

Übungsblatt 2**1. Aufgabe: Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) und Redhead-Gleichung**

a) Die Rate R_{des} für die thermische Desorption bei einem TPD-Experiment kann durch eine Ratengleichung n -ter Ordnung beschrieben werden (sog. Polanyi-Wigner-Gleichung):

$$R_{des} \equiv -\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \frac{dT}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \beta = \nu_n \Theta^n \exp\left(-\frac{E_{des}^\ddagger}{RT}\right)$$

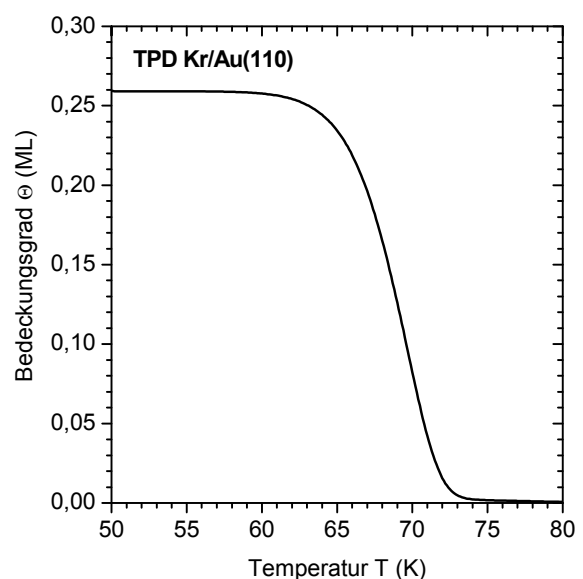
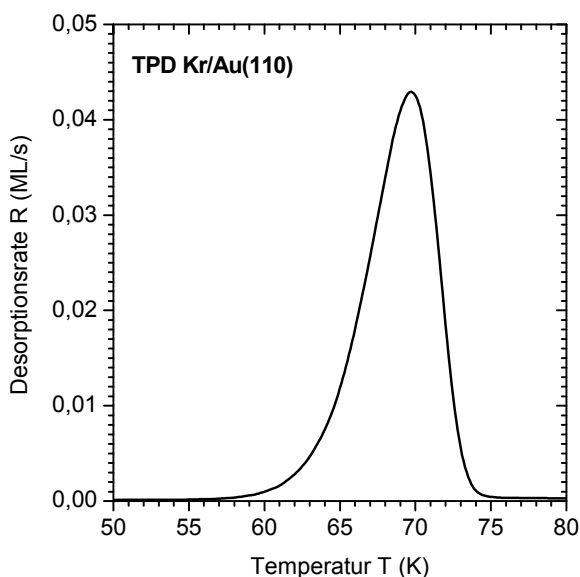
mit dem Bedeckungsgrad Θ , der Heizrate $\beta = dT/dt$ und dem Frequenzfaktor ν_n . Leiten Sie daraus für den Fall $n = 1$ folgende Beziehung für die Desorptions-Aktivierungsenergie E_{des}^\ddagger als Funktion der Temperatur des Desorptionsmaximums T_{max} her (P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203):

$$E_{des}^\ddagger = RT_{max} \left[\ln \frac{\nu_1 \cdot T_{max}}{\beta} - \ln \frac{E_{des}^\ddagger}{RT_{max}} \right].$$

2. Aufgabe: Analyse von TPD-Kurven

Die Desorptionskinetik von Krypton, das unterhalb von 50 K auf einer Au(110)-Einkristalloberfläche adsorbiert wurde, wurde mittels temperaturprogrammierter Desorption untersucht. Die Abbildungen zeigen die Desorptionsrate R_{des} und den Bedeckungsgrad Θ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Heizrate betrug 1.0 K/s, die Anfangsbedeckung 0.26 Monolagen (ML).

- Schätzen Sie mit Hilfe der Redhead-Gleichung die Desorptionsaktivierungsenergie ab. Verwenden Sie dabei für den Frequenzfaktor einen Näherungswert von 10^{13} s^{-1} .
- Bestimmen Sie durch Auftragungen von $\ln(R_{des}/\Theta)$ über $1/T$ die Desorptionsaktivierungsenergie, den Frequenzfaktor sowie die Desorptionsordnung (siehe A.M. de Jong et al., Surf. Sci. 233 (1990) 355). Beschränken Sie sich bei der Auswertung auf den Temperaturbereich zwischen 60 und 72 K.
- Ermitteln Sie aus dem Frequenzfaktor die Zustandssumme für das adsorbierte Krypton. Nehmen Sie dabei an, dass sich das Kryptonatom im Übergangszustand frei in zwei Dimensionen bewegen kann und verwenden Sie die entsprechende zweidimensionale Translationszustandssumme.



3. Aufgabe: Desorptionsordnung

Bestimmen Sie die Desorptionsordnungen n für die unten gezeigten simulierten TPD-Kurven. Berücksichtigen Sie dabei, dass auch gebrochenzahlige Ordnungen auftreten können. Die Desorptionsaktivierungsenergie betrug in allen Fällen 100 kJ/mol und der Frequenzfaktor $10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ ML}^{-n-1}$.

