

Modellierung von Zeolithen durch zweidimensionale Aluminosilicat-filme auf Metallunterlagen**

Jorge Anibal Boscoboinik, Xin Yu, Bing Yang, Frank Daniel Fischer, Radosław Włodarczyk, Marek Sierka, Shamil Shaikhutdinov,* Joachim Sauer* und Hans-Joachim Freund

Zeolithe gehören zu den meistgenutzten Materialien für die heterogene Katalyse. Das gegenwärtige Verständnis des Zusammenhangs zwischen Struktur und Reaktivität dieser komplexen und hoch porösen Materialien beruht allerdings größtenteils auf Festkörper-Untersuchungen mit Volumenmethoden und atomistischen Simulationen, die auf begründeten Annahmen über die innere Oberfläche der Poren beruhen.^[1] Zeolith-Gerüste sind aus eckenverknüpften $[\text{SiO}_{4/2}]$ - und $[\text{AlO}_{4/2}^-]$ -Tetraedern aufgebaut, was zu den charakteristischen negativen Gerüstladungen führt, die typischerweise durch Metall-Kationen außerhalb des Gerüsts oder durch H^+ -Ionen kompensiert werden. Die Modellierung derartiger Materialien unter kontrollierten Bedingungen sowie die Verwendung der analytischen Methoden, die gewöhnlich in der Oberflächenphysik eingesetzt werden, würden ein neues Forschungsfeld bei der Erkundung von Strukturen und chemischen Reaktionen an Zeolithen erschließen. Als erstes wurde über die Herstellung wohldefinierter dünner Aluminosilicatfilme mithilfe eines Mo(112)-Substrats berichtet.^[2] Es wurde gezeigt, dass dieser Film aus einem einlagigen Netzwerk von eckenverknüpften $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Tetraedern und $[\text{AlO}_{3/2}]$ -Einheiten besteht und dass der Film über Si-O-Mo-Verknüpfungen stark an die Mo(112)-Oberfläche gebunden ist (Abbildung 1a). Sicherlich muss für diese einlagigen Filme die Metallunterlage explizit in einer geeigneten Beschreibung des Systems enthalten sein. Außerdem fehlt in diesem Film die negative Gerüstladung, die in Zeolithen vorliegt und verantwortlich für das Vorkommen von acidischen OH-Gruppen ist. Um ein adäquates Modellsystem zu schaffen, haben wir nun Aluminosilicatfilme hergestellt, die a) aus tetraedrischen

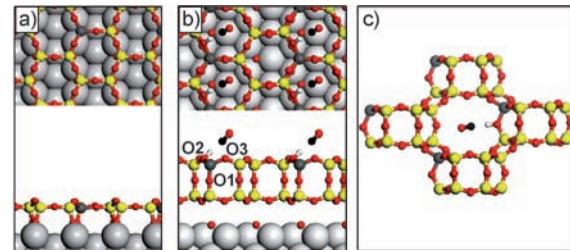


Abbildung 1. Strukturmodelle a) eines $\text{AlSi}_7\text{O}_{19}$ -Films auf Mo(112), b) eines $\text{HAlSi}_7\text{O}_{16}$ -Films auf O(2x1)/Ru(0001) und c) von Chabasit (H-CHA) mit dem Proton an O1. Auf- und Seitenansicht sind in (a) und (b) gezeigt, adsorbiertes CO ist in (b) und (c) dargestellt. (Zu beachten ist, dass eines der O-Atome auf der Ru(0001)-Oberfläche unter dem Film in der Draufsicht nicht zu sehen ist.) Si gelb, O rot, Al dunkelgrau, C weiß.

$[\text{SiO}_{4/2}]$ - und $[\text{AlO}_{4/2}^-]$ -Struktureinheiten aufgebaut sind, die b) schwach an die Metallunterlage gebunden sind und die c) stark acide OH-Spezies aufweisen. Unsere Befunde eröffnen einen Zugang zur experimentellen und theoretischen Modellierung von Zeolithoberflächen, die auf ein grundlegendes Verständnis von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in diesen Materialien hinzielt.

Als Ausgangspunkt für die Herstellung der Aluminosilicatfilme nutzen wir die kürzlich publizierte Herstellung eines zweilagigen SiO_2 -Films, der schwach an ein Metall, in diesem Fall Ru(0001), gebunden ist (Abbildung 1b).^[3] Die Struktur ermöglicht es Sauerstoffatomen, reversibel direkt an die Metallocberfläche unter dem SiO_2 -Film zu adsorbieren,^[4] den man sowohl in einen kristallinen als auch in einen glasartigen Zustand wachsen lassen kann.^[3,5,6] Wir werden all diese Filme als SiO_2 -Filme bezeichnen. Im Falle der hier vorgestellten Aluminosilicatfilme (siehe *Experimentelles und Methoden*), war die Summe der molaren Anteile von Si und Al gleich dem Anteil von Si, der für die Herstellung des zweilagigen SiO_2 -Films notwendig ist. Die Strukturcharakterisierung erfolgte mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Rastertunnelmikroskopie (STM) und Infrarot-Reflexions-Adsorptions-Spektroskopie (IRAS) in Kombination mit Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT).

Nimmt man einen SiO_2 -Film als Referenzprobe, zeigen die XPS-Daten, dass sowohl Si als auch Al in den höchsten Oxidationsstufen vorliegen. Im Fall des O1s-Rumpfniveaus entwickelt sich ein Signal bei ca. 530.7 eV als Schulter zum Hauptsignal bei 531.7 eV, das von den O-Atomen in Si-O-Si-Brücken herrührt (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Mit steigendem Al/Si-Verhältnis wird diese Schulter ausgeprägter; sie ist zuvor der Al-O-Si-Verknüpfung zugeordnet worden.^[2] Die Tatsache, dass die integrale O1s-Si-

[*] Dr. J. A. Boscoboinik, X. Yu, Dr. B. Yang, Dr. S. Shaikhutdinov, Prof. Dr. H.-J. Freund

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Abteilung chemische Physik
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: shaikhutdinov@fhi-berlin.mpg.de

F. D. Fischer, R. Włodarczyk, Prof. Dr. J. Sauer
Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Chemie
Unter den Linden 6, 10009 Berlin (Deutschland)
E-Mail: js@chemie.hu-berlin.de

Prof. Dr. M. Sierka
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie
Löbdergraben 32, 07743 Jena (Deutschland)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgesellschaft für die finanzielle Unterstützung. Dr. J. A. Boscoboinik dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201319> zu finden.

gnalintensität bei Al-Dotierung praktisch konstant bleibt, ist konsistent mit der Substitution von Si mit Al in den $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Tetraedern, die einer $\text{Al}_x\text{Si}_{(1-x)}\text{O}_2$ -Zusammensetzung entspricht.

Bei niedrigen Al/Si-Verhältnissen weisen die erhaltenen Aluminosilicatoberflächen nur (2×2) -LEED-Beugungsmuster auf und sind fast atomar flach. STM-Bilder eines $\text{Al}_{0.12}\text{Si}_{0.88}\text{O}_2$ -Films lassen unregelmäßig geformte Bereiche mit einem leicht unterschiedlichen Kontrast erkennen (in Abbildung 2 mit A gekennzeichnet) die durch herausragende Domänenbegrenzungen getrennt sind. Außerhalb dieser Domänen

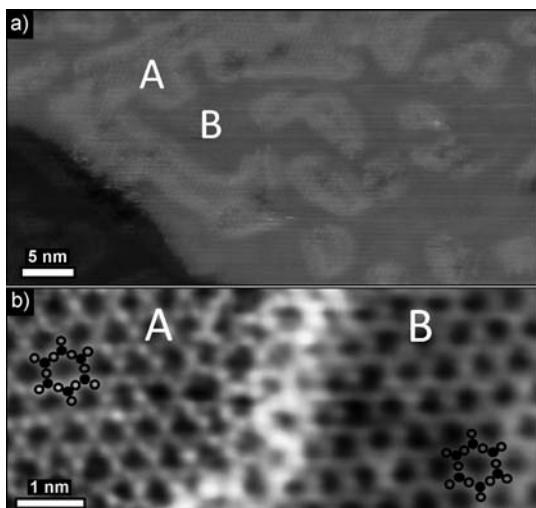


Abbildung 2. a) Großmaßstäbliches STM-Bild eines $\text{Al}_{0.12}\text{Si}_{0.88}\text{O}_2$ -Films. b) Hochauflösendes STM-Bild der Domäne A. Die Domäne A zeigt eine honigwabenartige Struktur mit einem Kontrast, der innerhalb der Inseln A und B unterscheidlich ist. Die Positionen der Si-Atome sind als schwarze Kreise, die der O-Atome als offene Kreise dargestellt. (Tunnelparameter: Vorspannung 0.15 V, Stromstärke 0.07 nA).

sind die STM-Bilder typisch für die geordneten SiO_2 -Filme^[3,6] indem sie die honigwabenartige Struktur mit eher uniformem atomarem Kontrast zeigen (gekennzeichnet mit B). Innerhalb der Domäne A sind die den Sauerstoffatomen in der obersten Schicht zugeordneten Höcker deutlich ausgeprägter. Die mit diesen Domänen bedeckte Oberfläche nimmt mit dem Aluminiumanteil zu. Diese Befunde legen nahe, dass die Al-Atome nicht zufällig über die Oberfläche verteilt sind, sondern sich in Domänen anreichern. Diese Feststellung ist nicht trivial, da sie Dempseys auf elektrostatischen Überlegungen beruhende Aussage^[7] widerspricht, dass Al-Atome in zeolithischen Strukturen so weit wie möglich voneinander entfernt angeordnet sind. Dagegen ist die durch Defekte (eine Al-Substitution kann als Defekt betrachtet werden) induzierte Spannung oft minimiert, wenn die Defekte nahe beieinander liegen. Als Ergebnis dieser empfindlichen Balance können Al-O-Si-O-Al unter bestimmten Bedingungen begünstigt sein, besonders in Aluminosilicat-Vierringen,^[8] die auch in unseren SiO_2 -Filmen vorliegen und die obere und untere Schicht von Sechsringen verbinden.

Bei weiterer Erhöhung des Al-Anteils (Abbildung S2 der Hintergrundinformationen) bewahren die Filme eine flache

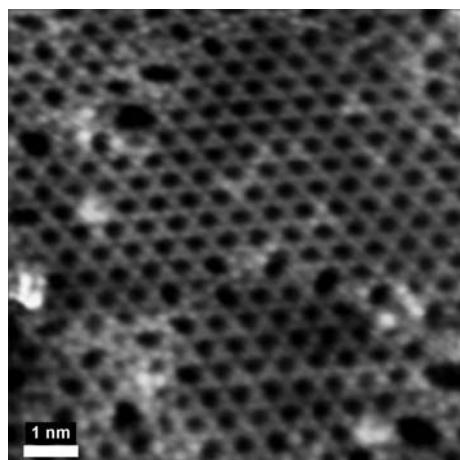


Abbildung 3. STM-Bild des $\text{Al}_{0.36}\text{Si}_{0.64}\text{O}_2$ -Films. Der Großteil der Oberfläche zeigt die gleiche honigwabenartige Struktur, wie sie bei niedrigem Al-Anteil beobachtet wird, während manche Regionen der Oberfläche wie in glasartigem SiO_2 ungeordnete Bereiche mit Ringen unterschiedlicher Größe aufweisen. (Tunnelparameter: Vorspannung 1.05 V, Stromstärke 0.09 nA).

Morphologie, was anzeigt, dass Al in das SiO_2 -Gerüst eingegliedert wird, anstatt eine Aluminiumoxidphase zu bilden. Die Oberfläche ist eher uniform und weist sowohl geordnete als auch ungeordnete Strukturen auf, wie in Abbildung 3 für den $\text{Al}_{0.36}\text{Si}_{0.64}\text{O}_2$ -Film gezeigt ist. Die ungeordneten Areale ähneln der Struktur des zweidimensionalen glasartigen SiO_2 mit einer Vielzahl von n -gliedrigen Ringen.^[5] Bei Filmen, in denen der molare Al-Anteil sich 0.5 annähert (also $\text{Al/Si} = 1$), bleibt der Film nicht intakt, wie LEED und STM zeigen (nicht abgebildet). Dies entspricht der Löwenstein-Regel,^[9] die besagt, dass Al-O-Al-Verknüpfungen in Zeolithgerüsten verboten sind und demzufolge $\text{Al/Si} = 1$ das höchstmögliche Verhältnis ist.

Eine der charakteristischsten Eigenschaften der zweialigen SiO_2 -Filme ist, dass sie im IRA-Spektrum zwei sehr schmale und intensive Phononenbanden bei etwa 1300 und 690 cm^{-1} aufweisen.^[3,4] Bei den Al-substituierten Filmen werden in den Spektren keine neuen Merkmale beobachtet. Wird der Al-Anteil erhöht, wird das Hochfrequenzsignal graduell rotverschoben, z. B. bei $x \approx 0.4$ um ca. 30 cm^{-1} . Die Intensität und Breite dieses Signals werden durch die Aufnahme von Al (Abbildung S3 der Hintergrundinformationen) nicht beeinflusst. Auch diese Feststellung ist konsistent mit dem Fakt, dass die Al-Atome nicht irgendeine separate Phase bilden, sondern in die zweialige Struktur eingegliedert werden. Die Abnahme in der Phononenfrequenz kann mit der Inhomogenität des sonst perfekten Systems von gekoppelten symmetrischen Si-O-Si-Oszillatoren im reinen SiO_2 -Film erklärt werden. Im Unterschied dazu wird das Signal bei der niedrigeren Frequenz (ca. 690 cm^{-1}) bei $x < 0.2$ zunächst verbreitert und anschließend zu 702 cm^{-1} blauverschoben, z. B. um ca. 10 cm^{-1} bei $x \approx 0.4$.

Die oben vorgestellten Befunde legen nahe, dass Al in das SiO_2 -Gerüst eingebaut wird, indem es Si in den $[\text{SiO}_{4/2}]$ -Tetraedern ersetzt. Allerdings gibt es zwei nichtäquivalente Tetraederpositionen, in denen Al Si ersetzen kann, nämlich in

der oberen oder der unteren Schicht (Abbildung 1b). Da während der Präparation des Films keine zusätzlichen Kationen eingeführt wurden, muss das durch die Substitution erzeugte Ladungungleichgewicht entweder durch das Metallsubstrat unter dem Film ausgeglichen werden oder, wie in aciden Zeolithen, durch Protonierung eines O-Atoms, das Si und Al verbrückt. Da die Filme, über die hier berichtet wird, in wasserfreier Umgebung hergestellt wurden, ist es plausibel, dass die Al-Atome die untere Schicht bevorzugen, um dem Metallsubstrat näher zu sein und den Ladungstransfer zu vereinfachen. Daher ist anzunehmen, dass Al als erstes bis zur Sättigung bei $x = 0.25$ Tetraederpositionen in der untere Schicht besetzt und anschließend solche Positionen in der oberen Schicht. Die STM-Befunde stützen diese Annahme. Falls die Verteilung der Al-Atome innerhalb der Inseln A in Abbildung 2 der Löwenstein-Regel folgen, dann sollten für diesen Film ($x = 0.12$) die Inseln einen Anteil von 0.48 (=0.12 \times 4) der gesamten Oberfläche bedecken, was tatsächlich exzellent mit der experimentell beobachteten Bedeckung von 45% übereinstimmt.

Um Hydroxygruppen an der Oberfläche zu bilden, wurden die Filme ca. 400 Langmuirs (1 Langmuir = 10^{-6} Torrs $^{-1}$) H_2O (oder D_2O) bei ca. 100 K ausgesetzt, was zu einer festen Wasser-Überschicht führte. Der Film wurde nachfolgend auf 300 K erhitzt, um schwach gebundene Wassermoleküle zu desorbieren. Auf reinen SiO_2 -Filmen werden nur kleine Mengen von Silanolgruppen (Si-OH), die mit Defektstellen assoziiert sind, mit IRAS beobachtet, wo sie OH (oder OD)-Streckschwingungen bei 3750 (2763) cm^{-1} zeigen.^[10] Bei der Einführung von Al werden keine anderen, mit OH zusammenhängenden Merkmale beobachtet, solange die Filme einen Al-Anteil von $x < 0.25$ haben. Bei höheren Al-Anteilen erscheint nun allerdings ein Signal bei 3594 cm^{-1} , das im Frequenzbereich von verbrückenden Si-O(H_{br})-Al-Gruppen liegt. Beispielsweise werden im Zeolith H-SSZ-13, einer Si-reichen Form des Chabasit (H-CHA), zwei unterschiedliche OH_{br} bei 3616 und 3584 cm^{-1} gefunden,^[10] die den beiden unterschiedlichen Sauerstoffpositionen der sechsgliedrigen Ringe zugeordnet wurden, die in den Superkäfig oder in die Mitte des sechsgliedrigen Ringes zeigen.^[11,12] Daher ordnen wir das Signal bei 3594 cm^{-1} , das wir bei unseren Filmen beobachteten, Si-OH_{br}-Al-Spezies zu.

Die Acidität der Si-OH_{br}-Al-Gruppen kann mithilfe der Adsorption schwacher Basen wie CO quantifiziert werden. Im gebildeten Addukt bindet CO über das C-Atom an das acide Proton. Das Ausmaß der so induzierten Rotverschiebung von $\nu(\text{OH}_{\text{br}})$ ist proportional zur Stärke der Acidität. Beispielsweise beträgt die Rotverschiebung von $\nu(\text{OH}_{\text{br}})$ im Zeolith H-CHA, einem stark aciden Zeolith, 316 cm^{-1} . Die Adsorption geht zugleich einher mit einer Blauverschiebung der CO-Schwingung um 38 cm^{-1} gegenüber dem Wert für das freie Molekül.^[10]

Abbildung 4 zeigt IR-Absorptionsspektren des $\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_2$ -Films, bei dem OH_{br} (Linie a) und OD_{br}-Gruppen (Linie b) einer CO-Umgebung (2×10^{-5} mbar) ausgesetzt wurden, geteilt durch Referenzspektren, die vor CO-Adsorption aufgenommen wurden. Daher werden OH_{br}- und OD_{br}-Absorptionssignale positiv, während negative Signale CO-koordinierte OH_{br}- (oder OD_{br}-) Spezies entsprechen.

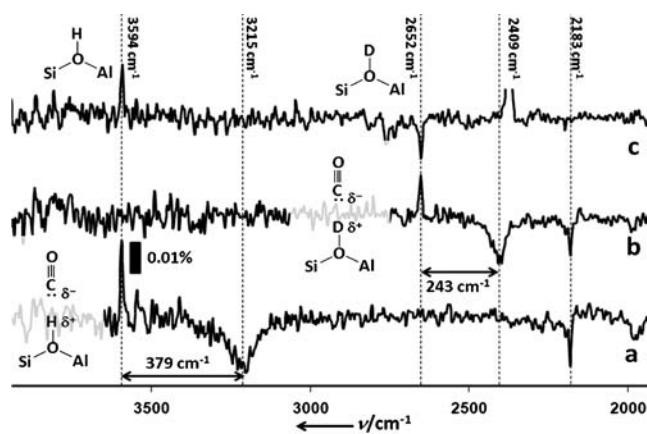


Abbildung 4. IR-Spektren des $\text{Al}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_2$ -Films, hydroxyliert mit a) H_2O und b) D_2O , aufgenommen in 2×10^{-5} mbar CO-Umgebung. Die Spektren wurden durch Referenzspektren geteilt, die vor der Adsorption von CO aufgenommen wurden. Das Spektrum (c) ist dasjenige der OH-terminierten Oberfläche nach anschließender Hydroxylierung mit D_2O .

Letztere Signale sind deutlich breiter und rotverschoben um je 379 bzw. 243 cm^{-1} . Das Signal der CO-Streckschwingung ist blauverschoben zu 2183 cm^{-1} , d.h. um 40 cm^{-1} gegenüber dem Wert in der Gasphase (2143 cm^{-1}), und bleibt scharf. Daher demonstrieren die Befunde, dass sich die Acidität der bei hohen Al/Si-Verhältnissen auf unseren Aluminosilikatfilmen gebildeten OH-Spezies unter den höchsten für Zeolithe berichteten Aciditäten befindet.

Darüber hinaus zeigten Experimente zur thermischen Stabilität, dass die OH_{br} (oder OD_{br})-Gruppen bis zu 650 K an der Oberfläche bleiben. Es ist interessant, dass, wenn D₂O auf der OH_{br} enthaltenden Probe bei ca. 100 K adsorbiert wird und die Probe anschließend auf 300 K erhitzt wird, das OH_{br}-Signal bei 3594 cm^{-1} verschwindet (Abbildung 4c) und dafür das OD_{br}-Signal bei 2653 cm^{-1} erscheint, ein Indiz für einen H/D-Austausch, ein bekanntes Phänomen in der Zeolithchemie (siehe z.B. Lit. [13]). Diese Feststellung bekräftigt so weiter die Idee, diese Filme als geeignetes Modellsystem für Zeolithe zu nutzen.

Eine zusätzliche Untermauerung für unsere Interpretation auf der experimentellen Befunde liefern DFT-Rechnungen. Für eine T_8O_{16} -Elementarzelle mit $\text{AlSi}_7\text{O}_{16}\text{O}_4/\text{Ru}(0001)$ -Zusammensetzung (Abbildung 1b) zeigen die DFT-Ergebnisse, dass Al die untere Schicht bevorzugt und innerhalb der unteren Schicht eine Präferenz für die Position über einem O-Atom der p(2×1)-O/Ru(0001)-Unterlage hat. Für den hydroxylierten Film, $\text{AlSi}_7\text{O}_{16}\text{O}_4/\text{Ru}(0001)$, fanden wir, dass eine verbrückende OH-Gruppe in einer von zwei inäquivalenten Positionen in der unteren Lage am stabilsten ist, aber in beiden Fällen eine Wasserstoffbrücke zu einem O-Atom auf der Metalloberfläche bildet ($\text{OH} \cdots \text{O}_{\text{surf}}$ -Bindungslängen 159 und 144 pm). Dies würde eine starke Rotverschiebung und gleichzeitig eine Verbreiterung der OH-Schwingungsbande verursachen, was wiederum die Detektion dieser Gruppen mit IRAS erschweren würde. In Übereinstimmung mit dem Experiment können wir sicher schlussfolgern, dass verbrückende OH-Gruppen erst sichtbar werden, wenn Al

beginnt, die obere Schicht zu bevölkern. Bei einer Al-Substitution in der oberen Schicht führt die Protonierung des O1-Sauerstoffatoms, das die obere und die untere Schicht verknüpft (Abbildung 1b), zu einer weniger stabilen Struktur als die Protonierung einer der beiden nichtäquivalenten Sauerstoffpositionen innerhalb der oberen Schicht (O2 oder O3). Für eine HO3-Gruppe ergibt die DFT-Rechnung eine OH-Streckschwingungsbande von 3600 und 3598 cm⁻¹, was exzellent mit dem beobachteten Wert von 3594 cm⁻¹ übereinstimmt. Entsprechende Rechnungen für die HO1- und HO3-Gruppen in H-CHA ergeben Absorptionen bei 3621 bzw. 3598 cm⁻¹, was gut mit den experimentell beobachteten Werten von 3616 und 3584 cm⁻¹ übereinstimmt.^[10]

In Tabelle 1 werden Bindungslängen, Bindungswinkel sowie die OH- und CO-Streckschwingungsfrequenzen ver-

Tabelle 1: DFT(PBE+D)-Ergebnisse für Bindungswinkel [°], Bindungslängen [pm] und Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] von verbrückenden Hydroxygruppen und ihren CO-Adsorptionskomplexen.

$\% \text{SiOAl}$	r_{OH}	ν_{OH}	ν_{CO}
HO3-CHA	136	97.79	3598
HO2-2D/Ru	134	97.77	3600
HO1-CHA	130	97.61	3621
CO/H-2D/Ru	134	100.42	3252 (−349) 2175 (+43) ^[a]
CO/HO1-CHA	129	100.06	3299 (−323) 2187 (+55) ^[a]

[a] Gasphase CO: 2132.

rückender OH-Gruppen unseres zweidimensionalen zeolithartigen Films auf der p(2×1)-O/Ru(0001)-Unterlage (abgekürzt „H-2D/Ru“) mit denen in H-CHA verglichen. Die Si-O-Al-Bindungswinkel, O-H-Bindungslängen und OH-Streckschwingungsfrequenzen zeigen eine monotone Änderung in der Reihenfolge HO3-CHA···H-2D/Ru···HO1-CHA. Da die OH-Bindung in H-2D/Ru länger als in HO1-CHA und daher schwächer ist, erwarten wir eine größere Verschiebung der OH-Bande bei CO-Adsorption, was tatsächlich auch so gefunden wird. Sowohl die vorhergesagten (349 cm⁻¹) als auch die beobachteten (379 cm⁻¹) Verschiebungen der OH-Bande für H-2D/Ru sind größer als die für HO1-CHA. Die errechneten Blauverschiebungen der CO-Frequenz (43 und 55 cm⁻¹) sind ebenfalls nahe an den experimentell beobachteten Werten, d. h. 40 cm⁻¹ für H-2D/Ru (diese Arbeit) und 38 cm⁻¹ für H-CHA.^[10]

Somit ist uns die Herstellung von Aluminosilikatfilmen gelungen, die schwach an eine Metallunterlage gebunden sind. Sie sind aus einem zweilagigen Netzwerk von [TO_{4/2}]-Tetraedern (T=Si, Al) aufgebaut und bilden so eine Lage hexagonaler Prismen der Zusammensetzung Al_xSi_(1-x)O₂. Bei geringem Al-Anteil ($x < 0.25$) besetzen die Al-Atome die untere Schicht. Für $x > 0.25$ gibt es Al-Atome in der oberen Schicht, und die O-Atome, die Si- und Al-Atome verbrücken, können bei Wasserdadsorption protoniert werden. Die Charakteristika der erhaltenen verbrückenden OH-Gruppen passen perfekt zu dem, was von regulären Zeolithen bekannt ist: Sie sind stark sauer, wie die Verschiebung der OH-Streckschwingungsfrequenz bei CO-Adsorption zeigt, und weisen H-D-Austausch bei D₂O-Adsorption auf. Diese wohldefinierten Filme sind das erste Modellsystem, an dem

die Eigenschaften der inneren Oberflächen der Zeolithporen mit oberflächenphysikalischen Methoden untersucht werden können.

Experimentelles und Methoden

Die Experimente wurden in einem mit XPS, LEED, IRAS und STM ausgestattetem Ultrahochvakuumsystem durchgeführt. Die Ru(0001)-Oberfläche wurde mit wiederholtem Ar⁺-Beschuss und Temperiern bei 1400 K gereinigt. Die reine Oberfläche wurde durch Behandlung mit 3×10^{-6} mbar O₂ bei 1200 K mit einer 3O-(2×2)-Überschicht vorbedeckt. Die Filme wurden durch aufeinanderfolgende physikalische Gasphasenabscheidung von Si oder Al bei 2×10^{-7} mbar O₂ hergestellt. Daraufhin wurde die Oberfläche 10 min in 3×10^{-6} mbar O₂ bei 1200 K oxidiert und anschließend langsam in einer O₂-Umgebung auf 450 K abgekühlt.

Für DFT-Rechnungen mit periodischen Randbedingungen nutzen wir das VASP-Programm^[14] mit der Projector-Augmented-Wave(PAW)-Methode zur Beschreibung der Atomrümpe.^[15] Wie in unserer vorherigen Studie von SiO₂-Filmen auf O-vorbedecktem Ru(0001),^[3,4] verwenden wir das PBE-Funktional,^[16] ergänzt um einen semiempirischen $1/r^6$ -Dispersionsterm (PBE+D).^[17] Für die 2D-Zeolithstruktur auf Ru(0001) wurden die Zellparameter der SiO₂-Doppelschicht (539.6 × 934.6 pm)^[3,4] und fixiert, während sie für Chabasit für eine (HAlSi₁₁O₂₄)₂-Doppelzelle optimiert wurden ($a = 942.63$, $b = 937.16$, $c = 1870.8$ pm; $\alpha = 93.5298$, $\beta = 94.1203^\circ$, $\gamma = 94.4907^\circ$). Schwingungsfrequenzen für OH- und CO-Streckschwingungen wurden aus den PBE+D-Bindungslängen errechnet, wofür die von Nachtigall et al. für die CO-Adsorption im Zeolith H-Ferrerit vorgeschlagenen ω -r-Korrelationen verwendet wurden.^[18]

Eingegangen am 16. Februar 2012
Online veröffentlicht am 26. April 2012

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Dünne Filme · IR-Spektroskopie · Oberflächenchemie · Zeolith

- [1] C. Martínez, A. Corma, *Coor. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1558–1580.
- [2] D. Stacchiola, S. Kaya, J. Weissenrieder, H. Kuhlenbeck, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, M. Sierka, T. K. Todorova, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7798–7801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7636–7639.
- [3] D. Löffler, J. J. Uhlrich, M. Baron, B. Yang, X. Yu, L. Lichtenstein, L. Heinke, C. Buchner, M. Heyde, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 146104.
- [4] R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, D. Löffler, J. J. Uhlrich, X. Yu, B. Yang, I. M. N. Groot, S. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 085403.
- [5] L. Lichtenstein, C. Buchner, B. Yang, S. Shaikhutdinov, M. Heyde, M. Sierka, R. Włodarczyk, J. Sauer, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 416–420; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 404–407.
- [6] B. Yang, X. Yu, J. A. Boscoboinik, L. Lichtenstein, M. Heyde, W. Kaden, R. Włodarczyk, M. Sierka, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, in Vorbereitung.
- [7] E. Dempsey, *J. Catal.* **1974**, 33, 497.
- [8] K.-P. Schroeder, J. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6579–6581.
- [9] W. Lowenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- [10] S. Bordiga, L. Regli, D. Cocina, C. Lamberti, M. Bjørgen, K. P. Lillerud, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 2779–2784.
- [11] L. J. Smith, A. Davidson, A. K. Cheetham, *Catal. Lett.* **1997**, 49, 143–146.
- [12] M. Sierka, J. Sauer, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 1603–1613.

[13] C. Tuma, J. Sauer, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 388–394.

[14] G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186; G. Kresse, J. Furthmuller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.

[15] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.

[16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3668; J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.

[17] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799; T. Kerber, M. Sierka, J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 2088–2097.

[18] P. Nachtigall, O. Bludsky, L. Grajciar, D. Nachtigallova, M. R. Delgado, C. O. Arean, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 791–802.