

## 2 Eigenschaften des Ruthenium-Substrats, der Adsorbate Xenon und Sauerstoff und die Physik der Adsorption

Die Daten zu den Elementen stammen größtenteils aus dem Internet<sup>1</sup>, sofern nicht anders vermerkt. Berichte über den Verlauf der Entdeckung der Elemente sind dort, aber beispielsweise auch in [Wee56] und [McK35] zu finden.

### 2.1 Ruthenium

Ruthenium (chemisches Zeichen: Ru) ist ein hartes, silbrigweißes Übergangsmetall, das bei Raumtemperatur ein Festkörper ist, an der Oberfläche glänzt und unter Normalbedingungen an Luft nicht oxidiert.

Seinen Ursprung hat der Name Ruthenium im lateinischen Wort “Ruthenia”, was “Rußland” bedeutet. Der Volksstamm der Ruthenen, eine ukrainischsprachige Minderheit, die sich der kyrillischen Schrift bedient und der christlich orthodoxen Religion angehört, lebt im Gebiet zwischen der östlichen Slowakei und der Ukraine. Der Entdecker des Elements steht nicht zweifelsfrei fest: Ru wurde 1844 von dem Russen Carl Claus isoliert, der es als in Königswasser unlöslichen Teil von Rohplatin fand und ihm den Namen seiner Heimat gab. Anderen Berichten zufolge entdeckte der polnische Chemiker und Professor an der Universität Vilnius Andrius Sniadecki bereits 1807 eine Rutheniumverbindung und gab ihr den Namen “Vestium” (mittelalterliches Lateinisch für “Kleidung”).

Im Periodensystem hat Ru die Ordnungszahl 44 bei einer relativen Atommasse von 101.07 u im natürlichen Isotopengemisch.

Ru-Isotop (u)	96	98	99	100	101	102	104
Häufigkeit (%)	5.54	1.87	12.76	12.60	17.06	31.55	18.62

**Tabelle 2.1:** Häufigkeit natürlicher Ru-Isotope

Die Kristallstruktur von Ru ist die der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hexagonal closed packed, hcp) mit den Gitterkonstanten  $a=2.7059 \text{ \AA}$  und  $c=4.2815 \text{ \AA}$  bei 298 K ( $1 \text{ \AA}=100 \text{ pm}$ ). Ein idealer hcp-Kristall hat ein  $c/a$ -Verhältnis von  $\sqrt{8/3}=1.633$ , bei Ru beträgt es 1.582. Größere Abweichungen findet man beispielsweise bei Zink ( $c/a=1.861$ ) und Cadmium ( $c/a=1.886$ ). Die

<sup>1</sup> <http://www.ktu.lt/en/science/journals/humanis>, <http://www.uniterra.de>, <http://www.webelements.com>

## 2 Eigenschaften des Ruthenium-Substrats, der Adsorbate Xenon und Sauerstoff und die Physik der Adsorption

hcp-Struktur stellt kein Bravais-Gitter dar, da die Elementarzelle zwei Atome als Basis enthält. Die Koordinationszahl ist 12. Die Bindungsenergie eines Ru-Atoms im Kristallgitter beträgt 650 kJ/mol [Göp94]. Ru hat eine Dichte von  $12370 \text{ kg/m}^3$ . Der Schmelzpunkt liegt bei 2600 K und der Siedepunkt je nach Literaturzitat bei 4173-4423 K. Die thermische Leitfähigkeit beträgt  $120 \text{ W/(K m)}$  und der lineare Ausdehnungskoeffizient  $6.4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ .

Hauptsächliche Vorkommen von Ru sowohl in reiner Form als auch in Verbindung mit Platin, Osmium und Iridium liegen auf dem amerikanischen Kontinent und in Südafrika; seine Konzentration in Erzen ist gering. Ru wird auch in Verbindungen mit Nickel gefunden, aus denen es im kommerziellen Maßstab wiedergewonnen werden kann. Die weitaus größten Mengen findet man in Meteoriten mit einem Atomanteil von 0.16 ppm. Die weltweite Jahresproduktion von Ru liegt bei weniger als 120 kg.

Das Element findet Verwendung als Material zum Härten von Platin- und Palladiumwerkstoffen und führt als Legierungsbestandteil zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von Platin, Palladium und Titan. Weiterhin ist Ru ein vielseitiger Katalysator mit Einsatzmöglichkeiten bei der Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff, der Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Reaktion) oder der Entschwefelung von Ölprodukten.

Die Elektronenkonfiguration von Ru im Grundzustand ist  $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$ . Es oxidiert in Luft bei ungefähr 1070 K. Bekannte Oxide sind das bei Raumtemperatur stabile  $\text{RuO}_2$  und das leichtflüchtige, giftige  $\text{RuO}_4$ .

### 2.1.1 Die Ru(10-10)-Oberfläche

In Abb. 2.1 ist die (10-10)-Fläche des Rutheniumkristalls dargestellt. Sie besitzt eine rechteckige Elementarzelle mit einer Fläche von  $1.158 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$  und einer Oberflächenkonzentration von  $8.636 \cdot 10^{18} \text{ Ru-Atome/m}^2$ .

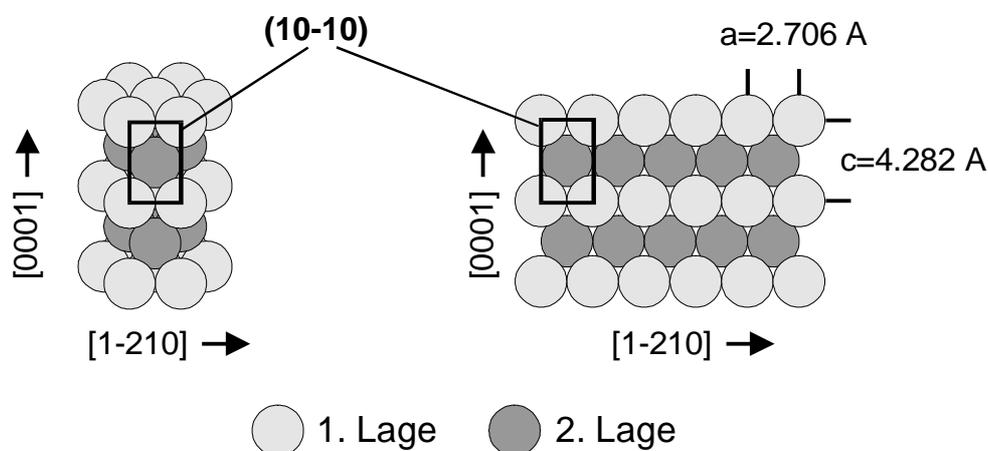


Abbildung 2.1: Kristallstruktur und (10-10)-Oberfläche von Ruthenium

## 2 Eigenschaften des Ruthenium-Substrats, der Adsorbate Xenon und Sauerstoff und die Physik der Adsorption

Die Atome der zweiten Lage sind in [1-210]-Richtung um  $\frac{1}{2} a$  und in [0001]-Richtung um  $\frac{1}{2} c$  versetzt angeordnet. Sie liegen ohne Berücksichtigung der Relaxation um  $(a/\sqrt{12}=0.781)$  Å unter der ersten Lage. Die hcp(10-10)-Oberfläche ist rau und offen mit einer ausgeprägten Grabenstruktur, die eine große Ähnlichkeit mit fcc(110)-Oberflächen aufweist. Ebenso wie diese besitzt Ru(10-10)  $C_{2v}$ -Symmetrie mit zwei Spiegelebenen in den Hauptachsenrichtungen. Die Anisotropie, ausgedrückt durch das Verhältnis  $V$  der Längen der Oberflächentranslationsvektoren, ist bei der (10-10)-Fläche eines idealen hcp-Kristalls mit  $V=\sqrt{8/3}$  (=1.633) größer als bei - unrekonstruierten - fcc(110)-Flächen mit  $V=\sqrt{2}$  (=1.414).

## 2.2 Xenon

Xenon gehört zur Gruppe der Edelgase. Das chemische Zeichen ist Xe, seine Ordnungszahl ist 54, die relative Atommasse beträgt 131.29 u.

Xe-Isotop (u)	124	126	128	129	130	131	132	134	136
Häufigkeit (%)	0.09	0.09	1.92	26.44	4.08	21.18	26.89	10.44	8.87

**Tabelle 2.2:** Häufigkeit natürlicher Xe-Isotope

Xe kommt bei 298 K im gasförmigen Aggregatzustand und in kleinen Mengen (1 ppm) in der Atmosphäre vor. In der Marsatmosphäre beträgt sein Anteil 0.08 ppm. Das farblose, inerte Gas tritt als Nebenprodukt bei der fraktionierten Kondensation in der Luftverflüssigung auf.

Der Name Xenon stammt von dem griechischen Wort “xenos” ab und bedeutet “fremd”. Sir William Ramsay und Morris W. Travers entdeckten 1898 in England neben den leichteren Edelgasen Krypton und Neon auch Xenon, als sie große Mengen an verflüssigter Luft verdampfen ließen. Die Kristallstruktur von Xe ist kubisch flächenzentriert (face centered cubic, fcc). Bei 35 K beträgt der Xe-Xe-Abstand 4.35 Å, die Gitterenergie beträgt 15.54 kJ/mol [Ung79]. Der Schmelzpunkt liegt bei 161.4 K und der Siedepunkt bei 165.1 K. Elektrische Xe-Gasentladungen (beispielsweise in der Sputterkanone einer Vakuumapparatur) erzeugen bläuliches Licht. Xe findet Verwendung in Blitzlampen und als Füllgas in Xenonlampen von Kraftfahrzeugen. In einem typischen Excimer-Laser<sup>2</sup>, dem XeCl-Laser, wird UV-Licht beim

---

<sup>2</sup> Excimer-Laser sind leistungsstarke Puls laser mit Wellenlängen zwischen 175 und 480 nm. “Excimer” ist ein Kunstwort, das die beiden Wörter “excited” und “dimer” enthält. Diese beziehen sich auf zweiatomige Moleküle, bei denen sich ein Atom in einem angeregten Zustand befindet. Beim stimulierten Zerfall solcher Moleküle wird Laserstrahlung freigesetzt.

## 2 Eigenschaften des Ruthenium-Substrats, der Adsorbate Xenon und Sauerstoff und die Physik der Adsorption

Zerfall der Verbindung zwischen einem angeregten Xe-Atom und einem Chlor-Atom freigesetzt. Mit dieser UV-Strahlung können bei operativen Eingriffen am Menschen Kaltschnitte (ohne Erwärmung des Gewebes) durchgeführt werden.

Xe hat vollständig abgeschlossene Elektronenschalen. Trotzdem kann es chemische Verbindungen eingehen. 1962 wurde von Bartlett mit Xenonhexafluoroplatinat die erste echte Edelgasverbindung dargestellt. Auch bekannt sind Xe-Verbindungen mit stark elektronegativen Reaktionspartnern wie die Xe-Fluoride  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$  und  $\text{XeF}_6$  sowie die Xe-Oxide  $\text{XeO}_4$  und das explosive  $\text{XeO}_3$ . Die Jahresproduktion beträgt weltweit 600 kg mit Reserven aus atmosphärischem Xenon von 2 Milliarden Tonnen.

### 2.3 Sauerstoff

Sauerstoff, das Element mit der Ordnungszahl 8 im Periodensystem, hat das chemische Zeichen O für "Oxygen". Er besitzt eine Masse von 15.9994 u und gehört zur Gruppe der Chalkogene. Der Name Oxygen stammt von den griechischen Wörtern "oxus" (scharf) und "genes" (Erzeuger), was soviel wie "Säurebildner" bedeutet.

O-Isotop (u)	16	17	18
Häufigkeit (%)	99.757	0.038	0.205

**Tabelle 2.3:** Häufigkeit natürlicher O-Isotope

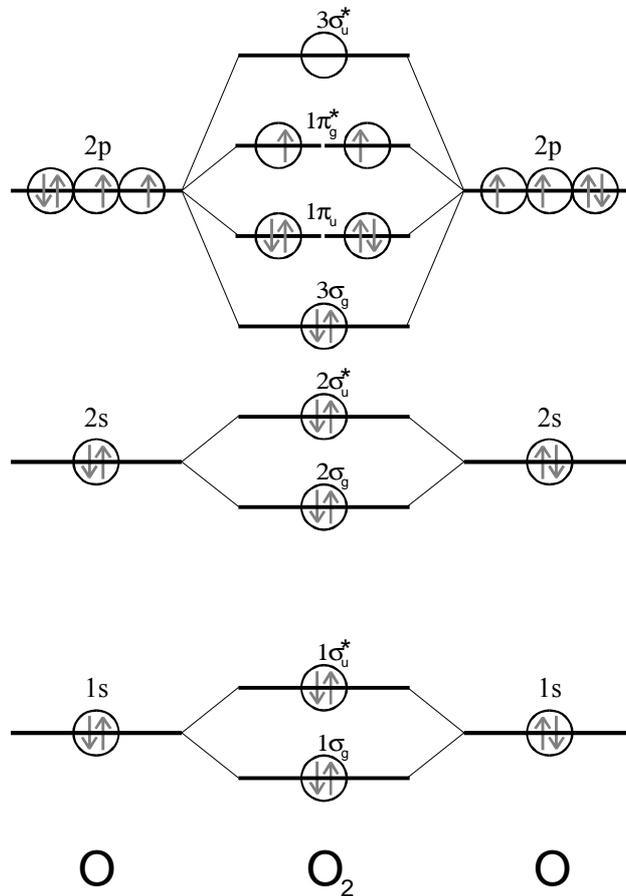
Die Entdeckung des Sauerstoffs wurde unabhängig voneinander dem Engländer Joseph Priestley 1774 und dem Schweden Carl Wilhelm Scheele 1777 (wegen einer Verzögerung der Veröffentlichung aufgrund von Schwierigkeiten mit Verlegern) zugeschrieben. Über ein Jahrhundert lang hatte sich zuvor die sogenannte Phlogiston-Theorie gehalten, an die auch beide Entdecker glaubten. Diese Theorie besagt unter anderem, daß in jeder Materie ein brennbarer Teil enthalten sei, der bei Verbrennung aus der Materie in die Luft entweicht: das Phlogiston (griechisch für "entzündlich"). Antoine Lavoisier konnte durch Experimente mit Zinn an Luft und im Vakuum schließlich zeigen, daß Phlogiston eine negative Masse besitzen müsse, was letztendlich diese Theorie ins Wanken brachte und bewies, daß Zinn sich "mit etwas aus der Luft" (dem von Priestley und Scheele entdeckten Gas) verbunden hatte.

Der Schmelzpunkt von Sauerstoff liegt bei 54.8 K, der Siedepunkt bei 90.2 K. Die Kristallstruktur ist bis 23.9 K monoklin ( $\alpha$ -Phase), bis 43.8 K rhomboedrisch ( $\beta$ -Phase) und bis 54.4 K kubisch ( $\gamma$ -Phase). Mit steigendem Sauerstoffdruck finden weitere Phasenübergänge statt,

2 **Eigenschaften** des Ruthenium-Substrats, der Adsorbate Xenon und Sauerstoff und die Physik der Adsorption

von der  $\alpha$ -Phase zur orthorhombischen  $\delta$ -Phase bei 3 GPa, anschließend zur monoklinen  $\epsilon$ -Phase bei 10 GPa und schließlich zur ebenfalls monoklinen  $\xi$ -Phase bei 96 GPa ([Ota99] und Zitate dort).

Der Aggregatzustand von Sauerstoff bei 298 K ist gasförmig, das Gas ist farb-, geruch- und geschmacklos. Flüssiger und fester Sauerstoff hat eine blaßblaue Farbe. Ein Fünftel der Erdatmosphäre besteht aus Sauerstoff. Unter Normalbedingungen existiert das Gas als zweiatomiges Molekül mit einer Doppelbindung. Dieses  $O_2$ -Molekül besitzt eine Dissoziationsenergie von 498.67 kJ/mol und gehört zur Raumgruppe  $D_{\infty h}$ . Durch die offene Schale mit parallelen Spins ( $S=1$ ) hat  $O_2$  diradikalischen Charakter und ist paramagnetisch. Es liegt im Grundzustand als Triplett  ${}^3\Sigma_g^-$  vor und hat eine Bindungslänge von 1.20741 Å. Abb. 2.2 zeigt das Molekülorbitalschema für  $O_2$ .



**Abbildung 2.2:** Molekülorbitalschema des Sauerstoffmoleküls. Das  $3\sigma_u^*$ -Orbital ist nicht besetzt, der  $1\pi_g^*$ -Zustand enthält 2 Elektronen mit parallelem Spin

Ozon ( $O_3$ ), das andere Sauerstoffallotrop, ist ein wichtiger Bestandteil der Atmosphäre. Es entsteht durch eine Reaktion des Sauerstoffmoleküls mit atomarem Sauerstoff, der beispielsweise

in Funkenstrecken an Luft oder durch Einwirken ultravioletter Strahlung erzeugt wird. Das metastabile, diamagnetische  $O_3$  hat einen charakteristischen Geruch. Es schwächt die Intensität der UV-Strahlung der Sonne ab und mindert so das Risiko von krankhaften Veränderungen der Haut.

Sauerstoff geht mit allen chemischen Elementen außer den leichtesten Edelgasen in den verschiedensten Stöchiometrien Verbindungen ein, wobei er als O-Kation, O-Anion oder in kovalenter Bindung auftritt. Er ist sehr reaktiv und kann mit den meisten Elementen Oxide bilden. Sauerstoff ist unentbehrlich für aerobe Lebewesen.

Jährlich werden 100 Mio. Tonnen Sauerstoff für industrielle Zwecke gewonnen. Seine Reaktivität bringt neben vielen Vorteilen auch Nachteile für die Volkswirtschaft mit sich: In den USA werden schätzungsweise 40% der jährlichen Stahlproduktion für den Ersatz korrodierter Teile aufgewendet [Gum89].

## **2.4 Die Adsorption**

Im Gegensatz zur molekularen Adsorption ist die Zahl der Freiheitsgrade bei Adsorption von Edelgasenatomen aufgrund ihrer Kugelsymmetrie in der Gasphase reduziert. Trotz dieser Vereinfachung ist die Natur der Edelgas-Metall-Wechselwirkung nicht geklärt. Bei manchen Xe-Metall-Systemen muß angenommen werden, daß zusätzlich zur van der Waals-Anziehung ein gerichteter, chemischer Anteil an der Bindung besteht, der die hohen Adsorptionsenergien bis über 40 kJ/mol erklären und auch zu On-Top-Adsorption von Xe-Atomen auf Übergangsmetalloberflächen führen kann.

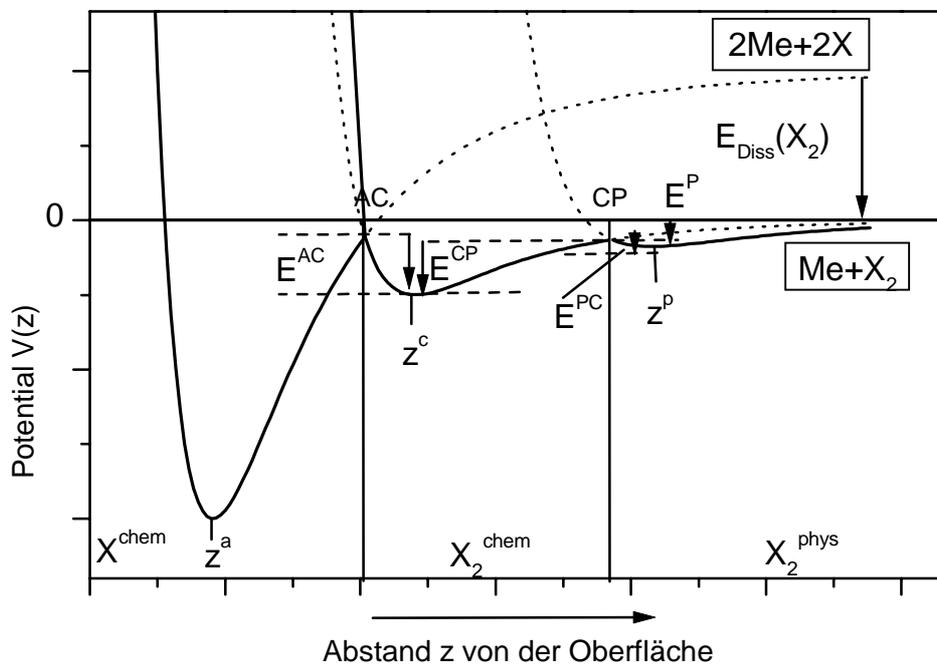
Die Adsorption von homonuklearen, zweiatomigen Molekülen auf einer Metalloberfläche kann auf vielfältige Weise stattfinden. Bei tiefen Temperaturen kann das Molekül physisorbieren, es kann aber auch näher an der Oberfläche adsorbieren und chemische Bindungen ausbilden, die sich wiederum durch die Adsorptionsgeometrie unterscheiden können (beim Sauerstoffmolekül superoxo- und peroxo-Spezies). Außerdem kann das Molekül bei der Annäherung an die Oberfläche spontan oder durch Zufuhr einer Aktivierungsenergie dissoziieren.

Abb. 2.3 zeigt ein Adsorptionsmodell [Elg97] für den Potentialverlauf bei der Annäherung eines homonuklearen, zweiatomigen Moleküls (Kurve "Me+X<sub>2</sub>") an eine Oberfläche. Zuerst folgt das Molekül einem schwachen Physisorptionspotential mit einem Minimum bei  $z^P$  relativ weit vor der Oberfläche. Energiezufuhr  $E^{PC}$  bewirkt einen Übergang zu einem chemisorbierten Zustand, in dem das Molekül noch nicht dissoziiert ist. Prinzipiell handelt es sich hier um einen sogenannten sequentiellen Precursor-Mechanismus, bei dem das Molekül erst im physisorbierten Zustand eingefangen werden muß, bevor es in den chemisorbierten Zustand übergehen kann, von dem aus Dissoziation möglich ist. Rettner und Mullins [Ret91] haben vorgeschlagen, daß ein Einfang auch

2 **Eigenschaften** des Ruthenium-Substrats, der Adsorbate Xenon und Sauerstoff und die Physik der Adsorption

in den molekular chemisorbierten Zustand möglich ist, wenn das Molekül eine kinetische Energie von über 25 kJ/mol besitzt, da sie ein Anwachsen des Haftkoeffizienten bei dieser Energie feststellten. Luntz et al. [Lun88], [Lun89] schätzten eine Aktivierungsbarriere von 100 kJ/mol für die direkte Adsorption in den molekular chemisorbierten Zustand ab, was bedeutet, daß dieser Adsorptionspfad für Moleküle mit einer Gastemperatur von 300 K nicht zugänglich ist.

Energiezufuhr  $E^{AC}$ , beispielsweise durch Heizen des Kristalls oder elektronische Anregung, bewirkt die Überwindung der Aktivierungsbarriere zur Dissoziation, und der Sauerstoff chemisorbiert atomar. Die Adsorption von Wasserstoff oder Sauerstoff auf vielen Übergangsmetalloberflächen findet bei Raumtemperatur unter spontaner Dissoziation des Moleküls statt.



**Abbildung 2.3:** Beispiel für verschiedenen Adsorptionszustände (durchgezogene Kurve) eines homonuklearen, zweiatomigen Moleküls  $X_2$  (nach [Elg97]). Der Nullpunkt des Potentials  $V(z)$  entspricht der Energie eines freien  $X_2$ -Moleküls in der Gasphase ( $z \rightarrow \infty$ )

Ein System, bei dem die einzelnen Bereiche aus Abb. 2.3 untersucht wurden, ist  $O_2$  auf Pt(111). Dort liegt die Übergangstemperatur zwischen Physisorption und Chemisorption bei 45 K [Lun89]. Mit EELS wurden zwei verschiedene peroxy-Spezies ( $O_2^{2-}$ ) gefunden und On-Top-respektive Brücken-Plätzen zugeordnet [Ste82]. XPS-, UPS-, XAS- sowie AES-Daten deuten auf einen Muldenplatz eines superoxo-Zustands ( $O_2^-$ ) bei 90 K und einen peroxy-ähnlichen Zustand

## *2 Eigenschaften des Ruthenium-Substrats, der Adsorbate Xenon und Sauerstoff und die Physik der Adsorption*

bei 135 K hin [Pug95]. Zwischen 130 und 150 K dissoziieren die chemisorbierten Moleküle. Die Sauerstoffatome besetzen fcc-Plätze und bilden eine (2x2)-Phase [Ret91].

Anders ist der Verlauf beispielsweise bei der Adsorption von Sauerstoff auf Au(110)-(1x2), wie von J. M. Gottfried beschrieben [Got99]. Ähnlich wie bei der Adsorption von Wasserstoff auf den Münzmetallen Au, Ag und Cu [Chr91] muß auch dort erst eine Aktivierungsenergie zugeführt werden, d. h. der Schnittpunkt CP liegt über dem Energienullpunkt. Auch findet keine Chemisorption des Sauerstoffmoleküls wie beispielsweise auf Ag(110) statt, so daß das Potentialminimum im Bereich  $X_2^{\text{chem}}$  in Abb. 2.3 fehlt und die Punkte AC und CP übereinanderliegen. Das Sauerstoffmolekül dissoziiert also nicht bei Annäherung an die Au-Oberfläche. Im konkreten Fall kann die Aktivierungsenergie auch nicht thermisch zugeführt werden, da der physisorbierte Sauerstoff bereits bei  $T < 60$  K desorbiert. Eine Dissoziation und nachfolgende Chemisorption des Sauerstoffs wird hier durch Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Elektronenbeschuß erreicht.