

Wechselwirkung kleiner Au-Teilchen mit Farbzentren auf einkristallinen MgO(001)-Filmen**

Martin Sterrer, Maxim Yulikov, Esther Fischbach, Markus Heyde, Hans-Peter Rust, Gianfranco Pacchioni, Thomas Risse* und Hans-Joachim Freund

Gold wurde lange Zeit als katalytisch inaktives Metall angesehen. Dies änderte sich durch die Entdeckung dezidiert katalytischer Aktivität für kleine Au-Cluster auf Trägermaterialien.^[1-3] Seitdem wurde auf vielfältige Weise versucht, die mikroskopischen Mechanismen dieser Systeme aufzuklären.^[4,5] Eine Strategie besteht in der Untersuchung von Modellsystemen, bei denen Au auf definierte Substrate aufgebracht wird. Solche Systeme wurden sowohl experimentell als auch theoretisch eingehend studiert (siehe z. B. Lit. [6-11]). Vorrangig wurden Partikelgrößen- und elektronische Effekte als mögliche Gründe für dieses Verhalten diskutiert. Bei diesen Effekten spielt insbesondere die Wechselwirkung der Partikel mit dem Substrat eine entscheidende Rolle, die allerdings durch die Vielzahl der zu betrachtenden Adsorptionsplätze recht komplex ist. In oxidischen Substraten – wie MgO – werden neben niedrig koordinierten Plätzen auch Sauerstoff-Fehlstellen, oft Farbzentren genannt, als bedeutsam erachtet, da an diesen Plätzen abgeschiedene Metallpartikel andere Eigenschaften zeigen sollten als Teilchen an hoch koordinierten Plätzen. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen haben unlängst eine bevorzugte Adsorption von Au-Atomen und Au₂-Dimeren an einfach geladenen (F⁺) sowie neutralen Farbzentren (F⁰) vorhergesagt.^[9] Für diese Systeme wurde in derselben Arbeit ein Übergang von negativer Ladung vom Substrat zum Au-Atom prognostiziert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Rechnungen der Gruppe um Landman für Au₃-Cluster. Durch Kombination

[*] Dr. M. Sterrer, Dr. M. Yulikov, Dipl.-Chem. E. Fischbach, Dr. M. Heyde, Dr. H.-P. Rust, Prof. Dr. G. Pacchioni, Dr. T. Risse, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Chemische Physik
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4316
E-mail: risse@fhi-berlin.mpg.de
Prof. Dr. G. Pacchioni
Dipartimento di Scienza dei Materiali
Università di Milano-Bicocca
via R. Cozzi, 53, 20125 Milano (Italien)

[**] M.S. dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für ein Erwin-Schrodinger-Stipendium (No. J2345-B10), E.F. der Studienstiftung des deutschen Volkes und G.P. der Alexander von Humboldt-Stiftung für die gewährte Unterstützung. Diese Arbeit wurde zu Teilen von der Europäischen Union durch das STRP-Projekt GSOMEN sowie im Rahmen des Projekts IDECAT unterstützt. Weiterhin danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

dieser Rechnungen mit IR-spektroskopischen Experimenten an Au₃-Clustern auf MgO-Oberflächen unterschiedlicher Rauigkeit wurde geschlossen, dass die katalytische Aktivität der rauen Filme auf die Wechselwirkung der Au₃-Teilchen mit Farbzentren des MgO-Films zurückzuführen ist.^[7]

Dagegen fehlt bislang eine direkte experimentelle Korrelation zwischen dem Vorliegen von Farbzentren auf der Oberfläche, Wechselwirkungen dieser Zentren mit Metallatomen oder Clustern und den Eigenschaften dieser Metallatome oder Cluster (wie sie beispielsweise durch die CO-Streckschwingungsfrequenz charakterisiert wird). Die vorliegende Arbeit hatte daher zum Ziel, eine solche Korrelation anhand der Wechselwirkung von kleinen Au-Partikeln mit den Farbzentren einkristalliner MgO-Filme aufzustellen. Das Vorliegen von Farbzentren und die Anlagerung von Au an diese Zentren wurden durch eine Kombination von Rastertunnelmikroskopie (STM) und EPR-Spektroskopie nachgewiesen. Die so charakterisierten Systeme dienen als Referenzsysteme zur Korrelation der CO-Streckschwingungsfrequenz mit den Eigenschaften von Au-Clustern, die an Farbzentren und regulären Plätzen adsorbiert sind.

Das obere STM-Bild in Abbildung 1a wurde an einem 3-4 Monoschichten (ML) dicken MgO-Film, der auf einem Ag(001)-Kristall aufgewachsen wurde, nach Elektronenbeschuss aufgenommen. Der Film ist durch rechteckige MgO-Facetten charakterisiert, deren Kanten parallel zu den [100]-Richtungen des MgO-Gitters verlaufen. Die hellen Punkte an den Kanten und Ecken der Facetten wurden durch den Elektronenbeschuss erzeugt und sind Farbzentren zuzuweisen,^[12] die

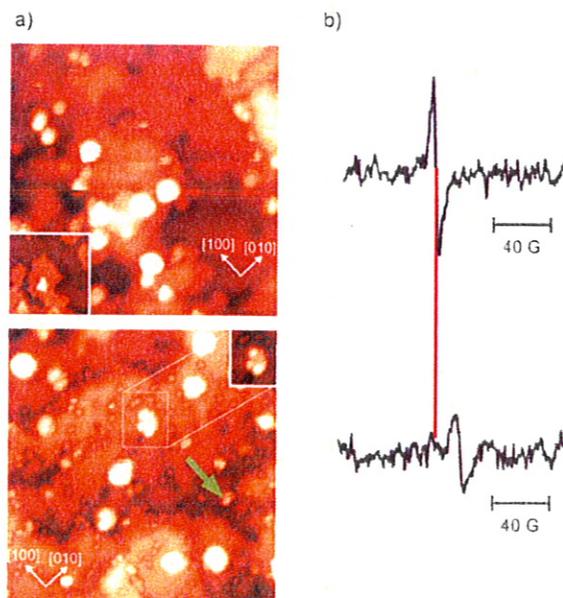


Abbildung 1. a) STM-Aufnahmen (Fläche: 30 × 30 nm²). Oben: 3-4 ML MgO(001)/Ag(001) nach Elektronenbeschuss, V_s = -3.0 V, I_t = 8 pA; Einschub: derselbe Bereich bei V_s = 3.5 V, I_t = 9 pA; unten: derselbe Bereich nach Aufdampfen von 0.035 ML Au bei 5-8 K; ein Au₂-Dimer ist mit einem grünen Pfeil markiert; Ausschnitt: Cluster auf einem Farbzentrum mit angepasstem Kontrast; V_s = 1.3 V, I_t = 10 pA. b) EPR-Spektren im Bereich von g=2. Oben: MgO(001)-Film auf Mo(001) nach Beschuss mit einer geringen Elektronendosis; unten: dieselbe Präparation nach Abscheidung von 0.015 ML Au.

im unbestrahlten Film nur in verschwindend kleiner Anzahl vorliegen. Anschließend wurde bei 5–8 K auf diesen Film 0.035 ML Au aufgedampft. Wie im unteren STM-Bild zu sehen, finden sich auf den Terrassen einzelne Au-Atome ebenso wie Au₂-Dimere (der grüne Pfeil markiert ein Beispiel). Die genaue Betrachtung dieser hellen Positionen sowie tunnelspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass dort kleine Au-Partikel entstehen (siehe Einschub).

Das obere EPR-Spektrum in Abbildung 1b wurde von einem 20 ML dicken MgO(001)-Film, der auf Mo(001) gewachsen wurde, nach Elektronenbeschuss erhalten. Das beobachtete EPR-Signal wurde bereits vorher F⁺-Zentren zugeordnet, die an Kanten und Ecken lokalisiert sind.^[12] Dieses Signal ist eine Folge des Elektronenbeschusses, denn für frisch präparierte Filme ist es nicht zu erkennen. In Übereinstimmung mit den tunnelmikroskopischen Ergebnissen kann für diese frisch präparierten Filme eine maximale Konzentration von 7×10^{11} Farbzentren cm⁻² geschätzt werden. Das EPR-Signal der Farbzentren verschwindet nach Zugabe von 0.015 ML Au bei 30 K. Dies kann direkt mit der Anlagerung einzelner Au-Atome an den Farbzentren erklärt werden, die eine Kopplung der Dublett-Grundzustände des Farbzenters und des Au-Atoms zu einem Singulett-Grundzustand des Adsorptionskomplexes bewirkt. Ein analoges Verhalten ist auch für die Adsorption kleiner Au-Teilchen zu erwarten, wie sie in STM-Untersuchungen gefunden wurden. Im unteren Spektrum findet sich ein neues EPR-Signal bei höherem Feld. Die Linie ist Teil eines Quartetts, das durch eine große isotrope Hyperfeinkopplungskonstante (ca. 1400 MHz) charakterisiert ist und einzelnen Au-Atomen zugewiesen werden kann. Eine detaillierte Analyse der Winkelabhängigkeit der Signale sowie der Hyperfeinkopplung zu Sauerstoffionen des MgO-Substrats zeigt, dass die Au-Atome auf den Terrassen des MgO-Films direkt oberhalb der Sauerstoffionen adsorbiert sind.^[13] Au₂-Dimere, die im STM beobachtet wurden, sind nicht direkt EPR-spektroskopisch detektierbar, jedoch ergibt sich die Existenz von Oligomeren aus Messungen mit unterschiedlichen Bedeckungen. Zusammenfassend lässt sich aus diesen Messungen schließen:

1. Ein unbestrahlter Film enthält eine verschwindend geringe Zahl an Farbzentren.
2. Farbzentren können durch Elektronenbeschuss erzeugt werden und lassen sich mithilfe von STM und EPR charakterisieren.
3. Au scheidet sich bei tiefen Temperaturen an diesen Farbzentren ab, aber auch an den regulären Terrassenplätzen des MgO-Films.

Diese Systeme dienen im Folgenden zur Korrelation der CO-Streckschwingungsfrequenzen mit den Eigenschaften der verschiedenen Au-Spezies. Abbildung 2a zeigt das IR-Spektrum eines elektronenbestrahlten MgO-Films auf Mo(001) nach Abscheidung von 0.05 ML Au und anschließender Sättigung mit CO bei 30 K. Das Spektrum weist zum einen ein breites Signal bei 2160 cm⁻¹ auf. Dieses Signal besteht aus zwei Komponenten bei 2163 cm⁻¹ und 2153 cm⁻¹, die auf die Adsorption von CO an niedrig koordinierten bzw. regulären Plätzen der MgO-Oberfläche zurückgehen.^[14] Weiterhin werden zwei Signale bei 2120 cm⁻¹ und 2070 cm⁻¹ beobachtet.

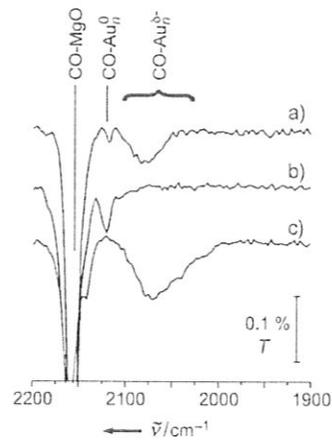


Abbildung 2. IR-Spektren nach CO-Sättigung von Au-Teilchen auf verschiedenen MgO-Filmen: a) Film nach Bestrahlung mit einer mittleren Elektronendosis und anschließender Abscheidung von 0.05 ML Au; b) unbestrahlter MgO-Film nach Abscheidung von 0.025 ML Au bei 80 K; c) Film nach starker Elektronenbestrahlung, Abscheidung von 0.025 ML Au bei 30 K und kurzem Erwärmen auf 90 K vor der CO-Zugabe.

Diese Signale sind an Au-Teilchen adsorbierten CO-Molekülen zuzuordnen, da elektronenbestrahlte MgO-Filme ohne Au-Zugabe nach CO-Adsorption nur die Signale bei 2163 und 2153 cm⁻¹ aufweisen; im Vergleich zum unbestrahlten Film ist die relative Intensität dieser Banden zugunsten des Signals bei 2163 cm⁻¹ verschoben (Daten nicht gezeigt). Die Bande bei 2120 cm⁻¹ passt sehr gut zur Adsorption von CO an kleinen neutralen Au-Teilchen, für die eine leichte Blauverschiebung gegenüber der Streckschwingungsfrequenz für CO auf großen Teilchen oder einkristallinen Au-Oberflächen (2110 cm⁻¹) erwartet wird.^[14] Bei der hier abgeschiedenen Goldmenge findet sich kein IR-Signal für CO auf einzelnen Au-Atomen mehr. Die unerwarteten Eigenschaften einzelner adsorbierter Au-Atome werden im Detail in einer weiteren Arbeit diskutiert.^[15] Um diese Zuordnung zu stützen, wurde Au auf einen unbestrahlten Film adsorbiert, der laut STM und EPR nur sehr wenige Farbzentren aufweist. Ein IR-Spektrum einer solchen Präparation (Abbildung 2b) bestätigte unsere Zuordnung, da nur die Signale des MgO-Films und eine Bande bei 2120 cm⁻¹ auftraten.

Die Bande des elektronenbestrahlten Films bei 2070 cm⁻¹ (Abbildung 2a) lässt sich durch die Adsorption von CO an negativ geladenen Au-Partikeln erklären, wie sie durch Anlagerung von Gold an Farbzentren entstehen. Die Rotverschiebung der Bande kommt dadurch zustande, dass die negativ geladenen Au-Teilchen eine stärkere π -Rückbindung eingehen als neutrale Cluster. Rechnungen zufolge sollte diese Verschiebung für Au₃-Cluster abhängig vom Ladungszustand zwischen 25 und 80 cm⁻¹ betragen.^[7] Dieser Wert stimmt gut mit der hier beobachteten Verschiebung überein. Die große Linienbreite legt nahe, dass unter diesen Bedingungen eine Reihe verschiedener Spezies vorliegen; noch deutlicher wird dies für einen stark bestrahlten Film (Abbildung 2c). Zunächst fällt auf, dass die Bande bei 2120 cm⁻¹ verschwunden ist – die Zahl an Terrassenplätzen sollte also deutlich reduziert sein. Die Bande der an negativ geladene

Au-Teilchen gebundenen CO-Moleküle ist zu niedrigeren Frequenzen hin merklich verbreitert und erstreckt sich bis unterhalb von 2000 cm^{-1} . Die Intensitätsverteilung des Spektrums zwischen 2000 und 2070 cm^{-1} hängt stark von den Präparationsbedingungen ab (Elektronendosis, Abscheidungstemperatur, Ausheilschritte etc.). Auf der Grundlage einer Versuchsreihe wurden die Signale bei niedrigen Frequenzen CO-Molekülen auf kleineren Au-Teilchen zugeordnet. Zusätzlich werden aber auch Strukturinhomogenitäten die Linienbreite erhöhen. Der beobachtete Einfluss der Clustergröße auf die Rotverschiebung entspricht dem einfachen Modell, dass sich die Ladung mit zunehmender Teilchengröße besser verteilen sollte. Ein ähnliches Verhalten wurde für geladene Goldcluster in der Gasphase beobachtet.^[16]

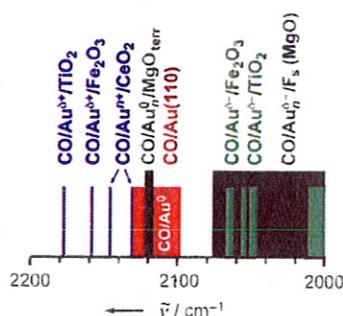


Abbildung 3. Vergleich der CO-Streckschwingungsfrequenzen für das hier präsentierte System (schwarze Balken) mit Werten für andere katalytisch interessante Systeme (blau: positiv geladene Au-Teilchen, rot: neutrale Au-Teilchen, grün: negativ geladene Au-Teilchen).

In Abbildung 3 sind die vorgestellten Ergebnisse mit Resultaten anderer katalytisch interessanter Systeme verglichen.^[4,17-19] Die hier an einem definierten Modellsystem neutraler Au-Teilchen bestimmten CO-Streckschwingungsfrequenzen decken sich sehr gut mit Werten, die für verschiedene Substrate erhalten wurden. Die Streckschwingungsfrequenzen an negativ geladenen Au-Partikeln adsorbierter CO-Moleküle zeigen im Unterschied zu Werten für CO an neutralen Teilchen eine deutliche Abhängigkeit von der Teilchengröße. So wurde für kleine Teilchen eine Rotverschiebung von etwa 100 cm^{-1} beobachtet, die aber für große Teilchen auf etwa 40 cm^{-1} abnimmt.

Die hier beschriebenen Ergebnisse ermöglichen erstmals eine direkte Korrelation zwischen dem Vorliegen von Farbzentren auf einer Einkristalloberfläche, der Anlagerung von Au-Teilchen an diesen Plätzen sowie den Eigenschaften der Teilchen, die nach der Adsorption von CO-Molekülen IR-spektroskopisch charakterisiert wurden. Diesen Resultaten zufolge sind Au-Cluster an Farbzentren – in Einklang mit theoretischen Vorhersagen – negativ geladen, wohingegen die an regulären Plätzen gebundenen Partikel neutral sind. Weiterhin zeigen die Experimente, dass die Rotverschiebung der Streckschwingungsfrequenz von CO-Molekülen, die an negativ geladene Au-Cluster adsorbiert sind, mit zunehmender Größe dieser Teilchen abnimmt, wie dies aufgrund einfacher Betrachtungen erwartet wird.

Experimentelles

Die EPR- und IR-Experimente wurden bei 30 K an 20 ML dicken MgO(001)-Filmen auf Mo(001)-Substraten durchgeführt. Au-Atome wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 30 K aufgedampft. Der Mo-Kristall wurde durch Oxidation bei 1500 K und nachfolgendes kurzzeitiges Heizen auf 2300 K gereinigt. Die MgO-Filme wurden durch Aufdampfen von Mg in einer Sauerstoffatmosphäre (1×10^{-6} mbar) mit einer Geschwindigkeit von 1 ML MgO min^{-1} bei einer Substrattemperatur von 600 K hergestellt und anschließend 10 min auf 1100 K geheizt. Die EPR-Spektren wurden bei 30 K, einer Mikrowellenleistung von 2 mW und einer Modulationsamplitude von 4 G gemessen. Hierzu wurde ein TE_{102} -Resonator verwendet. Für die IR-Spektren wurden 1000 Scans bei einer nominellen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen, um ein hinreichendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. (Die Details des experimentellen Aufbaus wurden bereits früher beschrieben.^[20]) Die STM-Experimente wurden in einem selbstgebauten Tieftemperatur-STM durchgeführt.^[21] Für diese Messungen wurden 3–4 ML dicke MgO(001)-Filme durch reaktive Abscheidung von Mg auf Ag(001) bei 550 K hergestellt. Au wurde bei 5–8 K aufgedampft. Zur Präparation der Farbzentren wurden die Filme jeweils mit Elektronen einer Energie von 100 eV beschossen.

- [1] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405.
- [2] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319.
- [3] M. Haruta, *Nature* **2005**, *437*, 1098.
- [4] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 72.
- [5] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Catal. Today* **2006**, *111*, 22.
- [6] H. Grönbeck, P. Broqvist, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12239.
- [7] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **2005**, *307*, 403.
- [8] G. Pacchioni, L. Giordano, M. Baistrocchi, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 226104/1.
- [9] A. Del Vitto, G. Pacchioni, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8040.
- [10] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1297.
- [11] K. Højrup-Hansen, S. Ferrero, C. R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 167.
- [12] M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 186101/1.
- [13] M. Yulikov, M. Sterrer, M. Heyde, H. P. Rust, T. Risse, H.-J. Freund, G. Pacchioni, A. Scagnelli, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] M. Sterrer, T. Risse, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2005**, *596*, 222.
- [15] M. Sterrer, M. Yulikov, T. Risse, H.-J. Freund, J. Carrasco, F. Illas, C. Di Valentin, L. Giordano, G. Pacchioni, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2695; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2633.
- [16] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8416.
- [17] J. Guzman, S. Carretin, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3286.
- [18] F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.* **1999**, *188*, 176.
- [19] A. S. Wörz, U. Heiz, F. Cinquini, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18418.

- [20] J. Schmidt, T. Risse, H. Hamann, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10861.
- [21] M. Heyde, M. Kulawik, H.-P. Rust, H.-J. Freund, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 2446.