

7 Synchrotronstrahlung und Oberflächenchemie

Hans-Joachim Freund, Bochum

Die Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen und ihrer Wechselwirkung mit Molekülen stellt einen wesentlichen Forschungsschwerpunkt mit Synchrotronstrahlung dar. Eine grundlegende Kenntnis der elektronischen und geometrischen Struktur von Oberflächen ist entscheidend für ein Verständnis chemischer Vorgänge an Gas-Festkörper-Grenzflächen. Chemie und Physik von Oberflächen sind daher untrennbar verbunden. Wichtige Bereiche der Technologie, wie etwa die heterogene Katalyse, Abgasreinigung, Mikrostrukturtechnik und Korrosionsschutz, um nur wenige zu nennen, profitieren von solcher Kenntnis.

Die Atome in der Oberfläche eines Festkörpers sind häufig, im Gegensatz zur Situation im Volumen des Festkörpers, chemisch nicht abgesättigt und zeichnen sich daher durch eine hohe chemische Reaktivität aus. Diese erhöhte Reaktivität kann dazu genutzt werden, um chemisch besonders reaktionsträge Moleküle, wie etwa Stickstoff oder Kohlendioxid, bei moderaten Temperaturen und Drücken, d.h. unter erheblicher Energieeinsparung und verminderter Umweltbelastung, zur Reaktion zu bringen und in wertvolle Chemikalien überzuführen. So gelingt es zum Beispiel bereits bei Temperaturen um -170°C , N_2 an einer reinen $\text{Fe}(111)$ Oberfläche zu dissoziieren, während ein solcher Vorgang in der Gasphase sehr viel höhere Temperaturen benötigt. Der auf der Oberfläche vorliegende Stickstoff zeigt große Reaktivität gegenüber koadsorbiertem Wasserstoff unter Bildung von Ammoniak. Photoemissionsuntersuchungen mittels Synchrotronstrahlung waren wesentlich für die Aufklärung der geometrischen und elektronischen Struktur der im Laufe der Reaktion auftretenden Zwischenprodukte. Das Stickstoffmolekül nimmt vor der Dissoziation eine Geometrie ein, bei der es seitwärts mit den Metallatomen der Unterlage wechselwirkt und so ein Aufbrechen der starken Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung ermöglicht.

Ein anderes reaktionsträges Molekül, Kohlendioxid, kann bei Adsorption an Oberflächen auch aktiviert werden. Das in der Gasphase lineare Kohlendioxidmolekül bildet bei der Wechselwirkung mit einer $\text{Ni}(110)$ Oberfläche zum Beispiel bereits bei -150°C ein gewinkeltes Anion und kann schon unterhalb -80°C in Kohlenmonoxid und Sauerstoff dissoziieren oder weitere

chemische Reaktionen eingehen. Solche Reaktionen kann man nicht nur an Metalloberflächen sondern auch an Schichtsystemen und an Verbindungsoberflächen z.B. von Übergangsmetalloxiden beobachten. Die meisten dieser Untersuchungen werden unter Ultrahochvakuumbedingungen durchgeführt, weil man zur Untersuchung Elektronen verwendet, die aus der Oberfläche ausgelöst werden und bei einem dichteren umgebenden Medium die Nachweisapparatur nicht unbeeinflusst erreichen würden.

In jüngster Zeit ist es gelungen, mittels Synchrotronstrahlung und anschließender Röntgenfluoreszenzanalyse chemische Reaktionen an Oberflächen direkt in-situ, d.h. bei Anwesenheit einer Gasatmosphäre, zu verfolgen. Dabei benutzt man Lichtquanten im weichen Röntgengebiet, mit denen man innere Elektronen in unbesetzte Molekülzustände anregt und die bei der Abregung wieder emittierte weiche Röntgenstrahlung als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes aufzeichnet. Durch die Ausnutzung eines reinen Photonenexperimentes entfällt die Notwendigkeit des bei Elektronenemission unverzichtbaren Vakuums als experimentelle Randbedingung. Damit gelingt es bei Anwesenheit einer Gasatmosphäre Chemiesorptions- und Austauschvorgänge oder gar Dehydrogenisierungsstudien an adsorbierten Kohlenwasserstoffen experimentell zu verfolgen. Üblicherweise werden die Untersuchungen vorwiegend an idealen homogenen Modellsubstraten studiert. In technischen Prozessen laufen diese Vorgänge an sehr heterogenen Proben ab, und es wäre interessant, die laterale Verteilung der Reaktivität an den heterogenen Proben zu verfolgen und mit den Ergebnissen an den Modell-Systemen zu vergleichen. Dieser weitere Schritt kann dann erfolgreich vollzogen werden, wenn Lichtquellen ausreichender Intensität zur Verfügung stehen, um solche Reaktionen lateral aufgelöst, d.h. mit fokussiertem Strahl in einem Mikroskop verfolgen zu können.

Dies ist aber nur eine Entwicklungsrichtung in der Anwendung von Synchrotronstrahlung auf dem Gebiet der Oberflächenchemie. Andere wichtige Bereiche seien hier genannt:

Zum Beispiel die Untersuchung von dünnen Polymerschichten auf Oberflächen oder damit verwandt, das Studium von elektronischer und geometrischer Struktur von Langemuir-Blodgett oder selbstorganisierenden Filmen. In diesem Zusammenhang wird die mit den Synchrotron-Strahlungsquellen der dritten Generation (z.B. BESSY-II) zur Verfügung stehende Strahlung höherer Intensität in Verbindung mit höherer erreichbarer Auflösung zu neuen Erkenntnissen über die zwischenmolekularen Wechselwirkungsmechanismen führen. Solche Studien sind wichtig für ein grundlegendes Verständnis von verschiedenen, auch technisch wichtigen Prozessen, so zum Beispiel der

Polymerhaftung auf anorganischen Substraten, dem "packaging" bei hochintegrierten Schaltungen und in der Nanotechnologie ganz allgemein.

Die Untersuchung magnetischer Materialien wird in Zukunft auch im Bereich der Oberflächenchemie eine wesentliche Rolle spielen. Inwieweit die Adsorption von Molekülen aus der Gasphase die magnetischen Eigenschaften von Substraten beeinflusst, ist eine für die Materialwissenschaften außerordentlich wichtige Frage. Zirkularpolarisierte Strahlung hoher Intensität und hohen Polarisationsgrades wird Einblicke in dieses noch relativ neue Feld erlauben. Man denke nur an grundlegende Fragen aus dem Bereich der Informationsspeicherungs-Technologie.

Die mit den neuen Speicherringen der dritten Generation mit ausreichender Intensität zur Verfügung stehende zirkular-polarisierte Strahlung wird auch genutzt werden können, um Einblicke in grundlegende Fragen der Pharmazie bzw. der Darstellung von Pharmazeutika zu erlauben. In diesen Bereichen spielt die optische Aktivität oder Chiralität, also welcher der optischen Antipoden als Medikament eingesetzt wird, eine große Rolle. Bei einigen verwandten Herstellungsverfahren spielen katalytische Prozesse für die gezielte Erzeugung der Antipoden die entscheidende Rolle. Solche Verfahren bezeichnet man als asymmetrisch-katalytische Vorgänge. Die Steuerung der elementaren Prozesse der Adsorption geschieht an den Festkörperoberflächen durch die Chiralität von Adsorbaten und Substrat. Die Zirkularpolarisation wird in Zukunft verstärkt genutzt werden können, um hier neue, technologisch interessante Erkenntnisse zu gewinnen.

Zum Schluß sollte noch das Studium dynamischer Prozesse an Oberflächen erwähnt werden. Ein Beispiel ist die Untersuchung lichtinduzierter Desorptionsprozesse an Oberflächen. Für ein grundlegendes Verständnis solcher Vorgänge ist die Kenntnis der Verteilung der eingestrahlten Lichtenergie auf die desorbierenden Teilchen wichtig, weil sich daraus grundsätzliche Aussagen über den Anregungsmechanismus erhalten lassen. Hierzu wird die sogenannte „Zeitstruktur“ der Synchrotronstrahlung ausgenutzt. Diese kommt dadurch zustande, daß die Elektronen nicht den Speicherring über die gesamte Länge kontinuierlich füllen, sondern in kleinen, räumlich begrenzten Paketen, den sogenannten „bunches“. Daher erreicht die Strahlung sozusagen in Form von Lichtblitzen den Experimentator. Die Umlaufdauer der "bunches" und die Dauer der Lichtblitze im Pikosekundenbereich kann gewissermaßen als Uhr für die zeitabhängige Beobachtung dynamischer Vorgänge genutzt werden.

Diese kleine Auswahl aktueller und zukunftsorientierter Fragestellungen zeigt, welche Rolle die Nutzung von Synchrotronstrahlung für die Ober-

flächenchemie spielt, und unterstreicht die Notwendigkeit, auch in Zukunft das Experimentieren auf diesem Gebiet zu ermöglichen.