Einfluss einer langsamen Migration ausgeschlossen werden.

6.2 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der ersten Pulsserie von CO wird eine Sättigung der Clusteroberfläche herbeigeführt. Trotz dieser CO-Vorbelegung werden vor allem bei niedrigen Substrattemperaturen eine signifikante CO_2 -Bildung bei jedem Puls der Sauerstoff-Serie beobachten. Dies bedeutet zum einen, dass die CO-Vergiftung bei kleinen Clustersystemen nicht so dominant ausgeprägt ist wie bei ausgedehnten Palladium-Systemen, obwohl die CO-Verweildauer aufgrund der niedrigen Temperatur erhöht ist. Diese Beobachtung deckt sich mit denen im Abschnitt der *Time-Delay*-Messungen (Kapitel 5 auf Seite 67). Zum anderen scheint diese Verweildauer so hoch zu sein, dass bei jedem O_2 -Puls eine CO_2 -Entwicklung mit dem Massenspektrometer registriert werden kann. Andererseits ist der Kristallhalter mit LN_2 gekühlt, so dass sich an den kalten Stellen ein CO-Reservoir ausbilden könnte. Allerdings wurde bei den *TDS*-Experimenten kein CO-Reservoir als Funktion der Substrattemperatur beobachtet. Die Herkunft dieses CO-Reservoirs sollte eingehender überprüft werden.

Die sich anschließende CO-Pulssequenz führt nur innerhalb der ersten drei Pulsen zu einer CO_2 -Entwicklung. Die von verschiedener Seite vorhergesagte Möglichkeit eines Sauerstoff-Reservoirs konnte somit nicht bestätigt werden, zumindest ist es mit den hier durchgeführten Experimenten nicht sichtbar.

Analog zur *TD*-Messung so konnte auch hier eine größere CO_2 -Signalbreite bei den O_2 -Pulsen im Vergleich zu den CO-Pulsen beobachtet werden. Eine weitergehende Untersuchung sollte evaluieren, ob dieser Effekt auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen, auf verschiedene Aktivierungsenergien oder auf andere

Einflüsse zurückzuführen ist.

Bei der Betrachtung der Anzahl der gebildeten CO₂-Moleküle bei der CO-Pulsserie konnte im Fall der niedrigen Clusterbedeckung keine Größeneffekte festgestellt werden. Die Signalunterschiede der höheren Bedeckung sind mit einer hohen Unsicherheit behaftet und können folglich nicht als Basis einer eindeutigen Aussage herangezogen werden.

Kapitel 7

CO-Vergiftung

7.1 Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen CO-Vergiftungserscheinungen bei mit CO vorbelegten Oberflächen, so wurde in den *TD*- und *Titrations*-Messungen bei den jeweiligen Sauerstoff-Pulsen immer eine CO₂-Bildung beobachtet. Um die nicht beobachteten Vergiftungserscheinungen bei den *TD*- und *Titrations*-Messungen näher zu betrachten, werden die *CO-Vergiftungs*-Messungen bei Pd₁₃ 0.20 % ML durchgeführt. Dabei wird der CO-Fluss auf die Probenoberfläche über einen sukzessiv ansteigenden isotropen CO-Hintergrunddruck bewerkstelligt und ein niedriger Sauerstoff-Puls (Pulsfrequenz: 0.2 Hz) gewählt. Das gebildete CO₂ wird als Funktion des isotropen CO-Drucks anschließend betrachtet und klassisch eine drastische Abnahme der CO₂-Entwicklung mit steigendem CO-Druck erwartet.

Bereits im experimentellen Abschnitt 2.2.7 auf Seite 41 wurde darauf hingewiesen, dass bei den angegebenen Einstellungen nur ein CO-Molenbruch von 0.56 bei einem CO-Druck von 5×10^{-6} mbar erreicht werden konnte. Somit ist es nicht möglich eine Aussage über die CO-Vergiftung über den gesamten Molenbruchbereich zu treffen. Um $x_{CO} = 0.98$ bei den vorgegebenen CO-Druckbedingungen zu erreichen, müsste die O₂-Teilchenzahl auf $2.36 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (Signalhöhe: 0.021 V) eingestellt werden. Dies entspricht zu der hier beschriebenen Messreihe einer Signalverringerng um einen Faktor von > 200 , was mit der momentanen Einstellung der gepulsten Ventile nicht möglich ist.

Es ergeben sich trotzdem interessante Beobachtungen, die hier kurz vorgestellt und diskutiert werden sollen. In Abbildung 7.1 auf Seite 82 sind die Signal-

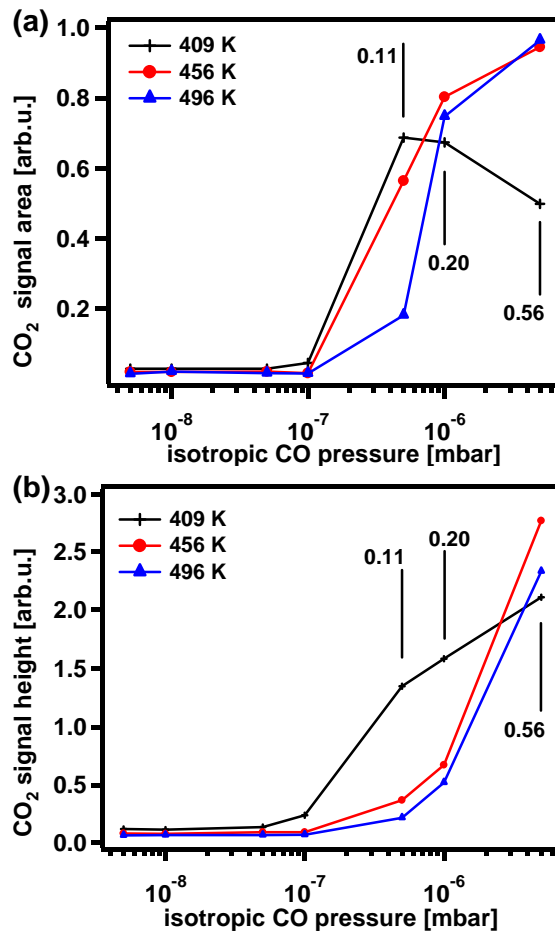


Abbildung 7.1: Darstellung der CO₂-Signalfleichen (a) und -Signalhöhen des Pd₁₃/MgO/Mo(100)-Systems (0.20% ML) als Funktion des isotropen CO-Hintergrunddrucks von 5×10^{-9} mbar bis 5×10^{-6} mbar für die Substrattemperaturen 409 K, 456 K und 496 K.

flächen (a) und Signalhöhen (b) des Kohlenstoffdioxids als Funktion des CO-Hintergrunddrucks für die Temperaturen 409 K, 456 K und 496 K dargestellt. In die Graphen sind auch die jeweiligen CO-Molenbrüche von 0.11, 0.20 und 0.56 eingetragen.

Als Funktion des CO-Drucks nimmt die CO₂-Bildung zu und durchläuft für die Isotherme von $T = 409$ K bei $p_{CO} = 5 \times 10^{-7}$ mbar ein Maximum (Signalfleiche, Teilabb. (a)). Dies deutet auf die Hinderung der dissoziativen O₂-Adsorption hin. Im Gegensatz hierzu verringert sich bei der Signalfleiche (Teilabb. (b)) nur die Steigung. Bereits ab einer Substrattemperatur von 456 K kann im untersuchten Molenbruchbereich kein CO₂-Maximum beobachtet werden. Dies lässt sich auf die erhöhte CO-Desorptionsgeschwindigkeit zurückführen, die immer freie Adsorptionsplätze für die dissoziative O₂-Adsorption gewährleistet. Im Einklang mit dieser Beschreibung befindet sich auch die Beobachtung, dass bei niedrigen Tempera-

turen ($T < 400\text{ K}$) aufgrund einer zu geringen CO-Desorption kein signifikantes CO_2 -Signal beobachtet wird. Dieser Sachverhalt deckt sich mit dem im *MF*-Kapitel (Kapitel 4 auf Seite 59), bei welchem der Übergang zwischen O_2 -reichem und CO-reichem Bereich hin zu höheren Molenbruch mit steigender Temperatur verschoben wird.

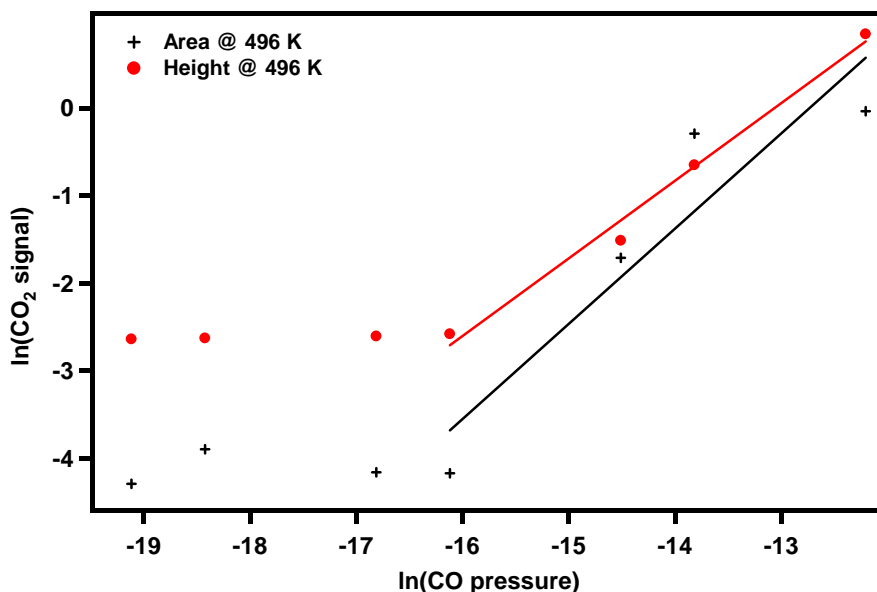


Abbildung 7.2: Logarithmische Darstellung des CO_2 -Signals als Funktion des natürlichen Logarithmus des CO-Drucks zur Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich CO.

Die in Abb. 7.1 auf Seite 82 dargestellten CO_2 -Produktsignale werden mit Hilfe der *Methode der Anfangsgeschwindigkeiten* analysiert (Abb. 7.2) [123]. Hierbei ist die Verwendung der Signalhöhe besser geeignet als die Signalfäche, da das Maximum innerhalb der ersten 20 ms erreicht wird. Aus der Steigung des Signalmaximums lässt sich somit eine Reaktionsordnung von $\sim 0.9 \pm 0.2$ für das CO extrahieren. Von Ertl und Mitarbeiter wurde auf einer Pd(111)-Oberfläche ebenfalls eine Ordnung von 1.0 bzgl. CO gefunden und auf einen komplizierten Reaktionsmechanismus wegen der Oberflächenreaktion geschlossen [90]. In Bezug auf den Sauerstoff konnte aus den *TOF*-Messungen Werte zwischen 0.48 und 0.64 ± 0.1 für die Ordnung ermittelt werden.

Im Rahmen dieses Experiments wird ebenfalls der Einfluss des zeitlichen Abstands (*ToPer*) zwischen zwei Sauerstoffpulsen für 2 s, 5 s und 10 s untersucht (Abb. 7.3 auf Seite 84). Hierbei werden nur die Signalfächen als Funktion der

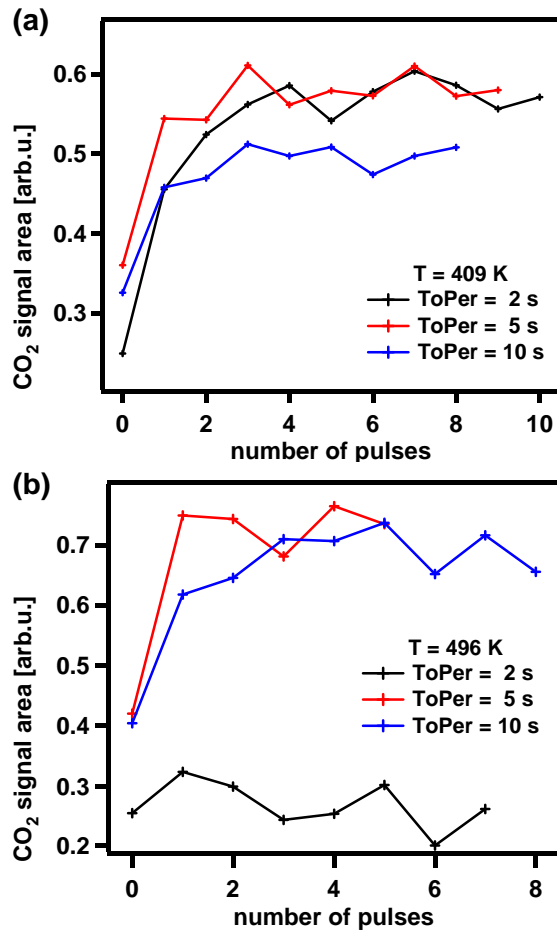


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der CO₂-Bildung von dem zeitlichen Abstand (*ToPer*) zwischen zwei O₂-Pulse für die ausgewählten Temperaturen 409 K und 496 K als Funktion der Puls-Anzahl.

Puls-Anzahl herangezogen, da die Signalhöhen die gleiche Aussage beinhalten. Zwei Unterschiede können herausgearbeitet werden. Zum einen ist die CO₂-Bildung bei niedriger Temperatur (409 K) für den Pulsabstand von 10 s geringer im Vergleich mit den anderen beiden Pulsintervallen, was auf eine zunehmende Hinderung der Sauerstoffadsorption zurückgeführt werden könnte und sich in das oben dargestellte Bild der Temperaturabhängigkeit einfügt. Die CO₂-Entwicklung der anderen beiden Zeitabstände sind weitestgehend identisch.

Im Vergleich dazu weicht bei erhöhter Temperatur (496 K) die 2 s-Messung stark von den anderen beiden ab (siehe (b) von Abb. 7.3), die weitestgehend gleiche CO₂-Signalflächen aufweisen. Diese Abweichung kommt durch den Anstieg des Untergrunds zustande, welcher wiederum auf die vermehrte CO₂-Produktion zurückgeführt werden kann. Demzufolge wird aufgrund einer zu hohen Pulsfrequenz und folglich einer zu hohen Gasmenge die ursprüngliche Basislinie beim

Abklingen des Signals nicht erreicht.

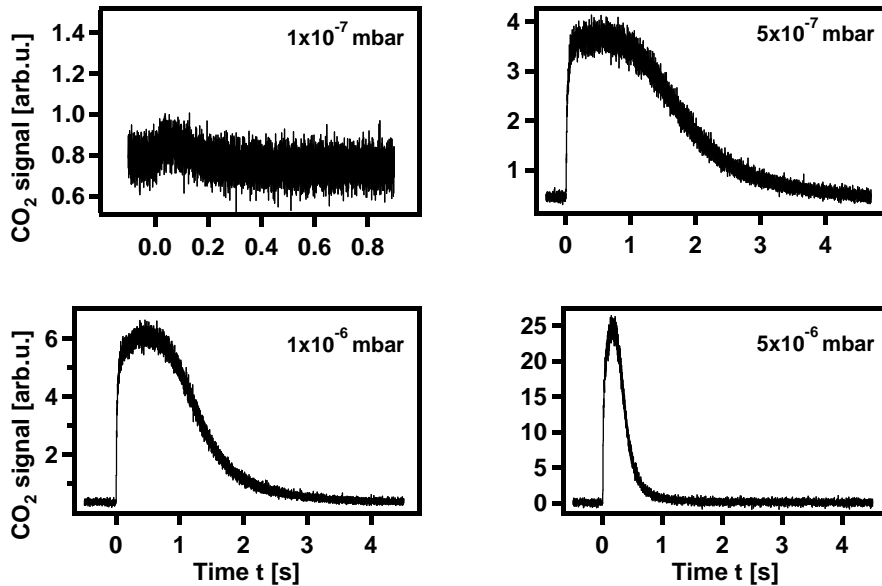


Abbildung 7.4: CO₂-Transienten von massenunselektierten Pd-Clustern (1.0 % ML) bei $T = 456$ K und $T_{\text{Per}} = 5$ s als Funktion des CO-Drucks.

Zum Abschluss soll hier die CO-Oxidation bei gleichen Bedingungen wie bei Pd₁₃ allerdings für massenunselektierte Pd-Cluster (1.0 % ML) bei $T = 456$ K und $T_{\text{Per}} = 5$ s dargestellt werden (Abb. 7.4). Bei einem Druck $\leq 1 \times 10^{-7}$ mbar kann nur ein kleines CO₂-Signal beobachtet werden. Übergehend zu 5×10^{-7} mbar wird ein sattes, jedoch sehr breites Signal, welches sich über den gesamten Beobachtungszeitraum erstreckt, registriert. Mit weiter steigendem Druck nimmt die Signalthöhe zu und die Signalbreite wieder ab, obwohl der Sauerstoffpuls gerade etwa 420 ms breit ist. Es scheint, als ob zwei unterschiedliche Effekte zu der Signalverbreiterung beitragen. Für den Anstieg wird ein schneller Beitrag benötigt, welcher mit steigendem Druck zunimmt. Der zweite Beitrag wird entweder mit steigendem Druck kleiner, oder er veranlasst das ‐Hineinwachsen‐ in den schnelleren ersten Bereich. Die Ursache für das beobachtete Verhalten ist unbekannt und kann aufgrund der massenunselektierten Cluster-Deposition nicht genauer spezifiziert werden. Bei massenselektierten Clustern wird eine im Vergleich hierzu sehr schwache Veränderung in der Signalform als Funktion des isotropen CO-Hintergrunddrucks beobachtet. Wie im Kapitel 3 auf Seite 47 beschrieben, können Migrationsvorgänge sich auf die Signalform auswirken, wenn diese geschwindigkeitsbestimmend werden. Eine andere Möglichkeit könnte die Änderung der CO-Bedeckung und der damit verbundenen Variation der Aktivie-

rungsenergie für den Oxidationsprozess sein. Die Aktivierungsenergie kann auch über die adsorbatinduzierte Rekonstruktion der Cluster verändert werden, was allerdings bei kleineren Cluster-Systemen signifikanter sein sollte als bei größeren.

7.2 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Messserie konnte in Bezug auf die sich verringende Hinderung der dissoziativen O_2 -Adsorption als Funktion der Substrattemperatur eine ähnliche Beobachtung gemacht werden wie bei den *MF*-Messungen. Die Hinderung der O_2 -Adsorption verringert sich mit steigender Temperatur. Das Maximum der CO_2 -Bildung wird zu höherem CO -Druck bzw. höherem Molenbruch mit steigender Temperatur verschoben. Aufgrund technischer Schwierigkeiten konnte nicht der gesamte Molenbruchbereich bis 0.98 vermessen werden. Dies sollte jedoch durch eine erneute Justage der gepulsten Ventile in Zukunft möglich sein, um somit eine eindeutige Aussage bzgl. der CO -Vergiftung aufstellen zu können. Jedoch konnte auch hier gezeigt werden (im Vergleich mit den *MF*-, *TD*- und *Titration*s-Messungen), dass bei kleineren Pd-Cluster-Systemen die Vergiftung weniger effizient zu sein scheint.

Nichtsdestotrotz konnte in Bezug auf das CO als Reaktant eine Reaktionsordnung von ~ 1 ermittelt werden. Unter Zuhilfenahme der Sauerstoff-Druckabhängigkeit bei der *TOF*-Messreihe wird für das O_2 eine Reaktionsordnung von ~ 0.5 extrahiert.

Bei niedrigen Substrattemperaturen (409 K) wird durch die Variation der Pulsfrequenz eine nur unwesentlich geringere CO_2 -Bildung für die 0.1 Hz-Messung beobachtet. Mit erhöhter Temperatur (496 K) kommt es aufgrund der starken bzw. lang andauernden CO_2 -Bildung bei 0.5 Hz zu einem Anstieg des Untergrunds und somit zu einer Verringerung der Signalintensität und -Fläche.

Ein erstaunliches Ergebnis lieferte die CO_2 -Bildung an massenunselektierten Palladium-Cluster. So variiert als Funktion des isotropen CO -Drucks die CO_2 -Signalbreite sehr stark. In wie weit dies auf die Clusterbedeckung und / oder auf die Clustergröße zurückzuführen ist, kann aus den hier vorliegen Daten nicht geschlossen werden. Es könnte sich als lohnend erweisen, den kinetischen Hintergrund aufzuklären.

Teil IV

Oberflächencharakterisierung mit

MIES

Kapitel 8

Ergebnisse und Diskussion

Als Abschluss dieser Arbeit wird die abschließende Integration der *MIES/UPS*-Quelle in die bestehende Apparatur anhand der Signalkalibrierung und der ersten Messungen als “*Proof-of-Principle*” dargestellt. Diese Messungen gelten als erste Vorarbeiten zur Applikation dieser Messmethode an definierten massenselektierten Systemen im Rahmen zukünftiger Arbeiten.

Die hier präsentierten Ergebnisse stammen aus der Implementierungs- und Testphase der *MIES/UPS*-Quelle. Sie stellen somit die ersten Ergebnisse dar, die eine erste Abschätzung des Potentials sowie der notwendigen Optimierungen und Modifikationen zulässt. Im Einzelnen wurden folgende Systeme untersucht: Mo(100), Wasser/Mo(100), Methanol/Mo(100), Mg/Mo(100), Methanol/Mg/Mo(100), MgO/Mo(100), CO+O₂/MgO/Mo(100), Pd_{*n*}/MgO/Mo(100), CO+O₂/Pd_{*n*}/MgO/Mo(100), Au₁/MgO/Mo(100) mit $n = 1, 13, 30$ und massenunselektiert. Nachfolgend werden aus der oben erwähnten Liste ausgewählte Systeme dargestellt und diskutiert. Die Messungen sind bei einer Passenergie von 10 eV (FAT), einer Probenspannung von -30 V und einer Abtastgeschwindigkeit von 0.1 und 0.3 eV/s aufgenommen worden.

8.1 Kalibrierung

Der Versuch einer Kalibrierung der Elektronenspektren kann nur beim Auftreten charakteristischer Signale bestimmter Systeme im Vergleich mit der Literatur gelingen. Hierbei bieten sich die Spektren von Wasser sowie die von Methanol auf Oberflächen an. In Abbildung 8.1 auf Seite 90 ist ein Wasser-Spektrum (Basisdruck $\sim 4 \times 10^{-8}$ mbar) über den gesamten Energiebereich von 0 bis 54 eV kinetischer Energie (E_{KIN}) dargestellt. In Bezug auf das Fermi-Niveau sollten die einzelnen Peaks bei 7.7 eV (1b₁), 9.9 eV (3a₁) und 13.3 eV (1b₂) Bindungsenergie

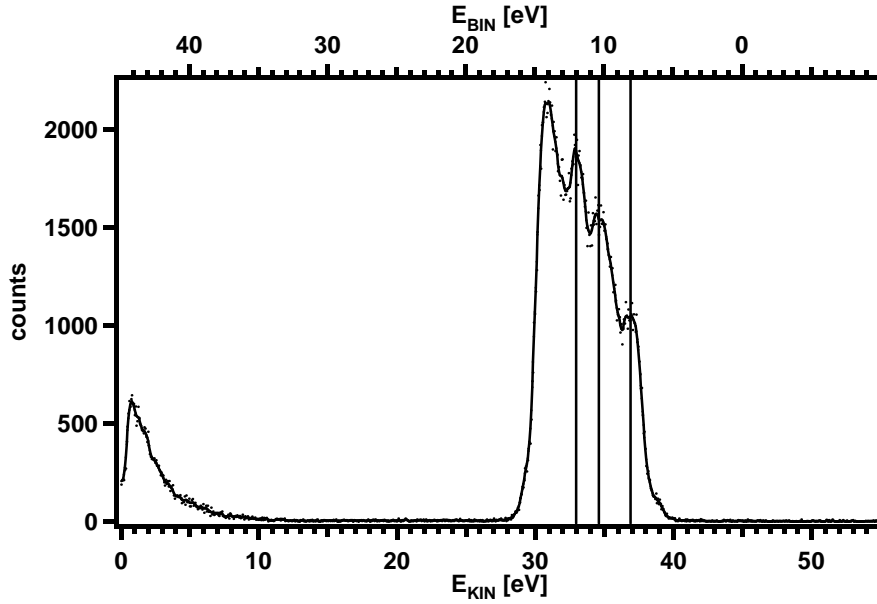


Abbildung 8.1: Wasser-Spektrum auf Mo(100) aufgenommen bei 4×10^{-8} mbar Basisdruck und einer Temperatur von ~ 112 K in der Analysenkammer.

(E_{BIN}) auftreten [124].

$$E_{BIN} = E^* - (E_{KIN} - 30 \text{ eV}) - \phi \quad (8.1)$$

Mit Hilfe von Gleichung (8.1) (alle Angaben in eV), ohne Berücksichtigung der Austrittsarbeit ϕ , werden E_{KIN} - in E_{BIN} -Werte umgerechnet [28]. Die Probenspannung mit -30 eV wird ebenfalls verrechnet. E^* beschreibt dabei die effektive Anregungsenergie der He^* -Spezies. Dadurch dass sich in Abhängigkeit vom Substrat die Anregungsenergie ändert [125], wird hier der Wert von 19.8 eV ($= E_{\infty}^*$) der freien He^* -Spezies verwendet.

Im Vergleich zur Literatur [124] wird eine Abweichung von 5.3 eV, 5.5 eV und 3.7 eV (ausgehend vom niedrigsten Wert) beobachtet. Der Mittelwert liegt bei 4.8 eV, um welches das Spektrum zusätzlich korrigiert wird. Das Fermi-Niveau liegt somit bei etwa 45 eV. Das Signal zwischen 30 und 31 eV E_{KIN} stammt von Sekundärelektronen der Probe und das bei etwa 1 eV vom Analysator [126]. Demzufolge scheint die Trennung zwischen den *UPS*- und *MIES*-Signalen mittels der *Time-of-Flight*-Technik noch nicht richtig eingestellt zu sein, was unter Umständen zu einer Verbreiterung des Spektrums führen kann [126].

Die Breite des Spektrums wird durch $E^* - \phi$ definiert [28], was bei einer Breite von ~ 13 eV zu einer Austrittsarbeit ϕ von etwa 6.3 eV führt. Aus [124] kann ein Abstand der Handkante vom Fermi-Niveau von ~ 6 eV extrahiert werden.

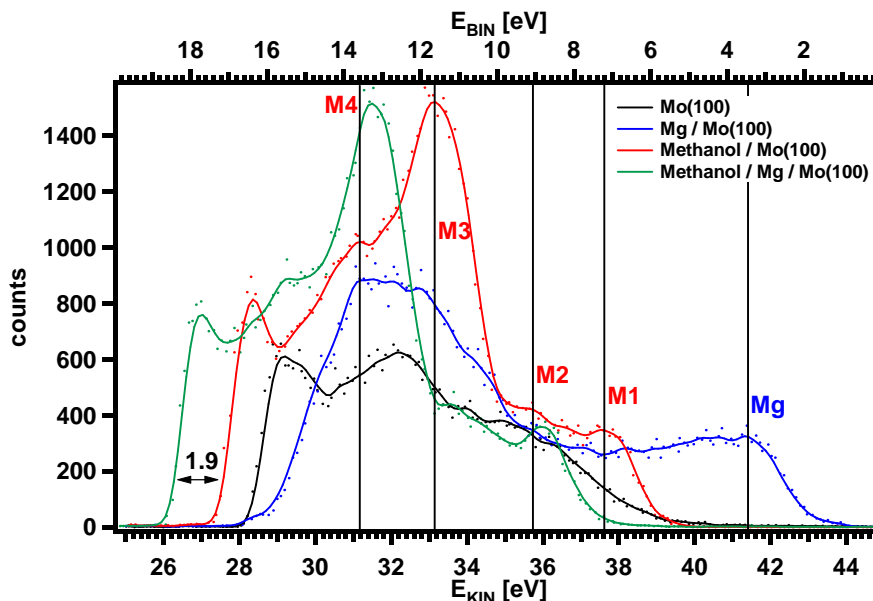


Abbildung 8.2: Vergleich der Systeme “Methanol/Mo(100)” und “Methanol/Mg/Mo(100)” bei einem Basisdruck von $< 1 \times 10^{-9}$ mbar und einer Temperatur von ~ 90 K (Analysenkammer). “Mo(100)”-Spektrum wurde bei ~ 241 K aufgenommen.

Im Rahmen der Kalibrierung mit Hilfe von adsorbiertem Methanol wird experimentell zuerst die Molybdän-Oberfläche mit der Elektronenkanone für etwa 3 min auf ca. 1700 K erhitzt und anschließend das “Mo(100)”-Spektrum (Abb. 8.2) gemessen. Nach einem Erhitzen auf ~ 620 K wird nach dem Abkühlen auf ca. 150 K 6 ML Methanol (über *MBD*) auf die Oberfläche gebracht und das Spektrum “Methanol/Mo(100)” aufgenommen. Nach einem erneuten Erhitzen auf ~ 620 K wird, wie bei der MgO-Filmpräparation, Magnesium verdampft (ca. 10 – 20 ML; “Mg/Mo(100)”-Spektrum). Abschließend wird erneut 6 ML Methanol auf die Oberfläche dosiert (“Methanol/Mg/Mo(100)”-Spektrum).

In Bezug auf E_{BIN} sollten die einzelnen Methanol-Signale bei 7.1 eV, 9.2 eV, 11.5 eV und 13.4 eV auftreten [124]. Anhand der oben beschriebenen Umrechnung zwischen E_{KIN} und E_{BIN} liegen die Signale des “Methanol/Mo(100)”-Spektrums zwischen 4.7 und 5.2 eV zu höheren Werten verschoben, was zu einem Mittelwert von 5.0 eV führt. Das Fermi-Niveau liegt somit, wie im Fall der Wasser-Adsorption, bei etwa 45 eV. Das Signal bei ~ 28 eV E_{KIN} scheint wiederum von den Sekundärelektronen zu stammen, obwohl die *MIES/UPS*-Trennung im Vergleich zur in Abb. 8.1 auf Seite 90 gezeigten Messung neu eingestellt wurde. Wird

die Austrittsarbeit über die Breite des Spektrums (14.28 eV) ermittelt, so ergibt sich ein Wert von etwa 5.52 eV. Berücksichtigt man eine Differenz zwischen Anregungsenergie des He* zur effektiven Anregungsenergie von etwa 0.5 eV, so müsste ein Abstand von 5 eV zwischen Spektrum und Fermi-Niveau auftreten, wie in der Literatur beschrieben [124]. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass die Ermittlung der Spektrenbreite i.d.R. ungenau ist, weshalb ein Fehler für die absolute Lage mit ± 0.6 eV abgeschätzt wird.

Das “Methanol/Mg/Mo(100)“-Spektrum zeigt die gleiche Spektrenform mit den vier Methanol- und dem zusätzlichen Sekundärelektronensignal auf. Allerdings sind beide Spektren anhand der Signale zueinander um 1.9 eV verschoben, was auf eine mittlere Abweichung von 6.9 eV im Vergleich zu den Literaturwerten führt.

Im Vergleich der vier Einzelexperimente fällt auf, dass sich der Beginn der Spektren (bezogen auf E_{KIN}) bis zu 2 eV hin zu niedrigen Energien verschiebt. Nach der Theorie zur Photoelektronenspektroskopie mit angeregten, metastabilen Atomen findet die Wechselwirkung mit der Oberfläche zwischen 5 und 10 Å statt, weshalb nur die oberflächennahen Energiezustände angeregt und somit die Technik als sehr oberflächensensitiv gilt [73]. Folglich kann eine Verschiebung aufgrund der Substrate bei einer monomolekularen Bedeckung ausgeschlossen werden, da die Eindringtiefe der He*-Spezies stark begrenzt ist. Auf der anderen Seite können auch experimentelle Faktoren ins Gewicht fallen, wie z.B. geringfügige Potentialänderungen durch die Heizelektronik der Kristalle oder durch die Elektronik der Temperaturmessung (*TM310*, *RHK*). Dies könnte bei einem Potentialwechsel während einer Messung zu einer Signalverbreiterung führen und somit die Verringerung der Austrittsarbeit ϕ vortäuschen.

Das “Mo(100)“-Spektrum zeigt die gleiche Verlängerung des abfallenden Astes hin zu hoher kinetischer Energie wie sie von Y. Harada beschrieben wurde [27, 127]. Der Methanol-Peak bei etwa 5 eV von der ansteigenden Handkante ist deutlich zu sehen (ausführliche Beschreibung im Abschnitt 8.2 auf Seite 93). Aus den *Auger-Elektronen*-Spektren der Molybdän-Oberfläche ist bekannt, dass sich mindestens 10 % Kohlenstoff auf dem Einkristall befinden (Verhältnis C/Mo = 4/24.4). Das Kohlenstoffsignal im *MIE*-Spektrum ist nicht charakteristisch; nur der Übergang von den σ^* -Orbitalen ist i.d.R. bei etwa 3 eV E_{KIN} zu erkennen [128–130]. Das von Günster publizierte Mo-Spektrum lässt sich ebenfalls nur qualitativ mit dem hier Vorgestellten vergleichen [131].

Das “Mg/Mo(100)”-Spektrum zeigt als einzige Besonderheit eine intensivere Bande bei höherer kinetischer Energie. Nach der vorgenommenen Kalibrierung liegt das Signal bei 3.5 eV was relativ gut mit der Literatur übereinstimmt und somit als einziges Indiz für adsorbiertes Magnesium herangezogen werden kann [132]. Nach der Publikation von Kantorovich in Zusammenarbeit mit der Kempter-Gruppe wurde das Mg-Signal etwa 1 eV [133, 134] und bei Fanjoux etwa 2 – 2.5 eV [135] niedriger beobachtet, was zum einen auf die unterschiedliche Kalibrierung in der Literatur und zum anderen auf die ungenaue eigene Kalibrierung zurückzuführen ist. Ein weiterer Punkt ist die Depositionsrate: so wurde von Stracke eine Austrittsarbeit von etwa 3.4 eV bei hoher Depositionsrate beobachtet, die jedoch um etwa 1 eV kleiner war, wenn die Rate sehr gering eingestellt wurde [21]. Dieses gilt allerdings nur bei niedriger Bedeckung. Hat sich bereits ein vollständiger Mg-Film ausgebildet so ist ein sauberes Signal in der Literatur nicht mehr zu beobachten sondern nur noch eine breite Verteilung mit schwachen Maxima. Die *MIE*-Spektroskopie scheint somit sehr selektiv die elektronische Struktur der Oberfläche abzubilden.

8.2 Methanol/Mo(100)-System

Die Probenoberfläche wird zuvor mit der Elektronenkanone auf etwa 1800 K erhitzt und nach dem zusätzlichen Erhitzen auf 620 K bei 300 K das “Mo(100)”-Spektrum vermessen.

Nach den oben beschriebenen Reinigungsprozessen der Oberfläche und dem sich anschließenden Abkühlen wird auf die Oberfläche über den *MBD* 6 ML Methanol dosiert und die Substrattemperatur sukzessive erhöht. Es wird eine Intensitätsabnahme des Methanol-Signals beobachtet, die signifikant um eine Temperatur von 174 K einsetzt. Diese Temperatur entspricht der Desorptionstemperatur von Methanol auf MgO(100)/Mo(100) [29]. Bei 620 K wird das ursprüngliche Mo(100)-Signal erhalten, welches jedoch um etwa 1 eV verschoben ist, was wiederum unserem Messfehler entspricht.

8.3 Zusammenfassung und Ausblick

Als Abschluss dieser Dissertation konnte gezeigt werden, dass die *MIES/UPS*-Quelle erfolgreich in die bestehende *UHV*-Analysekammer integriert wurde. Mit Hilfe der Kalibrierungsmessungen anhand der Adsorptive Wasser und Methanol sowie der Methanol-Spektren als Funktion der Substrattemperatur im Vergleich

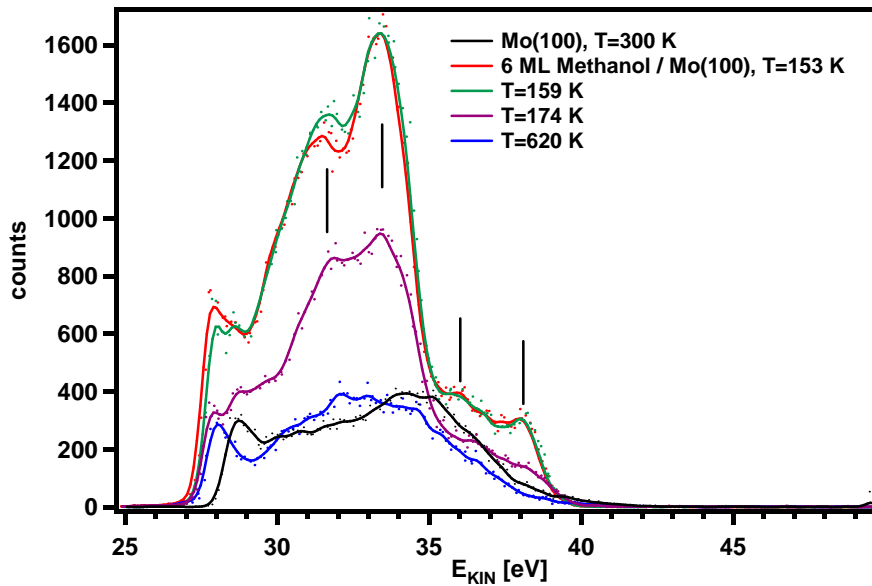


Abbildung 8.3: “Methanol/Mo(100)”-Spektren als Funktion der Substrattemperatur bei einem Basisdruck von $< 1 \times 10^{-9}$ mbar (Analysekammer).

mit der Literatur konnte die praktische Realisierbarkeit (*Proof-of-principle*) erfolgreich dargestellt werden. Durch die Kalibrierung mit Wasser und Methanol konnte das Fermi-Niveau auf etwa 45 eV festgelegt werden. Alle Spektren beginnen zwischen 27 und 29 eV obwohl eine zusätzliche Spannung von -30 V an die Probe angelegt wurde. Die Spektren dürften eigentlich frühestens ab 30 eV beginnen und das Fermi-Niveau folglich bei etwa 50 eV liegen. Die Ungenauigkeit der Energieangaben ist mit ± 0.6 eV im Vergleich mit etwa 250 meV anderer Gruppen [136] recht hoch.

Dies zeigt, dass eine tägliche Kalibrierung unerlässlich ist, wenn nur eine geringe Anzahl an Spektren aufgenommen werden soll [137]. Wasser wie Methanol sind zur Kalibrierung geeignet, jedoch ergibt sich aus der Verschiebung der einzelnen Signale in Bezug zur Energielage eine relativ große Ungenauigkeit. Dies kann vermieden werden, indem ein System nach jeder Messung eingesetzt wird, welches nur ein Signal bei einer ganz bestimmten Bindungsenergie liefert. Dabei bieten sich Systeme wie Li, Na, K, Cs, Sr und Ni an, da sie ein definiertes Signal am Fermi-Niveau aufweisen und somit eine exakte Kalibrierung bei mehrmaliger Messung mit niedriger Bedeckung gewährleisten [138–144]. Mg bietet sich als Kalibrierungssystem bei geringer Bedeckung ebenfalls an. Jedoch ist in der Literatur die Signallage mit einer Variation von etwa 0.5 eV angegeben [21, 135, 145] und somit ist sie zu ungenau.

Die Schwierigkeiten der Energieauflösung scheinen zum einen von der *MIES*-

Quelle selbst zu stammen. So verursacht die Veränderung des Helium-Drucks, der angelegten Entladungsspannungen sowie die der Chopperfrequenz (1) einen Intensitätsverlust und eine Intensitätsverschiebung, (2) eine Signalverschmälerung oder -Verbreiterung und (3) eine Mischung zwischen *UPS*- und *MIES*-Signal. Zum anderen liegen nicht die -30 V Probenspannung an; sie wird offensichtlich in der Analysenkammer abgeschwächt, was wiederum die Kalibrierung erschwert.

Zur Verbesserung der Interpretation und zur Kontrolle der Spektren sollten *UP*- und *MIE*-Spektren parallel aufgezeichnet werden, die sich ergänzende Informationen über die Oberfläche und über die ablaufenden *Auger*-Prozesse liefern und somit die Aussagekraft der Messungen beachtlich steigern. Dies trifft prinzipiell auf alle Metalle mit p- und d-Elektronen zu, die mit *UPS* sensitiver dargestellt werden können. Die Energiekalibrierung würde somit ebenfalls erleichtert werden. *MIES* allein ist für die Untersuchung von d-Metallen ebenso wie für die Abwesenheitskontrolle von Kohlenstoff auf selbigen ungeeignet [21, 28, 146, 147].

Nach der Optimierung der *MIES/UPS*-Quelle wird eine sukzessive Untersuchung von interessanten Systemen anhand beider Methoden eine Auswertung massiv erleichtern. Die Methode muss für das jeweilige System geeignet sein. Dies führt durch das Verwenden von Basislinien und von Dekonvolutionen zur besseren Darstellung der Spektren und zur Ermittlung der *Surface Density of States (SDOS)* [28, 124, 148].

Zusammenfassung

Die in dieser Dissertation entwickelten gepulsten Ventile, zur Erzeugung von gepulste Molekularstrahlen (*PBM*), stellen in Verbindung mit einem differentiell gepumpten Quadrupol-Massenspektrometer durch das wiederholende Pulsen von Reaktanten ein effizientes Werkzeug zur Überprüfung und Untersuchung der katalytischen Reaktivität von geträgerten, massenselektierten Metallclustern im *Ultra-Hochvakuum* dar. Als Modellsystem wird die CO-Oxidation mit Sauerstoff auf mit MgO(100)/Mo(100) geträgerten Pd_n-Clustern ($n = 8, 13, 30$) verwendet. Die Reaktivität (*TOF*) bei konstantem Molenbruch von ~ 0.98 ist abhängig von der Clustergröße und beim Pd₈ im Gegensatz zum Pd₃₀ auch bedeckungsabhängig, was beim Letzteren auf die geringere Effizienz des CO-Diffusionsflusses (*reverse spillover*) auf den Cluster im Vergleich zum direkten CO-Fluss mit Hilfe des *collection zone*-Modells zurückgeführt werden konnte. Eine im Vergleich zum Oktamer höhere Aktivierungsenergie für den *Langmuir-Hinshelwood*-Mechanismus unterstreicht das beschriebene Phänomen. Es wird somit zum ersten Mal eine Größenabhängigkeit an massenselektierten Pd-Clustern gezeigt, welche auf den *reverse spillover* zurückgeführt werden konnte. Die Bestimmung der Reaktivität als Funktion des Molenbruchs untermauert die Größenabhängigkeit und es wird die Unterteilung in O-reichen und in CO-reichen Molenbruchgebieten mit der CO-Adsorption bzw. der dissoziativen O₂-Adsorption als ratenlimitierender Schritt ermöglicht.

Der Verlauf der molenbruchabhängigen Reaktivität als Funktion von der Substrattemperatur lässt sich konsistent in den Datenkanon der Literatur einfügen und zeigt deutlich, dass die Inhibierung der CO₂-Bildung durch die CO-Adsorption bei den hier untersuchten Clustersystemen weniger ausgeprägt abläuft. Dies konnte durch das abwechselnde Pulsen der beiden Reaktanten auf die Oberfläche vor allem bei niedrigen Substrattemperaturen belegt, und auch auf unterschiedliche Reaktionsmechanismen geschlossen werden, welche sich durch die Variation der exponentiellen Abklingzeit bzw. durch die Halbwertsbreite (*FWHM*) der CO₂-Produktsignale bemerkbar machen.

In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass durch die Vorbelegung mit

CO immer eine CO₂-Entwicklung bei niedrigen Temperaturen analog zu den *Mollenbruch*-Messungen zu beobachten ist und folglich ein Zeichen für eine weniger ausgeprägte Inhibierung darstellt. Darüber hinaus konnte die Reaktionsordnung für das CO von ~ 1 und für den Sauerstoff von ~ 0.5 ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit fertig gestellte Implementierung der Photoelektronenspektroskopie mit metastabilen He*-Atomen (*MIES*) ist aufgrund des geringen Eindringvermögens in die Probenoberfläche sehr sensitiv auf die oberflächennahen Orbitale. Die Elektronenenergien können nur detektiert werden, wenn es zu einer energetischen Wechselwirkung zwischen He*-Atom und Oberfläche kommen kann. Bereits durch Abkühlen oder durch Erhitzen der Probe wird eine Veränderung der *MIE*-Spektren beobachtet, was auf die hohe Oberflächensensitivität hindeutet. In Abhängigkeit von der elektronischen Struktur der Adsorbate ergeben sich folglich auch systemabhängige Sensitivitäten, was bedeutet, dass ein geeignetes System für diese Spektroskopiemethode ausgewählt werden muss. Durch die gleichzeitige Anwendung der *MIE*- und *UP*-Spektroskopie werden aufgrund verschiedener Eindringtiefen in die Probenoberfläche und aufgrund unterschiedlicher Anregungsquerschnitte komplementäre Informationen in Bezug auf die elektronische Struktur der betreffenden Adsorbate erhalten.

Darüber hinaus wurde ein "*Multiplier*"-Einkristallhalter zur parallelen Untersuchung von Modellreaktionen an verschiedenen Einkristall- und oxidischen Oberflächen entwickelt. Zur Fokussierung der Cluster-Ionen auf eine kleine Probenoberfläche unter anderem für die *Cavity Ringdown*-Spektroskopie wurde ein konischer Oktopol gebaut und in die bestehende Apparatur implementiert. Dieser konische Oktopol hat bereits Einzug in die kommerzielle Massenspektrometrie gefunden.

Teil V

Anhang

Abkürzungen

α_{global}	globaler Haftkoeffizient
A_c	relatives Verhältnis der bedeckten Oberfläche
AD	Auger-Deexcitation / Auger-Abregung
AK	Analysenkammer
AN	Auger-Neutralisation
AU	Autodetachment
CF	Conflat Flange
CFIG	Collisional Focusing Ion Guide
CS	Cluster Source / Cluster-Quelle
CZ	Collection Zone
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DPRF	Differential Pumped Rotary Feedthrough
E^*	effektive Anregungsenergie des He^* -Atoms
E_{∞}^*	Anregungsenergie des freien He^* -Atoms
E_{BIN}	Bindungsenergie
E_{KIN}	kinetische Energie
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy
EK	Elektronenkanone
EMG	exponentiell modifizierte Gauss-Funktion
ER	Eley-Rideal
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
F_{diff}	Diffusionsfluss
F_{dir}	direkter Fluss
F_{tot}	Gesamtfluss
FM	Frequenz Modulation
FTIR	Fourier Transform Infrarot Spektroskopie
FWHM	Halbwertsbreite
GMS	Gas Management System
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
$I_{\text{CO}}^{\text{max}}$	CO-Pulsmaximum
$T_{\text{CO}_2}^{\text{max}}$	CO ₂ -Signalmaximum
IRAS	Incident Reflection Absorption Spectroscopy
KH	Kristallhalter
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LH	Langmuir-Hinshelwood
LN ₂	flüssiger Stickstoff
<i>Fortsetzung</i> →	

→ Fortsetzung	
MBD	Molecular Beam Doser
MF	Mole Fraction / Molenbruch
MIES	Metastable Impact Electron Spectroscopy
ML	Monolage
n_c	Clusterbedeckung pro cm^2
OF	Oberfläche
p_{Exp}	Druck nach der Expansion
p_F	Druck im Glassfinger
PCU	Piezo-Control-Unit
PMB	Pulsed Molecular Beam / Gepulster Molekularstrahl
PMBRS	PMB Relaxation Spectroscopy
PV	Pulsed Valve / Gepulstes Ventil
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RAIRS	Reflection Absorption Infrared Spectroscopy
RF	Radiofrequenz
RLS	Ratenlimitierender Schritt
RP	Reaction Probability / Reaktionswahrscheinlichkeit
RT	Resonanter Elektronentransfer
SDOS	Surface Density of States
SEV	Sekundärelektronen-Vervielfacher
T	Temperatur
TC	Thermocouple / Thermoelement
TD	Time-Delay
TDS	Thermodesorptions-Spektroskopie
TOF	Turnover Frequency
ToPer	zeitl. Abstand zwischen zwei Pulsen
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reaktion
UHV	Ultra-Hochvakuum
UPS	Ultraviolett Photoelektronen Spektroskopie
V_{Exp}	Volumen der Gaslinie nach der Expansion
V_F	Volumen des Glasfingers
V_G	Volumen der Gaslinie
X_s	mittlere Diffusionslänge

Prozedur: Clusterdeposition

Das hier beschriebene Vorgehen entspricht der Standardprozedur! Nach Bedarf kann hiervon abgewichen werden.

1. Kühlrohr des Kristallhalters (AK = **analysis chamber**) auspumpen, Emission beim Massenspektrometer anschalten, Heizschlange an der Helium-Gaslinie (CS = **cluster source**) anschalten (30 Minuten), gepulste Ventile (AK) "warmlaufen" lassen (etwa 10 Hz, 60 min), IMG Ion Gauge der Gaslinie ausschalten.
2. Kristalle einkühlen, Getter- und Titanpumpe ausschalten, Wasserkühlung für Laser anschalten, sowie den Laser selbst.
3. Warme Restgase in Heliumgaslinie (CS) kurz mit Vor- und Roots-Pumpe auspumpen bis Gaslinie einigermaßen kalt ist.
4. Nach dem Aufwärmen der gepulsten Ventile (PV) werden die benötigten Bereiche der Gaslinie 3 mal mit dem jeweiligen Gas gespült, abschließend gefüllt und mit dem QMS auf Reinheit überprüft.
5. Benötigter Kristall wird für 10 Minuten auf 840 mV mit dem LabView-Programm geheizt.
6. Während dem Abkühlen wird bei ca. 200 mV Kristalltemperatur die CS geöffnet, das Target sowie die Frontplatte jeweils mit Aceton gereinigt. Der Target-Antrieb wird nun angeschaltet und die Heliumleitung mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Kristall sollte sich bereits in der richtigen Position befinden.
7. Evakuieren der Clusterquelle mit Vor- und Roots-Pumpe. Anschließend wird die 550 Varian-Turbopumpe angestellt und bei etwa 3 krpm der Schieber zur Vorpumpe geöffnet.
8. Nach dem Hochlaufen der Turbo wird das Gate Valve zur 1000 Varian-Turbopumpe geöffnet und bei einem Basis-Druck von 2×10^{-5} kann das Gate Valve zur Deflektorkammer geöffnet werden.
9. Der Verdampfungslaser wird zur Reinigung der Targetoberfläche angeschaltet (70 Hz, 50 mJ, max. 5 min.). Oktopol und QMS werden angeschaltet.
10. Wenn bereits die elektrischen Linsen optimiert wurden, kann der Heliumdruck (CS) auf ca. 3 bar eingestellt, das gepulste Ventil der CS angestellt

und der Laser auf die Standard-Parameter gestellt werden (100 mJ, 100 Hz).

11. LabView-Messsoftware für den Clusterstrom öffnen, die Dwell-Time auf 1000 ms und die gewünschte Bedeckung eingeben. p-Amperemeter sollte bereits angeschaltet sein. Kurz die Messung starten und wieder anhalten, da i.d.R. ein falscher Stromwert angezeigt wird. Messung erneut starten.
12. p-Amperemeter bereits angeschlossen und eingestellt (-2 V); Öffnen des Gate Valves hin zur Analysenkammer \rightarrow Stoppuhr anschalten. Ion Gauge der Analysenkammer muss u.U. ausgeschaltet werden (Dies hängt davon ab, ob die Ion Gauge während der Messung gebraucht wird.), sonst wird ein zu hoher Blindstrom / Leckstrom gemessen.
13. Bei Erreichen der gewünschten Bedeckung, Gate Valve zur Analysenkammer schließen und die benötigte Depositionszeit ins Laborjournal eintragen, das LabView-Programm anhalten, die Datei abspeichern und im Laborbuch vermerken.
14. Laser ausschalten, Gate Valve zur Deflektorkammer (CS) schließen und die Heliumgaslinie (CS) leer pumpen lassen, dabei wird das Gasventil am Druckminderer nicht verstellt! Nach dem bekannten "BLUB" wird die PV ausgestellt, sowie alle anderen zur Deposition benötigten elektrischen Geräte: Oktopol, QMS, el. Linsen, etc.
15. Messung in der AK kann nun ganz normal durchgeführt werden.

Prozedur: Messende

Das hier beschriebene Vorgehen entspricht der Standardprozedur! Nach Bedarf kann hiervon abgewichen werden.

1. Experimente sollte so geplant werden, dass an jedem Tag gemessen werden kann.
2. Falls der Oxid-Film nicht mehr verwendbar ist, muss er mittels Electron Gun (EK) vom Einkristall entfernt werden, indem zügig auf 2000 mV (der RHK-Anzeige) geheizt wird. In der Vergangenheit hat sich gezeigt, dass ein Konstanthalten der 2000 mV für 3 min. weitestgehend ausreichend ist.
3. Reinheit des Einkristalls nach dem Abkühlen mit Auger überprüfen.
4. Je nach Anforderung wird ein neuer Film (MgO , SiO_2 , TiO_2) auf den jeweiligen Einkristall aufgedampft. Dadurch dass 3 Kristalle zur Verfügung stehen, steht es im Rahmen der Effizienz u.U. mehrere Filme für den nächsten Tag herzustellen (planungsabhängig).
5. Gaslinie vollständig abpumpen zuerst mit der Vorpumpe, anschließend mit der Turbo ab etwa 700 mTorr, auch über Nacht. Die Turbo wurde bereits 2-mal zerstört! Gasflaschen und Ventile schließen, aber nicht zu fest, sonst müssen die Ventile ausgewechselt werden. Ventil zwischen Turbo und Doser über Nacht öffnen.
6. Kristallhalter in eine mittlere Position bringen.
7. Iongetterpumpe und Ti-Verdampfungspumpe nacheinander anschalten, den Druckanstieg beobachten und die Steuerelektronik für den Manipulator ausschalten.
8. Ion Gauge der Gaslinie über Nacht anschalten. Wasserkühlung für die Turbopumpen und Verdampfer etwas reduzieren, um eine Wasserleckage zu vermeiden. Dabei die Kühlung der Turbo pumpen überprüfen (Leckage, Verstopfen, etc...).
9. Stickstoff für den nächsten Tag holen oder besser bereits geholt haben.
10. Bei der Deposition muss auf genügend vorhandenem Helium 6.0 geachtet werden.

11. Alle nicht benötigten Elektroniken (RHK TM310, ESCA-Interface, PCU's etc...) sollten ausgeschaltet sein. Leistungsaufnahme der Turbopumpen sollten im normalen Bereich liegen.
12. Einmal im Monat sind die Wasserfilter zu spülen.

Prozedur: MgO-Filmpräparation

Der Kristall wird im Anschluss an das Experiment mit Hilfe des Manipulator-Tisches und der Rotation in die Position für ein “Crystal Annealing” mit der Elektronenkanone (EK) gebracht. Es sollte dabei darauf geachtet werden, dass beim DPRF der notwendige Winkel eingestellt ist bevor die z-Position verändert wird, da die Gefahr des Abreißens des Schildes der Elektronenkanone besteht. Des weiteren muss die Erdung an den Kristallhalter angeschlossen sein, da sonst der Strom über das Thermoelement und somit über das TM 310 von RHK Technology abfließt. Beim Einfahren der EK in das Kammerinnere sollte deren Position regelmäßig kontrolliert werden, um ein Berühren mit den hervorstehenden Teilen des Kristallhalters (KH), v.a. mit den Tantal-Stäben, den Tantal-Filamenten sowie mit den Thermoelementen, zu vermeiden. Die Position der EK kann besser erkannt werden, wenn über das Filament bereits etwas Strom fließt (3 Uhr Stellung, Regeltransformator Eigenbau). Sobald die richtige x-Position der EK erreicht ist, wird noch einmal die Höhe über den ViewPort (Fensterflansch) links neben dem Halbkugelanalysator kontrolliert und evtl. nachjustiert.

Anschließend wird stromlos eine Spannung von 3 kV an die EK gelegt (Oltrox Power Supply A3,4k-40R) und der Strom mit Hilfe des Regeltransformators schrittweise erhöht. Sollte die Spannungsanzeige bei etwa 2 kV stehen bleiben, eingestellte Spannung liegt oberhalb von 2200 V, wird das Spannungsnetzgerät kurz aus- und nach einem hörbaren “KLICKEN” wieder angeschaltet. Aufgrund gewisser Schwierigkeiten mit den Thermoelementen am Kristallhalter hat es sich eingebürgert mit einer Heizrate von 2 – 5 K/s zu arbeiten, um eine gleichmäßige Erhitzung des Kristalls zu gewährleisten. Nach Erreichen einer Anzeige von 2000 mV wird die Temperatur für 3 min gehalten und anschließend mit der gleichen Rate wie zuvor der Kristall abgekühlt.

Bis der Kristall eine Temperatur von 300 mV erreicht, wird die zuvor angelegte Spannung ausgeschaltet und die EK in x-Richtung herausgedreht. Ein Auger-Elektronen-Spektrum zur Reinheitskontrolle schließt sich dem Abkühlvorgang unterhalb von 300 mV an. Die Geschwindigkeit des X-Y-Schreibers wird für die Energieachse auf 0.4 V/cm und auf 0.04 bis 0.05 V/cm für die Intensitätsachse eingestellt. Die Sensitivität hängt allerdings von dem Optimierungsgrad der Auger-Kristall-Position und den Einstellungen am Lock-In (ITHACO-Log In Dynatrace 391A) ab. Zur Signaldetektion wird ein 3 kHz Rechteck-Signal (Function Generator HP3310A) auf die Probe angelegt, als Referenz-Signal in den Lock-In gegeben

und das Signal des Auger-Vorverstärkers direkt in den Lock-In eingespeist. Das auf diese Weise verstärkte Signal wird an den Schreiber weitergeleitet. Die zur Erzeugung des Auger-Elektronen-Signals notwendigen Elektronen werden mittels einer Elektronenkanone (VSW Electron Gun EG5) erzeugt, die Auger-Elektronen anschließend von einem hemispherischen Analysator (HA150 von VSW) detektiert, der mit einer Kontrollschnittstelle (VSW HAC5000 Control und VSW ESCA Interface) betrieben wird.

Berechnung der Clusterbedeckung

Pd_n	Bedeckung [%]	Cluster/cm ²	Cluster/Fläche	Atome/Fläche
1	0.95	2.14×10^{13}	1.71×10^{13}	1.71×10^{13}
8	0.19	4.28×10^{12}	3.42×10^{12}	2.74×10^{12}
	0.28 [†]	6.30×10^{12}	5.04×10^{12}	4.03×10^{12}
	0.32	7.20×10^{12}	5.76×10^{12}	4.61×10^{13}
	0.65 [‡]	1.46×10^{13}	1.17×10^{13}	9.36×10^{13}
13	0.20 [†]	4.50×10^{12}	3.60×10^{12}	4.68×10^{13}
	0.47 [‡]	1.06×10^{13}	8.46×10^{12}	1.10×10^{14}
30	0.12 [†]	2.70×10^{12}	2.16×10^{12}	6.48×10^{13}
	0.132	2.97×10^{12}	2.38×10^{12}	7.13×10^{13}
	0.28 [‡]	6.30×10^{12}	5.04×10^{12}	1.51×10^{14}

Tabelle 8.2: Zusammenstellung der im Experiment verwendeten prozentualen Clusterbedeckungen als Funktion der Kristalloberfläche in cm² und ausgedrückt in absoluten Werten pro Kristallfläche. Die mit einem Dagger “†” gekennzeichneten Bedeckungen sind nach den unten stehenden Gleichungen berechnet und auf Pd₈ 0.28 % ML bezogen. Die mit “‡” gekennzeichneten Werte werden auf Pd₈ 0.65 % ML bezogen. Die übrigen Bedeckungen werden hier aufgelistet, da sie experimentell innerhalb einer Depositionszeit von einer Stunde erreicht und in einer Messung verwendet wurden.

Bei der Berechnung der Clusterbedeckung wird von einer dichtest gepackten Kugelpackung der Atome ausgegangen. Als Grundlage gelten die folgenden Gleichungen. Die zu berechnende Clusterbedeckung wird auf das Clustersystem Pd₈ mit einer Bedeckung von 0.28 % bzw. 0.65 % ML bezogen. Dabei soll die gleiche MgO-Fläche mit Cluster bedeckt sein.

$$V_{Atom} = \frac{4}{3} \pi r_{Atom}^3 \quad (8.2a)$$

$$V_{Cluster} \approx n \cdot V_{Atom} = n \cdot \frac{4}{3} \pi r_{Atom}^3 \quad (8.2b)$$

$$= \frac{4}{3} \pi r_{Cluster}^3 \quad \text{mit} \quad (8.2c)$$

$$r_{Cluster} = \sqrt[3]{n} \cdot r_{Atom} \quad (8.2d)$$

$$S_n = \pi \cdot r_{Cluster}^2 = \pi \cdot (\sqrt[3]{n} \cdot r_{Atom})^2 \quad (8.2e)$$

$$= \pi (n)^{2/3} \cdot r_{Atom}^2 \quad (8.2f)$$

$$c_N = n \cdot S_n = N \cdot \pi \cdot n^{2/3} \cdot r_{Atom}^2 = const. \quad (8.2g)$$

Hierbei ist: V_x = Volumen r_x = Radius n = Atomzahl pro Cluster
 S_n = Querschnittsfläche der Cluster c_N = Clusterkonzentration
 N = Clusteranzahl.

Simulation α_{global}

```

PROGRAM ALPHAGLOBAL;
USES WinCRT;
CONST PI = 3.1415927;
      AO = 3.0;
VAR   NP,I                               : INTEGER;
      ALPHA,NS,R,EA,TMIN,DELTAT,XS,P,II,KK,AC,L,AG : REAL;
      dt :double;
      f,f1 :text;
PROCEDURE DEBUT;
BEGIN
  WRITELN('Ce programme utilise l"imprimante');
  WRITELN ('Entrer alpha- MgO');
  READLN (ALPHA);
  WRITELN ('densite de germes en cm-2');
  READLN (NS);
  WRITELN ('rayon des germes en Angstrom');
  READLN (R);
  WRITELN ('Energie d"activaion de XS en eV');
  READLN (EA);
  WRITELN ('Temperature minimale en degre K');
  READLN (TMIN);
  WRITELN ('increment de temperature');
  READLN (DELTAT);           {TMIN+DELTAT = T}
  WRITELN ('Nombre de Points');
  READLN (NP);
  assign(f,'alphag20.dat');
  rewrite(f);
  assign(f1,'dt_20.dat');
  rewrite(f1);
  WRITELN(f,'');
  WRITELN(f,'alpha-MgO= ',ALPHA,' Ea-Ed (eV)= ',EA);
  WRITELN(f,'Ns (cm-2)= ',NS,' R (A)= ',R);
  WRITELN(f,'T (K) = ',T,' Alpha Global = ',ALPHA,' XS = ',XS,' AC = ');
  WRITELN(f1,'T(K)= ',T,' dt= ');
  L:=1.OE08/SQRT(PI*NS);
  END;
FUNCTION IO(Z:REAL):REAL;
VAR T :REAL;
BEGIN
  T:=Z/3.75;
  IF Z<=3.75 THEN
  IO:=1+3.5156229*T*T+3.0899424*EXP(4*LN(T))+1.2067492*
  EXP(6*LN(T))+0.2659732*EXP(8*LN(T))+0.0360768*
  EXP(10*LN(T))+0.0045813*EXP(12*LN(T))
  ELSE

```

```

I0:=EXP(Z)/SQRT(Z)*(0.39894228+0.01328592/T+0.00225319/T/T-
0.00157565/T/T/T+
0.00916281/EXP(4*LN(T))-0.02057706/EXP(5*LN(T))+0.02635537/
EXP(6*LN(T))-
0.01647633/EXP(7*LN(T))+0.00392377/EXP(8*LN(T)));
END;
FUNCTION I1(Z:REAL):REAL;
VAR T          :REAL;
BEGIN
T:=Z/3.75;
IF Z<=3.75 THEN
I1:=Z*(0.5+0.87890594*T*T+0.51498869*EXP(4*LN(T))+0.15084934*
EXP(6*LN(T))+
0.02658733*EXP(8*LN(T))+0.00301532*EXP(10*LN(T))+0.00032411*
EXP(12*LN(T)))
ELSE
I1:=EXP(Z)/SQRT(Z)*(0.39894228-0.03988024/T-0.00362018/T/T+
0.00163801/T/T/T
-0.01031555/EXP(4*LN(T))+0.02282967/EXP(5*LN(T))-0.02895312/
EXP(6*LN(T))+
0.01787654/EXP(7*LN(T))-0.00420059/EXP(8*LN(T)));
END;
FUNCTION K0(Z:REAL):REAL;
VAR U          :REAL;
BEGIN
U:=Z/2;
IF Z<=2 THEN
K0:=-LN(Z/2)*I0(Z)-0.57721566+0.42278420*U*U+0.23069756*
EXP(4*LN(U))+
0.0348859*EXP(6*LN(U))+0.00262698*EXP(8*LN(U))+0.00010750*
EXP(10*LN(U))+
0.0000074*EXP(12*LN(U))
ELSE
K0:=EXP(-Z)/SQRT(Z)*(1.25331414-0.07832358/U+0.02189568/U/U -
0.1062446/U/U/U+0.00587872/EXP(4*LN(U))-0.0025154/EXP(5*
LN(U))+
0.00053208/EXP(6*LN(U)));
END;
FUNCTION K1(Z:REAL):REAL;
VAR U          :REAL;
BEGIN
U:=Z/2;
IF Z<=2 THEN
K1:=LN(U)*I1(Z)+(1+0.15443144*U*U-0.67278579*EXP(4*LN(U))-
0.18156897*EXP(6*LN(U))-0.01919402*EXP(8*LN(U))-0.00110404*
EXP(10*LN(U))-
0.00004686*EXP(12*LN(U)))/Z

```

```
ELSE
K1:=EXP(-Z)/SQRT(Z)*(1.25331414+0.23498619/U-0.0365562/U/U +
0.01504268/U/U/U-0.00780353/EXP(4*LN(U))+0.00325614/EXP(5*
LN(U))-
0.00068245/EXP(6*LN(U)));
END;
BEGIN (*Programme principal*)
DEBUT;
FOR I:=0 TO NP-1 DO
BEGIN
XS:=A0*EXP(EA*5.7971E3/(TMIN+I*DELTAT));
II:=I1(L/XS);
KK:=K1(L/XS);
P:=(II*K1(R/XS)-KK*I1(R/XS))/(I0(R/XS)*KK+II*K0(R/XS));
AC:=ALPHA*PI*P*((R+XS)*(R+XS)-R*R);
AG:=1.0E-16*NS*PI*R*(R+2*ALPHA*XS*P);
dt:=0.25*A0*A0*1E13*1E13*EXP(-(28942+7552)/(8.3145*((TMIN+I*
DELTAT)))));
WRITELN(f,TMIN+I*DELTAT,' ',AG,' ',XS,' ',AC);
WRITELN(f1,TMIN+I*DELTAT,' ',dt);
END;
close(f);close(f1);
END.
```

Ergebnisse von α_{global}

Pd₈ (0.28 % ML): $A_c = 0.0155$

T[K]	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475
α_{global}	.5076	.5073	.5066	.5052	.5030	.4996	.4946	.4879	.4794	.4689
T[K]	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725
α_{global}	.4565	.4425	.4271	.4106	.3935	.3759	.3584	.3411	.3242	.3080

Pd₈ (0.65 % ML): $A_c = 0.0345$

T[K]	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475
α_{global}	.5172	.5171	.5168	.5164	.5157	.5146	.5129	.5107	.5077	.5040
T[K]	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725
α_{global}	.4994	.4940	.4878	.4809	.4732	.4649	.4560	.4468	.4371	.4273

Pd₃₀ (0.12 % ML): $A_c = 0.0150$

T[K]	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475
α_{global}	.5071	.5063	.5046	.5016	.4964	.4886	.4776	.4632	.4455	.4249
T[K]	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725
α_{global}	.4021	.3778	.3530	.3283	.3045	.2819	.2609	.2416	.2240	.2081

Pd₃₀ (0.28 % ML): $A_c = 0.0349$

T[K]	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475
α_{global}	.5173	.5171	.5166	.5156	.5141	.5116	.5080	.5032	.4969	.4891
T[K]	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725
α_{global}	.4799	.4692	.4572	.4442	.4304	.4160	.4013	.3864	.3717	.3572

Temperaturkonversionstabelle

T {TM310} [mV]	T {reell} [K] [a]	T real [K] [b]	T real [K] [c]	T real [K] [d]
100.0	85.0	78.6	143.3	137.3
110.0	92.5	84.4	148.3	143.8
120.0	100.1	90.2	153.4	150.4
130.0	107.7	96.1	158.5	157.1
140.0	115.5	102.0	163.7	163.9
150.0	123.3	108.0	168.9	170.7
160.0	131.2	114.1	174.2	177.6
170.0	139.2	120.2	179.5	184.6
180.0	147.3	126.4	184.9	191.6
190.0	155.5	132.6	190.3	198.7
200.0	163.7	138.9	195.8	205.9
210.0	172.1	145.3	201.4	213.2
220.0	180.5	151.8	207.0	220.5
230.0	189.0	158.3	212.7	227.9
240.0	197.6	164.8	218.4	235.4
250.0	206.3	171.5	224.2	243.0
260.0	215.0	178.2	230.0	250.6
270.0	223.8	184.9	235.9	258.3
280.0	232.8	191.8	241.8	266.1
290.0	241.8	198.7	247.8	273.9
300.0	250.9	205.6	253.9	281.8
310.0	260.0	212.6	260.0	289.8
320.0	269.3	219.7	266.2	297.9
330.0	278.6	226.9	272.4	306.0
340.0	288.1	234.1	278.7	314.2
350.0	297.6	241.4	285.0	322.5
360.0	307.1	248.7	291.4	330.9
370.0	316.8	256.1	297.9	339.3
380.0	326.6	263.6	304.4	347.8
390.0	336.4	271.1	310.9	356.4
400.0	346.3	278.7	317.5	365.0
410.0	356.3	286.3	324.2	373.8
420.0	366.4	294.1	330.9	382.5
430.0	376.6	301.8	337.7	391.4

Fortsetzung →

→ Fortsetzung				
T {TM310} [mV]	T {reell} [K] [a]	T real [K] [b]	T real [K] [c]	T real [K] [d]
440.0	386.9	309.7	344.6	400.3
450.0	397.2	317.6	351.5	409.4
460.0	407.6	325.6	358.4	418.4
470.0	418.1	333.6	365.4	427.6
480.0	428.7	341.7	372.5	436.8
490.0	439.4	349.9	379.6	446.1
500.0	450.1	358.1	386.8	455.5
510.0	466.0	370.3	397.3	469.3
520.0	476.1	378.0	404.1	478.1
530.0	486.2	385.8	410.8	486.9
540.0	496.3	393.5	417.6	495.8
550.0	506.5	401.3	424.3	504.6
560.0	516.6	409.0	431.1	513.4
570.0	526.7	416.7	437.8	522.2
580.0	536.8	424.5	444.5	531.0
590.0	546.9	432.2	451.3	539.9
600.0	557.1	440.0	458.0	548.7
610.0	567.2	447.7	464.8	557.5
620.0	577.3	455.5	471.5	566.3
630.0	587.4	463.2	478.3	575.1
640.0	597.5	471.0	485.0	584.0
650.0	607.7	478.7	491.8	592.8
660.0	617.8	486.5	498.5	601.6
670.0	627.9	494.2	505.3	610.4
680.0	638.0	501.9	512.0	619.2
690.0	648.1	509.7	518.8	628.1
700.0	658.3	517.4	525.5	636.9
710.0	668.4	525.2	532.3	645.7
720.0	678.5	532.9	539.0	654.5
730.0	688.6	540.7	545.7	663.3
740.0	698.7	548.4	552.5	672.1
750.0	708.9	556.2	559.2	681.0
760.0	719.0	563.9	566.0	689.8
770.0	729.1	571.7	572.7	698.6
780.0	739.2	579.4	579.5	707.4

Fortsetzung →

→ Fortsetzung				
T {TM310} [mV]	T {reell} [K] [a]	T real [K] [b]	T real [K] [c]	T real [K] [d]
790.0	749.3	587.1	586.2	716.2
800.0	759.5	594.9	593.0	725.1
810.0	769.6	602.6	599.7	733.9
820.0	779.7	610.4	606.5	742.7
830.0	789.8	618.1	613.2	751.5
840.0	799.9	625.9	620.0	760.3
850.0	810.1	633.6	626.7	769.2
860.0	820.2	641.4	633.5	778.0
870.0	830.3	649.1	640.2	786.8
880.0	840.4	656.9	646.9	795.6
890.0	850.5	664.6	653.7	804.4
900.0	860.7	672.4	660.4	813.3
910.0	870.8	680.1	667.2	822.1
920.0	880.9	687.8	673.9	830.9
930.0	891.0	695.6	680.7	839.7
940.0	901.1	703.3	687.4	848.5
950.0	911.3	711.1	694.2	857.4
960.0	921.4	718.8	700.9	866.2
970.0	931.5	726.6	707.7	875.0
980.0	941.6	734.3	714.4	883.8
990.0	951.7	742.1	721.2	892.6
1000.0	961.9	749.8	727.9	901.4
1010.0	972.0	757.6	734.7	910.3
1020.0	982.1	765.3	741.4	919.1
1030.0	992.2	773.0	748.2	927.9
1040.0	1002.3	780.8	754.9	936.7
1050.0	1012.5	788.6	761.7	945.6
1060.0	1022.6	796.3	768.4	954.4
1070.0	1032.7	804.0	775.1	963.2
1080.0	1042.8	811.8	781.9	972.0
1090.0	1052.9	819.5	788.6	980.8
1100.0	1063.1	827.3	795.4	989.7
1110.0	1073.2	835.0	802.1	998.5
1120.0	1083.3	842.8	808.9	1007.3
1130.0	1093.4	850.5	815.6	1016.1
Fortsetzung →				

→ Fortsetzung				
T {TM310} [mV]	T {reell} [K] [a]	T real [K] [b]	T real [K] [c]	T real [K] [d]
1140.0	1103.5	858.2	822.3	1024.9
1150.0	1113.7	866.0	829.1	1033.8
1160.0	1123.8	873.8	835.9	1042.6
1170.0	1133.9	881.5	842.6	1051.4
1180.0	1144.0	889.2	849.3	1060.2
1190.0	1154.1	896.9	856.1	1069.0
1200.0	1164.3	904.8	862.9	1077.9
1210.0	1174.4	912.5	869.6	1086.7
1220.0	1184.5	920.2	876.3	1095.5
1230.0	1194.6	927.9	883.1	1104.3
1240.0	1204.7	935.7	889.8	1113.1
1250.0	1214.9	943.5	896.6	1122.0
1260.0	1225.0	951.2	903.3	1130.8
1270.0	1235.1	958.9	910.1	1139.6
1280.0	1245.2	966.7	916.8	1148.4
1290.0	1255.3	974.4	923.5	1157.2
1300.0	1265.5	982.2	930.3	1166.1
1310.0	1275.6	989.9	937.1	1174.9
1320.0	1285.7	997.7	943.8	1183.7
1340.0	1305.9	1013.1	957.3	1201.3
1350.0	1316.1	1020.9	964.1	1210.2
1360.0	1326.2	1028.7	970.8	1219.0
1370.0	1336.3	1036.4	977.5	1227.8
1380.0	1346.4	1044.1	984.3	1236.6
1390.0	1356.5	1051.9	991.0	1245.4
1400.0	1366.7	1059.7	997.8	1254.2
1410.0	1376.8	1067.4	1004.5	1263.1
1420.0	1386.9	1075.1	1011.3	1271.9
1430.0	1397.0	1082.9	1018.0	1280.7
1440.0	1407.1	1090.6	1024.7	1289.5
1450.0	1417.3	1098.4	1031.5	1298.3
1460.0	1427.4	1106.1	1038.3	1307.1
1470.0	1437.5	1113.9	1045.0	1315.9
1480.0	1447.6	1121.6	1051.7	1324.7
1490.0	1457.7	1129.3	1058.5	1333.6

Fortsetzung →

→ Fortsetzung				
T {TM310} [mV]	T {reell} [K] [a]	T real [K] [b]	T real [K] [c]	T real [K] [d]
1500.0	1467.9	1137.1	1065.3	1342.4
1510.0	1478.0	1144.9	1072.0	1351.2
1520.0	1488.1	1152.6	1078.7	1360.0
1530.0	1498.2	1160.3	1085.5	1368.8
1540.0	1508.3	1168.0	1092.2	1377.6
1550.0	1518.5	1175.9	1099.0	1386.5
1560.0	1528.6	1183.6	1105.7	1395.3
1570.0	1538.7	1191.3	1112.5	1404.1
1580.0	1548.8	1199.0	1119.2	1412.9
1590.0	1558.9	1206.8	1125.9	1421.7
1600.0	1569.1	1214.6	1132.7	1430.6
1610.0	1579.2	1222.3	1139.5	1439.4
1620.0	1589.3	1230.0	1146.2	1448.2
1630.0	1599.4	1237.8	1152.9	1457.0
1640.0	1609.5	1245.5	1159.7	1465.8
1650.0	1619.7	1253.3	1166.5	1474.7
1660.0	1629.8	1261.0	1173.2	1483.5
1670.0	1639.9	1268.8	1179.9	1492.3
1680.0	1650.0	1276.5	1186.7	1501.1
1690.0	1660.1	1284.2	1193.4	1509.9
1700.0	1670.3	1292.0	1200.2	1518.8
1710.0	1680.4	1299.8	1206.9	1527.6
1720.0	1690.5	1307.5	1213.7	1536.4
1730.0	1700.6	1315.2	1220.4	1545.2
1740.0	1710.7	1323.0	1227.1	1554.0
1750.0	1720.9	1330.8	1233.9	1562.9
1760.0	1731.0	1338.5	1240.7	1571.7
1770.0	1741.1	1346.2	1247.4	1580.5
1780.0	1751.2	1354.0	1254.1	1589.3
1790.0	1761.3	1361.7	1260.9	1598.1
1800.0	1771.5	1369.5	1267.7	1607.0
1810.0	1781.6	1377.2	1274.4	1615.8
1820.0	1791.7	1385.0	1281.1	1624.6
1830.0	1801.8	1392.7	1287.9	1633.4
1840.0	1811.9	1400.4	1294.6	1642.2
Fortsetzung →				

→ Fortsetzung				
T {TM310}	T {reell}	T real	T real	T real
[mV]	[K]	[K]	[K]	[K]
	[a]	[b]	[c]	[d]
1850.0	1822.1	1408.2	1301.4	1651.1
1860.0	1832.2	1416.0	1308.1	1659.9
1870.0	1842.3	1423.7	1314.9	1668.7
1880.0	1852.4	1431.4	1321.6	1677.5
1890.0	1862.5	1439.1	1328.3	1686.3
1900.0	1872.7	1447.0	1335.1	1695.2
1910.0	1882.8	1454.7	1341.9	1704.0
1920.0	1892.9	1462.4	1348.6	1712.8
1930.0	1903.0	1470.1	1355.3	1721.6
1940.0	1913.1	1477.9	1362.1	1730.4
1950.0	1923.3	1485.7	1368.9	1739.3
1960.0	1933.4	1493.4	1375.6	1748.1
1970.0	1943.5	1501.1	1382.3	1756.9
1980.0	1953.6	1508.9	1389.1	1765.7
1990.0	1963.7	1516.6	1395.8	1774.5
2000.0	1973.9	1524.4	1402.6	1783.4
2010.0	1984.0	1532.1	1409.3	1792.2
2020.0	1994.1	1539.9	1416.1	1801.0
2030.0	2004.2	1547.6	1422.8	1809.8
2040.0	2014.3	1555.3	1429.5	1818.6
2050.0	2024.5	1563.1	1436.3	1827.5
2060.0	2034.6	1570.9	1443.1	1836.3
2070.0	2044.7	1578.6	1449.8	1845.1
2080.0	2054.8	1586.3	1456.5	1853.9
2090.0	2064.9	1594.1	1463.3	1862.7
2100.0	2075.1	1601.9	1470.1	1871.6

Temperaturkonversionstabelle für: [a] *TOF*-, [b] *MF*-, *TD*- und *Titrations*-Messungen (24.02.06), [c] *CO-Vergiftung* Kristall #A (21.11.06), [d] *CO-Vergiftung* Kristall #C des *Multiplen*-Kristallhalters (25.01.07); ausgehend von der gemessenen Temperatur des *RHK*-Geräts T {TM310}.

Literaturverzeichnis

- [1] G. Bachmann, A. Hoffknecht, D. Holtmannspötter, W. Luther, N. Malanowski, T. Heimer, H. Sanders, M. Werner, S. Mietke, J. Ilgner, T. Köhler, Innovations- und Technikanalyse - Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt, VDI Technologiezentrum GmbH, 2004.
- [2] K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 3319 – 3329.
- [3] U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento, W.-D. Schneider, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (5) (1997) 1986 – 1994.
- [4] U. Heiz, W.-D. Schneider, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 26 (4) (2001) 251 – 290.
- [5] F. Vanolli, Dissertation, Universität Lausanne (CH) (1997).
- [6] A. Sanchez, Dissertation, Universität Lausanne (CH) (2000).
- [7] S. Abbet, Dissertation, Universität Lausanne (CH) (2001).
- [8] W. Harbich, Collision of Clusters with surfaces: deposition, surface modification and scattering, in: K.-H. Meiwes-Broer (Ed.), *Metal Clusters and Dots, metal clusters and dots Auflage*, Springer-Verlag, 1999.
- [9] D. Proch, T. Trickl, *Rev. Sci. Instrum.* 60 (4) (1989) 713 – 716.
- [10] D. Gerlich, State-Selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics, Part 1: Experiment, Bd. 82 in *Advances in Chemical Physics Series*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992, Kap. Inhomogeneous RF fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions, S. 1 – 176.
- [11] J.-M. Antonietti, J. Gong, V. Habibpour, M. Röttgen, S. Abbet, M. Arenz, U. Heiz, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) akzeptiert.
- [12] D. Douglas, J. French, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 3 (1992) 398 – 408.
- [13] B. Thomson, et al., *Anal. Chem.* 67 (1995) 1696 – 1704.
- [14] B. Thomson, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 499 – 505.
- [15] K. Boyd, A. Lapicki, M. Aizawa, S. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* 69 (1998) 4106 – 4112.

- [16] K. Boyd, A. Lapicki, M. Aizawa, S. Anderson, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 157 (1999) 144 – 154.
- [17] M. Röttgen, K. Judai, J.-M. Antonietti, U. Heiz, S. Rauschenbach, K. Kern, Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 13302.
- [18] P. Dawson, Quadrupole Mass Spectrometry and its Application, Elsevier Scientific publishing company, Amsterdam – Oxford – New York, 1976.
- [19] A. Winkler, J. Yates, Jr., J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 2929.
- [20] J. T. Yates, Jr., Experimental Innovations in Surface Science, Springer, AIP Press, 1998, ISBN: 0-387-98332-5.
- [21] P. R. Stracke, Dissertation, TU Clausthal (2000).
- [22] A. Borodin, Dissertation, TU Clausthal (2004).
- [23] W. Maus-Friedrichs, M. Wehrhahn, S. Dieckhoff, V. Kempter, Surf. Sci. 237 (1990) 257 – 265.
- [24] W. Maus-Friedrichs, S. Dieckhoff, V. Kempter, Surf. Sci. 249 (1991) 149 – 158.
- [25] W. Maus-Friedrichs, Dissertation, TU Clausthal (1991).
- [26] Institut für Physik und Physikalische Technologien der TU Clausthal, Instruction Manual on Assembling and Putting into Operation of the MIES/UPS-source (2004).
- [27] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, Chem. Rev. 97 (1997) 1897 – 1952.
- [28] G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, 4. Auflage, Monographs in Modern Chemistry, VCH, Weinheim, 1985.
- [29] C. DiValentin, A. D. Vitto, G. Pacchioni, S. Abbet, A. Wörz, K. Judai, U. Heiz, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 11961 – 11969.
- [30] S. Abbet, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, Phys. Rev. Lett. 86 (26) (2001) 5950 – 5953.
- [31] T. Berger, J. Schuh, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knzinger, J. Catal. 247 (2007) 61 – 67.
- [32] M. Wu, J. Corneille, C. Estrada, J.-W. He, D. Goodman, Chem. Phys. Lett. 182 (1991) 472 – 478.
- [33] M.-H. Schaffner, F. Patthey, W.-D. Schneider, Surf. Sci. 417 (1998) 159 – 167.
- [34] S. Abbet, K. Judai, L. Klinger, U. Heiz, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 1527 – 1535.

-
- [35] E. Recknagel, Clusterphysik - Vorlesung, Universität Konstanz, 1995.
- [36] A. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, 1995.
- [37] P. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203.
- [38] G. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 1. Auflage, Wiley & Sons, New York, 1994.
- [39] J. C. Vickerman, Surface Analysis - The Principal Techniques, John Wiley & Sons, 1997.
- [40] D. Woodruff, T. Delchar, Modern Techniques of Surface Science, Cambridge University Press, 1986.
- [41] J. Thomas, W. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Weinheim, 1997.
- [42] D. King, Surf. Sci. 47 (1975) 384.
- [43] J. Falconer, J. Schwarz, Catal. Rev. Sci. Eng. 25 (1983) 141.
- [44] M. Fluendy, K. Lawley, Chemical Applications of Molecular Beam Scattering, Chapman and Hall, 1973.
- [45] C. Henry, C. Chapon, B. Mutaftschiev, Surf. Sci. 163 (1985) 409 – 434.
- [46] L. Phillips, Modulation Techniques in Chemical Kinetics (1973).
- [47] C. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, J. Chem. Phys. 73 (11) (1980) 5862 – 5873.
- [48] M. D'Evelyn, R. Madix, Surf. Sci. Rep. 3 (1984) 413 – 495.
- [49] D. Olander, Analysis of Gas - Solid Surface Kinetic Models Lock-in Detection of Modulated Molecular Beams, in: G. Somorjai (Ed.), The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, Wiley, New York, 1969, S. 45 – 1.
- [50] R. Jones, D. Olander, W. Siekhaus, J. Schwarz, J. Vac. Sci. Technol. 9 (6) (1972) 1429 – 1441.
- [51] D. Olander, A. Ullman, Int. J. Chem. Kinet. 8 (1976) 625 – 637.
- [52] D. Olander, J. Colloid Interface Sci. 58 (1) (1977) 169 – 183.
- [53] H. Sawin, R. Merrill, J. Vac. Sci. Technol. 19 (1) (1981) 40 – 46.
- [54] C. Foxon, M. Boudry, B. Joyce, Surf. Sci. 44 (1974) 69 – 92.
- [55] L. Brown, S. Sibener, J. Chem. Phys. 89 (2) (1988) 1163 – 1169.
- [56] K. Judai, S. Abbet, A. Wörz, M. Röttgen, U. Heiz, Int. J. Mass Spectrom. 229 (1 – 2) (2003) 99 – 106.

- [57] M. A. Röttgen, Katalytische Reaktionen und deren Modellierung auf geträgerten Palladium-Clustern, Diplomarbeit, Universität Ulm (2003).
- [58] G. Somorjai, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, 1. Auflage, Wiley & Sons, New York, 1994, 12 – 13.
- [59] E. Gillet, S. Channakhone, V. Matolin, M. Gillet, Surf. Sci. 152/153 (1985) 603 – 614.
- [60] V. Matolin, E. Gillet, Surf. Sci. 166 (1986) L155.
- [61] F. Rumpf, H. Poppa, M. Boudart, Langmuir 4 (3) (1988) 722 – 728.
- [62] C. Henry, Surf. Sci. 223 (1989) 519 – 526.
- [63] M. Laurin, V. Johnek, A. W. Grant, B. Kasemo, J. Libuda, H.-J. Freund, J. Chem. Phys. 123 (2005) 054701.
- [64] J. Libuda, H.-J. Freund, Surf. Sci. Rep. 57 (2005) 157.
- [65] W. Conner, J. Falconer, Chem. Rev. 95 (3) (1995) 759.
- [66] C. Henry, C. Chapon, C. Duriez, J. Chem. Phys. 95 (1) (1991) 700 – 705.
- [67] T. Engel, G. Ertl, Adv. Catal. 28 (1979) 1 – 78.
- [68] G. Ertl, Pure & Appl. Chem. 52 (1980) 2051 – 2060.
- [69] T. Engel, G. Ertl, Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis (1982).
- [70] J. Hoffmann, I. Meusel, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, J. Catal. 204 (2001) 378 – 392.
- [71] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, J. Libuda, H.-J. Freund, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 3567 – 3576.
- [72] B. Huber, P. Koskinen, H. Häkkinen, M. Moseler, Nat. Materials 5 (2006) 44 – 47.
- [73] H. Morgner, Adv. Atom. Mol. Opt. Phys. 42 (2000) 387 – 487.
- [74] H. Brenten, Dissertation, TU Clausthal (1992).
- [75] H. Brenten, H. Müller, V. Kempter, Surf. Sci. 274 (1992) 309 – 316.
- [76] G. Doyen, Surf. Sci. 117 (1982) 85.
- [77] G. Doyen, Surf. Sci. 93 (1982) 213.
- [78] R. Hemmen, H. Conrad, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1314.
- [79] B. Gates, Catalytic Chemistry, Academic Press, New York, 1992.
- [80] M. Boudart, G. Djéga-Mariadassou, Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions, Princeton University Press, Princeton, NJ, 1984.

-
- [81] M. Boudart, *Chem. Rev.* 95 (3) (1995) 661.
- [82] M. Boudart, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 23 (1981) 1.
- [83] L. Piccolo, C. Becker, C. Henry, *Eur. Phys. J. D* 9 (1999) 415–419.
- [84] J. Libuda, I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, L. Piccolo, C. Henry, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* 114 (10) (2001) 4669 – 4684.
- [85] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3214 – 3217.
- [86] T. Engel, *J. Chem. Phys.* 69 (1) (1978) 373 – 385.
- [87] I. Meusel, J. Hoffmann, J. Hartmann, M. Heemeier, M. Bäumer, J. Libuda, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* 71 (1 – 2) (2001) 5 – 13.
- [88] I. Stara, V. Nehasil, V. Matolin, *Surf. Sci.* 331 – 333 (1995) 173 – 177.
- [89] C. Campbell, S.-K. Shi, J. White, *J. Phys. Chem.* 83 (17) (1979) 2255 – 2259.
- [90] S. Kim, J. Méndez, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 155414.
- [91] C. Henry, *Surf. Sci. Rep.* 31 (1998) 235 – 325.
- [92] C. Becker, C. Henry, *Surf. Sci.* 352 – 354 (1996) 457 – 462.
- [93] A. Santra, D. Goodman, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3595 – 3609.
- [94] T. Engel, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 69 (3) (1978) 1267 – 1281.
- [95] D. Olander, W. Siekhaus, R. Jones, J. Schwarz, *J. Chem. Phys.* 57 (1) (1972) 408 – 420.
- [96] D. Olander, R. Jones, J. Schwarz, W. Siekhaus, *J. Chem. Phys.* 57 (1) (1972) 421 – 433.
- [97] J. Schwarz, R. Madix, *Surf. Sci.* 46 (1974) 317 – 341.
- [98] P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids* 3 (1957) 95 – 101.
- [99] P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids* 5 (1958) 78 – 84.
- [100] D. King, M. Wells, *Surf. Sci.* 29 (1972) 454 – 482.
- [101] C. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *Surf. Sci.* 107 (1981) 207 – 219.
- [102] C. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *Surf. Sci.* 107 (1981) 220 – 236.
- [103] G. Bredig, *Z. f. Electrochem.* 32 (1906) 581 – 589.

- [104] A. V. Antropoff, *Z. physikal. Chem.* 62 (1908) 513 – 588.
- [105] G.-M. Schwab, E. Pietsch, *Z. Physikal. Chem. Abt. B* 2 (1929) 262 – 263.
- [106] G.-M. Schwab, E. Pietsch, *Z. physikal. Chem. Abt. B* 1 (1929) 385 – 408.
- [107] M. Boudart, M. Vannice, J. Benson, *Z. physik. Chem. Neue Folge* 64 (1969) 171 – 177.
- [108] S. Tauster, Strong metal-support interactions: facts and uncertainties, in: *Symposium on metal-support interactions presented before the division of petroleum chemistry, inc., American Chemical Society Miami Beach Meeting*, 1985.
- [109] M. A. Vannice, NASA conference publication (1987) 121 – 140.
- [110] Z. Paál, *Catal. Today* 2 (1988) 595 – 604.
- [111] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, *Appl. Catal. A* 162 (1997) 1 – 15.
- [112] M. Comotti, W.-C. Li, B. Spliethoff, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 917 – 924.
- [113] Z.-P. Liu, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 233410.
- [114] Y. Wang, E. Florez, F. Mondragon, T. N. Truong, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1703 – 1713.
- [115] B. Huber, M. Moseler, *Europ. Phys. J.* eingereicht.
- [116] M. G. Moula, S. Wako, G. Cao, K. Kimura, Y. Ohno, I. Kobal, T. Matsushima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3677 – 3683.
- [117] M. G. Moula, S. Wako, Y. Ohno, M. U. Kislyuk, I. Kobal, T. Matsushima, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2773 – 2778.
- [118] K. Judai, S. Abbet, A. Wörz, U. Heiz, C. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2732 – 2737.
- [119] H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, *Surf. Sci.* 76 (1978) 323 – 342.
- [120] C. Peden, D. Goodman, M. Weisel, F. Goffmann, *Surf. Sci.* 253 (1991) 44 – 58.
- [121] T. Schalow, M. Laurin, B. Brandt, S. Schauer mann, S. Guimond, H. Kuhlbeck, D. E. Starr, S. K. Shaikhutdinov, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7601 – 7606.
- [122] T. Schalow, B. Brandt, D. Starr, M. Laurin, S. Shaikhutdinov, S. Schauer mann, J. Libuda, H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3693.
- [123] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997.

-
- [124] J. Günster, S. Krischok, V. Kempter, J. Stultz, D. Goodman, *Surf. Rev. Lett.* 9 (2002) 1511 – 1551.
- [125] W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers, H. Haberland, *Surf. Sci.* 146 (1984) 17.
- [126] V. Kempter, 2006, private eMail.
- [127] Y. Azuma, T. Yokota, S. Kera, M. Aoki, K. Okudaira, N. Harada, Y. Ueno, *Thin Solid Films* 327 - 329 (1998) 303 – 307.
- [128] H. Ozaki, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* 76 (1995) 377 – 382.
- [129] S. Kera, A. Abduaini, M. Aoki, K. Okudaira, N. Ueno, Y. Harada, Y. Shirota, T. Tsuzuki, *Thin Solid Films* 327 – 329 (1998) 278 – 282.
- [130] H. Yasufuku, K. Meguro, K. Okudaira, N. Ueno, Y. Harada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 4126 – 4129.
- [131] J. Günster, G. Liu, V. Kempter, D. Goodman, *Surf. Sci.* 415 (1998) 303 – 311.
- [132] D. Ochs, W. Maus-Friedrichs, M. Brause, J. Günster, V. Kempter, V. Puchin, A. Shluger, L. Kantorovich, *Surf. Sci.* 365 (1996) 557 – 571.
- [133] L. Kantorovich, A. Shluger, J. Günster, J. Stultz, S. Krischok, D. Goodman, P. Stracke, V. Kempter, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 157 (1999) 162 – 166.
- [134] J. Günster, J. Stultz, S. Krischok, D. W. Goodman, P. Stracke, V. Kempter, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 1657.
- [135] G. Fanjoux, H. Billault, B. Lescop, A. Le Nadan, *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* 119 (2001) 57 – 67.
- [136] T. Takami, M. Brause, D. Ochs, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter, S. Ino, *Surf. Sci.* 407 (1998) 140 – 151.
- [137] M. Tschurl, Dissertation, Technische Universität München (2007).
- [138] W. Maus-Friedrichs, A. Grunhold, M. Frerichs, V. Kempter, *Surf. Sci.* 488 (2001) 239 – 248.
- [139] M. Brause, S. Skordas, V. Kempter, *Surf. Sci.* 445 (2000) 224.
- [140] M. Brause, V. Kempter, *Surf. Sci.* 476 (2001) 78 – 84.
- [141] G. Fanjoux, B. Lescop, A. Le Nadan, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 555 – 559.
- [142] B. Lescop, G. Fanjoux, A. Galtayries, A. Le Nadan, *Surf. Interface Anal.* 34 (2002) 560 – 564.

- [143] S. Krischok, J. Günster, D. Goodman, O. Höfft, V. Kempter, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 77 – 82.
- [144] M. Frerichs, F. X. Schweiger, F. Voigts, S. Rudenkiy, W. Maus-Friedrichs, V. Kempter, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 633.
- [145] M. Brause, V. Kempter, *Surf. Sci.* 490 (2001) 153 – 159.
- [146] S. Krischok, P. Stracke, V. Kempter, *Appl. Phys. A* 82 (2006) 167 – 173.
- [147] W. Sesselmann, H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, B. Woratschek, H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 446.
- [148] S. Masuda, R. Suzuki, M. Aoki, Y. Morikawa, R. Kishi, M. Kawai, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 8546.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. U.K. Heiz für die Möglichkeit der Anfertigung sowie für die Betreuung dieser Doktorarbeit recht herzlich bedanken. Insbesondere gilt mein Dank dem Projektbetreuer Dr. M. Arenz sowie seinem Vorgänger Dr. K. Judai. Dem Gutachter Prof. Dr. K. Köhler sowie dem Prüfungskommissionsvorsitzenden Prof. Dr. J.A. Lercher gilt ebenfalls mein Dank.

Darüber hinaus möchte ich im speziellen danken:

- Dr. M. Pivetta und Dr. M. Tschurl für die unzähligen Diskussionen im Rahmen des *MIES*-Kapitels.
- Dr. S. Gilb und Dr. J.-M. Antonietti für den konstruktiven Ideenaustausch.
- Dr. C. Harding, M.Sc. V. Habibpour, M.Sc. A. Kartuzian, Dipl.-Chem. J. Peter (geb. Kungl) und Dipl.-Phys. M. Bielezki für das angenehme und verständnisvolle Arbeitsklima sowie Dr. A.S. Wörz für die wertvollen Diskussionen.
- Prof. Dr. Claude R. Henry (*CRMC2-CNRS, Campus de Luminy - Marseille, Frankreich*) und Dipl.-Phys. S. Rauschenbach (*MPI-FKF Stuttgart, Nanoscale Science Department, Prof. Dr. K. Kern*) für die wissenschaftliche Zusammenarbeit.
- P.D. Dr. Selzle, Arbeitsgruppe Boesl-von Grafenstein und Arbeitsgruppe Neusser für das “Drumherum”, sowie den Sekretärinnen für die Auseinandersetzungen mit der Verwaltung.
- der Elektronik-, der Mechanik-Werkstatt sowie Herrn Tauchmann für die geduldige und professionelle Lösung der elektronischen, elektrischen, mechanischen sowie der diversen Computer-Probleme.
- den beiden Ulmer Technikern G. Bräd und T. Häring für die Unterstützung bei der Wartung und Instandsetzung der *UHV*-Anlage.
- Dipl.-Chem. M. Entfellner, Dipl.-Chem. J. Peter, Dipl.-Phys. C. Hesse, Dr. M. Tschurl, Dr. J.-M. Antonietti, Dr. M. Pivetta, und Dr. N. Miller für die privaten Diskussionen und die unzähligen Aufmunterungsversuche.
- E.W. Roddenberry für die wissenschaftliche Inspiration.

sowie allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.