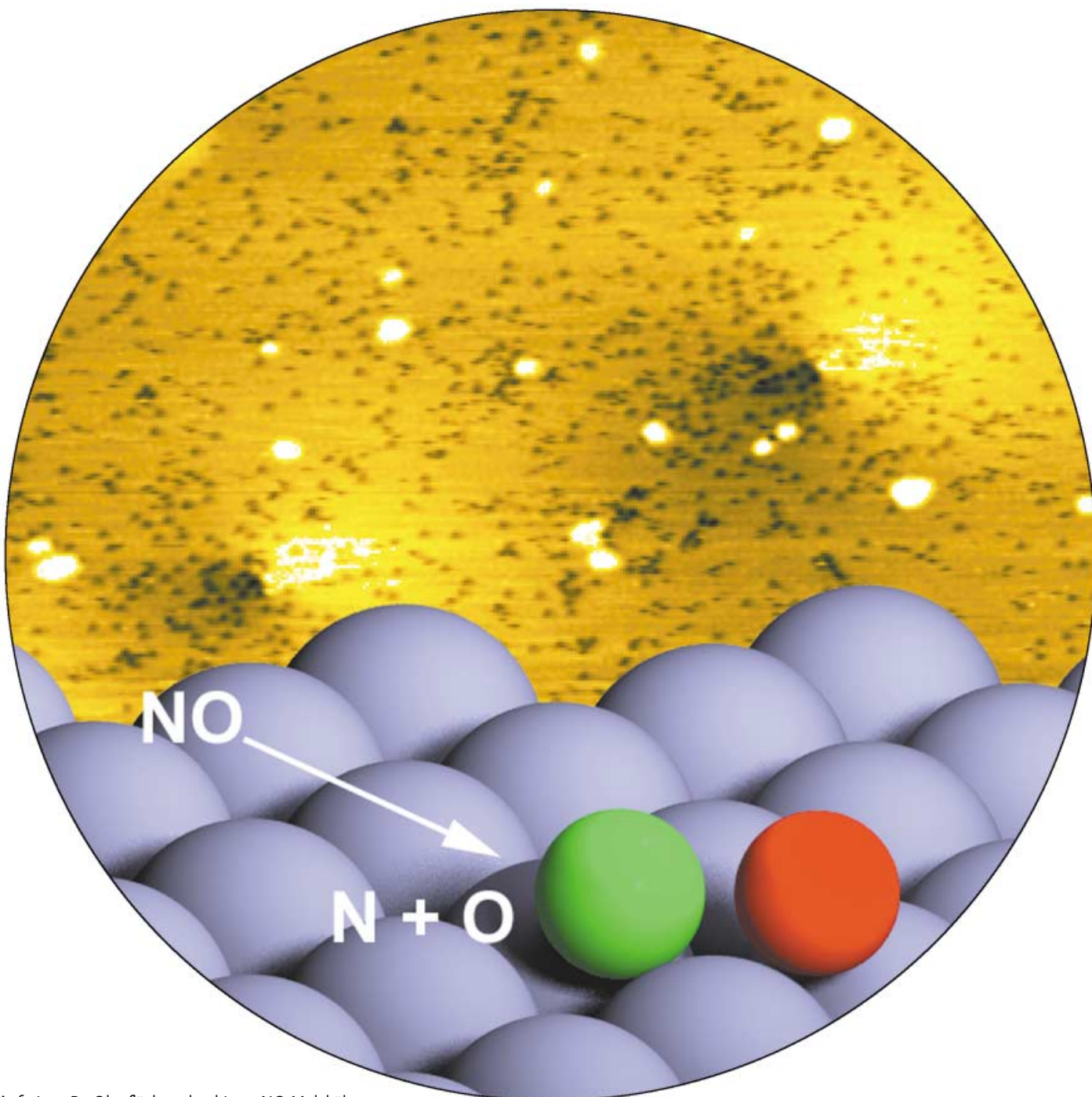


Zuschriften



Auf einer Ru-Oberfläche adsorbierte NO-Moleküle dissoziieren bevorzugt an Stufenversetzungen. Nachgewiesen wurde dieser lange postulierte Effekt anhand von rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen, die eine höhere Konzentration an Stickstoffmolekülen in der Umgebung solcher Defekte belegen. Mehr dazu erfahren Sie in der Zuschrift von M. Mavrikakis und J. Wintterlin et al. auf den folgenden Seiten.

Ein mikroskopischer Beleg für eine erhöhte katalytische Reaktivität gedehnter Oberflächen**

Joost Wintterlin,* Tomaso Zambelli, Johannes Trost,
Jeffrey Greeley und Manos Mavrikakis*

In einer kürzlich erschienenen theoretischen Arbeit wurde vorhergesagt, dass Gitterverzerrungen bei Übergangsmetallen zu einer modifizierten katalytischen Aktivität führen.^[1] Der Effekt beruht darauf, dass sich durch die Änderung der Gitterkonstante die Breite des d-Bands ändert. Um die Besetzung der d-Zustände konstant zu halten, verschiebt sich die Energie der Mitte des d-Bands relativ zum Fermi-Niveau, was zu einer Änderung der chemischen Aktivität führt.^[2] Der Effekt könnte weit reichende Bedeutung in der heterogenen Katalyse haben, da industriell eingesetzte geträgerte Katalysatoren vermutlich generell Gitterverzerrungen aufweisen, z. B. durch Defekte oder durch Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial.

Eine Reihe von experimentellen Befunden weist darauf hin, dass solche Verzerrungseffekte tatsächlich existieren. In älteren Arbeiten wurde beschrieben, dass kaltbearbeitete Metalle Versetzungen ausbilden und eine erhöhte katalytische Aktivität aufweisen.^[3,4] und kürzlich wurde bei den kleinen Cu-Teilchen eines Cu/ZnO-Katalysators eine Korrelation zwischen Aktivität und Gitterverzerrung gefunden.^[5,6] In allen Fällen blieb jedoch unklar, ob die Reaktivitätsänderung auf einer Gitterexpansion oder -kompression beruht und welcher elementare Reaktionsschritt jeweils betroffen ist. Weiterhin wurde auf einem heteroepitaktischen Metallfilm ein erhöhter dissoziativer Haftkoeffizient von Sauerstoff beobachtet,^[7] wobei allerdings der Verzerrungseffekt in einem solchen bimetalischen System mit elektronischen Wechselwirkungen zwischen Film und Unterlage vermischt ist. Durch mechanisches Dehnen eines Cu-Einkristalls wurde ebenfalls ein erhöhter O₂-Haftkoeffizient erhalten.^[8] Die erreichbaren Gitterverzerrungen sind bei

dieser Methode jedoch sehr begrenzt, da eine plastische Deformation des Kristalls zu vermeiden ist; der Haftkoeffizient ändert sich entsprechend nur um etwa 10 %. Um in der Katalyse eine Rolle zu spielen, müssten die Verzerrungen groß sein, was wahrscheinlich nur in der unmittelbaren Umgebung von Defekten gegeben ist. Mikroskopisch ist ein Verzerrungseffekt auf Adsorbate bislang nur in einem Fall beobachtet worden. Dabei wurde festgestellt, dass adsorbierte O-Atome auf einer Ru-Oberfläche von bestimmten Defekten, bei denen das Gitter lokal gedehnt ist, angezogen werden.^[9] Dies bestätigte zwar einen wichtigen Aspekt des vorhergesagten Verzerrungseffekts – den Einfluss auf die Bindungsenergie von Adsorbaten –, aber es war keine chemische Reaktion beteiligt.

Wir können hier den unseres Wissens ersten mikroskopischen Beleg für einen Verzerrungseffekt auf die chemische Reaktivität eines Moleküls vorlegen. Mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM) wurde beobachtet, dass NO-Moleküle auf einer Ru-Oberfläche in der Nähe von Durchstoßpunkten von Stufenversetzungen eine deutlich erhöhte Dissoziationswahrscheinlichkeit aufweisen. Der Effekt ist groß und könnte auch bei Realkatalysatoren wichtig sein. Das beobachtete Verhalten ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von DFT-Rechnungen.

Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuumkammer ausgeführt, in der auch eine saubere Oberfläche der (0001)-orientierten Ru-Probe präpariert wurde.^[10] Die Oberfläche des Kristalls wies danach neben monoatomaren Stufen einen weiteren Typ von Strukturdefekten auf (Abbildung 1). Bei dem in Abbildung 1 sichtbaren hexagonalen Muster handelt es sich um eine (2 × 2)O-Struktur, die durch Dosierung der Ru-Oberfläche mit Sauerstoff präpariert wurde. Mithilfe dieser atomar aufgelösten geordneten Struktur lässt sich ein Burgers-Umlauf um den Defekt im Zentrum konstruieren. Der Burgers-Vektor ist von null verschieden, in der Bildmitte muss folglich eine Stufenversetzung aus dem Volumen durch die Oberfläche treten.^[11]

Der wichtige Punkt hinsichtlich der vorliegenden Studie ist, dass das Kristallgitter um jeden dieser Defekte deformiert ist. Auf der Seite der Versetzung, auf der sich die zusätzliche Halbebene befindet (oben rechts in Abbildung 1), ist das Gitter komprimiert, auf der anderen Seite gedehnt (links unten in Abbildung 1). Bei dieser Deformation handelt es sich im Wesentlichen um eine horizontale Verzerrung parallel zur Oberfläche. Daneben existiert auch eine kleine vertikale Deformation, die durch das hohe vertikale Auflösungsvermögen des STM auf größeren Rasterbildern sichtbar wird (Abbildung 2). Auf diesen Längenskalen zeigt sich, dass jeder Defekt von zwei ausgedehnten Bereichen umgeben ist, von denen der eine heller, der andere dunkler als die umgebende Oberfläche erscheint. Diese Bereiche erstrecken sich ungefähr 100 Å weit in die ungestörte Oberfläche. Die Helligkeitsvariationen bilden vertikale Deformationen ab, wobei die Oberfläche auf der hellen Seite ca. 0.2 Å über das ungestörte Gitter hinausragt und auf der dunklen ca. 0.2 Å tiefer liegt. Diese vertikalen Deformationen entstehen dadurch, dass die Oberfläche versucht, die horizontale Spannung teilweise auszugleichen. Auf der horizontal komprimierten Seite der Stufenversetzungen biegen sich die

[*] Prof. Dr. J. Wintterlin,* Dr. T. Zambelli, Dr. J. Trost
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
14195 Berlin (Deutschland)
E-mail: wintterlin@cup.uni-muenchen.de

Prof. M. Mavrikakis, J. Greeley
Department of Chemical Engineering
University of Wisconsin
Madison, WI 53706-1691 (USA)
Fax: (+1) 608-262-5434
E-mail: manos@engr.wisc.edu

[†] Neue Adresse:
Department Chemie
Universität München
81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77598

[**] T.Z. dankt dem DAAD für finanzielle Unterstützung. M.M. bedankt sich für einen NSF-CAREER-Award (CTS-0134561) und bei NSF-NPACI und DOE-NERSC für Rechenzeit. Wir danken Lars Grabow für Hilfe bei der Erstellung des graphischen Materials.

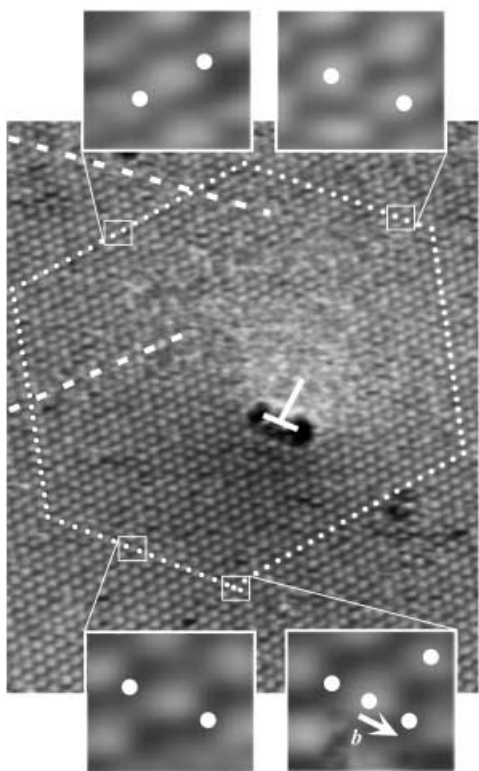


Abbildung 1. STM-Aufnahme ($180 \text{ Å} \times 240 \text{ Å}$) der mit der (2×2) -O-Struktur bedeckten Ru(0001)-Oberfläche (hexagonales Muster). Der Burgers-Umlauf um den zentralen Defekt ist offen (weiße Punkte, Längeneinheit ist die (2×2) -Gitterkonstante), am Defekt muss daher eine Stufenversetzung die Oberfläche schneiden. Der Burgers-Vektor b ist eine halbe (2×2) -Gitterkonstante lang, d. h. eine Gitterkonstante des Substrats (Einschub rechts unten). Der Burgers-Umlauf überquert an zwei Stellen Domänengrenzen in der (2×2) -Phase (gestrichelte Linien); dort wechselt die Position der weißen Punkte relativ zu den O-Atomen der Überstruktur (siehe Einschübe). Der Grund dafür ist, dass bei einer Stufenversetzung im (1×1) -Volumengitter die (2×2) -Überstruktur notwendigerweise Domänengrenzen ausbilden muss. Der unscharfe Bereich oberhalb der Versetzung entsteht durch Fluktuationen in der Sauerstoffsicht, da die Sauerstoffatome auf der komprimierten Seite der Versetzung schwächer gebunden sind.

obersten Gitterebenen etwas nach oben und erscheinen heller, auf der gedehnten Seite biegen sie sich nach innen und erscheinen dunkler. Diese Relaxation ist weitaus kleiner als die horizontale Verschiebung (die von der Größenordnung des Burgers-Vektors b ist), macht aber den Bereich sichtbar, über den sich das horizontale Spannungsfeld der Versetzungen erstreckt.

Beim Dosieren der Ru(0001)-Oberfläche (ohne die (2×2) -O-Phase) mit NO bei 300 K kommt es zur Dissoziation in N- und O-Atome.^[12] Unmittelbar nach der Adsorption können die NO-Moleküle noch auf der Oberfläche diffundieren, bis sie schließlich dissoziieren. Dass die Dissoziation vor allem an Defekten stattfindet, z. B. an atomaren Stufen,^[13] weist auf ihren aktivierten Charakter hin. Die gebildeten N-Atome sind mit STM leicht als nahezu stationäre dunkle Punkte aufzulösen, wohingegen die O-Atome bei niedrigen Bedeckungsgraden wegen ihrer höheren Mobilität nur schwer abzubilden sind.^[14,15] Nach Adsorption kleiner NO-Mengen

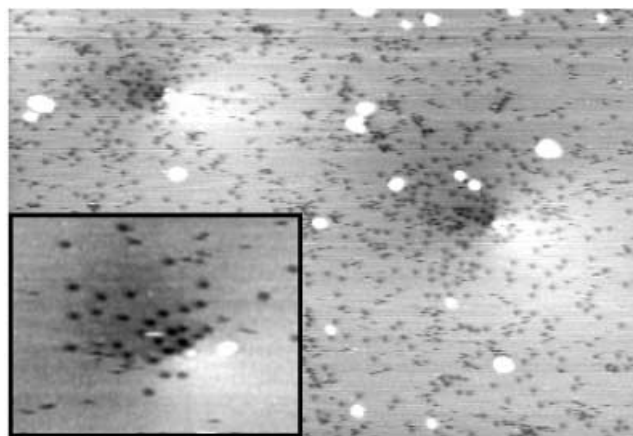


Abbildung 2. STM-Aufnahme von zwei Stufenversetzungen nach Dosierung von 0.3 L NO auf der sauberen Ru(0001)-Oberfläche bei 300 K ($1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar}$). Die kleinen dunklen Punkte sind N-Atome. ($440 \text{ Å} \times 320 \text{ Å}$). Der Einschub zeigt eine Stufenversetzung aus einem anderen Experiment nach Dosierung von 0.1 L NO ($70 \text{ Å} \times 50 \text{ Å}$). Die Konzentrationen von N-Atomen auf den dunklen, gedehnten Bereichen neben den Versetzungen sind in der Abbildung und im Einschub 7- bzw. 18fach erhöht.

aufgenommene STM-Bilder (Abbildung 2) zeigen auf den dunklen, gedehnten Seiten der Stufenversetzungen weitaus höhere Konzentrationen von N-Atomen als auf den hellen, komprimierten Seiten oder auf defektfreien Terrassen. Die N- und O-Atome sind dabei leicht anhand ihrer unterschiedlichen Abbildung im STM zu unterscheiden,^[10] wodurch sich die Atome auf den dunklen Bereichen eindeutig als N-Atome identifizieren lassen. Wegen ihrer geringen Mobilität spiegelt somit die Verteilung der N-Atome das Reaktionsgebiet der NO-Moleküle wider.^[14] Daraus folgt, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit für NO auf dem gedehnten Teil des Spannungsfeldes von Stufenversetzungen deutlich erhöht ist.

Die Größenordnung der für den Effekt nötigen Gitterdehnung lässt sich anhand des Durchmessers des vertikal deformierten Gebiets abschätzen. Da sich eine horizontale Verschiebung der Größe b (2.70 Å) über den Durchmesser des verzerrten Versetzungskerns (Halbwertsbreite ca. 100 Å) verteilt, ergibt sich eine mittlere Gitterverzerrung von ca. 3 % bezüglich des unverzerrten Ru-Gitters. Bei diesem Wert handelt es sich um eine Untergrenze, da die NO-Moleküle in geringerem Abstand zur Versetzung, wo die Verzerrung stärker ist, dissoziiert sein können. Im Zeitraum zwischen der NO-Adsorption und der Aufnahme der STM-Bilder kann sich die Verteilung der N-Atome wegen deren endlicher Beweglichkeit schon etwas verändert haben. Aus theoretischen Modellierungen von Stufenversetzungen im Volumen ergeben sich Durchmesser der Versetzungskerne von nur einigen Gitterkonstanten, was Verzerrungen von $\geq 10\%$ entsprechen würde.^[16,17] An den oben erwähnten lokalen Gitterverzerrungen, die durch Ar-„Blasen“ unter der Oberfläche hervorgerufen werden,^[9] wurde dagegen keine erhöhte NO-Dissoziationsaktivität beobachtet. Die mit diesen Defekten verbundene Gitterexpansion von 2–3 % reicht offenbar nicht aus.

Zur Erklärung der erhöhten Reaktivität von NO in der Nähe von Stufenversetzungen wurden selbstkonsistente periodische DFT-Rechnungen ausgeführt.^[18] Dafür wurde eine Überzellegeometrie gewählt, bei der sich jeweils eine Schicht aus drei Ru(0001)-Lagen und 5.25 äquivalenten Lagen Vakuum zwischen zwei Metallschichten periodisch wiederholen. Die Adsorption von N, O und NO sowie die Dissoziation von NO wurde in einer (4×2)-Einheitszelle behandelt, was als geeignete Wahl zur Untersuchung des Verhaltens von NO bei niedrigen Bedeckungen erschien (Details zu den Rechnungen sind im Abschnitt *Theoretisches* angegeben).

Untersucht wurde, wie sich eine Variation der Gitterkonstante parallel zur Oberfläche der Ru(0001)-Schichten auf die Thermochemie und die Barriere für die Dissoziation von NO auswirkt. Für die Ru-Volumen-Gitterkonstante (d_{eq}) wurde ein Wert von 2.74 Å berechnet, der mit dem experimentellen Wert von 2.70 Å passabel übereinstimmt. Für c/a wurde der Gleichgewichtswert von 1.582 verwendet. Die Gitterkonstante (d) wurde zwischen 2.60 und 2.88 Å variiert, was einer maximalen relativen Gitterverzerrung ($\Delta d/d_{eq}$) von ca. 5 % entspricht. Alle Metallatome wurden auf ihren Volumenpositionen festgehalten. Eine Relaxation der obersten Metall-Lage oder eine Erhöhung der Zahl der Metall-Lagen pro Gesamtschicht hatte keine nennenswerten Auswirkungen auf die Ergebnisse. Wie in früheren Untersuchungen an ähnlichen Systemen wurde der Reaktionspfad ermittelt, indem die N-O-Bindungslänge bei gleichzeitiger Relaxation aller anderen molekularen Freiheitsgrade variiert wurde.^[1,19]

In Abbildung 3 sind die berechneten Verzerrungseffekte auf die Adsorptionsstärke aller hier behandelten Spezies dargestellt. Die im oberen und mittleren Diagramm aufgetragenen Daten zeigen, dass sowohl die atomaren Spezies O und N wie auch das molekulare NO stärker an die gedehnten Bereiche der Oberfläche binden. Das untere Diagramm zeigt, dass durch eine Dehnung die NO-Dissoziationsbarriere deutlich verringert wird, sodass die Dissoziation von NO-Molekülen auf gedehnten Oberflächenbereichen stark bevorzugt ist.

In Abbildung 4 sind Details des Reaktionspfades für drei unterschiedliche Gitterkonstanten dargestellt. Die Gitterverzerrung hat dabei keinen Einfluss auf den bevorzugten Adsorptionsplatz irgendeines der Adsorbate: Sowohl die N- und O-Atome wie auch die NO-Moleküle befinden sich bevorzugt auf dem hcp-Platz. Der Übergangszustand hat, in Einklang mit früheren Untersuchungen zur Dissoziation kleiner Moleküle auf Metalloberflächen, unabhängig vom Ausmaß der Gitterverzerrung, eine Brücke-Brücke-Geometrie.^[1,20] Da sich die Stärke der elektronischen Kopplung zwischen Adsorbat und Oberfläche entlang des Reaktionspfades ändert, nehmen durch die Gitterverzerrung die Energieunterschiede vom Ausgangszustand über den Übergangszustand zum Endzustand zu. Eine Dehnung stabilisiert jedoch in allen Fällen den jeweiligen Zustand. Auf gedehnten Bereichen der Oberfläche ist daher sowohl die Adsorption wie auch die Dissoziation der NO-Moleküle begünstigt. Zu erwähnen ist schließlich noch, dass aufgrund der höheren Adsorptionsenergie der N- und O-Atome beide atomare Dissoziationsprodukte auf den gedehnten Bereichen der

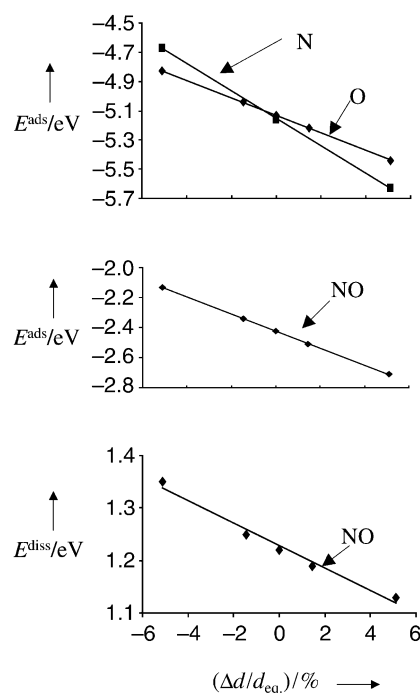


Abbildung 3. Oben: Einfluss einer relativen Änderung der Ru(0001)-Gitterkonstante $\Delta d/d_{eq}$ auf die Bindungsenergie von Stickstoff (E_N^{ads}) und Sauerstoffatomen (E_O^{ads}) (Energiebezugspunkt ist die saubere Oberfläche plus jeweilige atomare Spezies in der Gasphase); Mitte: Verlauf der Bindungsenergie von molekularem NO (E_{NO}^{ads}) (bezogen auf die saubere Oberfläche plus NO in der Gasphase); unten: NO-Dissoziationsbarriere (E_{NO}^{diss}) (bezogen auf den Anfangszustand der Dissoziation).

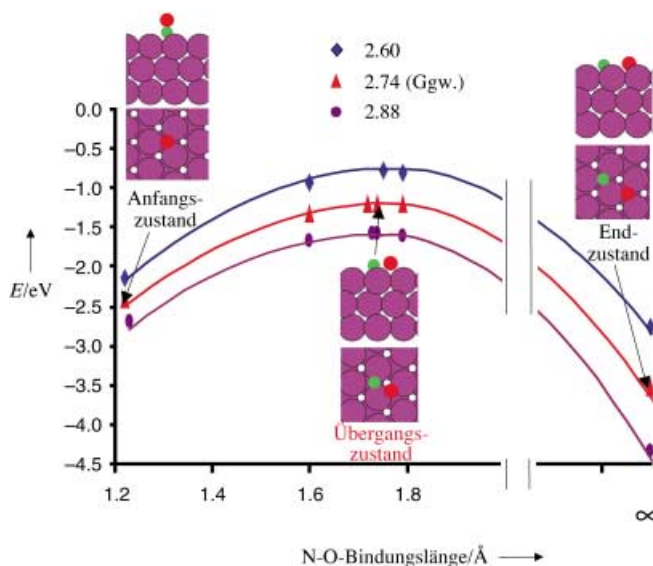


Abbildung 4. Berechnete Energie entlang der Reaktionskoordinate der NO-Dissoziation (N-O-Bindungslänge). Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen an die berechneten Datenpunkte. Der Energieunterschied zwischen dem höchsten Punkt und dem Ausgangswert ergibt die Dissoziationsbarriere, die in Abbildung 3, unten, aufgetragen ist. Energienullpunkt ist die saubere Fläche plus NO in der Gasphase. Die N-, O- und Ru-Atome sind als grüne, rote und violette Kreise dargestellt.

Defekte zu erwarten gewesen wären. Das Experiment zeigte dort jedoch nur N-Atome. Dies lässt sich damit erklären, dass die O-Atome wegen ihrer weitaus höheren Mobilität schneller als die N-Atome von den Reaktionszentren wegdiffundieren.^[14,15] Zum Zeitpunkt der Aufnahme der STM-Bilder sind die O-Atome demzufolge gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt.

Die erhöhte Reaktivität gedehnter Oberflächen ist darauf zurückgeführt worden, dass sich durch die Gitterdehnung die Mitte des d-Bands zu höheren Energien verschiebt.^[1] Die hier vorgelegten Daten liefern den ersten mikroskopischen Beleg, dass durch eine Gitterdehnung tatsächlich die Reaktionskinetik beeinflusst wird. Die Bedeutung dieses Befundes für die Katalyse liegt auf der Hand: Bei nahezu allen katalytischen Reaktionen kommt es zunächst zu einer Bindungsaktivierung durch einen Dissoziationsschritt. Dieser Schritt ist oft geschwindigkeitsbestimmend, und Gitterverzerrungen liegen wahrscheinlich bei allen Anwendungen von geträgerten Katalysatoren vor.

Theoretisches

Eine Adsorption wurde nur auf einer der beiden Oberflächen der Schichten zugelassen, das elektrostatische Potential wurde entsprechend angepasst.^[21] Die Ionenrümpfe wurden durch ultrasofte Pseudopotentiale beschrieben,^[22] die Kohn-Sham-Einelektronen-Valenzzustände wurden in einer Basis von ebenen Wellen mit einer kinetischen Energie < 25 Ry expandiert. Die Integration über die Oberflächen-Brillouin-Zone wurde durch eine Summation über acht spezielle k -Punkte ersetzt. Die Austausch-Korrelationsenergie und das Potential wurden durch die generalisierte Gradienten-Näherung beschrieben (PW91).^[23,24]

Eingegangen am 27. Dezember 2002 [Z50845]

Stichwörter: Chemisorption · Dichtefunktionalrechnungen · Heterogene Katalyse · Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren

die Gleitebene, die von der Versetzung und dem Burgers-Vektor aufgespannt wird, eine $(10\bar{1}0)$ -Ebene, die genau die bekannte Gleitebene von Ru ist: D. W. Rhys, *J. Less-Common Met.* **1959**, *1*, 269.

- [12] H. Conrad, R. Scala, W. Stenzel, R. Unwin, *Surf. Sci.* **1984**, *145*, 1.
- [13] T. Zambelli, J. Wintterlin, J. Trost, G. Ertl, *Science* **1996**, *273*, 1688.
- [14] T. Zambelli, J. Trost, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 795.
- [15] J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1997**, *394*, 159.
- [16] Y. Minonishi, S. Ishioka, M. Koiwa, S. Morozumi, M. Yamaguchi, *Philos. Mag. A* **1981**, *43*, 1017.
- [17] Q. F. Fang, R. Wang, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 9317.
- [18] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413.
- [19] S. Dahl, A. Logadottir, R. C. Egeberg, J. H. Larsen, I. Chorkendorff, E. Törnqvist, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1814.
- [20] Y. Xu, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **2001**, *494*, 131.
- [21] J. Neugebauer, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 16067.
- [22] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [23] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- [24] J. A. White, D. M. Bird, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 4954.

- [1] M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2819.
- [2] J. Greeley, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, *53*, 319.
- [3] J. Eckell, *Z. Elektrochem.* **1933**, *39*, 433.
- [4] I. Uhara, S. Kishimoto, Y. Yoshida, T. Hikino, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 880.
- [5] M. M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 37.
- [6] M. M. Günter, T. Ressler, R. E. Jentoft, B. Bems, *J. Catal.* **2001**, *203*, 133.
- [7] S.-K. Shi, H.-I. Lee, J. M. White, *Surf. Sci.* **1981**, *102*, 56.
- [8] Y. Uesugi-Saitow, M. Yata, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 256104-1.
- [9] M. Gsell, P. Jakob, D. Menzel, *Science* **1998**, *280*, 717.
- [10] J. Trost, T. Zambelli, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17850.
- [11] Der Betrag des Burgers-Vektors ist eine halbe Gitterkonstante der (2×2) O-Struktur, d.h. eine Gitterkonstante des Ru-Substrats, die Richtung ist die dichtgepackte Richtung der Ru-Basisfläche ($\mathbf{b} = \frac{1}{3}\langle 1\bar{2}10 \rangle$). Dieser Vektor entspricht einer zusätzlichen Halbebene, die die Oberfläche entsprechend der „T“-Markierung schneidet. Unter den Annahme, dass die Versetzung senkrecht zur Oberfläche verläuft, ergibt sich für