

Elektronenspektroskopische Untersuchungen zur  
aktivierten Adsorption und thermischen  
Entwicklung von einfachen Kohlenwasserstoffen  
auf Platin und Nickel Einkristalloberflächen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von  
**Thomas Fuhrmann**  
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 17.8.2005

Vorsitzender der  
Promotionskommission: Prof. Dr. D.-P. Häder

Erstberichterstatter: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H. Froitzheim

*„Wir sind in der Wissenschaft an die Grenzen des Erkennbaren gestoßen. Wir wissen einige genau erfassbare Gesetze, einige Grundbeziehungen zwischen unbegreiflichen Erscheinungen, das ist alles, der gewaltige Rest bleibt Geheimnis, dem Verstande unzugänglich.“*

Möbius, *Die Physiker*, Friedrich Dürrenmatt





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1. Photoelektronenspektroskopie	8
2.2. Vibrationsaufspaltung	11
2.3. Synchrotronstrahlung	17
2.4. Auswertung der XP-Spektren	20
2.5. Molekularstrahlen	22
2.6. Flugzeitmessungen	25
<b>3. Apparativer Aufbau</b>	<b>31</b>
<b>4. Methan auf Pt(111)</b>	<b>37</b>
4.1. Einführung	38
4.2. Adsorption von Methan auf Pt(111)	41
4.2.1. Beobachtung anhand der C 1s-Spektren	41
4.2.2. Auswertung	44
4.2.3. Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen	45
4.2.4. Identifikation der Vibrationsaufspaltung	46
4.2.5. Einschub: Ethen-Adsorption auf Pt(111)	51
4.2.6. Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie für Methan	54
4.2.7. Strahlungsinduzierte Veränderungen	63
4.3. Thermische Entwicklung auf Pt(111)	66
4.3.1. Methyl	66
4.3.2. Ethen	73
4.4. Einfluss der Oberflächentemperatur auf den Adsorptionsprozess	79
4.5. Zusammenfassung	87
<b>5. Methan auf Ni(111)</b>	<b>89</b>
5.1. Einführung	90
5.2. Dissoziative Adsorption von Methan	92
5.2.1. Beobachtung anhand der C 1s-Spektren	92
5.2.2. Auswertung	93
5.2.3. Identifikation der Vibrationsaufspaltung	96
5.2.4. Einschub: Ethen-Adsorption auf Ni(111)	99
5.2.5. Einschub: Ethin-Adsorption auf Ni(111)	103
5.2.6. Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie für Methan	109
5.2.7. Strahlungsinduzierte Veränderungen	115
5.3. Thermische Entwicklung auf Ni(111)	118
5.3.1. Methyl	118
5.3.2. Ethin	121

5.3.3.	Ethen	123
5.4.	Zusammenfassung	126
5.5.	Vergleiche zu Pt(111)	128
<b>6.</b>	<b>Ethan auf Ni(111) und auf Pt(111)</b>	<b>131</b>
6.1.	Allgemeines	132
6.2.	Dissoziative Adsorption von Ethan auf Pt(111)	138
6.2.1.	Beobachtung anhand der C 1s-Spektren	138
6.2.2.	Auswertung	140
6.2.3.	Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie für Ethan	145
6.2.4.	Thermische Entwicklung der adsorbierten Ethyl-Spezies	149
6.3.	Dissoziative Adsorption von Ethan auf Ni(111)	152
6.3.1.	Beobachtung anhand der C 1s-Spektren	152
6.3.2.	Auswertung	153
6.3.3.	Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie für Ethan	157
6.3.4.	Thermische Entwicklung der adsorbierten Ethyl-Spezies	159
6.4.	Zusammenfassung und Vergleich	162
<b>7.</b>	<b>Methan auf Pt(355)</b>	<b>165</b>
7.1.	Allgemeines	166
7.2.	Dissoziative Adsorption von Methan auf Pt(355)	168
7.3.	Thermische Entwicklung auf Pt(355)	176
7.4.	Zusammenfassung	179
<b>8.</b>	<b>Untersuchungen zu Koadsorptionen</b>	<b>181</b>
8.1.	Einführung	182
8.2.	Experimente zur Koadsorption von Wasser mit Methan	184
8.2.1.	Untersuchungen auf Pt(111)	184
8.2.2.	Untersuchungen auf Ni(111)	188
8.3.	Experimente zur Koadsorption von Sauerstoff mit Methan	193
8.3.1.	Untersuchungen auf Pt(111)	193
8.3.2.	Untersuchungen auf Ni(111)	195
8.4.	Zusammenfassung	197
<b>9.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>199</b>
<b>Anhang 1</b>	<b>Tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse</b>	<b>204</b>
	Literaturverzeichnis	205

1.

---

Einleitung



Katalysatoren spielen in der modernen technischen Chemie und inzwischen auch im Alltag eine bedeutende Rolle. Durch ihre wesentliche Eigenschaft, die Aktivierungsenergie von chemischen Reaktionen zu reduzieren, eröffnen sie weitere Reaktionswege und erlauben ökologischere und ökonomischere Produktionslinien. Hierbei nimmt insbesondere die heterogene Katalyse mit ihren zumeist festen Katalysatoren eine herausragende Stellung ein [1].

Gerade wegen der weiten Verbreitung der heterogenen Katalyse ist die Grundlagenforschung über die ablaufenden Prozesse wichtig, um in Zukunft weitergehende Aussagen über die Eigenschaften neuer Materialien, insbesondere hinsichtlich ihrer Reaktionsfähigkeit, treffen zu können. Zum besseren Erkennen von allgemeinen Prinzipien werden die Versuche hier oft an definierten Oberflächen durchgeführt, meist von Metalleinkristallen. In diesem Fall trennt das „materials gap“ die Grundlagenforschung von der praktischen Anwendung in der Industrie. Hier finden zumeist fein verteilte Metallatome oder Cluster auf inerten Trägermaterialien Verwendung. Eine weitere Trennung, das sogenannte „pressure gap“, entsteht durch die Anwendung spezieller, für die Oberflächenforschung auf molekularer Ebene unerlässlicher Untersuchungsmethoden [2]. Diese erfordern oftmals Ultra-hochvakuum mit Drücken von  $10^{-10}$  mbar oder besser, was sich mit den Realbedingungen in der heterogenen Katalyse nicht vergleichen lässt.

Ein Ansatz für Brückenschläge über dieses „pressure gap“ ist der Einsatz von Molekularstrahlensystemen. Hierbei ist es möglich, einen, verglichen mit UHV-Bedingungen, hohen lokalen Druck auf der zu untersuchenden Oberfläche zu erzeugen, wobei die Grenze im Bereich von  $10^{-5}$  mbar liegt. Aktuelle Bestrebungen, neue Untersuchungsmethoden wie die Summenfrequenzspektroskopie [3] oder die Anpassung von UHV-Methoden wie XPS an realere Druckbereiche [4] bieten hier neue Lösungswege an. Einzigartig bleibt allerdings die Möglichkeit von Überschalldüsenstrahlen, die kinetische und auch die Vibrationsenergie der zu adsorbierenden Moleküle zu variieren und so beispielsweise dissoziative Adsorptionsvorgänge beobachten zu können, welche energetisch aktiviert werden müssen. Deren Studium ist an den meisten UHV-Anlagen im Allgemeinen nicht möglich. Insbesondere kleine

Kohlenwasserstoffe wie Methan und Ethan zeigen auf vielen Metalloberflächen ein derartiges Adsorptionsverhalten (z.B.: [5,6]). Diese Moleküle bilden, als Hauptbestandteil von Erdgas, den Ausgangsstoff für technisch bedeutende Prozesse wie die Dampfreformierung.

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens dieser Kohlenwasserstoffe wurde in dieser Arbeit die Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelektron spectroscopy, XPS) herangezogen. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Aussagen über die chemische Natur der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche zu machen. Der Adsorptionsprozess ist dabei „in situ“ beobachtbar. Auch die thermische Veränderung des Modellsystems wird durch Erwärmen des Substrates spektroskopierbar. Die chemische Natur der Adsorbate in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur spielt zum einen eine Rolle bei der Aufklärung der molekularen Reaktionswege, welche auf Katalysator-Oberflächen ablaufen. Es lassen sich hierbei auch Intermediate wie beispielsweise Ethylidin generieren, welche in der klassischen Chemie nicht bekannt sind. Des Weiteren lassen sich damit auch unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Katalysatorvergiftung durch Verkokung, untersuchen und aufklären. Aufgrund von in der Literatur bereits veröffentlichten Untersuchungen [7] besteht ebenso die Hoffnung, C-C-Kopplungsreaktionen beobachten zu können. Diese stellen einen wichtigen Elementarschritt zur Gewinnung höherer Kohlenwasserstoffe dar, welche für die chemische Industrie bedeutend sind [8]. Auch der Einfluss unterschiedlicher Metalloberflächen auf durchführbare Reaktionen lässt sich untersuchen.

Insgesamt betrachtet liefern auch schwingungsspektroskopische Untersuchungsmethoden wie IR oder HREELS ähnliche Erkenntnisse. Die Photoelektronenspektroskopie bietet allerdings den Vorteil, quantitativ und elementspezifisch zu sein.

Messungen mit Laborröntgenquellen unterliegen durch die natürliche Linienbreite und die geringe Intensität der anregenden Strahlung Einschränkungen bezüglich der Auflösung und des verwendbaren Zeitfensters. Deshalb wurden die Messungen in dieser Arbeit an einem Undulatorstrahlrohr an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin

durchgeführt. Die dort zur Verfügung gestellte Röntgenstrahlung erlaubte nicht nur kurze Messzeiten aufgrund der hohen Intensität, sondern aufgrund der geringen Linienbreite der anregenden Strahlung ist es außerdem möglich, Details zu analysieren, welche im Labor nicht erkennbar gewesen wären.

Im Folgenden ist kurz dargestellt, wie sich die vorliegende Arbeit gliedert:

Im Kapitel 2 wird ein kurzer Überblick über die Grundlagen der verwendeten Messmethoden und die eingesetzten Techniken gegeben. Insbesondere die Photoelektronenspektroskopie und die Molekularstrahltechnik spielten bei der Anfertigung der vorliegenden Ergebnisse eine wesentliche Rolle.

Die Kombination von Molekularstrahl und hochauflösender Photoelektronenspektroskopie ist bislang ortsfest lediglich zwei Mal realisiert, nämlich am Synchrotron ELETTRA in Triest [9] und bei Spring-8 in Japan [10]. Die Universität Erlangen-Nürnberg besitzt eine für das Synchrotron BESSY II optimierte, transportable Apparatur, welche einen Molekularstrahl mit Photoelektronenspektroskopie vereint. Der Aufbau ist in Kapitel 3 dargestellt.

Das Kapitel 4 enthält die Ergebnisse der Untersuchungen von Methan auf einer Pt(111)-Oberfläche. Dieses Modellsystem wurde gewählt, um einen einfachen Einstieg in die Thematik der Kohlenwasserstoffe auf Metalloberflächen zu bekommen. Methan stellt den einfachsten aller gesättigten Kohlenwasserstoffe dar, gleichzeitig bestehen über Platin vielfältige Vorkenntnisse betreffend seiner Adsorptionsverhaltens.

Durch die Untersuchungen von Methan auf Ni(111), die in Kapitel 5 vorgestellt werden, sollten die Modellsysteme mehr an die reale Katalyse angenähert werden. Dies gilt insbesondere, da elementares Nickel bei der Wasserdampfreformierung von Methan als Katalysator Verwendung findet [5]. Ein Vergleich zu Pt(111) wird hierbei ebenso gezogen.

Um einen Eindruck vom Einfluss des Molekülbaues auf den Adsorptionsprozess zu erlangen, wird in Kapitel 6 das Adsorptionsverhalten von Ethan sowohl auf Nickel als auch auf Platin untersucht. Ebenso wird auch die thermische Entwicklung der jeweiligen adsorbierten Spezies beobachtet.

Gestufte Oberflächen werden als nächster Schritt vom Übergang der Einkristalloberflächen zur Realkatalyse gesehen. Inwiefern definierte Stufen

und Kanten einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von Methan haben, soll in Kapitel 7 kurz untersucht werden.

Vorversuche, die weitere Aufschlüsse in Richtung der realen Katalyse geben könnten, sind in Kapitel 8 dargestellt. Hier werden Koadsorptionen mit möglichen Reaktionspartnern behandelt.

Die vorliegende Arbeit wird mit einem kurzen Ausblick in Kapitel 9 abgeschlossen.



2.

---

Grundlagen

## 2.1. Photoelektronenspektroskopie

Die meisten Untersuchungsmethoden in der Oberflächenanalytik beruhen auf dem Prinzip, eine Sonde in die Oberfläche zu senden, einen Prozess auszulösen und die von der Oberfläche zurückerhaltene Sonde aufzufangen und zu detektieren. Bei der Verwendung von elektromagnetischer Strahlung zur Anregung eines Elementarprozesses und der Detektion von Elektronen spricht man von Photoelektronenspektroskopie. Während durch die Anregung mit UV-Licht Elektronen aus der Valenzschale der untersuchten Atome emittiert werden, erhält man durch die Einwirkung von Röntgenquanten Elektronen aus kernnahen Orbitalen. Durch einen Elektronenenergieanalysator, in welchem die geladenen Teilchen ein elektrisches Feld durchlaufen, wird deren kinetische Energie bestimmt. Gemäß der Gleichung

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bind.}} - \phi$$

ist sie eine Funktion der anregenden Strahlung ( $h\nu$ ), der Bindungsenergie der Elektronen an den Atomkern ( $E_{\text{bind.}}$ ) und der Austrittsarbeit des Analysators ( $\phi$ ). Durch Erdung sowohl der Probe als auch des Analysators besitzen beide das selbe Fermi-Niveau. Mit Hilfe einer bekannten Anregungsstrahlung ist es nun möglich, die Bindungsenergie tiefliegender Niveaus sehr genau anzugeben. Der Wert für die Austrittsarbeit des Analysators lässt sich durch Messung der Fermikante bestimmen [11]. Photoelektronenspektroskopie ist prinzipiell elementspezifisch und ermöglicht so chemische Analysen (Electron Spectroscopy for Chemical Aalysis). Obwohl die Rumpforbitalelektronen nicht unmittelbar an den chemischen Bindungen beteiligt sind, erhält man dennoch aufgrund unterschiedlicher Umgebungen der Atome einen Einfluss, der sich in der chemischen Verschiebung des XPS-Signals widerspiegelt. Der Einfluss unterschiedlicher Oxidationsstufen, verschiedener „Liganden“ oder unterschiedliche Adsorptionsplätze kann so spektroskopisch erfasst werden. Diese

Effekte können sowohl auf den Anfangszustand (=Grundzustand) aber auch auf den Endzustand (nach Ionisierung) zurückzuführen sein. Im letzteren Fall kann z. B. eine unterschiedlich gute Abschirmungen des erzeugten Loches im Rumpfniveau vorliegen. Die hieraus entstehende elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch beeinflusst maßgeblich die kinetische Energie des Elektrons. Weiterhin denkbar ist auch die Anregung eines weiteren Elektrons auf ein höheres Niveau (Shake up) oder sogar gänzlich aus dem Atom heraus (Shake off) [11]. Diese diskreten Energieverluste, bestimmt durch die Lage der entsprechenden Orbitale, führen zu Satelliten im XP-Spektrum mit wohldefinierten Abständen zum Ursprungssignal, dem sogenannten adiabatischen Peak. Zu einer asymmetrischen Verbreiterung von Signalen führen im Fall von Metallen Elektronen-Loch-Anregungen nahe der Fermikante. Bei Adsorbaten sind niederenergetische Vibrationsaufspaltungen denkbar, die nicht aufgelöst werden können. Die Summe der Verluste auf dem Weg zum Detektor führt zu einem höheren Untergrund bei höheren Bindungsenergien im Spektrum, der bei der Auswertung berücksichtigt werden muss. Insgesamt bietet sich die Verwendung von mathematischen Funktionen, die der Asymmetrie Rechnung tragen, hier an. Bei den durchgeführten Auswertungen fand die Doniach-Sunjic-Funktion [12] Anwendung. Sie stellt eine asymmetrische Form der Lorentzfunktion dar, welche zur Auswertung mit einer Gaussfunktion gefaltet wird. Ein wesentlicher Parameter zur Charakterisierung der Peakform ist hierbei die Breite bei halber Peakhöhe (FWHM). Ein Beitrag zu dieser Breite ist die Lebensdauer des erzeugten Zustandes, welcher gut durch den Lorentzanteil der Doniach-Sunjic-Funktion beschrieben wird. Ein weiterer Beitrag ist durch die apparative Auflösung des Experiments gegeben, die der Gaussanteil der Funktion berücksichtigt. Dieser Anteil ist durch die Wurzel der Summe der Quadrate der Breiten der anregenden Strahlung und der apparativen Auflösung des Analysators bestimmbar.

Während man bei Laborquellen lediglich auf eine feste Wellenlänge des Röntgenlichtes, zumeist Mg  $K_{\alpha}$  und Al  $K_{\alpha}$ -Strahlung mit Photonenenergien von 1253,6 eV und 1486,6 eV zurückgreifen kann, eröffnet die Synchrotronstrah-



lung die Möglichkeit, die Anregungsenergie zu variieren. Durch Anregung der Elektronen des C 1s-Orbital des Kohlenstoffs mit  $h\nu = 380 \text{ eV}$  erhält man nicht nur eine höhere Intensität aufgrund des Wirkungsquerschnittes, sondern die Wahl der kinetischen Energie von etwa 100 eV sorgt auch für eine minimale Ausdringtiefe aus der Oberfläche der untersuchten Probe und damit für maximale Oberflächensensitivität [11]. Eine andere gängige Technik zur Steigerung der Oberflächensensitivität, Messungen mit großem Austrittswinkel zur Normalen der Oberfläche durchzuführen, konnte hier nicht angewendet werden, da die Adsorptionsgeometrie mit senkrechtem Einfall des Molekularstrahls diese Option nicht zuließ.

Generell ist die Photoelektronenspektroskopie eine quantitative Methode, das heißt, die Intensität ist direkt proportional zur eingestrahlten Leistung und der Anzahl der elektronenemittierenden Atome auf der Oberfläche. Allerdings sind auch Abweichungen bekannt, bedingt beispielsweise durch die Photoelektronenbeugung. Hierbei kommt es durch die Streuung der emittierten Elektronen an Nachbaratomen zur Ausbildung von Beugungsmustern in der radialen Verteilung in Abhängigkeit der Umgebung des Atoms [13]. Dies spielt insbesondere bei niedrigen kinetischen Energien eine nicht zu vernachlässigbare Rolle.

## 2.2. Vibrationsaufspaltung

Insbesondere bei kleinen Molekülen wie CO, N<sub>2</sub> und einfachen Kohlenwasserstoffen finden sich asymmetrische Peakformen im XPS, die sonst eher bei Metallen oder Metallschichtsystemen zu beobachten sind. Unter Verwendung von wohldefinierter Synchrotronstrahlung und hochauflösenden Analysatoren lassen sich einzelne Signalbeiträge auflösen, die in diesem Fall durch angeregte Schwingungszustände (im Endzustand) verursacht werden **[14]**.

Betrachtet man ein zweiatomiges Molekül vereinfacht, so kann man es als ein System aus zwei Massepunkten betrachten, die gegeneinander um ihre Nullpunktlage schwingen. Die Bindung, welche die beiden Atome zusammenhält, wird durch die lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen erreicht. Bei der Photoelektronenspektroskopie wird nun ein Ion erzeugt, welches sich mathematisch gut durch die Z+1 Näherung fassen lässt **[15]**. Die Störung der elektronischen Struktur betrifft das gesamte Atom und hat somit auch Einfluss auf die kernnahen Elektronen. Dies sorgt auch für eine Verknüpfung mit der Vibration des Moleküls, auch wenn die kernnahen Elektronen keinen direkten Beitrag zur chemischen Bindung liefern.

Betrachtet man die Schwingung im Molekül, so lässt sie sich in erster Näherung durch den harmonischen Oszillator beschreiben:

$$\omega = \sqrt{D/\mu}$$

wobei  $\omega$  die Schwingungsfrequenz,  $D$  die Federkonstante und  $\mu$  die reduzierte Masse des Moleküls ist. Für eine realistischere Beschreibung geht man zum anharmonischen Oszillator über, der gut durch das Morsepotential beschrieben wird **[16,17]**. Im Wesentlichen geht hier ein, dass die repulsiven Kräfte bei Verkürzung des Zwischenkernabstandes stärker zunehmen als durch den harmonischen Oszillator berücksichtigt. Des Weiteren ist die

Dissoziation bei hinreichend großem Kernabstand implementiert. Das Auftreten einer Schwingungsstruktur eines XPS-Peaks lässt sich nun mit Hilfe des Franck–Condon-Prinzips erklären. Voraussetzung hierfür ist die Born-Oppenheimer-Näherung: Im Rahmen dieser Näherung werden die Kerne wegen ihrer um ein Vielfaches größeren Masse während der Elektronenanregung als ruhend angenommen und machen sich nur durch ihr elektrostatisches Potential für die Elektronen bemerkbar. Als Konsequenz hieraus kommt es bei einer elektronischen Anregung zu einem vertikalen Übergang (d.h. der Kernabstand ändert sich nicht) zwischen dem nicht ionisierten Ausgangsmolekül im elektronischen Grundzustand in die verschiedenen Schwingungsniveaus des angeregten Molekül-Ions im Endzustand. Die Einstellung der Bindungslänge auf die geänderte elektronische Situation im Molekül findet erst im nachhinein statt. Abschätzungen mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung unter Berücksichtigung der bei den Kohlenwasserstoffen gefundenen Schwingungsenergien zeigen, dass sich das anzuregende Molekül bei Raumtemperatur generell im elektronischen Grundzustand befindet [15]. In Abbildung 2.1. ist der Übergang dargestellt. Die Morsepotentiale zeigen die Situation des Moleküls AB im Grundzustand und zwei denkbare Situationen für das nach der Photoionisation erhaltene Molekülion AB<sup>+</sup>. Je nachdem, ob sich der Abstand der beiden beteiligten Atome im ionisierten Zustand ändert, erhält man unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten in die verschiedenen, durch die Franck-Condon-Region berührten elektronischen Zustände. Dies spiegelt sich in der erhaltenen Intensitätsverteilung, auf der linken Seite des Bildes dargestellt, wider. Sie lässt sich berechnen, da die Intensität proportional zum Quadrat des sogenannten Franck-Condon-Faktors ist. Dieser wiederum wird aus den Wellenfunktionen im Übergangsmatrixelement zwischen dem Grundzustand des Moleküls und dem angeregten Zustand des Anions gebildet, wie in der unten dargestellten Formel gezeigt.

$$M \sim \int \psi_e^* \mu_e \psi_e d\tau_e \int \psi_V^* \psi_V d\tau_k$$

Hierbei steht  $\mu$  für den Dipoloperator und  $\tau$  für das Volumenelement,  $\psi_e$  für die elektronische Wellenfunktion und  $\psi_V$  für die Schwingungswellenfunktion (Kernbewegung) [18].

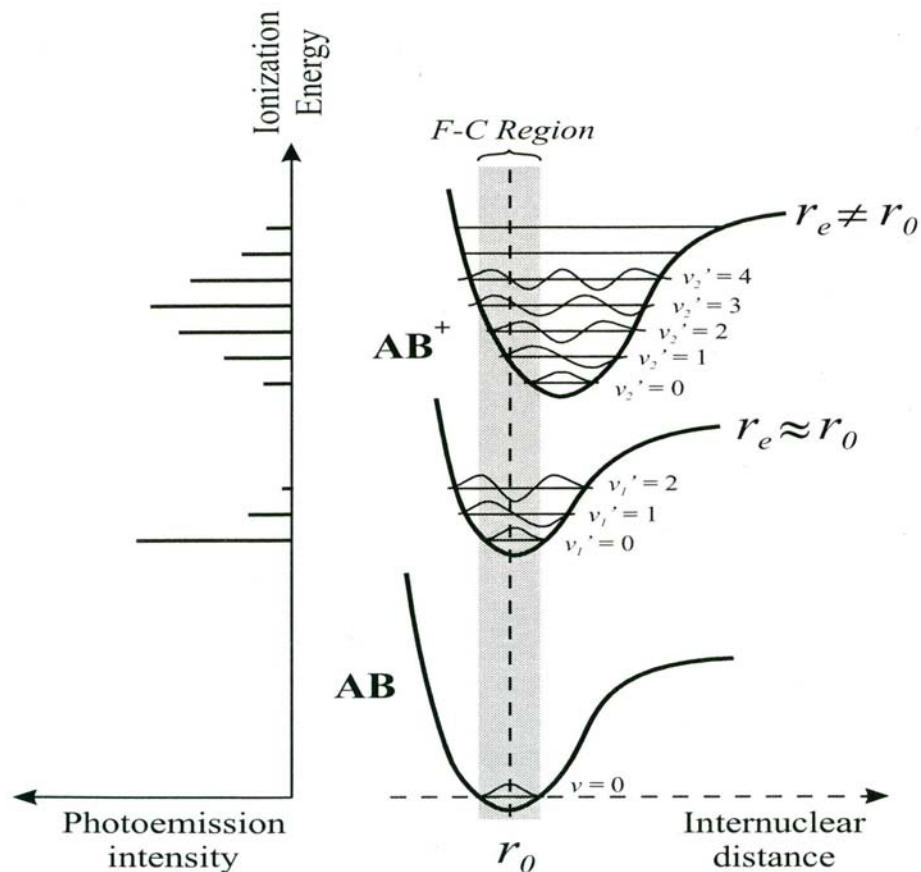


Abbildung 2.1.: Das Franck-Condon-Prinzip: Es erfolgt ein senkrechter Übergang in die elektronischen Zustände des Ions. Die Intensität des Vibrationsmusters ist von der Änderung des Atom-Abstandes im Molekül im Vergleich zum Grundzustand abhängig und auf der linken Seite dargestellt [15].

Anschaulich lässt sich sagen, dass um so mehr Schwingungsaufspaltungen der Signale erhalten werden, je mehr sich die Atomabstände im Grundzustand und im angeregten Zustand unterscheiden. Findet keine große Änderung des Abstandes zwischen den Atomkernen statt, wird die in Abbildung 2.1. links unten gezeigte Intensitätsverteilung gefunden.

Die unterschiedliche Population der elektronischen Schwingungs-Niveaus im angeregten Zustand und die damit verbundene Intensitätsverteilung spiegelt

sich nun unmittelbar im XP-Spektrum wider. Erreicht das Molekül bei diesem Übergang ein höheres Niveau als den Schwingungs-Grundzustand, so besitzt das emittierte Photoelektron eine geringere kinetische Energie. Der Verlust entspricht dem energetischem Abstand der elektronischen Schwingungsniveaus in Molekülen. Im XP-Spektrum erscheint ein solches Signal bei konstanter Anregungsenergie und der üblichen Darstellung auf einer Bindungsenergieskala zu höheren Werten hin erschoben. Somit lässt sich direkt aus dem Spektrum der energetische Abstand der Schwingungsniveaus durch Quantifizierung des Peakabstandes bestimmen. Erfolgt der Übergang vom Grundzustand in wiederum den Schwingungsgrundzustand, so spricht man vom adiabatischen Übergang, beziehungsweise von dem adiabatischen Peak. Wenn der Kernabstand mit der Ionisation nicht nennenswert variiert, ist dies auch der intensivste Peak, welcher der jeweiligen Spezies zugeordnet werden kann. Die weiteren Peaks werden je nach ihren Übergängen  $\nu(0-1)$  als erster, bzw.  $\nu(0-2)$  als zweiter angeregter Peak bezeichnet. Wertet man die Unterschiede zwischen den Übergängen  $\nu(0-1)$  und  $\nu(0-2)$  quantitativ aus, lässt sich die Anharmonizität des Morsepotentials bestimmen. Der enthaltene Fehler ist allerdings bei den hier untersuchten Adsorbatsystemen aufgrund der geringeren Auflösung im Vergleich zu Gasphasenmessungen meist zu groß, um sichere Aussagen treffen zu können. Die geringere Auflösung resultiert im Wesentlichen aus den verwendeten Strahlrohreinstellungen und Analysatorparametern, welche für kurze Messzeiten optimiert waren, um Strahlungsschäden und Koadsorptionseinflüsse zu minimieren.

Eine gute Möglichkeit zur Überprüfung des Vorliegens einer Vibrationsaufspaltung bei Kohlenwasserstoffen ist der Einsatz von deuterierten Chemikalien. In die Schwingungsfrequenz des Oszillators geht die reduzierte Masse direkt ein. Verdoppelt man die Masse des beteiligten Wasserstoffatoms in der spektroskopierten C-H Bindung durch Einsatz von Deuterium, so erfährt die Schwingungsfrequenz eine Reduktion von näherungsweise  $\sqrt{2}$  durch die Änderung der reduzierten Masse. Hieraus resultiert direkt eine Änderung der Abstände der vibrationsaufgespaltenen Peaks im XPS um denselben Wert.

Eine andere wichtige Größe zur Charakterisierung der Vibrationsaufspaltung ist der sogenannte S-Faktor. Zugrunde gelegt wird hierbei das „linear coupling“-Modell, vorgeschlagen von Cederbaum et al. [19]. Es wendet das Koopmans-Theorem der „frozen orbitals“ an und geht davon aus, dass sich das Molekül vor und nach der Anregung durch dieselbe Form der Potentialkurve beschreiben lässt. Damit ergibt sich die Intensitätsverteilung im Spektrum als direkte Superposition aller totalsymmetrischen normalen Schwingungsmoden nach der Gleichung:

$$I(0 \rightarrow \nu) = e^{-S} \cdot \frac{S^\nu}{\nu!}$$

wobei  $I$  die Intensität,  $\nu$  das erreichte elektronische Niveau im angeregten Zustand und  $S$  der jeweilige S-Faktor der entsprechenden Schwingung  $r$  ist [20]. Für den Fall  $\nu=1$  ergibt sich der S-Faktor sehr einfach durch den Quotienten der Intensitäten des 1. angeregten Peaks und des adiabatischen Signals.

Unter Berücksichtigung des Eingangs erwähnten harmonischen Oszillators lässt sich zeigen, dass für  $S$  gilt:

$$S = \frac{\delta^2 \mu \omega}{2\hbar}$$

wobei  $\delta$  die Änderung der Normalkoordinaten aus dem Gleichgewichtszustand berücksichtigt,  $\omega$  die Schwingungsfrequenz der betrachteten Schwingung und  $\mu$  die reduzierte Masse der an der Schwingung beteiligten Atome [21]. Die Änderung der Normalkoordinate lässt sich wiederum durch die Änderungen der einzelnen, äquivalenten Bindungslängen  $\Delta r$  nach der folgenden Gleichung beschreiben:

$$\delta = \sqrt{m}(\Delta r)$$

wobei  $m$  die Gesamtzahl der betrachteten Bindungen ist [21].

Für  $S$  gilt nach Kombination der beiden obigen Gleichungen:

$$S = \frac{m(\Delta r)^2 \mu \omega}{2\hbar}$$

Dies bedeutet, dass der S-Faktor direkt proportional zur Anzahl der betrachteten schwingenden Bindungen  $m$  ist [21]. Somit lässt sich aus dem S-Faktor die Anzahl der chemischen Bindungen bestimmen und damit Rückschlüsse auf die chemische Natur der spektroskopierten Spezies ziehen. Umgekehrt lassen sich, zumindest in begrenztem Rahmen, Informationen über relative Intensitäten und auch Vibrationsaufspaltungen aus einfachen Molekülen, wie z.B. Methan gewinnen und zur Auswertung von komplexeren Adsorbaten wie Ethan verwenden. Die dort beispielweise auftretende Superpositionierung von C-C und C-H-Vibrationseinflüssen auf das Spektrum wäre sonst nicht zu entfalten.

Die oben bereits angesprochene Variation zwischen deuterierten und nicht deuterierten Adsorbaten zur Identifikation der Vibrationsaufspaltung wirkt sich ebenso auf den S-Faktor aus. Unter Berücksichtigung der aus der Gleichung für den harmonischen Oszillator gefundenen Proportionalität zwischen der reduzierten Masse  $\mu$  und der Schwingungsfrequenz  $\omega$  lässt sich für die Variation des S-Faktors folgende Gleichung finden:

$$\frac{S_H}{S_D} = \sqrt{\frac{\mu_H}{\mu_D}}$$

Somit ist bei dem Vergleich von deuterierten zu undeuterierten Adsorbaten eine Zunahme des S-Faktors um näherungsweise  $\sqrt{2}$  zu erwarten.

## 2.3. Synchrotronstrahlung

Zur Erzeugung der sogenannten Synchrotronstrahlung findet das Grundprinzip der klassischen Elektrodynamik nach H. Hertz Anwendung [22]. Es besagt, dass ein sich zeitlich änderndes elektrisches Feld ein Magnetfeld erzeugt. Dieses erzeugt wiederum ein elektrisches Feld. Die Träger des ursprünglichen elektrischen Feldes sind im Fall des Synchrotrons BESSY II in Berlin, dargestellt in Abbildung 2.2., Elektronen.



*Abbildung 2.2.: Das Synchrotron BESSY II in Berlin-Adlershof.*

Ausgehend von einer Elektronenkanone werden sie durch ein Microtron vorbeschleunigt und anschließend in dem eigentlichen Synchrotron auf kinetische Energien von bis zu 1.7 GeV gebracht. Sie dienen dann zur Füllung des etwa 75 m durchmessenden Speicherringes, in welchem die Elektronen mehrere Stunden zur Verfügung stehen. Auf der annähernd kreisförmigen Bahn gehalten werden die Teilchen im Wesentlichen durch Dipolmagnete, welche auch gleichzeitig zur Gewinnung von Strahlung eingesetzt werden können. Zur Erzeugung hoher Intensitäten wurden in einigen geraden Teilstücken des Speicherringes sogenannte Undulatoren angebracht. Hier



durchlaufen die Elektronen eine periodische Magnetstruktur, erzeugt durch eine Anordnung von Samarium-Cobalt Permanentmagneten [23] mit alternierender Polarität. Durch geschickte Wahl der Parameter bei der Magnetanordnung im Undulator geben die Elektronen monochromatische Strahlung ab. Hierbei werden unterschiedliche harmonische Schwingungen erzeugt. Durch Änderung des Abstandes (Gap) zwischen den Magneten lässt sich die Stärke des Magnetfeldes variieren und damit direkt die Wellenlänge der emittierten Strahlung, welche tangential den Speicherringbereich im sogenannten Strahlrohr verlässt. Der weitere Verlauf des Strahls ist schematisch in Abbildung 2.3. gezeigt.

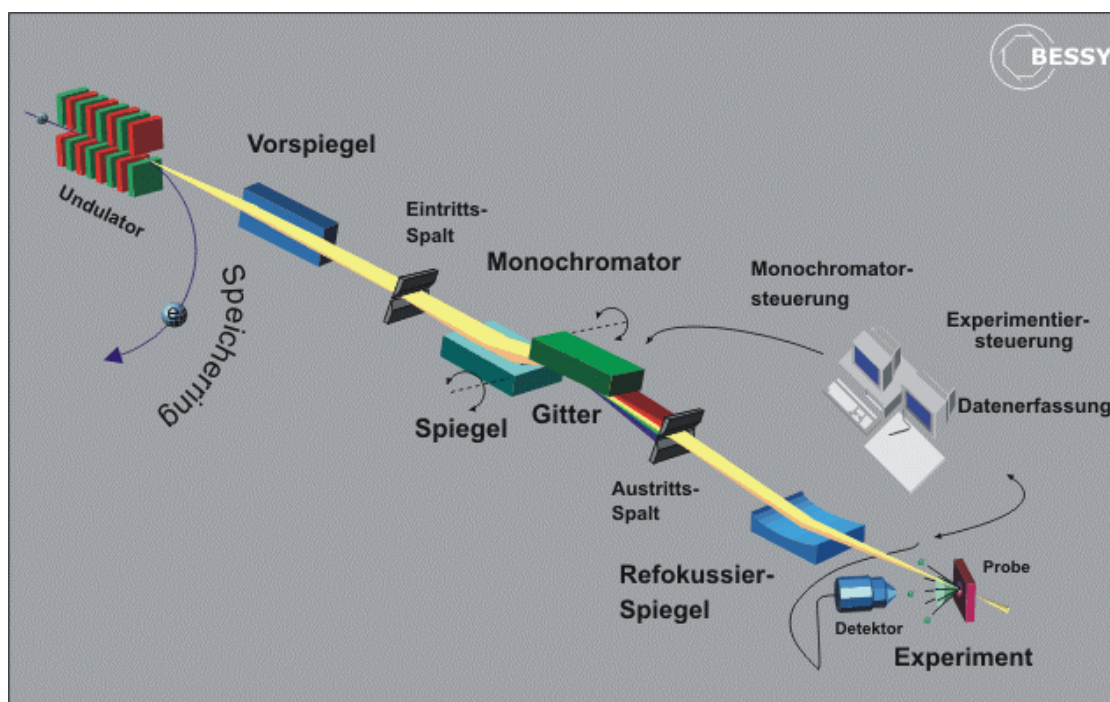


Abbildung 2.3.: Schematischer Aufbau eines Strahlrohrs bei BESSY II [24]

Ein Monochromator reduziert die Linienbreite der gewonnenen Strahlung. Mehrere Spiegel sorgen für die räumliche Fokussierung des gewonnenen Röntgenlichtes, welches dann an der Experimentierstation zur Verfügung steht.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen war es vor allem wichtig, dass das Röntgenlicht die Probe an einer Stelle trifft, die im Akzeptanzwinkel des Analysators und gleichzeitig im Bereich des

Überschalldüsenstrahls liegt. Der direkte Fokus des Strahlrohres wurde durch einen ausreichenden Abstand zum letzten Refokussierspiegel des Strahlrohres gemieden, um Schäden an den Adsorbaten durch die hohe Strahlungsintensität zu minimieren.

Ein wesentlicher Vorteil der Verwendung von Synchronstrahlung zur Photoelektronenspektroskopie liegt in der deutlich höheren Intensität der Strahlung im Vergleich zu vorhandenen Laborquellen. Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, die Energie der verwendeten Strahlung zu variieren. Durch die Wahl einer geeigneten Energie lässt sich die Ausdringtiefe der Elektronen aus dem Substrat steuern. Des Weiteren wird durch den größeren Anregungsquerschnitt in der Nähe der Adsorptionskante die Intensität der Rumpfelektronen deutlich gesteigert. Dies erlaubt eine starke Reduzierung der Messzeit und dadurch eine „in situ“ Beobachtung von Adsorptionsprozessen.

Bei XP-Spektren geht in die erhaltene Gesamtauflösung die Linienbreite der anregenden Strahlung mit ein. Im Falle unmonochromatisierter Al  $K_{\alpha}$  Strahlung im Labor liegt diese bei 850 meV [11] und verbreitert somit die Signale erheblich. Für die Beamline U49/2-PGM1, an der die meisten der Messungen durchgeführt wurden, wurde durch Gasphasenmessungen eine minimal mögliche Linienbreite der verwendeten Strahlung von 12 meV bei einer Anregungsenergie von 400 eV bestimmt [24]. Insbesondere die Vibrationsaufspaltung der Kohlenwasserstoffe war nur durch die Kombination von geringer Linienbreite der anregenden Strahlung mit der guten Auflösung des Elektronenenergieanalysators zu beobachten. Im Allgemeinen erwiesen sich hierbei Auflösungen von etwa 200 meV als ausreichend.

## 2.4. Auswertung der XP-Spektren

Die Auswertungen wurden mithilfe eines von M. Kinne auf der Basis von Igor Pro programmierten Skriptes durchgeführt [25]. Um eine bestmögliche Vergleichsmöglichkeit der erhaltenen XP-Spektren zu gewährleisten, wurde die Auswertung immer auf dieselbe Art und Weise durchgeführt. Der erhaltene Satz an Spektren eines Experimentes wurde zunächst auf den gleichen Untergrund skaliert. Dieser war in aller Regel nicht horizontal, so dass eine Gerade zur Parallelisierung mit der Bindungsenergieachse subtrahiert wurde. Verwendet wurde hierbei stets ein Spektrum ohne adsorbierte Spezies. Aufgrund von Sekundärprozessen ist bei XP-Spektren, welche z.B. durch ein Adsorbat hervorgerufen werden, der Untergrund der Hochenergieseite des Peaks höher. Durch den Abzug eines Shirley-Untergrundes [26] lässt sich dieser Effekt korrigieren. Eine Beschreibung der erhaltenen Daten durch symmetrische Peakformen war damit möglich. Genaueres Studium der Methode nach Shirley zeigte allerdings, dass das bei der Messung verwendete Bindungsenergiefenster für eine ausreichende Bestimmung des Shirley-Untergrundes nicht ausreichte. Diese Standardmethode wurde somit nicht angewendet. Stattdessen wurde die Signalform durch die Asymmetrie der verwendeten Doniach-Sunjic-Funktion [12] berücksichtigt. Zu beachten ist hierbei, dass die Asymmetrie einen Einfluss auf den ermittelten S-Faktor des schwingungsaufgespaltenen XPS-Signals hat. Eine größere Asymmetrie führt zu einem kleineren S-Faktor, da der adiabatische Peak auf Kosten des ersten schwingungsangeregten Peaks zunimmt. Für direkte Vergleiche mit anderen Arbeiten müssen somit alle Parameter und getroffenen Annahmen Berücksichtigung finden. möglich anderen Arbeiten ist deshalb nicht generell gewährleistet. Abgesehen von der Asymmetrie stellten die Gaussbreite und die Lorentzbreite Parameter für die Fit-Prozedur dar. Die Gaussbreite wurde aus Messungen der Fermikante bestimmt. Für alle Spektren aus einer Messzeit bei BESSY wurde ein gewichteter Mittelwert verwendet. Für jedes Experiment wurden die Parameter Asymmetrie und Lorentzbreite individuell als

Mittelwert aus den Daten mit der meisten Intensität bestimmt und dann für die finale Anpassung an die Messwerte konstant gehalten. Die Peakpositionen ließen sich auf diese Weise meist nicht fixieren, da Verschiebungen im Bereich von 200 meV während des Adsorptionsprozesses zu beobachten waren. Für Peaks, welche durch die gleiche chemische Spezies hervorgerufen wurden, wurden jeweils die gleichen Parameter angenommen und diese in gegenseitiger Abhängigkeit optimiert. Zur Bestimmung der absoluten Flächen wurden die jeweiligen Peakflächen der einzelnen Spektren mit dem jeweiligen Wert für den Untergrund vor der Skalierung multipliziert und dann durch den Untergrund des sauberen Spektrums dieses Experimentes dividiert um die Intensität der anregenden Strahlung zu berücksichtigen. Die zeitliche Abnahme der Intensität der Synchrotronstrahlung während des Experimentes fand in der Auswertung keine Berücksichtigung, da sie in keinem Fall einen Wert von 1,5 % überschritten hat. Zur Normierung der absoluten Fläche auf eine absolute Bedeckung in Monolagen Kohlenstoffatome wurden Messungen in der gleichen Messgeometrie an bekannten Adsorbatstrukturen von Ethen vorgenommen [27,28].

Aus anderen Experimenten ist bekannt [25], dass die Abnahme des Untergrundes nicht nur vom Verlust an Ringstrom und der Dämpfung durch die Adsorbatschicht abhängig ist, sondern auch von der Effizienz der Zählleinheit, den Channeltrons des Analysators. Besonders bei älteren Channeltrons sorgte eine nicht regelmäßig nachgeregelte Versorgungshochspannung zu starken Abnahmen der Intensität, da die benötigten Ladungsträger nicht in ausreichendem Menge nachgeliefert wurden. Messungen, bei dem der Verlauf des Untergrundes der Spektren Annahme zu diesem Verhalten lieferte, wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

## 2.5. Molekularstrahlen

Bei einem Molekularstrahl handelt es sich um einen kollimierten Fluss von ungeladenen Atomen oder Molekülen in einer Umgebung geringeren Druckes. Die Kollisionen der Gasstrahlteilchen mit dem Restgas können so vernachlässigt werden. Die einfachste Realisierung eines Molekularstrahls ist ein effusiver Strahl, erzeugt durch eine sogenannte Knudsen-Zelle. Ein Multikapillardoser arbeitet nach diesem Prinzip. Aus einem Bereich höheren Druckes, der Düse, expandiert das Gas in die Vakuumkammer. In diesem Fall befinden sich die Gasmoleküle vor und nach der Expansion im thermischen Gleichgewicht, das durch die Temperatur der Düse bestimmt wird. Die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle lässt sich durch eine Maxwellverteilung beschreiben.

Überschreitet der Quotient aus Düsendruck und Restgasdruck des Vakuumsystems gemäß der Gleichung [29]:

$$\frac{p}{p^b} = \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{1/(\gamma-1)}$$

einen kritischen Wert von etwa 2,1 für ein ideales Gas, so kommt es zur Ausbildung eines Überschalldüsenstrahls, welche experimentell von Bier und Becker [30] realisiert wurde. Hierbei steht M für die Machzahl und  $\gamma$  für den Adiabatenkoeffizienten. Graphisch dargestellt ist dies in Abbildung 2.4. Deutlich zu erkennen ist hierbei die Ausbildung einer „Zone der Stille“, der Bereich geordneter überschallschneller Strömung, welche für den Molekularstrahl genutzt wird. Ein so genannter Skimmer schneidet diesen Bereich, der nach vorne hin durch die Schockwelle der Überschallexpansion begrenzt wird, heraus.

Im Gegensatz zum Knudsenstrahl erfolgt hier eine adiabatische Expansion. Während dieser finden zwischen 100 und 1000 Stöße zwischen den

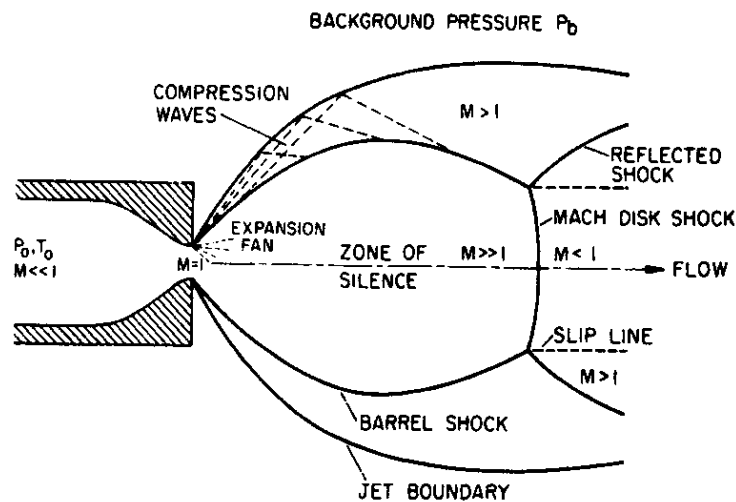


Abbildung 2.4.: Überschallexpansion aus einer Molekularstrahldüse mit Zone der Stille und Mach-Schockwellen [29].

Molekülen statt, die dafür sorgen, dass die ungerichtete thermische Energie in, der Ausbreitungsrichtung entsprechende, kinetische Energie umgewandelt wird. Formal kühlt sich hierbei das Gas ab. Bei mehratomigen Molekülen erfolgt durch die Kollisionen auch eine Konvertierung der Rotationsenergie in kinetische Energie, die Vibrationsfreiheitsgrade werden weitgehend nicht berührt. Das Endergebnis ist ein monochromatischer, intensiver Strahl von Molekülen oder Atomen, der aufgrund von Blenden und Flags eine wohldefinierte Adsorption auf Proben erlaubt, ohne das gesamte Volumen des Rezipienten mit dem zu adsorbierenden Gas füllen zu müssen. Der Hauptvorteil des Überschalldüsenstrahls ist allerdings die Möglichkeit, den Energieinhalt der zu adsorbierenden Moleküle definiert ändern zu können. Dies kann durch die Variation der Quelltemperatur des Molekularstrahls geschehen. Aus der geänderten thermischen Energie ( $E_{\text{rot.}} + E_{\text{kin.}}$ ) resultiert damit bei der Expansion eine andere kinetische Energie. Allerdings wird im selben Schritt die Vibrationsenergie jeweils mitvariiert, die bei der Konvertierung in die kinetische Energie keinen Eingang findet. Quelltemperaturen zwischen 100 K und 2400 K liegen hierbei im technisch möglichen Bereich [31]. Eine weitere Möglichkeit zur Energievariation stellt das „Seeding“ dar. Bei dieser Technik wird ein, meist leichteres, inertes Gas

wie Helium vor der Expansion beigemischt. Ausgehend von der gleichen thermischen Energie aufgrund der gleichen Quelltemperatur besitzen die leichteren Seedinggasmoleküle eine höhere Geschwindigkeit. Durch Stöße während der Expansion wird der Geschwindigkeitsunterschied teilweise ausgeglichen, die schwereren Adsorbatmoleküle gewinnen kinetische Energie hinzu. Auch Abbremsen durch die Verwendung eines Seedinggases mit einem höheren Molekulargewicht als dem des Adsorbatgases, ist denkbar. Die Gesamtgeschwindigkeit der Moleküle lässt sich theoretisch errechnen, allerdings zeigten Versuche eine mitunter deutliche Abweichung von der Theorie [29,31]. Der Grund hierfür ist der sogenannte „velocity slip“, der für eine nur unvollständige Anpassung der Geschwindigkeiten der Moleküle verantwortlich ist. In der Theorie existieren Korrekturen, die im Wesentlichen den Stoßquerschnitt der beteiligten Moleküle berücksichtigen [29]. Auch durch Anwendung dieser Korrekturglieder ist eine theoretische Beschreibung nicht mit ausreichender Genauigkeit möglich, da die Umwandlung der Rotations- und thermischen Freiheitsgrade nicht quantitativ abläuft. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, die kinetische Energie, wie folgt, experimentell zu bestimmen.

## 2.6. Flugzeitmessungen

Die tatsächliche kinetische Energie des Molekularstrahls lässt sich gut mit Hilfe von Flugzeitmessungen bestimmen. Die Messungen hierzu wurden an einer separaten Anlage durchgeführt [31]. Hierbei wird die Zeit, welche die Moleküle für eine definierte Strecke benötigen, gemessen. Ein Chopper mit Lichtschranke liefert das Startsignal. Das Endsignal wird durch das Massenspektrometer bestimmt, welches das ankommende Molekülpaket detektiert. Der Aufbau ist in Abbildung 2.5. dargestellt.

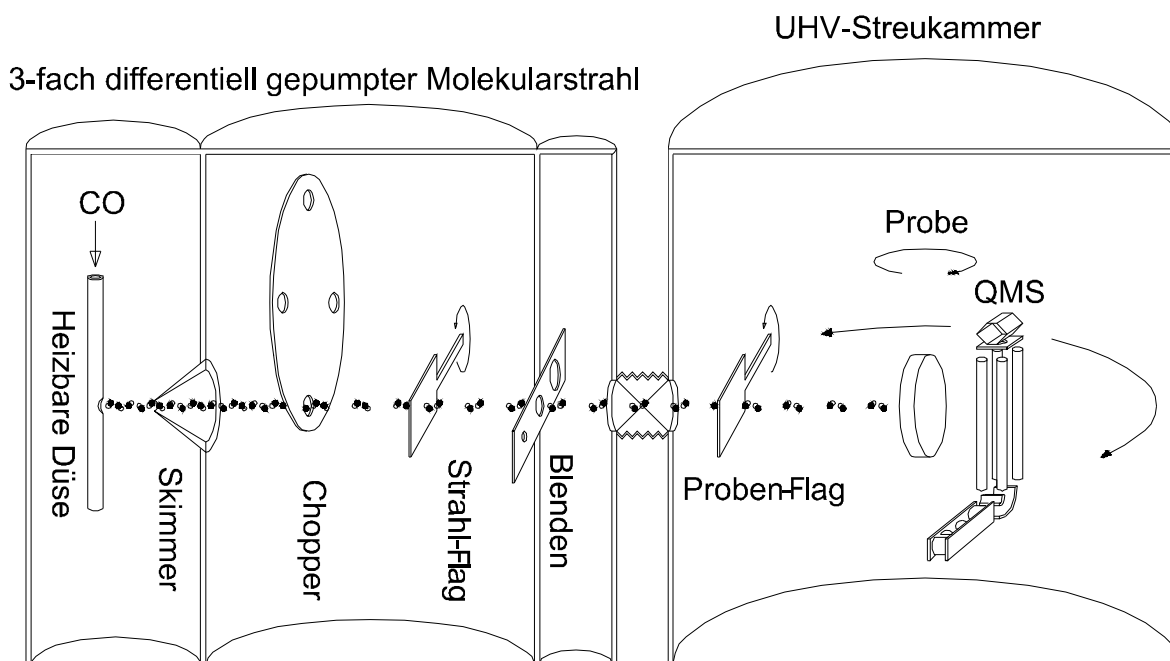


Abbildung 2.5.: Aufbau eines Molekularstrahlsystems mit Chopper und Massenspektrometer [31].

Zur Maximierung der Genauigkeit wurde im Rahmen von Vorversuchen die Verzögerung der Elektronik durch Messungen mit einem Laserstrahl und einer Photodiode bestimmt. Zur Bestimmung der Energie der Teilchen im Molekularstrahl wurden anschließend Flugzeitspektren erstellt. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.6. zu sehen. Wenn die Chopperscheibe den Molekularstrahl in Richtung der Streukammer öffnet, wird durch eine Lichtschranke das Startsignal gegeben. Das am Massenspektrometer ankommende



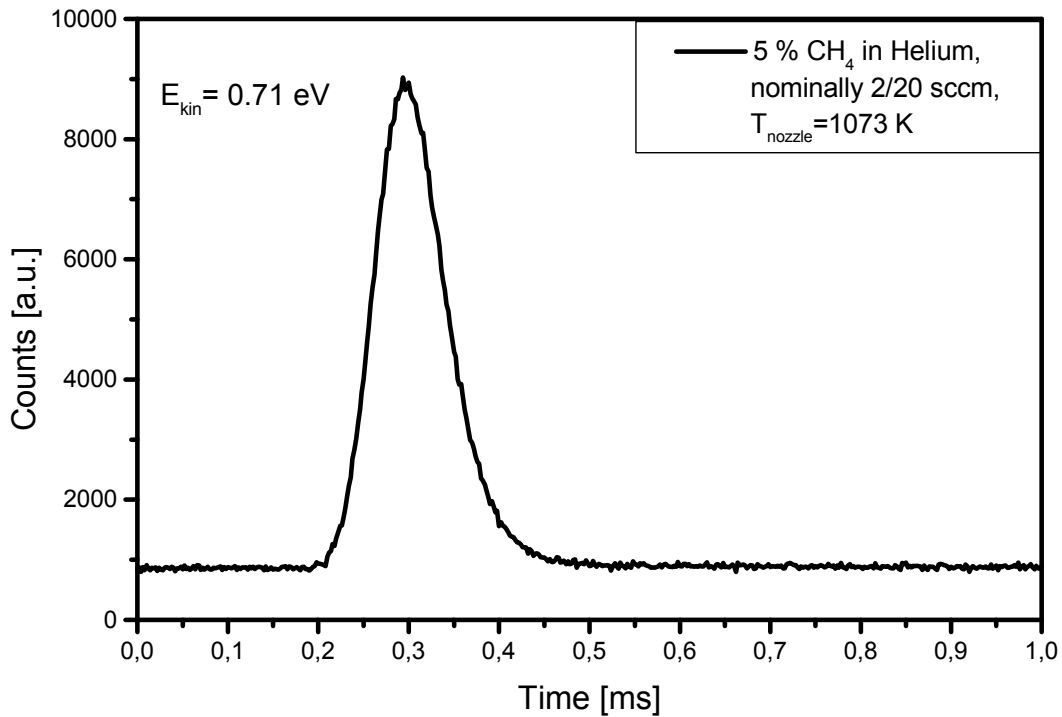


Abbildung 2.6.: Flugzeitmessung von Methan in Helium bei einer Düsentemperatur von 1073 K.

Molekülpaket wird nach einer bestimmten Flugzeit detektiert. Über eine Vielzahl von Wiederholungen werden die Signale aufaddiert, bis das oben gezeigte Spektrum erkennbar ist. Aufgrund des Flugzeitmaximums und der überwundenen Wegstrecke lässt sich die Geschwindigkeit und somit die kinetische Energie bestimmen.

Die Ergebnisse für Methan sind in der unten gezeigten Tabelle 1 zusammengefasst. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass für den Fluss die nominellen Werte der Flussregler angegeben wurden. Aufgrund der auf der Wärmekapazität beruhenden Messtechnik und den damit einhergehenden Abweichungen vom Kalibriergas Stickstoff müssen zur Bestimmung des absoluten Flusses Korrekturfaktoren eingeführt werden. Gemäß der Bedienungsanleitung der Flussregler ist für Methan 0,72 und für Helium 1,44 zu finden. Somit ergibt sich beispielsweise aus einem nominellen Flussverhältnis von 2 sccm Methan mit 20 sccm Helium ein effektives Verhältnis von 1,44 zu 28,8 sccm, was 5 % Methan in Helium entspricht. Dieses Verhältnis wurde in den jeweiligen Graphen angegeben.

Tabelle 1: Kinetische Energien von Methan in Abhängigkeit des Flusses von Methan und Helium und der Düsentemperatur.

CH <sub>4</sub> /He-Fluß [sccm]	effektives Verhältnis CH <sub>4</sub> /He [%]	T <sub>nozzle</sub> [K]	Heizstrom [A]	E <sub>kin</sub> [eV]
2:0	100	303	0	0,09
2:10	10	303	0	0,16
0,5:10	1,25	303	0	0,18
2:0	100	773	9,3	0,19
2:0	100	873	9,7	0,2
2:20	5	303	0	0,21
3:30	5	303	0	0,22
1:20	2,5	303	0	0,23
2:0	100	1073	10,9	0,25
2:0	100	1273	12,8	0,3
2:10	10	573	8,3	0,3
0,5:10	2,5	573	8,2	0,32
2:10	10	673	8,9	0,34
0,5:10	2,5	673	8,8	0,37
2:10	10	773	9,4	0,38
1:10	5	773	9,3	0,39
2:10	10	873	9,8	0,42
1:10	5	873	9,8	0,43
2:10	10	973	10,4	0,45
0,5:20	1,25	573	8,4	0,45
2:20	5	673	9	0,47
2:10	10	1073	11	0,49
2:20	5	773	9,5	0,54
2:10	10	1273	12,9	0,58
2:20	5	873	10,1	0,6
1:20	2,5	873	9,9	0,61
2:20	5	973	10,6	0,65
3:30	5	873	10,2	0,65
1:20	2,5	973	10,5	0,67
0,5:20	1,25	973	10,5	0,7
2:20	5	1073	11,2	0,71
1:20	2,5	1073	11,2	0,75
2:20	5	1273	12,9	0,83

Bei der näherer Betrachtung der kinetischen Energien fällt eine deutliche Unregelmäßigkeit auf. Vergleicht man bei einer Düsentemperatur von 873 K die Seedingverhältnisse 1/10, 2/20 und 3/30, so werden als kinetische

Energien 0,43, 0,60 und 0,65 eV gefunden. Aufgrund des konstanten Verhältnisses wäre eigentlich auch eine konstante kinetische Energie zu erwarten gewesen. Nach der kinetischen Gastheorie hängt die Anzahl der Stöße allerdings auch von der Teilchendichte ab [16]. Aufgrund einer größeren Teilchendichte finden somit bei einem höheren Fluss mehr Stöße während des Expansionsprozesses statt. Somit erfolgt ein besserer Angleich der Geschwindigkeiten zwischen beiden Molekülsorten, woraus eine höhere kinetische Energie des Methans resultiert. Aufgrund dieser Problematik wurde in vergleichenden Darstellungen in aller Regel Experimente mit einem Methanfluss von nominell 2 sccm verwendet, Ausnahmen wurden entsprechend beschrieben.

Für deuteriertes Methan wurde aufgrund zu geringer vorhandener Mengen keine Flugzeitmessungen durchgeführt. Auch eine Abschätzung der kinetischen Energien gestaltet sich aufgrund des unbekanntes „velocity slips“ sehr schwierig. Aufgrund der Massenzunahme sind geringfügig höhere Energien zu erwarten.

Ebenso wurden die Flugzeiten und hieraus die resultierenden kinetischen Energien für Ethan bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Wie im vorhergehenden Fall wurden die nominellen Flüsse aufgeführt. Der für Ethan zu verwendende Gaskorrekturfaktor beträgt 0,50, so dass sich aus einem nominellen Flussverhältnis von 2 sccm Ethan zu 10 sccm Helium ein effektives Verhältnis von 1 sccm zu 14,4 sccm ergibt. Dies entspricht 7 % Ethan in Helium. Generell werden im Vergleich hier deutlich höhere kinetische Energien als im Falle von Methan erreicht. Insbesondere das höhere Molekulargewicht spielt hierbei eine Rolle.

Tabelle 2: Kinetische Energien von Ethan in Abhängigkeit des Flusses von Methan und Helium und der Düsentemperatur.

Methan/Helium- Fluß [sccm]	effektives Verhältnis C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /He [%]	T <sub>nozzle</sub> [K]	Heizstrom [A]	E <sub>kin</sub> [eV]
2:0	100	294	0	0,08
1:0	100	294	0	0,08
2:0	100	773	8,6	0,21
2:0	100	773	8,6	0,21
2:0	100	943	9,4	0,23
2:10	7	294	0	0,24
2:0	100	1053	10	0,25
2:10	7	373	4,9	0,3
2:20	3,5	294	0	0,31
2:20	3,5	343	4	0,36
2:10	7	473	6,6	0,37
2:20	3,5	373	4,9	0,39
2:5	14	773	8,5	0,41
2:5	14	773	8,5	0,41
2:10	7	573	7,5	0,43
1:5	7	773	8,5	0,44
1:5	7	773	8,5	0,44
2:20	3,5	423	5,9	0,44
2:20	3,5	473	6,7	0,49
2:10	7	673	8,1	0,5
2:10	7	773	8,6	0,54
2:20	3,5	573	7,6	0,57
1:10	3,5	773	8,5	0,61
1:10	3,5	773	8,5	0,61
2:10	7	873	9,1	0,62
0,5:10	1,75	773	8,6	0,66
2:20	3,5	673	8,2	0,67
2:20	3,5	753	8,7	0,73
2:20	3,5	873	9,3	0,84
1:20	1,75	773	8,6	0,84
2:20	3,5	898	9,4	0,85
1:20	1,75	753	8,6	0,86
0,5:20	0,875	753	8,6	0,86
2:20	3,5	1093	10,5	0,99

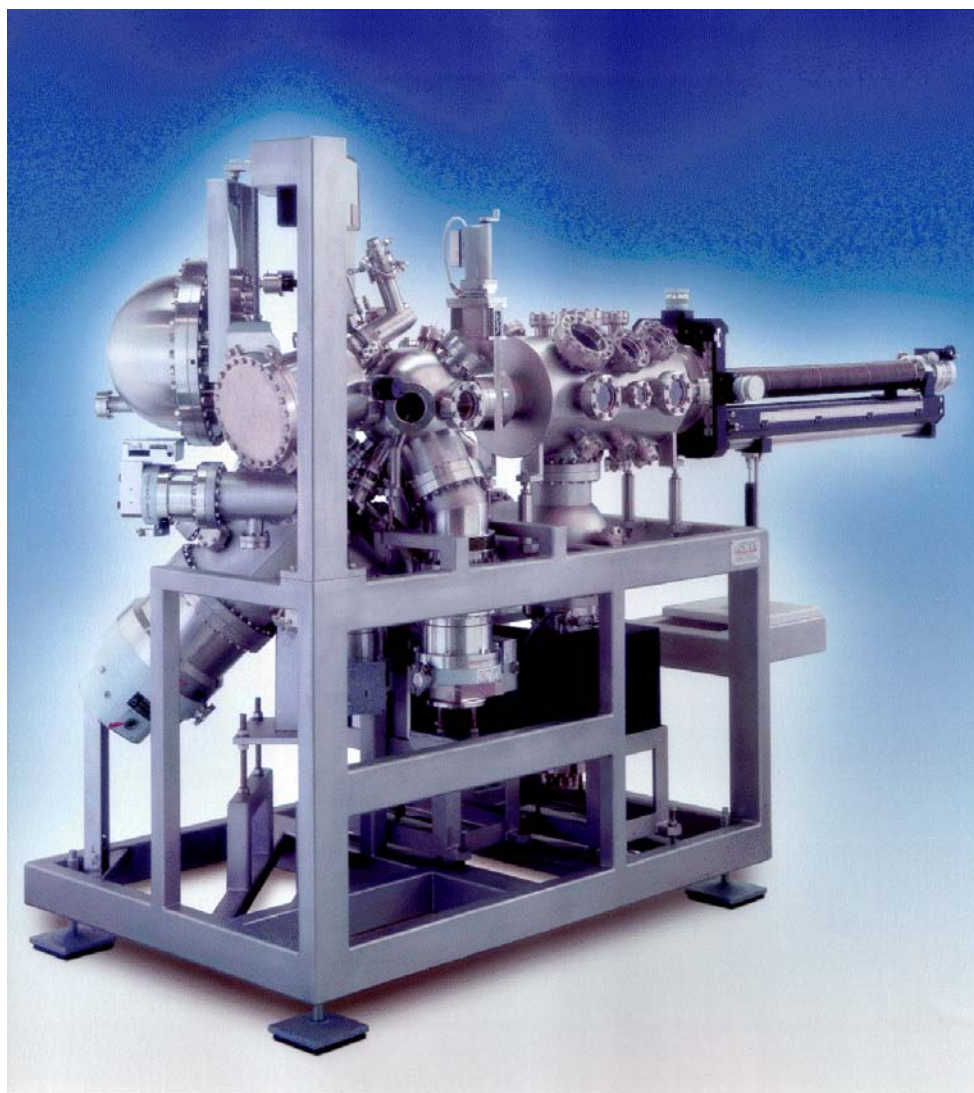


3.

---

# Apparativer Aufbau

Die Experimente wurden fast ausschließlich mit einer von R. Denecke und M. Kinne aufgebauten Apparatur [25,32] am Synchrotron BESSY II in Berlin durchgeführt. Sie ist in Abbildung 3.1. dargestellt. Lediglich einige TPD-Experimente und die Flugzeitmessungen zur Ermittlung der kinetischen Energien der Moleküle des Gasstrahls wurde an einer stationären Mess-einrichtung im Institut angefertigt [31].



*Abbildung 3.1.: Photo der Apparatur ohne elektrische Anschlüsse und Vorvakuumpumpen.*

Durch die Konstruktion dieser Apparatur wurde es ermöglicht, die Nutzung von Synchrotron-Strahlung als Anregung zur Photoelektronenspektroskopie mit den vielfältigen Adsorptionsmöglichkeiten eines Molekularstrahls zu

kombinieren. Insgesamt lässt sich das System in drei verschiedene Bauteile trennen.

Die Analysatorkammer, aus  $\mu$ -Metall zur Abschirmung von magnetischen Feldern gefertigt, bildet das Herz der Anlage. Sie enthält den hemisphärischen Elektronenenergieanalysator (Omicron EA 125 U7 HR), sowie eine konventionelle Röntgenröhre mit einer Twin Anode (Omicron DAR 400), welche als Anregungsquelle Röntgenstrahlung der Energie 1486,6 (Al  $K_{\alpha}$ ) und 1253,6 eV (Mg  $K_{\alpha}$ ) zur Verfügung stellen kann. Primärer Einsatzzweck dieser Röntgenröhre sind XPS-Messungen zur Kontrolle der Sauberkeit der Proben während Messzeiten ohne Zugriff auf die Synchrotronstrahlung. Für Messungen im Labor war ein Röntgenmonochromator (Twin Cristal Monochromator System, Thermo VG Scientific) angebracht. Der gleiche Flansch wurde bei den Experimenten in Berlin durch das Strahlrohr des Synchrotrons besetzt. In derselben horizontalen Ebene liegend, schließen Analysator und Synchrotronstrahlung einen Winkel von  $50^{\circ}$  ein. Ein Massenspektrometer (Balzers QMA 200), primär zur Restgasanalyse und der Qualitätskontrolle der eingelassenen Gase gedacht, vervollständigt die Analysenmöglichkeiten der Kammer. Zwei Plattenventile sorgen für die Trennung zur Präparationskammer und zum Molekularstrahlensystem. Der Molekularstrahl, dessen Einlass in einer vertikalen Ebene mit dem Analysator liegt, schließt mit dem selbigen einen Winkel von  $45^{\circ}$  ein. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2. dargestellt. Die Präparationskammer ist ausgestattet mit einer Ionenkanone (SPECS PU-IQE 11) zum Reinigen der Proben mit Argon-Ionen und einer LEED-Optik (SPECS ErLEED). Ein Verdampfer (Focus EFM 3) ermöglicht die Aufbringung von ultradünnen Metallschichten, die Verdampfungsrate kann durch einen Schwingquarz kontrolliert werden. Der an der Präparationskammer angebrachte Manipulator erlaubt mit seinem Hub von 80 cm den Transport der Probe zwischen den beiden Kammern, ohne auf ein Transfersystem und Probenübergaben zurückgreifen zu müssen. Der Manipulator ermöglicht die Variation der Probe in allen drei Raumrichtungen und die Drehung um die eigene Achse (Azimuthwinkel). Des Weiteren ist die Probe um  $90^{\circ}$  kippbar (Polarwinkel), um



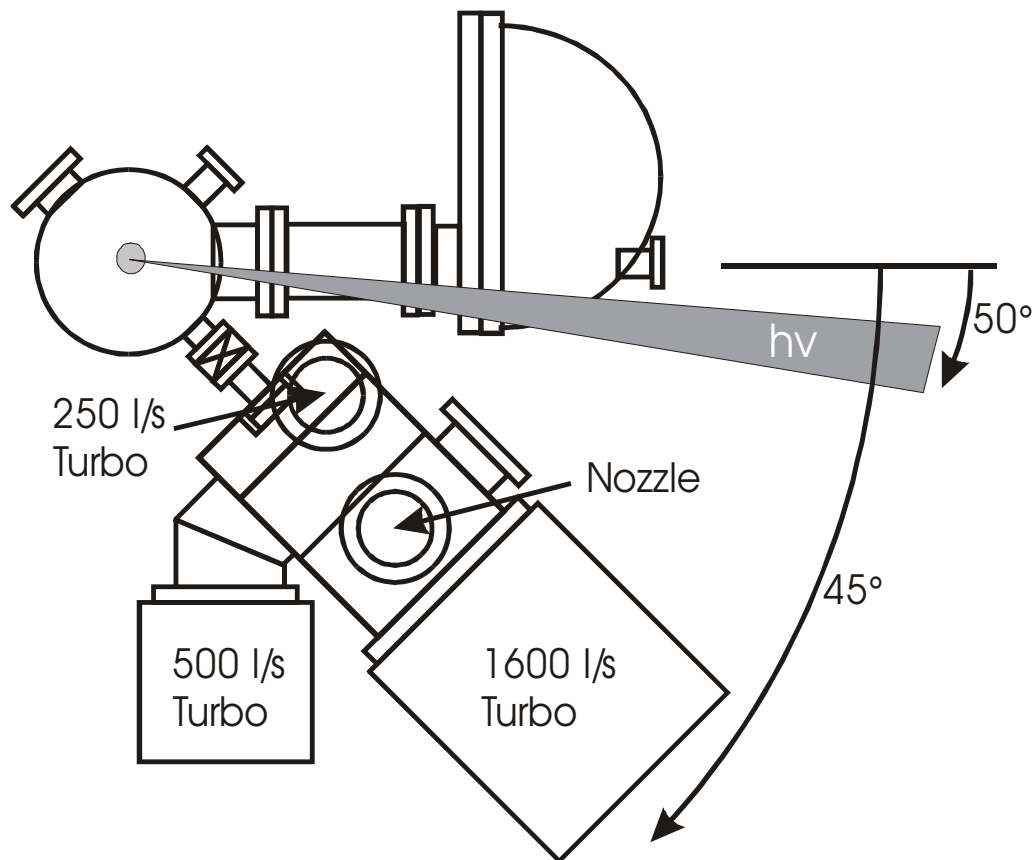


Abbildung 3.2.: Prinzipieller Aufbau der Analysenkammer [32]

eine normale Orientierung zu allen Analyseeinrichtungen und dem Molekularstrahl zu ermöglichen. Kühlung mit flüssigem Stickstoff und Heizen des Kristalls mittels Gleichstrom direkt durch die aus Wolfram gefertigten Kristallbeine ermöglichen ein Probentemperaturfenster von 100 - 1300 K. Ein wenige Millimeter hinter der Probe angebrachter, zur Minimierung elektrischer und magnetischer Felder gegenläufig gewickelter Wolframdraht ermöglichte das Heizen auch während der Aufnahme von XP-Spektren. Durch die Kombination von zwei Thermoelementpaaren mit einem PID-Regler (Euroterm 906 S) wurde die Steuerung der Temperatur und das Ausführen von Temperaturrampen ermöglicht.

Das Molekularstrahlensystem ist nach dem klassischen Dreistufenprinzip aufgebaut. In der ersten Stufe erfolgt die Expansion aus der Düse. Verwendung findet hierbei ein dünnes Molybdänröhrchen mit einer Öffnung von 100 µm Durchmesser. Die Gasversorgung der Düse erfolgt über zwei Masseflussregler (MKS) mit 50 bzw 500 sccm maximaler Durchflussrate. Ein Skimmer mit

einem Abstand von etwa 2 cm zur Düse bildet den Übergang zur zweiten Stufe und schneidet aus dem Strömungsprofil die so genannte "Zone der Stille" heraus [29]. In der zweiten Stufe ist zur schnellen Unterbrechung des Molekularstrahls eine pneumatische Flag angebracht mit einer Schaltzeit von  $\sim 0,1$  s. Ein Blendensystem in der dritten Stufe ermöglicht unterschiedliche Ausdehnungen des Molekularstrahls am Ort der Probe. Ein gegenüber der Eintrittsöffnung in der Analysenkammer angebrachtes Staurohr mit Ionisationsmanometer ermöglicht die Justierung des Molekularstrahls auf die Kammermitte. Idealerweise sollte er sich hier mit der Erfassungsebene des Analysators und dem Röntgenlicht des Synchrotrons kreuzen. Des Weiteren wird eine Abschätzung des Strahldruckes am Ort der Probe ermöglicht. Eine in der Kammer montierte Drehflag erlaubt die Unterbrechung des Molekularstrahl unmittelbar vor der Probe. Dies ermöglicht Haftfaktormessungen nach King und Wells [33] und Experimente mit Hintergrundadsorption unter Verwendung der Gasversorgung des Molekularstrahlsystems.

Ein separates Gasdosiersystem, welches durch einen Kapillardoser an die Analysenkammer und durch eine Reduzierblende an die Präparationskammer angeschlossen ist, ermöglicht die Zuführung von Gasen für Experimente und zur Reinigung.

Die Reinheit der verwendeten Einkristalle wurde durch XPS-Messungen kontrolliert. Generell wurden Verunreinigungen, welche sich nicht durch Erhitzen auf 1200 K entfernen ließen, wie Schwefel, Calcium oder oxidischer Sauerstoff, durch Sputtern mit Ar-Ionen bei einem Druck von etwa  $5,0 \cdot 10^{-5}$  mbar und einer Spannung von 1000 V entfernt. Im Anschluss wurden die Kristalle durch Tempern auf mindestens 1200 K ausgeheilt. Für Pt(355) wurde generell zum Abkühlen eine Temperaturrampe von etwa 2 K/s verwendet, um aufgrund der erhöhten Mobilität der Oberflächenatome wohldefinierte Stufendichten zu erhalten. Kohlenstoff wurde im Fall von Ni(111) durch Heizen auf 800 K und schnelles Abkühlen von der Oberfläche entfernt. Die Platinkristalle wurden bei einem Sauerstoffdruck von etwa  $1,4 \cdot 10^{-7}$  mbar auf 800 K erwärmt. Überschüssiger Sauerstoff wurde wiederum durch Heizen auf 1200 K entfernt.



4.

---

Methan auf  
Platin (111)

## 4.1. Einführung

Methan, dargestellt in Abbildung 4.1., ist das einfachste der Alkane, der Reihe der gesättigten Kohlenwasserstoffe ohne funktionale Gruppe.

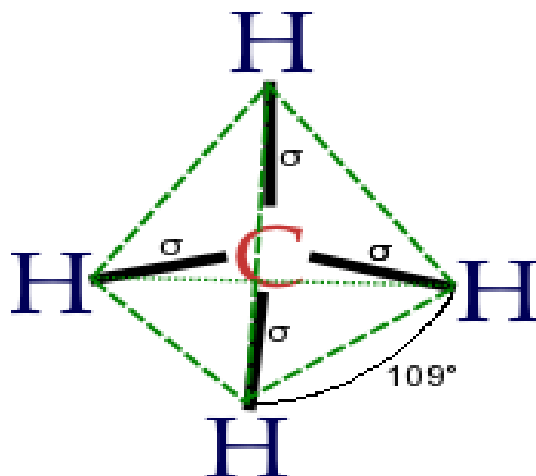


Abbildung 4.1.: Tetraedrisches Methanmolekül mit den Bindungswinkeln von 109° und den vier  $\sigma$ -Bindungen [34]

Es handelt sich um ein farb- und geruchloses Gas mit einem Schmelzpunkt von 91 K und einem Siedepunkt von 112 K. Die Standardbildungsenthalpie liegt bei  $-74,9$  kJ/mol, die Energie für eine homogene Dissoziation bei 440 kJ/mol. Die Verdampfungsenthalpie beträgt 8,17 kJ/mol [35]. Als Hauptbestandteil von Erdgas ist Methan ein wichtiger Rohstoff der chemischen Industrie. Gemischt mit Wasserdampf zerfällt es katalysiert zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff, dem sogenannten Synthesegas. Diese Mischung dient der Gewinnung von hochreinem Wasserstoff [8], wie er für die Ammoniaksynthese aus den Elementen nach Haber und Bosch verwendet wird. Aber auch die Verwendung zur Synthese höherer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese ist bekannt [8] [36].

Die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Methan auf verschiedenen Metalloberflächen eröffnet den Einblick in elementare Schritte der Katalyse und kann zum Verständnis und möglicherweise zur Verbesserung der industriell genutzten Katalysatoren beitragen.

Versucht man Methan unter Ultrahochvakuumbedingungen auf der (111)-Fläche eines Platineinkristalls zu adsorbieren, muss man die Probe unter 73 K abkühlen. Dann ist Physisorption zu erreichen [37-42], eine echte chemische Bindung ist aufgrund der fehlenden freien Valenzen im Methanmolekül nicht möglich. 1989 wurde allerdings von Luntz und Bethune gezeigt, dass eine dissoziative Adsorption erreicht werden kann [43]. Realisiert wurde dies durch die Verwendung eines Molekularstrahlsystems. Um nahe an den technischen Bedingungen zu bleiben, aber auch um Einflüsse durch Koadsorbate wie beispielsweise CO zu vermeiden, wurden mehrheitlich Oberflächentemperaturen von über 500 K verwendet, um die verschiedensten Experimente durchzuführen. Auch die Kontamination der Oberfläche mit Wasserstoff, welcher bei der dissoziativen Adsorption entsteht, wurde durch diese Versuchsbedingungen vermieden. So wurden Anfangshaffaktoren bestimmt, eine klassische Möglichkeit bei der Verwendung von Molekularstrahlen [43], wobei bei Oberflächentemperaturen von 800 K Werte von  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  für kinetische Energien zwischen 0,3 und 0,8 eV gefunden wurden. Später wurden auch sogenannte „Bulb“-Experimente bei Drücken bis  $10^{-4}$  mbar durchgeführt [6]. Des Weiteren wurden Streumessungen [44,45] und auch Versuche zu Oberflächenreaktionen mit Sauerstoff durchgeführt [46]. Eines der wenigen Experimente bei tiefen Temperaturen wurde durch Oakes et al. [47] durchgeführt. Mit Hilfe von Augerelektronenspektroskopie (AES) und temperatur-programmierter Desorption (TPD) wurde die dissoziative Adsorption bei 150 K untersucht. Aufgrund von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (reflection absorption infrared spectroscopy, RAIRS) wurde hierbei Methyl ( $\text{CH}_3$ ) als adsorbierte Spezies bestimmt.

Eine andere Möglichkeit der Erzeugung von adsorbiertem Methyl ist die Bestrahlung von physisorbierten Methanschichten mit Laserstrahlen [38], Synchrotronstrahlung [42] oder Elektronen [37]. Diese Untersuchungen wurden bereits mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt, wobei die erhaltenen C 1s-Spektren ein asymmetrisches Signal zeigten. Diese Asymmetrie ist nach den heutigen Erkenntnissen auf die Vibrationsaufspaltung

des Signals durch die C-H-Streckschwingungen des Kohlenwasserstoffs zurückzuführen. Das Phänomen der Vibrationsaufspaltung von XPS-Signalen ist bereits seit langem bekannt [48] und wurde ebenso bei hochaufgelösten Gasphasenmessungen von Methan beobachtet [20,21,49-51]. Aufgrund von Vorteilen bei der Gasphasenmessungen (kein Untergrundsignal, beliebige Messdauer aufgrund vernachlässigbaren Strahlenschadens) und der Verwendung von Synchrotronstrahlung in Kombination mit höchstauflösenden Analysatoren war eine deutliche Peakseparation beobachtbar. Von größeren Kohlenwasserstoffen, die auch ohne Zuhilfenahme von Molekularstrahlmethoden adsorbiert werden können, ist dieser Effekt auch für Adsorbate bekannt [52-56].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig die dissoziative Adsorption von Methan auf Pt(111) mit Hilfe von XPS untersucht. Ein besonderer Augenmerk lag hierbei auf der kontinuierlichen, zeitabhängigen Beobachtung des Adsorptionsprozesses und der thermischen Entwicklung. Ermöglicht wurden diese Experimente durch die Kombination von Molekularstrahlmethoden mit der Verwendung von Synchrotronstrahlung. Zu beachten ist, dass generell neben dem durch den aktivierten Prozess entstandenen Methyl bei tiefen Temperaturen auch immer Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert wird, welcher mit XPS nicht nachweisbar ist.

## 4.2. Adsorption von Methan auf Pt(111)

### 4.2.1. Beobachtung anhand der C 1s-Spektren

Zur Untersuchung des Systems wurden Photoelektronen des C 1s-Orbitals spektroskopiert. Die zur Anregung verwendete Strahlung hatte eine Energie von 380 eV, woraus eine kinetische Energie von etwa 100 eV für die emittierten Elektronen resultiert. Der Molekularstrahl war normal zur Probenoberfläche orientiert, um die Normalkomponente der kinetischen Energie der Moleküle zu maximieren. Der Austrittswinkel der Elektronen betrug 45° zur Oberflächennormalen, der Winkel der einfallenden Strahlung 63°.

Richtet man einen Gasstrahl, erzeugt aus 5 % Methan in Helium bei einer Düsentemperatur von 1073 K auf die Platinoberfläche bei einer Substrattemperatur von 120 K, so lässt sich der in Abbildung 4.2. dargestellte Adsorptionsvorgang (im folgenden „Uptake“ genannt) im C 1s-Spektrum „in-situ“ beobachten. Die Adsorptionszeit lag bei diesem Experiment bei insgesamt 900 s, die Akquisitionszeit je Spektrum betrug 8 s. Deutlich zu erkennen ist die stetige Zunahme zweier Signale bei etwa 282,5 und 282,9 eV. Diese schieben mit steigender Signalintensität zu höheren Bindungsenergien. Des Weiteren ist mit zunehmender Adsorptionszeit ein weiteres Signal bei etwa 283,6 eV zu erkennen. Abbildung 4.3.a zeigt ein Spektrum mit der Bedeckung am Ende der Adsorptionszeit und die „Fitkurven“, die zur quantitativen Analyse der erhaltenen Daten verwendet wurden. Die drei Peaks, gekennzeichnet durch die blauen Linien in Abbildung 4.3.a, welche bei 282,54, 282,94, und 283,33 eV erscheinen, werden der Spezies Methyl zugeordnet. Die für die Endbedeckung gefundene Peakposition für den intensivsten Peak stimmt gut mit den gefundenen Werten von 282,7 eV [38] und 282,8 eV [42] aus XPS-Messungen überein, bei denen keine Feinstruktur aufgelöst wurde. Die verbleibenden beiden



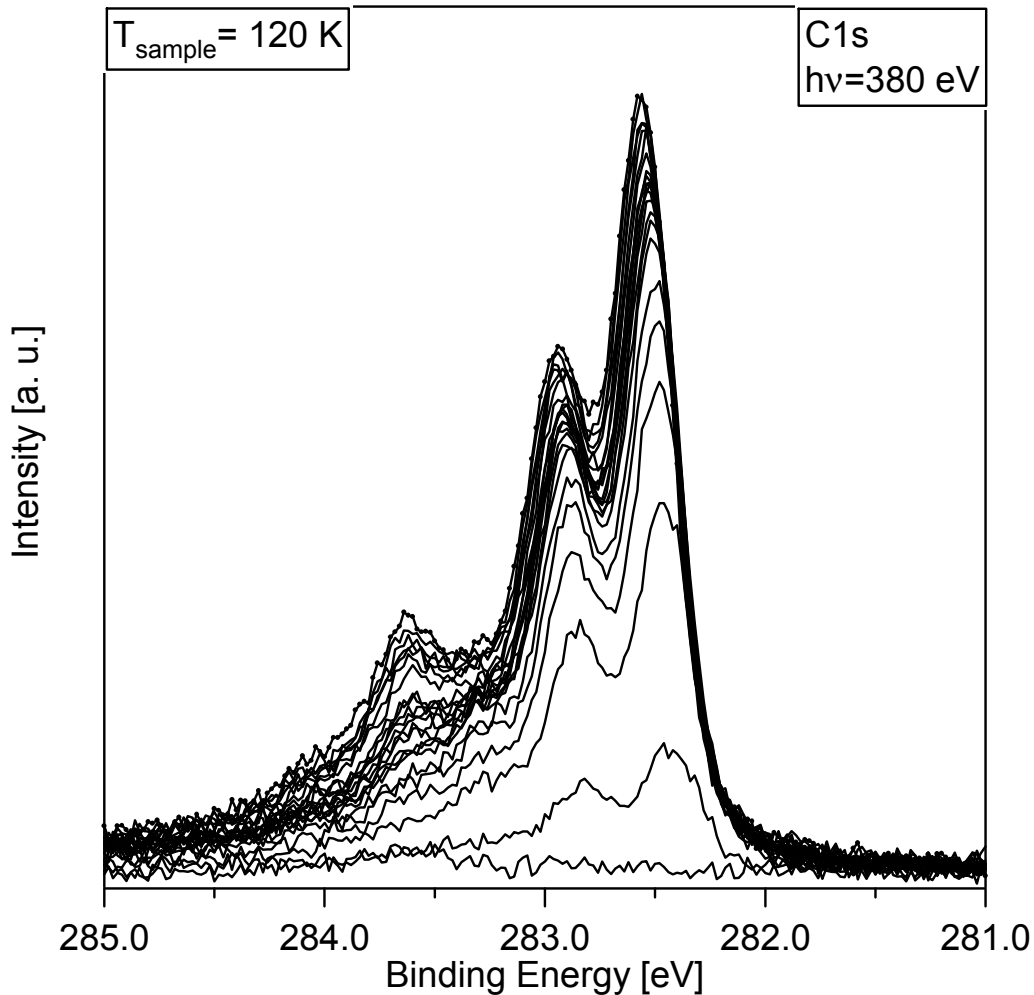


Abbildung 4.2.: Die C 1s-Spektren eines „Uptake“ von Methan auf Pt(111) bei 120 K. Aus der Düsentemperatur von 1073 K und 5 % Seeding bei 2 sccm Methan resultieren 0,71 eV kinetischen Energie für Methan.

Peaks bei 283,61 und 284,03 eV werden durch die Einwirkung der Synchrotronstrahlung auf das Adsorbat erzeugt. Wie in Abbildung 4.3.b gezeigt, lässt sich durch längere Bestrahlung der Probe, in diesem Fall für 24 min, eine weitere Spezies mit diesen C 1s-Bindungsenergien populieren. Auf Kosten der Methyl-Spezies entsteht diese strahlungsinduziert (synchrotron radiation induced damage, SRD). Zu Beachten ist hierbei, dass aufgrund der geringen Signalintensität für den in Abbildung 4.3.a gefundene Strahlenschaden eine größere Varianz bezüglich der Peakposition besteht. Zur Reduzierung dieser Schädigung wurde die Probe mittels einer

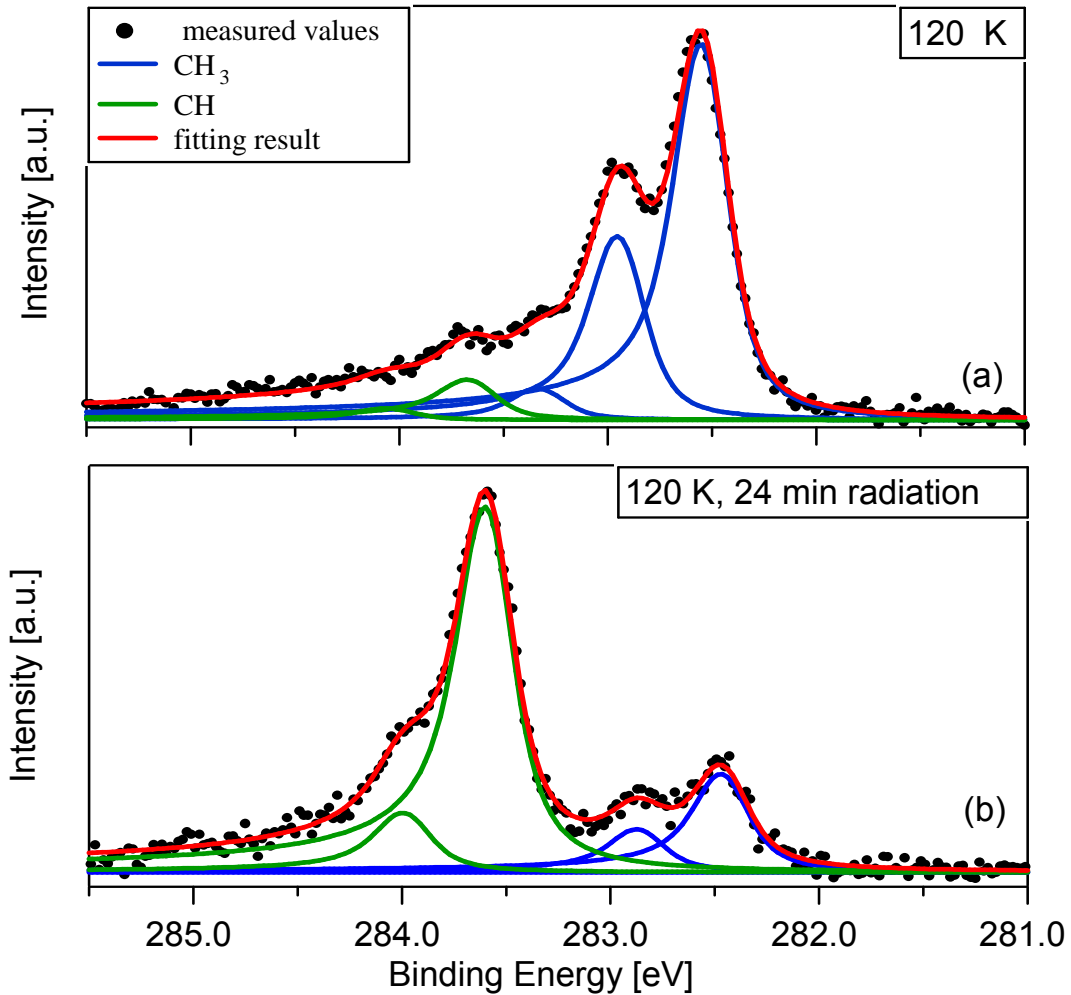


Abbildung 4.3.: C 1s Spektren von Methyl auf Pt(111) mit den verwendeten Entfaltungsfunktionen. Teil a zeigt einen unbestrahlten Teil der Oberfläche, während b deutlich den Einfluss der Synchrotronstrahlung zeigt.

pneumatischen Blende vor dem Synchrotronlicht geschützt, solange keine Messung vorgenommen wurde.

## 4.2.2. Auswertung

Die Lorentzbreiten, die Asymmetrie und die Peakpositionen wurden individuell für jedes Experiment bestimmt. Die Gaußbreite der verwendeten Fit-Funktion wurde durch die ermittelte Breite der Fermikante bestimmt. Die durch Anfitzen der Fermikante mit einer Faltung einer Gaussfunktion mit einer temperaturunabhängigen Fermifunktion bestimmte Breite lag für die gezeigten Spektren bei etwa 200 meV, wodurch Lorentzbreiten von etwa 60 meV resultierten. Bestimmt man für die selben Messungen die Gaußbreite durch Abschätzen nach der „12 %- 88 %-Methode (nach [57]), wie in Abbildung 4.4. gezeigt, erhält man Werte um 140 meV, was auch deutlich besser zur erwarteten Auflösung des Spektrometers passt.

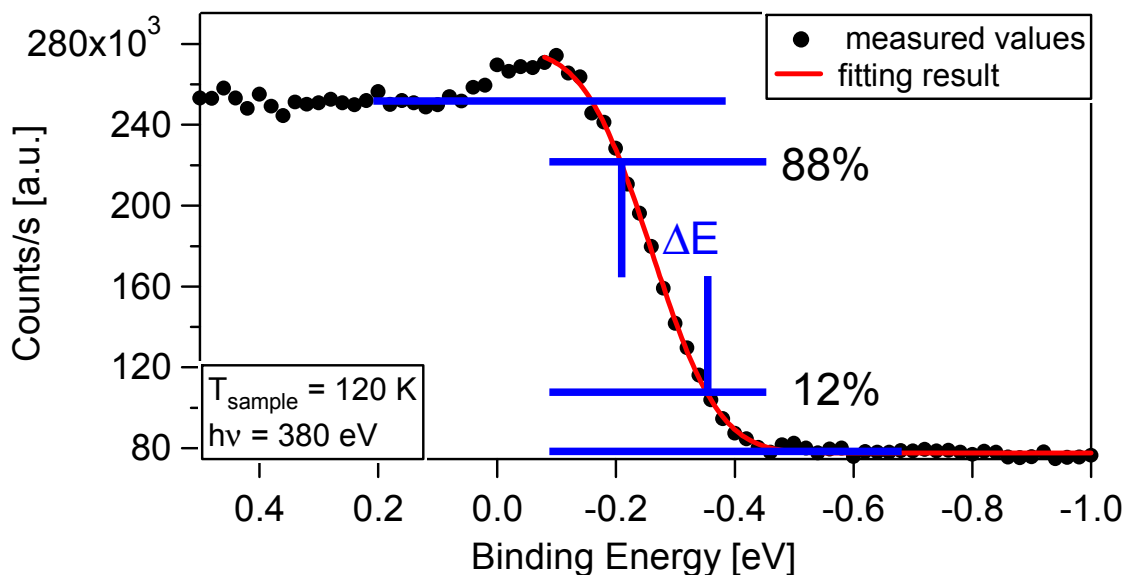


Abbildung 4.4: Bestimmung der Breite der Fermikante (FWHM) durch Fit und nach der „12-88 %-Methode.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, wird durch die verwendete Fitfunktion eine geringe Zustandsdichte nahe der Fermikante berücksichtigt, während dies bei der „12 %- 88 %-Methode entfällt. Aus der mit dieser Methode ermittelten Gaußbreite von 140 meV werden Werte um 100 meV für die Lorentzbreite erhalten, was eine gute Übereinstimmung mit Ergebnissen aus Gasphasenmessungen [50] zeigt. Dort wurden Lorentzbreiten von 95 meV als

Maß für die Lebensdauer des Endzustandes gefunden. Da im Rahmen dieser Arbeit keine weiteren Erkenntnisse aus der Lorentzbreite gezogen werden sollten, wurden wegen der Reproduzierbarkeit grundsätzlich die Werte für die Auflösung verwendet, die durch Fitten der Fermikante ermittelt wurden.

### 4.2.3. Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen

Beobachtet man während der Fit-Prozedur die Position der Methyl-Peaks, so lässt sich mit steigender Bedeckung eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien feststellen. Im Fall des in Abbildung 4.2. gezeigten Experimentes erscheint der Hauptpeak zunächst bei 282,45 eV und verschiebt sich bis zu 282,54 eV, das heißt um 90 meV. Im Falle anderer Experimente, bei welchen höhere Endbedeckungen erzielt wurden, wurden Peakverschiebungen bis zu 130 meV festgestellt. Dieses Phänomen wird auf sogenannte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen zurückgeführt. Die Adsorbate ändern die lokale Zustandsdichte an der Metalloberfläche, wie DFT-Rechnungen zeigen konnten [58]. Der Einfluss dieser Zustandsdichte und die daraus resultierenden Wechselwirkungen spiegelt sich in der kinetischen Energie der emittierten Elektronen wider. Aufgrund des von der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung verursachten Peakverschiebungen in Abhängigkeit der Bedeckung ist es nicht möglich, die Peakpositionen während der Entfaltung eines gesamten „Uptake“-Experimentes zu fixieren. Das führt zu einer größeren Unsicherheit in den Energiepositionen und -Unterschieden. Im Vergleich zu Experimenten, bei welchen diese Parameter konstant gehalten werden können.

## 4.2.4. Identifikation der Vibrationsaufspaltung

Die drei dem Methyl zugeordneten Peaks aus Abbildung 4.3a. werden nicht, wie meist bei XPS zu beobachten, durch verschiedene Adsorbatplätze an der Oberfläche erzeugt. Wie bereits in Kapitel 2.1. besprochen, handelt es sich um eine Vibrationsaufspaltung des C 1s-Signals. Von Gasphasenmessungen ist dieses Phänomen bei den Kohlenwasserstoffen hinreichend bekannt [20,21,49-51], ein entsprechendes Spektrum ist in Abbildung 4.5. dargestellt.

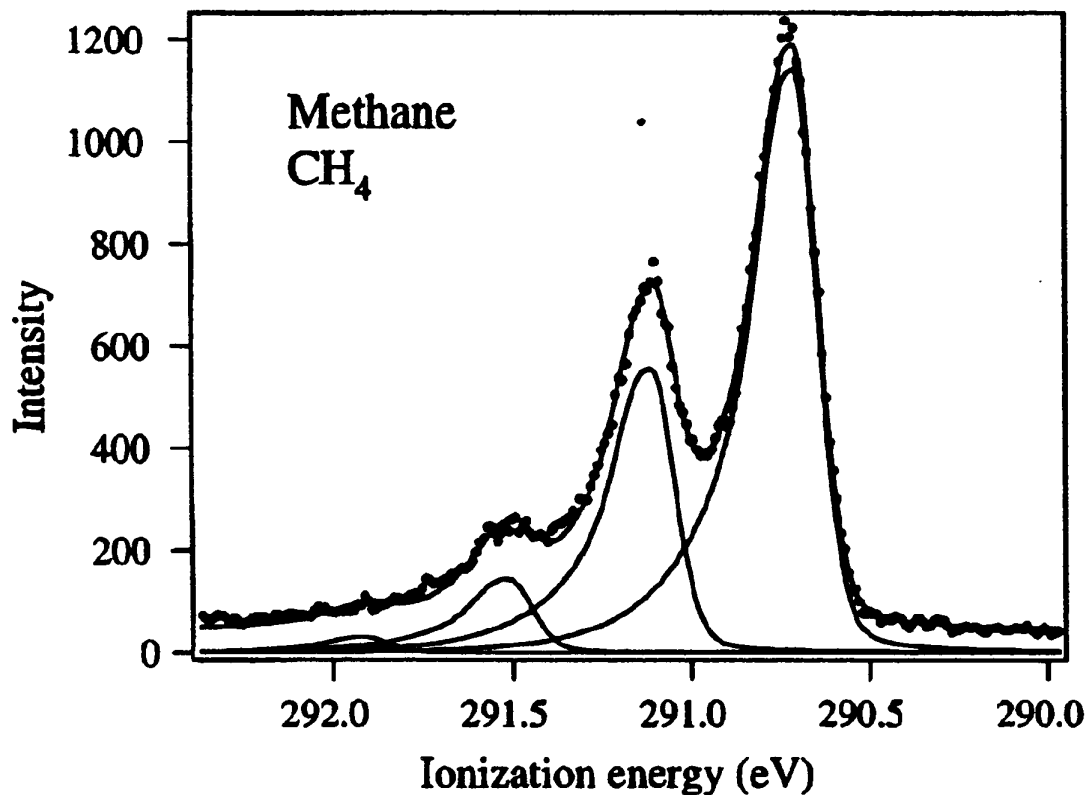


Abbildung 4.5.: XPS-Messung von Methan in der Gasphase. Die apparative Auflösung lag bei 100 meV [21].

Hierbei ist deutlich ein adiabatischer Peak und die durch die C-H-Schwingung erzeugten angeregten Signale der Vibrationsaufspaltung des XPS-Signals zu erkennen. Methan bietet den Vorteil, dass die C-H-Streckschwingungen in dem aufgrund der gleichmäßigen sp<sup>3</sup>-Hybridisierung ideal tetraedrischen Molekül (T<sub>d</sub>-Symmetrie) die Vibrationsaufspaltung dominieren. Eine Überlagerung mit C-C-Schwingungen, wie bei anderen Kohlenwasserstoffen

beobachtet [20], ist nicht vorhanden. Theoretische Rechnungen [21] haben weiterhin gezeigt, dass lediglich die symmetrische C-H-Schwingung angeregt wird. Des Weiteren besitzen Biegeschwingungen bekanntermaßen einen so geringen Energieinhalt, dass sie nicht auflösbar sind. Eine Möglichkeit der Identifizierung der Vibrationsaufspaltung ist ein Vergleich der Zunahme an Intensität der beteiligten Peaks. In Abbildung 4.6. wurde hierzu die beiden intensivsten Signale aus Abbildung 4.2. verglichen.

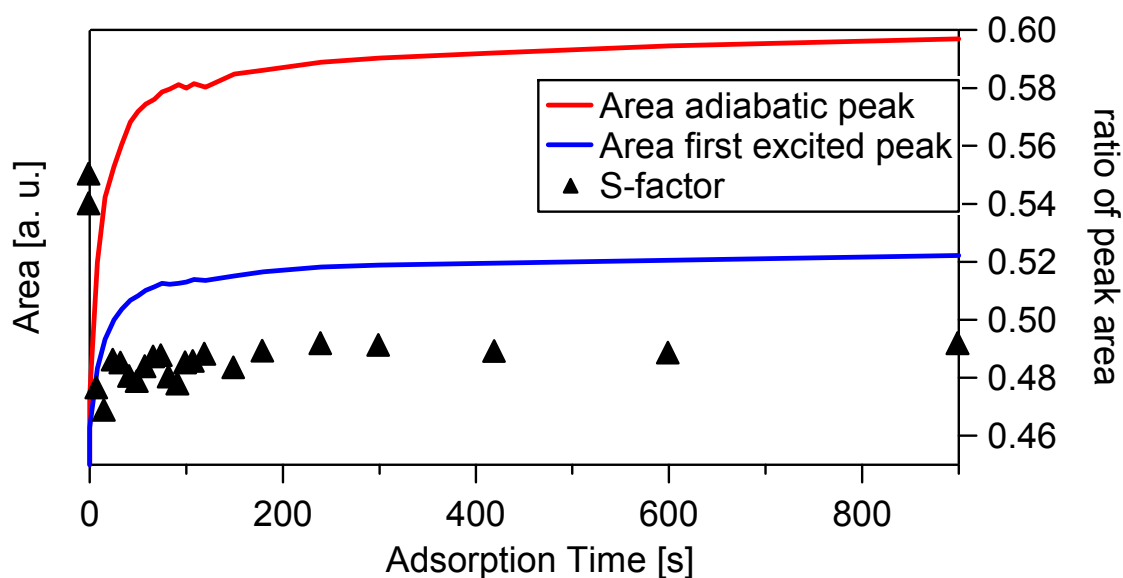


Abbildung 4.6.: Änderung der Peakfläche mit der Adsorptionszeit und der daraus resultierende S-Faktor (rechte Skala) (siehe Kapitel 2).

Deutlich ist zu erkennen, dass beide Peaks während der Adsorption im selben Maße bedeckungsabhängig zunehmen. Der über den gesamten Adsorptionszeitraum nahezu konstante Wert für das Verhältnis zwischen beiden Peakflächen, der sogenannte S-Faktor, verdeutlicht dies besonders. Würden die beiden Signale zu zwei unterschiedlichen Adsorbaten oder Adsorptionsplätzen gehören, hätten diese höchstwahrscheinlich eine unterschiedliche molekulare Bindungsenergie zwischen Substrat und Adsorbat. Dies würde sich in einem anderen bedeckungsabhängigen Intensitätsverhältnis niederschlagen, welcher hier aber nicht gefunden wird. Eine eindeutige Möglichkeit zum Nachweis von Vibrationsaufspaltung in XP-Spektren ist der Einsatz von Isotopen. Da, wie in Kapitel 2.2. erläutert, die Masse der an der Schwingung beteiligten Atome über die reduzierte Masse in

die Schwingungsfrequenz eingeht, ist hier eine Änderung der Vibrationsaufspaltung zu erwarten. Die Verwendung von deuteriertem Methan sollte hierbei den größten Effekt erzeugen, da mit dem Übergang von  $^1\text{H}$  nach  $^2\text{H}$  die Masse von einem der Schwingungspartner verdoppelt wird. Das Resultat der entsprechenden Messungen ist in Abbildung 4.7. zu sehen.

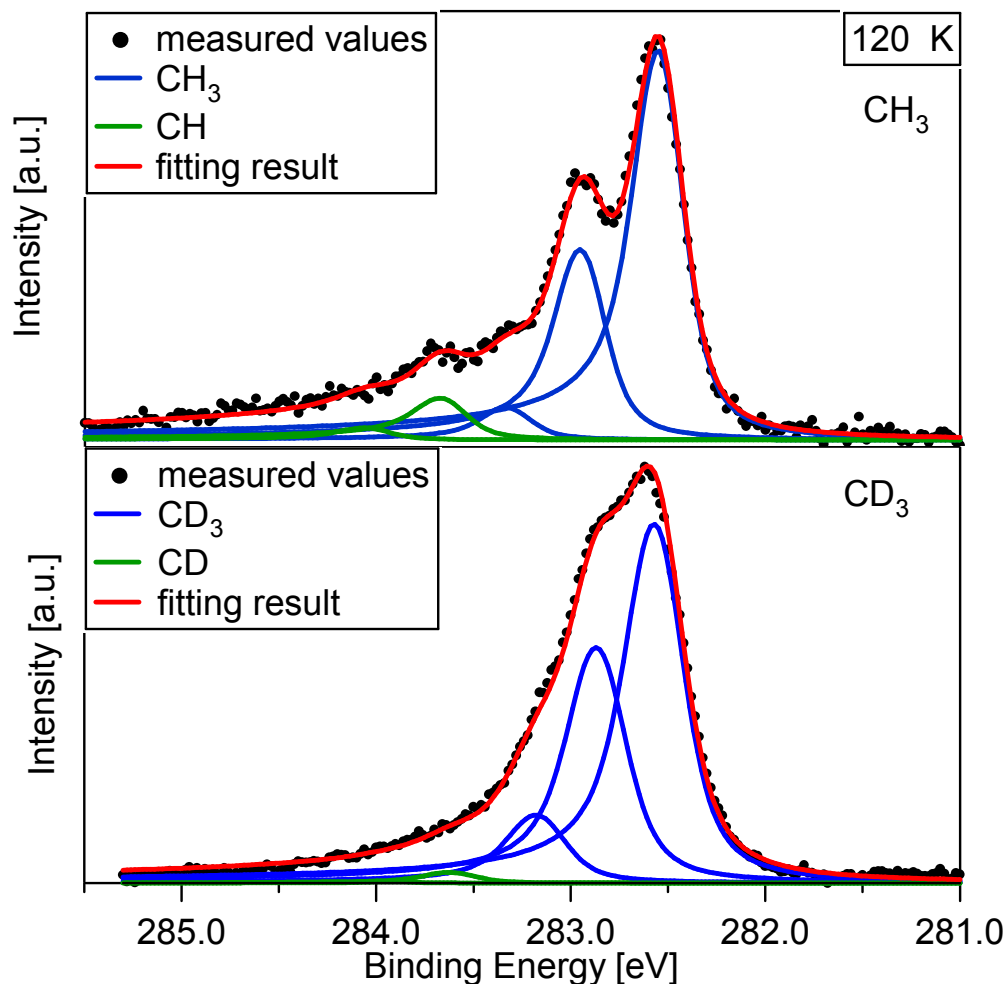


Abbildung 4.7.: C 1s-Spektren von Methyl (oben) und deuteriertem Methyl (unten) auf Pt(111).  $T_{\text{nozzle}}$  betrug in beiden Fällen 1073 K, bei 5% Methan in Helium. Die kinetische Energie betrug 0, 71 eV

Die erwartete Reduzierung in der Peakseparation ist deutlich zu erkennen. Die Energiedifferenz zwischen dem adiabatischen und dem ersten angeregten Peak wurde für den Fall des undeuterierten Methyls für acht verschiedene „Uptake“-Experimente analog dem in Abbildung 4.6 gezeigtem, bestimmt. Ein

Mittelwert von  $400 \pm 4$  meV wurde gefunden, während für den Fall des deuterierten Methyls (zwei Experimente) ein Wert von  $294 \pm 5$  meV bestimmt wurde. Dies stimmt sehr gut mit der erwarteten Reduzierung um den Faktor  $1/\sqrt{2}$  überein, der aus dem Massenverhältnis von H und D ( $^2\text{H}$ ) zu erwarten ist. Der für das adsorbierte Methyl gefundene Wert von 400 meV ist nahezu identisch mit den Ergebnissen für Methan aus Gasphasenmessungen [20,21,49-51]. Im Vergleich zur Adsorption auf anderen Oberflächen wie Nickel (siehe Kapitel 5) wird hier kein „mode-softening“ [59] beobachtet. Darunter versteht man die Verminderung der Schwingungsfrequenz der Bindungen von adsorbierten Molekülen aufgrund weiterer Wechselwirkungen zur Oberfläche. Andere schwingungsspektroskopische Experimente an Methyl auf Platin [59] stützen dieses Ergebnis, dass aufgrund der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche kein nennenswerter Einfluss auf die elektronischen Zustände im Molekül ausgeübt wird.

Im Wesentlichen wird dies durch den Adsorptionsplatzes bedingt. DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass Methyl auf Platin einen „on-top“ Platz besetzt, während im Falle von Nickel und Kupfer ein „hollow“ Platz bevorzugt wird [60]. Im Falle des „on top“ Platzes sitzt das Methyl höher über der Oberfläche, was zu einer geringeren Wechselwirkung zwischen der Elektronendichte des Substrates mit den Wasserstoffatomen führt. Bei den Oberflächen, auf denen die „hollow“ Plätze genutzt werden, lässt sich „mode-softening“ für Methyl beobachten [59]. (siehe auch Kapitel 5.5.)

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Vibrationsaufspaltung ist der sogenannte S-Faktor. Er wird, wie in Kapitel 2.2. bereits erläutert, durch den Quotienten der Intensitäten des ersten angeregten Signals und des adiabatischen Signals ermittelt. Da alle Spektren mit der Annahme gefittet wurden, dass alle zu einer Spezies gehörenden Peaks die gleiche Asymmetrie und Breite des Signals haben, lassen sich sowohl die Höhe als auch die Fläche der jeweiligen Signale zu Berechnungen heranziehen. In aller Regel wurden die Flächen verwendet. Durch Auswertung von 8 Experimenten wurde ein Wert von  $0,50 \pm 0,04$  bestimmt. Da der S-Faktor, wie in Kapitel 2.2.



angesprochen, direkt proportional zur Anzahl der schwingenden Bindungen ist, entspricht dies  $\sim 0,17$  pro CH-Bindung und kann als guter Hinweis in der Analyse von unbekanntem Spezies in XP-Spektren verwendet werden. Vergleicht man den erhaltenen Wert allerdings mit Literaturangaben, so stellt man fest, dass hier 0,39 für Methanol auf Cu [54] oder 0,44-0,49 für Methan in der Gasphase [20,21] gefunden werden. Dies entspricht einem Wert von  $\sim 0,13$  bzw.  $\sim 0,12$  pro Bindung. Eine denkbare Ursache hierfür sind möglicherweise Endzustandseffekte. Sie sorgen für eine Ladungsverteilung im Adsorbatmolekül, die sich wesentlich von der des Moleküls in der Gasphase oder von heteroatomtragenden Spezies (Methoxy) unterscheidet. Die resultierenden Wechselwirkungen können zu einer elektronischen Situation im Methylmolekül zu führen, die wiederum für den hohen S-Faktor verantwortlich zeichnet. Eine andere Ursache ist in der Auswertung der Daten zu sehen. Aufgrund der uneinheitlichen Verwendung von Shirley-Untergrundkorrekturen [26] und symmetrischer und asymmetrischer Peakformen besteht hier ebenso eine gewisse Varianz.

Aus dem Experiment von Abbildung 4.7. wurde ebenso der S-Faktor für deuteriertes Methyl ( $\text{CD}_3$ ) bestimmt. Hier wurde ein Wert von  $0,71 \pm 0,04$  gefunden, was sehr gut mit dem erwarteten Wert von 0,68 übereinstimmt, resultierend aus den Überlegungen in Kapitel 2.2.

Prinzipiell ist es auch möglich, den zweiten angeregten Peak in die Auswertungen mit einzubeziehen. Aufgrund der Tatsache, dass die Peakpositionen während der Fit-Prozedur variabel gehalten werden müssen und die Intensität sehr gering ist, sind die hier gemachten Aussagen mit einem weit größeren Fehler behaftet. Betrachtet man die Peakseparation, so ist der Wert abhängig von der im Fit-Prozess verwendeten Gaußbreite, welche die apparative Auflösung betrachten soll. Für eine Gaußbreite von 200 meV erhält man einen Peakabstand von  $377 \pm 10$  meV, während aus der Verwendung von 140 meV ein Ergebnis von  $386 \pm 18$  meV resultiert. Die deutlich größeren Fehlerbalken spiegeln die Schwierigkeiten der Bestimmung aufgrund der geringen Signalintensität wider. Während bei der kleineren Gaußbreite im Rahmen des Fehlers keine Änderung der Separation im Vergleich zum

Abstand von adiabatischem und erstem angeregtem Signal festzustellen ist, lässt sich für die größere Gaußbreite von 200 meV eine Verringerung erkennen. Als Entscheidungshilfe wurde das „linear coupling“-Modell herangezogen, welches, wie in Kapitel 2.2. beschrieben, auf der Annahme eines harmonischen Oszillatorpotentials beruht. Mit dem oben erhaltenen S-Faktor von 0,50 wurde nach der in Kapitel 2.2. angegebenen Formel 0,13 als Intensitätsverhältnis zwischen dem adiabatischen und dem zweiten angeregten Peak berechnet. Der aus den Experimenten bestimmte Wert war allerdings  $0,09 \pm 0,03$ . Insgesamt würde das „linear coupling“-Modell eine konstante Peakseparation zwischen allen vibrationsaufgespalteten Signalen bedingen und damit den Wert von 386 meV stützen. Das Versagen bei der Vorhersage der zu erhaltenden Intensitäten lässt allerdings auf eine gewisse Anharmonizität des Potentials schließen, welches den energetischen Zustand des Methyls beschreibt. Theoretische Arbeiten [61] haben allerdings inzwischen gezeigt, dass es aufgrund einer sogenannten Fermiresonanz zu einer Verschiebung der Peakposition kommen kann, ohne dass ein Einfluss auf die erhaltenen Intensitäten eintritt. Somit stehen die Schlussfolgerungen eines anharmonischen Potentials, angezeigt durch die Werte der S-Faktoren und ein konstanter Peakabstand nicht zwingend im Widerspruch. Aufgrund des vorhandenen Datenmaterials kann im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch keine definitive Aussage über die Anharmonizität des Potentials getroffen werden.

#### 4.2.5. Einschub: Ethen-Adsorption auf Pt(111)

Bei der Photoelektronenspektroskopie ist die Intensität des erhaltenen Signals direkt proportional zur Anzahl der Atome, die sich auf der Oberfläche befinden und angeregt werden. Eine Aussage über die absolute Anzahl der Atome und damit über die Bedeckung ist allerdings nicht ohne weiteres möglich. Man braucht in der Regel ein Referenzsignal, um die Signalintensität zu kalibrieren.

Für Berechnungen aus dem Anregungsquerschnitt bräuchte man ein genaues Maß für die Intensität der anregenden Synchrotronstrahlung. Diese wird nur durch proportionale Größen, wie den Untergrund eines Spektrums einer unbedeckten Oberfläche oder den Ringstrom des Synchrotrons charakterisiert, meist aber nicht quantifiziert.

In aller Regel versucht man daher, eine geordnete Adsorbatstruktur auf der Oberfläche zu präparieren und diese durch die Beugung langsamer Elektronen (LEED) zu verifizieren. Der Struktur lässt sich eine Bedeckung zuordnen, ein festes Verhältnis von Adsorbatteilchen zu Oberflächenatomen. Das Aufnehmen eines XP-Spektrums einer solchen geordneten Struktur erzeugt somit ein Signal einer bekannten Bedeckung, welches zur Kalibrierung der restlichen Spektren verwendet werden kann. Im Fall der in dieser Arbeit besprochenen Experimente für Methyl war bedauerlicherweise nie ein LEED-Bild zu beobachten, weshalb das oben beschriebene Verfahren nicht angewendet werden konnte.

Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung einer anderen ähnlichen Substanz, mit welcher sich ein geordnetes LEED-Bild erzeugen lässt. Naheliegend war hierbei zunächst Kohlenmonoxid (CO). Die  $c(4 \times 2)$  Struktur auf Pt(111) entspricht einer Bedeckung von 0,5 ML [62]. Allerdings lagen für die in dieser Arbeit verwendeten Messgeometrien keine XPS-Daten vor. Aufgrund von starken Photoelektronenbeugungseffekten [25] konnten keine Daten mit einer anderen Messgeometrie herangezogen werden. Deshalb wurden zur Erstellung einer absoluten Bedeckungsskala Vergleiche mit Ethen herangezogen. Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff chemisorbiert aufgrund seines ausgeprägten  $\pi$ -Systems nichtdissoziativ an vielen Metalloberflächen [63-67]. Durch LEED-Untersuchungen kennt man die Sättigungsbdeckung von 0,25 ML Ethenmolekülen auf Pt(111) bei einer Oberflächentemperatur von 200 K [27].

Mit Hilfe des Multikapillardosers wurde bei einem Hintergrunddruck von  $1,7 \cdot 10^{-8}$  mbar und einer Oberflächentemperatur von 120 K der Adsorptionsprozess von Ethen mittels XPS in situ bis zum Erreichen der Sättigung verfolgt. Der Emissionswinkel war dabei genau wie bei den Methan-

experimenten 45°. Der leichte Unterschied in der Oberflächen-temperatur im Vergleich zur Literatur spielt, anderen Experimenten zu Folge [68], keine Rolle. Das erhaltene Spektrum für die Sättigungsbedeckung und der Intensitätsverlauf gegen die Dosis sind in Abbildung 4.8. dargestellt.

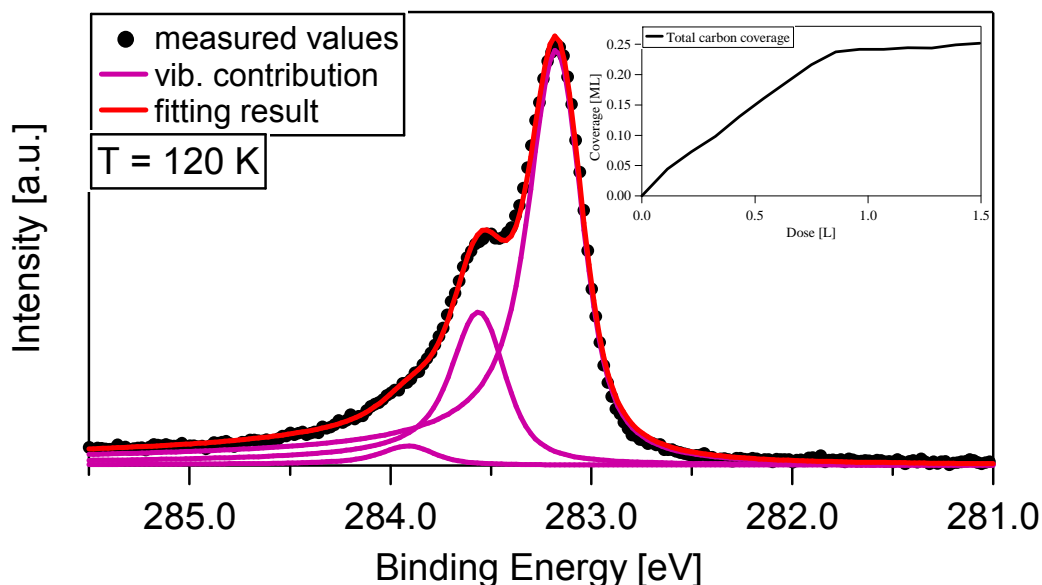


Abbildung 4.8.: Spektrum einer Sättigungsbedeckung von Ethen auf Pt(111) bei 120 K. Das kleine Bild zeigt den Verlauf der Adsorption gegen die Dosis in Langmuir (unkalibriert).

In der kleinen Abbildung deutlich erkennbar ist ein annähernd linearer Verlauf zwischen der angebotenen Dosis und der auf der Oberfläche vorhandenen Bedeckung. Nach 0,9 L (1 Langmuir  $\equiv 1,33 \cdot 10^{-6}$  mbar·s) ist die Sättigungsbedeckung erreicht, eine weitere signifikante Zunahme wurde bis 1,5 L nicht beobachtet. Die große Abbildung zeigt ein C 1s-Spektrum nach dieser Dosis. Die Fläche des Peaks wurde nach einer Normierung auf den Untergrund verwendet, um Methanspektren unbekannter Bedeckung zu kalibrieren.

Deutlich zu erkennen ist auch in diesem Spektrum eine Vibrationsaufspaltung des Signals. Drei Peaks bei 283,16, 283,54 und 283,89 eV sind gut zu unterscheiden. Wiederum wurden asymmetrische Peaks zur Beschreibung der einzelnen Beiträge zum XP-Signal verwendet. Die Asymmetrie wird nicht nur durch undefinierte Verluste an kinetischer Energie der Elektronen erzeugt, sondern vor allem durch die nichtaufgelöste Vibrationsaufspaltung der C-C-

Streckschwingung. Des Weiteren haben Rechnungen gezeigt, dass im ionisierten Zustand durchaus auch H-C-H-Biegeschwingungen angeregt sein können [21]. Die beiden letztgenannten Aufspaltungen liegen allerdings bei maximal der Hälfte des Wertes für die C-H-Schwingung, welche hier als deutliche Schulter im Spektrum erscheint. Aus Gasphasenmessungen wurde eine Aufspaltung von  $368 \pm 10$  meV für die C-H Streckschwingung von Ethen bestimmt [21], wobei die Intensitätsanteile, welche auf C-C-Schwingungen zurückzuführen sind, keine Berücksichtigung fanden. Für das adsorbierte Ethen im vorliegenden Fall liegt die Vibrationsaufspaltung bei  $388 \pm 8$  meV, also geringfügig höher als in der Gasphase. Für den Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Peak wurde ein Wert von 350 meV aus dem Spektrum mit der Sättigungsbedeckung bestimmt. Bedingt durch die geringe Intensität unter Berücksichtigung der starken Peakverschiebung während der Adsorption musste für die Auswertung der Abstand zum adiabatischen Signal konstant fixiert werden, um eine gute quantitative Beschreibung der gemessenen Daten zu erhalten. Aufgrund des Intensitätsverhältnisses des adiabatischen und des ersten angeregten Signals wurde ein S-Faktor von 0,36 ermittelt. Der Vergleich zu dem experimentell ermittelten Wert von 0,17 pro C-H-Bindung für Methyl, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

#### 4.2.6. Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie für Methan

Wie in Kapitel 2.5. bereits besprochen, ermöglicht ein Molekularstrahlssystem durch die Änderung der Temperatur der Molekularstrahldüse die Variation der Freiheitsgrade der Translation und der Vibration. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, über die Beimischung von Gasen mit einem anderen Molekulargewicht, die kinetische Energie durch Stoßprozesse zu variieren [29]. Eine Quantifizierung lässt sich hierbei in unserer Apparatur nur für die

kinetische Energie vornehmen. Diese wird durch Flugzeitmessungen bestimmt.

Bei der dissoziativen Adsorption von Methan auf Pt(111) handelt es sich um einen aktivierten Prozess [43]. Eine Variation des Energieinhaltes der Moleküle sollte damit auch zu einem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten führen. Denkbar wäre auch, dass es möglich sein könnte, in Abhängigkeit von der aufgewendeten Energie unterschiedliche Spezies auf der Oberfläche zu erzeugen.

Wie in Abbildung 4.9. gezeigt, wird allerdings immer ausschließlich dieselbe

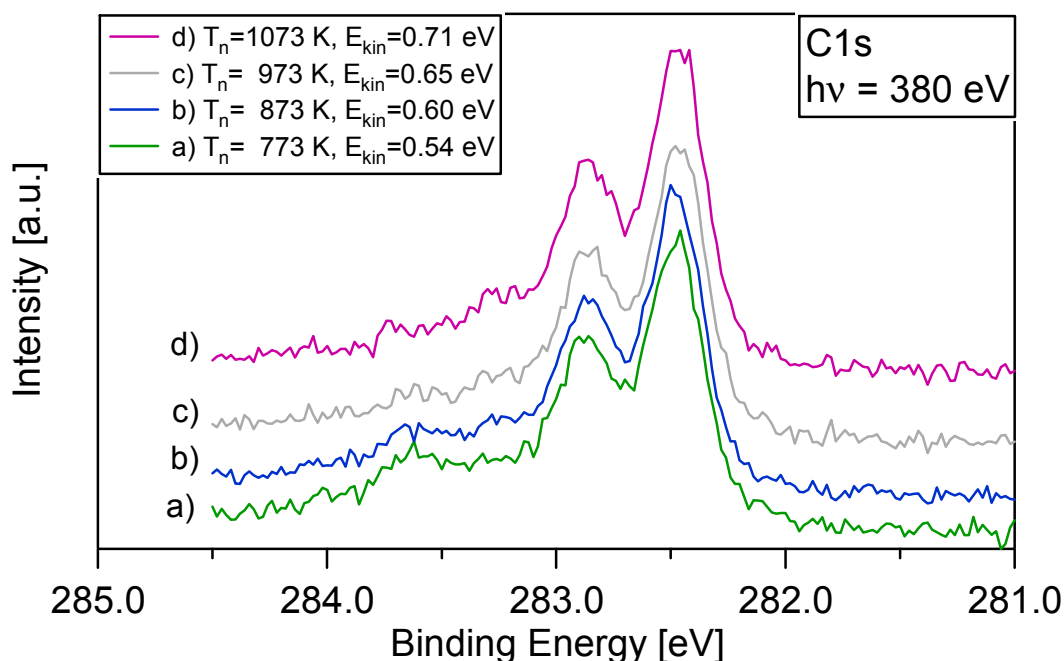


Abbildung 4.9.: C 1s-Spektren für unterschiedliche kinetische Energien. Das Seeding-Verhältnis war für alle konstant 5 % Methan in Helium.

Spezies, nämlich Methyl, erhalten. Bei einem konstanten Seedingverhältnis von 5 % Methan in Helium wurde die Düsentemperatur zwischen 773 und 1073 K variiert, um kinetische Energien zwischen 0,54 und 0,71 eV zu erzeugen. Auch höhere Düsentemperaturen (bis 1273 K) oder andere Seedingverhältnisse (Daten oben nicht gezeigt) führten zu keiner anderen Spezies. Es wurden keine Düsentemperaturen von mehr als 1273 K verwendet, da bei den eingesetzten Molybdändüsen katalytische Effekte

bekannt sind [69], die zur Synthese höherer Kohlenwasserstoffe führen können.

Eine Vermutung war, dass es sich bei dem Dissoziationsprozess um einen rein kinetischen Effekt handeln könnte. Überschreitet die kinetische Energie eine Aktivierungsenergie, reicht diese zur Spaltung der Bindung und zur Methylbildung aus. Das Molekül dissoziiert durch den ballistischen Aufschlag an der Oberfläche. Dass dieses Modell nicht zutreffend ist, lässt sich sehr gut mit Abbildung 4.10. zeigen. Hierbei wurden zwei völlig unterschiedliche

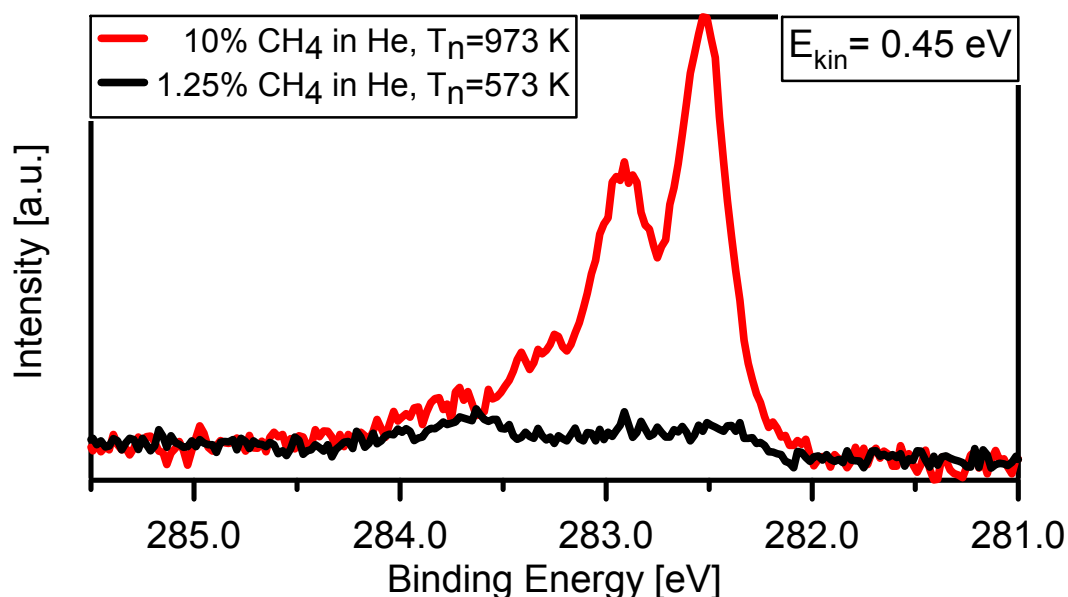


Abbildung 4.10.: Vergleich zweier C 1s-Spektren der Pt(111) Oberfläche nach Methandosierung mit 0,45 eV kinetischer Energie bei unterschiedlichen Strahlbedingungen.

Strahlbedingungen verwendet, um dieselbe kinetische Energie von 0,45 eV zu generieren. Bei Verwendung der gleichen Dosis ist im Falle eines Seedingverhältnisses von 1,25 % und einer Düsentemperatur von 573 K (niedrige Vibrationsenergie) keine Adsorption zu beobachten. Variiert man die Strahlparameter auf 10 % Methan in Helium und eine Düsentemperatur von 973 K, erhält man durch die gleiche Dosis eine Bedeckung von etwa 0,10 ML. Dabei war zu beachten, dass zum Einstellen von gleichen Dosen der Methanfluss zum Einstellen des gewünschten Seeding-Verhältnisses in Abbildung 4.10. vier mal kleiner gewählt werden musste. Abgesehen vom

Ausschluss des rein ballistischen Argumentes lässt sich hierbei sehr anschaulich demonstrieren, dass die Vibrationsanregung der Moleküle eine signifikante Rolle spielt. Experimente von Beck et al., bei welchen selektiv durch Laser die Schwingungen der Moleküle in einem Gasstrahl angeregt werden, bestätigen diese Erkenntnisse [70].

Die Variation der Energie der Teilchen des Molekularstrahls führt somit zu einer Änderung des Adsorptionsverhaltens. Das ist in Abbildung 4.11. dargestellt. Verwendet wurden hierbei Düsentemperaturen zwischen 773 und

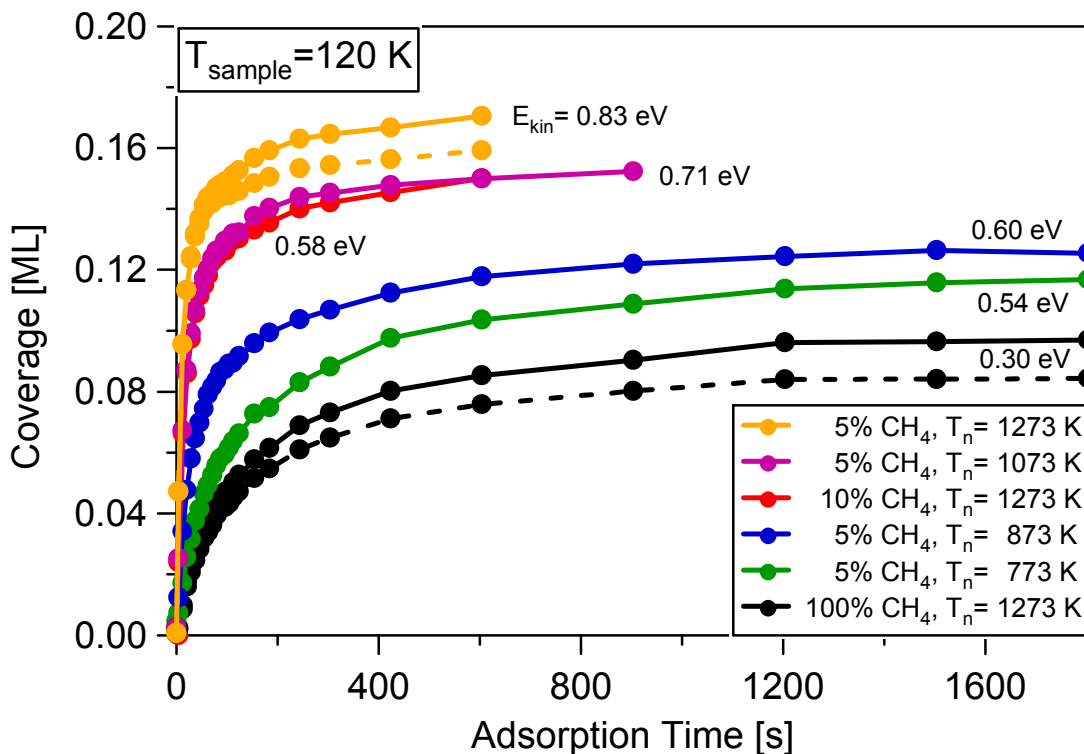


Abbildung 4.11.: Änderung der C 1s-Intensität mit der Adsorptionszeit bei unterschiedlichen Strahlbedingungen bei einer Oberflächentemperatur von 120 K. Die gestrichelten Linien stellen die Änderung der Methyl-Intensität dar.

1273 K bei einem festen Seedingverhältnis von 5%. Außerdem wurden bei einer festen Düsentemperatur von 1273 K Seedingverhältnisse von 5 und 10 % verwendet, sowie Methan ohne Zumischung von Helium. Bei 120 K ist die auf der Oberfläche erzeugte Spezies CH<sub>3</sub>. Abgesehen davon werden geringe Mengen des Strahlenschadenproduktes durch die Messung erzeugt.



Aufgetragen wurde daher grundsätzlich die gesamte Intensität des C 1s-Spektrums im beobachteten Fenster von 280 bis 286 eV.

Um den Einfluss von Synchrotronstrahlungsschaden oder Koadsorption zu untersuchen, wurden für zwei Messungen exemplarisch nur die Intensitäten aus dem Methylsignal als jeweils gestrichelte Linie dargestellt. Hierbei wird ein analoges Verhalten bei geringfügig geringerer Signalintensität gefunden. Die Bedeckungseichung wurde über den eingangs beschriebenen Vergleich der Signalintensitäten mit Ethen durchgeführt.

Insgesamt fällt bei der Auftragung auf, dass sowohl der Haftfaktor, angezeigt durch die Steigung der „Uptake“-Kurven, als auch die Sättigungsbdeckungen von den Molekularstrahlbedingungen abhängen. Zur Bestimmung des Anfangshaftfaktors wurden die Kurven zunächst mathematisch modelliert, um eine Glättung der Daten zu erreichen. Die Ableitung dieser Funktion führt direkt zum relativen Anfangshaftfaktor. Um den absoluten Anfangshaftfaktor aus dieser Methode bestimmen zu können, müsste man den Teilchenfluss am Ort der Probe kennen. Dieser kann nur sehr ungenau abgeschätzt werden. Trägt man den relativen Anfangshaftfaktor  $S_0$  in Abhängigkeit von der kinetischen Energie auf, erhält man den in Abbildung 4.12. dargestellten

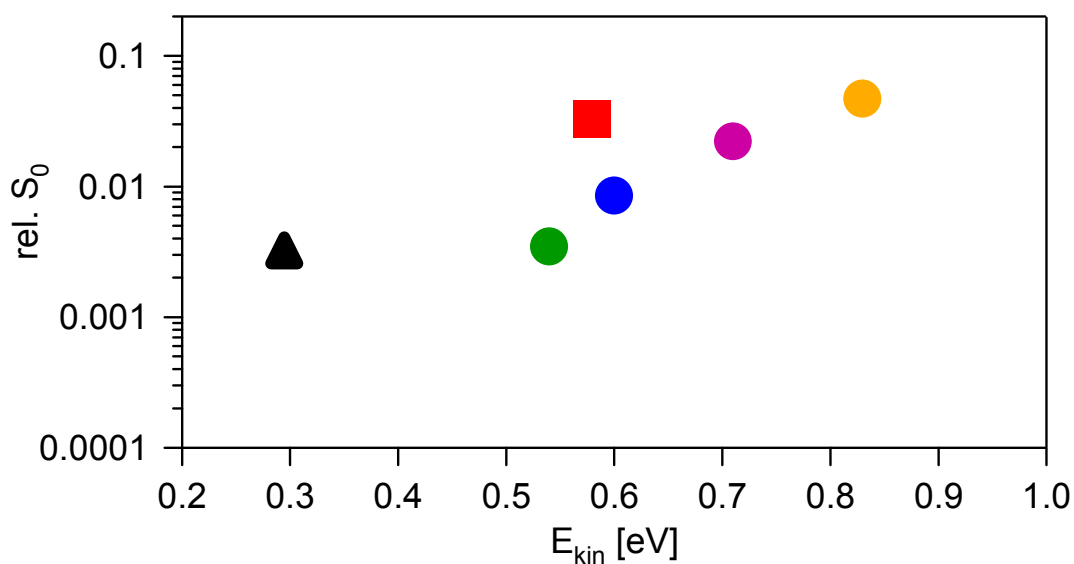


Abbildung 4.12.: Durch Ableitung der mathematisch modellierten Uptake-Kurven wurden die relativen Anfangshaftfaktoren gewonnen. Die Farben entsprechen der Abbildung 4.11.

Graphen. Die Farben sind wegen der besseren Vergleichbarkeit identisch mit Abbildung 4.11.

Für die Variation der kinetischen Energie durch Änderung der Düsentemperatur im Bereich von 773 bis 1273 K bei 5 % Methan in Helium (Kreise: grün, blau, violett, orange) zeigt sich ein kontinuierlicher Anstieg, wie auch schon in der Literatur beobachtet [43]. Generell bestätigt dies den Prozess einer aktivierten, dissoziativen Adsorption. Eine Erhöhung des Energieinhalts der Moleküle bewirkt eine Erhöhung der Dissoziationswahrscheinlichkeit und damit des Anfangshaffaktors. Die beiden Werte für ein anderes Seedingverhältnis fallen dagegen deutlich heraus. So zeigt sich für die Verwendung von reinem Methan bei einer Düsentemperatur von 1273 K (Dreieck: schwarz) ein ähnlicher Wert für  $S_0$  wie bei 773 K und einer Verdünnung auf 5 % (grün), obwohl im letztgenannten Fall die kinetische Energie 1,8 mal größer war. Ein analoges Ergebnis lässt sich für die beiden Werte um 0,6 eV (rot, blau) finden. Für die höhere Düsentemperatur und ein geringeres Seedingverhältnis von 10% (Quadrat: rot) wird hierbei ein nahezu doppelt so großer Anfangshaffaktor gefunden. Insgesamt decken sich diese Ergebnisse gut mit den Erkenntnissen aus Abbildung 4.10. Die Anregung von Molekülschwingungen vor dem Auftreffen auf der Oberfläche erhöht die Dissoziationswahrscheinlichkeit deutlich effektiver als die kinetische Energie. Auch im Fall der Sättigungsbedeckung spiegelt sich der Einfluss der Vibrationsanregung wider. So lässt sich in Abbildung 4.11. eine analoge Anfangssteigung und eine ähnliche Endbedeckung finden, für den Fall von 1273 K Düsentemperatur und 10 % Methan wie für 1073 K und 5 % Methan in Helium. Die kinetische Energie wurde durch die gewählten Strahlparameter zwischen 0,58 und 0,71 eV variiert. Dennoch ändert sich in diesem Fall die Sättigungsbedeckung nicht. Es zeigt sich aus Abbildung 4.11. generell eine Abhängigkeit der Endbedeckung von Methyl auf der Pt(111)-Oberfläche von den Strahlparametern. Im Falle der höchsten kinetischen Energie von 0,83 eV wurde hierbei eine Bedeckung von 0,17 ML gefunden.

Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen an diesem System [6,43-46] wurden die vorliegenden Erkenntnisse bei 120 K Oberflächentemperatur

gewonnen. Der Wasserstoff aus der dissoziativen Adsorption ist bei dieser Temperatur noch nicht desorbiert, wie man aus TPD-Experimenten weiß [71]. Eine mögliche Erklärung wäre, dass eine höhere kinetische Energie für eine Verdrängung der Wasserstoffatome auf der Oberfläche sorgt, so dass freie Adsorbatplätze geschaffen werden. Ebenso denkbar wäre, dass die vorhandenen Wasserstoffatome den Haftfaktor deutlich verringern, so dass erst mit ausreichend großen Dosen eine entsprechende Bedeckung erreichbar ist. Im Rahmen der verwendeten maximalen Adsorptionszeit von 30 Minuten ist eine Unterscheidung hier nicht klar zu treffen. Allerdings wird das zweite Modell durch folgenden Versuch gestützt: Zunächst wurde versucht, Wasserstoff mit Hilfe des Kapillardosers auf der Oberfläche zu adsorbieren. Durch Spektroskopie der Pt 4f-Elektronen ließ sich dieser Prozess verfolgen, der Oberflächenbeitrag wurde durch das Adsorbat verringert, ein Interface-Beitrag wurde deutlich erkennbar. Beim anschließenden Versuch wurde Methan einer kinetischen Energie von 0,60 eV durch den Molekularstrahl angeboten. Die Beobachtung der C 1s-Spektren zeigte hierbei keine Adsorption von Methyl.

Das Phänomen der Variation der Sättigungsbedeckung mit der Energie der adsorbierten Teilchen lässt sich auch anders zeigen. Der Versuch ist in Abbildung 4.13. dargestellt. Zunächst wurde eine Adsorption durchgeführt unter Verwendung von 5 % Methan in Helium und einer Düsentemperatur von 873 K. Nach Erreichen der für diese Strahlenergie von 0,60 eV typischen Endbedeckung von 0,12 ML wurde dieselbe Oberfläche erneut dem Gasstrahl ausgesetzt. Durch Änderung der Düsentemperatur auf 1073 K wurde bei gleicher Methankonzentration ein Strahl von 0,71 eV erzeugt. Deutlich zu erkennen ist eine additive Adsorption während des „Uptakes“. Es wurde dabei dieselbe Sättigungsbedeckung erreicht, die für die verwendeten Strahlparameter bei einer sauberen Ausgangsoberfläche beobachtet wird. Dieses Ergebnis stützt die Vorstellung der Reduzierung des Haftfaktors durch den koadsorbierten Wasserstoff. Durch eine höhere Energie der adsorbierenden Teilchen kann der Effekt wie in Abbildung 4.13. gezeigt, überwunden werden. Außerdem lässt sich durch diesen Versuch einen signifikanten

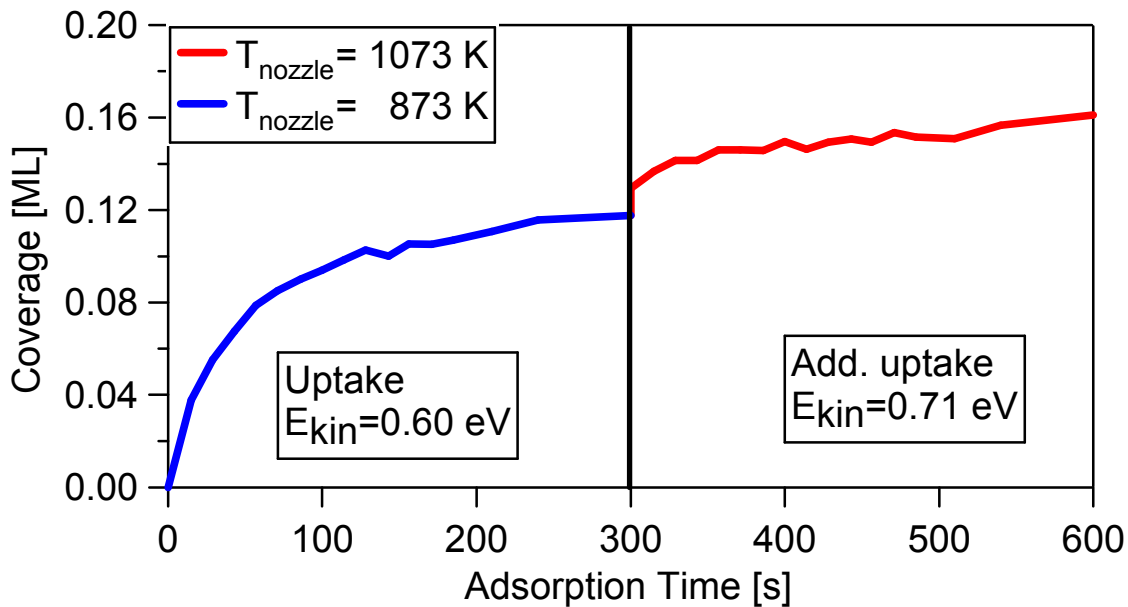


Abbildung 4.13.: Additives „uptake“ mit einer  $E_{kin}$  von 0,71 eV auf einer Oberfläche bedeckt mit 0,12 ML durch  $E_{kin}=0,60$  eV

Einfluss von Verunreinigungen aus dem Restgas als Ursache für die verminderte Methyl-Bedeckung ausschließen.

Weiterhin wurden Untersuchungen mit temperatur-programmierter Desorption (TPD) vorgenommen. Wie aus der Literatur bekannt ist, ist im Fall von Methyl und Wasserstoff auf Pt(111) eine rekombinative Desorption zu beobachten [71]. Die Ergebnisse der TPD-Experimente sind in Abbildung 4.14. zu sehen.

Bei einer Proben temperatur von 120 K wurde für jeweils 10 min Methan adsorbiert. Das Seedingverhältnis lag hierbei bei 5 %, die Düsentemperatur wurde zwischen 773 und 1073 K variiert. Deutlich ist zu erkennen, dass die gezeigte Signalintensität des TPD wie auch die aus XPS-Messungen bestimmte Sättigungsbedeckung eine Funktion der Strahlenergie ist. Bestimmt man durch Integration die Fläche des TPD-Spektrums, erhält man einen Wert proportional zur Menge des desorbierten Methans. Der gefundene Verlauf ist in Abbildung 4.15. dargestellt. Die Änderung der beobachteten Bedeckung mit der Energie der adsorbierten Methanmoleküle ist somit auch mit anderen spektroskopischen Methoden nachweisbar. Allerdings ist zu erwähnen, dass diese Experimente in einer anderen Messeinrichtung durchgeführt wurden. Aufgrund unterschiedlicher Distanzen zwischen Probe und Molekularstrahl

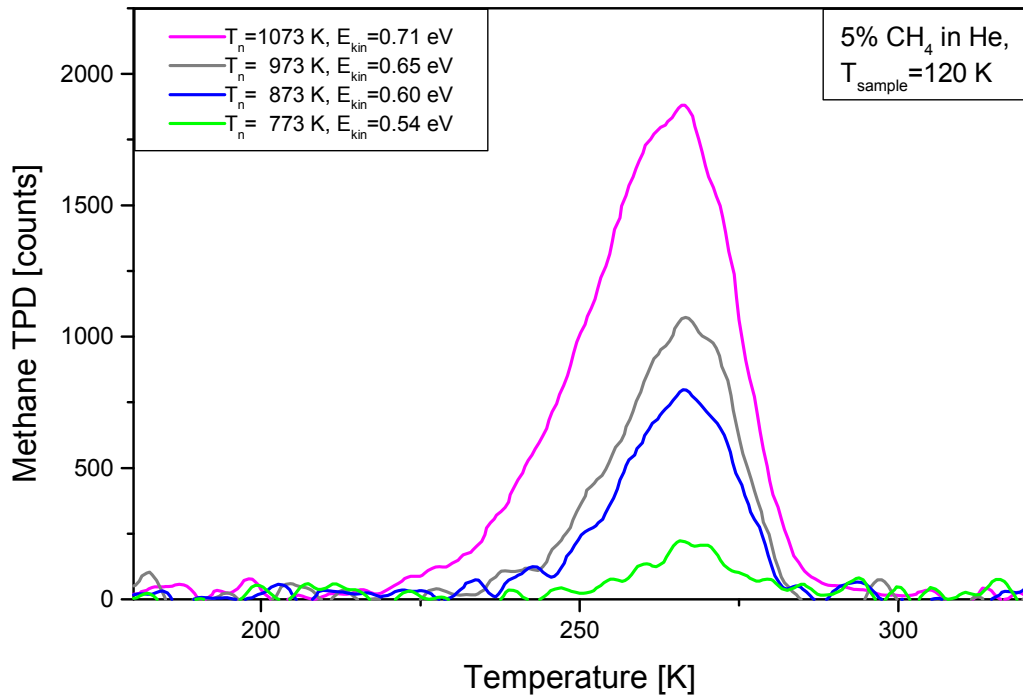


Abbildung 4.14.: Methan-TPD ( $m/e=16$ ) von Platin mit unterschiedlicher Bedeckung aufgrund unterschiedlicher Strahlenergien bei der Adsorption. Die Adsorptionszeit betrug je 10 min.

lassen sich somit die Flüsse und die daraus resultierenden Adsorptionszeiten nicht unmittelbar vergleichen. Eine Reduzierung der Strahlintensität um den Faktor 4 läßt sich hierbei beobachten. Aufgrund dieser Tatsache wurde bei den oben durchgeführten TPD-Experimenten nicht die gleichen Endbedeckung erreicht, wie im Fall der XPS-Untersuchungen. Unbeschadet hiervon ist der entsprechende Trend dennoch zu erkennen.

## Recombinative Desorption

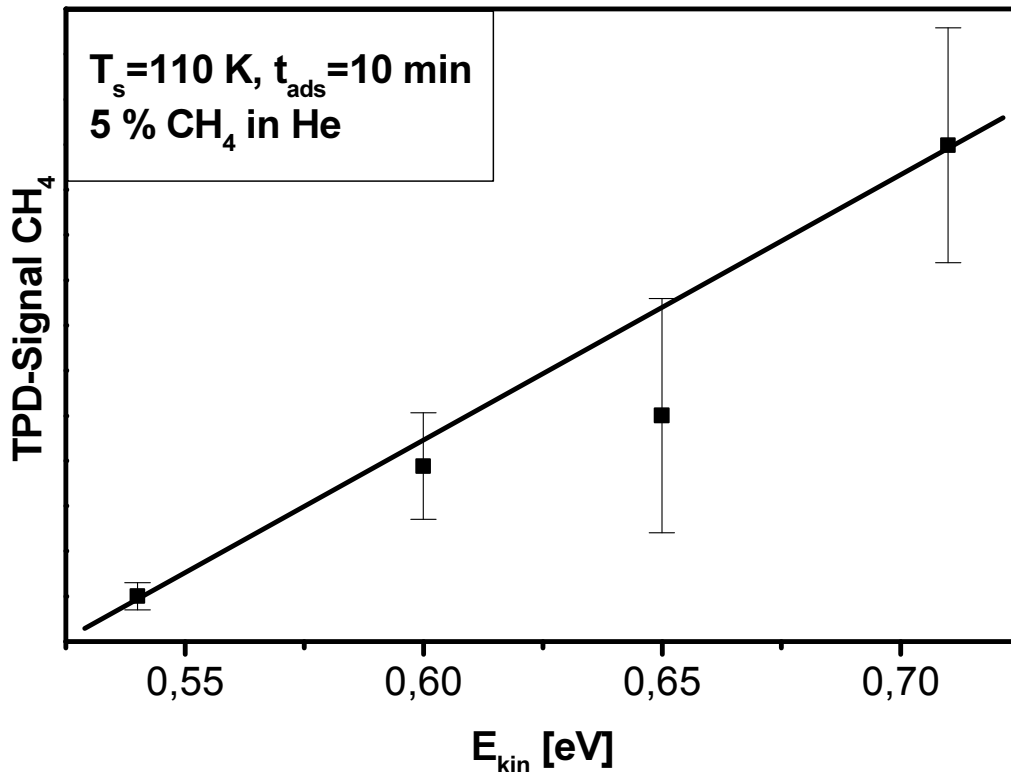


Abbildung 4.15.: Darstellung der integrierten Fläche aus Abbildung 4.14. gegen die kinetische Energie.

### 4.2.7. Strahlungsinduzierte Veränderungen

Wie schon in Abbildung 4.3. gezeigt, erfolgt durch die hochintensive Synchrotronstrahlung eine Schädigung des Adsorbates auf der Oberfläche. In Abbildung 4.16. ist noch einmal das Spektrum dargestellt, das die Situation auf der Oberfläche für eine Schicht mit 0,15 ML Methyl nach einer Bestrahlung von 24 Minuten zeigt. Deutlich zu erkennen ist die Bildung einer neuen Spezies, charakterisiert durch einen Hauptpeak bei 283,61 und einen weiteren bei 284,03 eV. Der Bindungsenergieunterschied von  $420 \pm 10$  meV lässt hierbei stark vermuten, dass es sich wiederum um die Anregung einer C-H-Schwingung im Photoionisationsprozess handelt. Eine Bestimmung des S-

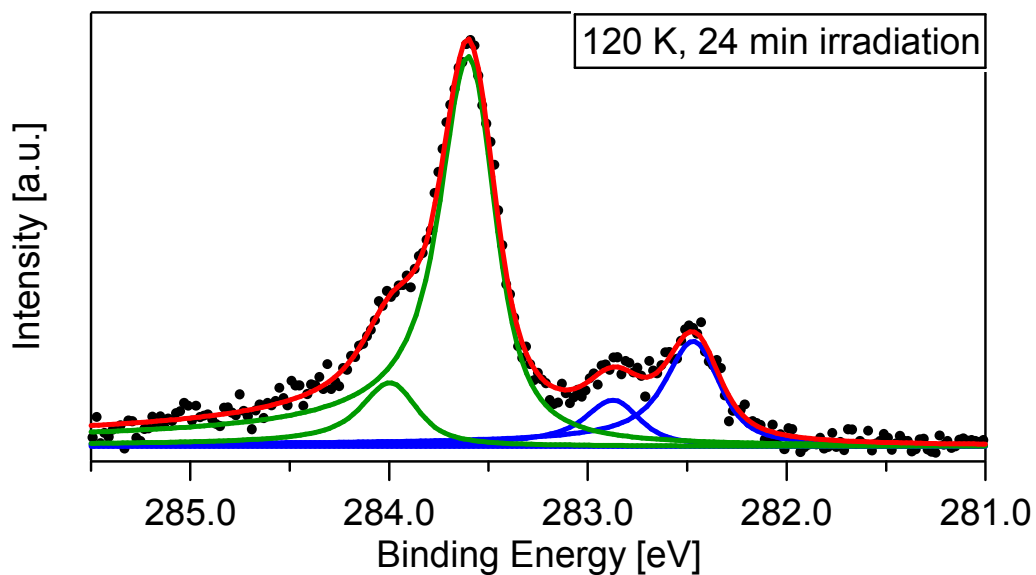


Abbildung 4.16.: C 1s-Spektrum von Methyl auf Pt(111) nach einer Bestrahlung von 24 min durch Synchrotronstrahlung.

Faktors führt zu einem Wert von 0,16, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert für eine C-H-Bindung steht, wie sie in Methylidin (CH) vorkommt.

Eine quantitative Analyse der gemessenen Daten führt zu dem in Abbildung 4.17. dargestellten Ergebnis. Deutlich ist zu erkennen, dass die Intensität von CH auf Kosten der von Methyl zunimmt. Wie allerdings der Verlauf der Gesamtintensität zeigt, ist dieser Prozess nicht vollständig quantitativ. Ein Gesamtverlust von etwa 22 % ist zu beobachten. Eine denkbare Erklärung wäre die in der Literatur beobachtete photostimulierte Desorption [72]. Für physisorbiertes Methan bei einer Oberflächentemperatur von 55 K wurde dies bereits beobachtet [38]. Im Fall von Methyl gibt es bis jetzt noch keine Hinweise auf diesen Prozess. Eine weitere denkbare Erklärung ist die in der Literatur an Kohlenwasserstoffen [52] bereits beobachtete, unterschiedliche Photoelektronenbeugung, die zu diesem Effekt führt.

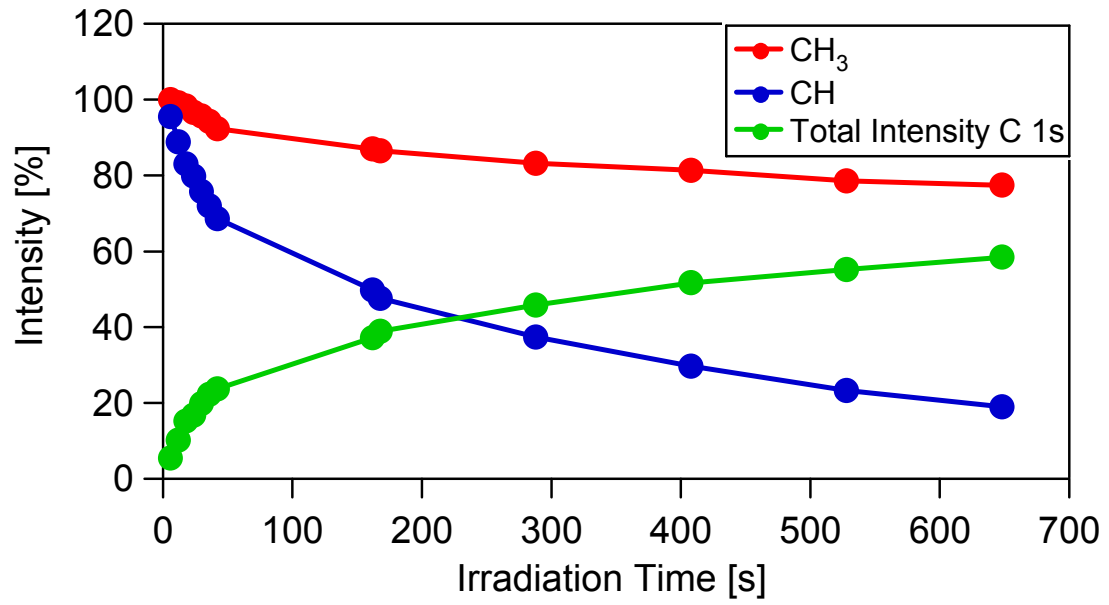


Abbildung 4.17.: Relative Änderung der Flächen der Spezies in den C 1s-Spektren aufgrund der Bestrahlung.



## 4.3. Thermische Entwicklung auf Pt(111)

Neben dem Adsorptionsverhalten war die thermische Entwicklung der adsorbierten Moleküle eine wesentliche Fragestellung. Zum einen besteht hier die Möglichkeit, weitere chemische Spezies auf der Oberfläche zu generieren, die, wie Methyl, als freie Moleküle auf Grund der koordinativ nicht gesättigten Valenzen nicht darzustellen sind. Zum anderen spielt besonders in der Realkatalyse die Entstehung von Kohlenstoff auf Katalysatoroberflächen eine große Rolle, da Verkokung eine denkbare Katalysatorvergiftung ist [36].

Experimentell wurde die Untersuchung durch Erwärmen der bedeckten Probe realisiert. Bis 500 K fand hierbei das Heizfilament auf der Rückseite der Probe Verwendung. Bedingt durch die gegenläufige Wicklung des Heizdrahtes wurden die entstehenden elektrischen Felder minimiert, so dass in situ Messungen möglich waren. Um höhere Temperaturen zu realisieren, musste auf „annealing“ zurückgegriffen werden. Hierbei wurde die Probe selbst durch Gleichstrom erhitzt, die Messungen konnten erst im nachhinein im stromlosen und damit feldfreien Zustand erfolgen. Die so gewonnenen experimentellen Daten werden in Analogie zu TPD als Temperatur-programmierte Photoelektronenspektroskopie (TPXPS) bezeichnet [73].

### 4.2.1. Methyl

Ein solches TPXPS-Experiment von Methyl auf Platin ist als Wasserfall-darstellung in Abbildung 4.18. gezeigt. Zur Adsorption wurde hierbei ein Gasstrahl mit 0,83 eV kinetischer Energie verwendet, erzeugt durch 5 % Methan in Helium bei einer Düsentemperatur von 1273 K. Adsorbiert wurde bei einer Oberflächentemperatur von 120 K, bis sich die für diese Strahlparameter typische Bedeckung von etwa 0,17 ML eingestellt hatte.

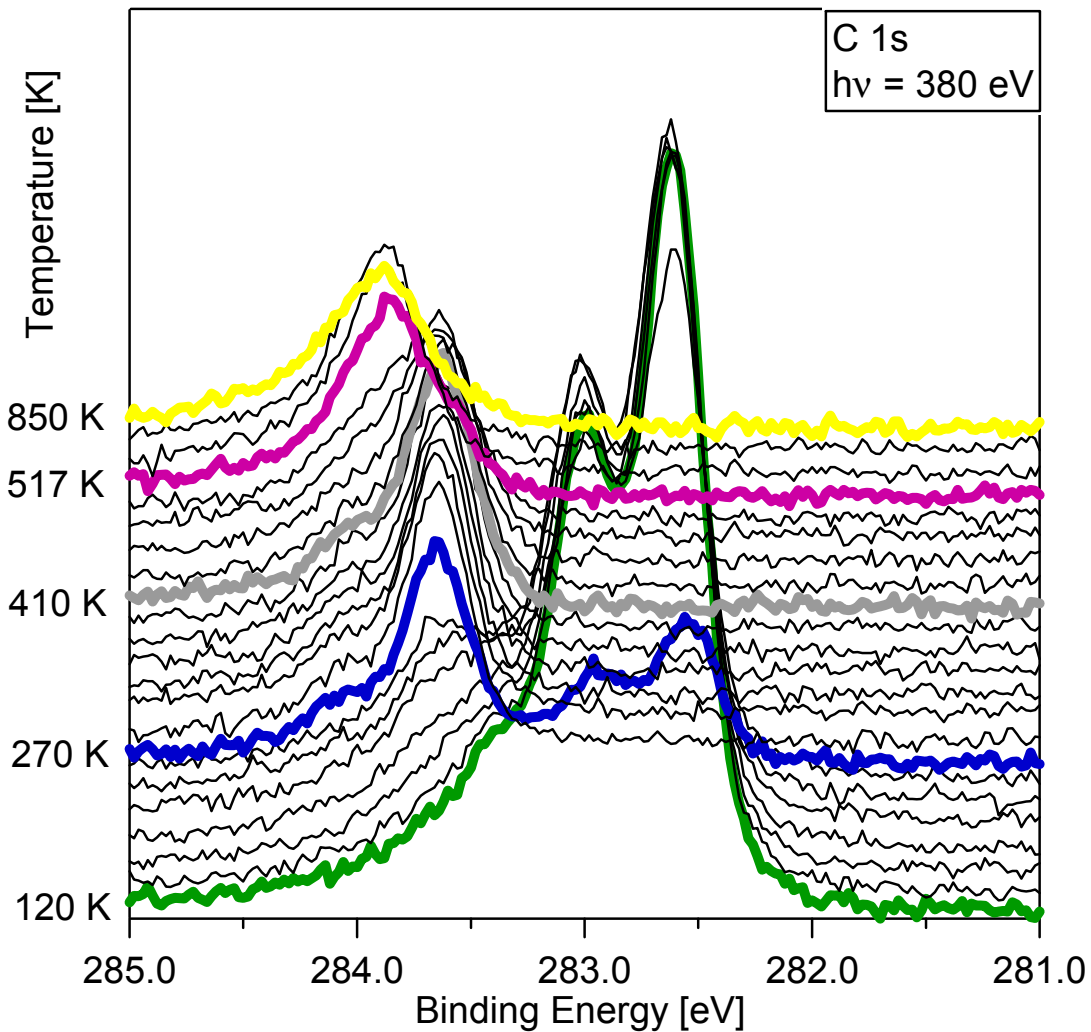


Abbildung 4.18.: Wasserfalldarstellung der C 1s-Spektren eines TPXPS Versuches, ausgehend von einer Sättigungsbedeckung von 0,17 ML durch  $E_{kin}=0,83$  eV. Die Heizrate lag bei 0,5 K/s, etwa alle 10 K wurde ein Spektrum aufgenommen. Ab 517 K wurde Anhealing angewendet.

Mittels einer Temperaturrampe von 0,5 K/s wurde die Probe erhitzt und etwa alle 10 K ein XP-Spektrum aufgenommen.

Zwei Änderungen der chemischen Natur des Adsorbates sind deutlich zu erkennen. Während die drei Peaks bei 282,59, 282,99 und 283,38 eV, verursacht durch  $\text{CH}_3$ , beim Erreichen von 270 K deutlich abnehmen, wird das Signal von CH, lokalisiert bei 283,61 und 284,03 eV, deutlich populiert. Ein weiterer Übergang ist im Bereich zwischen 500 K und 517 K zu erkennen. Elementarer Kohlenstoff wird hier unter Dehydrierung gebildet.

Deutlich besser ist die Veränderung der Oberflächensituation in Abhängigkeit der Temperatur in Form eines „Density Plots“ zu erkennen. Dieser ist in Abbildung 4.19. dargestellt.

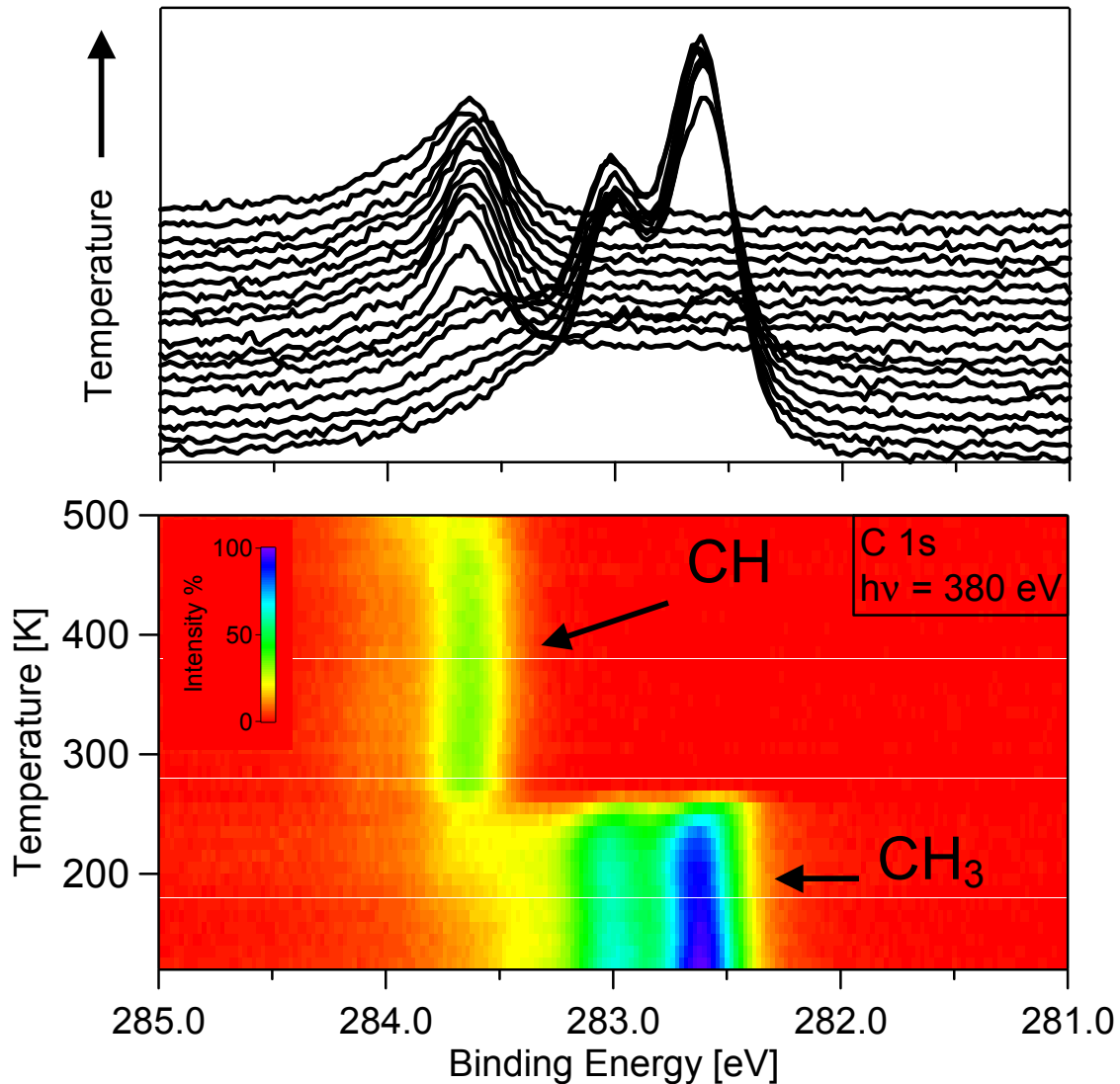


Abbildung 4.19.: Wasserfalldarstellung und „Density Plot“ des TPXPS im Temperaturbereich bis 500 K. Blau steht hierbei für die Bereiche hoher Intensität, während rot Bereiche ohne Peaks darstellen.

Es handelt sich hierbei um eine quasi-dreidimensionale Darstellung, wobei die Intensität in z-Richtung mit Hilfe von Farben ausgedrückt wird. Wiederum ist der deutliche Übergang zwischen Methyl und Methylidin bei 270 K leicht zu erkennen. Bezüglich der Identifizierung von CH als erstem Dehydrierungsprodukt lässt sich erneut der Beweis führen, welcher schon zur Identifikation

des Strahlenschadens verwendet wurde. Zur besseren Betrachtung wurde in Abbildung 4.20 ein Spektrum bei 400 K Oberflächentemperatur dargestellt.

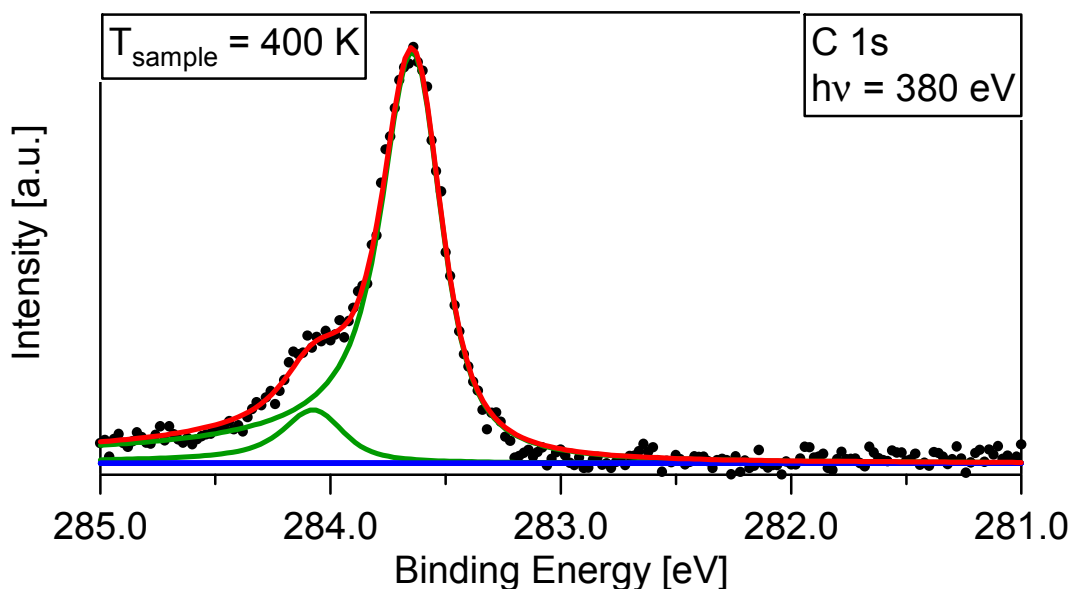


Abbildung 4.20.: C 1s-Spektrum aus Experiment 4.19. bei einer Temperatur von 400 K.

Eine deutliche Vibrationsaufspaltung des Signals durch eine C-H-Schwingung von 420 meV ist hier zu beobachten. Der aus diesem Experiment bestimmte S-Faktor ist ebenfalls 0,16. Somit kann festgestellt werden, dass sowohl durch Schädigung von Methyl durch Synchrotronstrahlung als auch durch thermisch bedingte Dehydrierung dieselbe Spezies, nämlich Methylidin, gewonnen wird. Zusätzlich bestätigen DFT-Rechnungen [74] die Vermutung der Bildung von Methylidin (CH) an Stelle von Methylen (CH<sub>2</sub>), da Methylidin energetisch deutlich begünstigt ist. Neueste Untersuchungen mit Hilfe von Reflektionsadsorptionsinfrarotspektroskopie (RAIRS) zeigten ebenso die Bildung von Methylidin als bis 500 K stabile Spezies auf Platin [75].

Die beobachtete Veränderung im C 1s-Spektrum lässt sich quantitativ auswerten, wie in Abbildung 4.21. dargestellt. Auch hier ist deutlich der scharfe Übergang bei 270 K zu erkennen. Die Gesamtintensität der C 1s-Signale nimmt bei dieser Temperatur deutlich ab. Wie schon oben in Abbildung 4.14. gezeigt, findet bei dieser Temperatur rekombinative Desorption statt, als alternativer Reaktionskanal zur Dehydrierung von Methyl.

Analysiert man nun TPXPS-Experimente mit unterschiedlichen Startbedeckungen, so findet sich nach der rekombinativen Desorption immer dieselbe Menge von CH auf der Oberfläche, nämlich 0,04 ML. Wie aus Abbildung 4.21. erkennbar, steigt die Intensität des CH-Signals im Bereich zwischen 250 und 280 K aufgrund der Dehydrierung steil an.

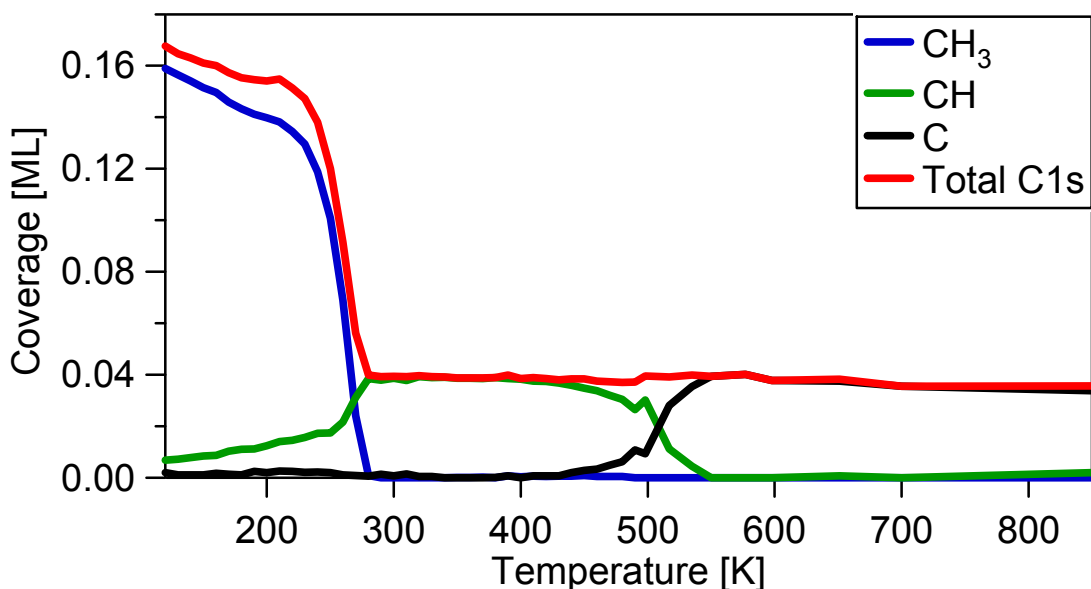


Abbildung 4.21.: Darstellung der quantitativen Analyse des TPXPS-Experimentes. Die Einzelintensitäten der jeweiligen Peaks sind zu einem Wert je Spezies addiert.

Im Bereich bis 250 K ist die Zunahme von CH aufgrund von strahlungsinduzierter Adsorbatschädigung zu sehen. Hier zeigt sich eine deutlich geringere, lineare Steigung. Erste Vermutungen, dass die Desorption unter Bildung von CH<sub>4</sub> aus CH<sub>3</sub> und H quantitativ abläuft und lediglich die strahlungsinduzierte Spezies auf der beobachteten Oberfläche erhalten bleibt, ließen sich nicht bestätigen. Vergleiche von verschiedenen Experimenten zeigten keine Korrelation zwischen Strahlungsschädigung und der Menge an erzeugtem Methylidin. Die Ausnahme bilden Versuche, bei denen schon vor Erreichen der 250 K eine Konzentration von 0,04 ML für CH überschritten wurde. Diese blieb erhalten, eine rekombinative Desorption unter Verwendung

von CH war in keinem Fall zu beobachten. Die Erklärung für diese Bedeckungslimitierung liegt möglicherweise in der Bildung von zwei zusätzlichen adsorbierten Wasserstoffatomen, welche weitere Adsorptionsplätze blockieren. Dissoziation findet nur so lange statt, so lange noch ausreichend Platz zur Verfügung steht. Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, dass wiederholtes Adsorbieren und Erwärmen auf Temperaturen über 300 K Bedeckungen von CH ermöglichen, die deutlich über 0,1 ML liegen. Wie sich später in Kapitel 4.4. zeigen wird, lassen sich höhere Bedeckungen auch durch die Adsorption bei höheren Oberflächentemperaturen herstellen.

Einen weiteren Hinweis liefert die Abbildung 4.22. Dargestellt ist hierbei die

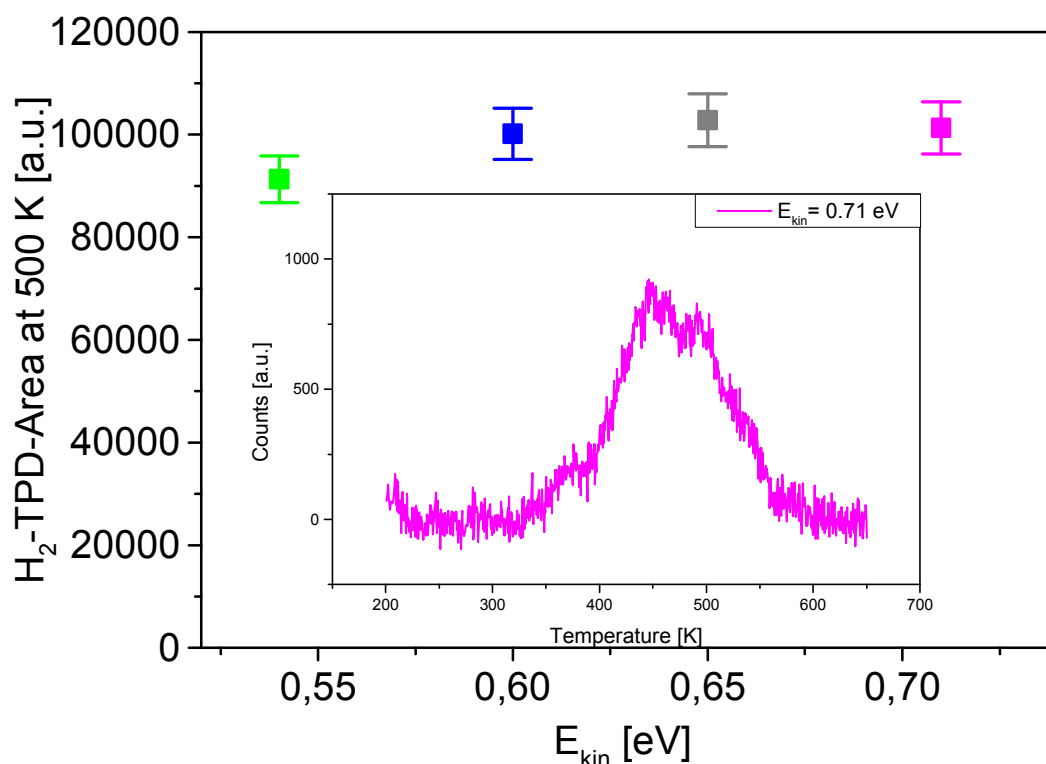


Abbildung 4.22.: Flächen der Wasserstoffdesorptionspeaks ermittelt durch TPD im Temperaturbereich über 350 K.

Menge an desorbiertem Wasserstoff im Bereich über 350 K in Abhängigkeit von der kinetischen Energie bei der Adsorption und damit der Sättigungsbedeckung. Im kleineren zentralen Bild ist ein typisches TPD-Spektrum für eine Wasserstoffbedeckung gezeigt, welche durch 0,71 eV

kinetische Energie des Methan-Düsenstrahls erzeugt wurde. Anders als die in Abbildung 4.15. beobachtete Zunahme der desorbierten Methanmenge mit der kinetischen Energie, zeigt sich hier für Wasserstoff im Rahmen des Fehlerbalkens keine Änderung. Nachdem die Menge an Wasserstoff proportional zur auf der Oberfläche vorhandenen CH-Konzentration sein sollte, stützt dieses Experiment die Idee einer konstanten CH-Menge nach Erwärmung der Probe ohne Abhängigkeit von der Ausgangsbedeckung. Zu Beachten ist hierbei wiederum, dass die TPD-Experiment in einer andere UHV-Anlage durchgeführt wurden, bei welcher die Intensität des Molekularstrahls um den Faktor 4 geringer war. Unabhängig davon wurden aber immer Methylenmengen adsorbiert, welcher über der im XPS beobachteten Mindestbedeckung von 0,04 ML lagen

Wie aus Abbildung 4.21. ersichtlich ist, beginnt bei einer Temperatur von 450 K die Bildung von elementarem Kohlenstoff als nächstem und letztem Dehydrierungsschritt. Dies steht in Einklang mit der beobachteten Desorption von Wasserstoff im TPD-Spektrum und dem Verlust der Vibrationsaufspaltung im XPS. Eine weitere Reduktion der C 1s-Gesamtintensität wird bei diesem Übergang nicht mehr beobachtet, selbst bis zu einer Proben temperatur von 1300 K bleibt die auf der Oberfläche beobachtete Kohlenstoffmenge konstant. Im Temperaturfenster bis 1300 K ist anhand der unterschiedlichen C 1s-Bindungsenergien zu beobachten, dass verschiedene Kohlenstoffmodifikationen durchlaufen werden. Aufgrund von fehlenden Vergleichsdaten gestaltet sich eine klare Zuordnung allerdings als schwierig und wurde nicht weiter verfolgt.

## 4.3.2. Ethen

Die thermisch bedingte Bildung von Ethylidin aus Methyl steht im scheinbaren Widerspruch zu bereits bekannten Ergebnissen aus der Literatur [47,76]. Dort wird unter C-C-Kopplung die Bildung der Spezies Ethylidin ( $\text{CCH}_3$ ) vorgeschlagen. Diese Oberflächenspezies kann auf Platin, wie aus der Literatur bekannt [27], aus Ethen durch Erwärmung gewonnen werden. Um Vergleichswerte der Bindungsenergie als "fingerprint" zu erhalten, wurden auch mit Ethenschichten auf Platin TPXPS-Experimente durchgeführt. Verwendet wurden hierbei die gesättigten Schichten mit einer Bedeckung von 0,25 ML, adsorbiert bei 120 K. Das Ergebnis ist in Form eines „Density Plots“ in Abbildung 4.23. dargestellt.

Hierbei wurde zum Vergleich das Ergebnis von Methyl (a) ebenso dargestellt. Bei den beiden Experimenten wurden unterschiedliche Heizraten verwendet, 0,5 K/s im Fall von Methyl (a) und 0,2 K/s im Fall von Ethen (b). Dies hat jedoch lediglich einen kleinen Einfluss auf die Umwandlungstemperatur zwischen verschiedenen Spezies, nicht auf die Lage der Peaks auf der Bindungsenergieachse. Für den Fall des Ethen stellt man im Temperaturbereich bis 240 K das Molekül als einzige vorhandene Spezies fest, gekennzeichnet durch den adiabatischen Peak bei 283,2 eV.

Mit Erreichen dieser Temperatur beginnt das Signal an Intensität zu verlieren. Ein neuer Peak entsteht bei etwa 284,0 eV. Mit Erreichen von etwa 320 K ist dieser Prozess abgeschlossen. Übereinstimmend mit der Literatur [27,71], wird diesem Signal die Spezies Ethylidin ( $\text{CCH}_3$ ) zugeordnet. Ein Vergleich zwischen den beiden Graphen zeigt einen deutlichen Unterschied in der Bindungsenergie für das jeweils aus der adsorbierten Spezies durch thermische Entwicklung gewonnene Reaktionsprodukt. Im Rahmen der hier gewählten Reaktionsbedingungen war eine C-C-Kopplungsreaktion von Methyl unter Bildung von Ethylidin offensichtlich nicht zu beobachten. Aus einem Vergleich mit der Literatur [76] lässt sich schließen, dass die Bedeckung möglicherweise die entscheidende Rolle spielt. Die dort erreichten



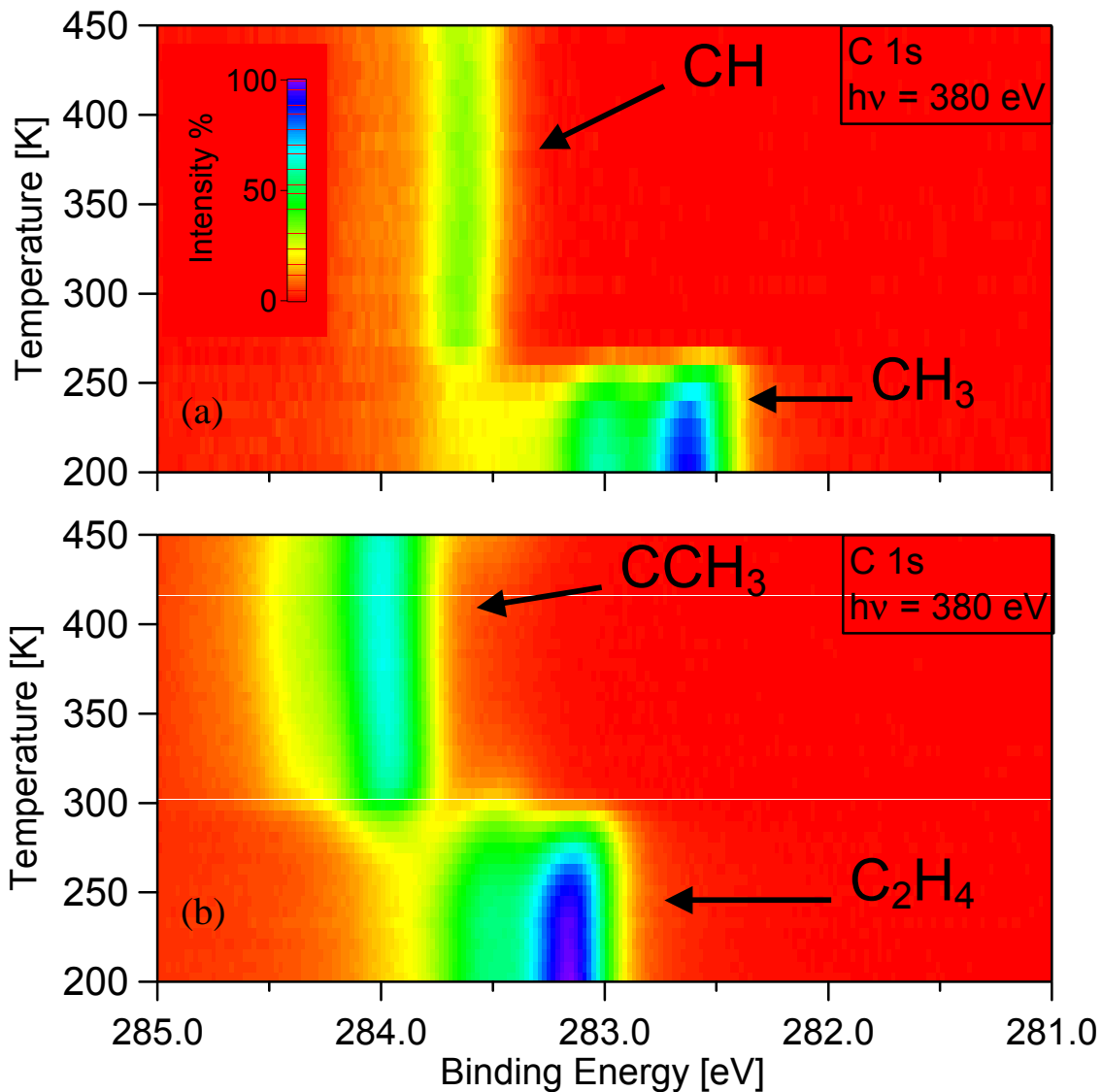


Abbildung 4.23.: „Density Plot“ der C 1s-XP-Spektren eines TPXPS-Experiments von a) Methyl und b) Ethen auf Pt(111). Die Heizrate betrug bei Methyl 0,5 K/s, bei Ethen 0,2 K/s.

hohen Bedeckungen, welche nicht quantifiziert wurden, sind aufgrund unterschiedlicher Präparationsmethoden im Rahmen dieser Arbeit vermutlich nie erreicht worden. Somit stehen die beiden Ergebnisse nicht notwendigerweise im Widerspruch, auch wenn eine Bildung von Ethylidin aus Methyl hier nicht nachgewiesen werden konnte. Zur genaueren Analyse wurden drei Spektren herausgegriffen, dargestellt in Abbildung 4.24. Die Abbildung 4.24 (a) zeigt, analog zu Abbildung 4.8., ein Spektrum von Ethen mit Vibrationsaufspaltung.

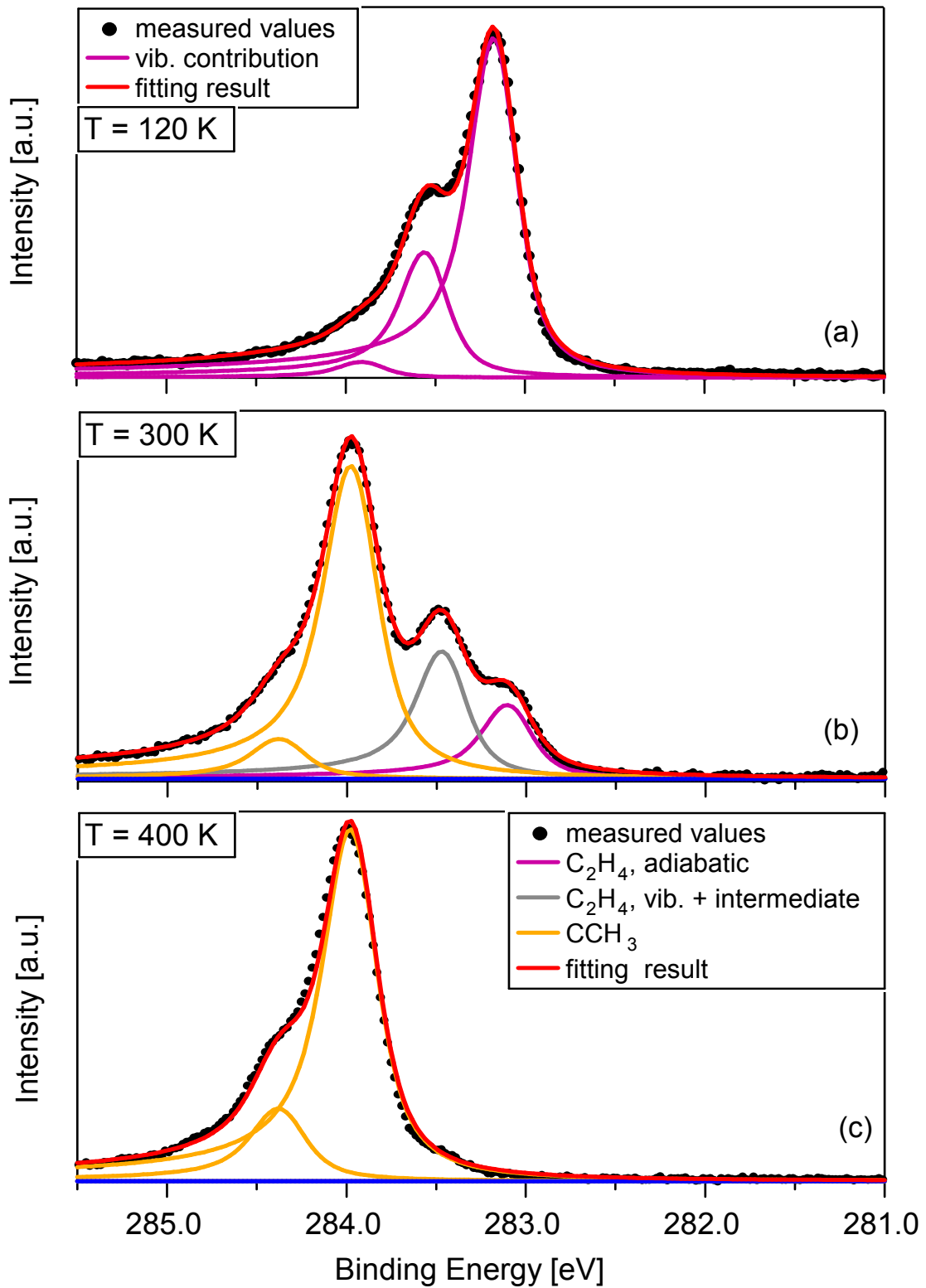


Abbildung 4.24.: Drei ausgewählte Spektren eines TPXPS-Experimentes von Ethen auf P (111) bei a) 120 K, b) 300 K und c) 400 K.

Durch Hochheizen der Probe auf 300 beziehungsweise 400 K erhält man die

Spektren (b) und (c). Das Signal bei 400 K (c), verursacht durch Ethylidin ( $\text{CCH}_3$ ), zeigt die von den anderen Kohlenwasserstoffspezies bekannte Vibrationsaufspaltung der XPS-Peaks. Im vorliegenden Fall zeigen die beiden Peaks, welche bei 283,96 und 284,36 eV erscheinen, erneut eine Aufspaltung von 400 meV. Als Verhältnis der Intensitäten der beiden Peaks erhält man  $0,21 \pm 0,04$ . Im Rahmen des Fehlerbalkens erreicht dieser Wert das aufgrund mathematischer Überlegung bestimmte Verhältnis von 0,255. Dieser Wert durch die Überlegung, dass jeder der drei C-H-Bindungen mit 0,17 zur Intensität beiträgt, allerdings zwei Kohlenstoffatomen bei der annähernd gleichen Bindungsenergie im C 1s-Spektrum erscheinen.

Des Weiteren muss man hierfür noch die Annahme treffen, dass die beiden chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffatome des Ethylidin an derselben Position im XP-Spektrum erscheinen. Der an das Metall gebundene Kohlenstoff trägt somit zur Intensität des adiabatischen Peaks der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im gleichen Maß bei. Diese Überlegung lässt sich teilweise experimentell begründen. Bestimmt man das Intensitätsverhältnis für Ethylidin in einem Spektrum mit einem Elektronenemissionswinkel normal zum Analysator, so verschiebt sich der Wert aufgrund von Photoelektronenbeugung auf 0,12. Der Beitrag des Kohlenstoffatoms am adiabatischen Signal, welches keine Bindung zu Wasserstoffatomen besitzt, nimmt zu. Ein weiterer Peak ist durch diese Änderung nicht zu erkennen. Eine alternative Erklärung wäre, dass beide Peaks nicht durch die Vibrationsaufspaltung entstehen, sondern ihren Ursprung in den beiden chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatomen haben. Aufgrund eines Intensitätsunterschiedes um den Faktor 5 ist dies aber auszuschließen. Photoelektronenbeugung als Ursache ist für derartig starke Unterschiede nicht verantwortlich. Insgesamt stehen diese Ergebnisse im Kontrast zu Messungen auf Rh(111) und Pd(111). Auf diesen Oberflächen erscheinen die beiden Kohlenstoffatome mit einer Separation von etwa 0,6 eV. Lediglich eines der beiden Signale zeigt hierbei eine Vibrationsaufspaltung und ermöglicht so sehr einfach die Zuordnung **[52,53,55]**. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen auf anderen Oberflächen und auf Platin lässt sich mit unterschiedlichen Adsorptionsplätzen erklären, die für eine unter-

schiedliche Elektronenverteilung im Molekül sorgen. Des Weiteren ist von Rh(111) beispielweise bekannt, dass sich der Signalabstand aufgrund von Koadsorption mit CO deutlich reduziert, da hier die Ethylidinmoleküle den Adsorptionsplatz wechseln [53].

Auch im Falle von Ethen wurde eine quantitative Analyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.25. dargestellt. Bezüglich der Gesamtintensität im

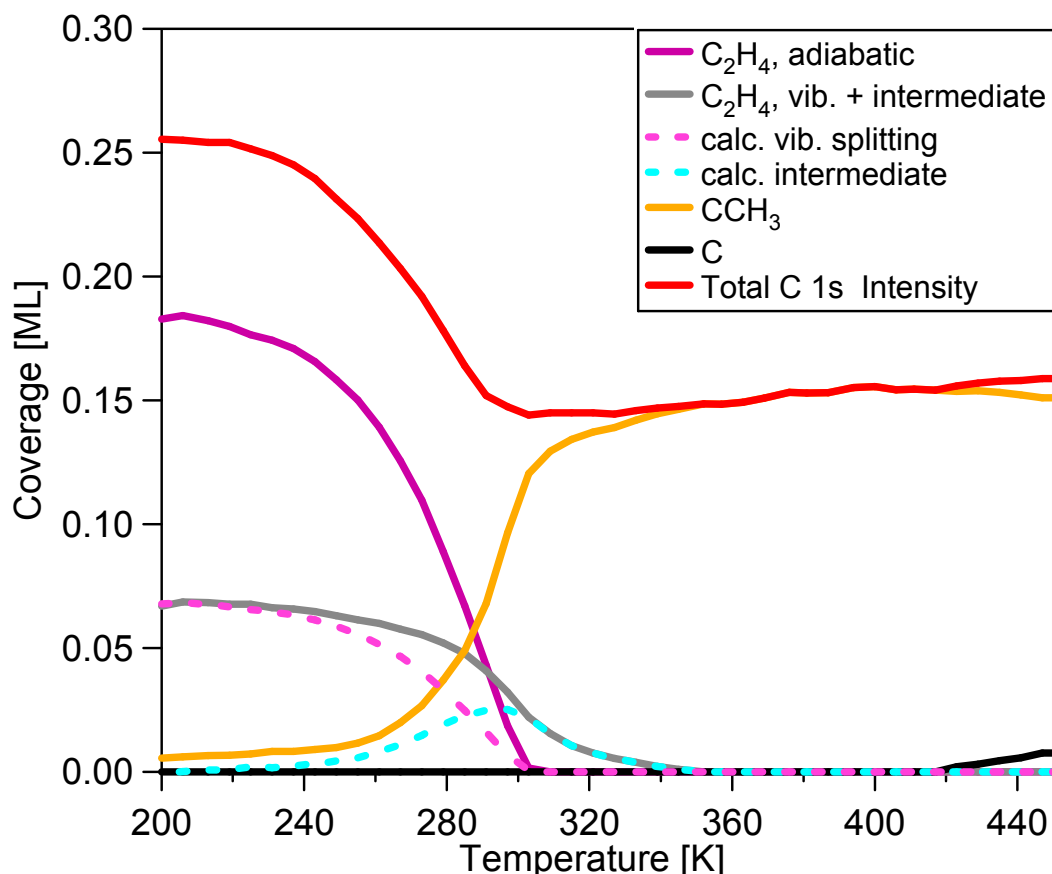


Abbildung 4.25.: Ergebnis der quantitativen Analyse der C 1s-Spektren eines TPXPS-Experimentes von Ethen auf Pt(111). Die Heizrate betrug 0,2 K/s.

C 1s-Spektrum ist eine deutliche Abnahme von etwa 40 % zu erkennen. Dies wird durch die molekulare Desorption von Ethen im Bereich von 280 K erklärt, welche auch in der Literatur beschrieben wird [68]. Im Temperaturbereich über 420 K ist die Bildung von Kohlenstoff als Dehydrierungsprodukt bereits zu erkennen. Eine genauere Analyse des Bereiches um 290 K liefert Hinweise für eine weitere Oberflächenspezies. In diesem Bereich sollte eigentlich der Übergang von Ethen nach Ethylidin vollzogen werden. Betrachtet man die

Spektren genauer, wie in Abbildung 4.23. (b) für 300 K dargestellt, stellt man eine Änderung des Intensitätsverhältnisses zwischen dem adiabatischen und dem ersten angeregten Peak von Ethen fest. Im gezeigten Beispiel besitzt der Peak bei 283,44 eV eine größere Intensität, als der dazugehörige Adiabatische bei 283,06 eV. Hieraus lässt sich auf die Anwesenheit eines Intermediates schließen. Die Peakpositionen der beiden Ethenpeaks sind in Abbildung 4.23. um etwa 100 meV gegenüber der Sättigungsbedeckung verschoben. Dieses Verhalten ist bedeckungsabhängig und wurde bereits im Rahmen des Adsorptionsprozesses beobachtet und besprochen (vgl. Kapitel 4.2.5). In Abbildung 4.25. ist nun zum einen die Entwicklung des adiabatischen (violett) und des vermeintlichen ersten angeregten Peaks (grau) gegenüber der Temperatur aufgetragen. Des Weiteren wurde der erwartete Intensitätsverlauf für dieses Signal unter der Voraussetzung eines konstanten S-Faktors von 0,21 dargestellt (rosa gestrichelt). Aus der Differenz zur Gesamtintensität bei einer Bindungsenergie von 283,44 eV wurde die mögliche Intensität des Intermediates (hellblau gestrichelt) rein mathematisch bestimmt. Eine Analyse der Daten durch Fitten war aufgrund der Überlagerung der Peakpositionen nicht möglich. Eine Bestimmung der chemischen Natur des Übergangszustandes beispielweise durch Analyse der Vibrationsaufspaltung war ebenso unmöglich. Mit Erreichen von 230 K lässt sich eine gewisse Population dieser Spezies erkennen, welche bei etwa 295 K ein Maximum erreicht. Eine denkbare Erklärung wäre, dass lediglich der Übergang des di- $\sigma$  gebundenen symmetrischen Ethens zum normal auf der Oberfläche stehenden Ethylidin [71] sichtbar wird. Aufgrund von Literaturerkenntnissen ist allerdings die Bildung von Ethyliden ( $\text{CHCH}_3$ ) am wahrscheinlichsten, auf die Daten aus Infrarotspektren hinweisen [77,78]. Sicher ist allerdings, dass die Existenz einer solchen Zwischenstufe nur aufgrund der Anfertigung von TPXPS-Experimenten gefunden werden konnte. Ein konventionelles „Annealing“-Experiment ist hierzu aufgrund des gewöhnlich größeren Temperaturbereiches zwischen zwei Spektren nicht in der Lage.

## 4.4. Einfluss der Oberflächentemperatur auf den Adsorptionsprozess

Wie das Studium der thermischen Entwicklung der adsorbierten Spezies gezeigt hat, existieren im beobachteten Temperaturbereich unterschiedlichste chemische Spezies. Wie bereits in der Einleitung behandelt, fanden Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen bei unterschiedlichsten Oberflächentemperaturen statt. Die Überlegung, dass die unterschiedlichen, hierbei populierten Spezies ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten aufweisen könnten, wurde bisher nicht näher berücksichtigt. Zur Klärung dieses Zusammenhanges wurde die Adsorption von Methan auf Platin auch in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur studiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.26. dargestellt.

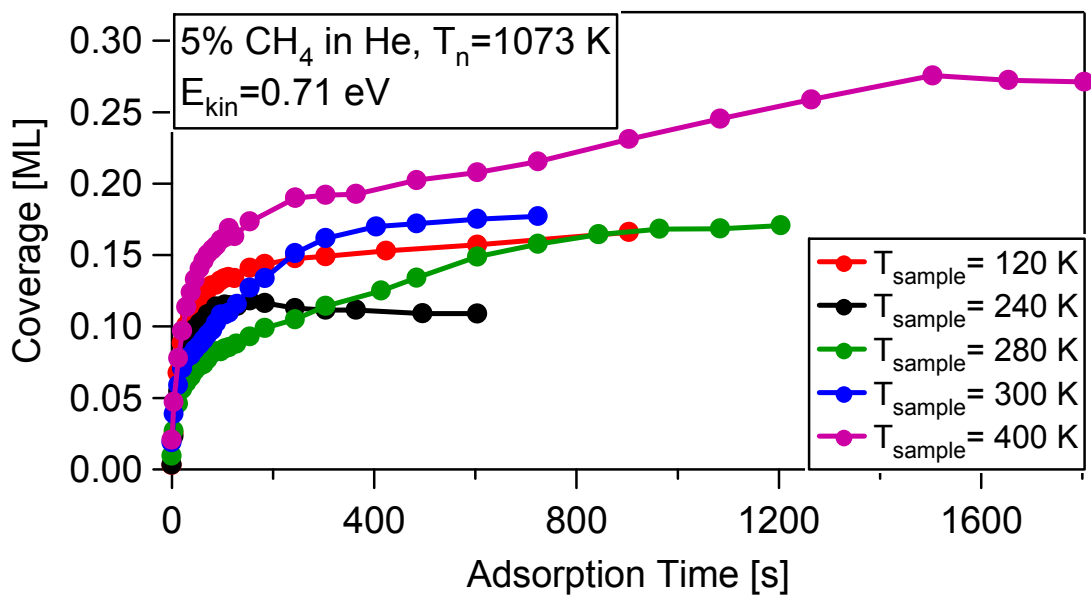


Abbildung 4.26.: C 1s-Gesamtintensität in Abhängigkeit von der Adsorptionszeit bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen. Die kinetische Energie von 0,71 eV des Molekularstrahls wurde durch 5 % Methan in Helium und eine Düsentemperatur von 1073 K erreicht.

Die rote Kurve bei 120 K zeigt das bereits bekannte Adsorptionsverhalten von Methyl (vgl. Kapitel 4.2.6.). Für 240 K wird nach Durchlaufen eines Maximums im beobachteten Zeitfenster eine Bedeckung von etwa 0,11 ML gefunden. Bei dieser Temperatur beginnt die Umwandlung von  $\text{CH}_3$  zu  $\text{CH}$ , beziehungsweise die  $\text{CH}_4$ -Desorption. Eine genauere Analyse der gemessenen Daten ist in Abbildung 4.27. gezeigt.

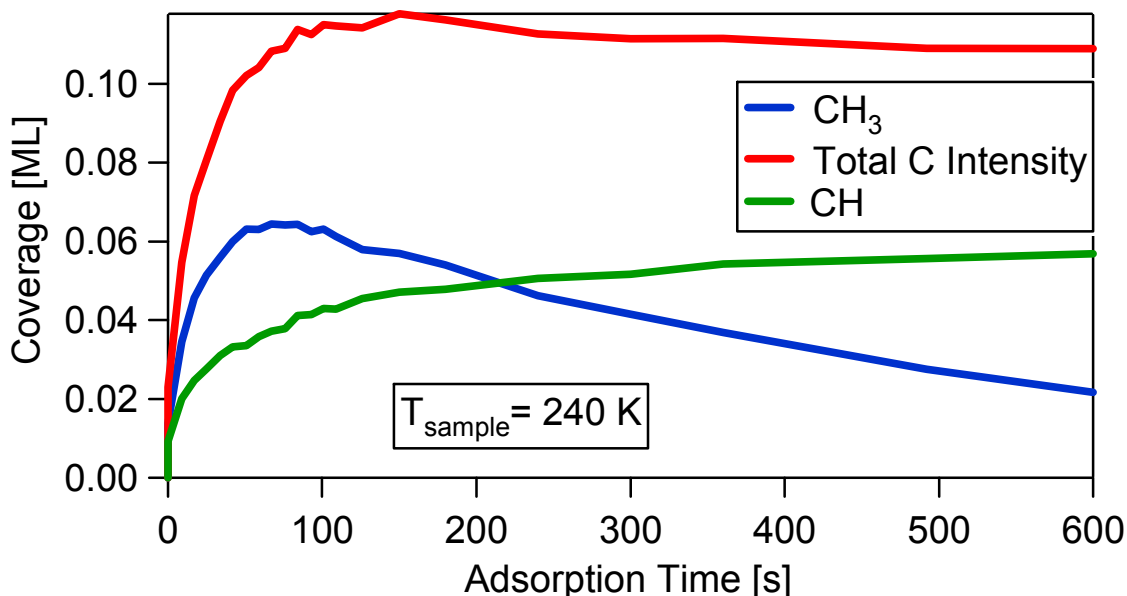


Abbildung 4.27.: Adsorption von Methan auf Platin bei einer Oberflächentemperatur von 240 K. Strahlbedingungen:  $E_{kin} = 0,71$  eV erzeugt durch  $T_{nozzle} = 1073$  K bei einem Seedingverhältnis von 5 %  $\text{CH}_4$  in He

Wie aus der Darstellung zu erkennen ist, wird zu Beginn zuerst Methyl adsorbiert. Dieses kann bei der vorliegenden Temperatur nun entweder wieder desorbieren oder zu Methylidin dehydrieren. Während das desorbierende Methan die Oberfläche wieder verlässt, nimmt die Menge an Methylidin stetig zu. Bei etwa 80 s erreicht die Methylkonzentration ihr Maximum. Aufgrund der ständig anwachsenden Methylidinnmenge blockiert dieses zusammen mit dem spektroskopisch nicht erfassbaren Wasserstoff zunehmend Adsorptionsplätze. Das  $\text{CH}_3$ -Signal nimmt ab diesem Wert stetig ab. Die stetige Zunahme der Signalintensität von  $\text{CH}$  legt nahe, dass hierfür keine Sättigungsbedeckung in obigem Experiment erreicht wird. Als Gesamtergebnis resultiert nach Durchlaufen des Maximums eine geringfügige Abnahme. Als Ursache hierfür ist sowohl strahlungs-induzierte Adsorbatschädigung als auch photostimulierte

Desorption denkbar.

Geht man in Abbildung 4.26. zu Oberflächentemperaturen von 280 und 300 K über, nähern sich diese asymptotisch an die gleiche Sättigungsbedeckung von etwa 0,17 ML. Allerdings unterscheiden sich beide „Uptake“-Experimente deutlich in der Steigung. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit scheint mit steigender Oberflächentemperatur zuzunehmen. Vorstellbar ist hier, dass die höhere Oberflächentemperatur einen gewissen energetischen Beitrag zur Dissoziation liefert. Auch eine partielle Desorption des Wasserstoffs, die bei dieser Temperatur zu beobachten ist [71], könnte durch die Bereitstellung freier Adsorptionsplätze eine Rolle spielen. Insgesamt wird bei beiden Temperaturen keine signifikant höhere Bedeckung erreicht als im Fall von 120 K. Die Ursache kann in der relativ hohen kinetischen Energie liegen, die auch für 120 K bereits eine verhältnismäßig hohe Bedeckung ermöglicht. Geht man weiter über zu einer Oberflächentemperatur von 400 K, so lässt sich eine deutlich höhere Bedeckung erzeugen. Dies ist im Wesentlichen durch die Schaffung freier Adsorbatplätze aufgrund von Wasserstoffdesorption zu erklären. Die genaue Auswertung ist in Abbildung 4.28. dargestellt.

Deutlich erkennbar ist Methylidin als primär populierte Spezies bei 400 K Oberflächentemperatur. Analog zu dem Ergebnis bei 240 K, wird dieses allmählich zum nächsten thermischen Zersetzungsprodukt, in diesem Fall, reinem Kohlenstoff, umgesetzt. Im Fall von oben besprochenen TPXPS-Experimenten war bei 400 K noch keine Entstehung von elementarem Kohlenstoff zu beobachten. Die Ursache hierfür ist möglicherweise stetigen thermischen Ungleichgewicht des TPXPS-Experimentes zu sehen. Die Bedeckung von Methylidin durchläuft ein Maximum, um dann wieder langsam abzunehmen. Das Signal des elementaren Kohlenstoffs zeigt einen stetigen Anstieg nach einer gewissen Initialisierungsphase bis etwa 170 s. Dies deutet auf die Möglichkeit hin, dass der letzte Dehydrierungsschritt eine hohe CH-Konzentration erfordert oder zumindest begünstigt. Über die Art des vorhandenen Kohlenstoffs kann im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage getroffen werden. Eine denkbare Erklärung wäre aber die Bildung von kleinen Kohlenstoffclustern, welche für die Absättigung freier Valenzen sorgen und nur



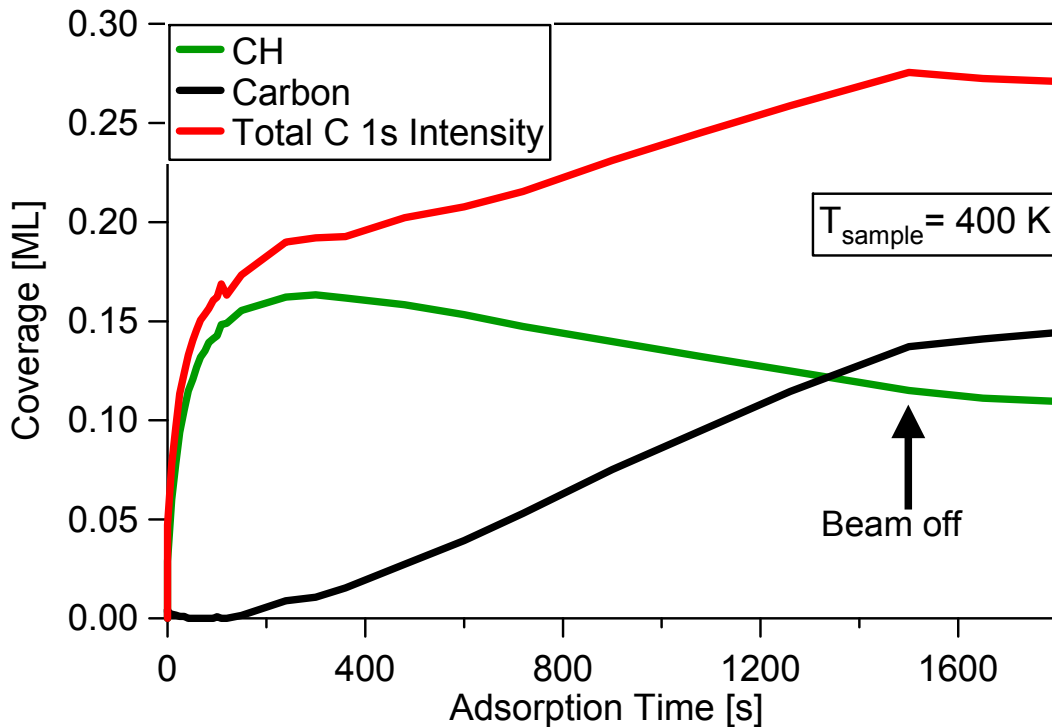


Abbildung 4.28.: Das Adsorptionsverhalten von Methan bei 400 K. Die Adsorption endete bei 1500 s. Strahlparameter: 0,71 eV durch 5 % Methan in Helium bei  $T_{nozzle} = 1073$  K.

bei höheren Bedeckungen zustande kommen. Ein solcher Prozess könnte die Dehydrierung energetisch begünstigen. Auffällig ist der bei 1500 s auftretende Knick in Abbildung 4.28.. An dieser Stelle wurde der Adsorptionsprozess durch den Molekularstrahl unterbrochen, weshalb die Bedeckung annähernd konstant blieb. Es ist sehr schön zu erkennen, dass aufgrund der hohen Oberflächentemperatur der Umwandlungsprozess trotz fehlender Methanquelle weiterhin stattfindet. Eine Sättigungsbedeckung wurde im Rahmen dieser Untersuchung nicht erreicht.

Es wurden auch Experimente bei noch höheren Temperaturen (500 K) der Platinprobe durchgeführt. Hierbei wird ausschließlich elementarer Kohlenstoff als adsorbierte Spezies auf der Oberfläche gefunden. Außerdem zeigte sich im Rahmen dieser Versuche ebenso, dass keine Sättigungsbedeckung zu erreichen war. Verglichen mit der Sättigungsbedeckung von Ethen wurden hierbei Multilagen erreicht. Es ließen sich im XPS zwei verschiedene Spezies

unterscheiden, eine Zuordnung musste aber aufgrund fehlender Zusatzinformationen unterbleiben.

In wiefern sich das Adsorptionsverhalten auch bei höheren Oberflächentemperaturen durch Variation der Molekularstrahlparameter beeinflussen lässt, wurde ebenso untersucht. Das Ergebnis für 300 K ist in Abbildung 4.29. zu sehen.

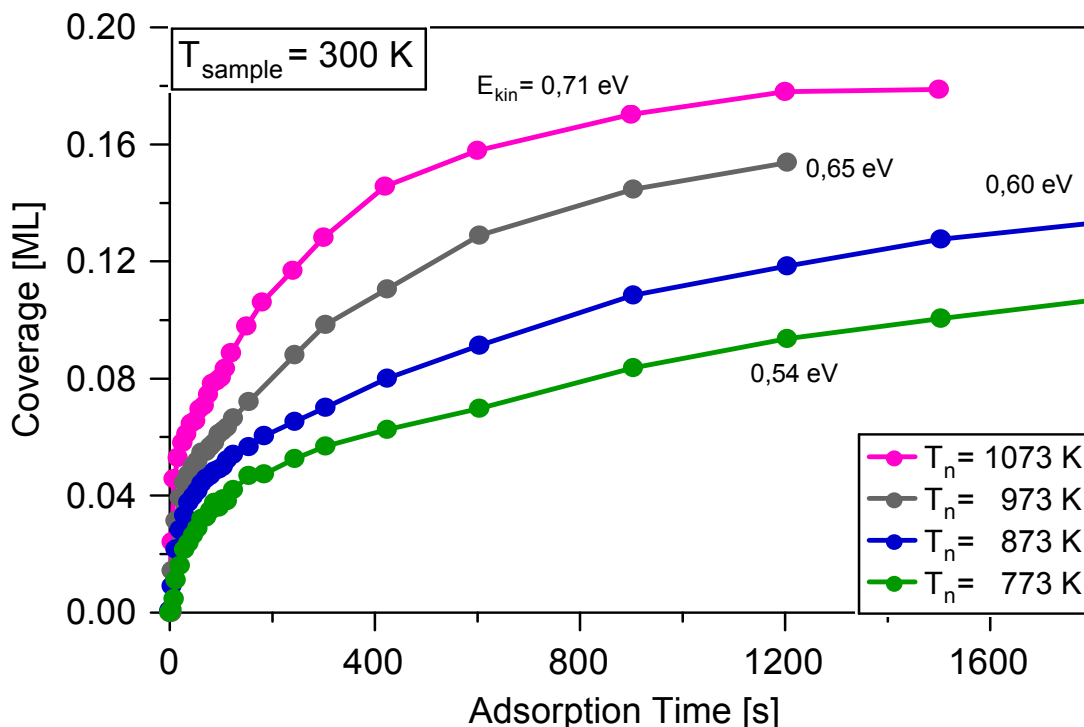


Abbildung 4.29.: Uptake-Experiment bei 300 K Oberflächentemperatur. Das Seedingverhältnis betrug 5 %. Methylidin wurde als einzige Spezies beobachtet.

Bei einem konstanten Seedingverhältnis von 5 % Methan in Helium wurde die Düsentemperatur zwischen 773 und 1073 K variiert. Bei dieser Temperatur wird ausschließlich Methylidin (CH) auf der Oberfläche gefunden, wie auch schon im Rahmen der TPXPS-Untersuchungen gezeigt wurde. Durch Vergleich der Anfangssteigung der Graphen in Abbildung 4.29. lässt sich erkennen, dass eine zunehmende kinetische Energie zu einem größeren Anfangshafffaktor führt. Wie bereits in Kapitel 2 angesprochen, wird durch die Änderung der Düsentemperatur auch die Vibration der Methanmoleküle angeregt. Für die Energie von 0,71 eV wird eine Sättigungsbedeckung von

etwa 0,18 ML erreicht. Eine Extrapolation der restlichen Messwerte über das erfasste Zeitfenster hinaus legt den Verdacht nahe, dass auch die anderen Graphen diese Bedeckung erreichen würden. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung zu den Experimenten von Larsen et al. [5], welche bei Untersuchungen des Systems Methan auf Nickel ein analoges Verhalten gefunden haben. Eine theoretische Beschreibung des Phänomens unter Verwendung einer „Langmuir-artigen“ Gleichung erster Ordnung führte dort zu einer von den Strahlbedingungen unabhängigen Sättigungsbedeckung. Hierdurch unterscheidet sich dieses Ergebnis signifikant von dem für 120 K Oberflächentemperatur, wo eine deutliche Abhängigkeit der Sättigungsbedeckung mit der Strahlenergie des Molekularstrahls festgestellt wurde. Des Weiteren zeigt der direkte Vergleich der Anfangssteigungen der Graphen einen geringeren Haftfaktor für 300 K Oberflächentemperatur. In anbetracht der Adsorption unterschiedlicher Spezies für beide Oberflächentemperaturen ist dieses Ergebnis nicht ungewöhnlich.

## 4.5. Zusammenfassung

Untersucht wurde die aktivierte Adsorption von Methan auf Pt(111) unter Verwendung eines Überschalldüsenstrahls bei Oberflächentemperaturen zwischen 120 und 600 K. Es handelt sich dabei grundsätzlich um einen dissoziativen Prozess. Molekulare Adsorption ist nur unterhalb 73 K in Form von Physisorption bekannt, das Produkt der dissoziativen Adsorption bei 120 K ist die Spezies Methyl.

Die Spektroskopie der Photoelektronen aus dem C 1s-Orbital mit Hilfe von Synchrotronstrahlung zeigt im Wesentlichen drei Peaks, welche in Abhängigkeit von der Bedeckung zu höheren Bindungsenergien schieben. Diese Peaks werden durch die Vibrationsaufspaltung des XP-Signals erzeugt, wie ein konstantes Peakverhältnis während des Adsorptionsprozesses und Versuche mit Isotopenmarkierung klar zeigen. Als Wert für diese Aufspaltung wird 400 meV bestimmt, bei einem S-Faktor von 0,50, gekennzeichnet durch das Intensitätsverhältnis zwischen dem adiabatischen und dem ersten angeregten Peak. Dies entspricht einem Wert von 0,17 je C-H-Bindung; im Vergleich mit anderen Oberflächen oder Gasphasenmessungen liegt dieses Ergebnis über den dort gefundenen Werten von 0,12 und 0,13. Durch eine stärkere Wechselwirkung zur Oberfläche ist dieser Effekt erklärbar. Zur Identifikation anderer Kohlenwasserstoffspezies kann der S-Faktor gut als "fingerprint" herangezogen werden. Aus dem Unterschied der Vibrationsaufspaltung zwischen den beobachtbaren Peaks läßt sich im Prinzip eine Aussage über die Anharmonizität des Morsepotentials zwischen den beteiligten Atomkernen machen. Kleinere Intensitäten führten hier bei den Auswertungen aber zu großen Unsicherheiten, so dass eine klare Tendenz nicht bestimmbar war.

Zur Bestimmung der absoluten Bedeckung der Oberfläche mit Methyl wurden Vergleichsmessungen mit bekannten Ethen-Bedeckungen herangezogen. Auch die hier aufgenommenen Spektren zeigten eine typische C-H-Vibrationsaufspaltung mit etwa 388 meV. Der gefundene S-Faktor von 0,36 (d.h. 0,18 pro C-H-Bindung) zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit den

für Methyl gefundenen Werten von 0,17, jeweils bezogen auf die Zahl der C-H-Bindungen.

Die Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie der Methanmoleküle vor der Adsorption durch den Molekularstrahl führt nicht zur Bildung von neuen Spezies auf der Oberfläche.

Im Vergleich von Adsorptionsexperimenten unter Variation der Strahlparameter zeigt sich eine Änderung des relativen Anfangshafffaktors, bestimmt aus der Anfangssteigung der „Uptake“-Graphen und eine Variation in der Sättigungsbedeckung bei tiefen Oberflächentemperaturen. Auch hierbei ist der Einfluss der Vibrationsanregung der Moleküle deutlich zu beobachten. Generell nimmt sowohl der Anfangshafffaktor als auch die Bedeckung mit steigender Energie zu. Die Variation der Bedeckung wird durch eine signifikante Erhöhung des Hafffaktors aufgrund des koadsorbierten Wasserstoffs erklärt. TPD-Experimente und additive „Uptakes“ mit höheren Strahlenergien hatten zuvor die Bedeckungsabhängigkeit von der Strahlenergie bestätigt. In der Literatur wurde dieses Verhalten bislang nur für höhere Oberflächentemperaturen gefunden [5].

Aufgrund der hochintensiven Synchrotronstrahlung ist eine deutliche strahlungsinduzierte Schädigung des Adsorbates zu beobachten. Das entstehende Produkt wird als Methylidin identifiziert. Das Signal zeigt bei einer Vibrationsaufspaltung von 420 meV einen S-Faktor von 0,16 in Übereinstimmung mit zuvor gefundenen Werten.

Abschließend wurde der Einfluss der Oberflächentemperatur auf das Adsorptionsverhalten untersucht. Bei 300 K und wechselnden Düsenparametern zeigt sich eine konstante Endbedeckung. Lediglich die Anfangssteigung der Adsorptionskurve variiert mit steigender kinetischer und Vibrationsenergie zu größeren Werten. Unter konstanten Strahlbedingungen zeigt sich für verschiedene Temperaturen ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten aufgrund der unterschiedlichen entstehenden Spezies und der mit der Oberflächentemperatur verbundenen Population der Koadsorbate.

Untersuchungen zur thermischen Evolution der adsorbierten Spezies zeigen im Temperaturbereich ab 270 K das schon im Rahmen der strahlungsinduzierten Adsorbatschädigung beschriebene Methylidin. Durch Literaturvergleiche konnte die Identifizierung zusätzlich bestätigt werden. Als weiterer Reaktionskanal wird die rekombinative Desorption von Methan gefunden. Nähere Untersuchungen zeigten hierbei immer die gleiche Menge von gebildetem Methylidin, der jeweilige Überschuss aus Methyl zur Ausgangsbedeckung desorbiert. Ab 450 K wird durch Dehydrierung elementarer Kohlenstoff auf der Probe gefunden. Vergleichende Wasserstoff-TPD-Spektren weisen, wie oben besprochen, auf eine analoge Kohlenstoffbedeckung ohne Abhängigkeit von der Strahlenergie bei der Adsorption hin. Die genaue chemische Natur des Kohlenstoffs, der im Bereich bis 1300 K verschiedene Modifikationen durchläuft, wurde nicht näher bestimmt. Grundsätzlich zeigt sich, dass mit abnehmendem Wasserstoffgehalt der Spezies das Signal im XP-Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben erscheint. Aus der Änderung der Elektronendichte am Kohlenstoff durch die Dissoziation der Wasserstoffatome resultiert die beobachtete Erhöhung der Bindungsenergie.

Um ein Ethylidin-Signal als „Fingerprint“ zu erhalten, wurden vergleichbare temperaturabhängige Experimente mit Ethen durchgeführt. Ab einer Oberflächentemperatur von etwa 320 K wird Ethylidin gebildet. Bei einer Vibrationsaufspaltung von 400 meV in den C 1s-Spektren wurde ein S-Faktor von 0,21 ermittelt. Mit der nicht unbedingt voraussetzbaren Intensitäts- und Positionsäquivalenz der beiden Kohlenstoffatome wäre ein Wert von 0,25 zu erwarten gewesen. Unter der Voraussetzung, dass keine Veränderung der S-Faktoren während des TPXPS-Experimentes auftritt, lässt sich durch eine Differenzanalyse ein Intermediat zwischen Ethen und Ethylidin ermitteln. In anderen Arbeiten verwendete Methoden legen die Entstehung von Ethyliden nahe. Ein eigener Peak im C 1s-Spektrum war hierfür nicht aufzulösen.



5.

---

Methan auf  
Nickel (111)



## 5.1. Einführung

Das Element Nickel gehört, wie auch Platin, zur 10. Gruppe im Periodensystem. Beide Metalle kristallisieren im kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc). Platin ist im allgemeinen aber deutlich reaktiver als Nickel, was im Wesentlichen auf die Elektronenkonfiguration zurückzuführen ist. Im Fall des Nickels ist das 4s Niveau vollständig aufgefüllt, im Gegensatz zu Platin. Aufgrund der um den Faktor 1000 höheren natürlichen Häufigkeit und des daraus resultierenden ökonomischen Vorteils bietet sich die Erforschung des niedrigeren Homologen an [79]. Tatsächlich findet Nickel auch Verwendung als Katalysator bei der Methandampfreformierung. Reaktivere Metalle wie Ruthenium oder Rhodium sind aufgrund der hohen Kosten unattraktiver, die billigeren Elemente Eisen und Kobalt werden unter den Reaktionsbedingungen zu leicht oxidiert [5]. Verwendet wird Nickel in der technischen Chemie in Form fein verteilter Partikel auf einem Trägermaterial wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO oder einem Magnesiumaluminiumspinel. Aufgrund der Sinterung werden Partikelgrößen bis 1000  $\mu\text{m}$  beobachtet. Untersuchungen wiesen darauf hin, dass es sich bei den Clustern um kleine Einkristalle handelt [5], welche auch eine (111)-Facettierung aufweisen. Eine Ähnlichkeit zwischen Modellsystemen in der Oberflächenforschung und den komplexen Oberflächen der realen Katalyse ist in diesem Fall durchaus vorhanden. Es wurden bereits zahlreiche Untersuchungen an dem System Methan auf Nickel durchgeführt. So wurden die dissoziativen Haftfaktoren bei 500 K bestimmt [80,81]. Die Arbeitsgruppe um Ib Chorkendorff beschäftigte sich besonders mit dem Adsorptionsverhalten [5]. Es wurden hierbei auch der Einfluss von Stufen auf Oberflächen und von Oberflächenlegierungen wie Gold/Nickel und Kobalt/Kupfer untersucht. Hierbei wurden grundsätzlich Oberflächentemperaturen über 375 K genutzt; im Molekularstrahl wurden verschiedene Düsentemperaturen zwischen 550 K und 1050 K zur Variation der Vibrationsanregung der adsorbierenden Moleküle verwendet [5,82,83]. Das Adsorptionsverhalten wurde zusätzlich mathematisch modelliert. Der deutliche Einfluss der Anregung der

Vibrationsfreiheitsgrade wurde durch Experimente mit zusätzlicher Laseranregung der Moleküle vor der Adsorption bestätigt **[84,85]**. Die Arbeitsgruppe Ceyer am MIT beschäftigte sich dagegen wesentlich mit der thermischen Evolution des adsorbierten Methyl **[7,86-88]**. Hier wurde mit Schwingungsspektroskopie zunächst die Bildung von Methylidin gefunden, welches anschließend durch eine C-C-Kopplungsreaktion Ethin bildet. Dieses wiederum soll bei höheren Temperaturen zu Benzol trimerisieren. Beugungsbilder (LEED) von geordneten Strukturen auf der Oberfläche waren in keinem der untersuchten Fälle zu beobachten.

## 5.2. Dissoziative Adsorption von Methan

### 5.2.1. Beobachtungen anhand der C 1s-Spektren

Ein beispielhaftes Ergebnis der aktivierten Adsorption von Methan auf Ni(111) ist in Form eines Wasserfallplots in Abbildung 5.1. dargestellt. Der Molekularstrahl hatte eine kinetische Energie von 0,75 eV, erzeugt durch ein Seedingverhältnis von 2,5 % Methan in Helium bei einer Düsentemperatur von 1073 K. Die Oberflächentemperatur lag bei diesem Experiment bei 120 K. Die Probenoberfläche war während der Adsorption normal zum Molekularstrahl orientiert, um die senkrechte Komponente der kinetischen Energie zu maximieren.

Bei 283,50 eV ist das Anwachsen des Hauptpeaks zu erkennen, welcher während der Adsorption um etwa 80 meV zu höheren Bindungsenergien schiebt. Eine asymmetrische Form mit einer deutlichen Schulter auf der Hochenergieseite sind klar zu erkennen. Ein deutlich kleinerer aber ebenso scharfer Peak ist im Bereich von 282,58 eV zu sehen; seine Intensität nimmt mit der Bedeckung zu, die Position verändert sich aber nicht merklich. Ein weiteres, breiteres Signal erscheint bei 285,17 eV.

Verglichen mit den auf Platin erhaltenen Spektren zeigen die hier erzeugten Spektren eine deutlich niedrigere Untergrundintensität. Die Ursache ist in der Lage der Substratsignale und im Wirkungsquerschnitt zu suchen. Das stärkste Signal der Platinelektronen wird durch die 4f-Orbitale erzeugt, mit einer Bindungsenergie von 71 und 74 eV. Der Bereich des Kohlenstoff 1s-Niveaus liegt bei höherer Bindungsenergie und somit auf dem durch die Sekundärprozesse erzeugten Untergrund. Für Nickel wird das stärkste Signal durch die 2p-Elektronen erzeugt, welche eine Bindungsenergie von 850 bzw. 870 eV besitzen, also bei einer höheren Bindungsenergie als das C 1s-Niveau liegen. Insgesamt sollte daraus im Fall von Nickel ein besseres Signal-zu-Untergrund-Verhältnis resultieren. Natürlich sind dadurch kleinere Signale, welche auf

Verunreinigungen zurückzuführen sind, einfacher zu erkennen, wie das Beispiel von CO bei 285,17 eV in Abbildung 5.1 zeigt.

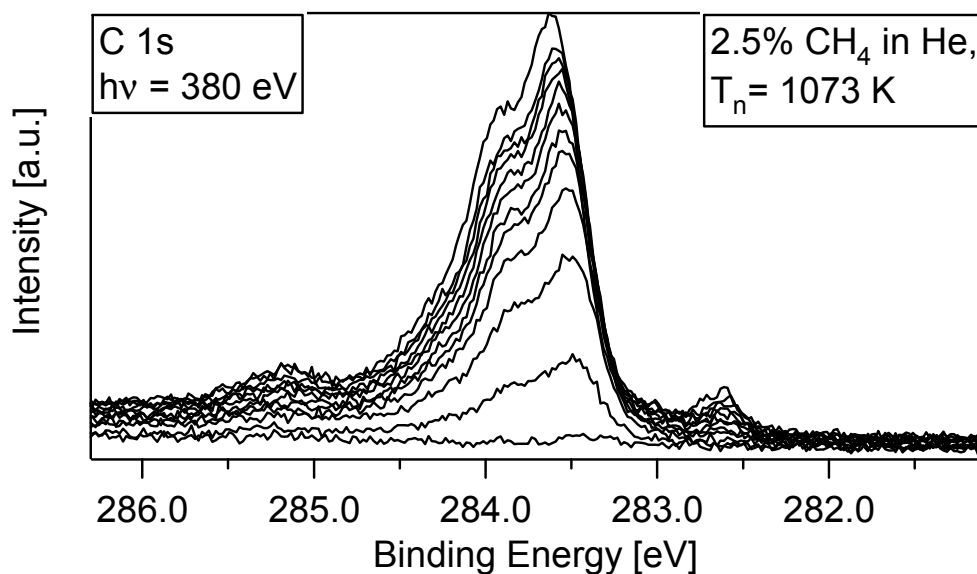


Abbildung 5.1.: Darstellung der C 1s-Spektren der Adsorption von Methan auf Nickel. Die kinetische Energie der Methanmoleküle betrug 0,75 eV.

## 5.2.2 Auswertung

Die Spektren wurden wieder unter Verwendung der asymmetrischen Doniach-Sunjic-Funktion quantitativ ausgewertet (siehe Kapitel 4). Ein Ergebnis der Auswertung des Experimentes von Abbildung 5.1 ist in Abbildung 5.2 zu sehen.

Es zeigt die Situation auf der Oberfläche bei der Endbedeckung nach einer Adsorptionszeit von 600 s. Bei einer Oberflächentemperatur von 120 K wurde, wie oben bereits erläutert, eine Strahlenergie von 0,75 eV zur Adsorption verwendet. Der Hauptpeak erscheint bei 283,58 eV, begleitet von zwei weiteren Signalen bei 283,90 und 284,26 eV. Die in Abbildung 5.1. beobachtete Verschiebung des Signals von insgesamt 80 meV in Abhängigkeit der Bedeckung wird wieder auf die Adsorbat-Adsorbat-

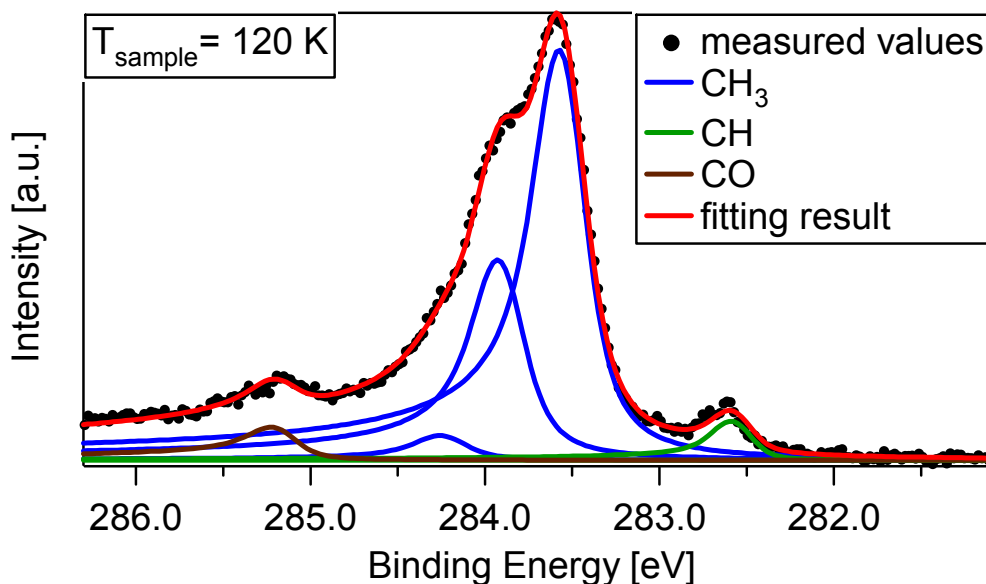


Abbildung 5.2.: Entfaltetes Spektrum aus Abbildung 5.1. nach einer Adsorptionsdauer von 600 s.

Wechselwirkungen auf der Oberfläche zurückgeführt. Die Tatsache, dass die oben genannten drei Signale mit einem konstanten Intensitätsverhältnis zunehmen und nahezu parallel zu höheren Bindungsenergien verschieben, legt wie bei Platin die Deutung als Vibrationsaufspaltung nahe. Die Signale werden in Übereinstimmung mit der Literatur [87] einer Methyl-Spezies auf der Oberfläche zugeordnet.

Dass es sich bei dem Signal bei 282,58 eV um eine neue, durch Bestrahlung mit intensiver Röntgenstrahlung gebildete Spezies handelt, lässt sich sehr einfach durch ein Experiment zeigen, welches in Abbildung 5.3. dargestellt ist. Hier wurden zwei unterschiedliche Positionen auf der Probenoberfläche verglichen. Das schwarze Spektrum zeigt das letzte Spektrum des „uptake“-Experiments, während das rote Spektrum auf einer neuen, um 1 mm verschobenen Position gemessen wurde. Durch die Fokussierung der Röntgenstrahlung auf eine Fläche von kleiner 1 mm<sup>2</sup> wurde die Adsorbatschicht auf dieser neuen Position vorher noch nicht von Röntgenstrahlung getroffen. Hierbei ist zu erkennen, dass durch die Bestrahlung der Oberfläche der Beitrag der strahlungsinduzierten Adsorbatschädigung auf Kosten der Methylbedeckung zunimmt. Wie auch

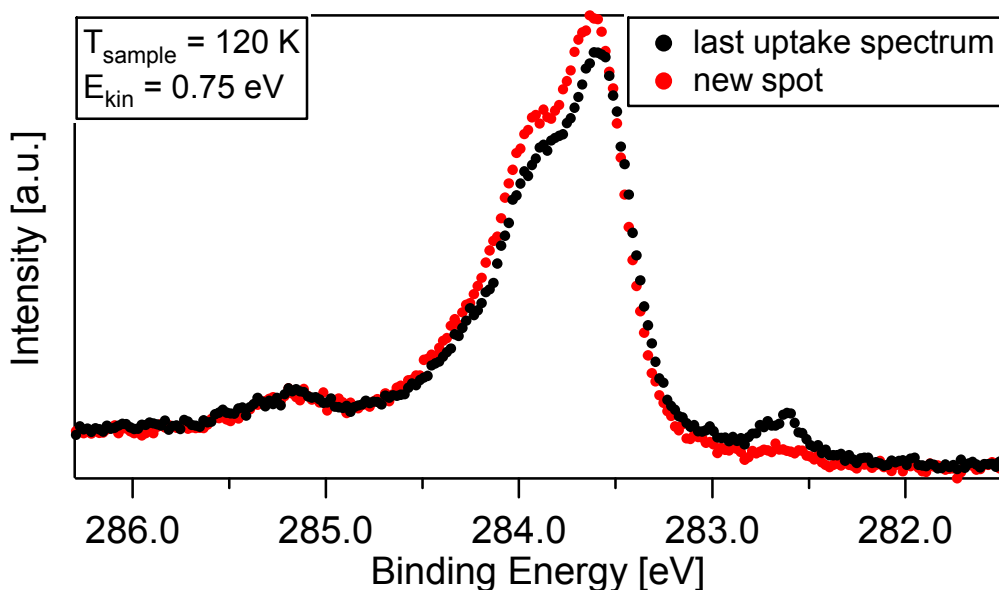


Abbildung 5.3. Vergleich zwischen dem letzten Spektrum der „uptake“-Position (schwarz) und einem anschließend auf einer neuen Position auf der Oberfläche gemessenen Spektrum (rot).

schon bei Platin wird dieses Produkt als Methyldin ( $\text{CH}$ ) gedeutet (siehe unten).

Das verbleibende Signal bei 285,17 eV wird einer Verunreinigung durch Kohlenmonoxid zugeordnet. Vergleiche mit der Literatur [89] legen dies nahe. Speziell bei den dort durchgeführten Koadsorptionsexperimenten mit Benzol wurde eine vergleichbare Peakposition von 285,05 eV gefunden. Quantitativ lag die Intensität dieser Verunreinigung unter 5% der Methylbedeckung und sollte damit nur einen geringen Einfluss auf die gewonnenen Ergebnisse haben. Dies wird auch durch die Tatsache nahegelegt, dass Unterschiede in der CO-Verunreinigung bei Wiederholungsexperimenten keine erkennbare Veränderung in der Bildung von  $\text{CH}_3$  und dessen weiteren Reaktionen zur Folge haben.

Für die Auswertung wurden die Asymmetrie, die Lorentzbreite und die Peakpositionen der Fitfunktionen zunächst für jedes Experiment einzeln bestimmt. Der Gaußanteil der Fitfunktion wurde wiederum durch das Anfitzen der gemessenen Zustandsdichten an der Fermikante bestimmt, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Die hierbei erhaltenen Werte zwischen 200

und 230 meV schienen abermals über der erwarteten kombinierten Auflösung von Strahlrohr und Analysator von etwa 140 meV zu liegen. Allerdings zeigen die Spektren der Fermikanten von Nickel Strukturen in der Zustandsdichte nahe der Fermienergie, welche die Form insgesamt beeinflussen. Es wurde deshalb für alle ausgewerteten Experimente eine Gaußbreite von 200 meV angenommen. Als Ergebnis für die durch die Lebensdauer des Zustandes bestimmte Lorentzbreite wurden Werte im Bereich zwischen 110 und 120 meV gefunden, welche geringfügig größer sind als Ergebnisse aus Gasphasenmessungen [50]. Ausgehend von der gleichen apparativen Auflösung für beide untersuchte Systeme lässt sich im Vergleich zu Platin somit eine höhere Lebensdauer des angeregten Zustandes vermuten, da mit der Reduzierung des Gaußbreite ein Anwachsen der Lorentzbreite einhergeht. Aufgrund der unterschiedlichen Anbindung des Moleküls an das Substrat wäre dieses Ergebnis durchaus denkbar. Sichere Aussagen sind aber aufgrund der oben bereits angesprochenen Varianz der Auswertung nicht möglich. Alle Auswertungen wurden mit den konstanten Mittelwerten der Breiten und der Asymmetrie durchgeführt, die Peakpositionen wurden aufgrund der beobachteten Verschiebungen (siehe oben) als freie Fitparameter behandelt.

### 5.2.3. Identifikation der Vibrationsaufspaltung

Wie bereits oben angesprochen, zeigen die XP-Spektren von Methyl eine Vibrationsaufspaltung des C 1s-Signals. Wie auch schon in Kapitel 4 auf Platin gefunden und aus Gasphasenmessungen für Methan [20,21,49,50] hinreichend bekannt, ist es im Wesentlichen die C-H-Streckschwingung, welche die Aufspaltung verursacht. Als Mittelwert über verschiedene Experimente wurden für Methyl auf Ni(111)  $352 \pm 6$  meV für die Aufspaltung zwischen dem adiabatischen und dem ersten angeregten Zustand bestimmt. Zum Nachweis der Vibrationsaufspaltung wurden auch hier Experimente mit deuteriertem Methan ( $\text{CD}_4$ ) durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.4. zu

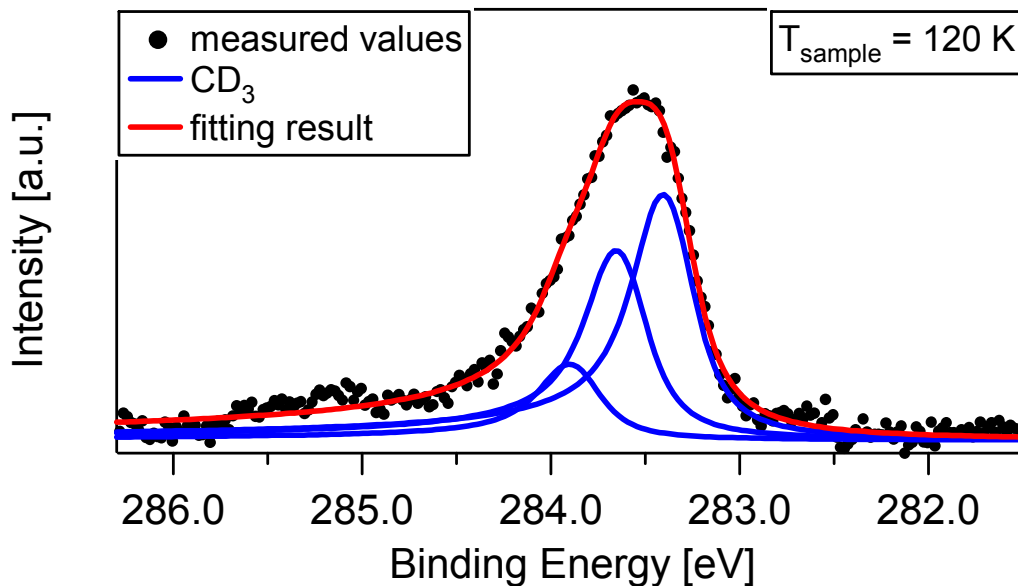


Abbildung 5.4.: Deuteriertes Methyl auf Ni(111). Die kinetische Energie betrug 0,65 eV, bei einer Düsentemperatur von 973 K.

sehen. Durch die Verminderung der reduzierten Masse der schwingenden Atome ist die erwartete Reduzierung der Vibrationsaufspaltung der Signale um etwa den Faktor  $\sqrt{2}$  durch den Verlust der Schulter deutlich zu beobachten. Es wird eine Vibrationsaufspaltung von  $263 \pm 12$  meV ermittelt.

Für undeuteriertes Methyl ( $\text{CH}_3$ ) ist eine deutlich geringere Vibrationsaufspaltung des XPS-Signals zu erkennen, verglichen mit den Werten aus den Gasphasenmessungen von Methan oder für Pt(111) mit etwa 400 meV zu erkennen. Dieser Effekt wird als „mode softening“ bezeichnet [59]. Er gibt einen Hinweis auf die Art des Adsorptionsplatzes [60]. Aus dem Vergleich mit Modellrechnungen [90] erscheint die Adsorption auf einem „hollow“-Platz sehr wahrscheinlich, was in Übereinstimmung mit anderen Experimenten steht [91]. Der eingenommene Adsorptionsplatz sorgt, wie in Abbildung 5.5. gezeigt, für einen geringeren Abstand zwischen der Oberfläche und den Wasserstoffatomen des Methyls im Vergleich zu Platin, wie in Kapitel 4 bereits ausgeführt. Dort wird in Modellrechnungen ein „on-top“-Adsorptionsplatz gefunden [74]. Die DFT-Rechnungen zeigen nun, dass es bei Ni(111) zur Wechselwirkung der Wasserstoffe des Methyls mit den d-Orbitalen des Metalls kommt [90]. Im Falle eines „hollow“-Platzes beträgt der



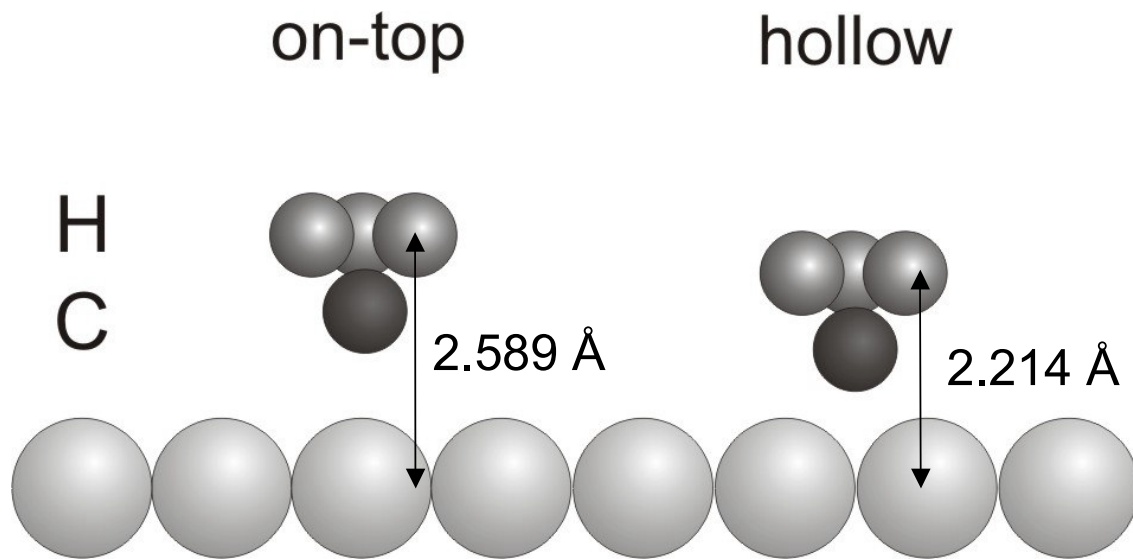


Abbildung 5.5.: Variation des Abstandes der Wasseratome zur Oberfläche aufgrund der Wahl des energetisch günstigsten Adsorptionsplatzes auf Ni(111) (nach [60]).

Atomabstand 2,214 Å, für „on-top“ 2,589 Å. Dies wiederum führt zu einer Schwächung der C-H-Bindung und damit einhergehend zu einer geringfügigen Verlängerung des C-H-Bindungsabstandes von 1,093 Å auf 1,101 Å. Im Falle einer Adsorption auf einem „on top“-Platz, wie sie auf Pt vorliegt (vgl. Kapitel 4), sind diese Wechselwirkung und die damit verbundenen Effekte nicht zu beobachten, oder sie kompensieren gerade die durch Adsorption und die geänderte elektronische Struktur des CH<sub>3</sub> im Vergleich zu CH<sub>4</sub> hervorgerufenen Änderungen. Dort wird auf einem „on-top“-Platz ein Metall-Wasserstoff-Abstand von 2,649 Å bei einem C-H-Abstand von 1,090 Å gefunden. Dies entspricht nahezu dem Gasphasenabstand von 1,08 Å [90]

Für die Vibrationsaufspaltung zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Signal lässt sich für Methyl auf Ni(111) ein Wert von  $340 \pm 10$  meV bestimmen. Die geringe Abnahme im Vergleich zu der Aufspaltung zwischen dem adiabatischen und dem ersten angeregten Peak von  $352 \pm 6$  meV könnte auf eine geringe Anharmonizität des Potentials hinweisen. Da das Ergebnis aber im Bereich des Fehlers liegt, kann es nicht als signifikant angesehen werden.

Im Zuge der Analyse der Vibrationsfeinstruktur der XP-Spektren wurde wiederum der S-Faktor bestimmt. Erhalten wurde ein Wert von  $0,49 \pm 0,03$ , was etwa 0,16 pro C-H Bindung entspricht. Damit liegt er abermals über den Werten von 0,12 aus Gasphasenmessungen [20,21] und 0,13, von anderen adsorbierten Spezies auf anderen Oberflächen [52,53]. Allerdings passt der Wert sehr gut zu dem von uns auf Platin gefundenen Ergebnis und ist im Rahmen unserer Untersuchungen gut zu verwenden. Für deuteriertes Methyl wurde ein Wert von  $0,70 \pm 0,03$  bestimmt, was aufgrund der in Kapitel 2.2 getroffenen Überlegungen zu erwarten war.

Unter Anwendung des „linear coupling“-Modells [19] lässt sich für das Intensitätsverhältnis zwischen dem adiabatischen und dem zweiten angeregten Zustand ein Wert von etwa 0,125 vorhersagen. Gefunden wurde  $0,08 \pm 0,02$ , was trotz des großen Fehlers deutlich tiefer liegt. Der Fehler wurde hierbei durch die Abweichung vom Mittelwert für verschiedene Experimente ermittelt. Er resultiert im Wesentlichen aus der geringeren Vibrationsaufspaltung bei Methyl auf Nickel und der Nähe der Signale zu der Kohlenmonoxidverunreinigung im C 1s-Spektrum. Der geringe Wert für das Intensitätsverhältnis zwischen dem ersten und dem zweiten angeregten Peak könnte wie auch schon bei Platin in Kapitel 4 angesprochen, einen Hinweis auf die Anharmonizität des Potential liefern. Auch in diesem Fall lässt sich die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen aus der Bestimmung der S-Faktoren und der Vibrationsaufspaltung, die nur eine geringe Anharmonizität nahe legt, auf den Effekt der Fermiresonanz zurückführen [61].

#### 5.2.4. Einschub: Ethen-Adsorption auf Ni(111)

Auch bei der Adsorption von Methan auf Nickel war es nicht möglich, eine geordnete Adsorbatstruktur und somit ein LEED-Bild zu erhalten, um auf diese Weise die Bedeckung bestimmen zu können. So musste abermals zu Vergleichsmessungen mit Ethen gegriffen werden. Von diesem ist aus LEED-

Untersuchungen bekannt, dass bei 120 K Oberflächentemperatur eine Sättigungsbedeckung von 0,25 ML Ethenmoleküle zu finden ist [28,63]. Abbildung 5.6. zeigt ein Spektrum des C 1s-Orbitals bei dieser Bedeckung, präpariert bei 120 K.

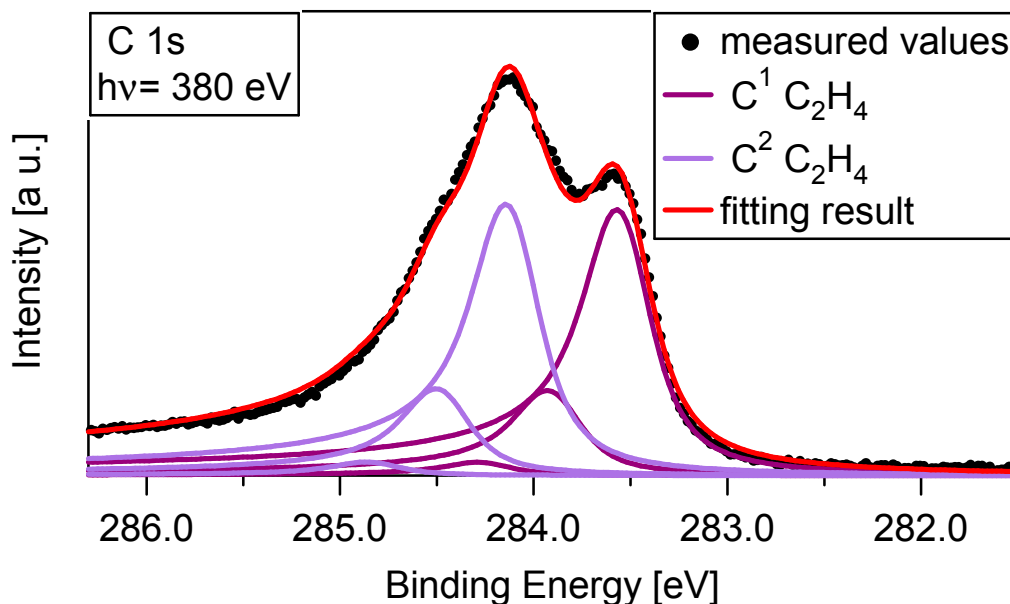


Abbildung 5.6.: Ethen auf Ni(111) mit Vibrationsaufspaltung. Der Elektronenemissionswinkel betrug 45° aufgrund der Dosierung mit dem Molekularstrahl.

Die im Spektrum gezeigte Bedeckung wurde mit Hilfe des Molekularstrahls erzeugt. Dabei wurde ein reiner Ethen-Strahl mit der Düse bei Raumtemperatur verwendet, woraus man eine kinetische Energie von etwa 80 meV durch Vergleiche mit Ethan-Messungen abschätzt. Bedingt durch den hohen lokalen Druck von etwa  $1,5 \cdot 10^{-7}$  mbar auf der Oberfläche wurde die Sättigung bereits nach 15 s erreicht. Eine Abnahme der Bedeckung nach Abschalten des Überschalldüsenstrahls war nicht zu beobachten, so dass höhere Bedeckungen aufgrund eines Ungleichgewichtes durch den Molekularstrahl Druck ausgeschlossen werden können. Das Spektrum wurde somit der publizierten molekularen Bedeckung von 0,25 ML zugeordnet [28]. Wie auch bei den Methanexperimenten, war die Probe normal zum Molekularstrahl orientiert.

Näheres Betrachten des Spektrums zeigt zwei dominante Kohlenstoffsignale, bei 283,54 und bei 284,11 eV. Beide Signale steigen beim „uptake“ mit einem festen Intensitätsverhältnis an. Da dies für unterschiedliche Spezies oder Adsorptionsplätze eher unwahrscheinlich ist, gehören beide Beiträge wohl zu einem Molekül. Beide Signale zeigen eine gewisse Struktur. Zur mathematischen Analyse wurden bestimmte Annahmen getroffen, die Werte hierfür wurden aufgrund von Literaturdaten fixiert. Zunächst wird angenommen, dass es sich um die Signale der beiden C-Atome handelt. Des Weiteren sollten dann beide Beiträge eine Vibrationsfeinstruktur zeigen. Für die Vibrationsaufspaltung, resultierend aus der C-H-Schwingung, wurden 360 meV angenommen. In Ermangelung von XPS-Daten wurden hierzu Daten aus HREELS-Experimenten von adsorbiertem Ethen auf Ni(111) [92,93] übernommen, die aber aufgrund der Ionisierung in Folge des Photoemissionsprozesses (im Vergleich zu neutralen Molekülen bei HREELS) nicht vollständig vergleichbar sind. Der S-Faktor wurde aus dem Wert für Methyl von 0,16 zu 0,32 festgelegt und die Intensität des ersten und zweiten angeregten Peaks unter Anwendung des „linear coupling“-Modells ebenso fixiert. Die Vibrationsaufspaltung, erzeugt durch die C-C-Schwingung, wurde lediglich durch die Asymmetrie berücksichtigt. Sie liegt, bestimmt durch HREELS-Experimente zwischen 120 und 150 meV [92,93]. Das Ergebnis eines Fits mit diesen Annahmen ist in Abbildung 5.6. zu sehen. Die mathematische Analyse beschreibt das Messergebnis hinreichend gut. Der Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffspezies mit  $570 \pm 30$  meV ist zweifelsohne keiner Vibrationsaufspaltung zuzuordnen. Auch das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden adiabatischen Kohlenstoffsignalen von 1,06 legt nahe, dass es sich um die beiden Kohlenstoffatome des Ethens handelt. Dies ist erstaunlich, da beide Atome im freien Molekül dieselbe chemische Umgebung haben und deshalb an derselben Position im C 1s-Spektrum erscheinen. Im Rahmen von Gasphasenmessungen wird dies auch gefunden [51]. Eine Erklärung für die Abweichung hier wäre eine asymmetrische Adsorption für beide Kohlenstoffatome. Allerdings wird in der Literatur berichtet, dass Ethen durch eine di- $\sigma$ -Bindung mit beiden

Kohlenstoffatomen auf zwei Nickelatomen nahezu „on-top“ adsorbiert [28,92-94], wobei die C-C-Achse parallel zur Oberfläche orientiert sein soll [92,93]. Trotz dieser Modellannahme war jedoch eine C-C-Schwingung schwingungsspektroskopisch zu erfassen, was im gewissen Widerspruch zur angenommenen Modellgeometrie steht [92]. Aufgrund dieser detektierten Schwingungen mittels HREELS besteht durchaus die Möglichkeit einer unsymmetrischen Lage der beiden Kohlenstoffatome auf der Oberfläche, welche für eine unterschiedliche chemische Umgebung und somit für zwei unterschiedliche C 1s-Signale verantwortlich wäre. Bereits vorhandene XPS-Messungen besitzen bedauerlicherweise keine adäquate Auflösung (nur etwa 1,5 eV), um als Vergleich mit unseren Daten dienen zu können [95]. Eine leichte Asymmetrie auf der Niederenergieseite des Peaks, welche Hinweis auf einen zweiten Peak geben könnte, ist allerdings vorhanden.

Innerhalb der Arbeitsgruppe Steinrück wurde ebenso das System Ethen auf Ni(100) untersucht [73]. Es wurde nur ein C 1s-Beitrag mit Vibrationsfeinstruktur gefunden. Hierbei wurde ein S-Faktor von 0,35 bei einer Vibrationsaufspaltung von 330 meV für die C-H-Schwingung ermittelt. Ein in diesem Experiment erscheinender Peak auf der Niederenergieseite des adiabatischen Signals, der bereits vor der Adsorption existierte [96], wurde als carbidischer Kohlenstoff gedeutet. Der Bindungsenergieabstand lag, wie im vorliegenden Fall, um 600 meV.

Um diesen Aspekt näher zu untersuchen, dass heißt, die Population einer weiteren Spezies auf der Oberfläche durch den Molekularstrahl auszuschließen, wurde dasselbe Adsorptionsexperiment mit Hilfe des Kapillardosers wiederholt. Die entsprechenden C 1s-Spektren des Uptake sind in Abbildung 5.7. zu sehen. Erkennbar ist hier die parallele Entstehung von zwei deutlich getrennten Peaks. Des Weiteren lässt sich eine deutliche Verschiebung der Bindungsenergie in Abhängigkeit der Bedeckung feststellen. Die beobachtete Bindungsenergieverschiebung von 170 meV ist vermutlich auf Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zurückzuführen. Eine genauere Analyse ist in Abbildung 5.8. gezeigt.

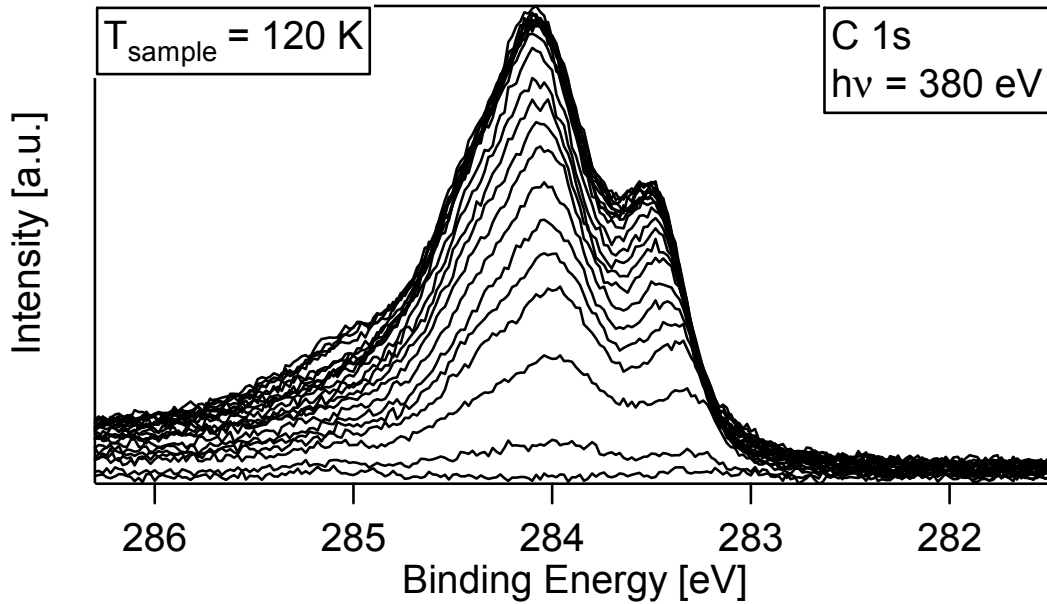


Abbildung 5.7.: C 1s-Spektren des Uptakes von Ethen auf Ni(111),  $p = 6,6 \cdot 10^{-9}$  mbar.

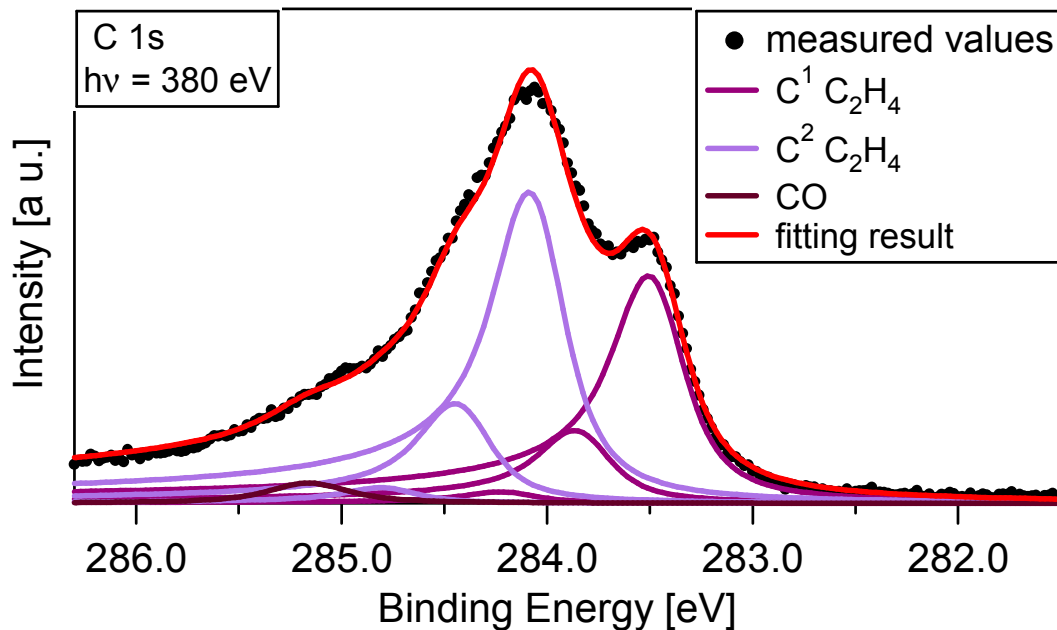


Abbildung 5.8.: Entfaltung des C 1s-Spektrums der Sättigungsbedeckung. Der Emissionswinkel betrug  $0^\circ$

Zur Anpassung der Spektren wurden dieselben Annahmen wie bei Abbildung 5.6. gemacht. Der Bindungsenergieabstand zwischen den beiden adiabatischen Signalen liegt mit  $590 \pm 26$  meV im Bereich des oben bereits gefundenen Ergebnisses. Allerdings zeigt sich ein Intensitätsverhältnis von

1,37 zwischen den beiden Peaks. Dieses ist deutlich größer als im ersten Experiment. Erklären lässt sich der Unterschied durch unterschiedliche Photoelektronenbeugung aufgrund der geänderten Messgeometrie. Dieser lässt sich auch bezüglich der Gesamtintensität beobachten. Im ersten Experiment war die Probe normal zum Molekularstrahl orientiert, resultierend in einem Emissionswinkel von  $\varphi = 45^\circ$ , bei letzteren wurde ein Emissionswinkel normal zum Analysator verwendet ( $\varphi = 0^\circ$ ). Genauere Untersuchungen zur Photoelektronenbeugung wurden allerdings nicht durchgeführt.

Alle bislang gewonnenen Erkenntnisse weisen damit auf einen asymmetrischen Adsorptionsplatz für das Molekül hin, auch wenn dies im Widerspruch zu den Erkenntnissen aus anderen Untersuchungen steht. Zusätzlich schließen wir Effekte durch Koadsorption aus. Ein Signal von CO ist zwar nach der Adsorption mit dem Kapillardoser zu erkennen, allerdings von sehr geringer Intensität (< 5%).

Um einen weiteren Einblick zu bekommen, wurden auch Experimente mit deuteriertem Ethen ( $C_2D_4$ ) durchgeführt. Das Ergebnis für die Sättigungsbedeckung, die wieder mit einem Kapillardoser bei  $6,6 \cdot 10^{-9}$  mbar erzeugt wurde, ist in Abbildung 5.9. zu sehen.

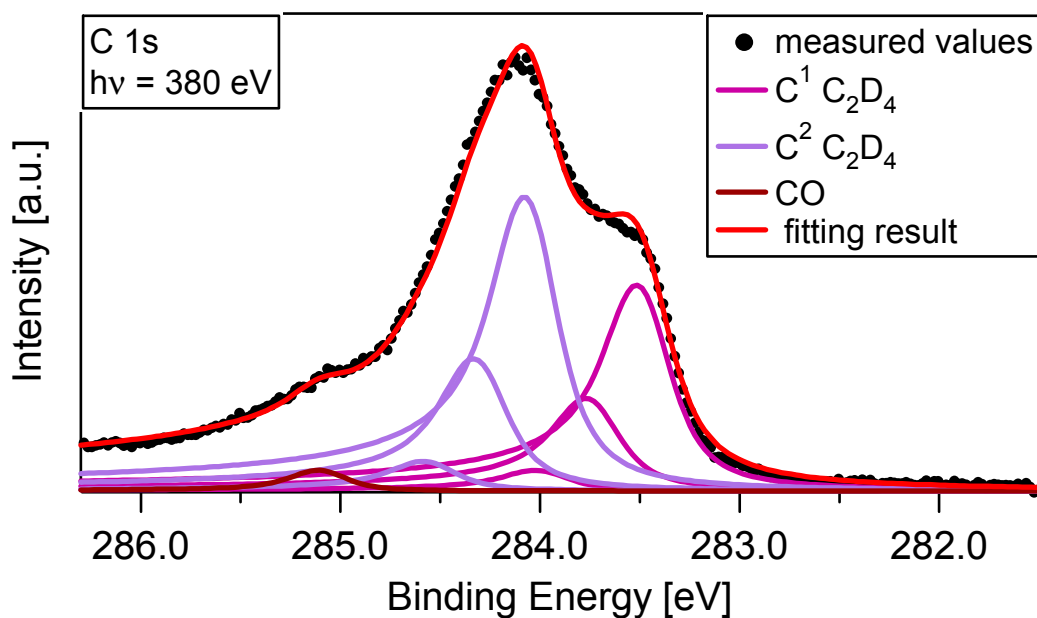


Abbildung 5.9.: Deuteriertes Ethen auf Ni(111),  $p = 6,6 \cdot 10^{-9}$  mbar

Die Probe war hierbei wieder normal zum Analysator orientiert, da der Kapillardoser verwendet wurde. Unter Berücksichtigung der geänderten reduzierten Masse wurde hierbei eine Vibrationsaufspaltung von 255 meV bei einem S-Faktor von 0,45 vorausgesetzt. Wie bereits oben gezeigt, werden auch hier zwei Signale erhalten. Ein Abstand von  $600 \pm 40$  meV wurde hierbei bestimmt, welcher wieder in guter Übereinstimmung zu den vorhergehenden Experimenten steht. Für das Verhältnis zwischen den beiden Peaks wurde mit zunehmender Bedeckung Werte zwischen 1,04 und 1,39 gefunden, als Mittelwert wurde 1,19 bestimmt. Die stetige Änderung des Intensitätsverhältnisses mit der Adsorptionszeit legt die Bildung einer strahlungsinduzierten Adsorbatschädigung nahe. Im Fall von undeutertem Ethen wurde diese allerdings nicht im vergleichbaren Maße beobachtet. Aufgrund fehlender Vergleichswerte durch weitere Versuche kann die Ursache im Rahmen dieser Arbeit leider nicht geklärt werden.

Durch die Erhöhung der kinetischen Energie und der Vibrationsenergie der Ethanmoleküle mittels Seeding und Heizen der Düse war es in verschiedenen Experimenten nicht möglich, eine neue chemische Spezies auf der Oberfläche zu populieren. Als Ergebnis erhält man immer dieselbe spektrale Form, was dieses Ergebnis nahe legt. Die Zusammenstellung der Experimente ist in Abbildung 5.10. zu sehen. Hierbei wurden bei einem unkorrigiertem Fluss von 2 sccm und einem Seedingverhältnis von etwa 3,5 % Düsentemperaturen von 299 und von 873 K eingestellt. Durch Vergleich mit Ethan würde eine kinetische Energie von 0,08 eV für den ungeseedeten Strahl und etwa 0,30 eV und 0,82 eV für die beiden geseedeten Strahlen abgeschätzt. Die Bestimmung der kinetischen Energien der Ethenmoleküle bei den verwendeten Düsenparametern wurden jedoch nicht explizit durchgeführt.



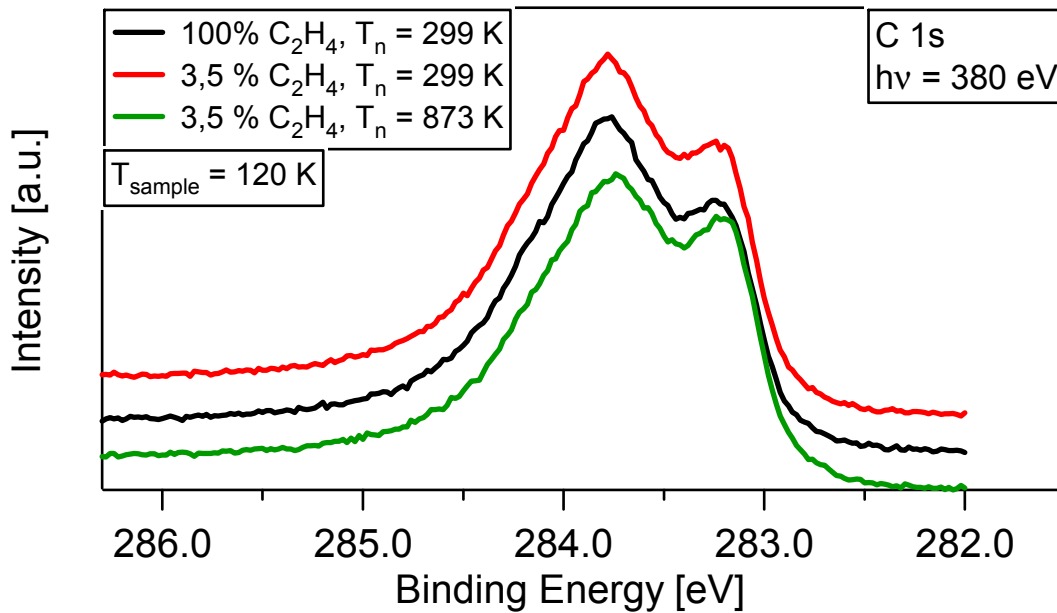


Abbildung 5.10.: C 1s-Spektren nach der Adsorption mit dem Molekularstrahl unter verschiedenen Strahlbedingungen, die Bedeckung betrug in jedem Spektrum 0,25 ML.

### 5.2.5. Einschub: Ethin-Adsorption auf Ni(111)

Um als „Fingerprint“ die Peakposition zu kennen, wurde auch die Adsorption von Ethin auf der Ni(111)-Oberfläche bei 120 K untersucht. Der Prozess ist in situ in Abbildung 5.11. zu sehen. In diesem Fall ist im Gegensatz zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> wieder nur ein Signal zu erkennen, wie es für das Molekül mit der Symmetrie C<sub>2v</sub> bei einem Adsorptionsplatz zu erwarten ist. Der Peak erscheint bei 283,34 eV, um bei der Sättigungsbedeckung einen Wert von 283,40 eV zu erreichen. Eine genauere Auswertung des hierfür erhaltenen Spektrums ist in Abbildung 5.12. gezeigt. Deutlich zu erkennen ist die Vibrationsaufspaltung, erzeugt durch die C-H-Schwingung des Moleküls. Ein Wert von  $389 \pm 6$  meV wurde als Abstand zwischen dem adiabatischen und dem ersten angeregten Peak gefunden. In der Literatur wurde schwingungsspektroskopisch ein Wert von 362 meV gefunden [88]. Ergebnisse aus Gasphasenmessungen zeigen dagegen einen Wert von  $415 \pm 15$  meV [51]. Die Änderung der

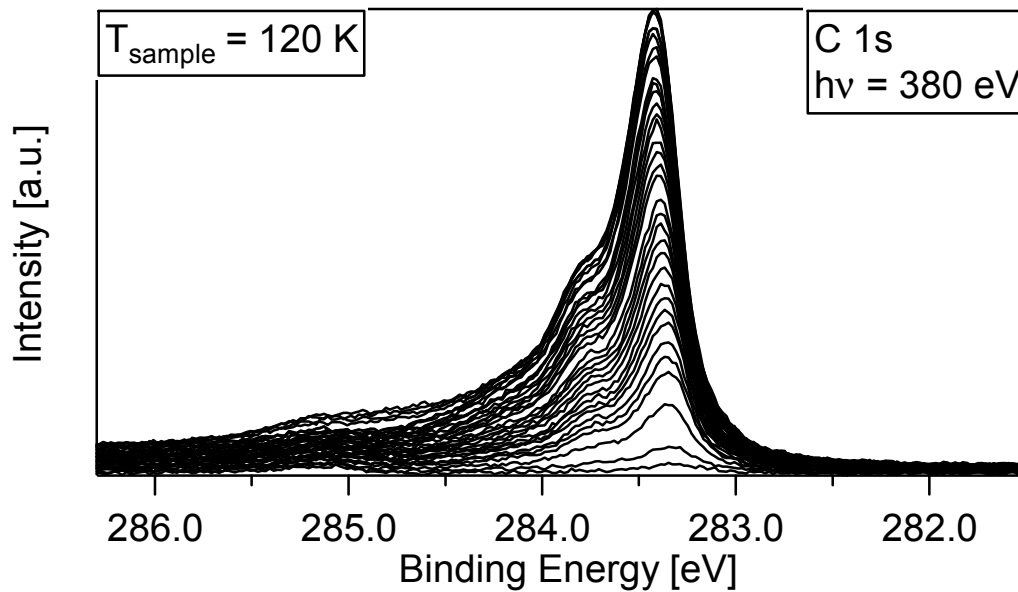


Abbildung 5.11.: Darstellung der C 1s-Spektren der Adsorption von Ethin auf Ni(111).

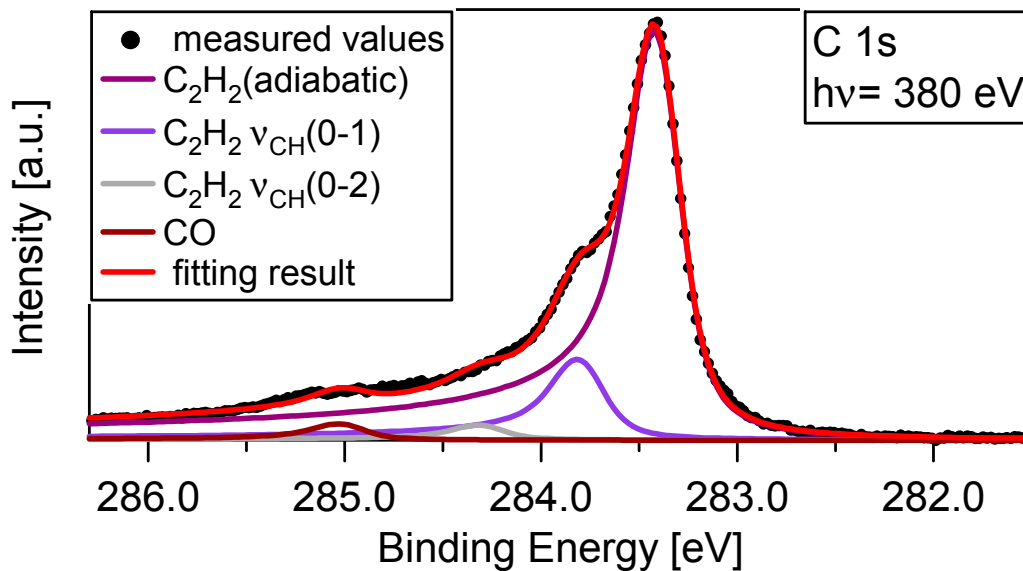


Abbildung 5.12.: Entfaltetes Spektrum von Ethin auf Ni(111)

Schwingungsfrequenz der C-H-Bindung wird hierbei nicht notwendigerweise durch die Wechselwirkung der Wasserstoffatome mit der Oberfläche erzeugt. Durch die Chemisorption findet eine Umhybridisierung des Kohlenstoffs statt, welche sich auch in einer deutlichen Änderung der Schwingungsfrequenz der C-C-Streckschwingung widerspiegelt. Hier wird durch HREELS-Experimente

150 meV gemessen **[28]**, im Vergleich zu 270 meV durch XPS in der Gasphase **[51]**. Hierbei ist, wie oben bereits erwähnt, zu beachten, dass im Falle von HREELS das Molekül im Grundzustand spektroskopiert wird, während XPS Informationen über den angeregten Zustand liefert.

Aus dem Experiment von Abbildung 5.12. wurde für den S-Faktor für die C-H-Streckschwingung in unserer Auswertung ein Wert von  $0,18 \pm 0,02$  bestimmt. Dies stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem aus Methyl bestimmten Wert von 0,16 je C-H-Bindung überein. Eine Vibrationsaufspaltung des Signals aufgrund der C-C-Schwingung konnte wiederum nicht aufgelöst werden und wurde durch die Asymmetrie der verwendeten Funktion berücksichtigt. Normiert man die Signalintensität unter Zuhilfenahme des Ethenspektrums, so findet man eine Sättigungsbedeckung von etwa 0,34 ML. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen, wo durch LEED-Experimente eine Bedeckung von 0,33 ML gefunden wurde. **[28]**.

In der Arbeitsgruppe Steinrück wurden ebenso Untersuchungen zu Ethin auf Ni(100) durchgeführt **[73]**. Die dort aus der spektralen Form gefundene Vibrationsaufspaltung betrug 220 meV. Aufgrund des Wertes wurde der Peakabstand einer C-C-Streckschwingung zugeordnet. Hierfür wurde ein S-Faktor von 0,5 ermittelt. Ein Wert für die Vibrationsaufspaltung, verursacht durch eine C-H-Streckschwingung wurde im Rahmen der gemachten Auswertungen nicht gefunden. Dies wurde auf Unterschiede in der Geometrie und der elektronischen Struktur im Vergleich zu Gasphasenmessungen und Adsorptionsexperimenten auf verschiedenen Oberflächen zurückgeführt. Allerdings zeigen auch Gasphasenmessungen eine sehr prominente C-C-Aufspaltung, während die C-H-Aufspaltung eher klein war **[51]**.

## 5.2.6. Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie für Methan

Wiederum wurden die Möglichkeiten des Molekularstrahls genutzt, um die Energie der auftreffenden Moleküle zu variieren. Besonders die Population unterschiedlicher Bruchstücke als Folge der dissoziativen Adsorption könnte ein beobachtbarer Effekt sein. Das Ergebnis der Messungen ist in Abbildung 5.13. zu sehen. Bei einem konstanten Seedingverhältnis von 5 % Methan in

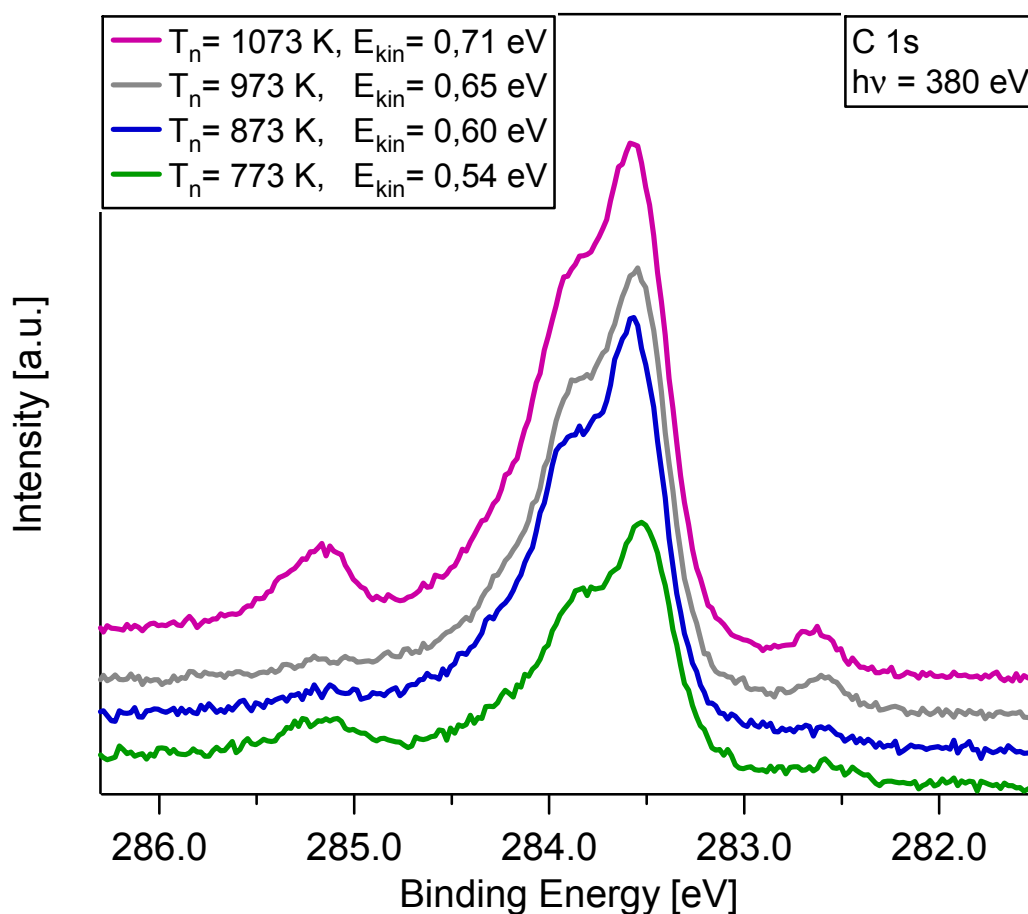


Abbildung 5.13.: C 1s-Spektren der Endbedeckung ausgewählter Experimente aus Abbildung 5.14. Bei einem konstanten Seeding von 5 % Methan in Helium wurde die Düsentemperatur variiert.

Helium wurde die Düsentemperatur zwischen 773 und 1073 K variiert, um kinetische Energien zwischen 0,54 und 0,71 eV zu erzeugen. Hierbei wurde keine andere Spezies als Methyl auf der Oberfläche gefunden, wie die

Ähnlichkeit der Spektren zeigt. Intensitätsvariationen bei 282,6 und 285,2 eV weisen auf unterschiedliche strahlungsinduzierte Dissoziationen beziehungsweise CO-Kontaminationen hin. Dies wird unter anderem durch unterschiedliche Adsorptionszeiten hervorgerufen.

Die Menge des gebildeten Methyls hingegen zeigte eine deutliche Abhängigkeit von den Strahlparametern, hierbei insbesondere von der Vibrationsanregung der auftreffenden Moleküle. Die typischen Uptake-Kurven, hier beobachtet für 120 K Oberflächentemperatur, sind in Abbildung 5.14. dargestellt. Gezeigt ist die Gesamtbedeckung, im Falle der grünen

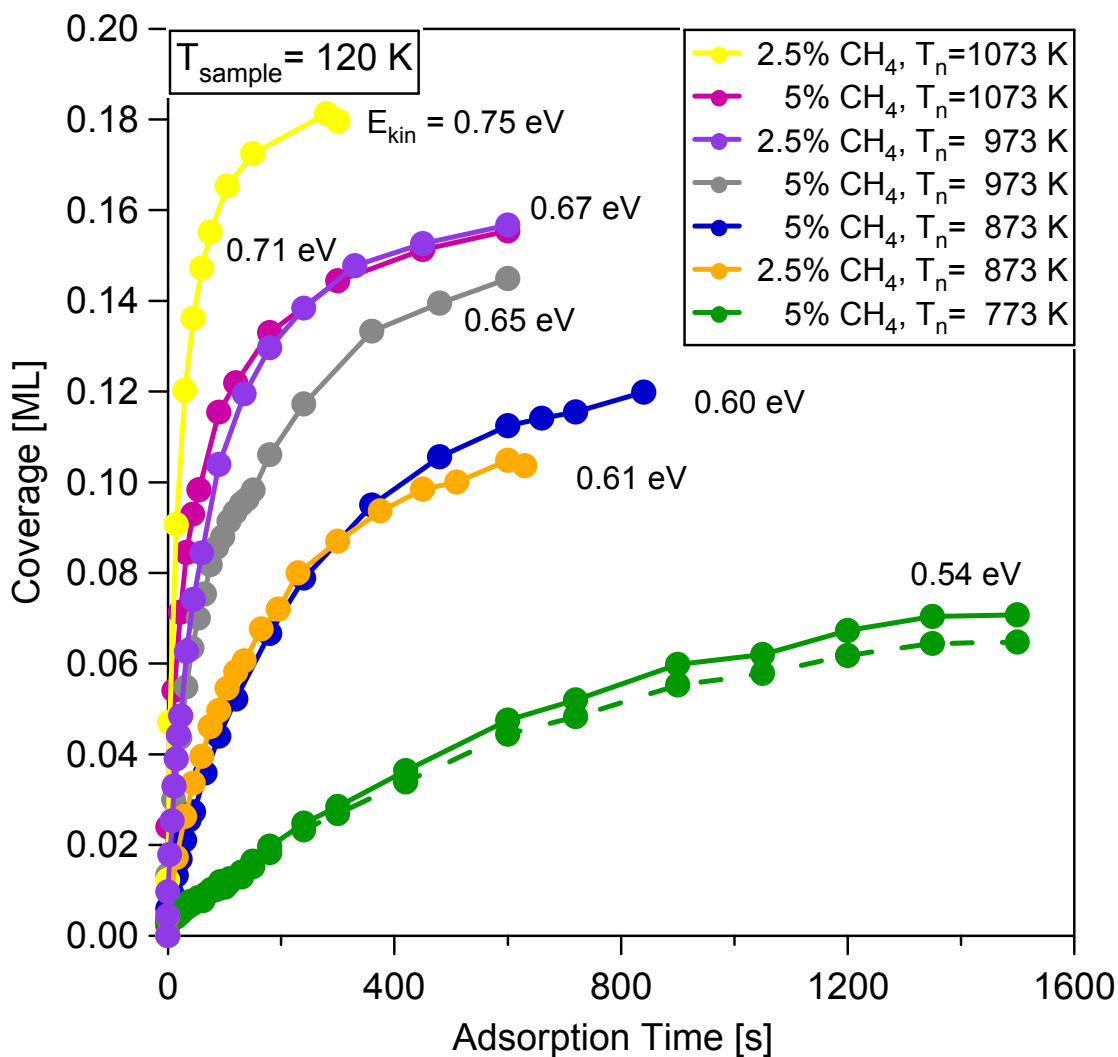


Abbildung 5.14.: Intensitätsverlauf der C 1s-Spektren gegen die Adsorptionszeit. Die kinetischen Energien wurden durch 5 % und 2,5 % Seeding bei verschiedenen Düsentemperaturen erzeugt.

gestrichelten Kurve lediglich der Anteil des adsorbierten Methyls. In diesem speziellen Fall ist ein analoger Kurvenverlauf zu finden, mit geringfügig niedrigerer Bedeckung als für die Gesamtkohlenstoffintensität beobachtet wird. Daraus kann geschlossen werden, dass die strahlungsinduzierte Dissoziation keinen signifikanten Einfluss auf das Adsorptionsverhalten hat. Die Bedeckung wurde durch Vergleich mit den Intensitäten von Ethen, wie oben beschrieben, normiert. Wichtig für die Betrachtung ist die Tatsache, dass für 2,5 % „Seeding“ jeweils ein geringerer Methanfluss (1 statt 2 sccm) verwendet wurde. Dies wurde in der Abbildung 5.14. durch eine entsprechende Korrektur der Zeitachse mit dem Faktor 2 für die entsprechenden Messungen berücksichtigt. Wie Vorversuche jedoch zeigten, ist diese Korrektur nur mit eingeschränkter Genauigkeit möglich, da bei diesen Einstellungen die Regellimit der Flussregler erreicht wird. Aufgrund dieses Fehlers sind kleinere Unterschiede als nicht signifikant anzusehen.

Mit zunehmender Energie der auftreffenden Teilchen wird von der grünen zur gelben Kurve gehend, eine größere Anfangssteigung der Graphen gefunden. Der so bestimmbare relative Anfangshafffaktor nimmt zu. Des Weiteren ist festzustellen, dass in keinem der beobachteten Experimente die Adsorptionszeit ausreichend war, um eine Sättigungsbedeckung herzustellen. Diese würde durch einen horizontalen Verlauf des Graphen gekennzeichnet sein. Eine Extrapolation der Daten legt allerdings nahe, dass es bei 120 K Oberflächentemperatur keine gemeinsame Sättigungsbedeckung für die verschiedenen Strahlparameter gibt. Untersuchungen von Chorkendorff et al. [5] mittels anderer Techniken weisen allerdings auf die Möglichkeit einer übereinstimmenden Sättigungsbedeckung hin. Allerdings wurden hierbei Oberflächentemperaturen von 375 K verwendet.

Wie auch schon in Kapitel 4 für die Methan-Adsorption auf Platin besprochen, ist für die Abhängigkeit der Endbedeckung von der Energie der auftreffenden Moleküle vermutlich der koadsorbierte Wasserstoff verantwortlich. Zum einen könnte das Koadsorbat für eine deutliche Änderung (also Verringerung) des bedeckungsabhängigen Haffaktors verantwortlich sein, welche durch höhere Molekularstrahlenergien wieder leichter überwunden wird. Des Weiteren

könnte auch die pure Verdrängung der Wasserstoffatome eine Rolle spielen, durch welche neue freie Adsorptionsplätze erzeugt werden.

Wie schon in Kapitel 4 wurde auch hier durch Differenzierung der Adsorptionskurve die Anfangssteigung aus Abbildung 5.14. ermittelt, um einen relativen Anfangshafffaktor zu bestimmen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.15. dargestellt. Zu beachten ist hierbei die Tatsache, dass zur Erstellung der Abbildung 5.14. die Experimente mit einem geringeren Fluss durch die Variation der Adsorptionszeit korrigiert wurden.

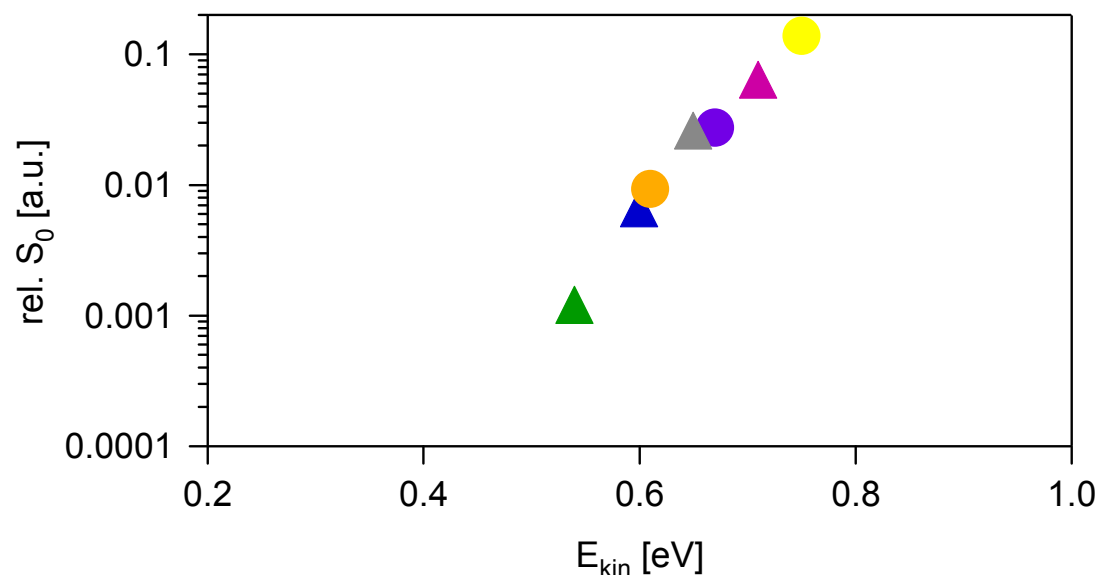


Abbildung 5.15.: Darstellung der relativen Anfangshafffaktoren gegen die kinetische Energie der auftreffenden Moleküle. Bei den runden Symbolen war die Adsorptionszeit flussbedingt korrigiert worden.

Insgesamt betrachtet wird, wie auch schon in Kapitel 4 eine stetige Zunahme gefunden. Generell wird hierdurch der Prozess einer aktivierten Adsorption bestätigt. Im Fall von Nickel wird im beobachteten Fenster eine Variation des relativen Anfangshafffaktors um den Faktor 100 beobachtet, während für das gleiche Fenster auf Platin eine Zunahme um den Faktor 20 beobachtet wird. Vergleiche mit der Literatur zeigen bei Ni(111) im Bereich zwischen 0,3 und 0,45 eV eine Zunahme der relativen Dissoziationswahrscheinlichkeit von etwa 100 [87]. Allerdings wurde bei dem Experiment eine Oberflächentemperatur von 475 K verwendet, wodurch eine direkte Vergleichbarkeit nicht notwendigerweise gegeben ist.

Auch bei dem hier beobachteten System spielt die Vibrationsanregung der Moleküle eine wichtige Rolle, wie auch schon selektive Anregung dieser Freiheitsgrade mit Laserstrahlung gezeigt hat [84,85]. Dennoch ist auch die kinetische Energie nicht zu vernachlässigen. Dies lässt sich durch Abbildung 5.16. demonstrieren. Bei dem gezeigten Experiment wurde immer dieselbe

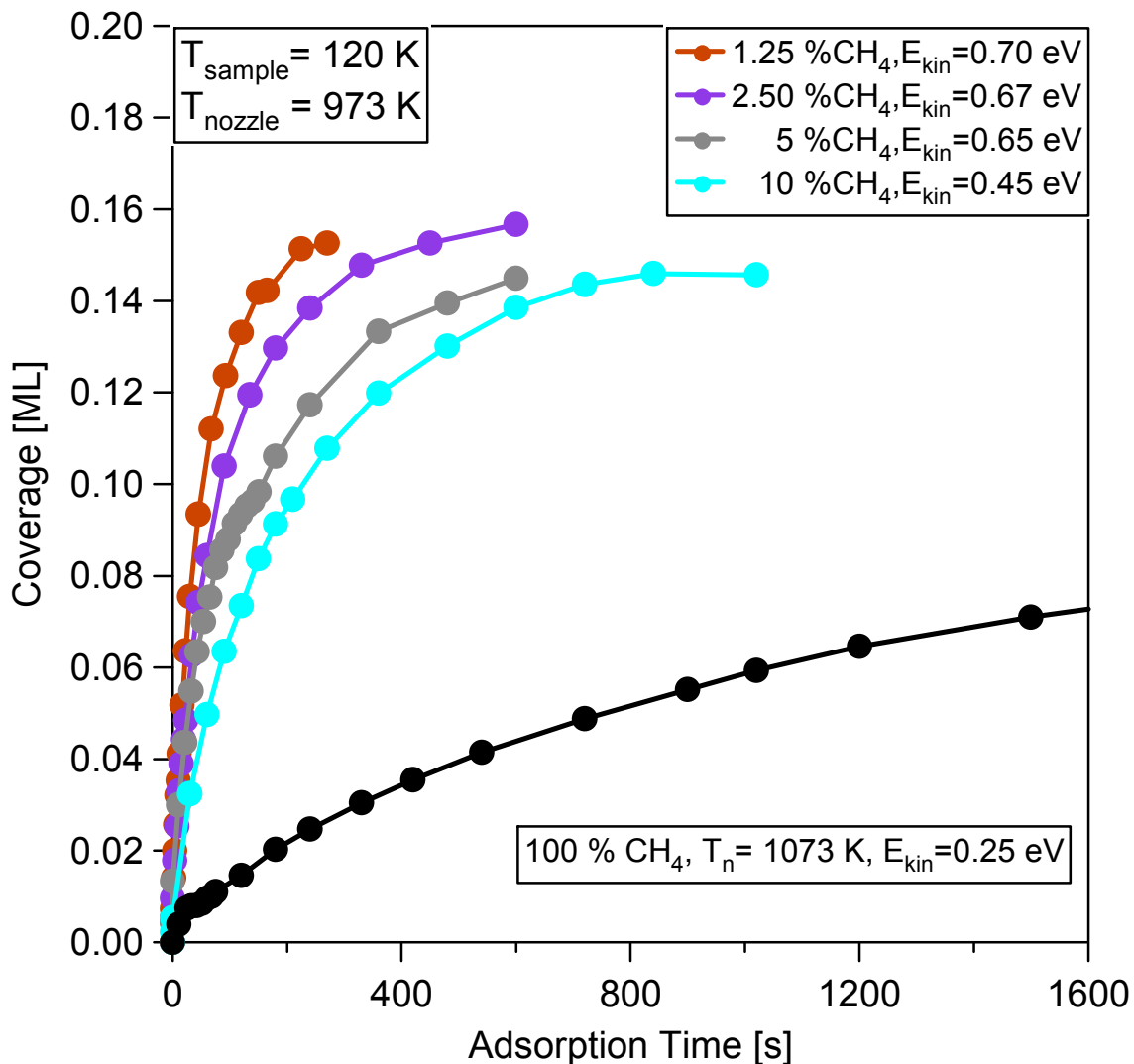


Abbildung 5.16.: Variation des Seedingverhältnisses bei einer festen Düsentemperatur. Zum Vergleich ist ein Experiment mit einem ungeseedeten Strahl gezeigt.

Düsentemperatur von 973 K verwendet. Durch unterschiedliche Seedingverhältnisse wurden unterschiedliche kinetische Energien eingestellt. Die verschiedenen Flüsse wurden hierbei durch die Anpassung der



Adsorptionszeiten auf die Werte für 2 sccm berücksichtigt. Wie oben bereits angesprochen, ist dies nur mit bedingter Genauigkeit möglich.

Bei diesem Experiment wurde für die schwarze Kurve ein Gasstrahl aus reinem Methan bei einer Düsentemperatur von 1073 K verwendet. Die kinetische Energie wurde somit bei höherer Düsentemperatur im Vergleich zu den anderen gezeigten Kurven erniedrigt. Als Resultat erhält man einen geringeren Anfangshafffaktor und auch eine geringere Sättigungsbedeckung. Die Verwendung der höheren Düsentemperatur zeigt ebenso, dass die gezeigten Effekte nicht ausschließlich von Spaltprodukten aus der Düse erzeugt werden. Ansonsten wäre eine vergleichsweise höhere Anfangssteigung bei diesem Experiment zu beobachten gewesen.

Vergleicht man die anderen Experimente in Abbildung 5.16., so ist das Erreichen einer ähnlichen Sättigungsbedeckung durchaus denkbar. Allerdings ist aufgrund der kurzen Messzeit keine definitive Aussage hierzu zu treffen. Weiterhin wird mit steigender kinetischer Energie eine Zunahme der Anfangssteigung und damit des Anfangshafffaktors gefunden.

Generell lässt sich aus dem Einfluss der Düsentemperatur auf das Adsorptionsverhalten schließen, dass es sich um einen direkten Prozess handelt, welcher nicht über einen Precursor-Zustand verläuft [5]. Durch einen der dissoziativen Adsorption vorgelagerten Precursor würde die Information über die Düsentemperatur vermutlich verloren gehen.

## 5.2.7. Strahlungsinduzierte Veränderungen

Die beobachtete deutliche strahlungsinduzierte Adsorbatschädigung war auch hier Grund genug, die chemische Natur derselbigen näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die bereits mit Methyl bedeckte Probe eine gewisse Zeit der Synchrotronstrahlung ausgesetzt und die Veränderung regelmäßig spektroskopisch erfasst. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.17. zu sehen. Im unten dargestellten C 1s-Spektrum ist zu erkennen, dass die bereits in Abbildung 5.3. nachgewiesene strahlungsinduzierte Adsorbatschädigung im Bereich von 282.58 eV mit zunehmender Bestrahlungsdauer wächst. Im selben Maße verliert das Signal der Methylspezies an Intensität. Oben dargestellt ist der quantitative Verlauf der einzelnen Spezies und die Gesamtintensität. Hierbei fällt ein Verlust an Kohlenstoff mit der Dauer der Bestrahlung auf. Neben der photonenstimulierten Desorption [97] könnte auch die für jedes Molekul spezifische Photoelektronenbeugung als Ursache eine Rolle spielen.

Bei näherem Betrachten zeigt das Signal der strahlungsinduzierten Adsorbatschädigung ebenso eine Vibrationsaufspaltung. Diese liegt mit etwa 420 meV deutlich höher als die Werte von Methyl auf Nickel (350 meV), passt aber sehr gut zu Methylidin auf Platin (420 meV). Sie lässt sich durchaus noch einer C-H-Schwingung zuordnen. Aufgrund der geringen Signalintensität des ersten angeregten Peaks dieses Signals lässt sich der S-Faktor nur sehr ungenau bestimmen. Während des Experimentes steigt er stetig an, um einen Wert von 0,20 zu erreichen. Dies liegt im Rahmen des Fehlers im Bereich von 0,16, was man für Methylidin (CH) erwarten würde. Die große, stetige Variation des Intensitäts-verhältnisses mit der Bestrahlung legt allerdings die Bildung einer weiteren Spezies durch strahlungsinduzierte Adsorbatschädigung nahe, welcher aufgrund seiner Position im C 1s-Spektrum mit den Signalen von Methylidin interferiert. Somit ist auch die Bestimmung der Vibrationsaufspaltung hier mit einem deutlich größerem Fehler behaftet.

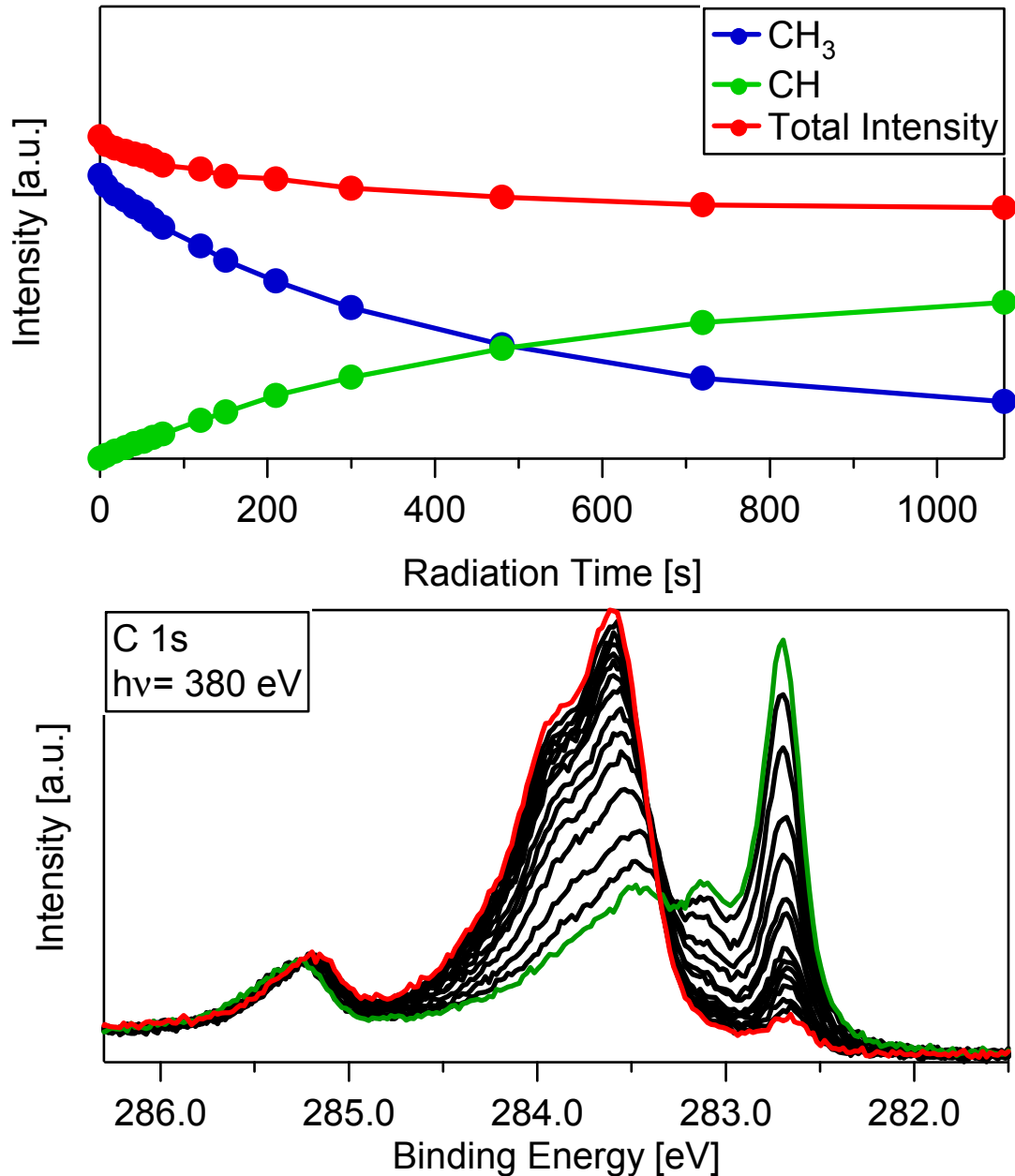


Abbildung 5.17.: Oben: Verlauf der Intensitäten von Methyl (CH<sub>3</sub>), Methylidin (CH), und Gesamtkohlenstoff als Funktion der Bestrahlungsdauer. Unten: Veränderung im C 1s-Spektrum (farbig: erstes und letztes Spektrum).

Weiterhin fällt auf, dass bei dieser strahlungsinduzierten Dehydrierung das neue Signal im Vergleich zu Pt(111) bei niedriger Bindungsenergie erscheint. Aufgrund der Dehydrierung wird die Anzahl der Wasserstoffatome am Kohlenstoff reduziert, womit eine Änderung der elektronischen Umgebung des C 1s-Niveaus einhergeht, welche für die Verschiebung des Signals zuständig ist. Bei den in der Arbeitsgruppe angefertigten Untersuchungen zur

thermischen Entwicklung von Ethen auf Ni(100) wurde ebenso mit sinkendem Wasserstoffanteil eine Verschiebung der Signale zu geringeren Bindungsenergien beobachtet [73].

Weiterhin denkbar wäre auch der Wechsel des Adsorptionsplatzes von „hollow“ auf „on top“. Der Platzwechsel könnte sich in der Änderung der Vibrationsaufspaltung zu höheren Werten und der selben Schwingungsfrequenz wie von Methylidin auf Pt(111) widerspiegeln. Dies steht im Widerspruch zu Literaturergebnissen [88]. Hier wird aufgrund schwingungsspektroskopischer Experimente für Methyl und Methylidin ein „hollow“-Platz vorhergesagt. Allerdings werden bei der Zuordnung des Bindungsplatzes des Methylidin Schwierigkeiten eingeräumt, die ausreichend Platz für dieses Ergebnis lassen würden. Lediglich ein zweifach koordinierter Brückenplatz kann kategorisch ausgeschlossen werden [88].

## 5.3. Thermische Entwicklung auf Ni(111)

### 5.3.1. Methyl

Auch für Methyl auf Ni(111) wurde die Änderung des Adsorbates mit der Oberflächentemperatur untersucht. Diese ist nicht nur im Bezug auf die Bildung reaktiver Intermediate interessant, sondern auch im Hinblick auf C-C-Kopplungsreaktionen. So wurde in der Literatur von der Bildung von Ethin bis hin zur Synthese von Benzol berichtet [7]. Ein typisches TPXPS, oben als Wasserfalldarstellung und unten in Form eines „Density Plot“, ist in Abbildung 5.18. gezeigt. Dargestellt sind hier die C 1s-Spektren im Temperaturbereich von 120 bis 550 K. Die Heizrate betrug hierbei 0,4 K/s, sich überschneidende Kurven sind farbig dargestellt. Ausgehend von Methyl mit dem adiabatischen Peak bei 283,51 eV lässt sich zunächst eine Verschiebung zu geringeren Bindungsenergien feststellen, einhergehend mit dem Erscheinen eines neuen Signals bei 282,59 eV. Deutlich erkennbar ist dieses ab etwa 180 K, bereits bei 250 K ist es wieder verschwunden. Die Position ist hierbei mit der der strahlungsinduzierten Adsorbatschädigung identisch. Das Signal wird deshalb Methylidin zugeordnet, in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen [7]. Für den S-Faktor der Vibrationsaufspaltung von  $380 \pm 15$  meV wurde hierbei ein Wert von  $0,15 \pm 0,02$  gefunden, was deutlich auf eine einzige C-H-Bindung hinweist und den Ausschluss von Methylen ( $\text{CH}_2$ ) ermöglicht. Bereits ab 210 K lässt sich eine weitere Spezies finden, welche bei 283,34 eV erscheint. Dieses Signal zeigt ebenso eine Vibrationsaufspaltung von 360 meV. Der S-Faktor wurde zu  $0,15 \pm 0,02$  bestimmt, was wiederum dem Wert für eine C-H-Bindung entspricht. Aufgrund der Übereinstimmung in der Peakposition und Ergebnissen aus der Literatur [7] wird dieses Signal Ethin zugeordnet. Geringe Verschiebungen von 60 meV in der Peakposition im C 1s-Spektrum im Vergleich zu direkt adsorbiertem Ethin (vgl. Kapitel 5.2.5) lassen sich durch unterschiedliche Bedeckungen und die daraus resultierenden Unterschiede in

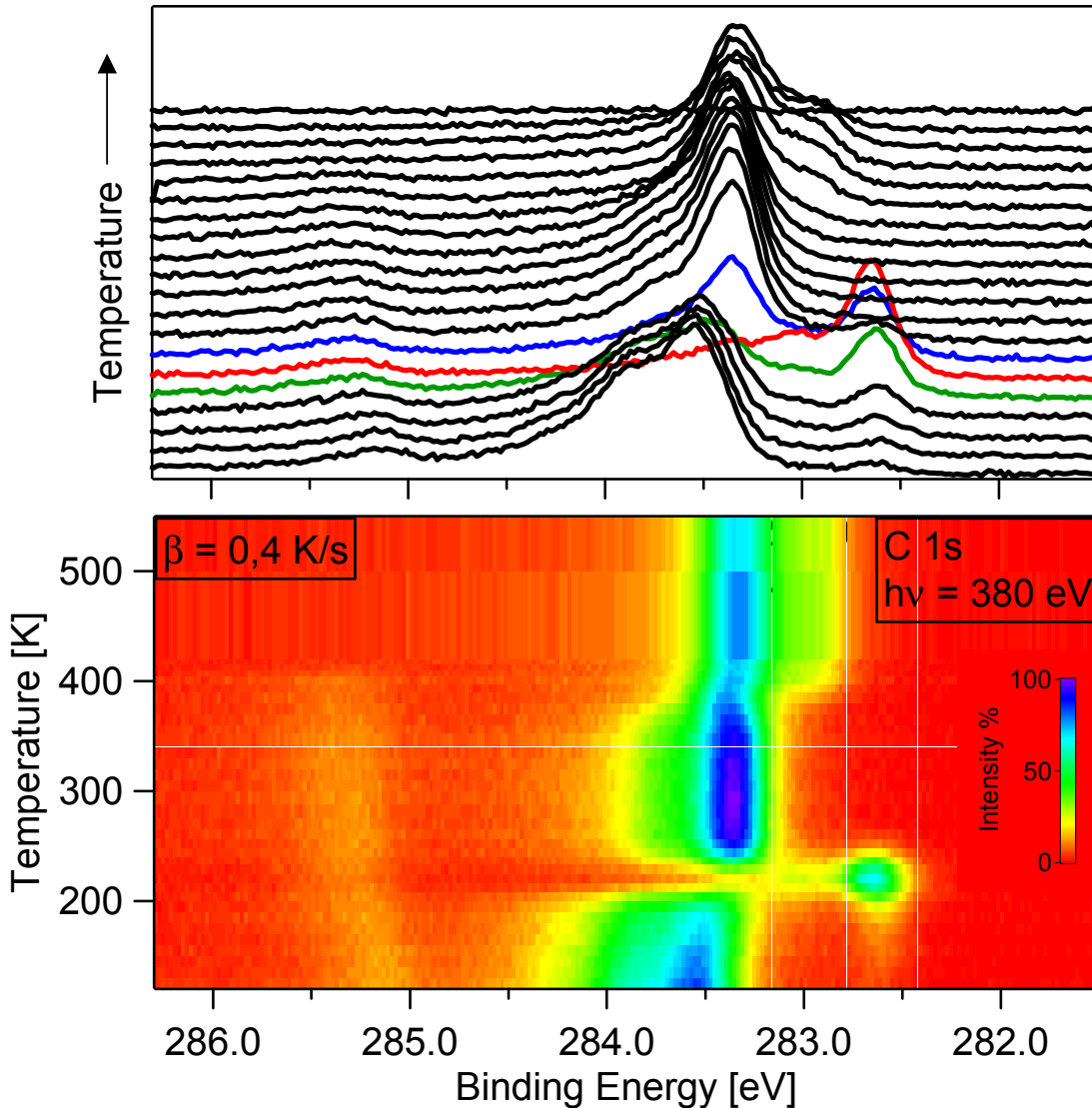


Abbildung 5.18.: Wasserfalldarstellung und „Density Plot“ eine TPXPS von Methyl auf Ni(111). Die Heizrate betrug 0,4 K/s, ausgehend von einer Bedeckung von etwa 0,065 ML.

der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung erklären. Im Bereich um 400 K geht die Vibrationsaufspaltung verloren, ein weiterer Peak erscheint auf der niederenergetischen Seite bei 283,02 eV. Dies wird mit Dehydrierung zu reinem Kohlenstoff erklärt. In der Literatur wird hierzu von der Bildung von Nickelcarbid  $\text{Ni}_3\text{C}$ , berichtet [98], welches ein Signal bei 283,5 eV erzeugt und somit auch im oben dargestellten Experiment wahrscheinlich erscheint. Zur besseren Übersicht ist das Ergebnis der Anpassung der Spektren in Abbildung 5.19. dargestellt.

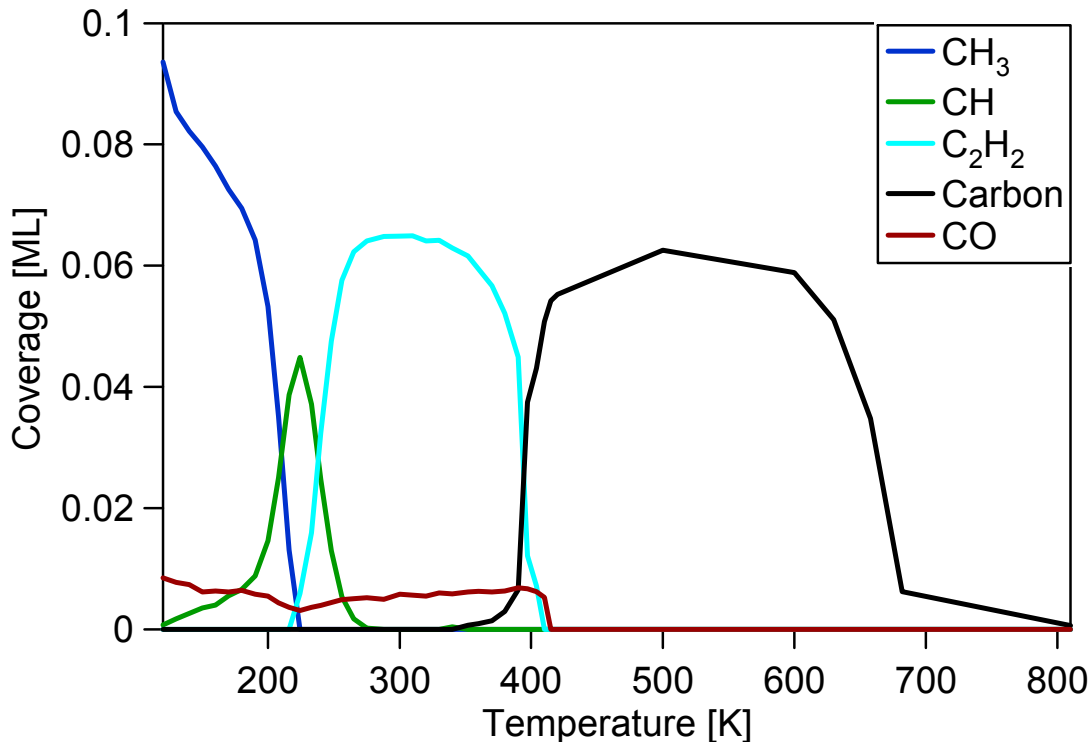


Abbildung 5.19.: Ergebnis der Analyse des TPXPS-Experimentes aus Abbildung 5.18.

Hierbei ist zu beachten, dass die Bedeckung in Monolagen Methylmoleküle angegeben ist, im Fall des Ethins somit in Kohlenstoffäquivalenten.

Es lässt sich erkennen, dass die Menge des atomaren Kohlenstoffs von 400 bis etwa 600 K konstant bleibt, um dann im Temperaturbereich bis 800 K völlig zu verschwinden. Der Kohlenstoff „löst“ sich offensichtlich im Volumen des Nickelkristalls. Betrachtet man den Verlauf der Methylidin-Bedeckung, so stellt man bis 190 K lediglich eine mäßige Zunahme fest. Diese wird durch die Schädigung des Adsorbates mit Synchrotronstrahlung erzeugt. Erst ab 190 K wird der Reaktionsweg der thermischen Dehydrierung eröffnet. Insgesamt ist der Temperaturbereich, in welchem das Methylidin stabil ist, so gering, dass der Nachweis dieser Spezies durch XPS mittels „annealing“ auf einzelne Temperaturen nur zufällig möglich gewesen wäre. Vergleichbare TPD-Experimente wurden an diesem System nicht durchgeführt, da keine rekombinative Desorption bekannt ist. Etwaige Unterschiede der Intensitäten im C 1s-Spektrum sind somit durch Photoelektronenbeugung oder photonenstimulierte Desorption (PSD) zu erklären. Ein Hinweis auf die Erzeugung von

Benzol, wie publiziert [7], ließ sich nicht erbringen. Ein deutlicher Peak bei 284.00 eV war im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht zu finden [89]. Denkbar wäre jedoch hierbei, dass die hier vorhandene Methylenmenge nicht ausreichend war.

### 5.3.2. Ethin

Die Synthese von Benzol auf Nickel aus Methyl über Ethin wurde schon mehrfach vorgeschlagen [7,99]. Im Rahmen der oben diskutierten Untersuchungen konnten diese Ergebnisse jedoch nicht bestätigt werden. Eine denkbare Ursache wären die geringeren Konzentrationen von Ethin, welche aus der geringen Anfangsbedeckung von Methyl resultieren. Somit sollten TPXPS Untersuchungen an einer Sättigungsbedeckung von 0,33 ML Ethinmolekülen Aufklärung bringen. Die erhaltenen C 1s-Spektren sind in Abbildung 5.20. als Wasserfalldarstellung und „Density Plot“ zu sehen. Im Bereich bis 360 K ist Ethin die einzige beobachtbare Spezies mit dem adiabatischen Peak bei 283,36 eV. Jenseits dieser Temperatur entstehen zwei neue Spezies. Zu geringfügig niedrigeren Bindungsenergien verschoben wird das bereits aus den Methyl-TPXPS bekannte Signal des reinen Kohlenstoffs erkennbar. Es zeigt, wie erwartet, wiederum keine Vibrationsaufspaltung. Auf der Seite mit höherer Bindungsenergie entsteht ebenso ein Peak, welcher im Temperaturbereich bis 800 K von 284 nach 285 eV verschiebt. Die chemische Natur dieser Spezies ist unklar. Die Bildung von Benzol ist aufgrund der Peakposition denkbar, da es bei Temperaturen unter 200 K im XPS bei 284,00 eV erscheint [89]. TPD-Untersuchungen wiederum zeigten ein Desorptionsmaximum von Benzol auf Ni(111) bei 294 K [97], bis 450 K ist allerdings noch Desorption zu verzeichnen. Aufgrund dieser Beobachtungen ist die Population von Benzol auf der Oberfläche zwar möglich, aber nur schwer vorstellbar. Wahrscheinlicher ist die Bildung von kleinen Kohlenstoffclustern. Einen gewissen Hinweis hierauf ergibt sich aus TPXPS-Untersuchungen von Benzol



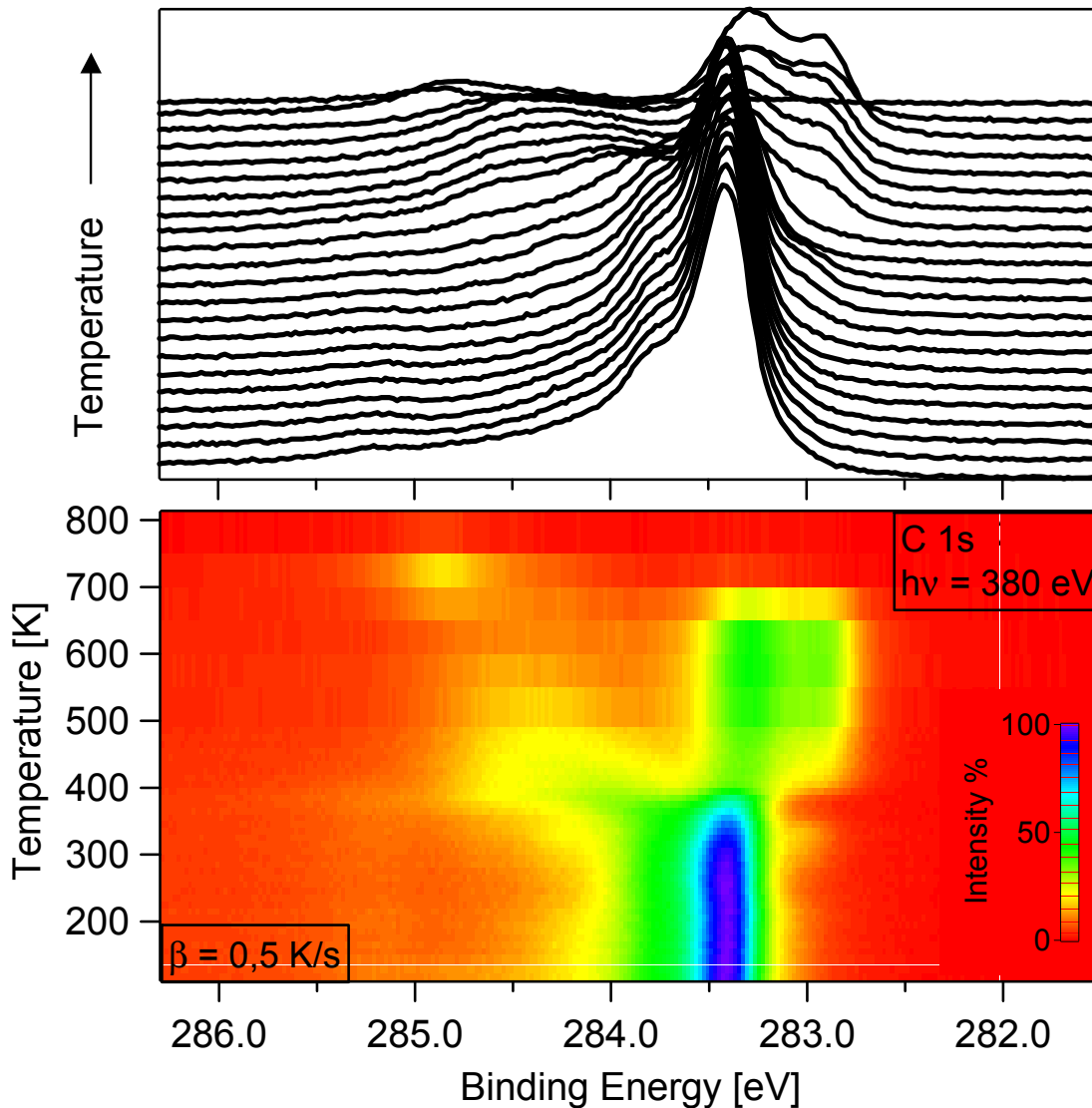


Abbildung 5.20.: TPXPS einer Sättigungsbedeckung von Ethin auf Ni(111). Die Heizrate betrug 0,5 K/s.

auf Ni(111), welche ebenso in der Arbeitsgruppe Steinrück durchgeführt wurden [100]. Hierbei wurde ein im Temperaturbereich von 400 bis 650 K erscheinender Peak bei 282,98 eV carbidischem Kohlenstoff zugeordnet Ein Signal bei 284,37 eV, welches über 600 K zu sehen ist, wurde als graphitischer Kohlenstoff identifiziert. Insgesamt bleiben die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse zur Benzol-Synthese nicht vollständig nachvollziehbar [88]. Dort wurden durch Erwärmung einer Bedeckung von 0,24 ML Ethin auf 395 K mit Hilfe von HREELS Schwingungen spektroskopiert, welche Benzol zugeordnet werden. Im Rahmen unserer

Untersuchungen wurden ebenso TPD-Experimente durchgeführt. Aufgrund des Erwärmens einer mit Ethin bedeckten Ni(111)-Oberfläche ließ sich mittels des Massenspektrometers kein Benzolsignal detektieren.

In der Arbeitsgruppe Steinrück wurde bereits die thermische Entwicklung von Ethin auf einer Ni(100)-Oberfläche untersucht [73]. Hierbei wurde ein völlig anderer Zerfallsweg gefunden. Ausgehend von Ethin wurde zunächst Acetylid (CCH) mit einem Intensitätsmaximum bei 340 K gebildet. In einem weiteren Schritt ist ab etwa 400 K die Bildung von Methylidin (CH) zu beobachten. Bereits ab 280 K wird stetig steigend die Bildung von carbidischem Kohlenstoff beobachtet. Aufgrund des Unterschiedes in der kristallographischen Orientierung der Oberfläche lässt sich dort eine andere thermische Entwicklung nachweisen. Des Weiteren sind die identifizierten Produkte auch in völlig anderen Temperaturbereichen stabil.

### 5.3.3. Ethen

Im Zuge der Untersuchungen zur thermischen Evolution verschiedener Kohlenwasserstoffe wurde auch eine Sättigungsbedeckung von Ethen durch TPXPS studiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.21. zu sehen. Ausgehend von einer Sättigungsbedeckung von 0,25 ML wurde das adsorbierte Ethen von 120 K ab mit 0,5 K/s erwärmt. Beginnend mit Ethen tritt die erste Umwandlung bereits bei etwa 200 K auf. An Stelle des Ethensignals tritt ein Peak bei 283,34 eV, welcher eine deutliche Vibrationsaufspaltung zeigt. Die Peakpositionen im XPS lassen im Vergleich zu adsorbiertem Ethin mit einem Signal bei 283,36 eV eine klare Identifikation zu. Bei etwa 400 K kommt es zur Ausbildung der nächsten chemischen Spezies.

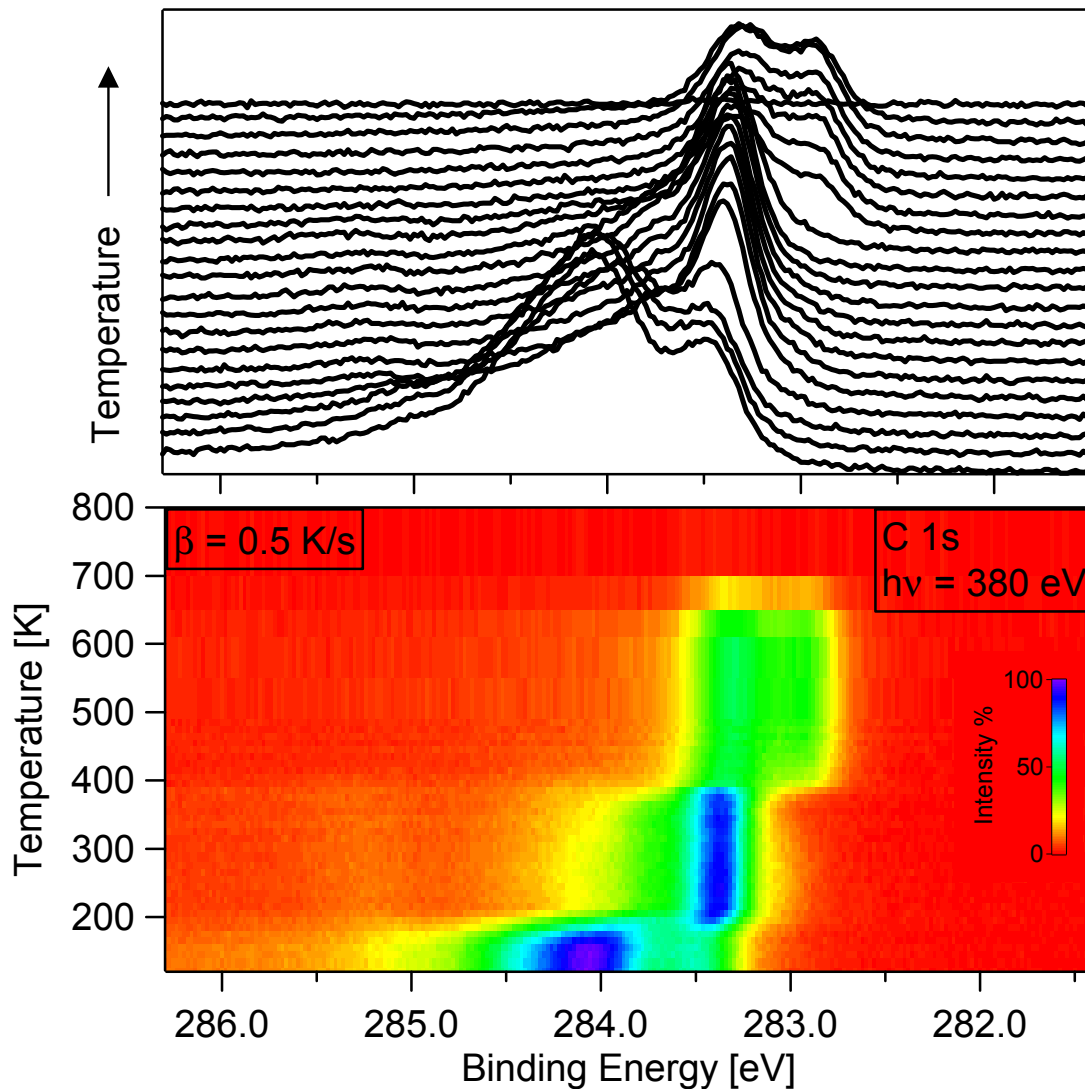


Abbildung 5.21.: Wasserfalldarstellung und „Density Plot“ der C 1s-Spektren eines TPXPS-Experimentes von Ethen auf Ni(111). Die Heizrate betrug 0,5 K/s.

Analog zu Beobachtungen an Methyl und Ethin wird hier reiner Kohlenstoff gebildet. Eine Vibrationsaufspaltung ist hierbei nicht erkennbar. Vor Erreichen von 800 K löst sich der Kohlenstoff vollständig im Volumen des Nickelkristalls, wie bei anderen Experimenten bereits beobachtet. Eine genauere quantitative Analyse ist in Abbildung 5.22. dargestellt.

Ausgehend von der Sättigungsbedeckung von 0,25 ML Ethenmolekülen verbleiben nach der Entstehung von Ethin lediglich 0,14 ML auf der Oberfläche. Dies steht in guter Übereinstimmung zu früher gewonnenen Erkenntnissen [101]. Durch TPD- und TPSSIMS- Experimente wurden sowohl

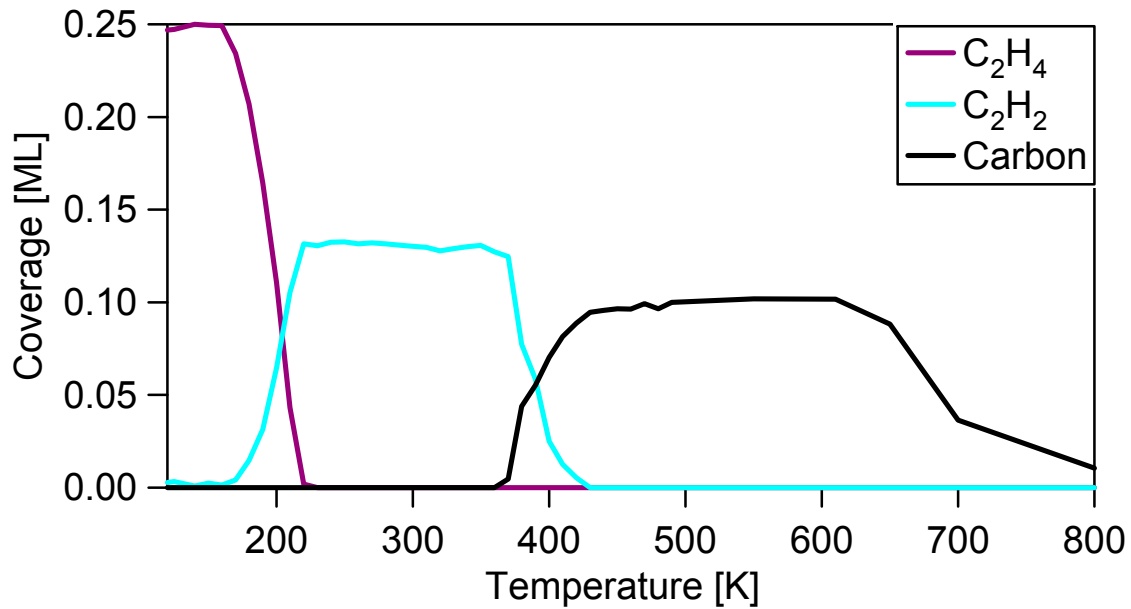


Abbildung 5.22.: Quantitative Analyse eines TPXPS von Ethen auf Ni(111).

die Desorption von Ethen als Reaktionskanal gefunden als auch das Verbleiben von 0,14 ML Ethin auf der Oberfläche **[101]**. Der Verlust an Intensität im C 1s-Spektrum beim Übergang von Ethin zu Kohlenstoff im Bereich von 400 K lässt sich hingegen der Photoelektronenbeugung zuschreiben. Die Entstehung weiterer Intermediate war im Rahmen dieser TPXPS-Untersuchungen nicht beobachtbar.

## 5.4. Zusammenfassung

Untersucht wurde die aktivierte, dissoziative Adsorption von Methan auf Ni(111). Für die Adsorption wurden kinetische Energien zwischen 0,09 und 0,75 eV mit Hilfe des Überschalldüsenstrahles verwendet. Bei einer Oberflächentemperatur von 120 K wurde grundsätzlich Methyl als adsorbierte Spezies festgestellt. Hierbei konnten Bedeckungen bis 0,18 ML Methyl erzeugt werden.

Im C 1s-Spektrum ist Methyl durch drei Peaks gekennzeichnet. Bedingt durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung verschiebt sich deren Position mit der Bedeckung um bis zu 80 meV. Ursprung der drei Beiträge ist die Vibrationsaufspaltung, mit einem Wert von 352 meV. Versuche mit deuteriertem Methan führten zu der erwarteten Reduzierung dieser Aufspaltung auf etwa 263 meV. Insgesamt sind die erhaltenen Werte geringer als Ergebnisse aus Gasphasenmessungen und für Pt(111) **[20,21,49,50,102]**. Die Ursache für dieses „mode softening“ ist die Art des Adsorptionsplatzes, welcher für eine Schwächung der C-H-Bindung verantwortlich ist **[60]**. Als S-Faktor wurde ein Wert von 0,49 bestimmt, was etwa 0,16 je C-H-Bindung entspricht und zur Identifikation weiterer adsorbierter Spezies herangezogen werden kann. Die Bestimmung der Vibrationsaufspaltung zwischen dem ersten und zweiten angeregten Peak und des dazugehörigen Intensitätsverhältnisses legen eine gewisse Anharmonizität des Potentials nahe. Allerdings sind die enthaltenen Fehler aufgrund der geringen Peakseparation relativ groß.

Zur Bestimmung der absoluten Bedeckung der Oberfläche wurde das XPS-Signal einer Sättigungsbedeckung von Ethen herangezogen. Im Zuge der Analyse der erhaltenen XP-Spektren konnten die vibrationsaufgespaltenen Signale von zwei unterschiedlichen Kohlenstoffspezies detektiert werden, was im Widerspruch zu Literaturangaben steht **[28,92-94]**. Die Variation des Elektronenemissionswinkels zeigte hierbei unterschiedliche Photoelektronenbeugung für beide Kohlenstoffatome. Einfüsse durch Koadsorbate konnten

jedoch ausgeschlossen werden. Eine vollständige Erklärung für diese Beobachtung konnte im Rahmen der verwendeten Untersuchungsmethoden nicht gegeben werden.

Ebenso wurden vergleichende Untersuchungen an Ethin durchgeführt. Hierbei wurde nur ein adiabatisches Signal mit einer Vibrationsaufspaltung von 389 meV und einem S-Faktor von 0,18 entdeckt. Die erhaltene Sättigungsbedeckung korreliert gut mit Literaturwerten [28].

Bezüglich der Variation der Strahlparameter im Fall von Methan auf Nickel ist eine Variation des Anfangshaffaktors und der Endbedeckung des adsorbierten Methyls zu erkennen. Die Vibrationsanregung der Methanmoleküle spielt bei diesem Prozess die signifikante Rolle, wie Versuche bei gleicher Düsentemperatur und unterschiedlicher kinetischer Energie zeigten.

Aufgrund der hohen Intensität der Synchrotronstrahlung ist die Schädigung des Adsorbates durch Strahlung zu beobachten. Hierbei ist Methylidin die entstehende Spezies. Das zugeordnete Signal im XP-Spektrum erscheint bei einer geringeren Bindungsenergie als Methyl, was möglicherweise auf einem Wechsel des Adsorptionsplatzes hinweist. Dies würde allerdings im Widerspruch zu Literaturangaben stehen [88].

Die Beobachtung der thermischen Evolution von Methyl mittels TPXPS zeigt zunächst ebenso wie auf Pt(111) die Bildung von Methylidin. Durch eine C-C-Kopplungsreaktion wird aus diesem Ethin gebildet, was weiterhin ab etwa 380 K dehydriert. Der entstandene Kohlenstoff verschwindet zwischen 600 und 800 K im Volumen des Nickelkristalls.

Untersuchungen an einer Sättigungsbedeckung von Ethin von 0,33 ML zeigten die Bildung der schon im Fall von Methyl beobachteten Kohlenstoffspezies und parallel hierzu eine weitere jenseits von 380 K. Aufgrund von Vergleichen mit TPXPS- und TPD-Experimenten an Benzol ließ sich die publizierte Bildung von Benzol [7] nicht ausschließen.

TPXPS-Experimente an Ethen zeigten wie auch für Methyl Ethin als Intermediat, welches analog dem Methyl zu lediglich einer Kohlenstoffspezies dehydriert.

## 5.5. Vergleiche mit Pt

Die Systeme Methan auf Platin und auf Nickel weisen sowohl Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede auf. Bezüglich des praktischen Einsatzes in der Industrie spielt Platin in der Methan-Dampfreformierung keine Rolle, während Nিকেleinkristalloberflächen direkt als aktive Zentren bei diesem katalytischen Prozess gefunden werden [5].

In beiden Fällen wird Methyl als adsorbierte Spezies auf der jeweiligen Oberfläche gefunden. Die Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie der auftreffenden Moleküle brachte in keinem Fall ein anderes Adsorptionsprodukt hervor. Allerdings zeigte sich für beide Systeme eine signifikante Abhängigkeit des Anfangshafffaktors von der Vibrationsenergie der auftreffenden Methanmoleküle, die aktivierte dissoziative Adsorption wird hierdurch begünstigt. Bezüglich des Adsorptionsverhaltens zeigt sich für eine Oberflächentemperatur von 120 K in beiden Fällen eine Abhängigkeit der Sättigungsbedeckung von den Strahlparametern. Je höher der Energieinhalt der adsorbierenden Teilchen ist, desto höher ist die Endbedeckung der Spezies Methyl. In beiden Fällen wird dieser Effekt durch koadsorbierten Wasserstoff erklärt, welcher entweder verdrängt wird, oder, wahrscheinlicher, den Hafffaktor der auftreffenden Moleküle stark reduziert. Die absolute Lage des Signals im XP-Spektrum ist auf beiden Oberflächen von der Bedeckung abhängig, da, bedingt durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, die Positionen der Peaks mit höherer Bedeckung zu höheren Bindungsenergien schieben. Durch die Einwirkung der intensiven Synchrotronstrahlung wird die Adsorbatschicht auf der Oberfläche geschädigt, Methylidin wird in beiden Fällen erhalten.

Sowohl auf Platin als auch auf Nickel ist im C 1s-Spektrum eine Vibrationsaufspaltung des XPS Signals von adsorbiertem Methyl zu erkennen. Für beide Systeme wurde aus dem Verhältnis der Peakflächen des adiabatischen und des ersten angeregten Peaks der sogenannte S-Faktor bestimmt [15,19,20].

Diese sind mit 0,50 und 0,49 nahezu gleich. Die unterschiedlichen Vibrationsaufspaltungen hätten hier eine größere Differenz erwarten lassen. Während im Fall von Platin der Abstand der beiden Peaks bei 400 meV liegt und sich somit nicht von Ergebnissen aus Gasphasenmessungen an Methan unterscheidet [20,21,49,50], ist für Nickel ein deutliches „mode-softening“ zu beobachten. Hier werden lediglich 352 meV gefunden. Die Ursache für diesen Unterschied zwischen den beiden Metalloberflächen ist im Adsorptionsplatz zu sehen. Während im Fall von Platin ein „on-top“-Platz durch Methyl besetzt wird [60], ist es auf Nickel auf einem dreifach koordinierten Lochplatz zu finden [90,91]. Dieser Adsorptionsplatz führt, wie oben besprochen, zu einem geringeren Abstand der Wasserstoffatome zu den Oberflächenatomen. Aufgrund der somit möglichen Wechselwirkungen wird die C-H-Bindung geschwächt, was sich in einer niedrigeren Schwingungsfrequenz widerspiegelt. Auf Platin ist dieser Effekt nicht zu beobachten, da hier der Abstand zur Oberfläche zu groß für direkte Wechselwirkungen ist. Bezüglich der Anharmonizität des Potentials lässt sich in beiden Fällen keine klare Aussage machen. Im Falle von Platin hängt das Ergebnis zu deutlich von den gewählten Fit-Parametern ab und ist somit sicherlich nicht signifikant. Im Fall von Nickel gibt es hierzu deutlichere Tendenzen, eine quantitative Aussage ist aber aufgrund des Fehlers nicht zu treffen.

Wesentlich klarere Unterschiede ergeben sich durch das Studium der thermischen Evolution des adsorbierten Methyls. Während bei der Platinoberfläche lediglich Dehydrierung zu Methylidin und schließlich zu Kohlenstoff zu finden ist, findet im Fall von Nickel nach der Methylidinbildung eine C-C-Kopplungsreaktion zu Ethin statt. Dieses dehydriert anschließend ebenso zu Kohlenstoff, welcher bei höheren Temperaturen im Volumen des Nickelkristalls verschwindet. Auf Nickel findet dieser Gesamtprozess quantitativ statt, während bei Platin rekombinative Desorption als weiterer Reaktionskanal zur Verfügung steht. Es zeigt sich hierbei sogar, dass immer nahezu dieselbe Menge an Methylidin gebildet wird, während die desorbierende Methanmenge mit der Anfangsbedeckung des Experimentes variiert. Auffällig ist auch, dass mit steigendem Verlust an Wasserstoff auf



Platin das XPS-Signal konsequent zu höheren Bindungsenergien schiebt. Auf Nickel hingegen wird für Methyldin eine geringere Bindungsenergie gefunden. Dies könnte durch einen Wechsel des Adsorbatplatzes einfach erklärt werden, was aber der Literatur widerspricht [88]. Ausreichender Spielraum für die oben ausgeführte Deutung ist allerdings vorhanden.

Für beide Systeme wurden Sättigungsbedeckungen von Ethen zur Bedeckungsnormierung herangezogen. Hierbei zeigt sich auf Platin lediglich ein Signal mit der erwarteten Vibrationsaufspaltung, während auf Nickel offensichtlich zwei unterscheidbare Kohlenstoffatome vorhanden sind. Auf Platin wird unter Dehydrierung, vermutlich über das Intermediat Ethylden, zunächst Ethyldin und anschließend Kohlenstoff gebildet. Auf der Nickeloberfläche hingegen ist die Bildung von Ethin beobachtbar, welches dann seinerseits zu Kohlenstoff zerfällt.

Ebenso wenig, wie die in der Literatur auch auf Platin beschriebene C-C-Kopplung [71] zu beobachten war, war auch die Bildung von Benzol auf Nickel aus Methyl [7] nicht zu verifizieren. Einflüsse der Bedeckung, die bei unserer Reaktionsführung prinzipiell kleiner als bei den oben aufgeführten Untersuchungen war, können hier allerdings nicht ausgeschlossen werden.

In Anhang 1 sind für beide Oberflächen noch einmal die wichtigsten Parameter tabellarisch zusammengestellt.

6.

---

Ethan auf  
Platin (111)  
und Nickel (111)

## 6.1. Allgemeines

Ethan ( $C_2H_6$ ), dargestellt in Abbildung 6.1., ist der zweite gesättigte Kohlenwasserstoff in der homologen Reihe der Alkane.

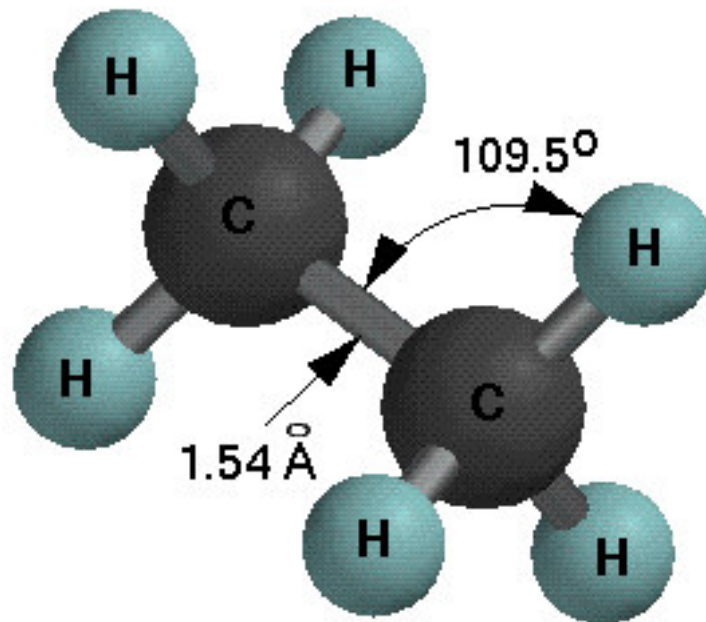


Abbildung 6.1.: Dreidimensionale Darstellung von Ethan in der gestaffelten Konformation.

Wie Methan ist es sehr reaktionsträge. Das Gas ist farb- und geruchlos, mit einem Schmelzpunkt von 90 K und einem Siedepunkt von 184 K unter Normalbedingungen.

Die häufigste natürliche Quelle ist das Erdgas, in dem es mit bis zu 20 % vorhanden ist [36]. In der technischen Chemie dient Ethan unter anderem zur Synthese von Ethen durch Dehydrierung. Dieses bildet wiederum den Ausgangsstoff für Oxiran, Ethanol, Vinylchlorid, Styrol und Polyethylen [8].

Zur Gewinnung von Synthesegas ist es möglich, das gesamte Erdgasgemisch der Wasserdampfpreformierung zu unterziehen. Ethan bildet hierbei keine favorisierte Ausgangssubstanz, da das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff geringer ist als im Fall von Methan. Dennoch wird dieser Prozess

durchgeführt, um Kosten, welche durch Tieftemperaturdestillation von Erdgas zur Herstellung von reinem Methan entstehen, einzusparen. Somit besteht genug Notwendigkeit, das Adsorptionsverhalten von Ethan und die thermische Entwicklung der adsorbierten Spezies zu untersuchen. Insbesondere die Aktivierung der C-C-Bindung durch den Molekularstrahl könnte zu neuen adsorbierten Spezies führen, da die Dissoziationsenergie für die C-C-Bindung von Ethan mit 377 kJ/mol deutlich unter dem Wert von 440 kJ/mol für die C-H-Bindung liegt **[35]**.

In der Literatur existieren bereits zahlreiche Vorkenntnisse zu Ethan. So wurde aus Gasphasenmessungen **[20,51,103,104]** die Vibrationsaufspaltung des XPS-Signals ermittelt. Ein entsprechendes Spektrum ist in Abbildung 6.2. zu sehen. Hierbei ist nicht nur eine Vibrationsaufspaltung, verursacht durch die Schwingung der C-H-Bindung, als klar getrennter Beitrag zu sehen. Auch die C-C-Bindung steuert einen eigenen Beitrag bei. Somit lassen sich die Spektren durch ein einziges Signal für die beiden chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome und die dazugehörige Vibrationsfeinstruktur darstellen. Diese wird durch die Superpositionierung der Anteile von C-H und C-C-Bindungen gebildet. Als Werte für die Aufspaltungen wurden 404 meV für die C-H-Bindung und 185 meV für die C-C-Bindung ermittelt. Angewendet wurde hierbei das „linear coupling“-Modell, nachdem die S-Faktoren zunächst in einem freien Fit für C-H zu 0,366 und für C-C zu 0,241 bestimmt wurden. Im Rahmen einer später angefertigten Arbeit wurde aufgrund von Isotopenexperimenten die Möglichkeit erörtert, dass es sich bei der Aufspaltung mit dort 176 meV um eine C-H-Deformationsschwingung handeln könnte **[103]**. Eine Zuordnung der beobachteten Schwingungen zu der C-C-Streckschwingung erfolgte dort nicht, da durchgeführte Rechnungen gezeigt hatten, dass die C-C-Streckschwingung lediglich einen geringen Beitrag liefern soll.

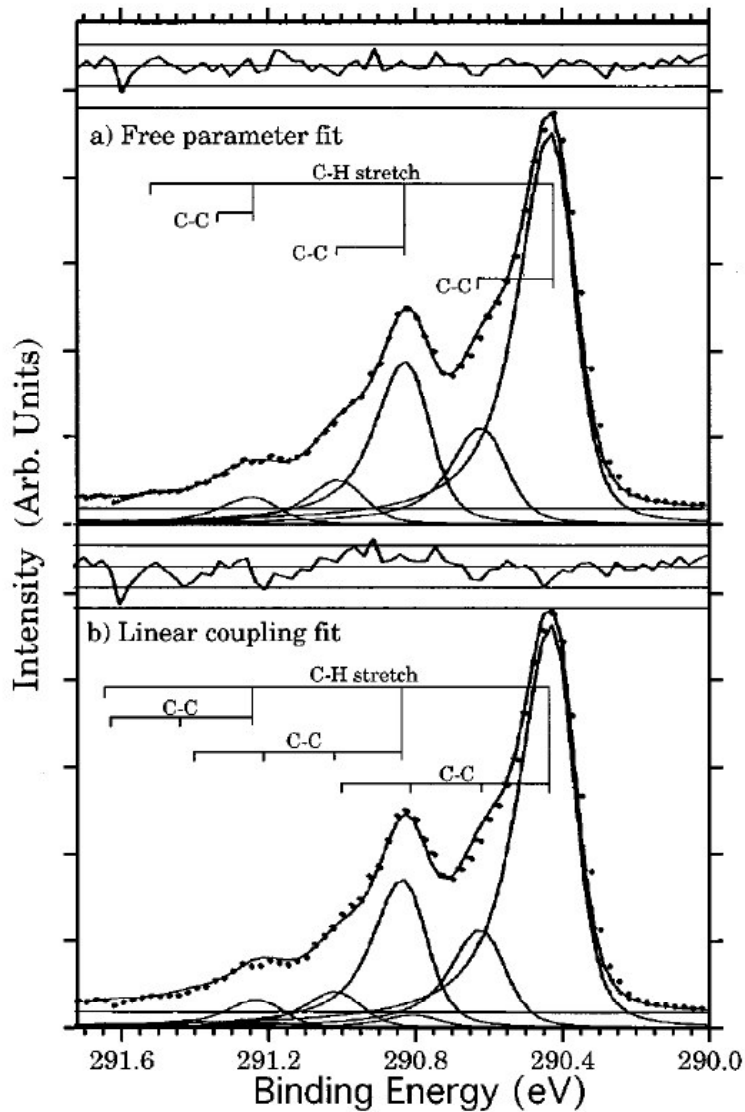


Abbildung 6.2.: C 1s-Gasphasenspektrum von Ethan [20]. Die Messergebnisse wurde einmal ohne Annahmen (a) und einmal unter Anwendung des „linear coupling“-Modells ausgewertet (b).

Auch bezüglich der Adsorption von Ethan wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt. Auf Platin wurde sowohl die molekulare Adsorption bei tiefen Temperaturen ( $< 95$  K) [39,81,105-110] als auch die dissoziative Adsorption bei unterschiedlichsten Temperaturen zwischen 150 und 500 K [71,111,112] untersucht. Bei 150 K wurde hierbei schwingungsspektroskopisch Ethyl ( $C_2H_5$ ) als Adsorbat gefunden. Auch die thermische Evolution des adsorbierten Ethyl war Gegenstand von Untersuchungen [71]. Hierbei wurde Ethylidin als Intermediat gefunden. Auf Nickel waren die

Untersuchungen zur Adsorption deutlich weniger umfangreich [80,81]. Allerdings existieren schwingungsspektroskopische Ergebnisse zu Reaktionen von adsorbiertem Ethan mit Wasserstoff bei 60 K [63].

Aufgrund des höheren Molekulargewichtes von Ethan im Vergleich zu Methan war für die Desorptionstemperatur von molekularem Ethan auf Platin ein höherer Wert zu erwarten. In der Literatur wurde von zwei Desorptionsmaxima bei 130 und 160 K berichtet [109], wobei die Versuchsdurchführung im dortigen Fall nicht vollständig klar war. Somit musste die optimale Oberflächentemperatur zur Untersuchung der dissoziativen Adsorption zunächst bestimmt werden. Hierzu wurde der in Abbildung 6.3. gezeigte Vorversuch durchgeführt.

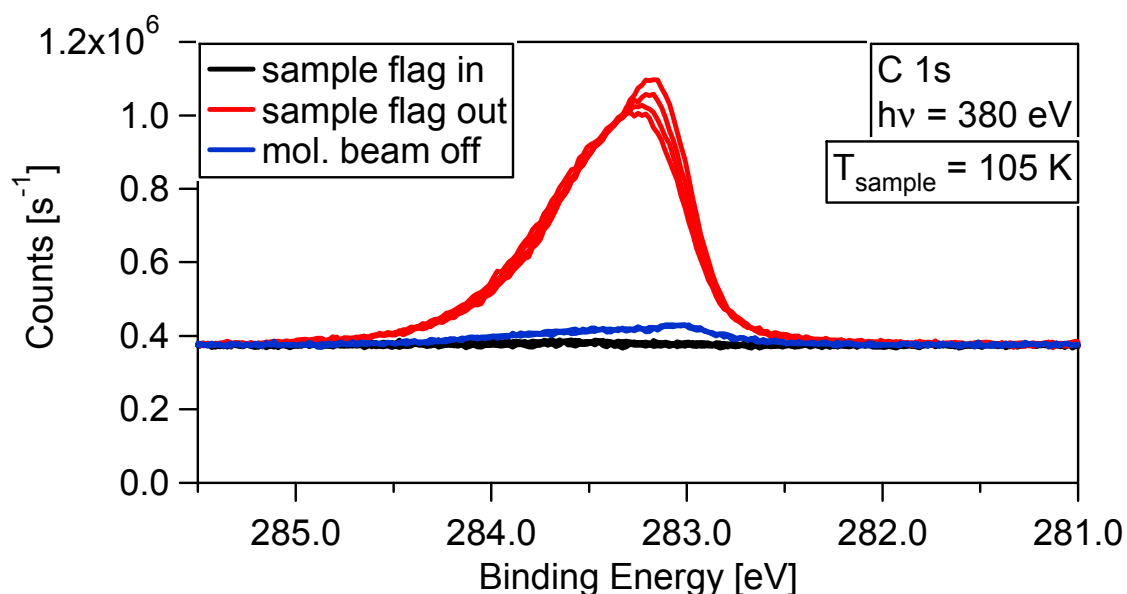


Abbildung 6.3.: C 1s-Spektren von Ethan auf Pt(111) bei 105 K in Abhängigkeit der Blendenpositionierung. Die Adsorptionszeit betrug 7 min.

Verwendet wurde hierbei ein Ethangasstrahl ohne Heliumzumischung bei einer Düsentemperatur von 300 K. Hierdurch wurde eine kinetische Energie von 0,09 eV eingestellt. Gezeigt sind nun die C 1s-Spektren aufgrund von drei verschiedene Adsorptionssituationen bei einer Oberflächentemperatur von 105 K. Zunächst wurde der Gasstrahl in die Analysenkammer eingelassen, die direkte Adsorption aber durch die Probenblende verhindert. Wie man anhand der schwarzen Spektren erkennen kann, findet trotz des Hintergrunddruckes von  $1,5 \cdot 10^{-7}$  mbar keine beobachtbare Adsorption statt. Entfernt man die

Probenblende, so ist ein sehr intensives Signal im C 1s-Bereich zu erkennen, hier rot dargestellt. Mit zunehmender Messzeit nimmt die Signalintensität trotz weiterem Angebots von Ethan ab. Der Grund für dieses Verhalten wird unmittelbar nach abermaliger Unterbrechung durch die Probenblende ersichtlich. Wie durch die blauen Spektren gezeigt, desorbiert der größte Teil des Ethans und eine andere Kohlenstoffspezies verbleibt auf der Oberfläche.

In Anbetracht der Erkenntnis, dass die Kohlenwasserstoffe allgemein sehr sensitiv bezüglich der Schädigung durch Synchrotronstrahlung sind [42,113], bietet sich nur eine Erklärung für das gezeigte Verhalten an. Aufgrund des hohen lokalen Druckes des Molekularstrahls gelingt die Physisorption von Ethan bei 105 K solange die Probe direkt im Einflussbereich des Molekularstrahls ist. Durch die Synchrotronstrahlung wird ein Teil der Moleküle in Wasserstoff und Ethyl gespalten; beides bleibt auf der Oberfläche adsorbiert. Durch die zunehmende Population von Ethyl und insbesondere den zusätzlich entstehenden Wasserstoff nimmt die von Ethan belegbare Fläche stetig ab, die Signalintensität wird geringer. Nach Abschalten des Überschalldüsenstrahls desorbiert das physisorbierte Ethan wieder von der Oberfläche, das Ethyl bleibt adsorbiert, da eine rekombinative Desorption bei dieser Temperatur noch nicht möglich ist. Frühere Ergebnisse aus der Literatur bestätigen dieses Verhalten [109]. Es wurde bei einer Oberflächentemperatur von 110 K auf Platin nach Abschalten des Molekularstrahls isotherme Desorption beobachtet.

Die Wiederholung des Experiments bei 140 K Platintemperatur ist in Abbildung 6.4. gezeigt. Auch bei direkter Adsorption eines Molekularstrahls von 0,09 eV ist keine Adsorption zu erkennen. Bei dieser Temperatur findet keine Physisorption mehr statt, somit besteht auch keine Möglichkeit zur strahlungsinduzierten Spaltung der C-H-Bindung, um adsorbierendes Ethyl zu bilden. Alle nachfolgenden Experimente wurden somit bei einer Oberflächentemperatur von mindestens 140 K durchgeführt.

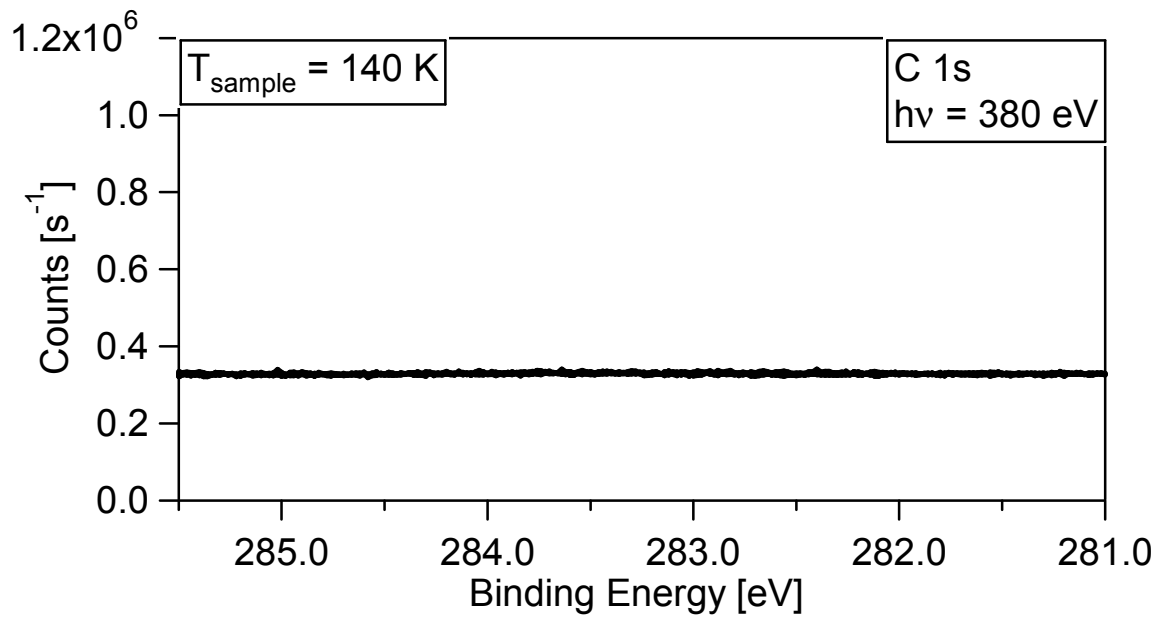


Abbildung 6.4.: C 1s-Spektren einer Ethanadsorption bei 140 K. Die kinetische Energie betrug 0,09 eV. Die Adsorptionszeit betrug 5 min.



## 6.2. Dissoziative Adsorption von Ethan auf Pt(111)

### 6.2.1. Beobachtung anhand der C 1s-Spektren

Durch Verwendung eines Seedingverhältnisses von 7 % Ethan in Helium bei einer Düsentemperatur von 773 K wurde eine kinetische Energie von 0,54 eV eingestellt. Das Ergebnis der Adsorptionsuntersuchung im C 1s-Spektrum ist in Abbildung 6.5. dargestellt.

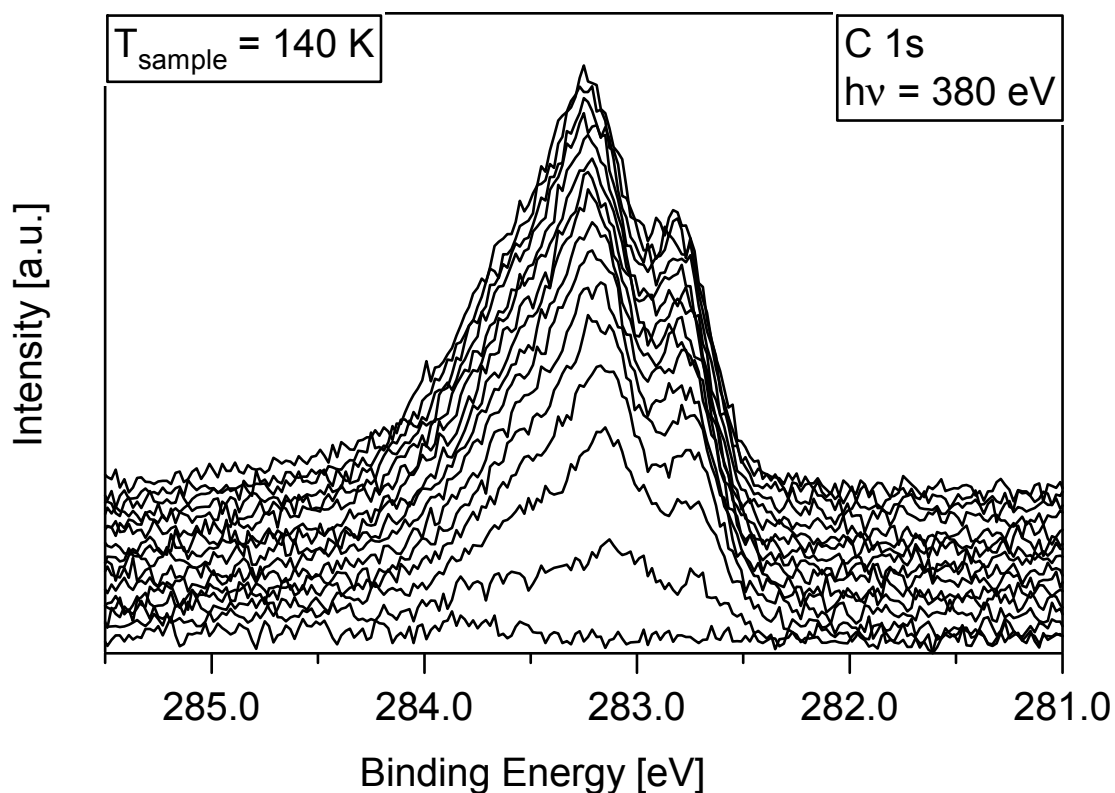


Abbildung 6.5.: C 1s-Spektren von Ethyl auf Platin(111). Die Oberflächentemperatur betrug 140 K.

Um molekulare Adsorption zu verhindern, wurde eine Oberflächentemperatur von 140 K eingestellt. Deutlich sind zwei verschiedene Peaks zu erkennen, wobei der höherenergetische Peak eine deutliche Asymmetrie zeigt. Sie erscheinen bei 282,74 und 283,15 eV und schieben mit höherer Bedeckung in

diesem Experiment auf 282,80 und 283,21 eV. Der Abstand der beiden Peaks beträgt während der gesamten Adsorption  $412 \pm 6$  meV, was im Bereich der Vibrationsaufspaltung des XPS-Signals durch eine C-H-Bindung liegen würde. Auffällig hierbei ist allerdings, dass der niederenergetisch liegende Peak deutlich kleiner ist. Würde das gesamte Signal nur durch Vibrationsaufspaltung erzeugt werden, ließe sich das beobachtete Spektrum nur durch eine deutlich höhere Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand statt in den Grundzustand des Photoemissionszustands (siehe Kapitel 2.2) erklären. Dies würde sich wiederum nur durch eine starke Verschiebung der Atomkerne aufgrund des Ionisierungsprozesses ergeben, wie sie in den vorherigen Kapiteln bei Rumpfionisation von Kohlenwasserstoffen nicht beobachtet wird. Somit bietet sich eine andere Erklärung an. Aufgrund der dissoziativen Adsorption entsteht aus dem symmetrischen Ethanmolekül infolge des Adsorptionsprozesses Ethyl ( $C_2H_5$ ), welches nur mit einem Kohlenstoffatom zur Oberfläche bindet. Eine modellhafte Darstellung ist in Abbildung 6.6. gezeigt.

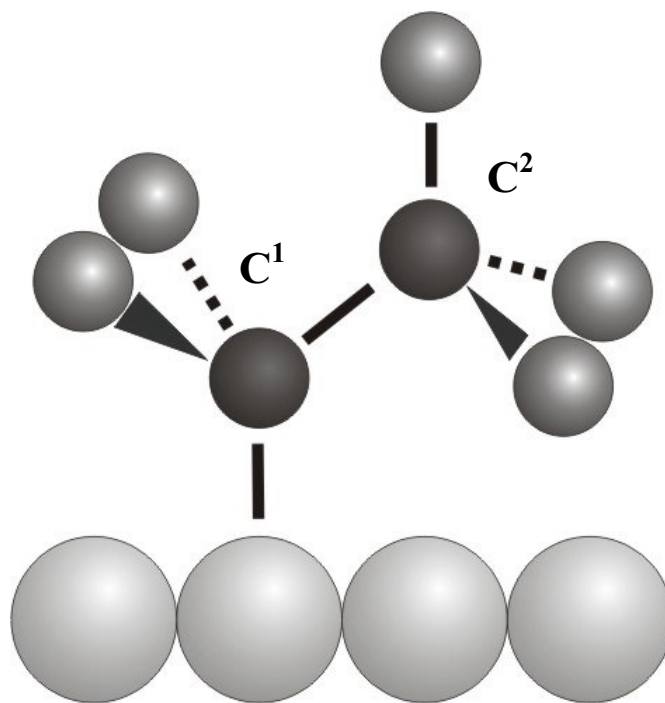


Abbildung 6.6.: Schematische Darstellung eines Ethyl-Moleküls auf einer Oberfläche.

Auch schwingungsspektroskopische Ergebnisse legen diese Erklärung nahe [71]. Somit liegen zwei Kohlenstoffatome mit unterschiedlicher chemischer Umgebung vor, welche zwei unterschiedliche Signale im Spektrum erzeugen. Da das resultierende Gesamtsignal die Superpositionierung von zwei Einzelsignalen darstellt, von denen jedes nicht nur eine C-H sondern auch die kleinere C-C-Vibrationsaufspaltung zeigt, gestaltet sich die mathematische Analyse der erhaltenen Spektren als überaus schwierig.

## 6.2.2. Auswertung

Für die mathematische Beschreibung einzelner Beiträge wurde wiederum die Doniach-Sunjic-Funktion [12] verwendet. Ein erstes Ergebnis ist in Abbildung 6.7. dargestellt.

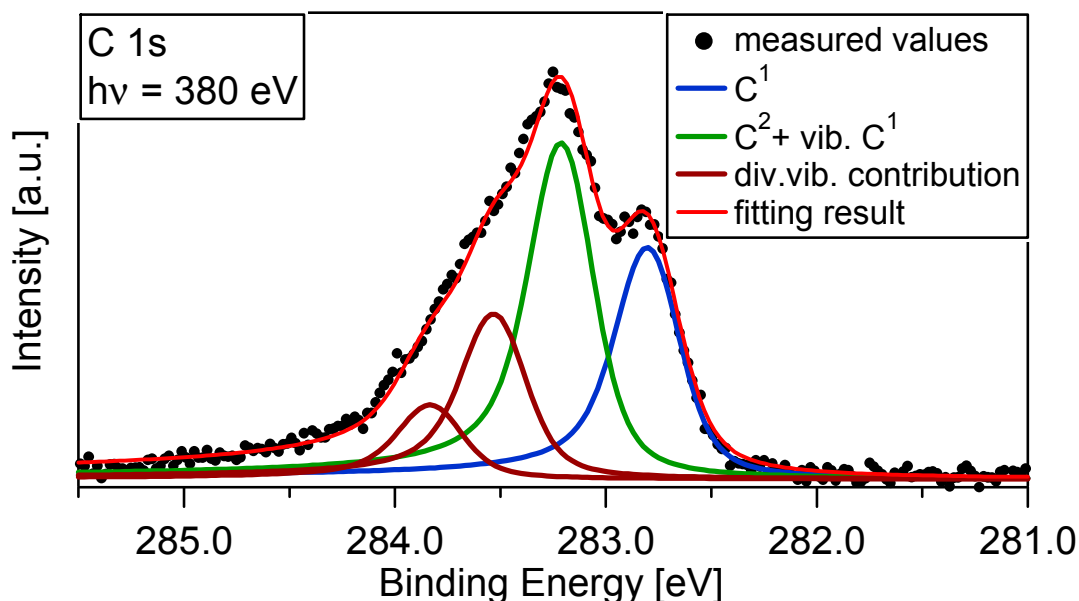


Abbildung 6.7.: C 1s Spektrum von Ethyl auf Platin bei 140 K. Verwendet wurde das letzte Spektrum aus Abbildung 6.4.

Hierbei wurden vier Peaks zur Beschreibung der Messwerte verwendet. Für alle wurde die Annahme gemacht, dass sie immer die gleichen Breiten und Asymmetrieparameter besitzen. Die Positionen der einzelnen Peaks wurden

nicht fixiert, auch nicht in festen Abständen zueinander. Wie man erkennen kann, beschreibt die umhüllende rote Kurve die schwarzen Messpunkte hinreichend gut. Zur vereinfachten Analyse der Intensität des Spektrums wurde dieses Auswerteverfahren gewählt, um die Berechnungen in akzeptablen Zeitfenstern ablaufen zu lassen. Trotz dieser Einschränkung ist in Abbildung 6.8. die Zunahme der Flächen für die beiden intensivsten Peaks gezeigt.

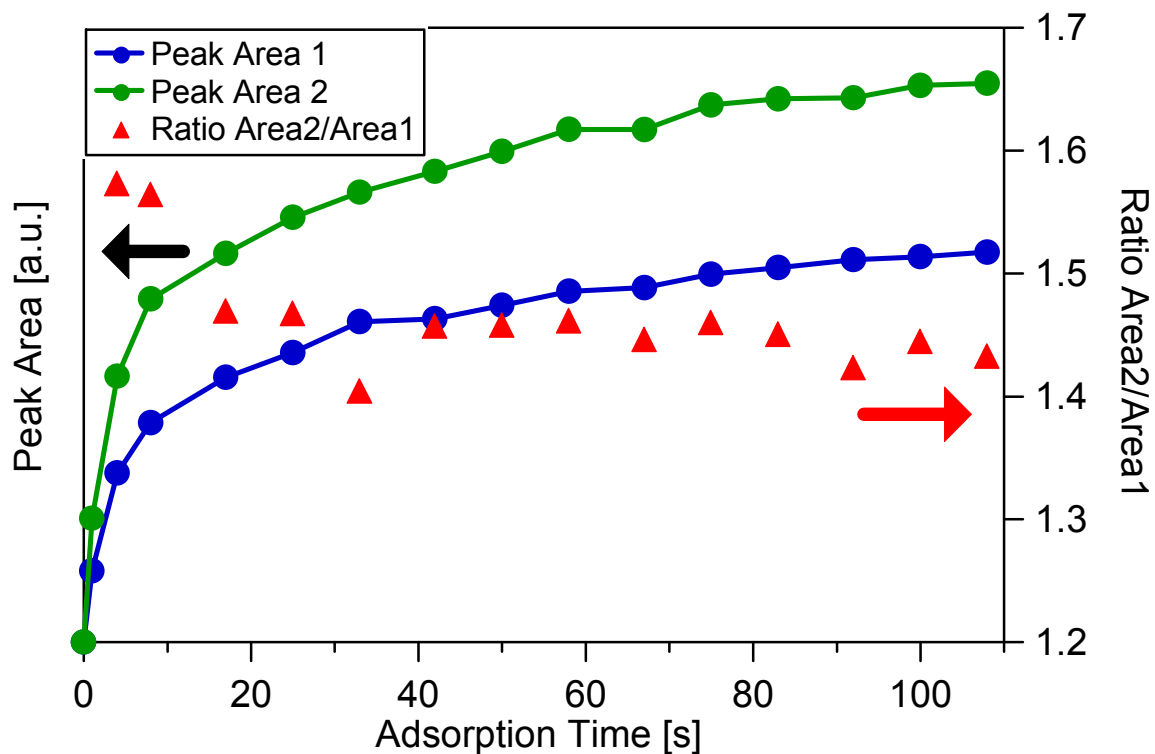


Abbildung 6.8.: Darstellung der Peakflächen (linke Skala) und des Flächenverhältnisses (rechte Skala) gegen die Adsorptionszeit.

Anhand des gleichförmigen Ansteigens der Intensitäten der einzelnen Peaks lässt sich gut zeigen, dass das Signal durch eine einzige Spezies erzeugt wird. Für zwei unterschiedliche Spezies wäre dieses Verhalten zufällig und daher sehr unwahrscheinlich. Das außerdem gezeigte Flächenverhältnis unterstreicht den Befund eindrucksvoll, da nur für sehr kleine Peakflächen durch die schlechte Statistik hervorgerufene Abweichungen beobachtet werden. Für detailliertere Betrachtungen der Vibrationsfeinstruktur ist die Anzahl der Peaks allerdings nicht ausreichend. Dies geht schon aus den

erhaltenen Peakabständen hervor. Während der Abstand zwischen dem ersten (blau) und zweiten (grün) Peak bei 412 meV und damit im Bereich der C-H-Streckschwingung liegt, findet man für die restlichen Peakpositionen Unterschiede von etwa 283 und 278 meV.

Im Gegensatz zum ersten Wert korrelieren diese Zahlen mit keinem erwarteten Wert für die C-H oder die C-C-Aufspaltung der XPS-Signale. Es zeigte sich weiterhin, dass die Einführung von zusätzlichen Peaks ohne Annahme bezüglich Lage und Intensität nicht möglich war. Um Vergleiche zu Methan ziehen zu können, wurde jedem der vier Beiträge eine Vibrationsaufspaltung, verursacht durch die C-C-Bindungsschwingung, zugeordnet. Die Werte für den Energieabstand von 185 meV und den S-Faktor von 0,241 wurden aus Gasphasenexperimenten von Ethan übernommen [20] (siehe Abbildung 6.2). Hierbei ist zu beachten, dass die Bindung des Adsorbates an die Oberfläche durchaus einen Einfluss auf die Schwingungen des Ethyl-Moleküls haben kann. In Ermangelung besserer Annahmen werden mögliche Einflüsse durch die Bindung auf die Oberfläche vernachlässigt. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abbildung 6.9. zu sehen. Die Peaks 1 und 2 (rot) stehen hierbei für Signale der direkt an die Oberfläche bindende CH<sub>2</sub>-Gruppe (C<sup>1</sup>). Peak 2, mit einem festen Abstand von 185 meV und einem Intensitätsverhältnis von 0,241, steht für die C-C-Vibrationsaufspaltung von Peak 1. Mit einem durch den Fit ermittelten Abstand von 420 meV zu Peak 1 schließt sich Peak 3 (blau) auf der Hochenergieseite an, begleitet von seiner C-C-Aufspaltung, dem Peak 4 (blau). Unter der Annahme, dass die C-H-Vibrationsaufspaltung analog zu Methyl auf Platin im Bereich von 400 meV liegt, handelt es sich bei Peak 3 um die Superpositionierung des adiabatischen Peaks der CH<sub>3</sub>-Gruppe (C<sup>2</sup>) mit dem ersten, durch C-H-Schwingung erzeugten Peak der CH<sub>2</sub>-Gruppe. Ausgehend von einem S-Faktor von 0,17 je C-H-Bindung analog zum Methan und unter Anwendung des „linear coupling“-Modells lässt sich ein Intensitätsverhältnis von 1,34 zwischen den Peaks 1 und Peak 3 vorhersagen ( $\text{Int}(3)=(1+2 \cdot 0,17) \cdot \text{Int}(1)=1,34 \cdot \text{Int}(1)$ ). Dies beinhaltet die Überlegung, dass beide Kohlenstoffatome nahezu den selben

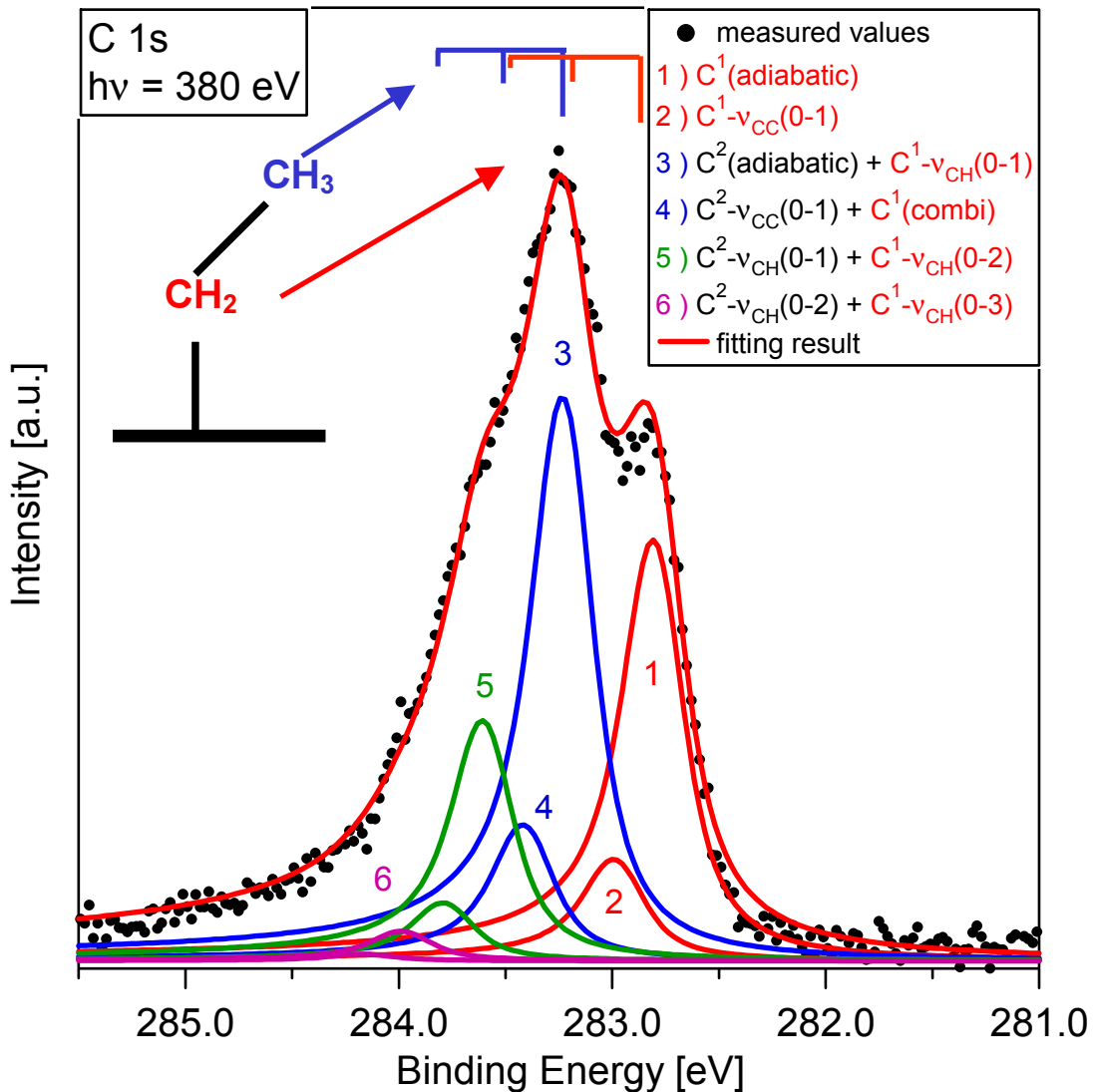


Abbildung 6.9: Entfaltung der C 1s-Spektren von Ethyl auf Pt(111) unter Berücksichtigung der C-H und der C-C-Vibrationsaufspaltung

Wirkungsquerschnitt bezüglich der Photoelektronenspektroskopie besitzen und keine nennenswert unterschiedliche Photoelektronenbeugung stattfindet. Somit wurde das Intensitätsverhältnis zwischen Peak 1 und 3 auf 1,34 fixiert. Die Intensitäten der Peaks 5 und 6, welche wiederum eine Überlagerung der Vibrationsaufspaltungen von beiden Kohlenwasserstoffgruppen darstellen, wurden ebenso aufgrund des „linear coupling models“ fixiert. So wurde für den Peak 5 eine Intensität von 0,06 des Peaks 1 und 0,50 des  $C^2$ -Anteils von Peak 3 gewählt ( $\text{Int}(5) = 0,34^2/2 \cdot \text{Int}(1) + (3 \cdot 0,17) \cdot \text{Int}(1)$ ). Peak 6, als Überlagerung der zweiten Vibrationsaufspaltung der  $C^2$ -Gruppe mit der dritten der  $C^1$ -Gruppe erhielt eine Intensität von 0,06 bezüglich  $C^2$ . Sowohl Peak 5 als auch Peak 6

werden beide von einem weiteren Signal begleitet, welches die C-C-Vibrationsaufspaltung mit einem Abstand von 185 meV und einer relativen Intensität von 0,241 berücksichtigt. Im Fall von Peak 6 ist aufgrund der geringen Intensität dieses Signal nicht mehr sichtbar. Betrachtet man die Abstände zwischen den Peaks, so lässt sich zwischen Peak 3 und Peak 5 ein Wert von 370 meV und zwischen Peak 5 und Peak 6 ein solcher von 380 meV finden. Insgesamt gibt die resultierende Summe der Einzelpeaks die Messkurve sehr gut wieder. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass die oben getroffenen Annahmen richtig sind, insbesondere da die C-H-Vibrationsaufspaltung für beide Kohlenstoffe im Bereich der für Kohlenwasserstoffe auf Platin gefundenen Werte zwischen 370 und 420 meV (siehe oben) liegt. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, dass die Vibrationsaufspaltung des C<sup>1</sup>-Atoms nicht genau dem Abstand des adiabatischen Signals von C<sup>2</sup> entsprechen muss, was zu geringen qualitativen Einschränkungen bei dem erhaltenen Fitergebnis führt, da sich die Abweichungen fortpflanzen. Eine genauere Analyse ist zum einen aufgrund der Auflösung nicht möglich. Des Weiteren würde die Einführung weiterer Peaks, um beispielsweise Peak 3 in einen adiabatischen und einen ersten angeregten Anteil von Peak 1 zu trennen, die Kapazitäten des Auswerteprogramms sprengen. Gleichzeitig zeigt dieses Experiment sehr gut die Bedeutung des S-Faktors zur Identifikation von unbekanntem Signalen. Die Zuordnung der CH<sub>2</sub>- und der CH<sub>3</sub>-Gruppe zu den jeweiligen Signalen aufgrund von Vergleichen mit bereits bekannten Peakpositionen wäre nicht so ohne weiteres möglich gewesen. Zwar zeigt Peak 1 mit einer Bindungsenergie von 282,80 eV eine gewisse Ähnlichkeit zu Methyl, welches bedeckungsabhängig bis 282,59 eV erscheint (siehe Kapitel 4). Geht man allerdings zu Peak 3 bei 283,22 eV über, so ist diese Zuordnung bereits nicht mehr möglich. Zum Vergleich würde sich hier Ethylidin (CCH<sub>3</sub>) anbieten. Allerdings erscheinen hier beide Kohlenstoffsignale bei einer Bindungsenergie von 283,96 eV, so dass keine Übereinstimmung gefunden wird. Des Weiteren durchgeführte mathematische Anpassungen unter Anwendung der Überlegung, die CH<sub>3</sub>-

Gruppe dem Signal bei 282,80 eV und die CH<sub>2</sub>-Gruppe dem höherenergetischen Peak zuzuordnen, lieferten kein befriedigendes Ergebnis.

### 6.2.3. Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie für Ethan

Wie schon bei Methan, wurden auch in diesem Fall die Parameter des Überschalldüsenstrahls variiert, um einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten zu untersuchen. Insbesondere die geringere Dissoziationsenergie der C-C-Bindung würde eine homolytische Spaltung des Moleküls im Zuge der Adsorption anbieten, zumal Methyl als Adsorbat bereits bekannt ist. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 6.10. gezeigt.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Spektren zunächst auf den selben Untergrund und anschließend auf die gleiche maximale Intensität normiert. Es kann festgestellt werden, dass unabhängig von der verwendeten Energie dieselbe spektrale Form beobachtet wird. Im gesamten beobachteten Energiebereich ließ sich also kein anderes Adsorbat als Ethyl finden. Grundsätzlich wird durch die aktivierte Adsorption ausschließlich eine C-H-Bindung gebrochen. Ein Hinweis auf die Bildung von Methyl oder anderen Adsorbaten ließ sich bei der verwendeten Oberflächentemperatur von 140 K nicht finden.

Betrachtet man allerdings die Dissoziationswahrscheinlichkeit, so lässt sich wiederum der Einfluss der Molekularstrahlparameter feststellen. Eine Zusammenstellung verschiedener Experimente ist in Abbildung 6.11. gezeigt. Die Bedeckung wurde, wie in den vorherigen Kapiteln durch den Vergleich mit der Intensität der C1s-Signale der Sättigungsbedeckung von Ethen bestimmt und beziehen sich auf Moleküle auf der Oberfläche. Generell wurde hierbei ein Methanfluss von 2 sccm verwendet, bei einer Proben temperatur von 140 K. Betrachtet man bei einem konstanten Seedingverhältnis von 3,5% Ethan in He das Adsorptionsverhalten als Funktion der Düsentemperatur (hellblau, orange,



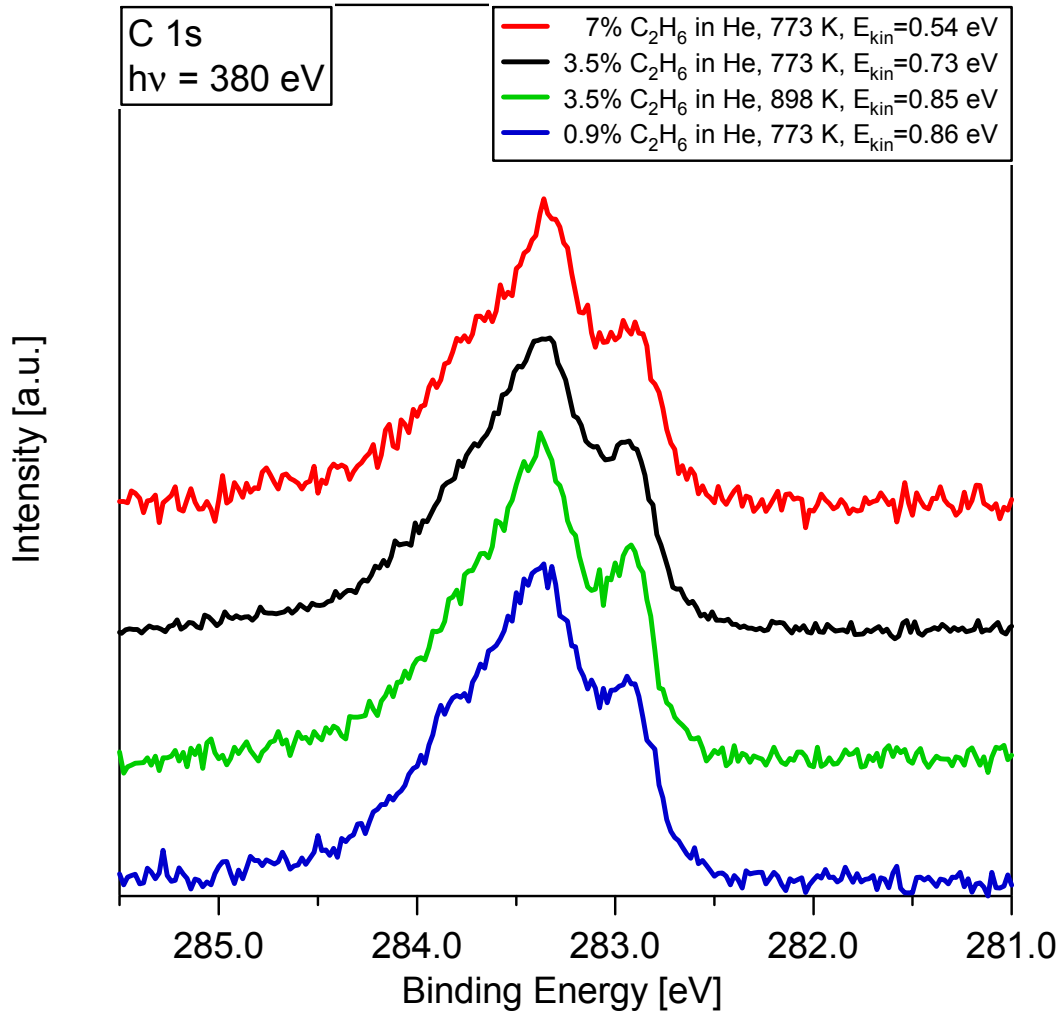


Abbildung 6.10.: C 1s-Signal der jeweiligen Sättigungsbedeckung von Ethyl auf Platin aufgrund unterschiedlicher Strahlenergien durch „Seeding“ und Heizen der Düse.

schwarz, gelb), zeigt sich ebenso wie für Methan (Methyl) eine stetige Zunahme des Anfangshafffaktors und der Endbedeckung.

Bezüglich des Einflusses der Vibrationsanregung der adsorbierenden Moleküle bietet sich ein Vergleich zwischen den beiden Kurven mit den niedrigsten kinetischen Energien an (hellblau, violett). Wie aus den Experimenten für Methan nicht anders zu erwarten, zeigt auch hier das Experiment ohne Heliumbeimischung bei einer geringeren kinetischen Energie und einer höheren Düsentemperatur einen höheren Hafffaktor und eine höhere Endbedeckung (vergleiche Daten für 0,25 und 0,36 eV).

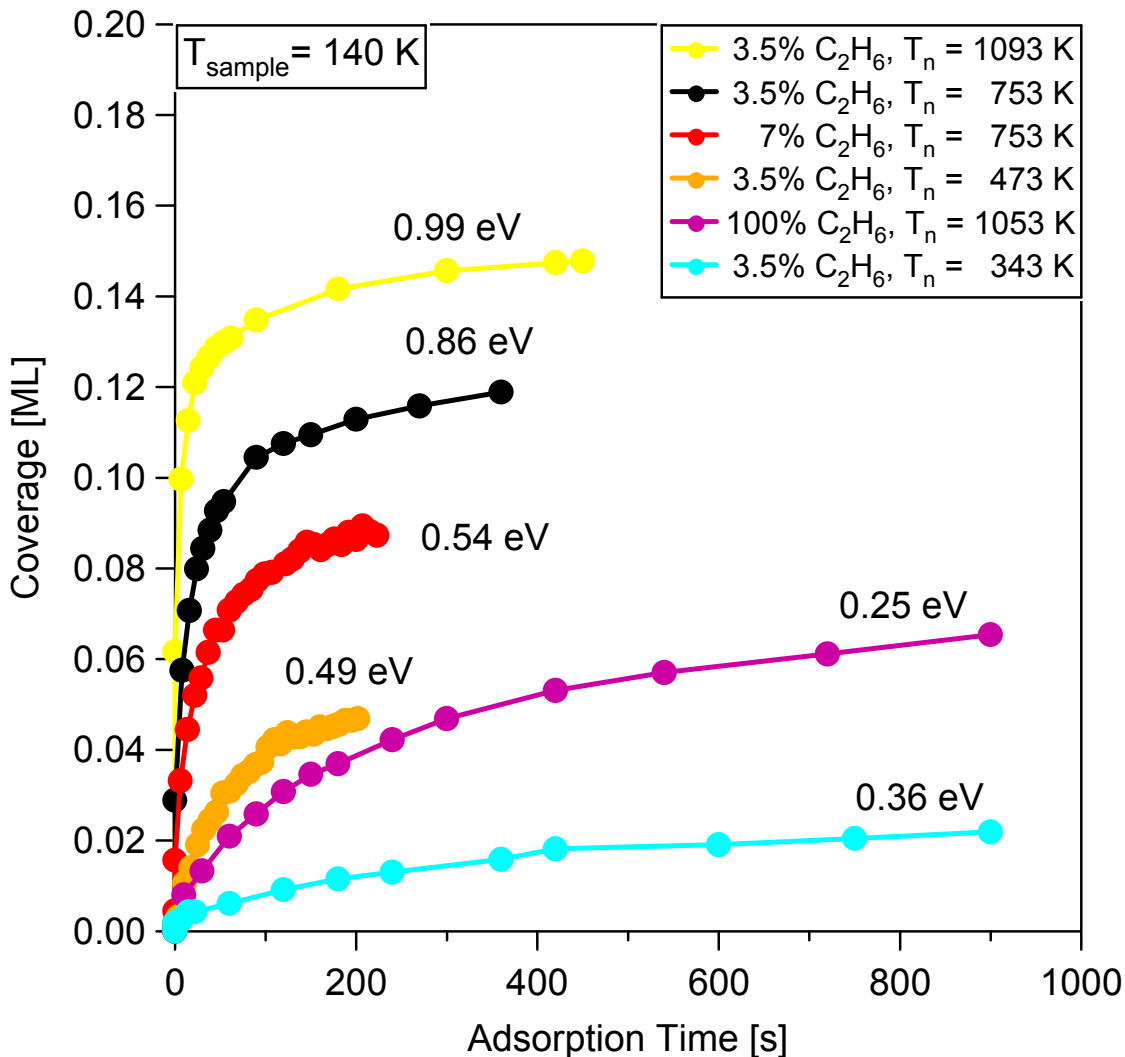


Abbildung 6.11.: Zusammenstellung des Adsorptionsverhaltens bei unterschiedlichen Strahlparametern. Die Zahlen geben die jeweiligen kinetischen Energien an, bestimmt durch Flugzeitmessungen. Der Ethanfluss betrug generell 2 sccm.

Somit kann auch bei diesem System der Schluss gezogen werden, dass die Vibrationsanregung einen signifikanten Beitrag zur Dissoziationswahrscheinlichkeit beim Adsorptionsprozess besitzt als die kinetische Energie. Durch Differenzierung wurde für die in Abbildung 6.10 gezeigten Graphen jeweils der relative Anfangshafffaktor bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.12. zu sehen. Bezüglich der Variation der Düsentemperatur bei konstantem Seedingverhältnis (hellblau, orange, schwarz, gelb) lässt sich in der halblogarithmischen Darstellung ein kontinuierlicher Anstieg finden. Im

beobachteten Energiefenster erhöht sich der Anfangshafffaktor um etwa den Faktor 200.

Vergleiche mit der Literatur zur dissoziativen Adsorption von Ethan zeigen zwischen 0,6 und 1 eV einen Anstieg um etwa den Faktor 10 [112]. Dies steht in annehmbarer Übereinstimmung mit Abbildung 6.12. Zu beachten ist hierbei

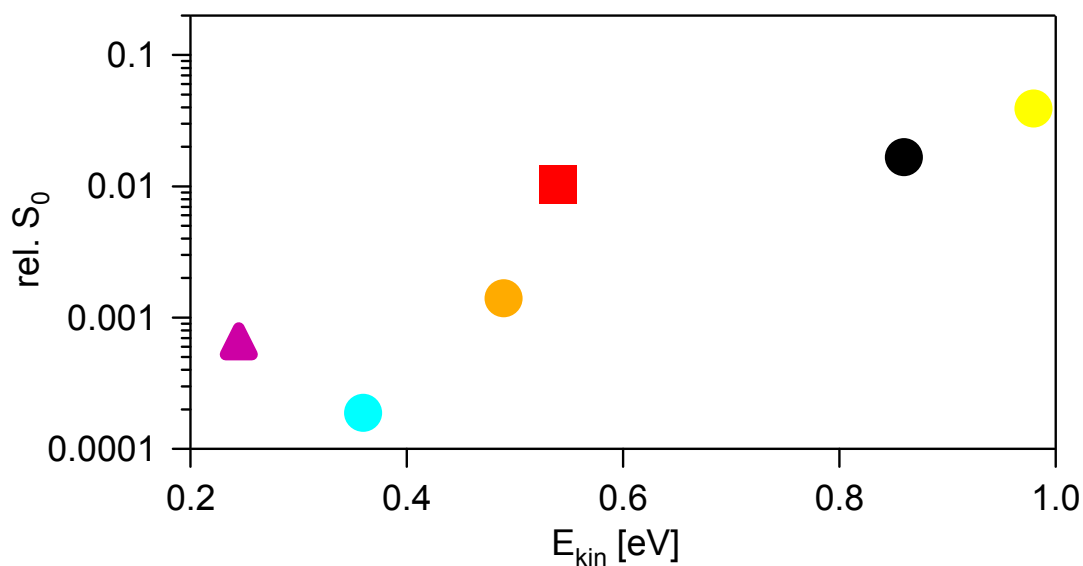


Abbildung 6.12.: Die relativen Anfangshafffaktoren in Abhängigkeit der kinetischen Energie. Die Farben entsprechen der Abbildung 6.10..

allerdings die Tatsache, dass bei den Literaturwerten eine Oberflächentemperatur von 550 K verwendet wurde und ein direkter Vergleich somit nicht möglich ist. Die verwendeten Düsentemperaturen lagen dort zwischen 500 und 850 K.

Im Zuge der Adsorptionsuntersuchungen wurde auch versucht, Informationen über eine mögliche strahlungsinduzierte Dehydrierung zu gewinnen. Als einziger Effekt einer längeren Bestrahlungsdauer wurde im Wesentlichen die Verbreiterung der beiden adiabatischen Peaks von Ethyl gefunden. Hierdurch ist eine geringere Trennung der Strukturen im XP-Spektrum erkennbar. Dies könnte ein Hinweis auf die Bildung von Ethen als strahlungsinduzierte Adsorbatschädigung sein, da die Position des Hauptpeaks von Ethen (bei 283,16 eV, siehe Kapitel 4) zwischen den beiden Ethylpeaks zu finden ist.

Eine genaue mathematische Analyse war aufgrund der geringen Peakabstände nicht möglich.

## 6.2.4. Thermische Entwicklung der adsorbierten Ethyl-Spezies

Eine wesentliche Fragestellung war hierbei, ob eher die C-C oder die C-H-Bindungen infolge der Erwärmung von Ethyl auf der Oberfläche gespalten werden. Deshalb wurden TPXPS-Experimente durchgeführt, wie in Abbildung 6.13. dargestellt. Aus den C 1s-Spektren wurde hier ein „Density Plot“ erzeugt. Die Heizrate bei dem Experiment lag bei 0,2 K/s, die Ausgangsbedeckung bei 0,12 ML Ethyl. Ausgehend vom Ethylsignal lässt sich im Bereich zwischen 200 und 275 K ein Intermediat erkennen. Es zeigt zwei Peaks bei 283,12 und 283,51 eV. Aufgrund der Lage beider Peaks im XPS und dem Intensitätsverhältnis lässt sich dieses Signal Ethen auf der Platinoberfläche zuordnen (siehe Kapitel 4). Direkt anschließend lässt sich das typische Verhalten einer Ethen bedeckten Platinoberfläche beobachten. Beginnend mit etwa 250 K ist die Entstehung von Ethylidin ( $\text{CCH}_3$ ) zu erkennen, klar identifizierbar anhand der Peakpositionen bei 283,95 und 284,32 eV und des Intensitätsverhältnisses von 0,24. Ab etwa 400 K ist die Bildung von Kohlenstoff als Ergebnis des letzten Dehydrierungsschritts erkennbar. Die quantitative Auswertung des „Density Plots“ ist in Abbildung 6.14. zu sehen. Sehr gut erkennbar ist hierbei der kleine Temperaturbereich zwischen 215 und 280 K, in welchem Ethen auf der Oberfläche detektiert wird. Dies demonstriert sehr gut den Vorteil von TPXPS-Experimenten im Gegensatz zu klassischen „Annealing-Methoden“, bei welchen die Spezies aufgrund der allgemein größer gewählten Temperaturabstände leicht übersehen worden wäre. Bezüglich der Gesamtmenge an Kohlenstoff lässt sich feststellen, dass mit der Bildung von Ethen ein Verlust in der Gesamtintensität des C 1s-Signals einher geht. Dies ist auf einen weiteren Reaktionskanal, die rekombinative Desorption

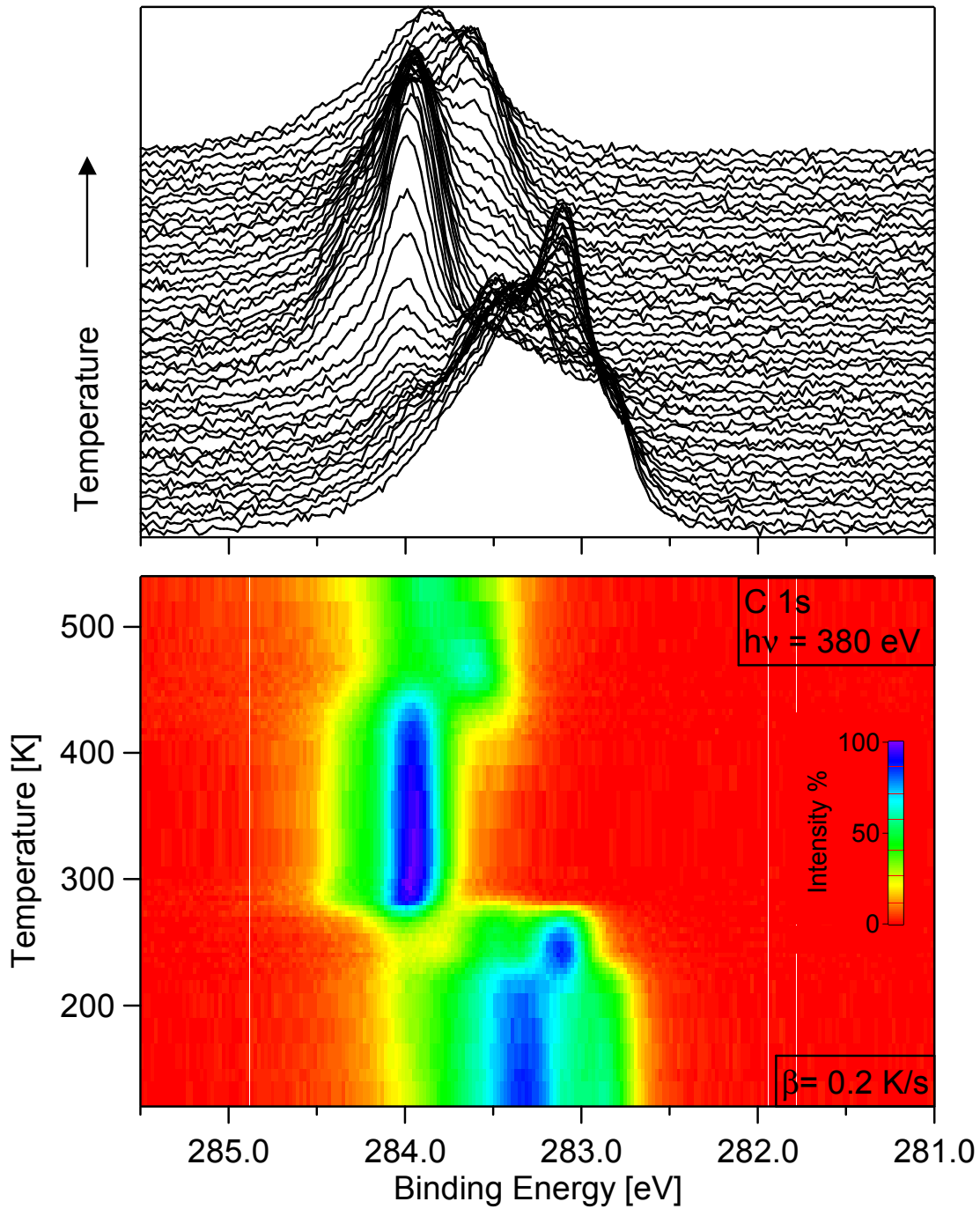


Abbildung 6.13.: Der „Density Plot“ und die Wasserfalldarstellungen zeigen ein TPXPS von Ethyl auf Platin mit einer Heizrate von 0,2 K/s.

zu Ethan, zurückzuführen. Dieser Prozess wird auch in der Literatur mit einer Desorptionstemperatur von 250 K beschrieben [71]. Im gezeigten Experiment lag die desorbierende Menge bei etwa 24 % der Anfangsintensität.

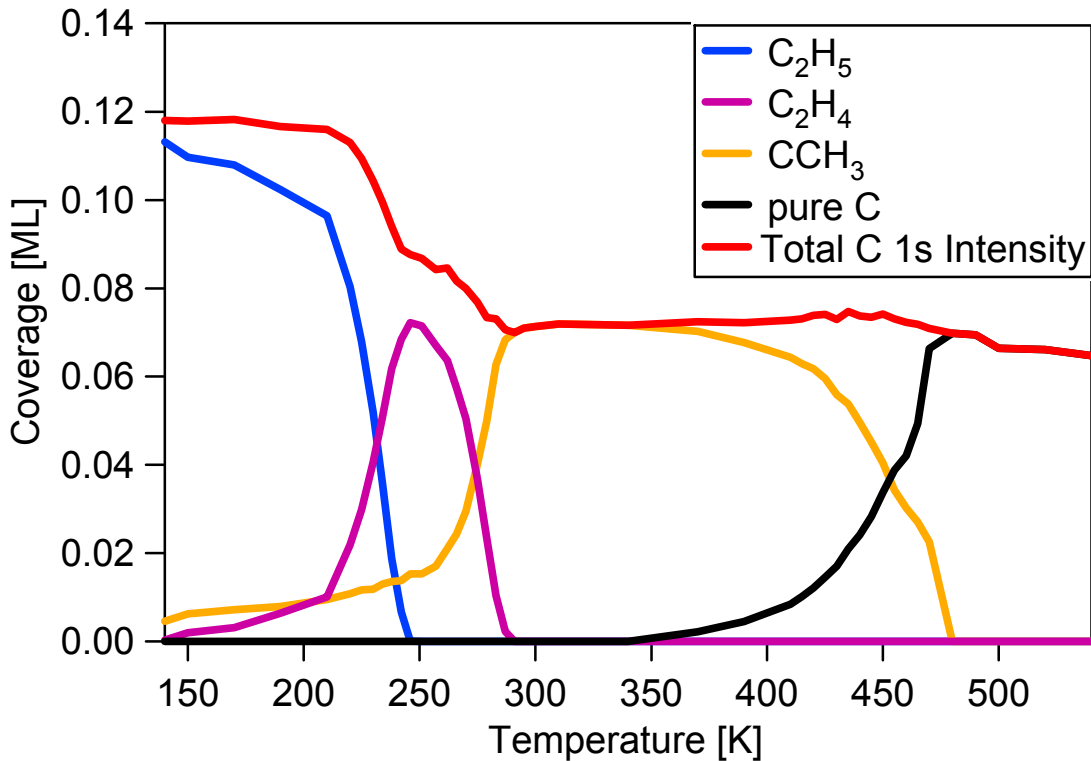


Abbildung 6.14.: Quantitatives Ergebnis des „Density Plot“ aus Abbildung 6.13. Alle Bedeckungen beziehen sich auf 2 Kohlenstoffatome.

Ob es analog zur Desorption von Methyl auf Platin eine feste Restbedeckung gibt, konnte aufgrund mangelnder Versuche mit unterschiedlichen Anfangsbedeckungen nicht geklärt werden.

Betrachtet man die Gesamtintensität zwischen Ethen und Ethylidin, so ist auch hier eine gewisse Abnahme zu erkennen. Dieses Phänomen wurde bereits im Kapitel 4 im Rahmen der Untersuchungen zur Dehydrierung von Ethen gefunden und beruht auf der Desorption von Ethen. Die offensichtlichen Unterschiede in der Desorptionsmenge von dort oben 40% und hier 16% lassen sich leicht durch unterschiedliche Ausgangsbedeckungen für gesättigte Ethenlagen und den hier aus Ethyl gewonnenen Schichten erklären. Vergleicht man die beiden Experimente bezüglich der Übergangstemperaturen, so wird in beiden Fällen die Bildung von Ethylidin ab 260 K beobachtet. Mit dem Erreichen von 300 K ist dieser Prozess abgeschlossen und Ethen zeigt keine Intensität mehr im XP-Spektrum.

## 6.3. Dissoziative Adsorption von Ethan auf Ni(111)

Da Ethan, wie oben besprochen, ein weiterer wichtiger Bestandteil von Erdgas ist [36], wurde das Adsorptionsverhalten und die thermische Entwicklung der adsorbierten Moleküle ebenso auf Nickel untersucht.

### 6.3.1. Beobachtung anhand der C 1s-Spektren

Ein typisches C 1s-Spektrum von Ethyl auf Ni(111) ist in Abbildung 6.15. gezeigt.

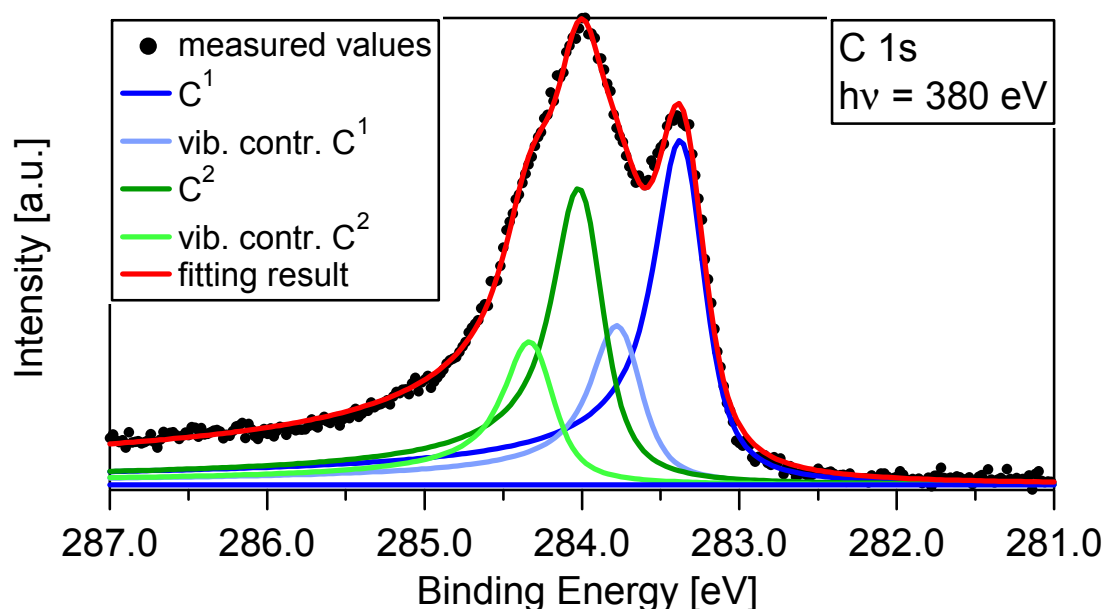


Abbildung 6.15.: C 1s-Spektrum von Ethyl auf Ni(111) die kinetische Energie betrug 0,84 eV, die Oberflächentemperatur 140 K.

Zur Erzeugung der kinetischen Energie von 0,84 eV wurde bei einer Düsentemperatur von 873 K ein Seedingverhältnis von 3,5 % Ethan in Helium verwendet. Auch bei Nickel wurden grundsätzlich alle Adsorptionsexperimente bei mindestens 140 K Oberflächentemperatur durchgeführt, um Physisorption und damit die strahlungsinduzierte Bildung von Ethyl zu vermeiden. In

weiteren Versuchen, bei welchen die kinetische Energie durch die Variation der Molekularstrahlparameter verändert wurde, konnten bei dieser Oberflächentemperatur keine anderen adsorbierten Spezies auf der Nickeloberfläche nachgewiesen werden. Aufgrund der großen Ähnlichkeit der Spektren zu den Ergebnissen auf Pt(111) liegt auch hier die Interpretation als unsymmetrisches Molekül nahe.

### 6.3.2. Auswertung

Wie Abbildung 6.15. zeigt, sind zwei Hauptpeaks deutlich zu erkennen. Sie liegen bei dem gezeigten Spektrum bei 283,35 und 283,99 eV, ihre energetische Position variiert mit der Bedeckung ( $< 80$  meV). Neben diesen beiden adiabatischen Signalen war ebenso eine Vibrationsstruktur zu erwarten, bedingt durch die C-H und die C-C-Schwingungen im Molekül. Zwei weitere Peaks wurden verwendet, um die C-H-Schwingung zu beschreiben. Für die mathematische Analyse wurde die Annahme gemacht, dass alle Peaks dieselben Breiten und Asymmetrieparameter besitzen, die Positionen und die Abstände wurden nicht fixiert. Wie in Abbildung 6.15. zu sehen, beschreiben diese Peaks das Messsignal gut und fanden somit Verwendung für die quantitative Analyse der Spektren. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Vibrationsaufspaltung, welche durch die C-C-Bindung des Moleküls entsteht, bislang nicht durch eigene Peaks berücksichtigt wurde, sondern durch die Asymmetrie der bereits Vorhandeneren. Beide adiabatischen Peaks zeigen während des gesamten Adsorptionsprozesses ein konstantes Intensitätsverhältnis von etwa 0,77, was die Zuordnung zu den beiden chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatomen des Ethyls nahe legt ( $C^1$  und  $C^2$  in Abbildung 6.16.). Die Abweichung vom erwarteten Intensitätsverhältnis von 1,0 lässt sich zum einen durch unterschiedliche Photoelektronenbeugung beider Beiträge erklären. Vibrationsanregungen des Peaks bei 283,35 eV liefern zum anderen zusätzliche Beiträge im Bereich von 283,99 eV, die hier



nicht berücksichtigt wurden. Wie auch schon bei Ethyl auf Pt(111) vermutet, ist auch strahlungsinduzierte Adsorbatschädigung eine mögliche Ursache für die Abweichung.

Wie bereits an anderen Stellen durchgeführt, wurden auch hier die Vibrationsaufspaltungen und die S-Faktoren bestimmt, um weitere Aussagen

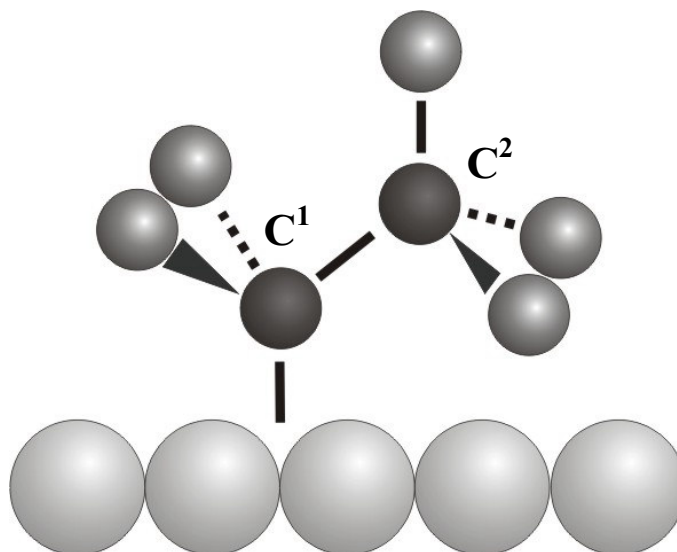


Abbildung 6.16.: Modell von Ethyl auf Nickel in der gestaffelten Konformation.

über das System treffen zu können. Für die Vibrationsaufspaltung wird für  $C^1$  ein Wert von  $400 \pm 20$  meV, für  $C^2$   $304 \pm 4$  meV gefunden, was eine deutliche Abweichung von dem Ergebnis für Methyl von etwa 352 eV darstellt. In der Literatur sind hierzu keine Vergleichswerte von adsorbiertem Ethyl auf Nickel zu finden. In Abbildung 6.16. ist ein Modell des adsorbierten Ethyls dargestellt. Geht man davon aus, dass die Bindung zwischen dem  $C^1$ -Kohlenstoffatom und dem Adsorptionsplatz normal zur Oberfläche orientiert ist und die Hybridisierung erhalten bleibt, so stehen die beiden Wasserstoffatome mit etwa  $109^\circ$  zur Oberflächennormalen. Der größere Abstand wirkt einer Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen und den Oberflächenatomen entgegen und verhindert somit das bereits oben besprochene „mode softening“. Eine Reduzierung der Schwingungsfrequenz ist somit nicht zu verzeichnen. Im Gegenzug stehen die Wasserstoffatome des zweiten Kohlenstoffs ( $C^2$ ), insbesondere bei gestaffelter Konformation, näher an der

Oberfläche, woraus stärkere Wechselwirkungen resultieren. Diese können sich in einer deutlichen Reduzierung der Schwingungsfrequenz widerspiegeln. Betrachtet man die über Abbildung 6.15. ermittelten S-Faktoren, so wird für  $C^1$  ein Wert von  $0,39 \pm 0,03$  und für  $C^2$   $0,46 \pm 0,03$  gefunden. Erwartet wird ein Verhältnis von 2:3 für die S-Faktoren, um obige Zuordnung zu rechtfertigen. So wurde der  $C^1$ -Kohlenstoff der  $CH_2$ -Gruppe und der  $C^2$ -Kohlenstoff dem Methyl zugeordnet. Betrachtet man allerdings die zu kleine Differenz zwischen beiden Werten, so lässt sich der Unterschied nicht klar der einen zusätzlichen C-H-Bindung an  $C^2$  zuordnen. Hierfür ist es nötig, weitere Annahmen für die mathematische Entfaltung der Spektren zu treffen.

Aufgrund mangelnder Erkenntnisse in der Literatur über Adsorbatsysteme wurde hierbei auf Werte aus Gasphasenexperimenten [20] unter Zuhilfenahme des „linear coupling“-Modells (Kapitel 4) zurückgegriffen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.17 zu sehen.

Peak 1 (blau) und 4 (grün) werden hierbei den beiden adiabatischen Signalen der beiden Kohlenstoffatome  $C^1$  und  $C^2$  zugeordnet. Die beiden Signale bei 283,26 eV und 283,92 eV zeigen ein Intensitätsverhältnis von anfänglich 0,92, welches während des Experimentes bis auf 0,70 sinkt. Die Aufnahme eines Spektrums nach Erreichen der Endbedeckung an einer anderen Position der Probe lieferte allerdings wieder ein Verhältnis von 0,91, so dass die Veränderung im Intensitätsverhältnis einer strahlungsinduzierten Veränderung des adsorbierten Ethyls zuzuschreiben ist.

Beide adiabatische Signale werden in freiem Abstand von zwei weiteren Signalen begleitet, Peaks 3 (violett) und Peak 5 (orange). Für beide wurde aufgrund des „linear coupling models“ ein festes Intensitätsverhältnis von 0,34 ( $C^1$ -Kohlenstoff der  $CH_2$ -Gruppe) und 0,49 ( $C^2$ -Kohlenstoff der  $CH_3$ -Gruppe) angenommen. Aufgrund ihres Abstandes von  $440 \pm 12$  meV und  $320 \pm 15$  meV liegen beide Signale im Bereich einer C-H-Vibrationsaufspaltung und werden dieser zugeordnet. Weiterhin war zur bestmöglichen Beschreibung der gemessenen Daten die Berücksichtigung der C-C-Vibrationsaufspaltung notwendig. Sowohl die adiabatischen als auch die ersten angeregten Signale der C-H-Schwingungen werden durch jeweils einen Peak begleitet, welcher

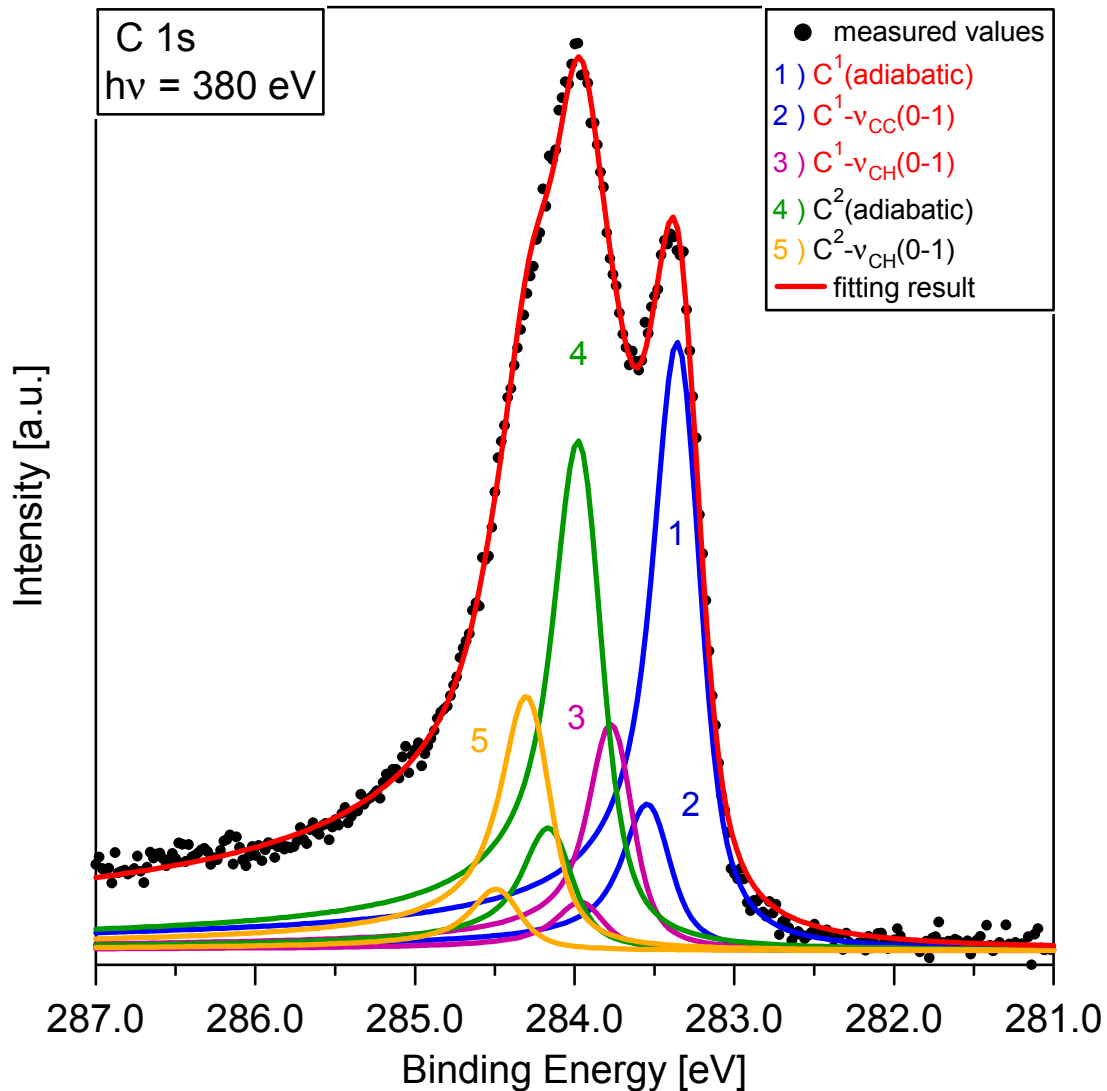


Abbildung 6.17.: Entfaltung der C 1s-Spektren aus Abbildung 6.15. von Ethyl auf Ni(111) unter Berücksichtigung der C-H und der C-C-Vibrationsaufspaltung

dieser weiteren Aufspaltung Rechnung tragen soll (exemplarisch Peak 2 für Peak 1, beide blau). Hierbei wurde bei einem festen Signalabstand von 185 meV ein Intensitätsverhältnis von 0,241 verwendet, welches aus Gasphasenmessungen von Ethan bestimmt wurde [20]. Es ist allerdings zu beachten, dass keine schwingungsspektroskopischen Ergebnisse über Ethyl auf Nickel vorliegen, welche die verwendeten Werte für die C-C-Schwingung stützen.

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten und dem Ergebnis der mathematischen Anpassung stützt zunächst, wie im Fall von Ethyl auf

Platin bereits beschrieben, die Zuordnung der beiden adiabatischen Signale zu den jeweiligen Kohlenstoffatomen. Die aus der Auswertung gewonnenen unterschiedlichen Werte für die C-H-Vibrationsaufspaltung stützen unter dem Gesichtspunkt des oben vorgestellte Modell eines partiellen „mode softening“ diese Signalzuordnung. Zur Verifizierung sind jedoch schwingungsspektroskopische Daten unerlässlich.

### 6.3.3. Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie für Ethan

Ebenso wie bei den vorhergehenden Systemen wurden auch hier zur Erzeugung unterschiedlicher kinetischer Energien die Molekularstrahlparameter, also Seedingverhältnisse und die Düsentemperatur, variiert. Das Resultat ist in Abbildung 6.18. zu sehen.

Alle Bedeckungen wurden, wie bereits eingangs erläutert, mit Hilfe von Ethen normiert. Deutlich ist das bereits bekannte Verhalten zu erkennen. Mit steigender kinetischer Energie ist generell ein größerer Anfangshaftfaktor, angezeigt durch die größere Anfangssteigung des Graphen, zu erkennen. Ob für alle eingestellten Energien dieselbe Sättigungsbedeckung erreichbar ist, ließ sich aufgrund der unzureichenden Messdauer nicht klären. Die nähere Betrachtung der drei Experimente mit der höchsten Endbedeckung legt dies allerdings nicht nahe. Hier wurde bereits ein horizontaler Bereich erreicht, so dass kein nennenswerter Zuwachs der Bedeckung aufgrund des geringen Haftfaktors zu erwarten ist. Auffälligerweise zeigen die beiden Graphen für 0,54 und 0,67 eV nahezu das gleiche Verhalten. Dies kann wieder als gutes Beispiel dafür dienen, dass die Vibrationsanregung der Moleküle durch die Düsentemperatur einen signifikanten Einfluss hat. Mit der Verdopplung des Seedingverhältnisses geht eine Verminderung der kinetischen Energie einher. Diese wird insgesamt um 0,13 eV vermindert. Die erhöhte Schwingungsanregung aufgrund der um 100 K höheren Düsentemperatur

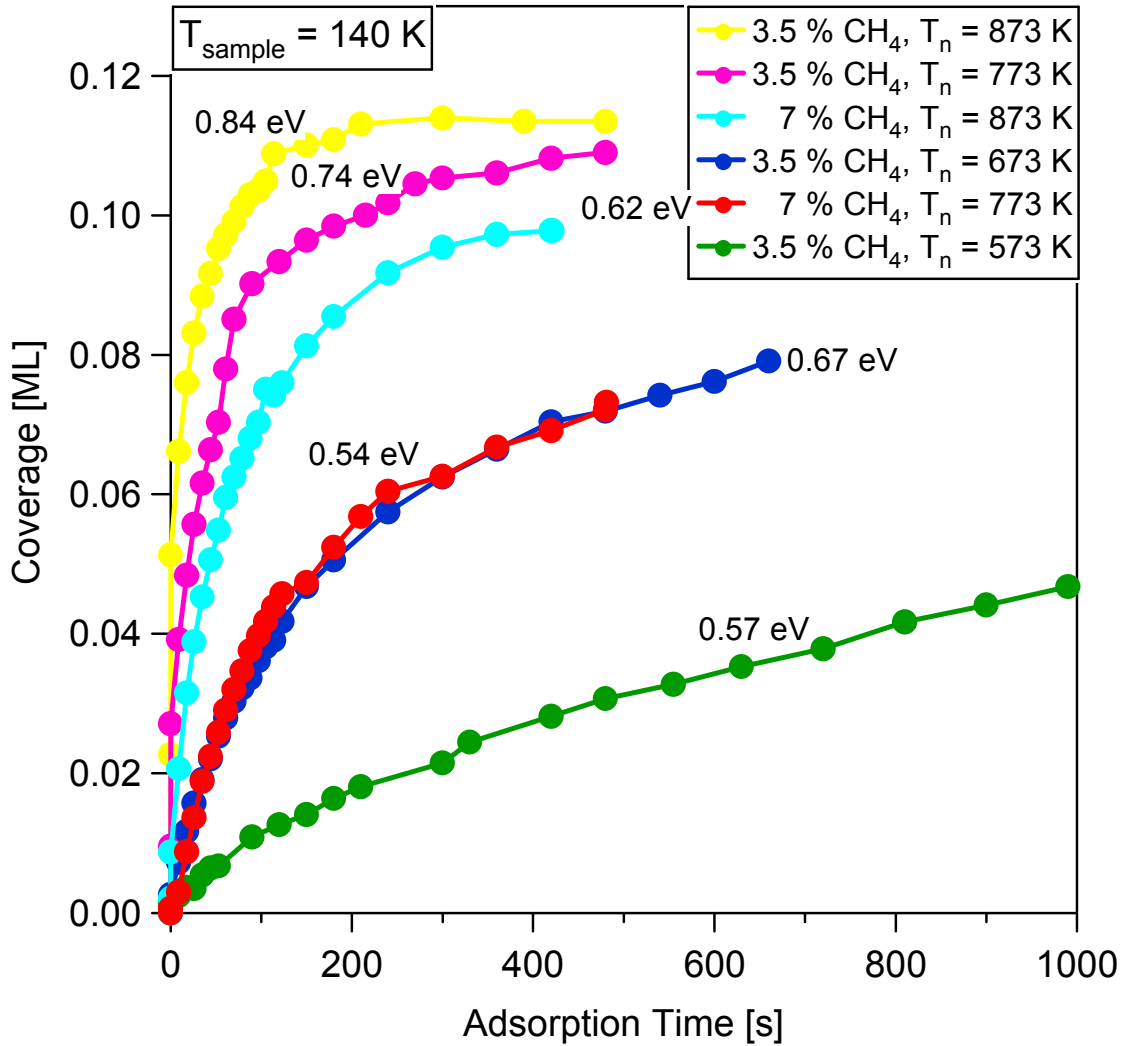


Abbildung 6.18.: Änderung der Bedeckung in Abhängigkeit der Adsorptionszeit. Die Oberflächentemperatur lag in jedem Fall bei 140 K, der Ethanfluss generell bei 2 sccm.

gleicht den Effekt vollständig aus und sorgt in beiden Fällen für das gleiche Adsorptionsverhalten.

### 6.3.4. Thermische Entwicklung der adsorbierten Ethyl-Spezies

Auch in diesem Fall wurden durch TPXPS-Untersuchungen die stabilen Oberflächenspezies bei den jeweiligen Substrattemperaturen untersucht. Das Ergebnis ist in Form eines „Density Plots“ in Abbildung 6.19. dargestellt.

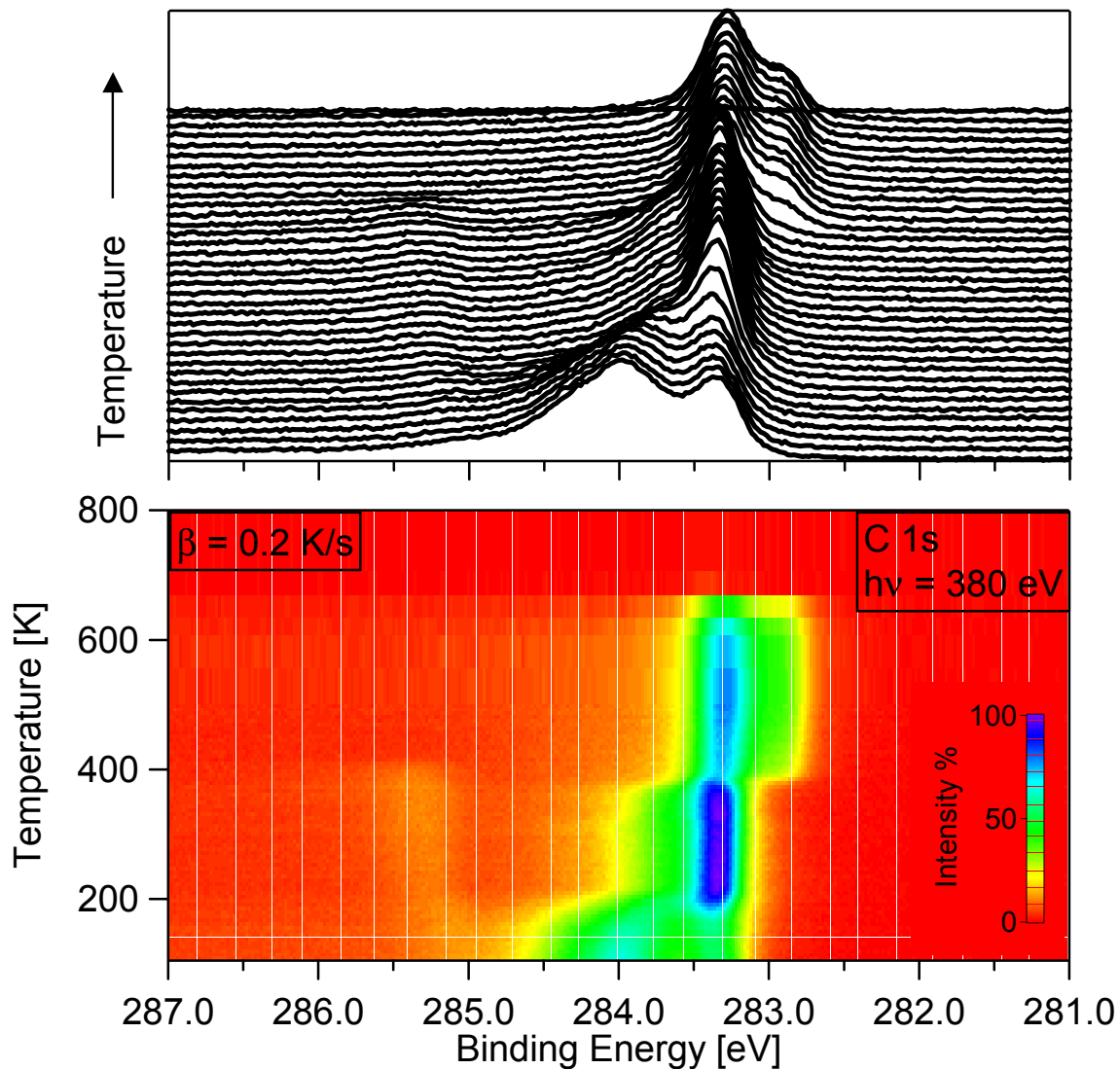


Abbildung 6.19.: Wasserfalldarstellung und „Density Plot“ eines TPXPS-Experimentes von Ethyl auf Ni(111). Die Heizrate betrug 0,2 K/s.

Ausgehend von dem durch vier Peaks beschreibbarem Ethyl, wird mit Erreichen von 180 K eine neue Spezies erkennbar. Sie ist charakterisierbar durch zwei Signale bei 283,36 und 283,77 eV. Aufgrund der Position im XP-Spektrum und dem Intensitätsverhältnis, lässt sich das Signal als Ethin interpretieren. Analog zum bereits bekannten Verhalten tritt die nächste Änderung im Bereich von 400 K ein. Die Vibrationsaufspaltung geht verloren, zusätzlich zu dem Peak bei 283,40 eV ist ein weiteres Signal bei 282,91 eV zu erkennen. Durch weitere Dehydrierung ist reiner Kohlenstoff entstanden. Mit dem Überschreiten von 700 K verschwindet dieser, wie bereits bei vorhergehenden Experimenten auf Ni(111), im Volumen des Kristalls. Eine detaillierte Analyse ist in Abbildung 6.20. zu sehen.

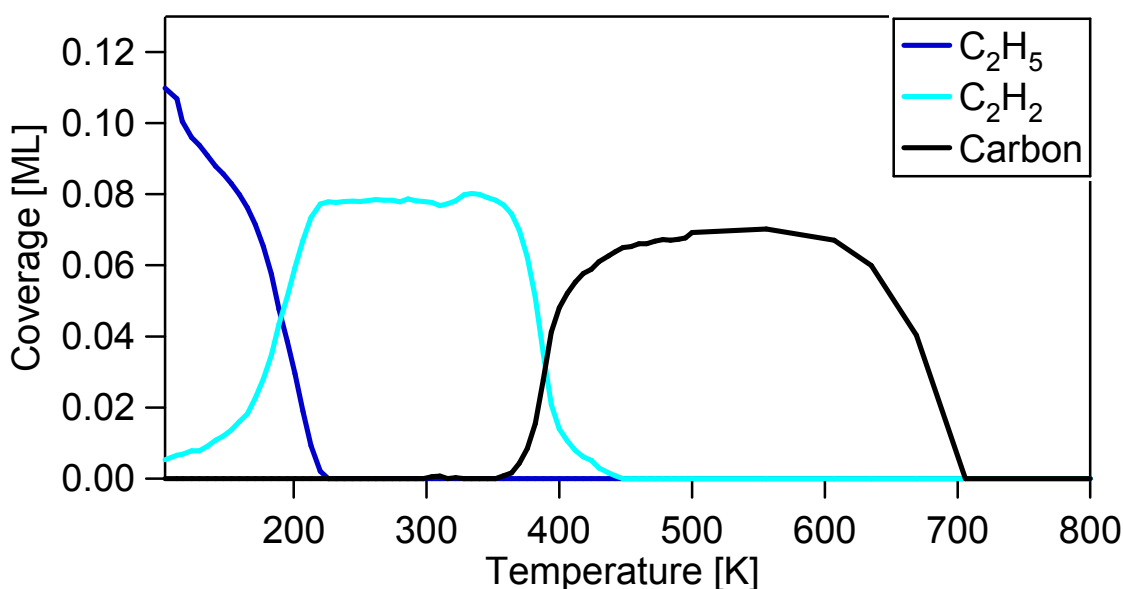


Abbildung 6.20.: Ergebnis der Entfaltung des TPXPS-Experiments. Die Ausgangsbedeckung wurde durch 3,5 % Ethan in Helium bei 873 K Düsenterperatur erzeugt.

Es lässt sich anhand der Abbildung gut zeigen, dass Ethyl direkt in Ethin übergeht. Eine genauere Analyse der entfalteten Spektren gibt keinerlei Hinweis auf ein Intermediat wie Ethin, Ethylidin, Ethyliden, Vinyl oder Vinylidin. Als weiterer Reaktionsweg findet wohl rekombinative Desorption statt, was sich aus der Reduzierung der Intensität im C 1s-Spektrum schließen lässt. Wie auch bereits oben, vom Beispiel Ethen auf Nickel bekannt, findet im Bereich von 400 K die Umwandlung von Ethin zu reinem Kohlenstoff statt. Auch

hierbei ist bei genauer Analyse der Spektren kein Intermediat auszumachen. Der Verlust der Intensität bei diesem Übergang hauptsächlich mit Photoelektronenbeugung erklärt, auch wenn Desorption als weiterer Schritt nicht ausgeschlossen werden kann.



## 6.4. Zusammenfassung und Vergleich

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund des höheren Molekulargewichts bei hinreichend niedrigen Oberflächentemperaturen auch unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff, bereits Physisorption von Ethan auf Pt(111) beobachtbar ist. Um das Studium der aktivierten dissoziativen Adsorption zu ermöglichen, war es somit notwendig, entsprechend hohe Oberflächentemperaturen ( $> 140$  K) zu wählen. Ein weiteres Problem war die Erkenntnis aus Gasphasenmessungen, dass sowohl die C-H als auch die C-C-Schwingungen des Moleküls für eine Vibrationsaufspaltung des XPS-Signales sorgen. Dies erschwert die mathematische Entfaltung der Spektren. Die näheren Untersuchungen zeigen, dass sowohl bei Platin als auch bei Nickel jeweils nur eine chemische Spezies auf der Oberfläche populierbar ist. Die Signale werden in beiden Fällen Ethyl zugeordnet und zeigen jeweils zwei chemisch unterschiedliche Kohlenstoffatome. Andere Adsorbate sind auch durch Variation der Parameter des Molekularstrahls bei 140 K nicht auf der Oberfläche nachzuweisen. Betrachtet man die Spektren von Ethyl auf Platin, so ist eine optimale Beschreibung der Messdaten nur unter Einbeziehung der C-C-Vibrationsaufspaltung zu bewerkstelligen. Unter Verwendung von Daten aus Gasphasenmessungen werden für die C-H-Aufspaltung der Signale Werte erhalten, die im Bereich der Ergebnisse von Methyl auf Platin liegen. Für Nickel werden für die beiden Kohlenstoffe unterschiedliche Vibrationsaufspaltungen gefunden. Die Einführung von Peaks, welche die C-C-Vibrationsaufspaltung berücksichtigen, ändert hierbei lediglich den Zahlenwert, nicht die Tendenz. Eine denkbare Erklärung wäre die räumliche Anordnung des Moleküls auf der Oberfläche und die daraus resultierenden unterschiedlichen Abstände der Wasserstoffatome zu den Metallatomen.

Vergleicht man die thermische Entwicklung der adsorbierten Schichten auf den beiden Metalloberflächen, so lässt sich in beiden Fällen rekombinative Desorption feststellen. Bezüglich der Dehydrierung lässt sich auf Platin die Bildung von Ethen mit den Folgeprodukten Ethylidin und reinem Kohlenstoff

nachweisen. Auf Nickel hingegen wird zunächst ohne weitere Zwischenprodukte Ethin erzeugt, welches seinerseits zu Kohlenstoff zerfällt. Insbesondere im Fall von Platin waren die Zwischenstufen auf der Oberfläche nur durch die Anwendung der TPXPS-Technik erfassbar, welche für einen geringen Abstand der aufgezeichneten Spektren auf der Temperaturachse sorgt.

Im Rahmen weitergehender Vergleiche wurde eine starke Übereinstimmung der Spektren von Ethen und Ethyl auf Nickel gefunden. Zur Differenzierung wurden exemplarisch einige Spektren von TPXPS-Experimenten herausgegriffen. Die Zusammenstellung ist in Abbildung 6.21. zu sehen. In beiden Fällen sind jeweils zwei Peaks zu erkennen. Diese liegen bei Ethen bei 283,50 eV und 284,11 eV, bei Ethyl bei 283,35 eV und 283,99 eV. Somit besteht ein Unterschied von 150 meV, bzw. 120 meV zwischen den beiden adiabatischen Peaks, welcher detailliert auch im direkten Vergleich der Spektren deutlich erkennbar ist. Ein Vergleich der Intensitätsverhältnisse war aufgrund der unterschiedlichen Messgeometrie und PED nicht möglich. Die deutlichsten Unterschiede sind durch den direkten Vergleich der thermischen Veränderungen der adsorbierten Schichten zu erkennen. Für 160 K ist bei Ethen noch keine nennenswerte Änderung festzustellen, während bei Ethyl beide Hauptpeaks schon nahezu dieselbe Intensität erreicht haben. Diese Tendenz lässt sich ebenso bei 190 K beobachten. Während bei Ethyl der niederenergetische Peak aufgrund der Bildung von Ethin eine deutlich größere Intensität als sein höherenergetischer Begleiter aufweist, besitzen im Fall von Ethen beide Signale bei dieser Temperatur nahezu dieselbe Intensität. Geht man zu höheren Temperaturen (220 und 280 K), so ist in beiden Fällen die Bildung von Ethin abgeschlossen. Während bei Ethen während des Übergangs ein deutlicher Peakshift zu beobachten ist, bleibt dieser bei Ethyl aus. Die Ursache ist hierbei natürlich in der oben bereits angesprochenen unterschiedlichen Lage der sonst so ähnlichen Spektren im Bindungsenergiefenster zu suchen.

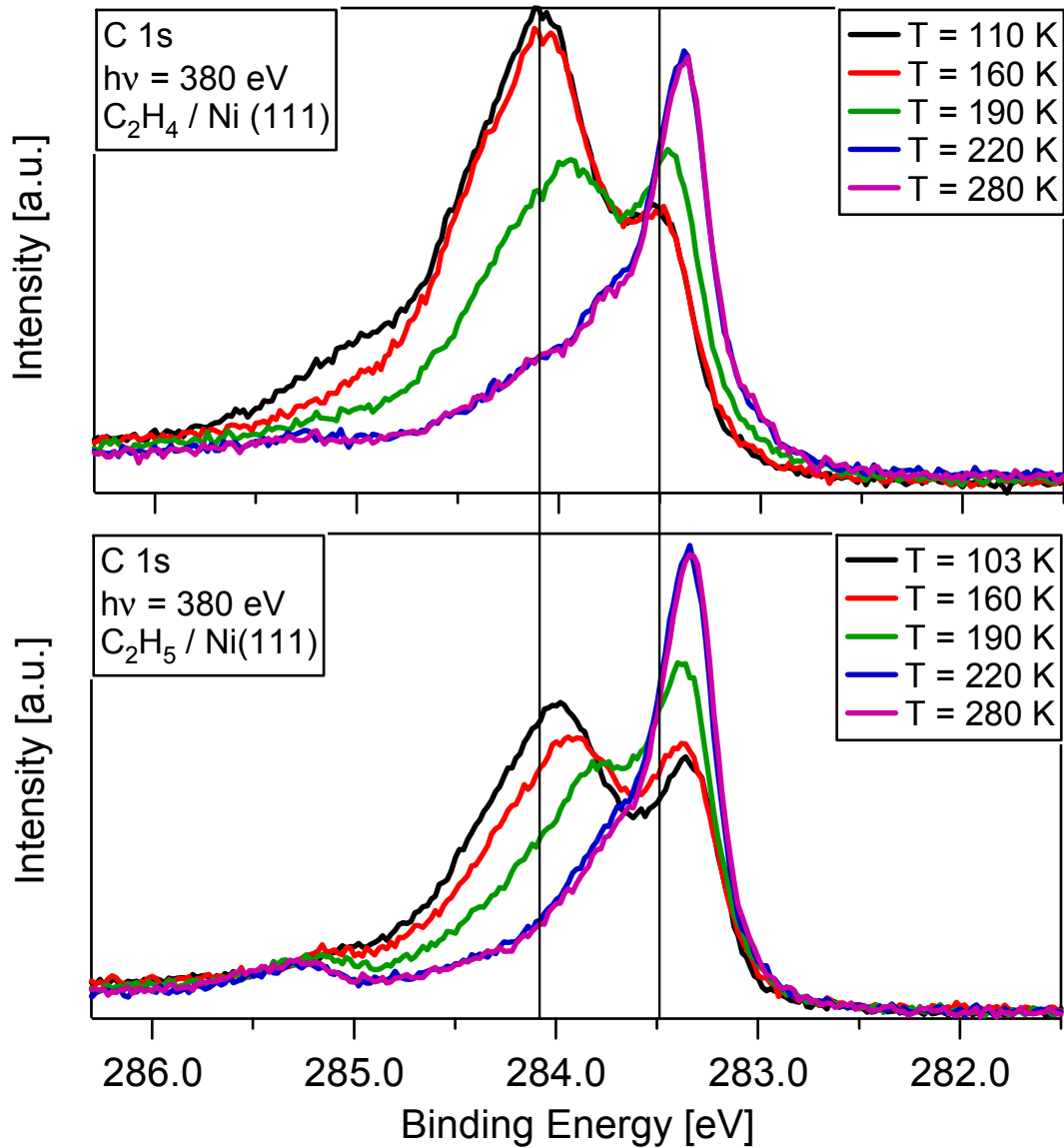


Abbildung 6.21.: Vergleich der Thermischen Entwicklung von Ethen (oben) und Ethyl (unten) bei ausgewählten Temperaturen.

Insgesamt lässt sich somit durch eine detailliertere Analyse der thermischen Entwicklung die Identität zweier unterschiedlicher Spezies zweifelsfrei beweisen.

7.

---

Methan auf  
Platin (355)

## 7.1. Allgemeines

Insbesondere in der letzten Zeit wurde mit einer systematischeren Erforschung des Einflusses von Stufen auf Metalleinkristallen auf Adsorptions- und Reaktionsprozesse begonnen [114]. Aufgrund der oft angenommenen höheren Reaktivität [115] könnten diese Kristalle einen Schritt zur Überbrückung des „materials gap“ darstellen. In der Arbeitsgruppe Steinrück wurde hierzu als erster Untersuchungsgegenstand ein Platinkristall mit der Orientierung  $\{355\}$  gewählt, wie in Abbildung 7.1. gezeigt.

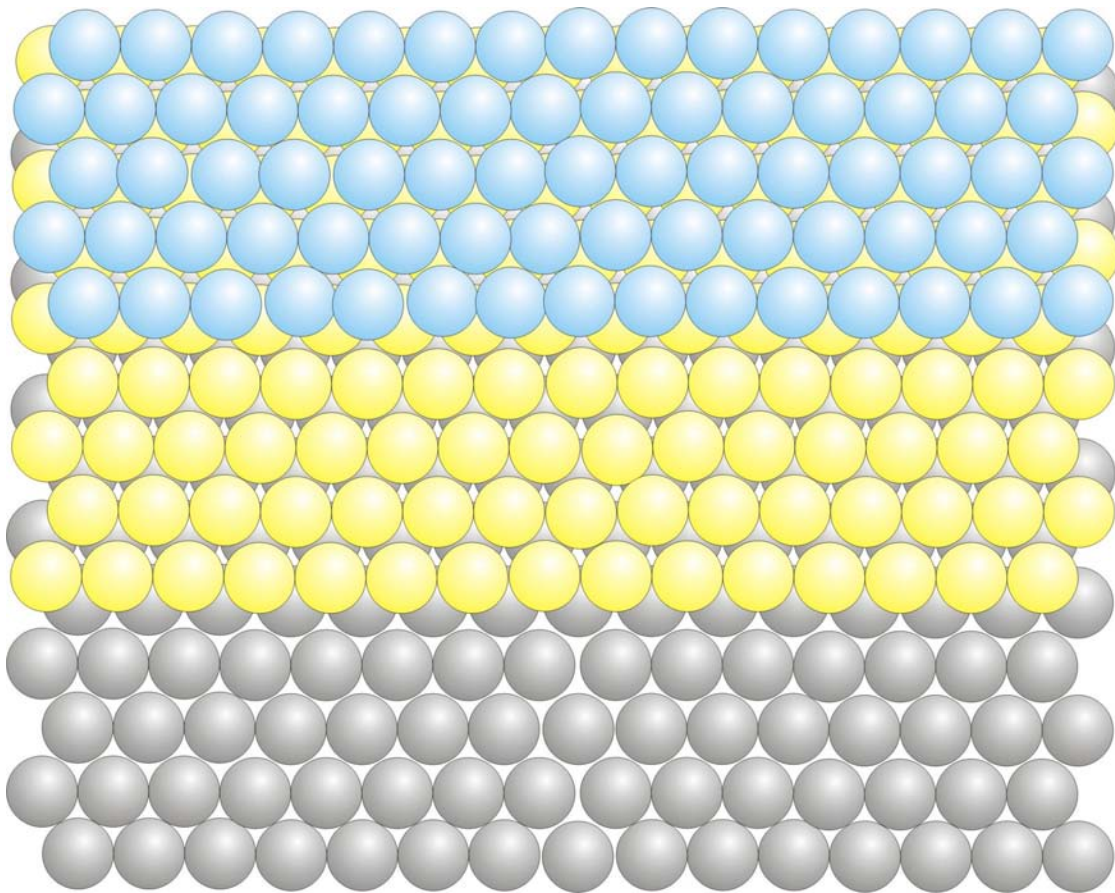


Abbildung 7.1.: Kugelmodell zur Aufsicht auf Pt(355). [116]

Dieser besitzt jeweils fünf Atomreihen breite Terrassen der Orientierung  $\{111\}$  und eine monoatomare Stufe, ebenfalls mit einer  $\{111\}$ -Orientierung. Aufgrund der Schnittebene besteht eine gute Vergleichbarkeit zu der glatten Pt(111)-

Oberfläche, da in jedem Fall nur {111}-Ebenen vorkommen. Die wesentlichen Fragestellungen bei dieser Untersuchung waren, ob eine an Stufenkanten adsorbierte Spezies überhaupt aufgrund eines eigenen XPS-Signals beobachtbar ist und in welcher Art und Weise die Stufen die dissoziative Adsorption beeinflussen können. Andere Untersuchungen zur Adsorption und zur Oxidation von Kohlenmonoxid konnten sowohl ein weiteres CO-Signal als auch den Einfluss der Kanten auf die chemische Reaktion nachweisen [117]. Bezüglich der Adsorption von Methan auf gestuften Oberflächen sind bislang lediglich Untersuchungen auf Platin (533) bekannt [118]. Hierbei sind die fünf Atomreihen breiten Terrassen auch in {111}-Richtung orientiert, während die Stufenkanten eine {100}-Orientierung aufweisen. Ein deutlicher Einfluss der Kanten ließ sich bei diesen Untersuchungen bei Oberflächentemperaturen von 150 und 600 K nachweisen. Der Anfangshafffaktor wurde im Vergleich zu Pt(111) erhöht. Diese Erhöhung ließ sich in Beiträge von Stufe und Terrasse separieren. Im Gegensatz zur Adsorption von Wasserstoff und Sauerstoff wurde auf der untersuchten Pt(533)-Oberfläche kein weiterer zusätzlicher Dissoziationskanal gefunden.

Insgesamt haben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auf Pt(355) noch exploratorischen Charakter. Die daraus erhaltenen Ergebnisse sind somit als vorläufig anzusehen.

## 7.2. Dissoziative Adsorption von Methan auf Pt(355)

Das Ergebnis einer in situ Adsorptionsbeobachtung für Methan auf Pt(355) im C 1s-Spektrum ist in Abbildung 7.2. gezeigt.

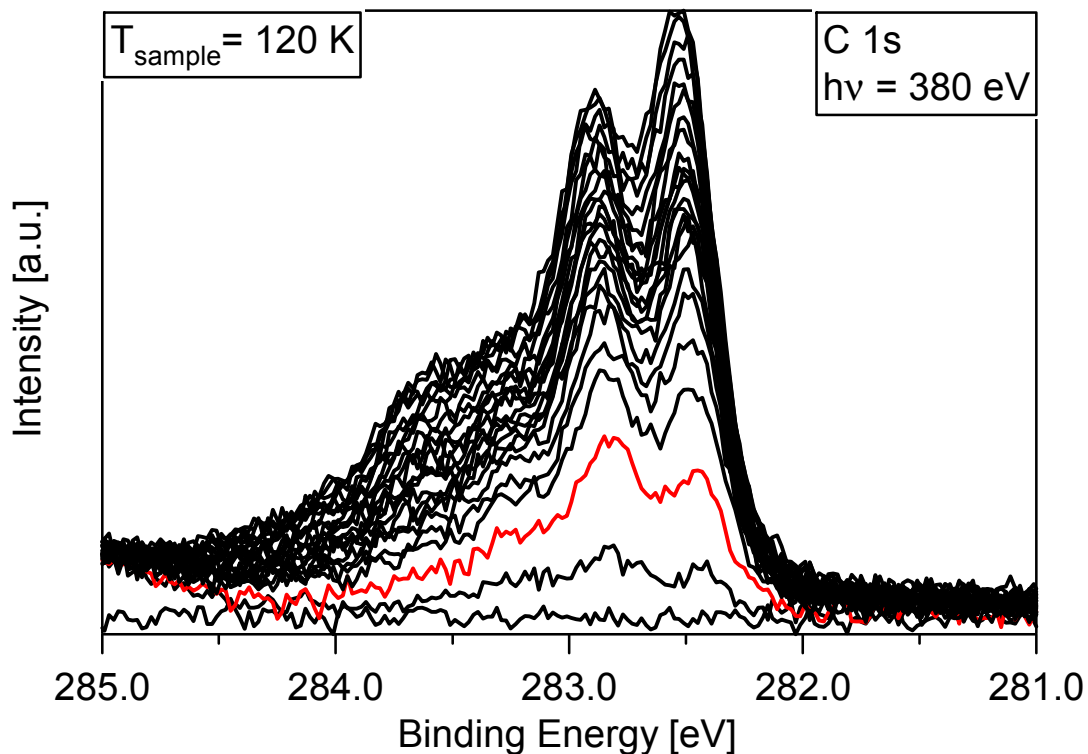


Abbildung 7.2.: C 1s-Spektren eines Adsorptionsexperimentes von Methan auf Pt(355). Das Seedingverhältnis betrug 5%, die Düsentemperatur 1073 K. Das rote Spektrum entstand nach etwa 10 s

Bei einer Oberflächentemperatur von 120 K wurde ein Molekularstrahl mit 0,71 eV kinetischer Energie verwendet. Deutlich ist ein Unterschied zu dem bereits bekannten Signal von Methyl mit einem adiabatischen Peak bei etwa 282,59 eV zu erkennen. Für kleine Adsorptionszeiten wird das Signal mit der höchsten Intensität bei etwa 282,85 eV gefunden. Mit zunehmender Bedeckung nimmt der Peak bei etwa 282,59 eV zu. Er erreicht jedoch nie das Intensitätsverhältnis zu seinem hochenergetischen Begleiter, welches aufgrund eines S-Faktors von 0,50, wie in Kapitel 4 bei Methyl auf Pt (111)

gefunden, zu erwarten ist. Die mathematische Anpassung des Spektrums mit der höchsten Bedeckung ist in Abbildung 7.3. dargestellt.

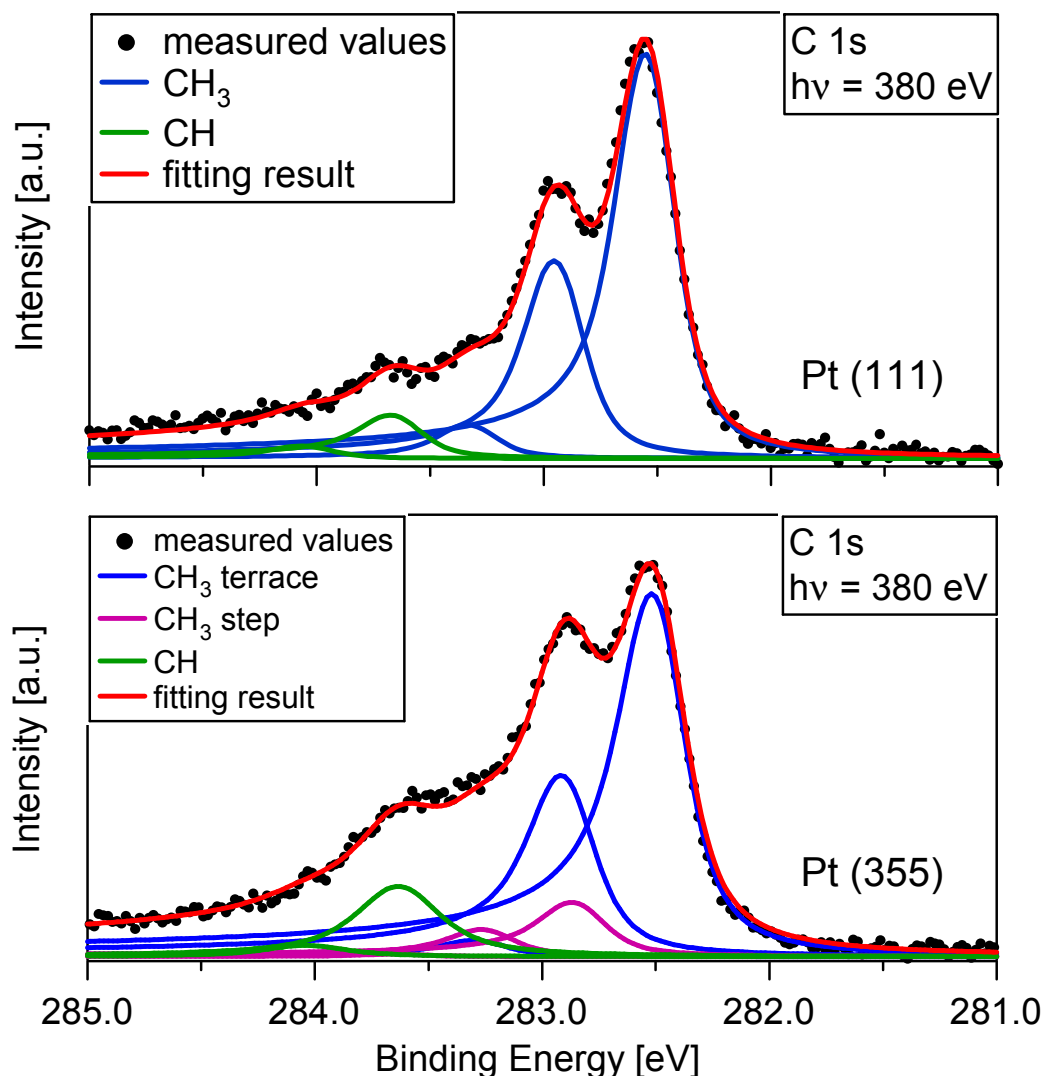


Abbildung 7.3.: Methyl auf Pt(111) (oben) und auf Pt(355) (unten).

Zum Vergleich ist hierbei in der Abbildung oben das in Kapitel 4 bereits besprochene Spektrum von Methyl auf einer Pt(111)-Oberfläche gezeigt. Unter der Annahme von zwei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen wurden zwei gleichartige Methylsignale verwendet. Jedes Einzelne besteht aus einem adiabatischen Peak mit freier Position und dem jeweils ersten und zweiten angeregten Peak. Beide wurden mit festem Intensitätsverhältnis von 0,50 und 0,125 nach dem „linear coupling“-Modell und festem Abstand von 400 meV nach den Untersuchungen auf Pt(111) fixiert [102]. Es zeigt sich hierbei eine



gute Übereinstimmung zwischen der mathematischen Anpassung und den erhaltenen Messwerten. Ein adiabatischer Peak bei 282.50 eV (blau) wird Methyl auf der Terrasse zugeordnet, da er nahezu die gleiche Bindungsenergie wie auf Pt(111) zeigt [102]. Bei 282.86 eV, in der Nähe des ersten angeregten Signals der Terrasse, lässt sich ein zweiter adiabatischer Peak finden (magenta). Dieser wird aufgrund seiner Position und der deutlich geringeren Intensität dem Adsorptionsplatz an der Stufenkante zugeordnet. Für beide adiabatischen Peaks wurde während des Adsorptionsprozesses eine Verschiebung der Bindungsenergie um 60 meV beobachtet. Diese wird auf die bereits in Kapitel 4 besprochene Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zurückgeführt. Die Bindungsenergieverschiebung ist hierbei deutlich geringer als im Fall von Pt(111). Gründe hierfür können sowohl die geringere absolute Bedeckung als auch kleinere Wechselwirkungen aufgrund der geringen Terrassenbreite sein. Aufgrund der Belastung des Adsorbates durch Synchrotronstrahlung ist das strahlungsinduzierte Dehydrierungsprodukt bereits im Spektrum zu erkennen. Für das als Methylidin identifizierte Produkt wurde lediglich ein Signal mit einer entsprechenden Vibrationsaufspaltung gefunden (grün); ein Adsorptionsplatz, welcher der Stufenkante zugeordnet werden könnte, ließ sich im C 1s-Spektrum nicht erkennen.

Die Variation der Energie des Molekularstrahls führte analog zu vorangegangenen Experimenten auf Pt(111) auch auf Pt(355) zu keinen neuen adsorbierten Spezies.

Allerdings lassen sich, wie oben bereits besprochen, zwei Adsorptionsplätze von Methyl im XPS unterscheiden. In Abbildung 7.4. ist die Entwicklung beider Plätze gegen die Adsorptionszeit aufgetragen. Gewählt wurde ein Experiment, mit einer vergleichsweise geringen kinetischen Energie. Hierbei ist sehr gut zu erkennen, dass der Haftfaktor für den Adsorptionsplatz an der Stufe höher ist als für die flachen Terrassen. Zur Quantifizierung sind genauere Auswertungen notwendig, welche später auch durchgeführt wurden. Des Weiteren lässt sich beobachten, dass beide Adsorptionsplätze von Anfang an besetzt werden. Beide Adsorptionsplätze werden statistisch von den Gasmolekülen getroffen und möglicherweise unter Berücksichtigung eines

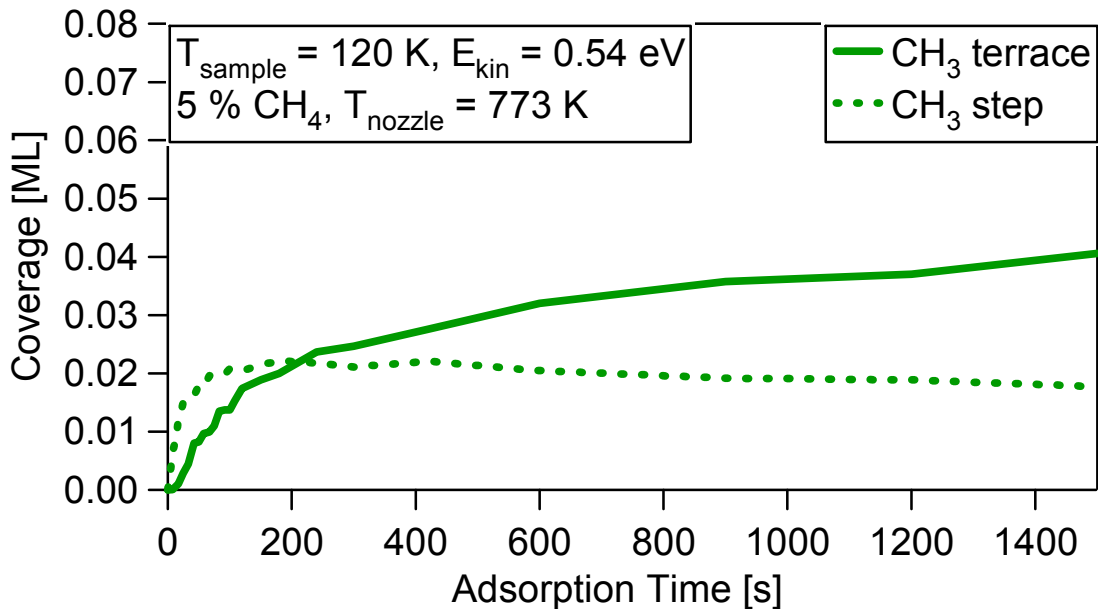


Abbildung 7.4.: Detaillierte Darstellung der „uptake“-Kurven für  $E_{kin} = 0,54$  eV.

platzabhängigen Haftfaktors besetzt. Inwiefern Diffusion von Methyl eine Rolle bei der Besetzung der unterschiedlichen Adsorptionsplätze spielt, ist bislang nicht geklärt. Aufgrund der geringen Intensitäten der spektroskopierten Spezies sind die relativen Bedeckungen und das daraus bestimmte Verhältnis zwischen Adsorptionsplätzen an der Stufenkante und auf der Terrasse fehlerbehaftet. Für die oben bereits angesprochene Variation der Energien des Molekularstrahls wird das in Abbildung 7.5. gezeigte Verhalten gefunden. Zur besseren Vergleichbarkeit sind oben die Ergebnisse von Pt(111) aus Kapitel 4 dargestellt.

Bei einer Oberflächentemperatur von 120 K wurde Methan mit unterschiedlicher Vibrations- und kinetischer Energie angeboten. Das Seedingverhältnis war hierbei konstant bei 5%. Analog zu Methan auf Pt(111) wurde die Bedeckung durch Intensitätsvergleiche mit Ethen auf Pt(111) bestimmt. Wie schon aus Kapitel 4 und 5 bekannt, ist auch im Fall von Methyl auf Pt(355) eine Abhängigkeit der Endbedeckung von der kinetischen Energie der Methanmoleküle zu sehen. Insgesamt fällt allerdings im direkten Vergleich zu Pt(111) auf, dass bei den gleichen Energien geringere Bedeckungen erreicht werden. Eine denkbare Erklärung hierfür wäre aufgrund der geringen Terrassenbreite eine geringere Anzahl freier Adsorptionsplätze, welche für den

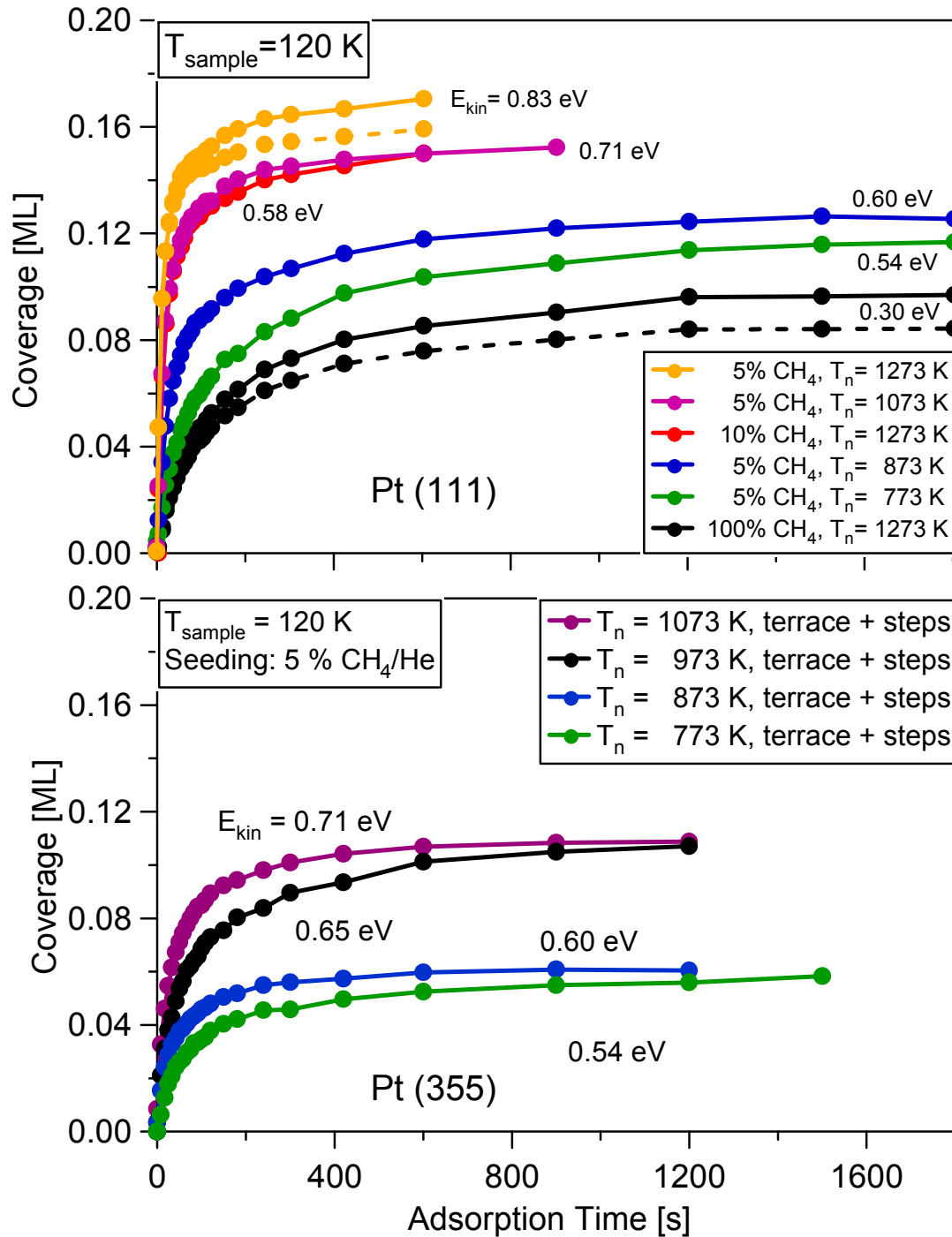


Abbildung 7.5.: Dargestellt ist die Änderung der Bedeckung mit der Adsorptionszeit für Pt(111) (oben) und Pt(355) (unten).

räumlichen Bedarf von Methyl ausreichend sind. Nähere Erkenntnisse, welche diese Überlegung stützen, gibt es aber nicht.

In Abbildung 7.6. ist nun die Entwicklung der Bedeckung, unterschieden in Terrasse und Stufenkante, auf der Probe dargestellt.

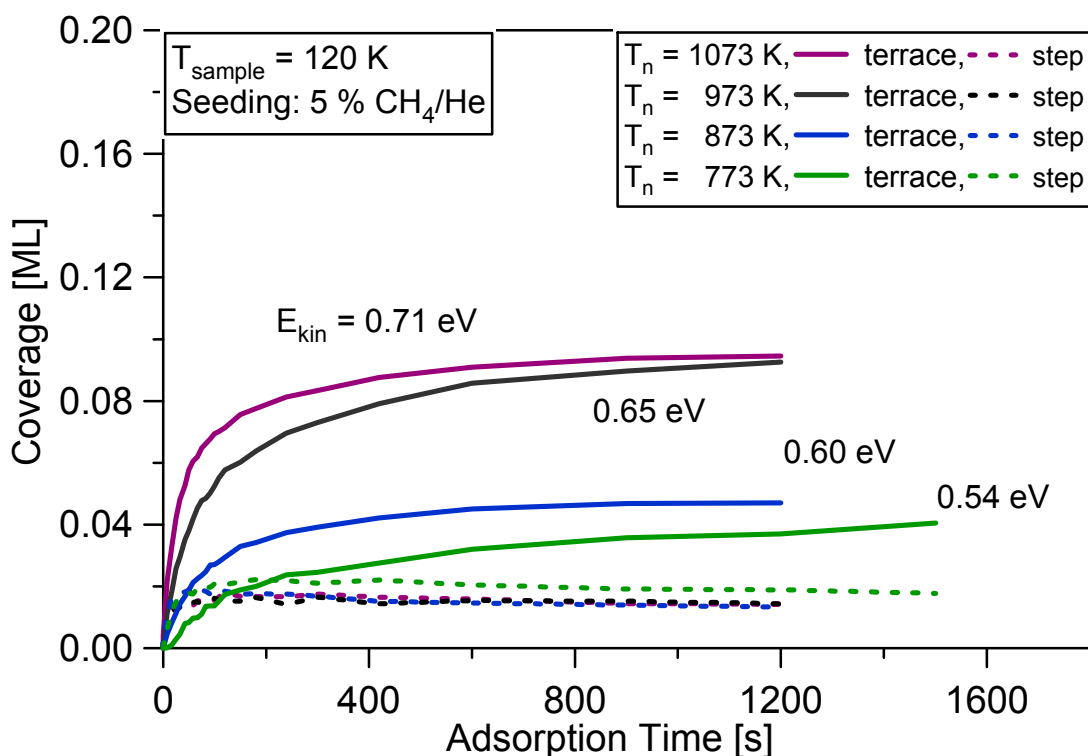


Abbildung 7.6.: Die Änderung der Bedeckung für die beiden unterschiedlichen Adsorptionsplätze an der Stufenkante und auf der Terrasse.

Betrachtet man die Graphik zunächst ohne Berücksichtigung der Ergebnisse für die geringste Düsentemperatur (grün), so lässt sich in Abhängigkeit der Strahlenergie immer das gleiche Verhalten für die Bedeckung der Adsorptionsplätze an der Stufenkante finden. Es wird immer die gleiche Sättigungsbdeckung von etwa 0,015 ML erreicht, eine geringe Abnahme resultiert aus der Schädigung des Adsorbats durch die Strahlung des Synchrotrons. Der Strahlenschaden wurde in dem oben gezeigten Graphen nicht aufgetragen. Die Endbedeckung an der Stufenkante wird in deutlich kürzerer Zeit erreicht, als auf der Terrasse.

Bezüglich der Adsorption auf der Terrasse wird das schon mehrfach beobachtete Verhalten gefunden. Mit steigender Energie nimmt der Anfangshafffaktor, bestimmt durch die Steigung des Graphen, zu. Des Weiteren wird, wie auf der glatten Platinoberfläche auch schon beobachtet,

eine höhere Endbedeckung erreicht. Vergleicht man hierbei die Graphen für 973 und 1073 K (schwarz, lila) Düsentemperatur, so konvergieren beide Kurven zu einer Sättigungsbedeckung.

Betrachtet man das Ergebnis für die Düsentemperatur von 773 K (grün), so ist eine geringfügig höhere Bedeckung der Stufenkante im Vergleich zu den anderen Experimenten zu erkennen. Dies ist im Wesentlichen auf einen größeren Fehler bei der mathematischen Beschreibung der Messdaten zurückzuführen. Die geringe Gesamtintensität und die etwa gleiche Peakhöhe führen hier zu einer größeren Varianz. Erwartungsgemäß wäre auch bei diesem Experiment die Bedeckung an der Stufenkante analog zu den anderen Versuchen. Wie schon im Fall von Pt(111) wurden hier ebenso die relativen Anfangshafffaktoren ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.7. zu sehen.

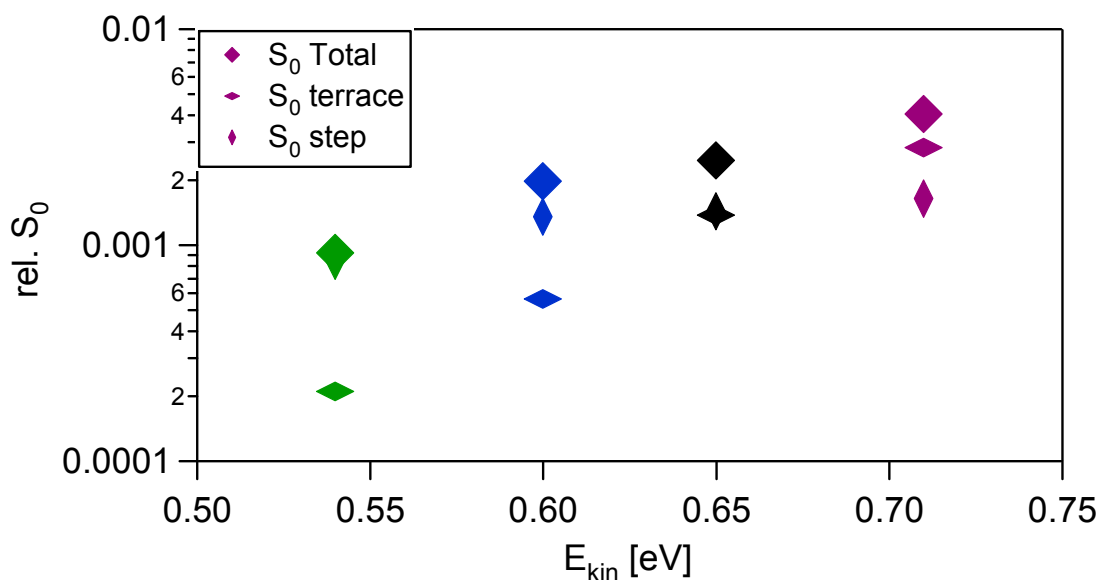


Abbildung 7.7.: Relative Anfangshafffaktoren in Abhängigkeit der kinetischen Energien. Die Farben entsprechen Abbildung 7.4. und 7.5.

Aufgetragen wurden hierbei die Hafffaktoren unterschieden nach Terrasse und Stufenkante, so wie die Werte, welche aus der Gesamtzunahme der Kohlenstoffintensität ermittelt wurden. Aufgrund möglicher Diffusion ist lediglich die Gesamtintensität mit anderen Experimenten vergleichbar. Außerdem bleibt zu erwähnen, dass wegen der makroskopischen Justierung der Winkel der Oberfläche zum Molekularstrahl um etwa  $12^\circ$  zur Normalen abweicht, was in Anbetracht der Abhängigkeit der senkrechten Komponente

kinetischen Energie mit dem Kosinus keinen großen Einfluss hat. Deutlich ist zu erkennen, dass der Haftfaktor an der Kante weniger von der kinetischen Energie abhängt. Hier ist lediglich eine Zunahme um den Faktor zwei zu beobachten. Für die Haftwahrscheinlichkeit auf der Terrasse wird im beobachteten Energiefenster nahezu dieselbe Zunahme um das etwa zehnfache beobachtet, wie im Fall des glatten Pt(111). Vergleicht man allerdings die Absolutwerte des Gesamthaftfaktors, so liegen diese im Fall von Pt(355) nahezu um den Faktor drei niedriger. In Anbetracht der erwarteten höheren Reaktivität (vergleiche Kapitel 7.1) ist dies nicht konsistent. Inwiefern die geringe Terrassenbreite und die daraus möglicherweise resultierenden strukturellen Einflüsse dafür verantwortlich sein können, ist bislang nicht zu beantworten.

### 7.3. Thermische Entwicklung auf Pt(355)

Aufgrund der höheren chemischen Aktivität der Stufen stellte sich beim System Methyl auf Pt(355) vor allem die Frage, ob durch thermische Einflüsse eventuell andere Reaktionsprodukte gewonnen werden können. Insbesondere die bei höheren Bedeckungen beobachtete C-C-Kopplung wäre ein denkbare Ergebnis [71]. Untersuchungen dieser Art wurden mit TPXPS-Experimenten durchgeführt. Ein „Density-Plot“ und die dazugehörigen Spektren eines solchen Experimentes sind in Abbildung 7.8. gezeigt. Die Ausgangsbedeckung wurde hierbei durch die Adsorption bei 120 K mit einer kinetischen Energie der auftreffenden Moleküle von 0,65 eV erzeugt. Deutlich zu erkennen ist der Übergang zwischen den adsorbierten Methylspezies und der Bildung von CH. Auffällig ist hierbei, dass für Methylidin lediglich eine einzige Spezies im XPS gefunden wird. Die Unterscheidung zwischen Adsorptionsplätzen an der Stufenkante und auf der Terrasse ist nicht zu treffen. Auch die bestimmten Intensitätsverhältnisse für die Vibrationsaufspaltung und die ermittelten Halbwertsbreiten der Peaks geben keinen Hinweis auf zwei unterschiedliche, sich gegebenenfalls überlagernde Signale. Sowohl die Blockierung der Stufenkante durch Wasserstoff, als auch die Notwendigkeit eines dreifachkoordinierenden Adsorptionsplatzes, welcher möglicherweise an der Stufenkante nicht gegeben ist, wäre als Erklärung hier denkbar. Das detaillierte Ergebnis der mathematischen Auswertung der Spektren ist in Abbildung 7.9. zu sehen. Deutlich zeigen sich hierbei Unterschiede in der Desorptions- bzw Zersetzungstemperatur für die beiden adsorbierten Methylspezies. Während das Methyl an der Stufenkante lediglich bis 240 K stabil ist, wird bis etwa 300 K noch Methyl auf Terrassenadsorptionsplätzen gefunden. Dies ist ein deutlicher Unterschied zur Pt(111)-Oberfläche, auf welcher Methyl lediglich bis 270 K zu finden ist. Inwiefern unbekannte stabilisierende Effekte auf den Platinterrassen für die Erhöhung der Desorptionstemperatur verantwortlich sind, muss im Rahmen dieser Untersuchungen unbeantwortet bleiben.

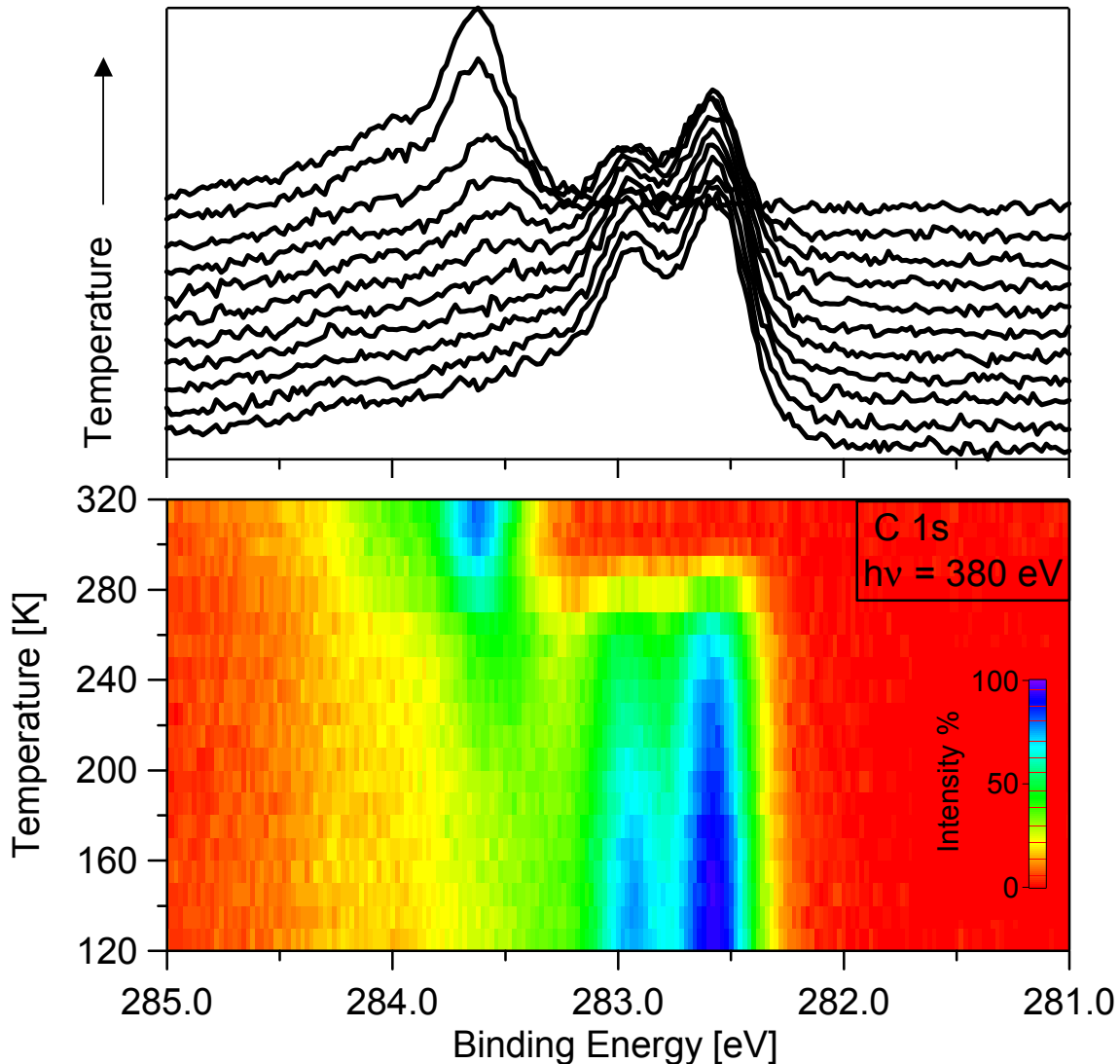


Abbildung 7.8.: „Density-Plot“ und Wasserfalldarstellung eines TPXPS-Experimentes. Die Heizrate betrug 0,5 K/s.

Betrachtet man des Weiteren die Methylidinpopulation, so fällt auf, dass diese bereits vor Erreichen der Zerfallstemperatur zunimmt. Die Schädigung des Adsorbats durch Synchrotronstrahlung ist wie bereits oben ausgeführt für diesen Effekt verantwortlich. Mit dem bereits in Kapitel 4 angesprochenen Wissen um die rekombinative Desorption ist zu vermuten, dass ebenso Methyl von Pt(355) desorbiert. Der stärkere Abfall der Gesamtkohlenstoffintensität ab etwa 260 K legt diese Möglichkeit nahe. Eine Zuordnung, ob hierbei im Wesentlichen Methyl von der Stufenkante desorbiert oder eher von der Terrasse kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse, besonders in anbeacht möglicher Diffusion, nicht geklärt werden. Wie in diesem



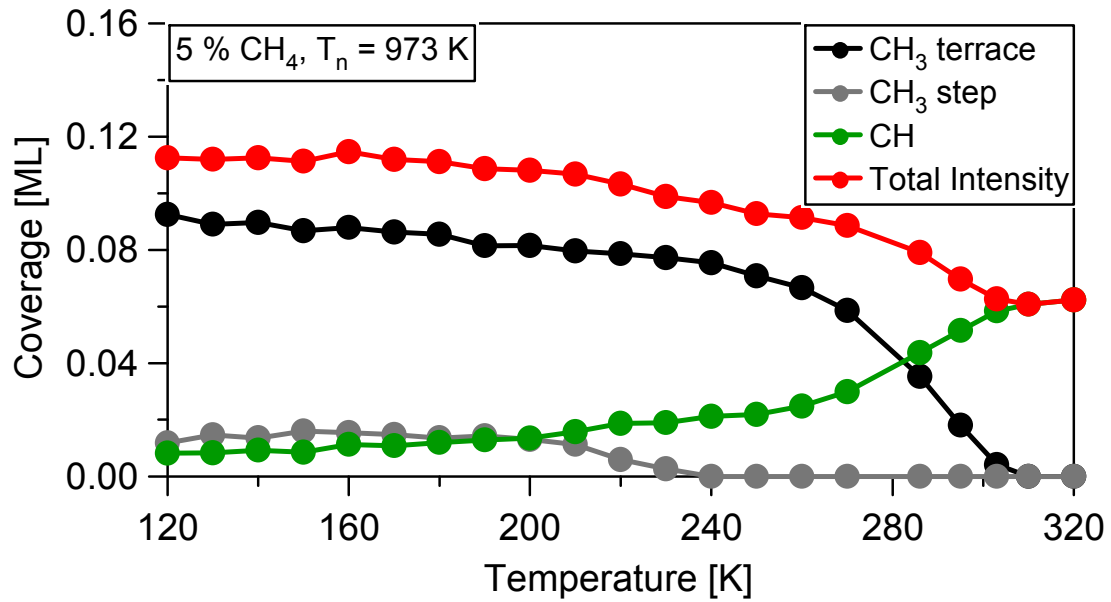


Abbildung 7.9.: Darstellung der Bedeckung in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur.

Experiment nicht ersichtlich, erfolgt mit weiterer Temperaturerhöhung völlig analog zu Pt(111), die Bildung von reinem Kohlenstoff.

## 7.4. Zusammenfassung

Wie auch schon auf der glatten Pt(111) Oberfläche ist auch auf dem gestuften Pt(355) die dissoziative Adsorption zu beobachten. Im Rahmen der untersuchten Molekularstrahlparameter war keine andere adsorbierte Spezies identifizierbar. Eine genaue Untersuchung zeigt eine deutliche Unterscheidbarkeit zwischen Methyl, welches an Stufenkanten adsorbiert ist und Methyl auf den Terrassenflächen. Hierbei wird näherungsweise immer die gleiche Menge an der Stufenkante unabhängig von der Energie der Methanmoleküle adsorbiert. Die Bedeckung auf der Terrasse nimmt analog dem glatten Platin mit steigender Anregung der Moleküle immer stärker zu. Im TPXpS zeigt sich die unterschiedliche Stabilität der beiden Methyladsorptionsplätze. Als Dehydrierungsprodukt entsteht analog zu Kapitel 4 Methylidin, wobei hier lediglich eine Spezies beobachtbar ist.

Abschließend ist zu bemerken, dass alle bislang gewonnenen Ergebnisse unter einem gewissen Vorbehalt zu sehen sind. Im Nachhinein durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass während der Anfertigung der vorliegenden Ergebnisse der Platinkristall eine nicht so klar definierte Morphologie aufwies, wie die Bezeichnung (355) erwarten lässt. Im Wesentlichen durch LEED-Untersuchungen wurden Hinweise auf Doppelstufen gefunden, welche hier durchaus einen Einfluss auf die beobachteten Ergebnisse haben könnten. Des Weiteren zeigten weiterführende XPS-Untersuchungen doch geringe Mengen von Calcium, welches im Verdacht steht, eben diese Doppelstufen zu stabilisieren und somit auch einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten haben könnte **[116]**. Dass durch Stufen ein klarer Einfluss auf den Adsorptionsprozess zu beobachten wäre, steht auf Pt(355) außer Frage. Für fundamentale Aussagen und eine Quantifizierung der Messergebnisse sind weitere Messungen auf einer sauberen Pt(355)-Oberfläche erforderlich.



8.

---

Untersuchungen zu  
Koadsorptionen

## 8.1. Einführung

Für eine chemische Reaktion ist es notwendig, dass sich die beteiligten Atome oder Moleküle treffen. Für Reaktionen an Oberflächen sind hierbei zwei grundsätzliche Reaktionsmechanismen denkbar [16]. Beim Eley-Rideal-Mechanismus wird der Reaktionspartner A auf einer Oberfläche adsorbiert, während der Reaktionspartner B aus der Gasphase direkt mit A reagiert. Das gebildete Produkt desorbiert in einem weiteren Schritt. Einem anderen Prinzip folgt der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus: Hierbei müssen beide Moleküle auf der Oberfläche zunächst adsorbiert sein, bevor die Reaktion und die anschließende Produktdesorption stattfindet. Um Eindrücke über mögliche Reaktionen zu gewinnen, wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche zu Koadsorptionen und zur Reaktionsbeobachtung unter laufendem Gasfluss gemacht. Aufgrund der in der Arbeitsgruppe bereits durchgeführten Untersuchungen zur Kohlenmonoxid-Oxidation auf Pt(111) [25] und Pt(355) [117] sowie zur Koadsorption von Wasser mit Kohlenmonoxid [119] war bereits Grundwissen vorhanden. Auch andere Arbeitsgruppen haben zu diesen Themen bereits Experimente unter Einsatz von Überschalldüsenstrahlen durchgeführt [46]. Bei einer Oberflächentemperatur von 500 K wurde die Wechselwirkung von Methan mit einer sauerstoffbedeckten Pt(111)-Oberfläche untersucht. Sowohl das Streuverhalten des Gasstrahles als auch die Reaktion zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurde hierbei beobachtet.

Aufgrund der Verwendungsmöglichkeit von Methan zur Methandampfreformierung boten sich Untersuchungen zu den Grundlagen an. Hierbei ist zu beachten, dass bei der industriellen Produktion von Synthesegas Temperaturen von über 800 °C Verwendung finden. Auch ist die Reaktion bei entsprechender Reaktionsführung gänzlich ohne Katalysator zu beobachten [8]. Somit stellen die Untersuchungen zu Koadsorptionen lediglich einen kleinen Schritt bezüglich der Aufklärung von Reaktionsabläufen dar. Allerdings wäre die Bildung von heteroatomhaltigen Intermediaten durchaus vorstellbar

und könnte einen wichtigen Beitrag zur Vereinfachung der C 1-Synthesechemie leisten.

Die Untersuchungen werden im vorliegenden Fall dadurch erschwert, dass die denkbaren Koadsorbate Sauerstoff und Wasser lediglich ein Signal im O 1s-Bereich liefern, während die Kohlenwasserstoffe ausschließlich in einem C 1s-Spektrum sichtbar sind. Somit können die beteiligten Reaktionspartner nur in separaten Experimenten spektroskopisch verfolgt werden. Für die Erstellung eines Gesamtbildes ist ein anschließender Vergleich der Ergebnisse nötig.

## 8.2. Experimente zur Koadsorption von Wasser mit Methan

Zum Einsatz kam hierbei  $D_2O$ , um gegebenenfalls massenspektrometrisch, Schlüsse über mögliche Reaktionsprodukte ziehen zu können. Insbesondere die Unterscheidung zu dem durch die dissoziative Adsorption erzeugtem Wasserstoff auf der Oberfläche ist somit möglich.

### 8.2.1. Untersuchungen auf Pt(111)

Begonnen wurde hierbei mit einer voradsorbierten Schicht Methyl auf der Platin-Oberfläche, welche in Anwesenheit eines Hintergrunddruckes von  $D_2O$  erwärmt wurde. Zur Adsorption wurde ein Methangasstrahl mit 5 % Methan in Helium auf die Oberfläche mit der Oberflächentemperatur von 120 K gerichtet. Die Düsentemperatur betrug hierbei 873 K, woraus eine kinetische Energie von 0,60 eV resultierte. Wie bereits aus Kapitel 4 bekannt, erreicht man mit diesen Strahlparametern eine Bedeckung von etwa 0,12 ML. Um sowohl einen Reaktionsmechanismus nach Eley-Rideal als auch nach Langmuir-Hinshelwood gegebenenfalls beobachten zu können, wurde bei konstanter Dosierung des  $D_2O$  die Reaktion temperaturprogrammiert mittels Photoelektronenspektroskopie (temperaturprogrammierte Photoelektronenspektroskopie, TPR-XPS) untersucht. Der Arbeitsdruck in der Kammer lag hierbei bei  $2,7 \cdot 10^{-9}$  mbar. Aufgrund der Dosierung durch den Kapillardoser lag der lokale Druck auf der Probe wahrscheinlich um den Faktor 10 höher. Genauere Messungen hierzu sind allerdings nicht verfügbar. Des Weiteren ist auch kein O 1s-Spektrum vorhanden, welches eine mögliche Koadsorption bei tiefen Temperaturen nachweisen könnte. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abbildung 8.1. in Form eines „Density Plots“ zu sehen.

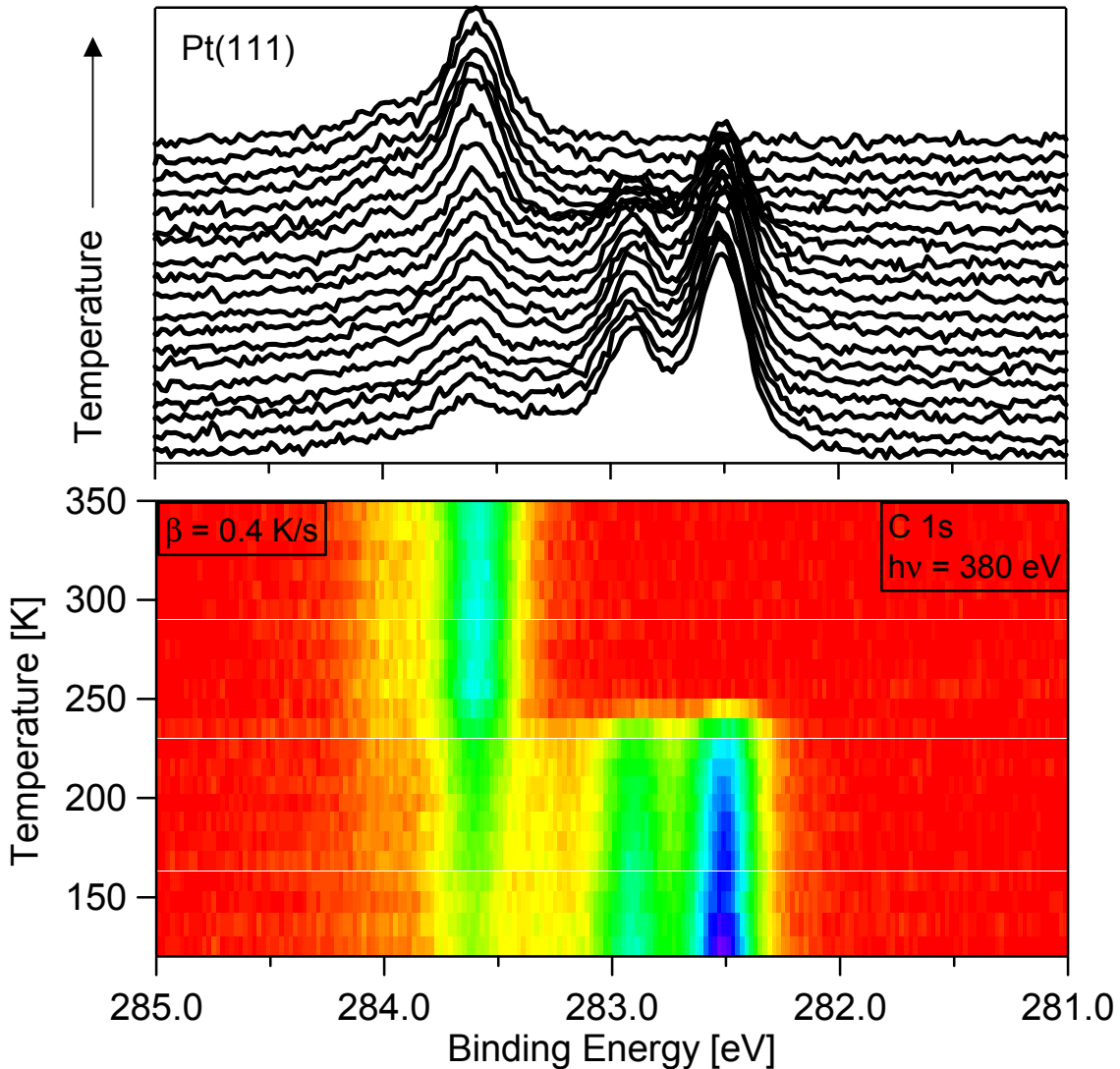


Abbildung 8.1.: „Density Plot“ und Wasserfalldarstellung eines TPR-XPS-Experimentes von adsorbiertem Methyl mit einem  $D_2O$ -Hintergrunddruck von  $2,7 \cdot 10^{-9}$  mbar. Die Heizrate betrug 0,4 K/s.

Deutlich zu erkennen ist hierbei bei niedrigen Temperaturen die Methylspezies. Durch die thermische Dehydrierung lässt sich oberhalb von 260 K wie aus Kapitel 4 bereits bekannt, Methylidin beobachten. Ein deutlicher Einfluss der Wasserdosierung auf den gesamten Prozess ist nicht erkennbar. Für beide erfassten Spezies werden die erwarteten S-Faktoren von etwa 0,50 für Methyl und 0,18 für Methylidin gefunden. Auch die Peakpositionen liegen mit 282,49 eV für Methyl und 283,59 eV für Methylidin im Rahmen der erwarteten Werte von 282,53 und 283,61 eV. Die einzige Unregelmäßigkeit lässt sich bei der thermischen Stabilität von Methyl verzeichnen. Beim



vorliegenden Experiment wird bereits bei 250 K kein Methyl mehr auf der Oberfläche detektiert. Wie in Kapitel 4 beschrieben, ist dies sonst erst ab 270 K der Fall. Ob die Ursache in einer Wasser-induzierten Wechselwirkung oder in technischen Schwierigkeiten zu suchen ist, konnte hier nicht geklärt werden. Des Weiteren haben sich aufgrund der Mengenverhältnisse der adsorbierten Spezies keine Hinweise auf eine chemische Reaktion finden lassen. Ausgehend von einer Anfangsbedeckung von etwa 0,12 ML wurde eine Methylidinbedeckung von 0,045 ML bestimmt, was in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen aus Kapitel 4 steht. Eine massenspektrometrische Bestimmung der desorbierenden Substanzen wurde jedoch bei diesem Experiment nicht vorgenommen.

Ebenso war es nicht möglich, heteroatomhaltige Kohlenwasserstoffspezies die aufgrund der deutlich unterschiedlichen chemischen Umgebung eine andere Verschiebung der C 1s-Elektronen im erfassten Energiebereich zeigen sollten, zu beobachten. Ein Hauptgrund für das Ausbleiben einer Reaktion ist wohl in der Desorptionstemperatur von D<sub>2</sub>O zu sehen, welche bei etwa 160 K liegt. Die Bildung von OH wurde dort nicht beobachtet [25,119].

Das Experiment wurde auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt. Bei einer Oberflächentemperatur von 110 K und durch anschließendes Hochheizen auf 152 K wurde eine Wasser-Bilage präpariert [25,119]. Zur Adsorption von Methyl wurde wiederum ein Methangasstrahl mit 5 % Methan in Helium bei einer Düsentemperatur von 873 K verwendet. Die kinetische Energie betrug 0,60 eV. Das Ergebnis des gleichzeitig zur Molekularstrahladsorption durchgeführten TPR-XPS-Experiments ist in Abbildung 8.2. zu sehen.

Im C 1s-Spektrum ist zu erkennen, dass zunächst keinerlei Adsorption statt findet. Zum Ende der Beobachtung hingegen zeigt sich das für Methyl bekannte Spektrum. Zum besseren Verständnis des ablaufenden Prozesses wurde eine quantitative Analyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.3. dargestellt..

Aufgetragen ist hierbei die Intensität des adiabatischen Methyl-Peaks gegen die Oberflächentemperatur. Bis zum Erreichen von etwa 165 K ist keine

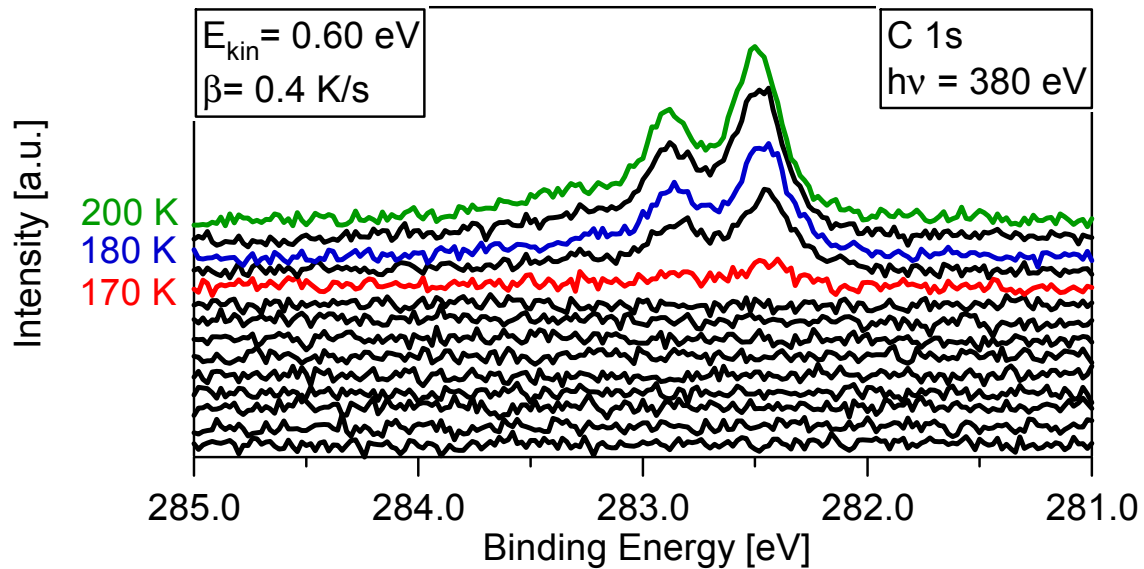


Abbildung 8.2.: Wasserfalldarstellung der C 1s-Spektren eines TPR-XPS-Experimentes von Methan auf einer  $D_2O$  vorbedeckten Oberfläche.

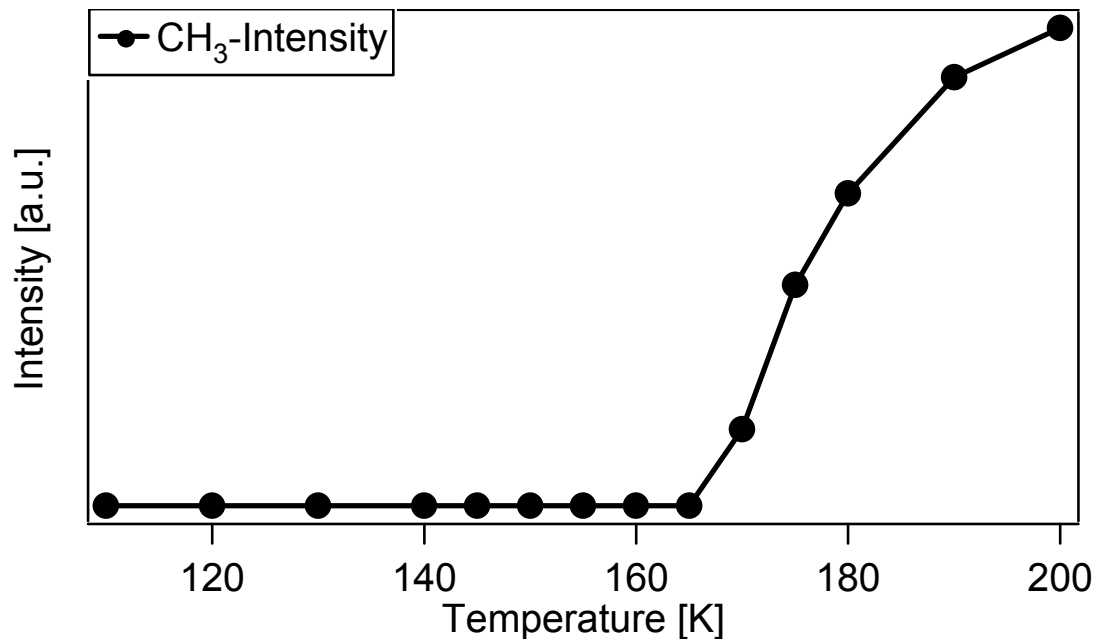


Abbildung 8.3.: Intensitätsentwicklung des adiabatischen Signals aus Abbildung 8.2.

Adsorption zu beobachten. Ab dieser Temperatur hingegen steigt die Bedeckung deutlich an. Nachdem bei XPS-Untersuchungen von Wasser auf Pt(111) ab 170 K kein  $D_2O$  mehr auf der Oberfläche gefunden wurde [25,119], legt dieses Ergebnis die Vermutung nahe, dass die Wasser-Bilage die Oberfläche für Methyl vollständig blockiert. Erst nach der Bildung freier

Adsorptionsplätze aufgrund der Wasserdessorption wird Adsorption von Methyl beobachtet. Eine Reaktion ist aufgrund des fehlenden Reaktionspartners nicht mehr zu erwarten. Allerdings lässt sich als wesentlicher Punkt festhalten, dass eine Verdrängung von Wassermolekülen trotz einer kinetischen Energie der Methanmoleküle von 0,60 eV nicht beobachtet wird.

Abschließend lässt sich sagen, dass in den hier gemachten Koadsorptionsversuchen keine Reaktion auf der Platinoberfläche beobachtet wird. Zumindest im Fall einer Vorbedeckung mit Wasser war nicht möglich, beide Reaktanden auf der Oberfläche parallel zueinander zu adsorbieren. Auch durch das Anbieten von jeweils einem Reaktionspartner aus der Gasphase konnte keine Reaktion beobachtet werden. Insgesamt lassen sich durch diese Untersuchungen allerdings keine Rückschlüsse über die Eignung von Platin als Realkatalysator machen. Denkbar wäre beispielweise die Notwendigkeit von adsorbiertem OH, welches im Rahmen dieser Voruntersuchungen nicht präpariert wurde.

## 8.2.2. Untersuchungen auf Ni(111)

Aufgrund der bereits mehrfach angesprochenen Verwendung von Nickel in der industriellen Methandampfreformierung wurden die oben aufgeführten Experimente ebenso auf der Ni(111)-Oberfläche durchgeführt. Zunächst wurde in einem Versuch eine Wasserbedeckung auf Nickel hergestellt. Bei einer Oberflächentemperatur von 110 K wurde bei einem Druck von  $1,0 \cdot 10^{-9}$  mbar für 250 s adsorbiert. Eine Quantifizierung wurde hierbei allerdings nicht durchgeführt. Anschließend wurde bei einer Oberflächentemperatur von 110 K der Versuch einer Koadsorption durchgeführt. Verwendet wurde hierbei ein Methangasstrahl mit 5 % Methan in Helium und einer Quelltemperatur von 973 K mit einer kinetischen Energie von 0,65 eV. Im C 1s-Spektrum war hierbei bei niedrigen Temperaturen kein Signal während der Adsorptionszeit von 5 min zu beobachten. Anschließend wurde unter weiterem Betrieb des

Molekularstrahls ein TPR-XPS-Experiment durch Hochheizen der Oberfläche durchgeführt. Die entsprechende Wasserfalldarstellung der C 1s-Spektren ist in Abbildung 8.4. dargestellt.

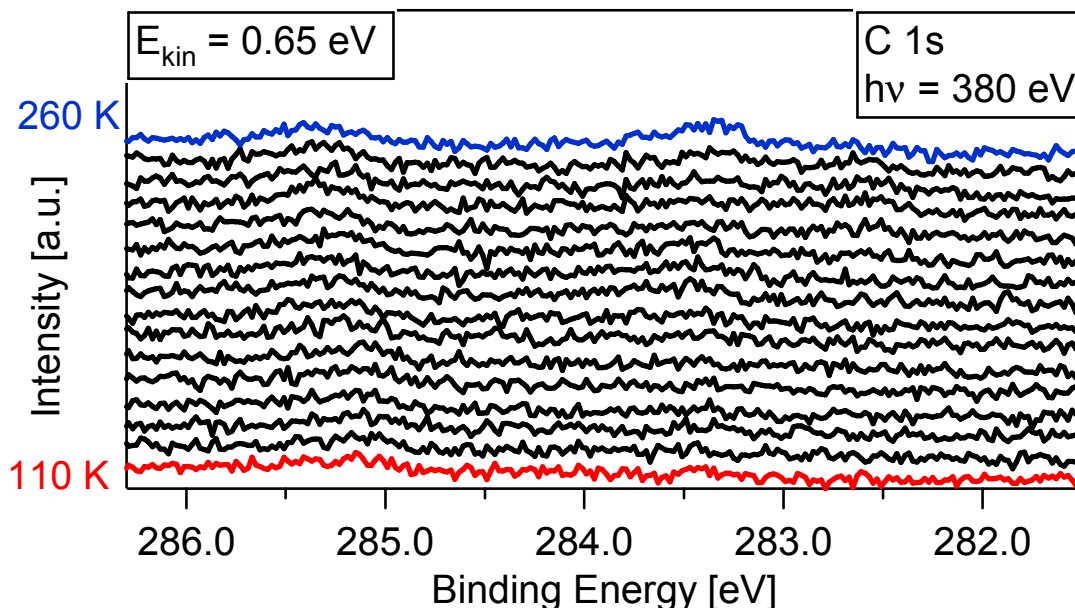


Abbildung 8.4.: Wasserfalldarstellung der C 1s-Spektren eines TPR-XPS-Experimentes von Methan auf einer D<sub>2</sub>O-vorbedeckten Ni(111)-Oberfläche. Das Seedingverhältnis betrug 5 % Methan in Helium, die Düsentemperatur 973 K.

Ebenso wie für Pt(111), war es nicht möglich, eine adsorbierte Spezies auf der Oberfläche zu beobachten. Der schwache Peak bei 285,4 eV ist der Verunreinigung mit Kohlenmonoxid zuzuschreiben. Bei 283,4 eV und 282,5 eV sind sehr schwache Ansätze einer Adsorption von Methyl und Methylidin zu erkennen, die jedoch nicht signifikant sind.

Analog zu Platin sollte nach einer erfolgreichen Wasserdessorption wieder Methylpopulation möglich sein. Als Desorptionstemperaturen für Wasser auf Ni(111) werden in der Literatur 152 K und 171 K angegeben [120]. Unmittelbar vor und nach dem TPR-XPS aufgenommene O 1s-Spektren sind in Abbildung 8.5. gezeigt. Im wesentlichen sind hier vor der Adsorption ein intensives Signal bei etwa 533 eV und ein weiterer Peak bei etwa 529,5 eV zu erkennen. Nach der Adsorption zeigt letzterer eine Zunahme und eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien, während das hochenergetische Signal

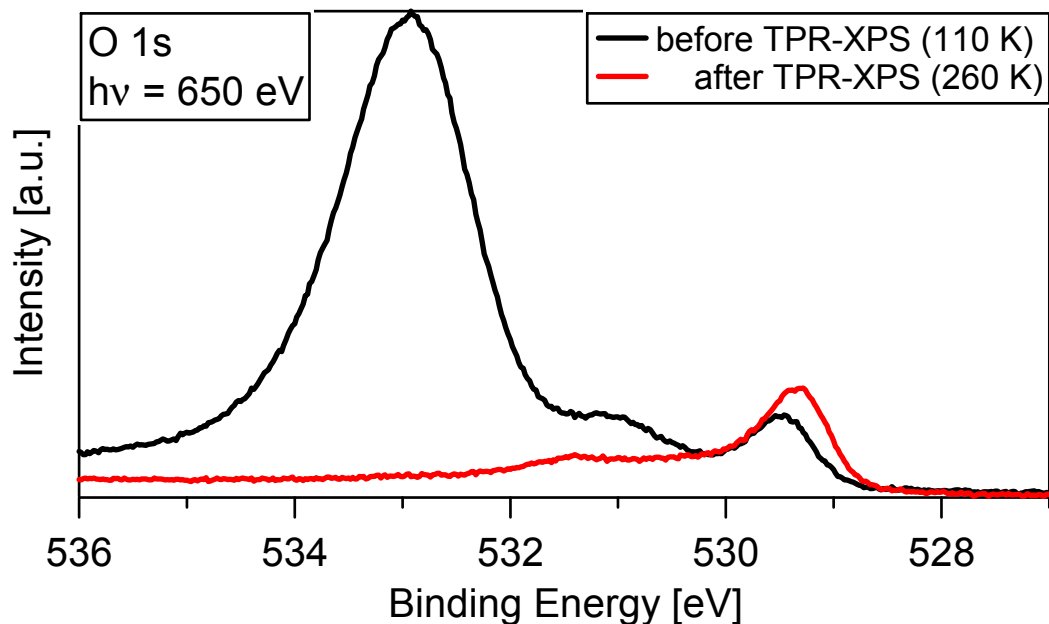


Abbildung 8.5.: O 1s-Spektren unmittelbar vor und nach dem TPR-XPS-Experiment.

vollständig verschwunden ist. Aufgrund der in der Literatur berichteten nichtdissoziativen Adsorption [121] und der ebenso beobachteten strahlungsinduzierten Adsorbatschädigung [120,121], kann das Signal bei 533 eV  $D_2O$  zugeordnet werden. Der Peak bei 529,5 eV lässt sich aufgrund der Peakposition atomarem Sauerstoff zugeordnen, welcher bei 529,33 eV erscheint [89]. Das in beiden Spektren erscheinende Signal bei etwa 531 eV ist nach Literaturvergleichen wohl auf Verunreinigungen mit CO zurückzuführen [89]. Allerdings ist in diesem Bereich auch das Signal von OH zu finden [122], welches durch strahlungsinduzierte Adsorbatschädigung entstanden sein könnte. Zur genaueren Identifikation aller Adsorbate wären aber weitere Untersuchungen notwendig.

Insgesamt kann allerdings festgestellt werden, dass trotz erfolgter Desorption von Wasser keine nennenswerte Adsorption von Methyl stattgefunden hat. In wie fern die vermutlich durch Strahlung induzierten Adsorbate einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von Methyl haben, muss hier vorerst unbeantwortet bleiben.

Auch die umgekehrte Reaktionsführung wurde durchgeführt. Durch die bereits oben verwendeten Strahlparameter wurde eine Bedeckung von etwa 0,14 ML Methyl hergestellt. Unter einem  $D_2O$ -Druck von  $2,7 \cdot 10^{-9}$  mbar wurde wiederum ein TPR-XPS-Experiment durchgeführt. Inwiefern bei der Starttemperatur von 110 K bereits Koadsorption zu verzeichnen ist, konnte aufgrund fehlender Daten aus O 1s-Spektren nicht geklärt werden. Das Ergebnis der C 1s-Spektren ist als Wasserfalldarstellung und „Density Plot“ in Abbildung 8.6. zu sehen.

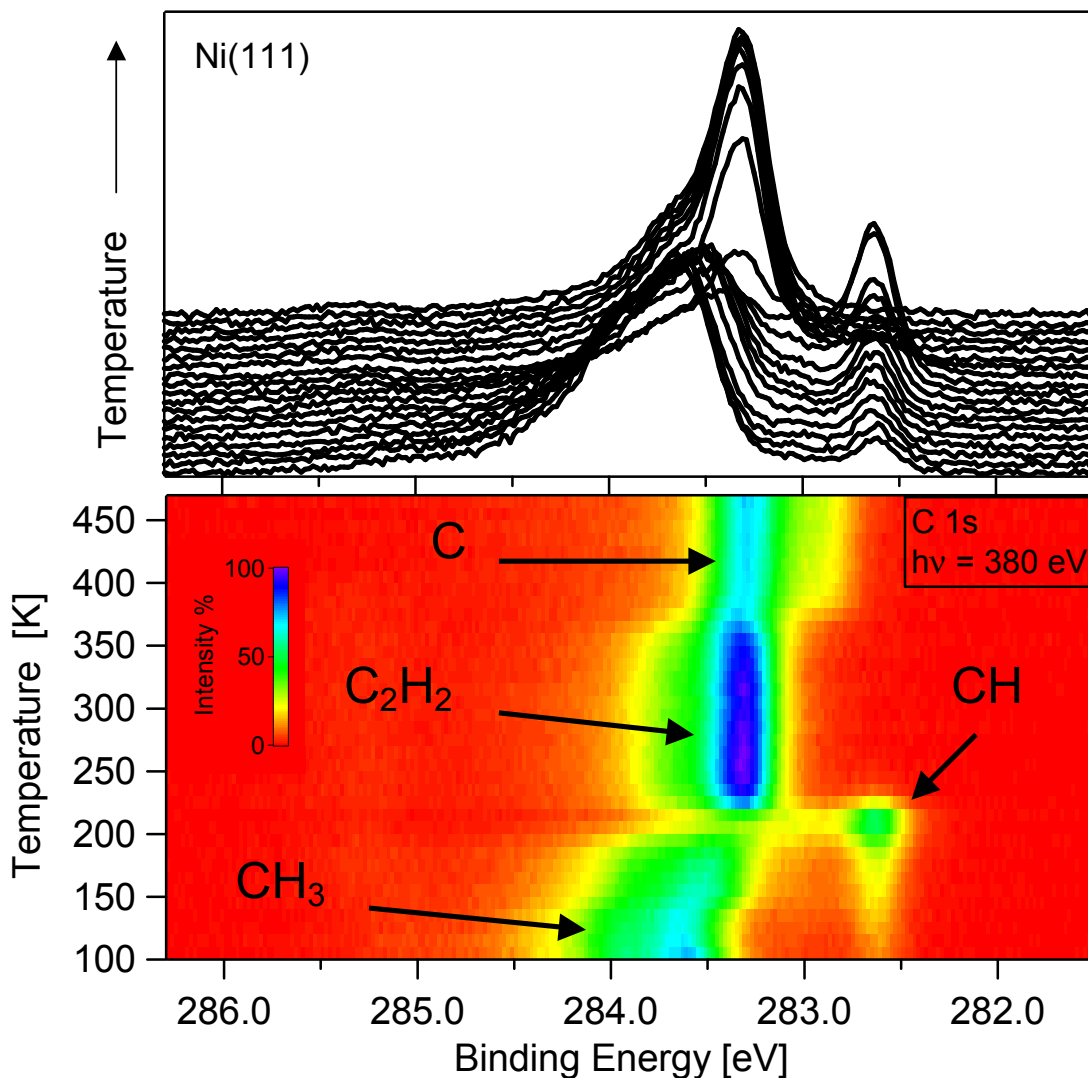


Abbildung 8.6.: TPR-XPS einer Methylschicht auf Ni(111) unter gleichzeitiger  $D_2O$ -Dosierung mit  $2,7 \cdot 10^{-9}$  mbar. Die Heizrate betrug 0,4 K/s.

Generell werden auch im Rahmen dieses Versuches keine neuen Spezies beobachtet. Wie bereits aus Kapitel 5 bekannt, findet sowohl strahlungsinduziert als auch thermisch die Umwandlung zu Methylidin statt, welches in einer C-C-Kopplungsreaktion weiter zu Ethin reagiert. Als letzter Schritt schließt sich die Dehydrierung an. Die Intermediate Methylidin und Ethin erscheinen an den bereits bekannten Positionen im XPS-Spektrum bei 282,61 eV und 283,33 eV. Für Methyl wird zu Beginn das adiabatische Signal bei 283,65 eV gefunden, mit zunehmender Temperatur ist eine Peakverschiebung zu 283,50 eV zu beobachten. Im Vergleich hierzu wird bei Methyl auf Ni(111) ohne Einfluss von Koadsorbaten (Kapitel 5) für unterschiedliche Bedeckung das adiabatische Signal zwischen 283,50 eV und 283,59 eV gefunden. Das hier im Rahmen des Koadsorptionsexperimentes gefundene Signal zeigt somit eine deutlich größere Verschiebung als im Fall des reinen Methyls. Aufgrund der bereits im Rahmen von Kapitel 4 besprochenen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung kann durchaus die Koadsorption von D<sub>2</sub>O die Ursache für diesen Effekt sein. Nähere Beweise für diese Hypothese gibt es allerdings aufgrund fehlender O 1s-Spektren nicht. Abschließend lässt sich feststellen, dass im Rahmen der Untersuchungen der adsorbierten Spezies auf Nickel kein eindeutiger Hinweis auf eine chemische Reaktion mit D<sub>2</sub>O gefunden werden konnte. Im spektroskopierten C 1s-Bereich war weder die Bildung einer neuen Spezies noch eine verstärkte Bildung von CO als möglichem Produkt zu beobachten. Abgesehen hiervon besteht keinerlei Kenntnis über mögliche Reaktionsprodukte, welche nach der Bildung nicht adsorbiert auf der Oberfläche vorliegen. Generell war ein Einfluss des angebotenen Koadsorbates zu beobachten. Insgesamt sind hier deutlich mehr Experimente zur Erstellung eines Gesamtbildes notwendig.

## 8.3. Experimente zur Koadsorption von Sauerstoff mit Methan

Sowohl von Nickel und als auch von Platin ist für die Adsorption von Sauerstoff bekannt, dass aufgrund von Dissoziation atomarer Sauerstoff auf der Oberfläche zu finden ist. Im Fall von Platin lässt sich durch Adsorption bei 100 K und anschließendem Erwärmen auf 300 K sehr reproduzierbar eine  $p(2 \times 2)$ -Struktur von atomarem Sauerstoff mit einer Bedeckung von 0,25 ML erzeugen [123]. Auf Nickel wird diese Struktur durch Adsorption bei 180 K direkt erzeugt [89]. Die beiden geordneten Adsorbatstrukturen waren in beiden Fällen die Ausgangslage für die entsprechenden Koadsorptionsexperimente mit Methan.

### 8.3.1. Untersuchungen auf Pt(111)

Auf die oben bereits angesprochene, geordnete Sauerstoffoberfläche wurde mit Hilfe des Molekularstrahls Methan angeboten. Hierbei wurde ein Seedingverhältnis von 5 % Methan bei einer Düsentemperatur von 873 K verwendet, was zu einer kinetischen Energie von 0,60 eV führt. Die koadsorbierte Schicht wurde anschließend mittels TPXPS untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.6. zu sehen.

Generell ist bei 120 K Adsorption zu beobachten. Allerdings ist hierbei unklar, ob die Sauerstoffschicht nicht vollständig war. Auf der anderen Seite ist bekannt dass bei der  $O(2 \times 2)$  „hollow“-Plätze besetzt werden [25]. Nachdem von Methyl bekannt ist, dass es auf Pt(111) „on-top“-Plätze besetzt (siehe Kapitel 4), ist aber auch direkte Koadsorption denkbar. Der gesamte Verlauf entspricht dem bereits bekannten thermischen Verhalten von Methyl auf Platin. Auffällig ist lediglich die Position des Methyls auf der Oberfläche. So erscheint der adiabatische Peak etwa bei 282,3 eV. Ohne Koadsorbat wird auf



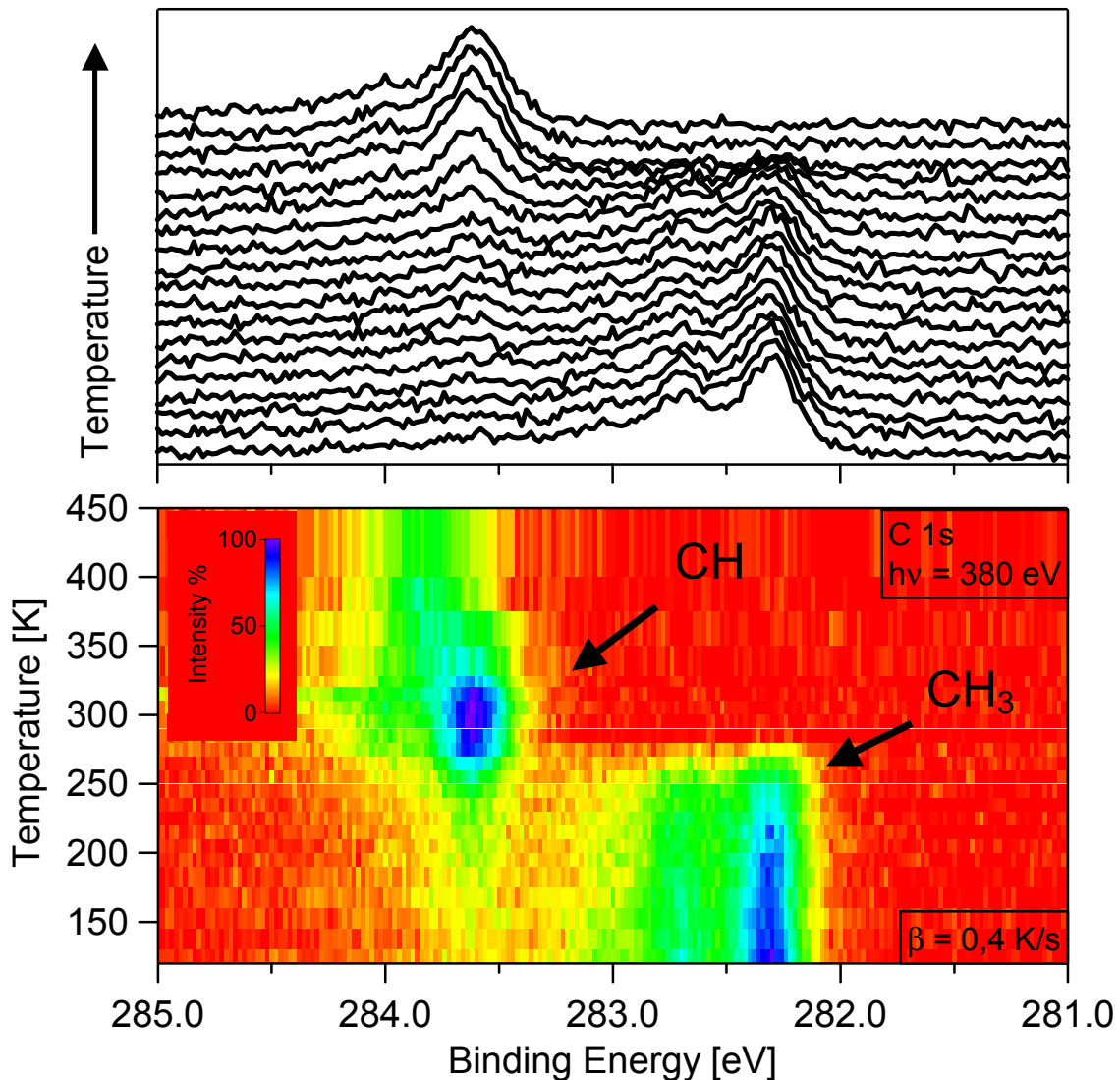


Abbildung 8.6.: Wasserfalldarstellung und „Density Plot“ des TPXPS einer koadsorbierten Schicht von Methyl und Sauerstoff.

Pt(111) für kleine Bedeckungen eine Position von 282,45 eV gefunden. Allerdings zeigte eine detailliertere Untersuchung des Experimentes sehr große Mengen an Kohlenmonoxid (>35 % CO) auf der Oberfläche. Ein Vergleich der entsprechenden C 1s-Bereiche vor und nach der Adsorption von Methyl zeigten nach dem Adsorptionsprozess eine deutliche Zunahme an Kohlenmonoxid auf der Oberfläche. Ob die Ursache hierfür in einer chemischen Reaktion oder der Kontamination des Molekularstrahls liegt, kann hier leider nicht beantwortet werden. Bezüglich der gefundenen unterschiedlichen Peakpositionen von Methyl lässt sich lediglich vermuten,

dass eine starke Wechselwirkung zwischen Methyl und Kohlenmonoxid denkbar ist, welche für die Signalverschiebung des Methyls zuständig ist. Insgesamt lassen sich durch diese Verunreinigung keine Rückschlüsse auf eine mögliche Reaktion zwischen Sauerstoff und Methyl ziehen. Eine Wiederholung dieses Experimentes steht bedauerlicherweise noch aus.

Umgekehrt wurde versucht, zu einer bereits adsorbierten Methylschicht, Sauerstoff zu koadsorbieren. Verwendet wurde hierbei eine Schicht mit der Bedeckung von etwa 0,12 ML Methyl. Im O 1s-Spektrum war bei 120 K Oberflächentemperatur keinerlei Sauerstoffadsorption zu erkennen. Ein direkt anschließendes TPXPS brachte auch keine weiteren Erkenntnisse auf eine erfolgreiche Reaktion.

Zusammenfassend lässt sich somit für die Koadsorption mit Sauerstoff auf Platin sagen, dass im Rahmen der gemachten Experimente keine deutlichen Reaktionsprodukte mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen werden konnten. Bemerkenswert ist allerdings, dass die Koadsorption von Sauerstoff auf einer Methylschicht nicht beobachtbar ist, während im Fall einer Sauerstoffvorbedeckung Methyl durchaus dissoziativ zu adsorbieren ist.

### 8.3.2. Untersuchungen auf Ni(111)

Abschließend wurden auch auf Nickel die Möglichkeiten zur Koadsorption und zur Beobachtung einer Oberflächenreaktion untersucht. Ausgehend von der oben bereits besprochenen Sauerstoff (2x2)-Schicht wurde versucht, Methyl zu koadsorbieren. Verwendet wurde hierbei ein Gasstrahl mit 0,65 eV kinetischer Energie, erzeugt durch 5 % Methan in Helium bei einer Düsentemperatur von 973 K. Durch Spektroskopieren der C 1s-Elektronen ließ sich keinerlei Adsorption auf der Oberfläche beobachten. Daraufhin wurde unter laufendem Molekularstrahl ein TPXPS angefertigt. Hierbei war bis etwa 450 K keine Intensität in den beobachteten Spektren zu erkennen. Aufgrund der Heizrate von 0,4 K/s ist allerdings hier nicht auszuschließen, dass die

Adsorptionszeit nicht ausreichend war. Eine weiter denkbare Erklärung für diesen deutlichen Unterschied zu Platin könnte in der Wahl des Adsorptionsplatzes zu suchen sein. Wie in Kapitel 5 bereits besprochen, findet auf Nickel die Methyladsorption auf einem Brückenplatz statt, im Gegensatz zu Pt(111), wo „on top“ gefunden wird. Somit ist durchaus vorstellbar, dass die bereits adsorbierten Sauerstoffatom, welche auf einem dreifach Brückenplatz sitzen **[89]**, die Adsorption von Methyl blockieren. Nähere Untersuchungen hierzu stehen allerdings noch aus.

Aufgrund technischer Probleme war es nicht möglich, wie sonst üblich, das Experiment auch in umgekehrter Reihenfolge durchzuführen.

## 8.4. Zusammenfassung

Nach den erfolgreich durchgeführten Untersuchungen zur Kohlenmonoxid-Oxidation [25,124] gestalteten sich die hier vorläufig durchgeführten Koadsorptionsexperimente deutlich schwieriger. Im Rahmen von Wasser- und Sauerstoffvorbedeckungen war abgesehen von der sauerstoffbedeckten Platinoberfläche keine Adsorption von Methyl nachzuweisen. Aufgrund der adsorbierten Schichten war möglicherweise nicht immer ausreichend Platz für Koadsorption vorhanden. Im Fall von Methyl auf der sauerstoffvorbedeckten Pt(111)-Oberfläche ist sowohl eine unvollständige Vorbedeckung als auch selektives Koadsorbieren auf unterschiedlicher Adsorptionsplätze denkbar. Grundsätzlich wurde aber die Überlegungen, wonach Wasser oder Sauerstoff spezifisch die Adsorptionsplätze von Methyl auf den untersuchten Oberflächen behindert, noch nicht ausreichend untersucht. Für den Fall der Koadsorption von Sauerstoff und Methyl auf Pt(111) war im Rahmen einer TPR-XPS-Untersuchung ein geringes Abweichen der thermischen Entwicklung im Vergleich zu einer reinen Methylschicht zu erkennen. Die zusätzlich koadsorbierte Menge an Kohlenmonoxid macht allerdings eine sorgfältigere Wiederholung des Experimentes notwendig, um klarere Aussagen treffen zu können. In keinem der durchgeführten Versuche war die Entstehung einer heteroatomhaltigen Spezies im spektroskopierten C 1s-Bereich zu beobachten. Wichtig ist allerdings die Feststellung, dass im Rahmen der Experimentführung der Parameterraum des Molekularstrahls und auch die Oberflächentemperaturen der Substrate bei weitem nicht ausgenutzt wurden. Des Weiteren sind weitere ausführliche Untersuchungen unter Berücksichtigung der O 1s-Spektren notwendig. Insgesamt besteht durchaus eine berechtigte Hoffnung, im Zuge weiterer Koadsorptionsversuche erfolgreich Reaktionen beobachten zu können.



9.

---

Zusammenfassung  
und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden einfache Kohlenwasserstoffe auf Platin und Nickel Einkristalloberflächen untersucht. Bei Methan und Ethan handelt es sich bei der Adsorption für Oberflächentemperaturen größer 110 K um einen dissoziativen Prozess, welcher zunächst aktiviert werden muss. Dies wurde durch ein Überschalldüsenstrahlsystem erreicht, welches die Variation der kinetischen und der Vibrationsenergie der zu adsorbierenden Moleküle erlaubt. Die Gase Ethen und Ethin hingegen haften im einstellbaren Temperaturfenster nichtdissoziativ aufgrund der guten Wechselwirkungen der  $\pi$ -Systeme mit den Oberflächen. Als Untersuchungsmethode des Adsorptionsverhaltens wurde die Photoelektronenspektroskopie gewählt. Durch die Verwendung hochintensiver, monochromatischer Synchrotronstrahlung in Verbindung mit hochauflösenden Detektoren war es hierbei möglich, den Adsorptionsprozess auf der Oberfläche „in-situ“ zu beobachten. Aufgrund der erreichten Energieauflösung war in allen Fällen eine Vibrationsaufspaltung der Signale in den C 1s-Spektren zu erkennen. Dabei stellt Methan (und auch das Methyl als adsorbierte Spezies) das klarste Beispiel aller Kohlenwasserstoffe dar.

### **Methan**

Auf den untersuchten Metalloberflächen Platin und Nickel wird bei der aktivierten Adsorption im beobachteten Parameterbereich des Molekularstrahls bei Temperaturen um 120 K jeweils nur Methyl als Adsorbat gefunden. Die Signale zeigten hierbei eine sehr deutliche Vibrationsfeinstruktur. Der hieraus gewonnene S-Faktor ermöglicht die Zuordnung anderer Signale zu weiteren Kohlenwasserstoffspezies. Grundsätzlich zeigte Methyl eine hohe Empfindlichkeit gegen die Anregungsstrahlung des Synchrotrons, weshalb die Strahlungsbelastung minimiert werden musste. Bezüglich des Adsorptionsverhaltens wurde für beide Oberflächen bei tiefen Temperaturen (120 K) eine Abhängigkeit der Sättigungsbedeckung und des Anfangshafffaktors von der Energie der auftreffenden Methanmoleküle gefunden. Während letzteres ein deutliches Zeichen für die aktivierte Adsorption ist, wird eine Reduzierung des Haffaktors durch koadsorbierten Wasserstoff als Hauptursache für den ersten

Befund vermutet, da dieser Effekt durch eine höhere Energie der adsorbierenden Teilchen kompensierbar ist. Des Weiteren zeigt sich ein signifikanter Einfluss der Vibrationsanregung der anhaftenden Moleküle.

Auf Nickel zeigt sich im Vergleich zu Platin eine Verminderung der Schwingungsfrequenz der C-H-Schwingung von Methyl. Als Ursache für dieses sogenannte „mode-softening“ wird ein unterschiedliche Adsorptionsplatz vorgeschlagen. Während Methyl auf Platin „on top“ adsorbiert, wird in Modellrechnungen auf Nickel ein „hollow“-Platz gefunden [60], bei dem die Wasserstoffatome leichter mit dem Substrat wechselwirken können.

Im Rahmen der temperaturprogrammierten Photoelektronenspektroskopie (TPXPS) ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden (111)-Oberflächen. Auf Platin wird die Dehydrierung zu Methylidin (CH) und weiter zu Kohlenstoff gefunden, zusätzlich lässt sich auch die rekombinative Desorption von Methan aus Methyl beobachten. Auf Nickel schließt sich an die Dehydrierung zu Methylidin eine C-C-Kopplungsreaktion an, bei welcher Ethin gebildet wird. Als letzter Schritt wird wiederum elementarer Kohlenstoff gebildet, rekombinative Desorption ist auf Nickel nicht zu finden. Weder die publizierte Bildung von Ethylidin auf Pt(111) noch die Bildung von Benzol auf Ni(111) ließ sich für die untersuchten Bedeckungsbereiche verifizieren.

### **Ethan**

Ethan zeigt auf Pt(111) bei tiefen Oberflächentemperaturen (100 K) aufgrund des hohen lokalen Druckes des Molekularstrahls Physisorption. Dissoziative Adsorption lässt sich jedoch bei Temperaturen über 140 K beobachten; hierbei wird unabhängig von der kinetischen Energie und der Oberfläche ausschließlich Ethyl populiert. Bezüglich der Energie des Molekularstrahl lässt sich ebenso wie bei Methan eine Abhängigkeit der Sättigungsbedeckung und des Anfangshafffaktors finden. Die Analyse der Vibrationsaufspaltung der XPS-Signale gestaltet sich hingegen deutlich schwieriger, aufgrund der Überlagerung der Schwingungsaufspaltungen von C-C und C-H-Bindungen. Die detaillierte Auswertung war nur unter Verwendung von Literaturwerten und weitreichenden Annahmen möglich. Bezüglich der thermischen Entwicklung lassen



sich für beide Oberflächen unterschiedliche Reaktionskanäle nachweisen. So wird für Platin zunächst die Bildung von Ethen gefunden, welches über Ethyldin zu Kohlenstoff dehydriert. Im Fall von Nickel wird Ethin erzeugt, welches anschließend zu Kohlenstoff zerfällt.

Durch direkte Adsorption von Ethen und Ethin (ohne Verwendung des Molekularstrahls) wurden die Bindungsenergiepositionen dieser Adsorbate im XPS-Spektrum gewonnen. Dies ermöglicht die Identifikation der thermisch aus Ethyl und Methyl generierten Spezies. Weiterhin wurden auch von diesen Adsorbaten die Vibrationsaufspaltungen und die S-Faktoren ermittelt.

### **Methan auf Pt(355)**

Bei dem bei der Adsorption entstehenden Methyl zeigte sich eine deutliche Differenzierbarkeit der Signale bezüglich der Adsorptionsplätze an der Stufenkante und auf der Terrasse. Für die Stufenkante wird hierbei ein größerer Anfangshafffaktor als für die Terrasse gefunden. Während an der Kante immer die gleiche Methylenmenge zu finden ist, wird auf der Terrasse wie auch auf Pt(111) eine Abhängigkeit der Bedeckung von der Strahlenergie gefunden. Neue chemische Spezies waren, auch im Rahmen von TPXPS-Untersuchungen, nicht nachzuweisen. Interessanterweise ist der Gesamthafffaktor auf der gestuften Oberfläche kleiner als auf Pt(111).

### **Koadsorption**

Generell war im Rahmen der Koadsorptionsuntersuchungen von Methyl mit Wasser und Sauerstoff auf keiner Oberfläche eine klare chemische Reaktion zu beobachten. Allerdings waren einige Änderungen im Adsorptionsprozess und bei der thermischen Entwicklung der Adsorbate zu beobachten, welche weiterführende Untersuchungen empfehlen.

### **Ausblick**

Ausgehend von den erbrachten Ergebnissen bieten sich verschiedene Vorgehensweisen für weitere Untersuchungen an.

Bezüglich der Koadsorptionsversuche ist der denkbare Parameterraum bei weitem nicht ausgeschöpft. Interessant wären hierbei vor allem Reaktionsfüh-

rungen bei höheren Oberflächentemperaturen und gleichzeitiger Dosierung mehrerer Edukte. Ein am Synchrotron nur schwierig durchzuführendes Experiment wäre die Verwendung eines zweiten Molekularstrahls. Der Vorteil hierbei wäre die gleichzeitige Aktivierung von unterschiedlichen Molekülen.

Ein weiterer denkbarer Schwerpunkt liegt in der Verwendung gestufter Kristalle. Die im Rahmen dieser Arbeit angefertigten Voruntersuchung haben deutlich stufen- und terrassen-spezifische Signale in den XP-Spektren gezeigt. Weitere Untersuchungen unter Variation der Molekularstrahlbedingungen sind hier sehr erfolgversprechend. Insbesondere unter Berücksichtigung der speziellen Reaktivität der Stufenkanten würden sich auch hier Untersuchungen zu Koadsorptionen und als weiterer Schritt zur Kohlenwasserstofffunktionalisierung anbieten.

Aufgrund der bereits im Rahmen der Arbeiten von Barbara Tränkenschuh gemachten Untersuchungen zu bimetallic Schichten [117] auf gestuften Oberflächen bieten sich auch hier analoge Untersuchungen an. Die auf diese Art durchgeführte Modifikation der Oberfläche schafft völlig neue Materialeigenschaften, aus welchen neue Adsorptionsprodukte und ebenso neue Reaktionswege resultieren können.

Inwiefern sich auch größerer Moleküle wie Propan oder Butan zur Untersuchung der aktivierten Adsorption anbieten, bleibt hingegen fraglich. Aufgrund der zunehmenden Molekülgröße nimmt die Wahrscheinlichkeit der Bildung größerer Bruchstücke zu. Allerdings wird mit steigender Anzahl der Kohlenstoffe aufgrund der Superpositionierung die Analyse der Vibrationsaufspaltung zunehmend erschwert.

Abschließend lässt sich sagen, dass durch die Kombination von Molekularstrahlen mit höchstauflöser Photoelektronenspektroskopie ein großes Potential für weitergehende Untersuchungen besteht. Insbesondere die Fähigkeit, den Adsorptionsprozess, genauso wie auch die thermische Adsorbatveränderung, „in situ“ zu verfolgen, stellen signifikante Fortschritte der aktuellen Forschung dar und ermöglichen detailliertere Einblicke in ablaufende Prozesse.

## Anhang 1: Tabellarische Zusammenfassung:

Zusammenstellung der wichtigsten Parameter der untersuchten Kohlenwasserstoffe, vergleichend für die beiden untersuchte Oberflächen:

Spezies	Pt(111)	Ni(111)
<b>CH<sub>3</sub>(adiabatisch)</b>	282,45 eV – 282,59 eV	283,50 - 283,58 eV
Intensität 0-1	0,50 ± 0,04	0,49 ± 0,03
Intensität 0-2	0,09 ± 0,03	0,08 ± 0,02
S-Faktor/C-H	0,17	0,16
Peakabstand 0-1	400 ± 4 meV	352 ± 6 meV
Peakabstand 1-2	386 ± 18 meV	340 ± 10
<b>CH (adiabatisch)</b>	283,61 eV	282,59 eV
Intensität 0-1	0,16 ± 0,03	0,15 ± 0,02
S-Faktor/C-H	0,16	0,15
Abstand 0-1	420 ± 10 meV	380 ± 15 meV
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (adiabatisch)</b>	Nicht adsorbiert	283,40 eV (für beide C)
Intensität 0-1	-	0,18 ± 0,02
S-Faktor/C-H	-	0,18
Abstand 0-1	-	389 ± 6 meV (C-H)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (adiabatisch)</b>	283,16 eV (für beide C)	283,54 eV(C <sup>1</sup> ), 284,11eV (C <sup>2</sup> )
Intensität 0-1	0,36	0,32 (fixiert aus Methyl)
S-Faktor/C-H	0,18	0,16 (fixiert aus Methyl)
Abstand 0-1	388 ± 8 meV	360 meV (fixiert aus <b>[92,93]</b> )
Abstand 1-2	350 meV	
<b>CCH<sub>3</sub> (adiabatisch)</b>	283,96 eV (für beide C)	Nicht dargestellt
Intensität 0-1	0,21 ± 0,04	-
S-Faktor/C-H	0,14	-
Abstand 0-1	400 meV	-

## Literaturverzeichnis

- [1] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp: Handbook of heterogeneous catalysis, VCH, Weinheim, 1997.
- [2] J.W. Niemantsverdriet: Spectroscopy in catalysis : an introduction, Wiley-VCH, Weinheim ; Chichester, 2000.
- [3] T. Dellwig, G. Rupprechter, H. Unterhalt, H.J. Freund: Bridging the pressure and materials gaps: High pressure sum frequency generation study on supported Pd nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 776.
- [4] J. Pantförder, S. Pöllmann, J.F. Zhu, D. Borgmann, R. Denecke, H.P. Steinrück: New setup for in situ x-ray photoelectron spectroscopy from ultrahigh vacuum to 1 mbar. *Rev Sci Instrum* 76 (2005) 014102.
- [5] J.H. Larsen, I. Chorkendorff: From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts. *Surf. Sci. Rep.* 35 (1999) 165.
- [6] A.C. Luntz, H.F. Winters: Dissociation of methane and ethane on Pt(110): Evidence for a direct mechanism under thermal conditions. *Journal of Chemical Physics* 101 (1994) 10980.
- [7] Q.Y. Yang, A.D. Johnson, K.J. Maynard, S.T. Ceyer: Synthesis of benzene from methane over a Ni (111) catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8748.
- [8] K. Weissermel, H.-J. Arpe: Industrielle organische Chemie bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, VCH, Weinheim, 1994.
- [9] A. Baraldi, L. Rumiz, M. Moretuzzo, M. Barnaba, G. Comelli, S. Lizzit, G. Paolucci, R. Rosei, F.B. de Mongeot, U. Valbusa: A supersonic molecular beam for gas-surface interaction studies with synchrotron radiation. *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002) 683.
- [10] Y. Teraoka, A. Yoshigoe: Design of surface chemistry end-station of BL23SU in SPring-8. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1 38 (1999) 642.
- [11] G. Ertl, J. Küppers: Low energy electrons and surface chemistry, VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany ; Deerfield Beach, FL, USA, 1985.
- [12] S. Doniach, M. Sunjic: Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *J. Phys.* 3 (1970) 285.
- [13] S. Hüfner: Photoelectron spectroscopy : principles and applications, Springer, Berlin, 2003.

- [14] U. Hergenhahn: Vibrational structure in inner shell photoionization of molecules. *J Phys B-at Mol Opt* 37 (2004) R89.
- [15] M. Smedh: Molecular overlayers on homogeneous and heterogeneous metal surfaces studied by core-level photoemission, Dissertation, Univ.-bibl., Lund, 2001.
- [16] G. Wedler: Lehrbuch der physikalischen Chemie, VCH, Weinheim, 1982.
- [17] P.W. Atkins, J. DePaula: Physical chemistry, VCH, New York, 2002.
- [18] F. Engelke: Aufbau der Moleküle, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1996.
- [19] L.S. Cederbaum, W. Domcke: A many-body approach to the vibrational structure in electronic spectra. I. Theory. *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 603.
- [20] S.J. Osborne, S. Sundin, A. Ausmees, S. Svensson, L.J. Saethre, O. Svaeren, S.L. Sorensen, J. Vegh, J. Karvonen, S. Aksela, A. Kikas: The vibrationally resolved C 1 s core photoelectron spectra of methane and ethane. *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1661.
- [21] L.J. Saethre, O. Svaeren, S. Svensson, S. Osborne, T.D. Thomas, J. Jauhiainen, S. Aksela: High-resolution C 1s photoelectron spectra of methane, ethene, propene, and 2-methylpropene. *Phys. Rev. A* 55 (1997) 2748.
- [22] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel: Physik ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen, Springer, Berlin, 1993.
- [23] K. Wille: The physics of particle accelerators : an introduction, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [24] R. Follath: Dokumentationen zur Beamline U 49/2-PGM1. BESSY II (2005).
- [25] M. Kinne: Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (2004).
- [26] D.A. Shirley: High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709.
- [27] K. Griffiths, W.N. Lennard, I.V. Mitchell, P.R. Norton, G. Pirug, H.P. Bonzel: Saturated ethylene coverage on Pt(111): a comparison of nuclear reaction analysis and X-ray photoemission data. *Surf. Sci.* 284 (1993) L389.

- [28] L. Hammer, T. Hertlein, K. Müller: Ordered phases of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on the Ni(111) face. Surf. Sci. 178 (1986) 693.
- [29] G. Scoles: Atomic and molecular beam methods, Oxford University Press, New York, 1988.
- [30] E.W. Becker, K. Bier: Die Erzeugung eines intensiven, teilweise monochromatisierten Wasserstoff- Molekularstrahles mit einer Laval-Düse. Zeitschrift für Naturforschung 9a (1954) 975.
- [31] S. Kneitz: Adsorptions- und Streumessungen von CO an ultradünnen Metallschichtsystemen mittels eines Überschalldüsen-Molekularstrahls, Dissertation, Universität Würzburg, 1998.
- [32] R. Denecke, M. Kinne, C.M. Whelan, H.-P. Steinrück: In-situ core level photoelectron spectroscopy of adsorbates on surfaces involving an molecular beam - general setup and first experiments. Surf. Rev. Lett. 9 (2002) 797.
- [33] D.A. King, M.G. Wells: Molecular beam investigation of adsorption kinetics on bulk metal targets: Nitrogen on tungsten. Surf. Sci. 29 (1972) 454.
- [34] [www.wikipedia.de](http://www.wikipedia.de): (2005).
- [35] K.P.C. Vollhardt, N.E. Schore: Organische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [36] F. Ullmann, W. Gerhartz, M. Kreutzer: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH, Weinheim, 1996.
- [37] D.J. AlbersSloan, J.M. White: Low-energy electron irradiation of methane on Pt(111). Surf. Sci. 365 (1996) 212.
- [38] Y. Matsumoto, Y.A. Gruzdkov, K. Watanabe, K. Sawabe: Laser-induced photochemistry of methane on Pt(111): Excitation mechanism and dissociation dynamics. J. Chem. Phys. 105 (1996) 4775.
- [39] J.A. Stinnett, J.F. Weaver, R.J. Madix: The dynamical origin of non-normal energy scaling and the effect of surface temperature on the trapping of low molecular weight alkanes on Pt(111). Surf. Sci. 380 (1997) 489.
- [40] A.F. Carlsson, R.J. Madix: The dynamics of argon and methane trapping on Pt(111) at 30 and 50 K: energy scaling and coverage dependence. Surf. Sci. 458 (2000) 91.

- [41] R.J. Madix, A. Carlsson, C.L. Kao: Precursor effects in the adsorption of methane on Pt(111). *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* 219 (2000) U507.
- [42] R. Larciprete, A. Goldoni, A. Groso, S. Lizzit, G. Paolucci: The photochemistry of CH<sub>4</sub> adsorbed on Pt(111) studied by high resolution fast XPS. *Surf. Sci.* 482 (2001) 134.
- [43] A.C. Luntz, D.S. Bethune: Activation of methane dissociation on a Pt(111) surface. *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1274.
- [44] T. Hiraoka, S. Yagyu, T. Kondo, T. Ikeuchi, S. Yamamoto: Molecular beam time of flight analysis of the reaction dynamics of alkane molecules interacting with a Pt(111) surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1 39 (2000) 612.
- [45] T. Kondo, T. Sasaki, S. Yamamoto: Dissociative chemisorption of CH<sub>4</sub> on a cesiated Pt(111) surface studied by supersonic molecular beam scattering techniques. *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 7673.
- [46] T. Kondo, T. Sasaki, S. Yamamoto: Molecular beam study of CH<sub>4</sub> oxidation on a Pt(111)-(2x2)-O surface. *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 760.
- [47] D.J. Oakes, M.M. R., M.A. Chesters: Dissociative Adsorption of Methane on Pt(111) induced by Hyperthermal Collisions. *Faraday. Discuss.* 96 (1993) 325.
- [48] U. Gelius, S. Svensson, H. Siegbahn, E. Basilier, A. Faxalv, K. Siegbahn: Vibrational and lifetime line broadenings in ESCA. *Chem. Phys. Lett.* 28 (1974) 1.
- [49] H.M. Koppe, B.S. Itchkawitz, A.L.D. Kilcoyne, J. Feldhaus, B. Kempgens, A. Kivimaki, M. Neeb, A.M. Bradshaw: High-resolution C 1s photoelectron spectra of methane. *Phys. Rev. A* 53 (1996) 4120.
- [50] T.X. Carroll, N. Berrah, J. Bozek, J. Hahne, E. Kukk, L.J. Saethre, T.D. Thomas: Carbon 1s photoelectron spectrum of methane: Vibrational excitation and core-hole lifetime. *Phys. Rev. A* 59 (1999) 3386.
- [51] T.D. Thomas, L.J. Saethre, S.L. Sorensen, S. Svensson: Vibrational structure in the carbon 1s ionization of hydrocarbons: Calculation using electronic structure theory and the equivalent-cores approximation. *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 1041.
- [52] J.N. Andersen, A. Beutler, S.L. Sorensen, R. Nyholm, B. Setlik, D. Heskett: Vibrational fine structure in the C 1s core level photoemission

- of chemisorbed molecules: Ethylene and ethylidyne on Rh(111). *Chem. Phys. Lett.* 269 (1997) 371.
- [53] M. Wiklund, A. Beutler, R. Nyholm, J.N. Andersen: Vibrational analysis of the C 1s photoemission spectra from pure ethylidyne and ethylidyne coadsorbed with carbon monoxide on Rh(111). *Surf. Sci.* 461 (2000) 107.
- [54] M. Wiklund, A. Jaworowski, F. Strisland, A. Beutler, A. Sandell, R. Nyholm, S.L. Sorensen, J.N. Andersen: Vibrational fine structure in the C 1s photoemission spectrum of the methoxy species chemisorbed on Cu(100). *Surf. Sci.* 418 (1998) 210.
- [55] A. Sandell, A. Beutler, A. Jaworowski, M. Wiklund, K. Heister, R. Nyholm, J.N. Andersen: Adsorption of acetylene and hydrogen on Pd(111): formation of a well-ordered ethylidyne overlayer. *Surf. Sci.* 415 (1998) 411.
- [56] C.J. Hirschmugl, G. Paolucci, F. Esch, S. Lizzit, K.M. Schindler: Vibrational fine structure on C 1s core-level photoemission: Ni(111)-ethyne and Ni(111)-2-butyne. *Surf. Sci.* 488 (2001) 43.
- [57] I. Bronštejn, K.A. Semendjaev, G. Grosche, V. Ziegler, D. Ziegler: *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, Thun Frankfurt/Main, 1991.
- [58] P.J. Feibelman: Theory of adsorbate interactions. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 40 (1989) 261.
- [59] N. Sheppard, C. De la Cruz: Vibrational spectra of hydrocarbons adsorbed on metals - Part II. *Adv. Catal.* 42 (1998) 181.
- [60] A. Michaelides, P. Hu: Softened C-H modes of adsorbed methyl and their implications for dehydrogenation: An ab initio study. *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 2523.
- [61] T. Karlsen, K.J. Borve: Evidence of Fermi resonance in core-ionized methane. *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 7986.
- [62] I. Zasada, M.A. Van Hove: Refinement of the Pt(111)+c(4 x 2)-2CO structure using automated tensor LEED. *Surf. Rev. Lett.* 7 (2000) 15.
- [63] T. Burgi, T.R. Trautman, M. Gostein, D.L. Lahr, K.L. Haug, S.T. Ceyer: Reactions of gas phase H atoms with ethylene, acetylene and ethane adsorbed on Ni(111). *Surf. Sci.* 501 (2002) 49.



- [64] F. Hennies, A. Föhlisch, W. Wurth, N. Witkowski, M. Nagasono, M.N. Piancastelli: Fully polarization resolved X-ray absorption spectroscopy Of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> on single-domain Si(001)-(2 x 1). Surf. Sci. 529 (2003) 144.
- [65] M.E. Lam, R.J. Boyd, H.J. Kreuzer: Mechanism of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dehydrogenation to C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on the Ni(111) surface. Chem. Phys. Lett. 253 (1996) 129.
- [66] T. Ramsvik, A. Borg, T. Worren, M. Kildemo: Hybridisation and vibrational excitation of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> on Co(0001). Surf. Sci. 511 (2002) 351.
- [67] L. Vattuone, Y.Y. Yeo, R. Kose, D.A. King: Energetics and kinetics of the interaction of acetylene and ethylene with Pd{100} and Ni{100}. Surf. Sci. 447 (2000) 1.
- [68] Y.L. Tsai, C. Xu, B.E. Koel: Chemisorption of ethylene, propylene and isobutylene on ordered Sn/Pt(111) surface alloys. Surf. Sci. 385 (1997) 37.
- [69] L. Shebaro, B. Abbott, T. Hong, A. Slenczka, B. Friedrich, D. Herschbach: Facile production of higher hydrocarbons from ethane in a catalytic supersonic nozzle. Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 73.
- [70] R.D. Beck, P. Maroni, D.C. Papageorgopoulos, T.T. Dang, M.P. Schmid, T.R. Rizzo: Vibrational mode-specific reaction of methane on a nickel surface. Science 302 (2003) 98.
- [71] D.J. Oakes, H.E. Newell, F.J.M. Rutten, M.R.S. McCoustra, M.A. Chesters: The chemistry of simple alkyl species on Pt(111) generated by hyperthermal collisions. J. Vac. Sci. Technol. A 14 (1996) 1439.
- [72] D. Coulman, A. Puschmann, W. Wurth, H.-P. Steinrück, D. Menzel: Highly efficient dissociation of condensed and adsorbed water via core-to-bound excitation. Chem. Phys. Lett. 148 (1988) 371.
- [73] R. Neubauer, C.M. Whelan, R. Denecke, H.P. Steinrück: The thermal chemistry of saturated layers of acetylene and ethylene on Ni(100) studied by in situ synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy. J. Chem. Phys. 119 (2003) 1710.
- [74] A. Michaelides, P. Hu: Insight into microscopic reaction pathways in heterogeneous catalysis. J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 9866.
- [75] R.P. Deng, E. Herceg, M. Trenary: Formation and hydrogenation of ethylidene on the Pt(111) surface. Surf. Sci. 560 (2004) L195.

- [76] D.H. Fairbrother, X.D. Peng, R. Viswanathan, P.C. Stair, M. Trenary, J. Fan: Carbon-carbon coupling of methyl groups on Pt(111). *Surf. Sci. Lett.* 285 (1993) L455.
- [77] P. Cremer, C. Stanners, J.W. Niemantsverdriet, Y.R. Shen, G. Somorjai: The conversion of di-[sigma] bonded ethylene to ethynidyne on Pt(111) monitored with sum frequency generation: evidence for an ethynidene (or ethyl) intermediate. *Surf. Sci.* 328 (1995) 111.
- [78] R.P. Deng, E. Herceg, M. Trenary: Characterization of ethynidyne on Pt(111) with infrared spectroscopy. *Surf. Sci.* 573 (2004) 310.
- [79] E. Wiberg, N. Wiberg, A.F. Holleman: *Holleman-Wiberg inorganic chemistry*, Academic Press, San Diego, Calif., 2001.
- [80] A.V. Hamza, R.J. Madix: The activation of alkanes on Ni(100). *Surf. Sci.* 179 (1987) 25.
- [81] C.L. Kao, R.J. Madix: The adsorption dynamics of small alkanes on (111) surfaces of platinum group metals. *Surf. Sci.* 557 (2004) 215.
- [82] P.M. Holmblad, J.H. Larsen, I. Chorkendorff: Modification of Ni(111) reactivity toward CH<sub>4</sub>, CO, and D<sub>2</sub> by two-dimensional alloying. *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 7289.
- [83] P.M. Holmblad, J.H. Larsen, I. Chorkendorff, L.P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, P. Kratzer, B. Hammer, J.K. Nørskov: Designing surface alloys with specific active sites. *Cat. Lett.* 40 (1996) 131.
- [84] L.B.F. Juurlink, P.R. McCabe, R.R. Smith, C.L. DiCologero, A.L. Utz: Eigenstate-resolved studies of gas-surface reactivity: CH<sub>4</sub> ( $\nu(3)$ ) dissociation on Ni(100). *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 868.
- [85] L.B.F. Juurlink, R.R. Smith, A.L. Utz: Controlling surface chemistry with light: Spatially resolved deposition of rovibrational-state-selected molecules. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3327.
- [86] M.B. Lee, Q.Y. Yang, S.T. Ceyer: Dynamics of the activated dissociative chemisorption of CH<sub>4</sub> and implication for the pressure gap in catalysis: A molecular beam high resolution electron energy loss study. *J. Chem. Phys.* 87 (1987) 2724.
- [87] M.B. Lee, Q.Y. Yang, S.L. Tang, S.T. Ceyer: Activated dissociative chemisorption of CH<sub>4</sub> on Ni(111): Observation of a methyl radical and implication for the pressure gap in catalysis. *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 1693.

- [88] Q.Y. Yang, K.J. Maynard, A.D. Johnson, S.T. Ceyer: The structure and chemistry of CH<sub>3</sub> and CH radicals adsorbed on Ni(111). *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 7734.
- [89] G. Held, J. Schuler, V. Sklarek, H.P. Steinrück: Determination of adsorption sites of pure and coadsorbed CO on Ni(111) by high resolution X-ray photoelectron spectroscopy. *Surf. Sci.* 398 (1998) 154.
- [90] A. Michaelides, P. Hu: Methyl chemisorption on Ni(111) and C-H-M multicentre bonding: a density functional theory study. *Surf. Sci.* 437 (1999) 362.
- [91] H. Yang, J.L. Whitten: Dissociative chemisorption of CH<sub>4</sub> on Ni(111). *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 5529.
- [92] E. Cooper, R. Raval: Infrared studies of ethylene adsorption on Ni. *Surf. Sci.* 331-333 (1995) 94.
- [93] S. Lehwald, H. Ibach: Decomposition of hydrocarbons on flat and stepped Ni(111) surfaces. *Surf. Sci.* 89 (1979) 425.
- [94] A. Fahmi, R.A. vanSanten: Density functional study of acetylene and ethylene adsorption on Ni(111). *Surf. Sci.* 371 (1997) 53.
- [95] S. Bao, P. Hofmann, K.-M. Schindler, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, D.P. Woodruff, C. Casado, M.C. Asensio: The local geometry of reactant and product in a surface reaction: the dehydrogenation of adsorbed ethylene on Ni(111). *Surf. Sci.* 323 (1995) 19.
- [96] R. Denecke: persönliche Mitteilung. (2005).
- [97] H.-P. Steinrück, W. Huber, T. Pache, D. Menzel: The adsorption of benzene mono- and multilayers on Ni(111) studied by TPD and LEED. *Surf. Sci.* 218 (1989) 293.
- [98] A. Wiltner, C. Linsmeier: Formation of endothermic carbides on iron and nickel. *Phys Status Solidi A* 201 (2004) 881.
- [99] J.C. Bertolini, J. Massardier, G. Dalmai-Imelik: Evolution of adsorbed species during C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> adsorption on Ni(111) in relation to their vibrational spectra. *Faraday Trans. Act.* 74 (1978) 1720.
- [100] C. Papp: Diplomarbeit, Erlangen (2002).

- [101] X.-Y. Zhu, M.E. Castro, S. Akhter, J.M. White, J.E. Houston: Static secondary ion mass spectroscopy study of ethylene and acetylene on Ni. *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 1991.
- [102] T. Fuhrmann, M. Kinne, C.M. Whelan, J.F. Zhu, R. Denecke, H.P. Steinrück: Vibrationally resolved in situ XPS study of activated adsorption of methane on Pt(111). *Chem. Phys. Lett.* 390 (2004) 208.
- [103] E.E. Rennie, H.M. Koppe, B. Kempgens, U. Hergenbahn, A. Kivimaki, K. Maier, M. Neeb, A. Rudel, A.M. Bradshaw: Vibrational and shake-up excitations in the C 1s photoionization of ethane and deuterated ethane. *J Phys B-at Mol Opt* 32 (1999) 2691.
- [104] M. Neeb, B. Kempgens, A. Kivimaki, H.M. Koppe, K. Maier, U. Hergenbahn, M.N. Piancastelli, A. Rudel, A.M. Bradshaw: Vibrational fine structure on the core level photoelectron lines of small polyatomic molecules. *J. Electron. Spectrosc.* 88 (1998) 19.
- [105] A.F. Carlsson, R.J. Madix: Alkane trapping onto structured alkane monolayers on Pt(111) at low temperature. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 12237.
- [106] C.L. Kao, A.F. Carlsson, R.J. Madix: Molecular ethane adsorption dynamics on oxygen-covered Pt(111). *Top. Catal.* 14 (2001) 63.
- [107] J.A. Stinnett, R.J. Madix: The effects of adsorbates on the dynamics of adsorption ethane on Pt(111). *Abstr. Pap. Am. Chem. S.* 213 (1997) 57.
- [108] J.A. Stinnett, R.J. Madix, J.C. Tully: Stochastic simulations of the trapping of ethane on Pt(111) from a realistic potential: The roles of energy transfer processes and surface corrugation. *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 3134.
- [109] G.R. Schoofs, C.R. Arumainayagam, R.J. Madix: Dynamics of ethane adsorption on and desorption from Pt(111) determined from direct sticking probability experiments. *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 882.
- [110] J.F. Weaver, A.F. Carlsson, R.J. Madix: The adsorption and reaction of low molecular weight alkanes on metallic single crystal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 50 (2003) 107.
- [111] J.F. Weaver, M.A. Krzyzowski, R.J. Madix: Direct dissociative chemisorption of alkanes on Pt(111): Influence of molecular complexity. *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 396.
- [112] D.J. Oakes, H.E. Newell, F.J.M. Rutten, M.R.S. McCoustra, M.A. Chesters: An experimental study of vibrational enhancement of the

- dissociative chemisorption of ethane on Pt(111). Chem. Phys. Lett. 253 (1996) 123.
- [113] T. Fuhrmann, M. Kinne, B. Tränkenschuh, C. Papp, J.F. Zhu, R. Denecke, H.-P. Steinrück: in Vorbereitung (2005).
- [114] H.C. Jeong, E.D. Williams: Steps on surfaces: experiment and theory. Surf. Sci. Rep. 34 (1999) 175.
- [115] J.T. Yates: Surface-Chemistry at Metallic Step Defect Sites. J. Vac. Sci. Technol. A 13 (1995) 1359.
- [116] B. Tränkenschuh: persönliche Mitteilung. (2005).
- [117] B. Tränkenschuh, N. Fritsche, T. Fuhrmann, C. Papp, J.F. Zhu, R. Denecke, H.-P. Steinrück: in Vorbereitung.
- [118] A.T. Gee, B.E. Hayden, C. Mormiche, A.W. Kleyn, B. Riedmuller: The dynamics of the dissociative adsorption of methane on Pt(533). J. Chem. Phys. 118 (2003) 3334.
- [119] M. Kinne, T. Fuhrmann, J.F. Zhu, B. Tränkenschuh, R. Denecke, H.P. Steinrück: Coadsorption of D<sub>2</sub>O and CO on Pt(111) studied by in situ high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy. Langmuir 20 (2004) 1819.
- [120] T. Pache, H.-P. Steinrück, W. Huber, D. Menzel: The adsorption of H<sub>2</sub>O on clean and oxygen precovered Ni(111) studied by ARUPS and TPD. Surf. Sci. 224 (1989) 195.
- [121] M.A. Henderson: The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. Surf. Sci. Rep. 46 (2002) 1.
- [122] P.A. Thiel, T.E. Madey: The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. Surf. Sci. Rep. 7 (1987) 211.
- [123] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach: Adsorption of oxygen on Pt(111). Surf. Sci. 123 (1982) 1.
- [124] M. Kinne, T. Fuhrmann, J.F. Zhu, C.M. Whelan, R. Denecke, H.P. Steinrück: Kinetics of the CO oxidation reaction on Pt(111) studied by in situ high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy. J. Chem. Phys. 120 (2004) 7113.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich gerne bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück danke ich für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe. Besonders die Möglichkeit der Messungen beim Synchrotron BESSY II in Berlin und die gebotenen Gelegenheiten zu Fortbildungen weiß ich sehr zu schätzen.
- Herrn PD Dr. Denecke danke ich für die Betreuung meiner Arbeit und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen, sowie die stetige Unterstützung.
- Herrn Prof. Dr. H. Froitzheim danke ich für die Übernahme der Zweitkorrektur und die vielen Diskussionen, die oft neue Einblicke in die wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Welt gewährten.
- Dr. M. Kinne danke ich ganz herzlich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die vielen geduldigen Erklärungen, insbesondere zur Dicke von Brotbelägen.
- B. Tränkenschuh und C. Papp danke ich herzlich für die motivierende Stimmung im 2. Stock des Institutes und die großartige Unterstützung in allen Lebenslagen, insbesondere in der Morgensonne.
- Dr. J.F. Zhu und Dr. C.M. Whelan danke ich für die Unterstützung bei den Messungen bei BESSY II
- Den Mitarbeitern der Werkstatt um Herrn F. Wölfel und dem Elektroniker H.-P. Bäumlner danke ich für den immer verfügbaren technischen Rat und die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei vielen schwierigen Problemen.
- Bei allen weiteren Kollegen des Lehrstuhls PC II möchte ich mich für das äußerst angenehme Arbeitsklima bedanken.
- Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich stets großartig unterstützt und motiviert haben.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Thomas Fuhrmann

geboren am 26. 05. 1974 in Nürnberg

Familienstand: ledig

## Schulbildung:

1980 – 1984

Grundschule Bismarkstrasse, Nürnberg

1984 – 1993

Labenwolf-Gymnasium, Nürnberg

## Hochschulbildung:

November 1993 – Dezember 2000: Studium der Chemie an der Universität  
Erlangen-Nürnberg

März 2000 - Dezember 2000: Diplomarbeit am Lehrstuhl für  
physikalische Chemie II, Universität  
Erlangen-Nürnberg

Januar 2001 – März 2001: wissenschaftliche Hilfskraft am  
Lehrstuhl für physikalische Chemie II,  
Universität Erlangen-Nürnberg

## Promotion:

April 2001 – Juli 2005: wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II,  
Universität Erlangen-Nürnberg

Erlangen, den 17.8.2005