

## Übersicht über Kapitel 5

### 5. Oberflächenchemie

#### 5.1 Adsorption

#### 5.2 Adsorptionskinetik

#### 5.3 Desorption

#### 5.4 Katalyse

#### 5.5 Phononen

# 5.1 Adsorption

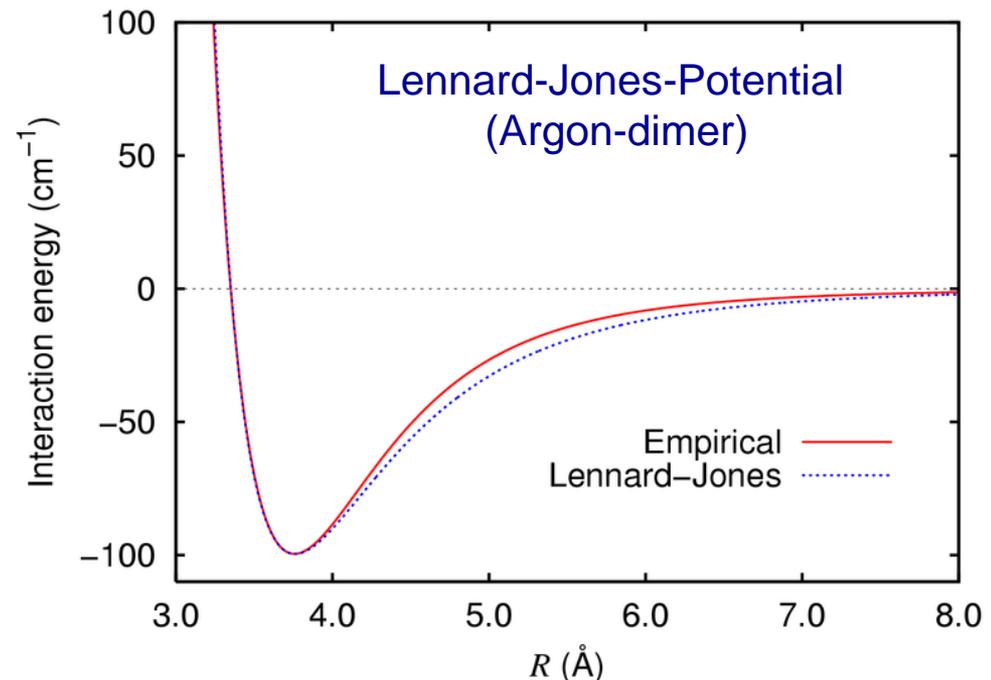
- Als **Adsorption** bezeichnet man die Anreicherung von Stoffen aus Gasen oder Flüssigkeiten an der Oberfläche eines Festkörpers, allgemeiner an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen.
- Davon unterscheidet sich die **Absorption**, bei der die Stoffe in das Innere eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit eindringen. Der Oberbegriff für Adsorption und Absorption lautet Sorption.

## Lennard-Jones-6-12-Potential

$$U(r) = 4 \epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

Pauli-Repulsion:  
 $U(r) \sim 1/r^n$  mit typ.  $n=12$   
repulsiv

Van-der-Waals-Wechselwirkung:  
 $U(r) \sim - \text{Polarisierbarkeit} / r^6$   
attraktiv



# 5.2 Adsorptionskinetik

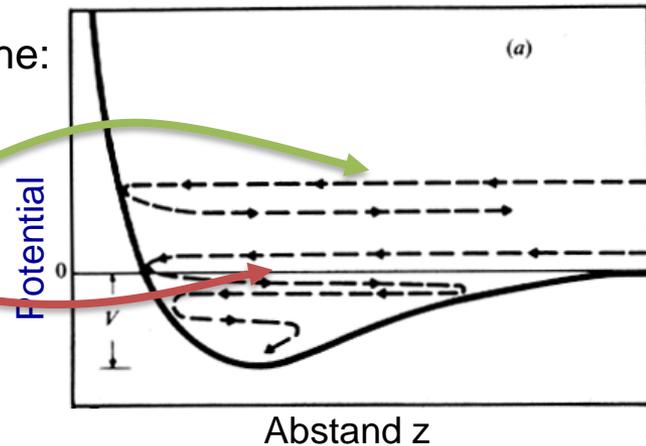
Teilchen ( $E_{kin}$ ,  $k$ ) trifft auf Oberfläche:

Inelastische  
Streuung

Elastische  
Rückstreuung

durch

- Phononen
- e-h - Anregungen



Einfallender Fluss: 
$$\Phi_{Ein} = \frac{dN_{ein}}{dA \cdot dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot mkT}}$$

Adsorptionsrate: 
$$\Phi_{ads} = s \cdot \Phi_{Ein} \quad [\text{Teilchen pro Fläche und pro Zeit}]$$

Gesamte dynamische Information in  $s$  enthalten:

Haftkoeffizient 
$$s = s(E_{kin}, k, n_{vib}, n_{rot}, x_{OF}, T_{Gas}, T_{OF}, \Theta)$$

$$= s_0 f(\Theta) \exp(-E_{act}/kT)$$

Bedeckung                      Aktivierungsenergie

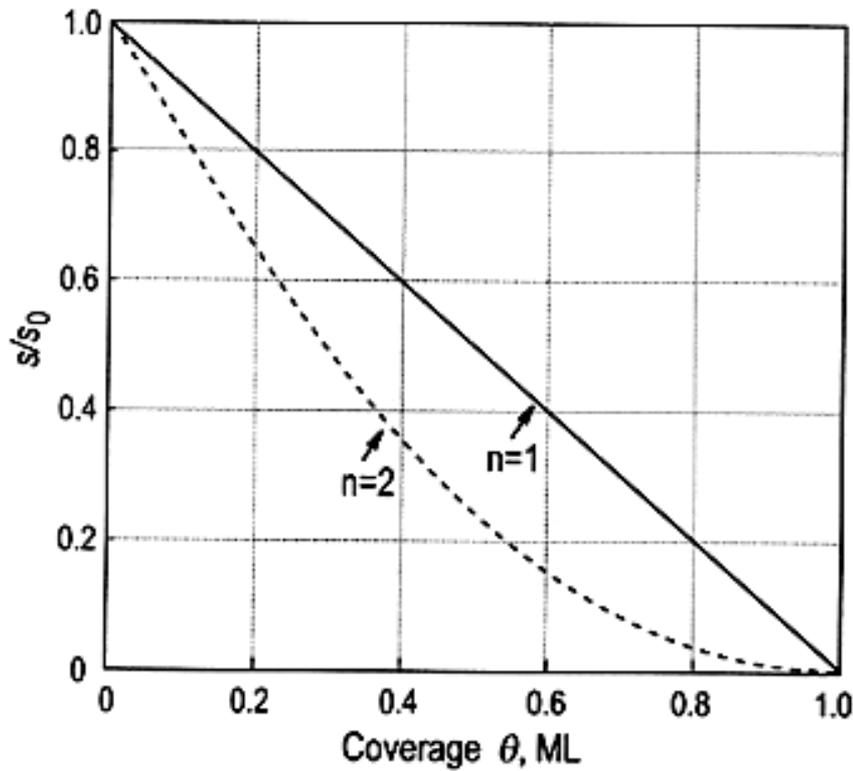
## 5.2 Adsorptionskinetik

Annahmen:

- Es gibt eine fest vorgegebene Anzahl an Adsorptionsplätzen  $N_0$
- Adsorptionsenergie  $E_{\text{Ads}}$  ist unabhängig von der Bedeckung  $\Theta = N/N_0$
- $s = s_0$  falls der anvisierte Adsorptionsplatz leer ist;  $s = 0$  falls besetzt



Adsorption stoppt bei einer Monolage ( $\Theta = 1$ )



a) Einfache (nicht-dissoziative) Adsorption

$$s = s_0 (1 - \Theta)$$

$1 - \Theta$  : Wahrscheinlichkeit einen freien Adsorptionsplatz zu finden

b) Dissoziative Adsorption (z.B.  $\text{H}_2$ )

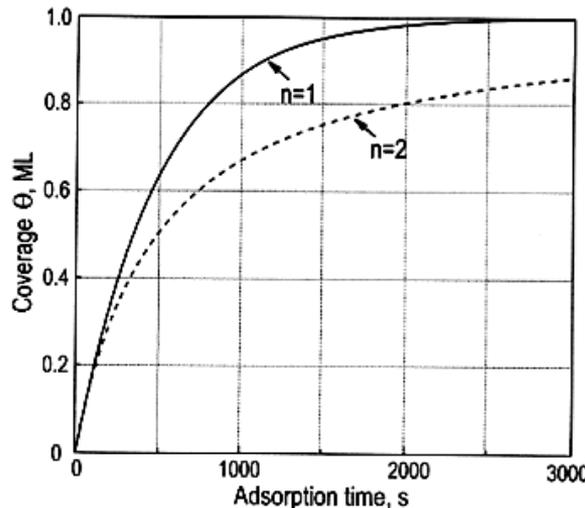
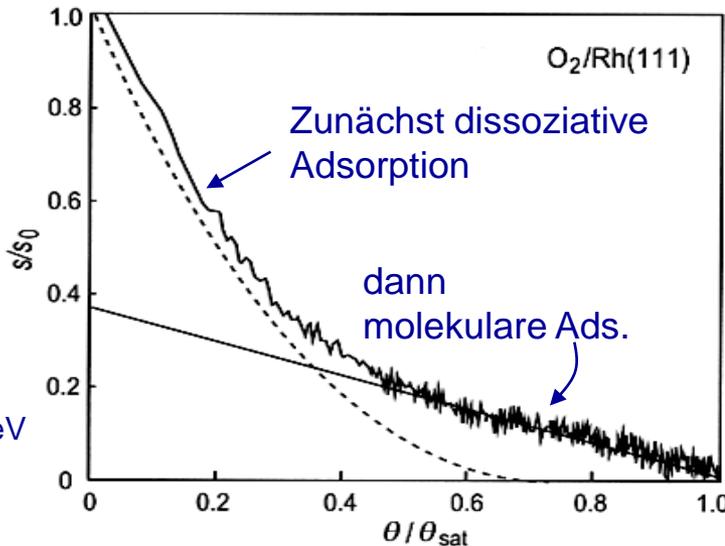
$$s = s_0 (1 - \Theta)^2$$

$(1 - \Theta)^2$  Wahrscheinlichkeit zwei freie Adsorptionsplätze zu finden

# 5.2 Adsorptionskinetik

Beispiel: Haftfaktor für hochenergetisches O<sub>2</sub>:

E<sub>kin</sub> = 490 meV  
T = 110 K



daraus folgt die Bedeckungsänderung:

a) für die nicht-dissoziative Adsorption:

$$\begin{aligned} \Phi_{ads} &= s \cdot \Phi_{ein} \\ &= s_0 (1 - \Theta) \cdot \Phi_{ein} \end{aligned}$$

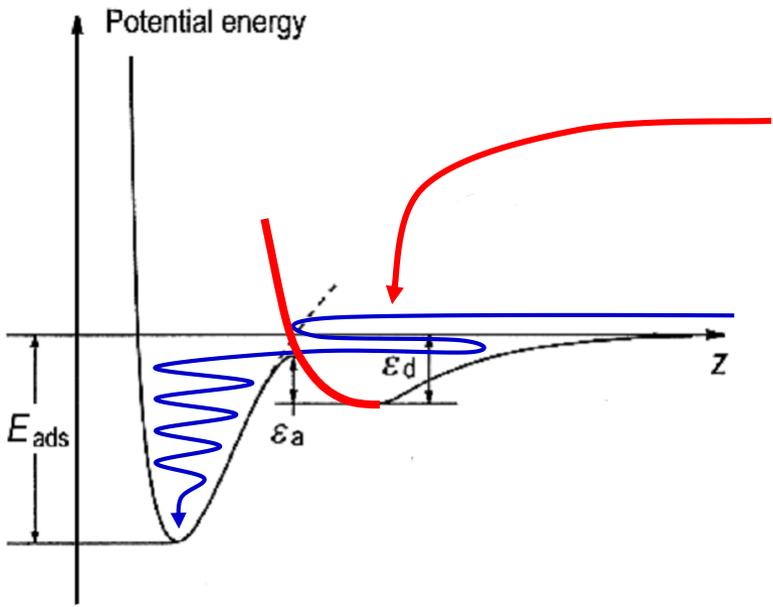
$$\Phi_{ads} = d\Theta / dt = s_0 (1 - \Theta) \cdot \Phi_{ein}$$

⇒  $\Theta(t) = 1 - \exp(-s_0 \Phi_{ein} \cdot t)$

b) analog für die dissoziative Adsorption:

$$\Theta(t) = \frac{s_0 \Phi_{ein} \cdot t}{1 + s_0 \Phi_{ein} \cdot t}$$

# 5.2 Adsorptionskinetik



## 'Precursor'-vermittelte Adsorption

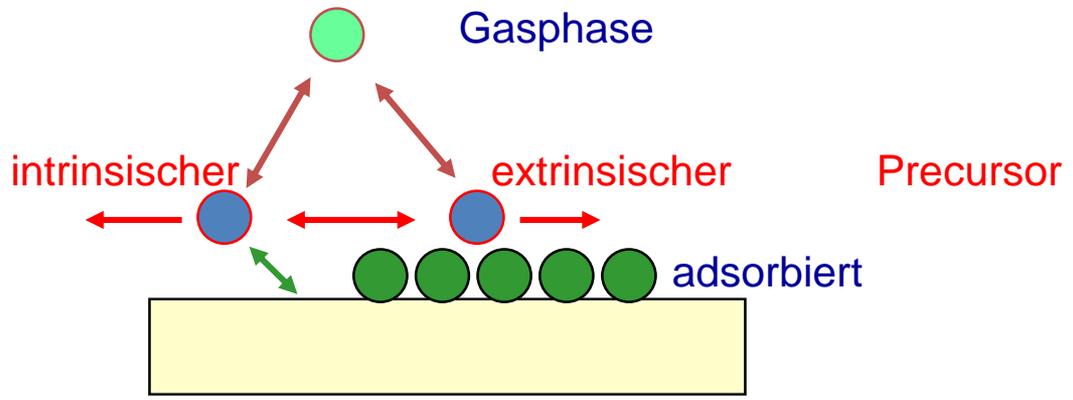
- Betrachte einen vorgelagerten schwach gebundenen Vorläufer-Zustand (precursor state)
- Dieser kann über einem schon besetzten Adsorptions-platz (**extrinsischer Precursor**) oder einem freien Adsorptionsplatz (**intrinsischer Precursor**) liegen.
- Betrachte einen vorgelagerten schwach gebundenen Vorläufer-Zustand (precursor state) für den Adsorptionsprozess



Temperaturabhängigkeiten der Raten:

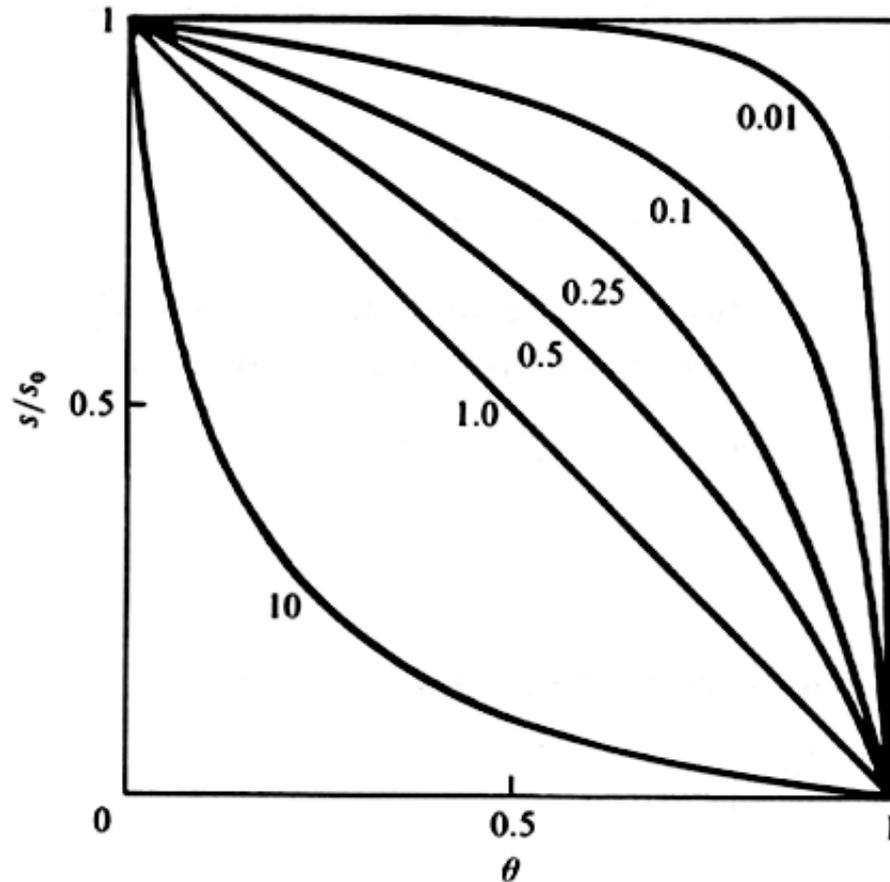
$$p_{\text{Des}} \sim \exp\{-\epsilon_d/kT\}$$

$$p_{\text{Chem}} \sim \exp\{-\epsilon_a/kT\}$$

$$p_{\text{Des}}/p_{\text{Chem}} \sim \exp\{-(\epsilon_d-\epsilon_a)/kT\}$$


## 5.2 Adsorptionskinetik

### Kisliuk-Modell



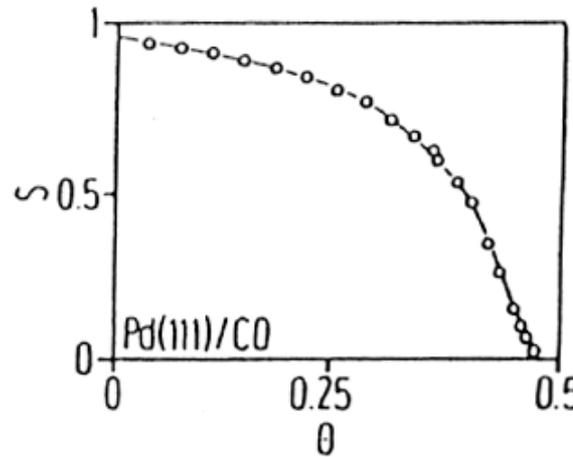
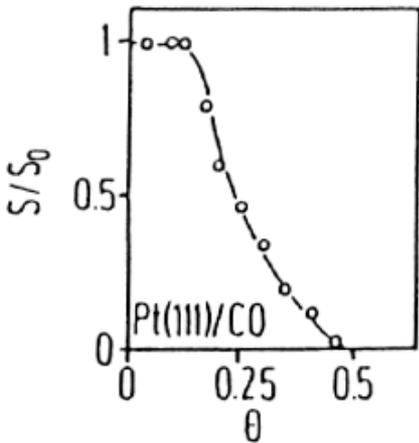
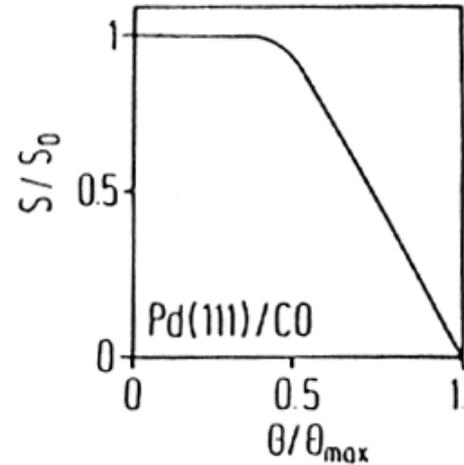
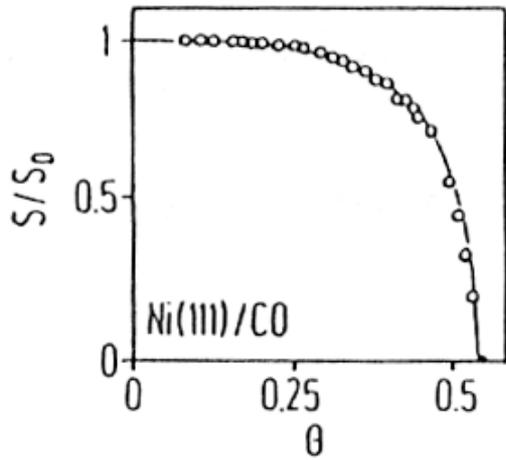
$$s = s_0 \cdot \left( 1 + K' \cdot \frac{\Theta}{1 - \Theta} \right)^{-1}$$

Mit Kisliuk-Parameter:  $K' = \frac{p'_{\text{Des}}}{p_{\text{Ch}} + p_{\text{Des}}}$

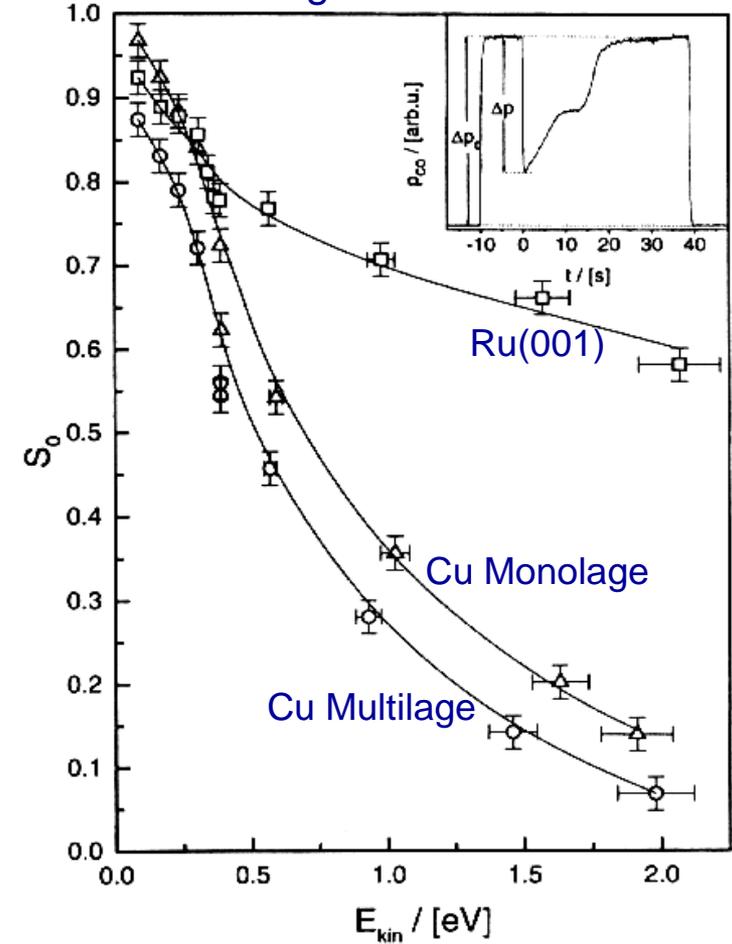
- $K' = 0$ :  
 $s = s_0 = \text{konst.}$   
keine Desorption aus extr. Precursor
- $K' = 1$ :  
 $s = s_0(1 - \Theta)$   
Langmuir-Adsorption
- $K' \gg 1$ :  
hohe Desorptionsrate  $p'_{\text{Des}}$  aus extr.  
precursor bei gleichzeitig geringen  
 $p_{\text{Des}}$  und  $p_{\text{Ch}}$

# 5.2 Adsorptionskinetik

Verschiedene Haftfaktoren für das Molekül CO



CO Anfangshaftfaktor bei 85 K



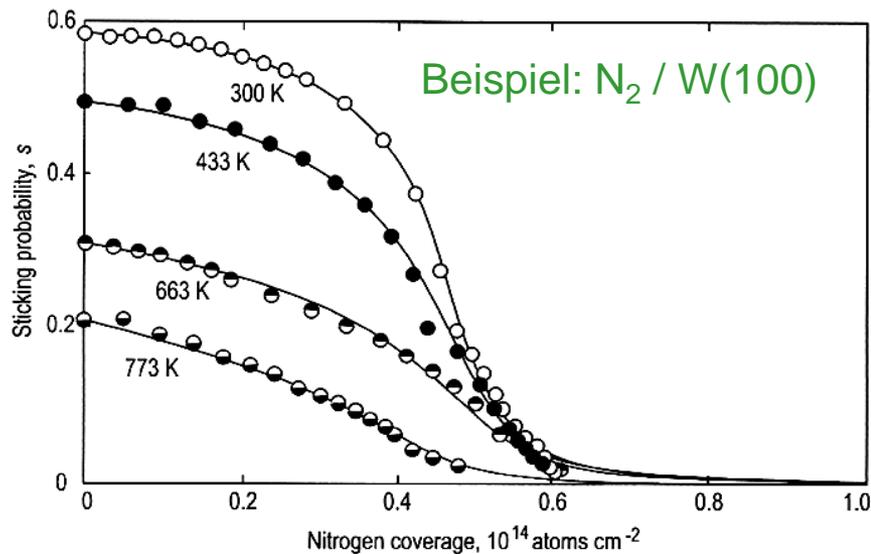
# 5.2 Adsorptionskinetik

## Temperaturabhängigkeit des Haftfaktors

Anfangshaftkoeffizient  $s_0 = \frac{p_{Ch}}{p_{Ch} + p_{Des}}$

$\Rightarrow s_0 = \left[ 1 + \frac{v_d}{v_a} \exp\left(-\frac{\epsilon_d - \epsilon_a}{kT}\right) \right]^{-1}$

Plote  $1/s_0 - 1$  gegen  $1/kT$  auf:

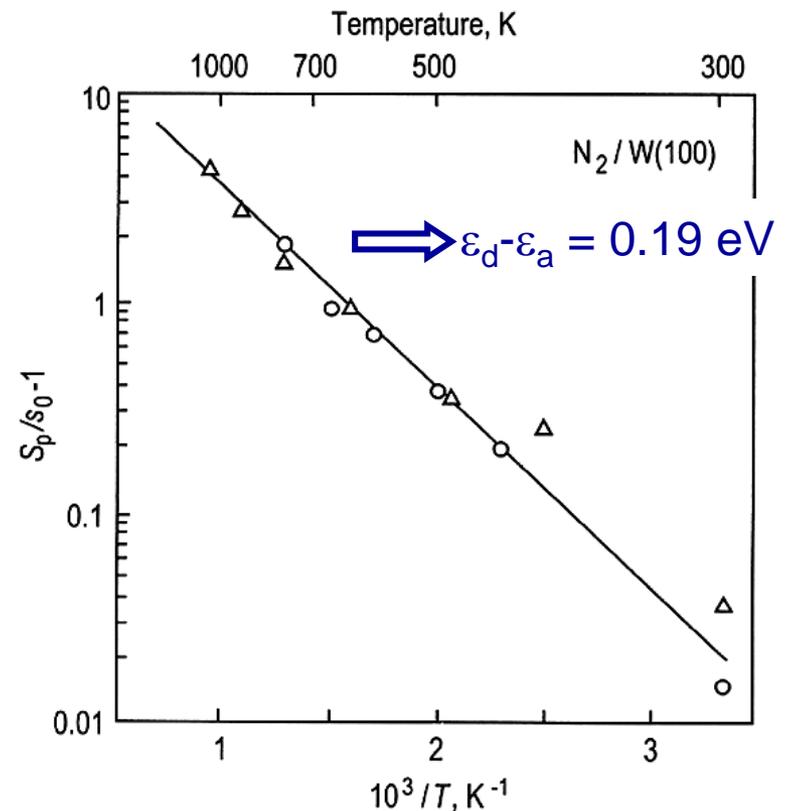


(WW notwendig zur Beschreibung von  $s(\Theta)$ )

Raten:

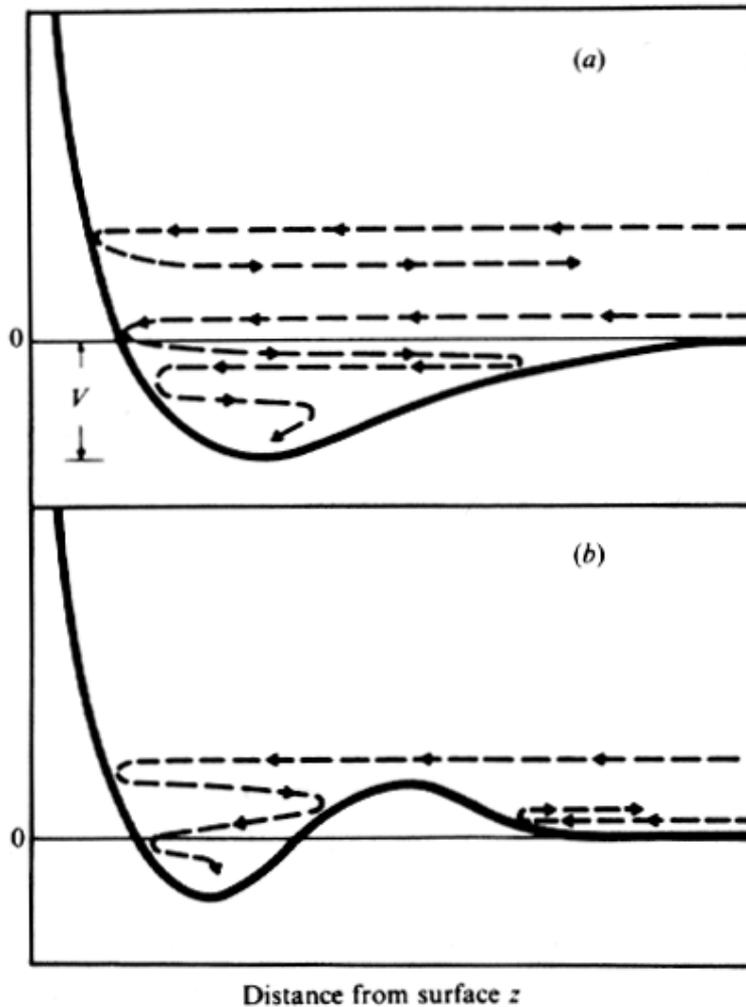
$p_{Des} = \Theta_p v_d \exp\{-\epsilon_d/kT\}$

$p_{Ch} = \Theta_p v_a \exp\{-\epsilon_a/kT\}$



## 5.2 Adsorptionskinetik

### • Aktivierte Adsorption



### Nichtaktivierte Adsorption:

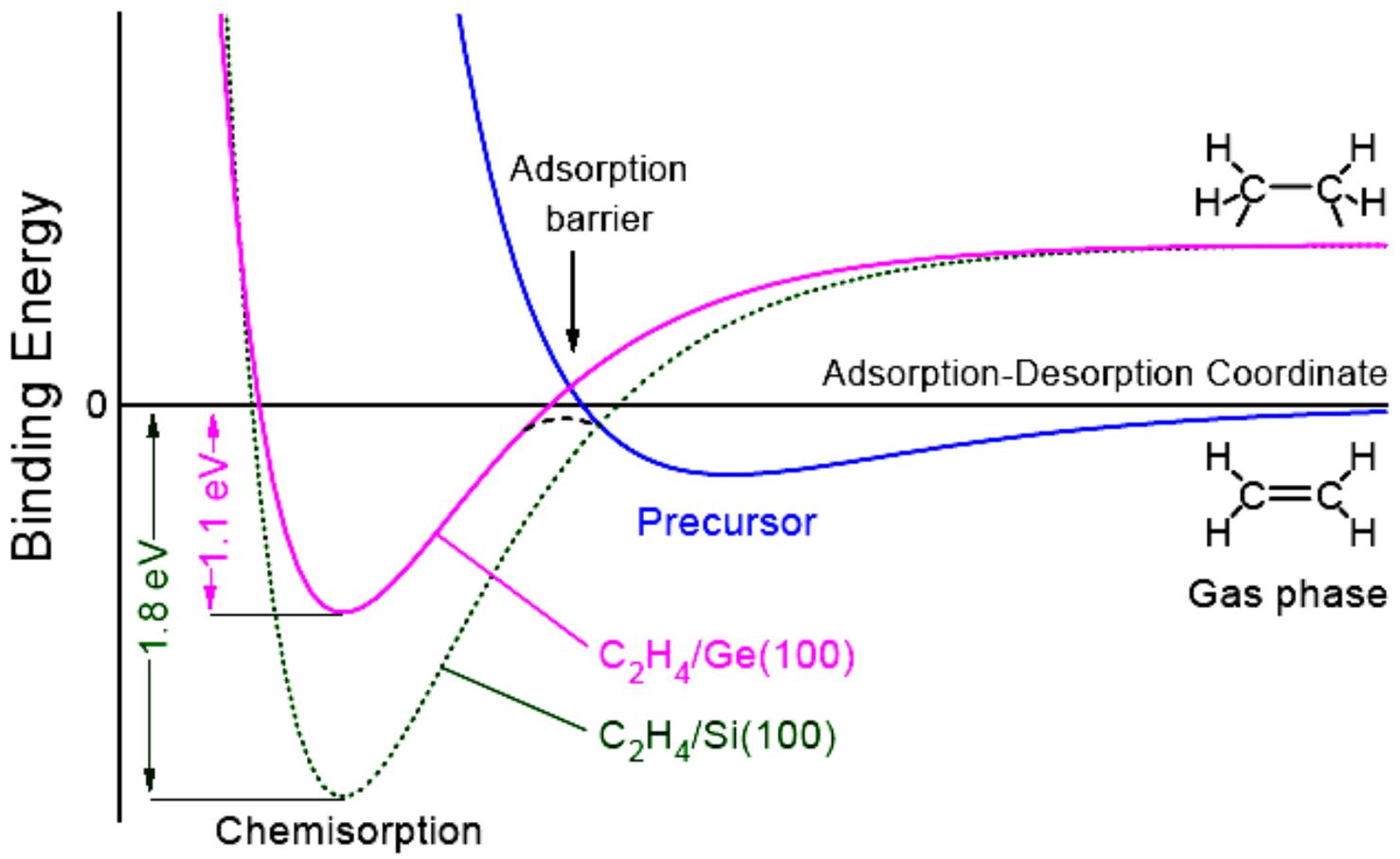
- $s$  nur wenig von  $T_{\text{Gas}}$  abhängig
- $s$  fällt mit  $T_{\text{Gas}}$  bzw.  $E_{\text{kin}}$  ab

### Aktivierte Adsorption:

- $s$  stark von  $E_{\text{kin}}$  abhängig
- $s$  zeigt Schwellenverhalten bei  $E_{\text{kin}} \approx E_{\text{Akt}}$
- $s \sim s_0 \times \exp(-E_{\text{Akt}} / kT_{\text{Gas}})$

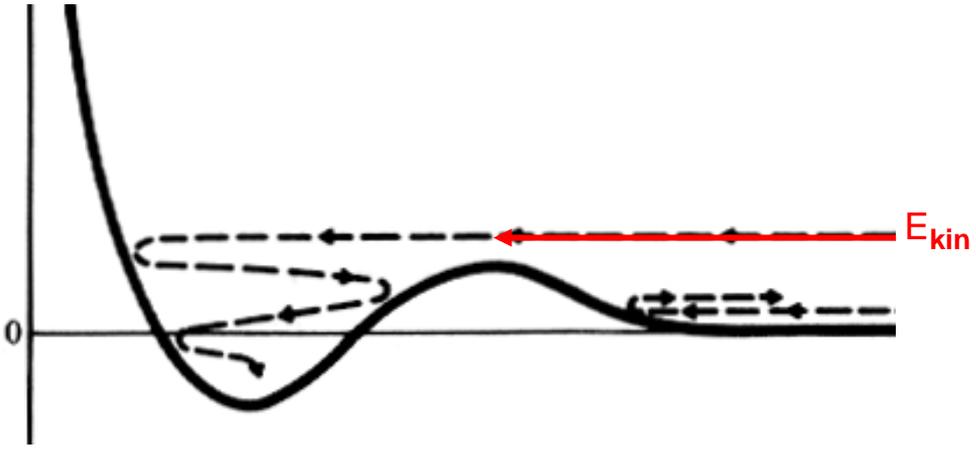
# 5.2 Adsorptionskinetik

Beispiel:  
Ethylen auf Ge(100) und Si(100)



# 5.2 Adsorptionskinetik

## Winkelabhängigkeit des Haftfaktors



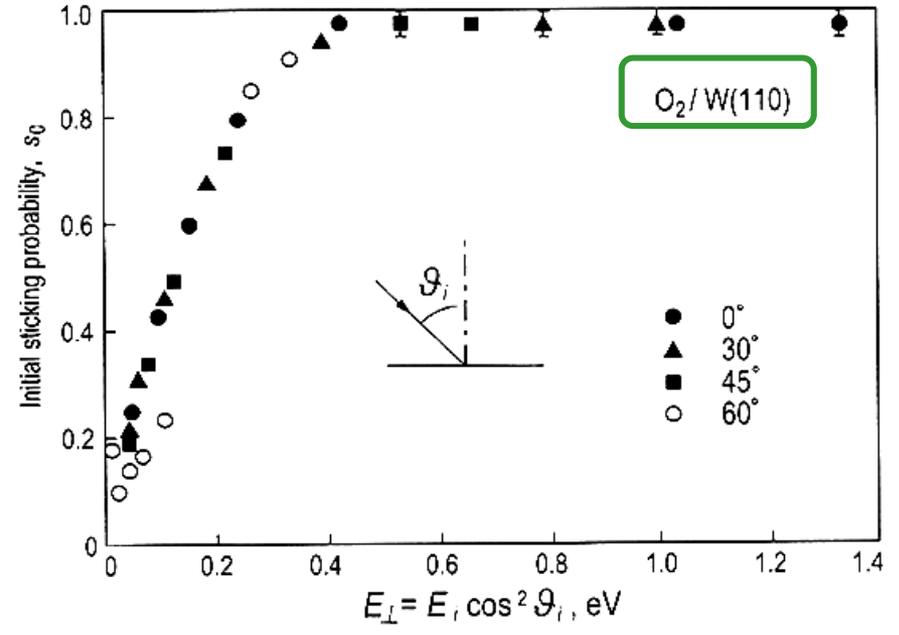
Welche Energie braucht Molekül, um die Barriere zu überwinden?

Kann gesamte kinetische Energie "verwendet" werden, um die Barriere zu überwinden?

Häufig gefunden: Skalierung mit  $E_{\perp} = E_0 \cos^2 \theta$

(wird als 'normal-kinetic-energy scaling' bezeichnet)

I.a. hängt Winkelabhängigkeit des Haftfaktors von der Korrugation des Oberflächen-Molekül-Potentials ab.



## 5.2 Adsorptionskinetik

### Langmuir (Einheit)

Einfallender Fluss: 
$$\Phi_{\text{Ein}} = I = \frac{p}{\sqrt{2\pi \cdot m k T}}$$

Langmuir (Einheitenzeichen: L) ist eine veraltete physikalische Einheit der Dosis I in der Oberflächenchemie. Sie ist nach Irving Langmuir benannt, der in diesem Gebiet tätig war. Das Langmuir gehört nicht dem Internationalen Einheitensystem an und ist in Deutschland keine gesetzliche Einheit im Messwesen.

Weil die Dosis I in der Oberflächenchemie eine Größe der Dimension „Druck mal Zeit“ ist, können für sie alle Produkte einer Druck-Einheit und einer Zeit-Einheit als Maßeinheit benutzt werden. Langmuir ist der spezielle Name für das Produkt aus der veralteten Druck-Einheit Torr und der Mikrosekunde. Bei einem Haftkoeffizienten von 1 entspricht 1 L etwa einer Bedeckung einer Oberfläche mit einer Monolage des Adsorbats.

Umrechnung:  $1 \text{ L} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ torr} \cdot \text{s}$     ungefähr  $133 \text{ Pa} \cdot 10^{-6} \text{ s} = 1.33 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$

## 5.3 Desorption

Adsorbate werden von der Substratoberfläche desorbiert.

1) Thermische Anregung

a) Flash Desorption

b) TPD (Temperatur-programmierte Desorption)

Während des Aufheizens wird entweder der Druck oder mittels Massenspektrometrie die Anzahl der emittierten Ionen gemessen.

2) Elektronische Anregung durch Elektronen bzw. Photonen

a) ESD (Electron stimulated desorption)

b) PSD (Photon stimulated desorption)

$$r_{\text{des}} = \sigma^* f^*(\Theta) \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

Polanyi-Wigner

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \Theta^n$$

$$k_n = k_n^0 \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

# 5.3 Desorption

$$r_{\text{des}} = \sigma^* f^* (\Theta) \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

Polanyi-Wigner

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \Theta^n$$

$$k_0^0 = 10^{13}$$

$$E_{\text{des}} = 3 \text{ eV}$$

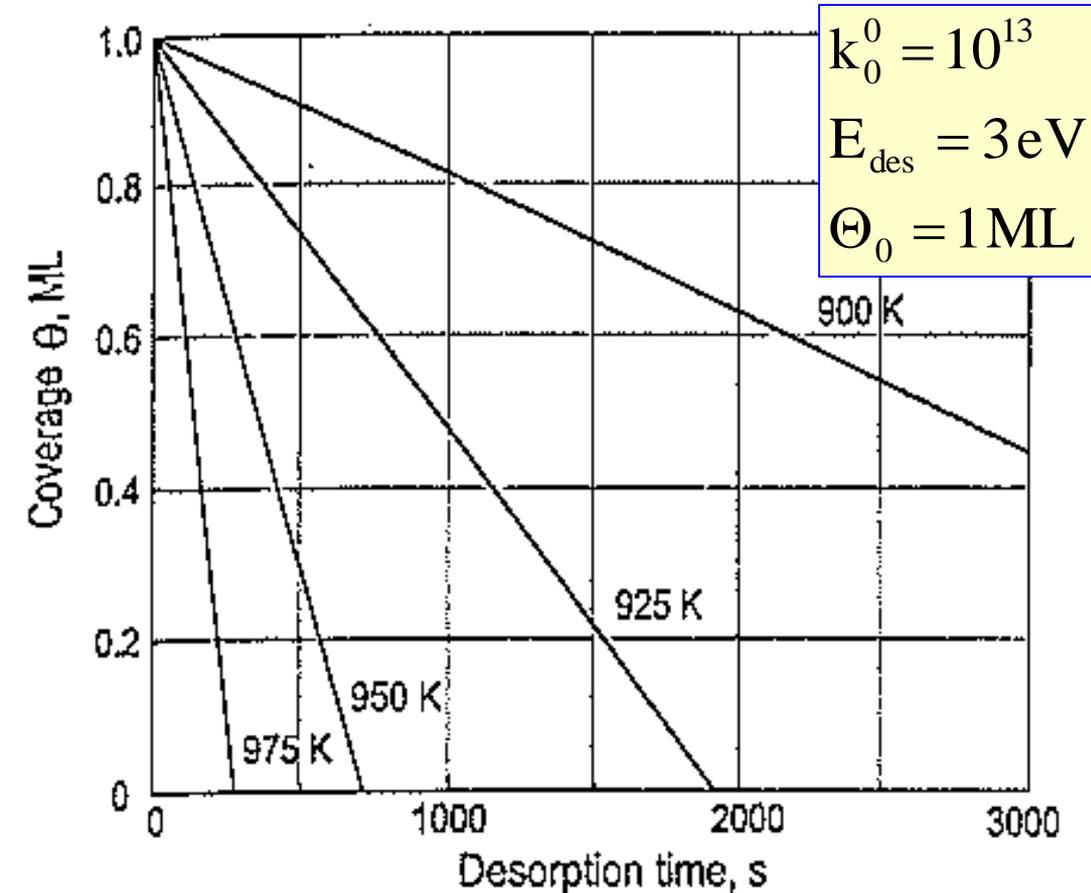
$$\Theta_0 = 1 \text{ ML}$$

$$n = 0$$

$$\Theta = \Theta_0 \left(1 - \frac{k_0 \cdot t}{\Theta_0}\right)$$

$$k_0 = k_0^0 \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

$$[k_0] = \left[\frac{\text{ML}}{\text{s}}\right]$$

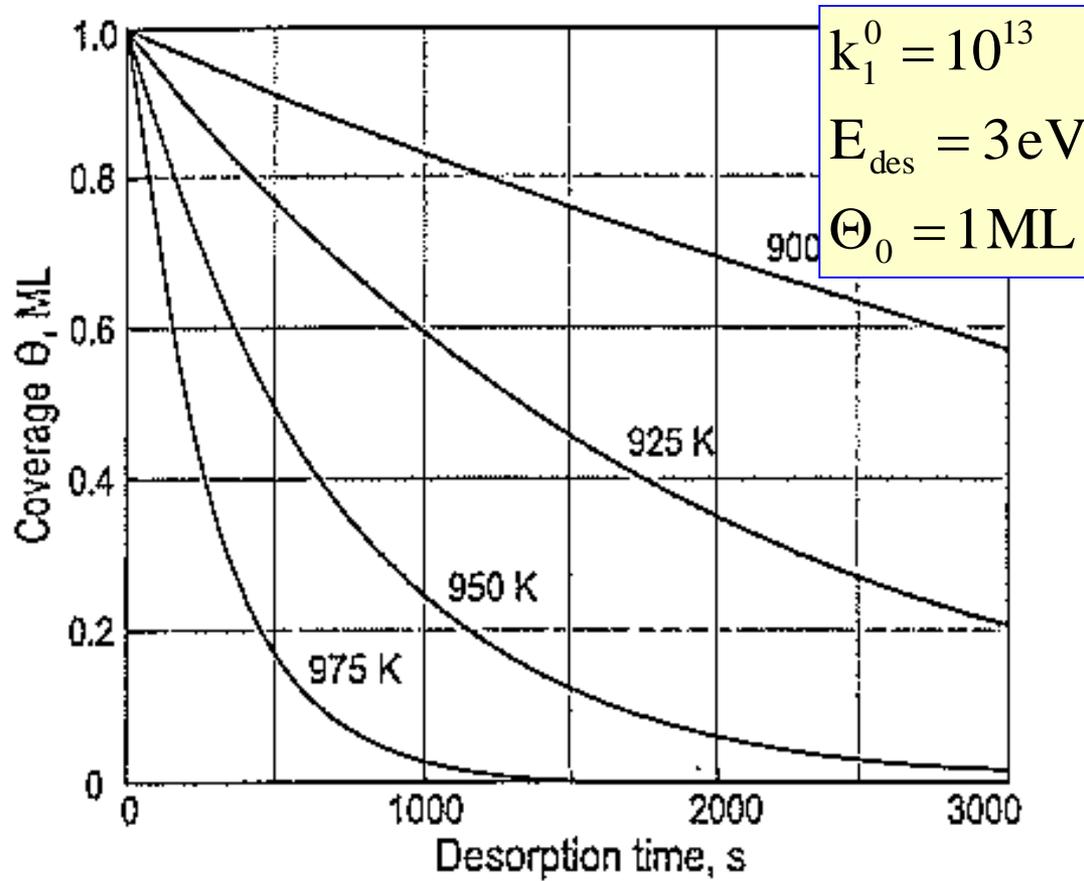


# 5.3 Desorption

$$r_{\text{des}} = \sigma^* f^*(\Theta) \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

Polanyi-Wigner

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \Theta^n$$



$$n = 1$$

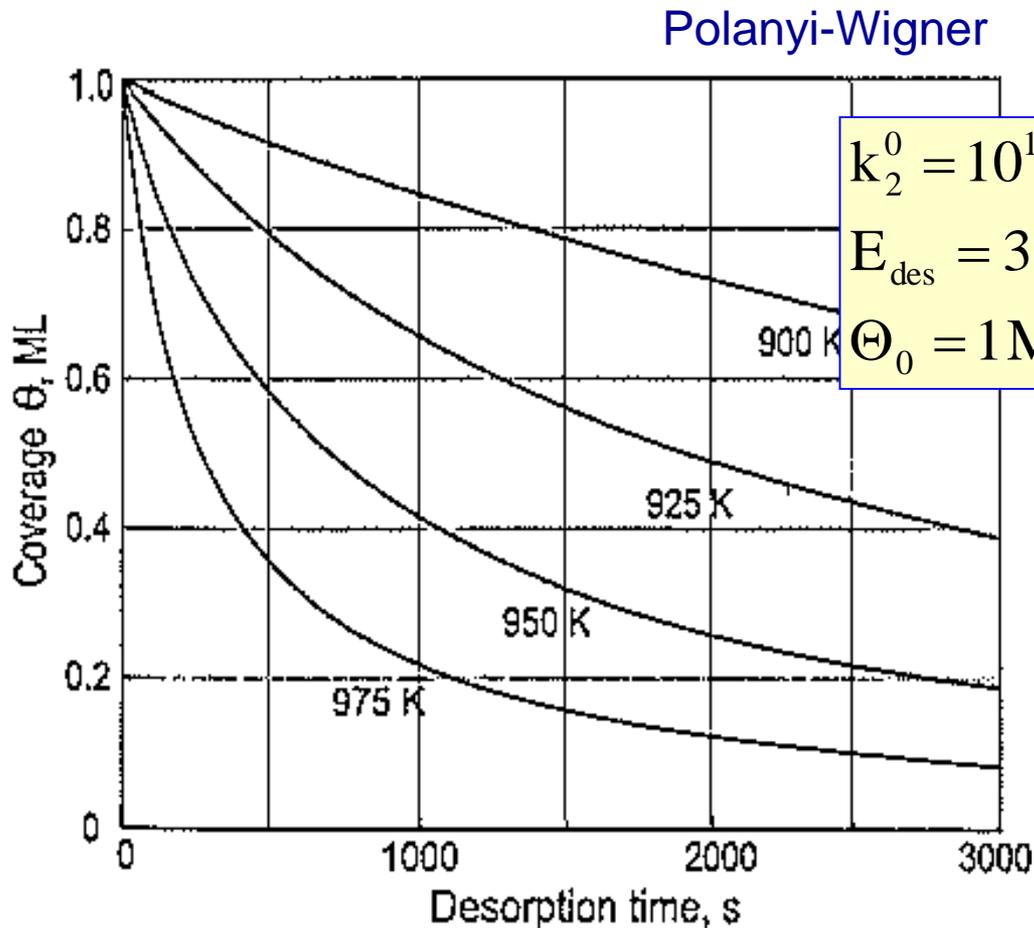
$$\Theta = \Theta_0 \exp(-k_1 \cdot t)$$

$$k_1 = k_1^0 \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

$$[k_1] = \left[ \frac{1}{s} \right]$$

# 5.3 Desorption

$$r_{\text{des}} = \sigma^* f^*(\Theta) \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$$



$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \Theta^n$$

$$n = 2$$

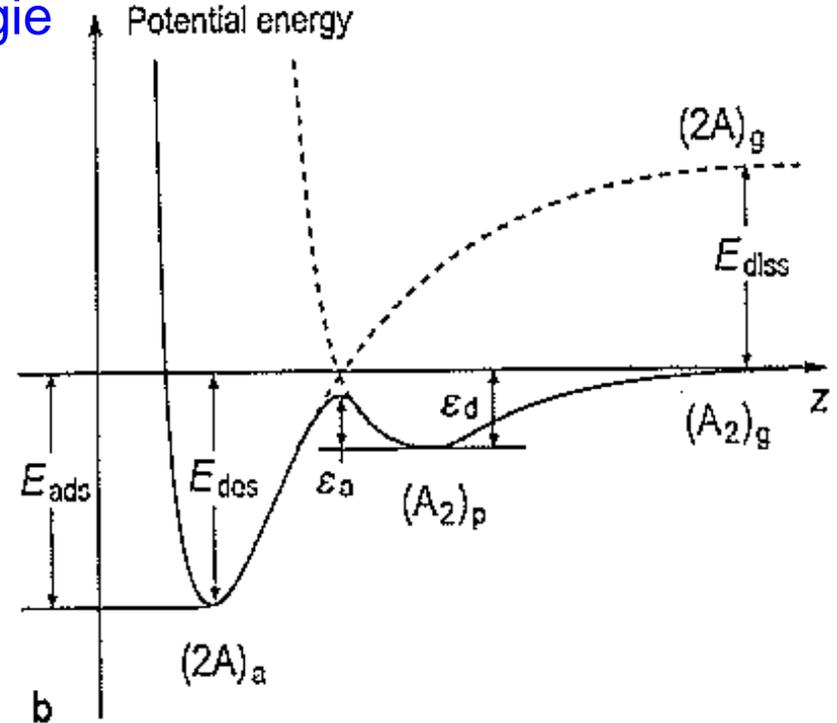
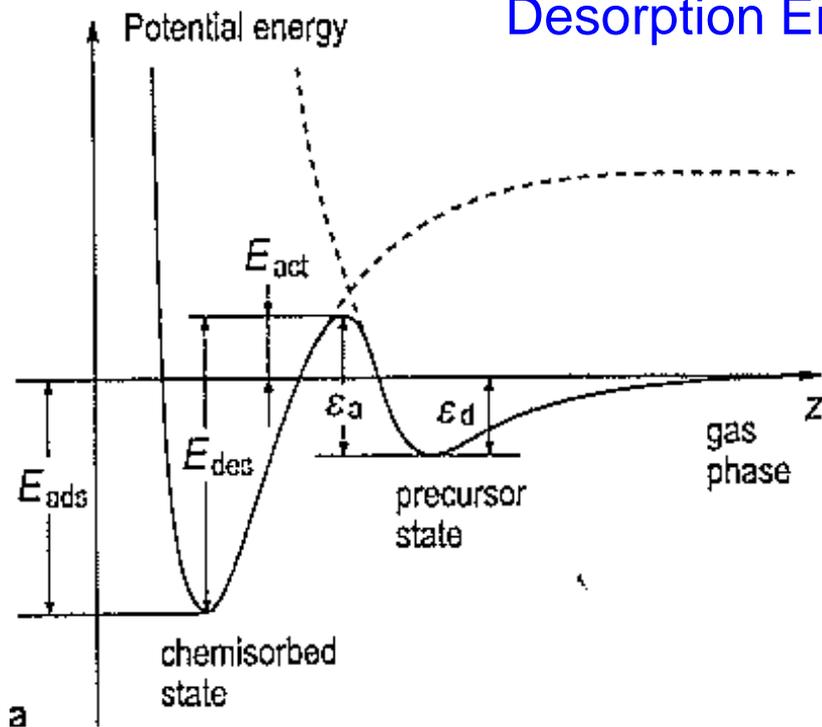
$$\Theta = \frac{\Theta_0}{1 + k_2 \Theta_0 \cdot t}$$

$$k_2 = k_2^0 \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

$$[k_2] = \left[ \frac{1}{\text{ML} \cdot \text{s}} \right]$$

# 5.3 Desorption

## Desorption Energie



### Aktivierete Adsorption:

- s stark von  $E_{kin}$  abhängig
- s zeigt Schwellenverhalten bei  $E_{kin} \approx E_{Akt}$
- $s \sim s_0 \times \exp(-E_{Akt} / kT_{Gas})$

$$E_{des} = E_{ads} + E_{Akt}$$

### Nichtaktivierete Adsorption:

- s nur wenig von  $T_{Gas}$  abhängig
- s fällt mit  $T_{Gas}$  bzw.  $E_{kin}$  ab

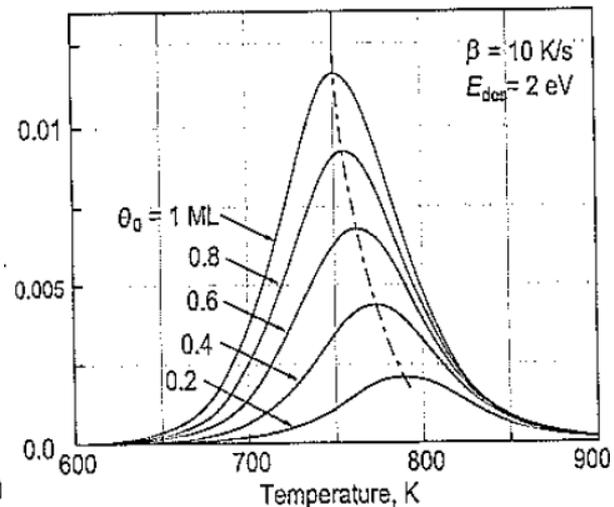
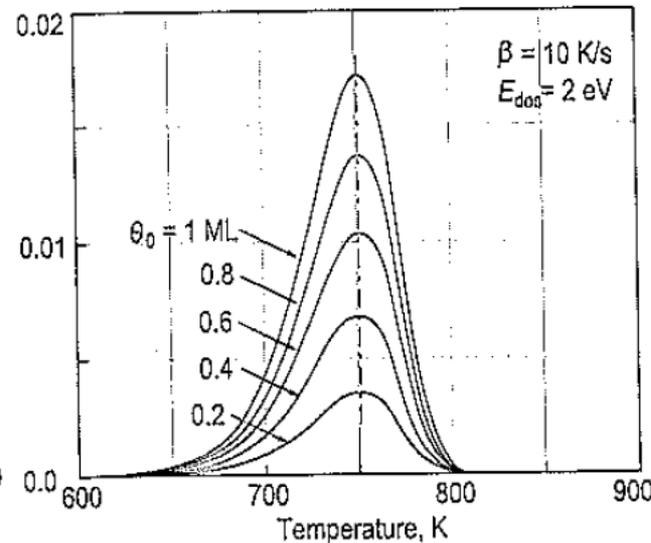
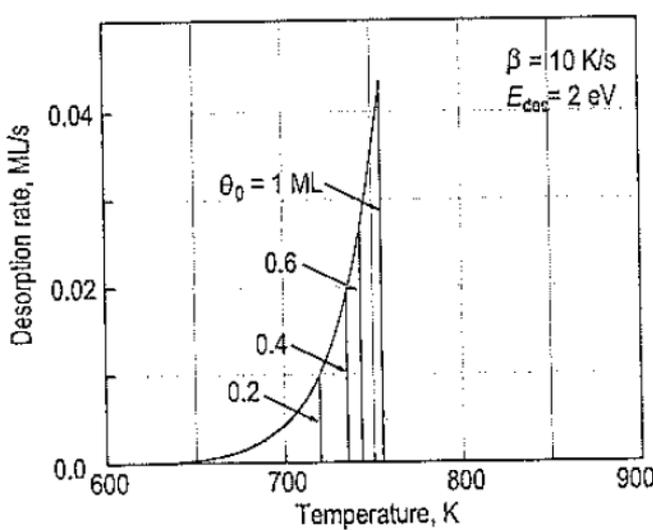
$$E_{des} = E_{ads}$$

# 5.3 Desorption

- 1) Thermische Anregung
  - a) Flash Desorption
  - b) TPD Temperatur-programmierte Desorption

Polanyi-Wigner  $r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \Theta^n = k_n^0 \Theta^n \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$

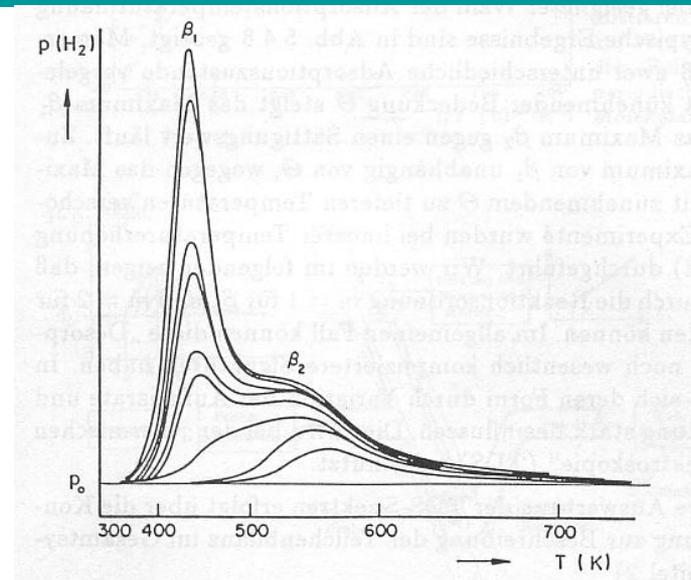
$T(t) = T_0 + \beta \cdot t$        $p \propto -\frac{d\Theta}{dT} = \frac{k_n^0 \Theta^n}{\beta} \exp\left(\frac{-E_{\text{des}}}{kT}\right)$



# 5.3 Desorption

Bsp.: Desorption von Wasserstoff von W(100)

- $\beta_2$  Peak verschiebt sich mit der Bedeckung ( $2H \rightarrow H_2$ )
- $\beta_1$  Peak beschreibt Desorption von leichter gebundenen  $H_2$  Molekülen der 2. Lage

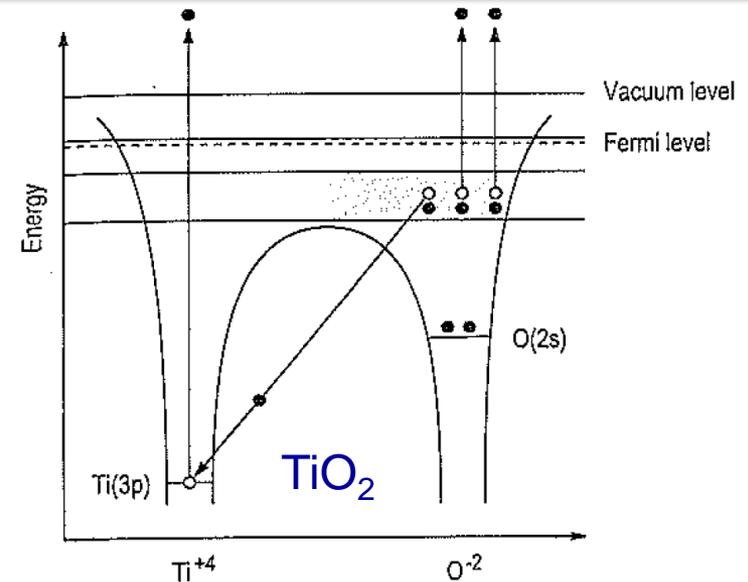


## 2) Elektronische Anregung durch Elektronen

a) ESD (Electron stimulated desorption)

Knotek-Feibelman Mechanism

b) PSD (Photon stimulated desorption)



## Phänomenologische Einteilung

### Chemisorption

- Chemische Bindung des Adsorbats mit dem Substrat
- Erhebliches Rearrangieren der Elektronendichteverteilung im Substrat
- Diskrete Adsorbatorbitale verschieben und verbreitern sich
- Substratbänder werden verschoben
- Charakter der Bindung reicht von nahezu ionisch bis zu komplett kovalent.

### Physisorption

- Bindung des Adsorbats an die OF durch **schwache van-der-Waals Kräfte** (→ Lennard-Jones-Potential).
- **Elektronendichteverteilung** im Substrat nur sehr **geringfügig modifiziert**.

### Weiterführende Literatur:

Dynamics of Gas-Surface Interactions, Eds. C.T. Rettner and M.N.R. Ashfold (Royal Society of Chemistry, London, 1991).

The Dissociation of Diatomic Molecules at Surfaces, G.R. Darling and S. Holloway, Reports on Progress in Physics Vol. 58 (1995) 1595-1672.

D.A. King, Artikel aus dem Buch "Chemistry and physics of solid surfaces II, Eds. R.Vanselow, R.Howe, CRC-press, S.87 (1979)

D. Menzel, Artikel aus dem Buch "Chemistry and physics of solid surfaces IV, Eds. R.Vanselow, R.Howe, Springer-Verlag, Berlin, S.389 (1982)