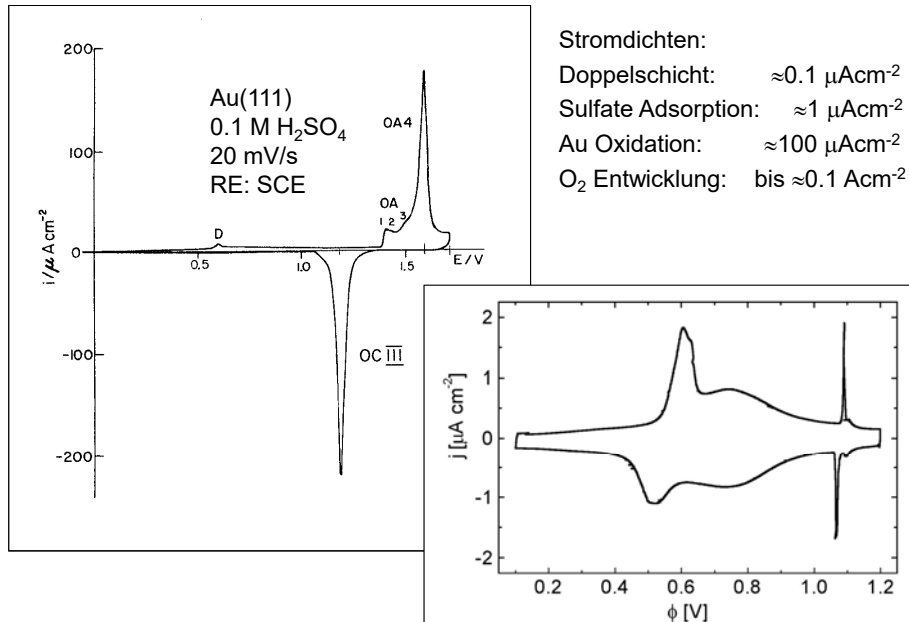


Elektrochemische Adsorption

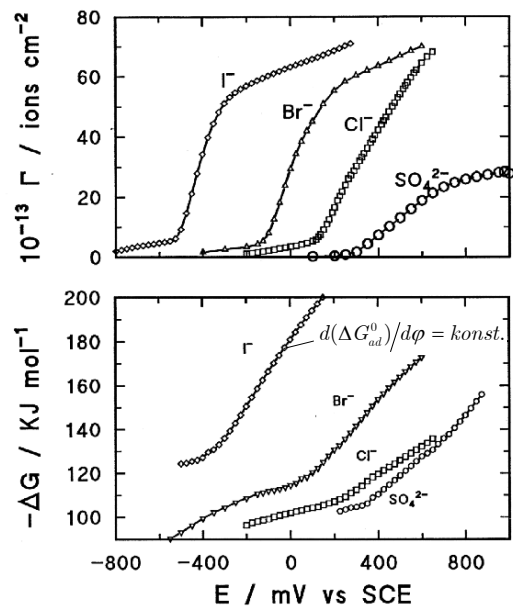


Thermodynamische Messungen

Direkte Bestimmung von
Oberflächenüberschuss Γ und
freier Adsorptionenthalpie ΔG_{ad}

Beispiel: X-/ Au(111) in HClO₄

J. Lipkowski, et al., El.chim. Acta 43
(1998) 2875

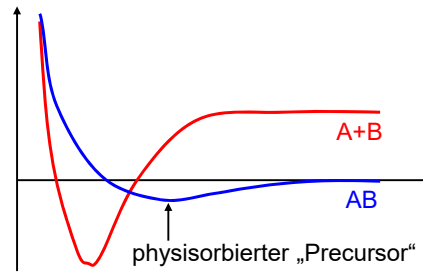
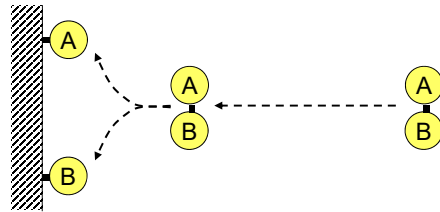


Dissoziative Adsorption

Dissoziation von Molekülen an Oberfläche

$$G_{ad}(A) + G_{ad}(B) > G_{ad}(AB)$$

Grundlage für heterogene Katalyse

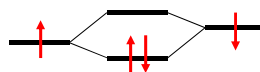


Adsorbatbindung

Quantenmechanische Beschreibung von Chemisorption:

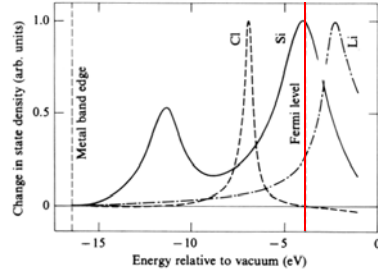
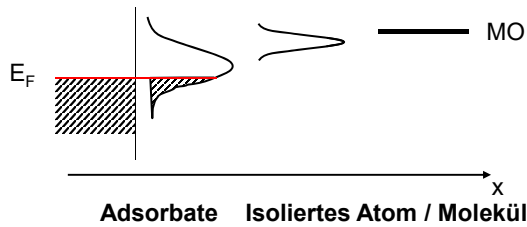
Chemische Bindung im heterogenen Molekül:

Molekülorbitale



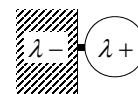
Chemische Bindung zwischen Adsorbat und Festkörper:

N.D. Lang, A.R. Williams,
Phys.Rev.B 18 (1978) 616



Bindung führt zu:

- Absenkung der Energie des bindenden Molekülorbitals
- Verbreiterung des Orbitals ($\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$)
- „Partialladung des Adsorbates“: $A^z \rightarrow A^{z+\lambda} + \lambda e^-$
(nicht wohldefiniert/ messbar)

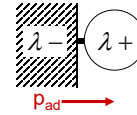


Oberflächendipolmoment

Konsequenz der Partialladung von Adsorbaten:

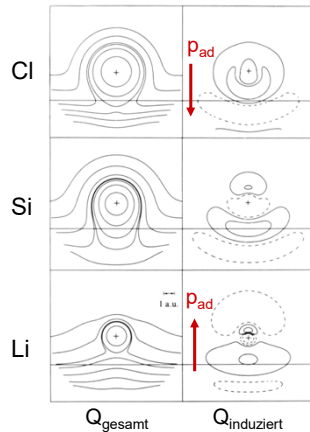
Adsorbat assoziiert mit Dipolmoment p_{ad}

→ Adsorption ändert Austrittsarbeit Φ der Oberfläche

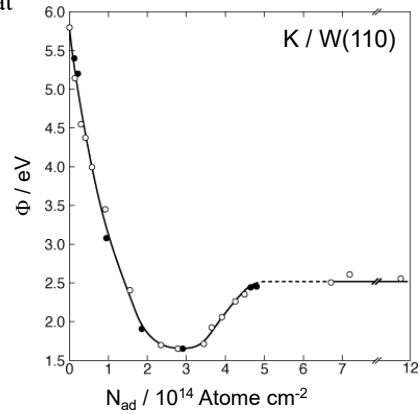


$$\Delta\Phi = \frac{n_{ad} \cdot p_{ad}}{\epsilon_0} \quad n_{ad} = \text{Adsorbate / Fläche}$$

$$p_{ad} = \text{Dipolmoment / Adsorbat}$$



N.D. Lang,
A.R. Williams,
Phys.Rev.B
18 (1978) 616

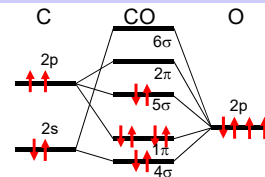


R. Blaszczyszyn et al, Surf. Sci. 51, 396 (1975).

Elektronische Struktur

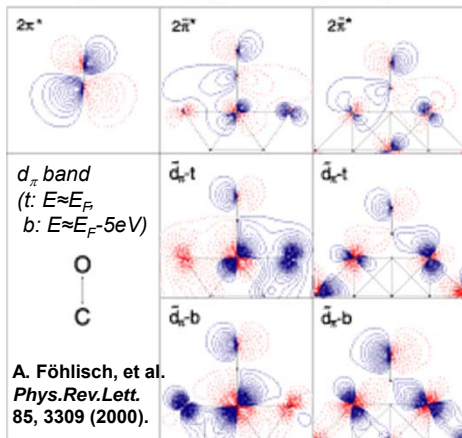
Beispiel: CO Adsorption auf Übergangsmetall

- Transfer von CO 5σ Elektronen in Metall d-Band
- (partieller) Rücktransfer in CO 2π ("back-donation")



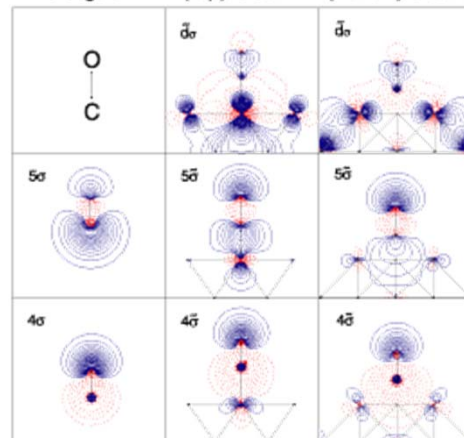
Orbitale für CO/Ni(100):

CO gas (top) CO/Ni (hollow) CO/Ni



A. Föhlisch, et al.
Phys.Rev.Lett.
85, 3309 (2000).

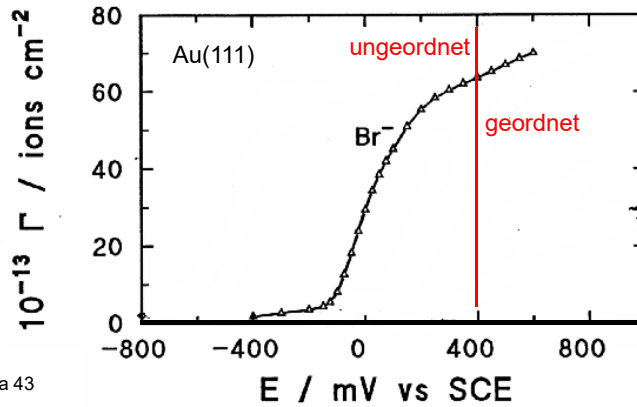
CO gas (top) CO/Ni (hollow) CO/Ni



Ordnung in Adsorbatsystemen

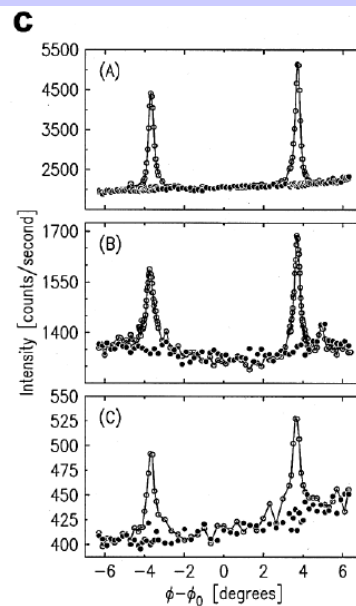
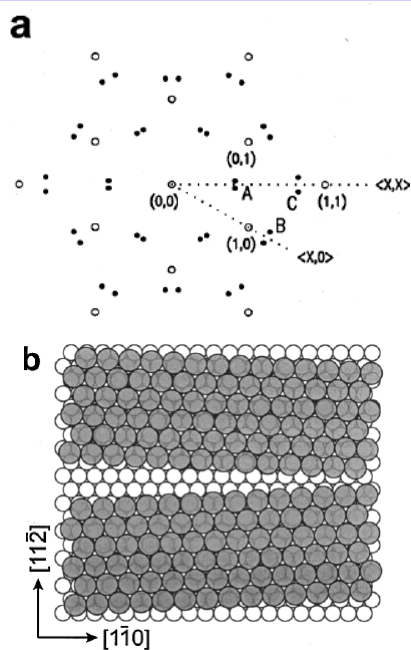
Struktur von Adsorbatschichten:

- 2D Gas (niedrige Bedeckung, ungeordnet, mobil)
- 2D Flüssigkeit (hohe Bedeckung, ungeordnet, mobil)
- 2D Kristall (hohe Bedeckung, geordnet, immobil)



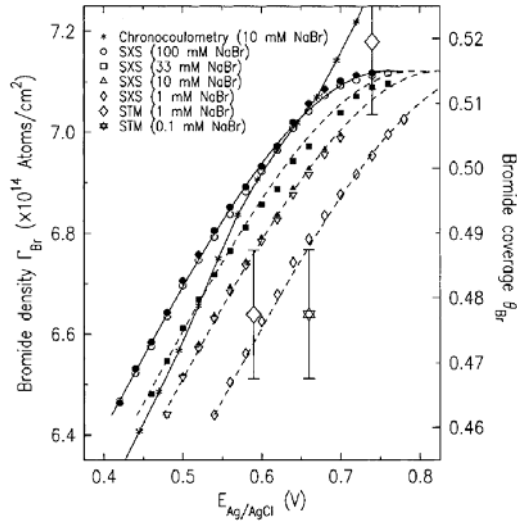
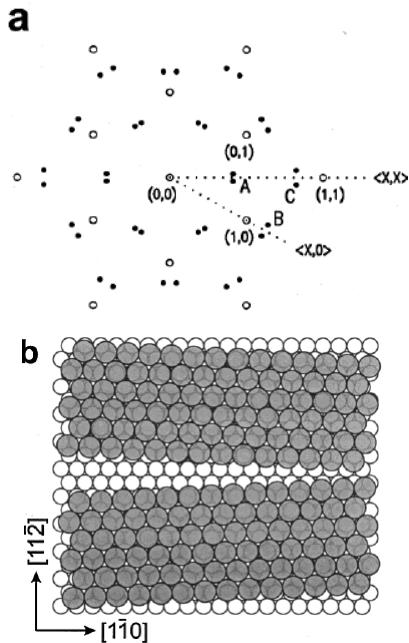
J. Lipkowski, et al., *El.chim. Acta* 43 (1998) 2875

Au(111) in NaBr Lösung



Magnussen, O. M.; Wang, J. X.; Adzic, R. R.; Ocko, B. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5500.

Au(111) in NaBr Lösung



Magnussen, O. M.; Wang, J. X.; Adzic, R. R.; Ocko, B. M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5500.

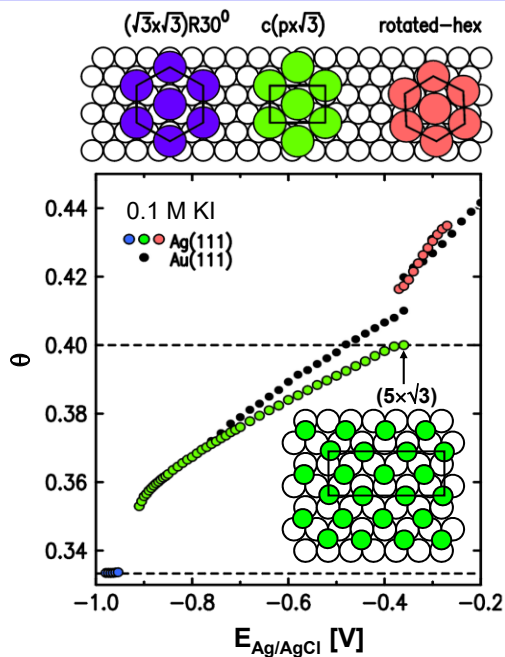
Phasenübergänge in Adsorbatschichten

Typen von Adsorbattgittern

- einfache „kommensurate“ Überstrukturen, z.B. $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, $c(2 \times 2)$
→ alle Ads. auf gleichen Plätzen
- „kommensurate“ Überstrukturen mit großen Einheitszellen, z.B. (4×4) , $(5 \times \sqrt{3})$
→ definiertes, ganzzahliges Verhältnis aber Besetzung unterschiedlicher Plätze
- „inkommensurate“ Überstrukturen, z.B. „ $(22 \times \sqrt{3})$ “, „hex“
→ kein „Einrasten“ des Adsorbatt in das Substrattgitter

Beispiel: Iodid auf Ag(111), Au(111)

B.M. Ocko, et al., *Physica B* **221** (1996) 238



Underpotentialabscheidung (UPD)

Elektrochemische Adsorption von Metallen bei Potentialen positiv des Me/Me^{z+} Gleichgewichtspotentials

Ursprung:

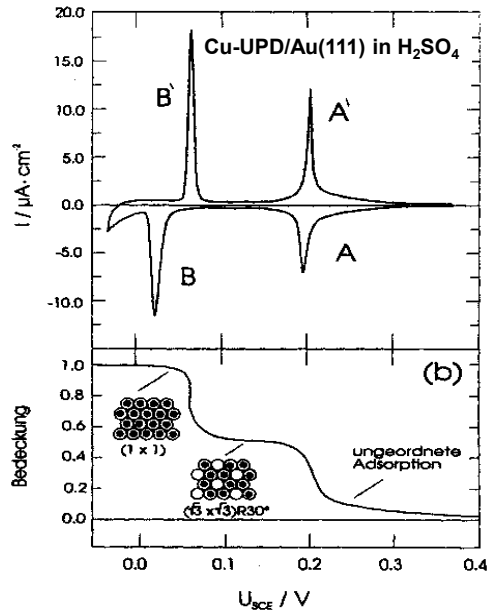
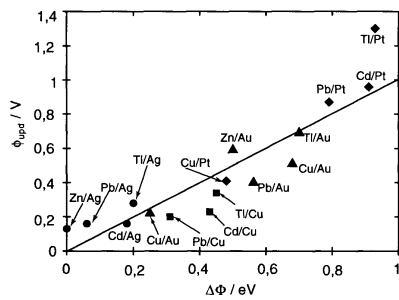
Adsorbat-Substrat Bindung stärker als Adsorbat-Adsorbat Bindung.

UPD-Verschiebung:

$$\Delta\varphi_{UPD} = \varphi_{UPD} - \varphi_{Me/Me^{z+}}$$

Polykristalline Substrate:

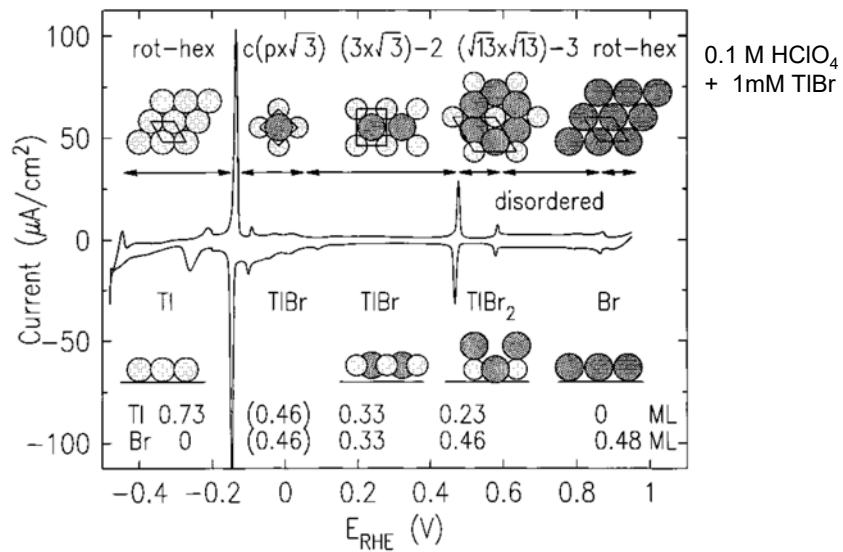
$$\Delta\varphi_{UPD} \approx \frac{1}{2}(\Phi_{substrate} - \Phi_{adsorbate})$$



Kolb, et al. (1983)

mehrkomponentige Adsorbatstrukturen

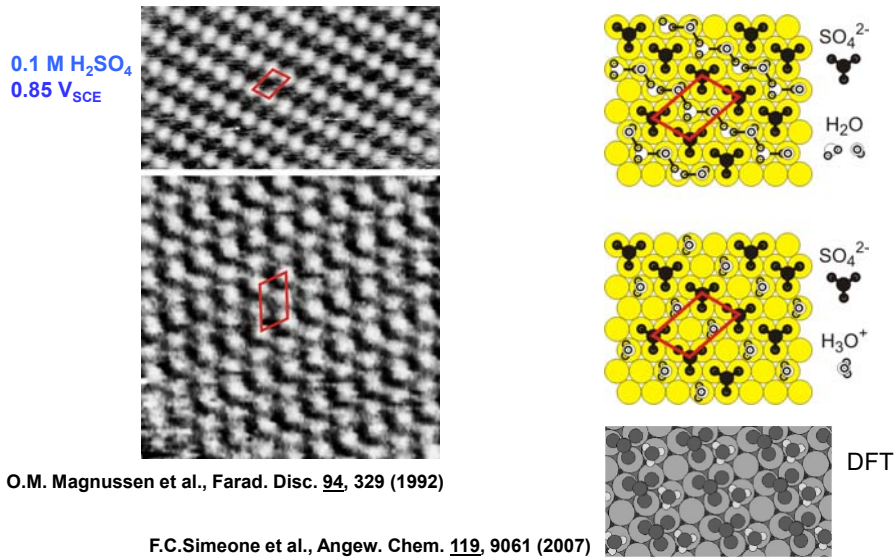
Beispiel: Ti/Br Adsorbatschichten auf Au(111)



J.X. Wang, et al., J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7951

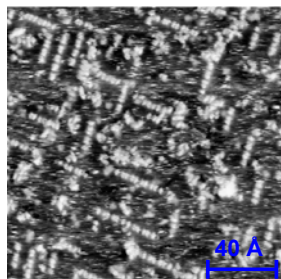
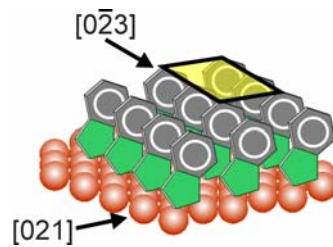
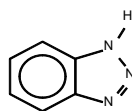
mehrkomponentige Adsorbatstrukturen

Beispiel: Geordnete Sulfat-Adsorbatschicht auf Au(111)

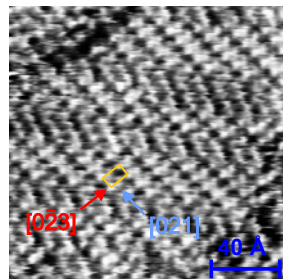


Organische Adsorbatschichten

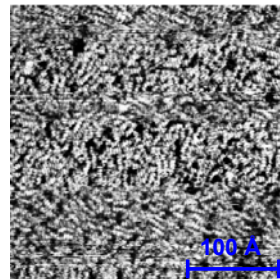
Beispiel: benzotriazol / Cu(100)



0.01 M H₂SO₄ + 2x10⁻⁶ M BTAH
-0.19 V_{SCE}



0.1 M HCl + 0.075 M BTAH
-0.70 V_{SCE}



0.01 M H₂SO₄ + 2x10⁻⁴ M BTAH
-0.40 V_{SCE}

O.M. Magnussen, R.J. Behm, MRS Bulletin 24 (1999) 16

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Verlauf der Röntgenabsorption nahe Absorptionskanten:

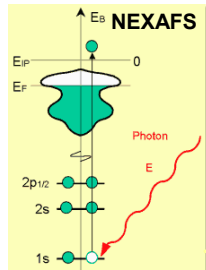
Nahkantenspektroskopie (NEXAFS / XANES)

- Sensitiv auf elektronische Struktur / chemischen Zustand

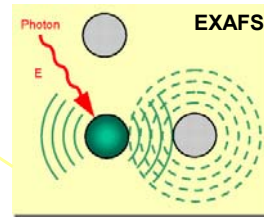
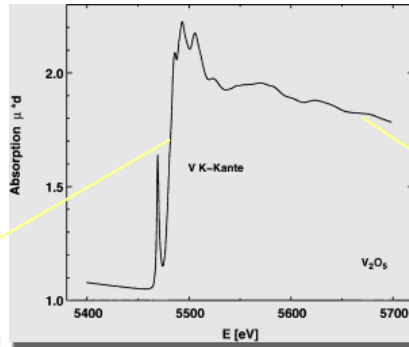
Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

- Sensitiv auf lokale Umgebung (Anzahl, Art, Abstand benachbarter Atome)

Messung über: transmittierte Intensität, Röntgenfluoreszenz, Elektronenemission



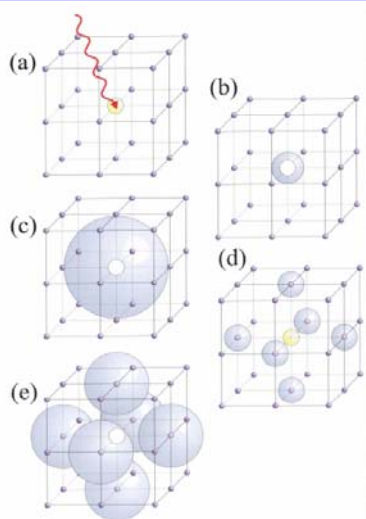
Abhängig von elektron. Wechselwirkung des Elektron mit Umgebung



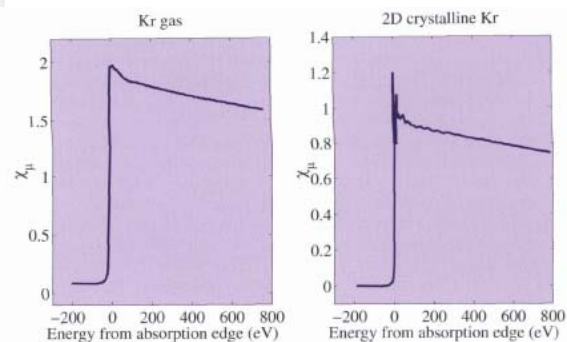
Interferenz von primär emittierter Wellenfunktion des Elektron mit an Nachbaratomen gestreuter Wellenfunktion

http://hasylab.desy.de/user_info/industrial_users/applications/x_ray_absorption_spectroscopy

Röntgenabsorptionsspektroskopie

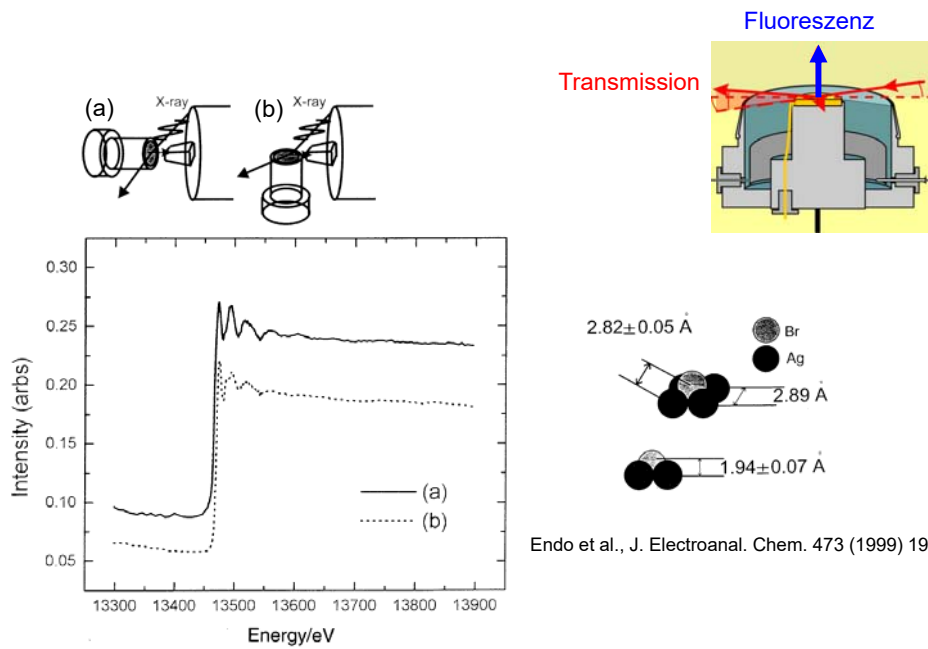


EXAFS Prozess



Als Nielsen, McMorro, Elements of modern X-ray Physics (2001)

Röntgenabsorptionsspektroskopie



Schwingungsspektroskopie

Grundprinzip: Absorption von Photonen aufgrund von Schwingungsanregung

Methoden

- Ramanspektroskopie
- Infrarotspektroskopie
- Summenfrequenzspektroskopie

$$E_{vib} = \hbar\omega$$

Anwendungen in Grenzflächenwissenschaften

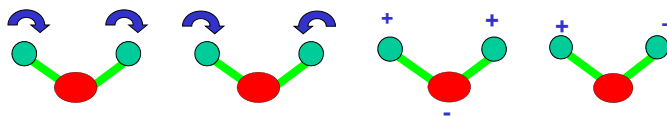
- Identifikation adsorbierter Moleküle
- Orientierung und Adsorptionsgeometrie

Schwingungsmoden mehratomiger Moleküle

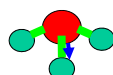
Symmetrische und asymmetrische Streckschwingung



Kipp-, Scher- und Torsionsschwingung



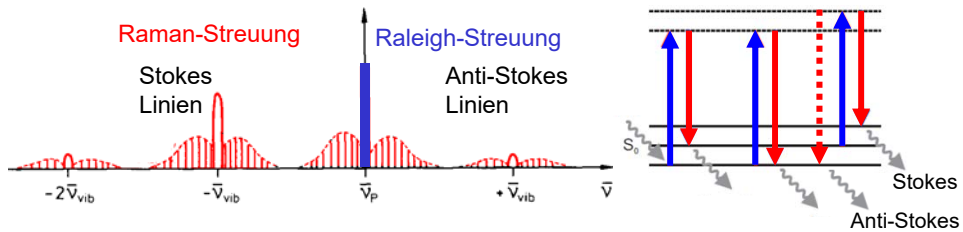
Inversionsschwingung



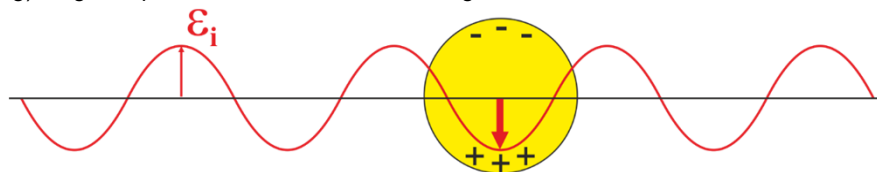
Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS)

Raman-Effekt: Inelastische Lichtstreuung (Geringer Streuquerschnitt!)

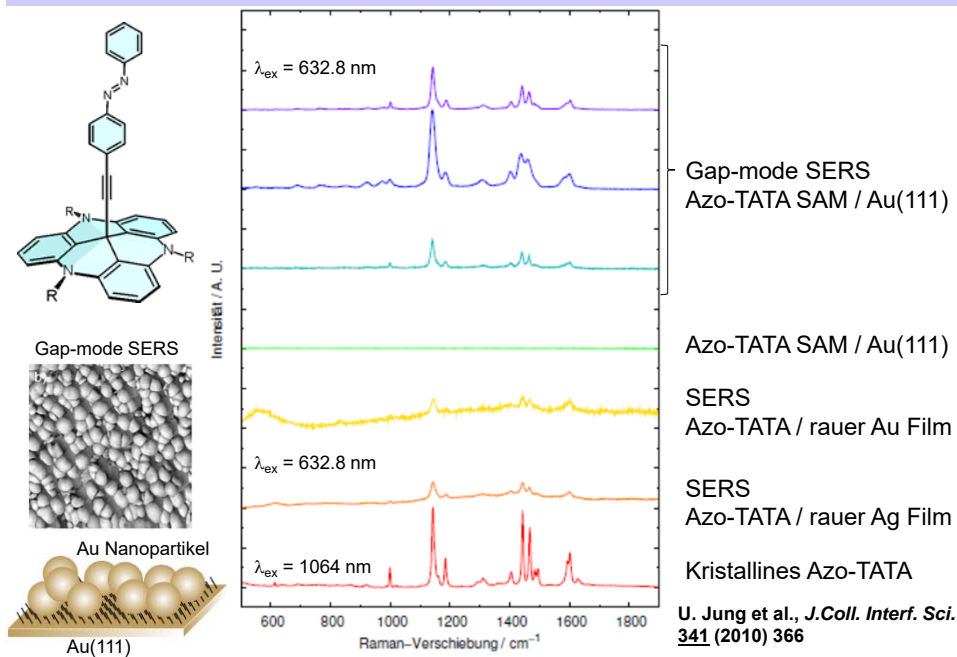
Schematisches **Raman-Spektrum** $\hbar\omega_{Raman} = \hbar\omega_0 \pm \hbar\omega_{vib}$



SERS: Hohe Verstärkung an (rauen) Oberflächen bestimmter Metalle (Au, Ag) aufgrund plasmonischer Feldverstärkung

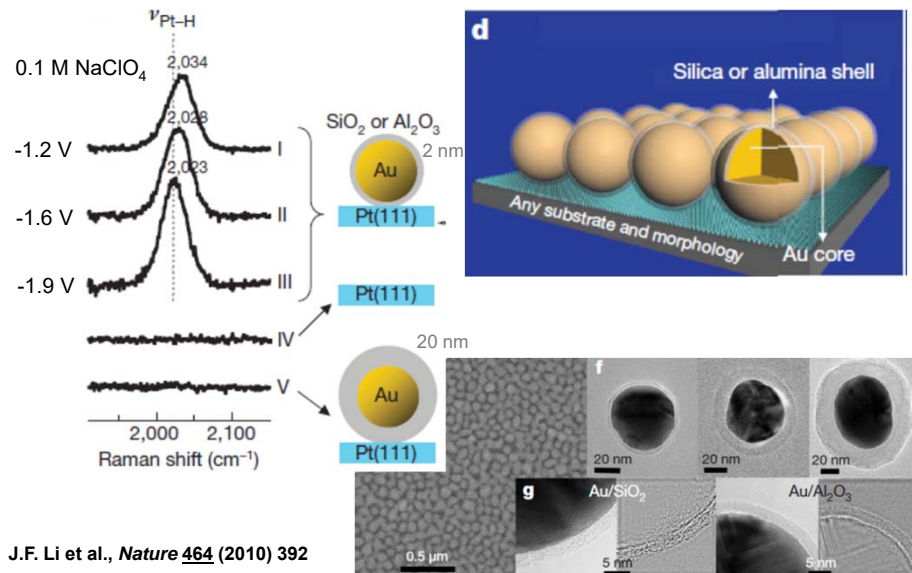


Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS)



Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie

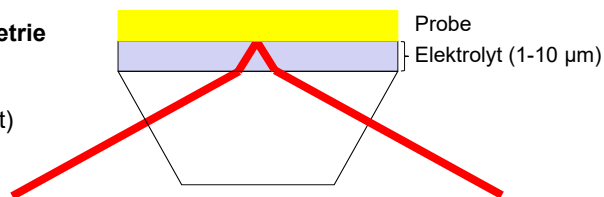
Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS)



Infrarotspektroskopie

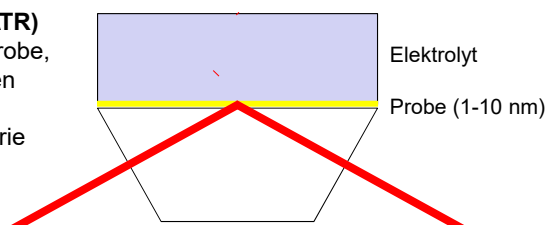
Externe Reflexionsgeometrie

- Dünne Elektrolytschicht (Verringerung von IR Absorption in Flüssigkeit)
- Beliebige Proben



Totalreflexionsgeometrie (ATR)

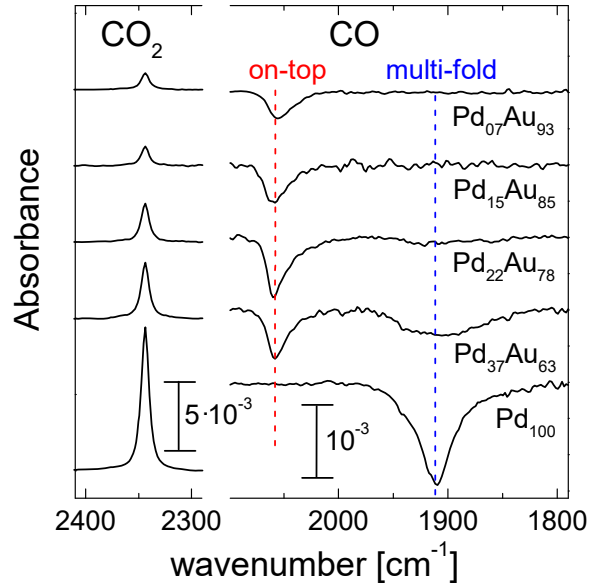
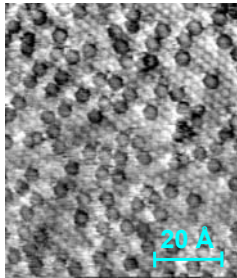
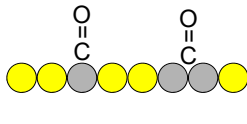
- Dünne halbtransparente Probe, Absorption der evaneszenten Welle
- Beliebige Elektrolytgeometrie



Subtraktion der bei unterschiedlichen Potentialen aufgenommenen IR Spektren
→ Beobachtung elektrochemisch induzierter Änderungen

Infrarotspektroskopie

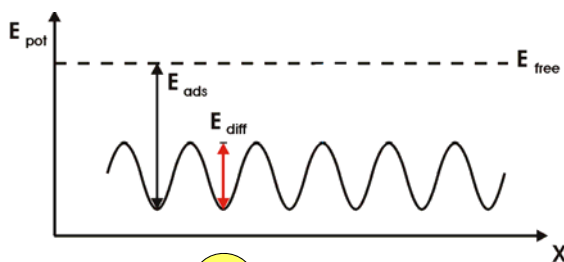
Adsorbiertes CO
(Bedeckung $\geq 7\%$) auf
PdAu(111)-Katalysator



F. Maroun, et al., *Science*, **293**, 1811-1814 (2001)

Adsorbatdiffusion auf Metalloberflächen

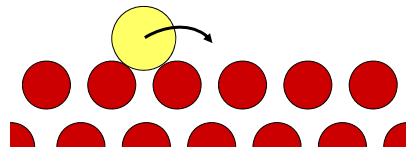
Tracer- Diffusion isolierter, atomarer Adsorbate



Sprungfrequenz:

$$v_d = v^0 \exp(-E_{diff} / kT)$$

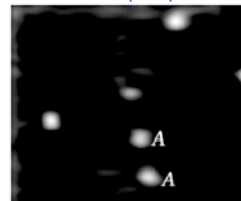
J. Barth, *Surf. Sci. Rep.*,
40 (2000) 149



Direkte Untersuchungen durch:

- Feldionenmikroskopie
- STM

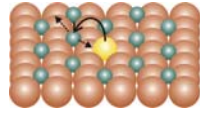
O/Ru(001)



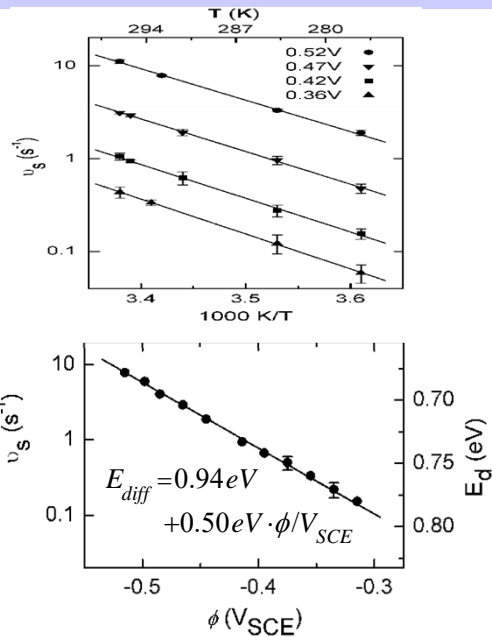
S. Renisch, et al., *PRL* **82** (1999) 3839

Diffusion an elektrochemischen Grenzflächen

Beispiel:
S / Cu(100)



<http://www.atomic-movies.uni-kiel.de>



T. Tansel, O.M. Magnussen, *Phys.Rev.Lett.* **96** (2006) 026101

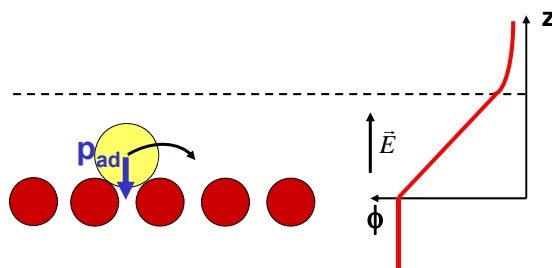
Potentialabhängigkeit der Diffusion

Elektrostatistischer Beitrag zur freien Adsorptionenthalpie:

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ad}^0 + \frac{p_{ad}}{\epsilon_0} \cdot \sigma_{Me}$$

→ Potentialabhängigkeit:

$$\frac{d(\Delta G_{ad})}{d\phi} = \frac{p_{ad}}{\epsilon_0} \cdot C_d$$



Unterschied im Ladungszustand / Dipolmoment des Adsorbats (inkl. Umgebung) zwischen Adsorptionplatz und aktiviertem Zustand

→ **elektrostatistischer Beitrag zur Diffusionsbarriere:**

$$E_{diff} = (\Delta G_{ad,act} - \Delta G_{ad}) = E_{diff}^0 + \frac{C_d}{\epsilon_0} \cdot (p_{ad,act} - p_{ad}) \cdot \phi$$

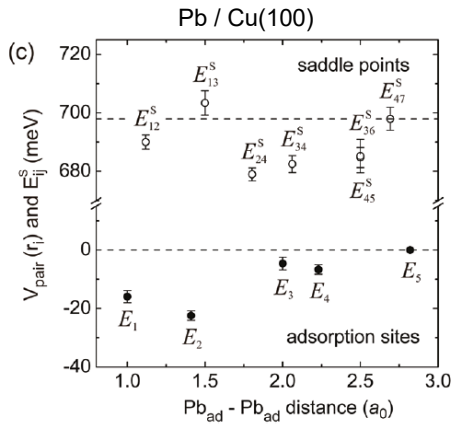
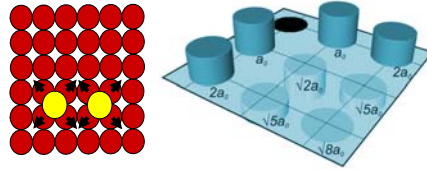
Analog für:

- Oberflächendefekte (z.B. Diffusion von Adatomen, Fehlstellen)
- Andere Aktivierungsenergien (z.B. Bildung von Adatomen an Stufen)

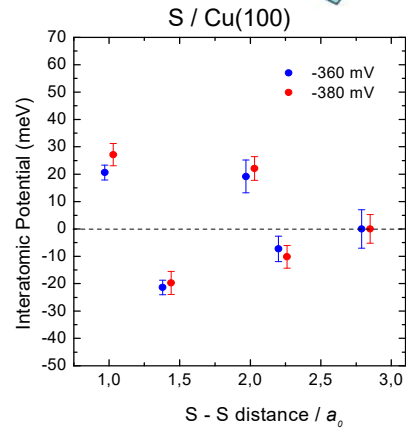
Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen

Wechselwirkungen:

- Direkt (z.B. Dipol-Dipol)
- Indirekt (z.B. elastische und elektronische Wechselwirkungen)



S. Guezo et al., *J.Phys.Chem. C* **115** (2011) 19336



A. Taranovskyy, et al.,
Phys.Rev.Lett. **104** (2010) 106101