

***In situ*-Untersuchungen zur Reaktivität
ungesättigter, aromatischer und funktionalisierter Kohlenwasserstoffe
auf einkristallinen Übergangsmetalloberflächen**

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ralf Neubauer
aus Leimen

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

Tag der mündlichen Prüfung: xx.xx.200x

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

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

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. R. Fink

An der Oberfläche ist nichts oberflächlich.

Stanislaw Jerzy Lec

Summary

This work focuses on the adsorption and thermal decomposition of hydrocarbons and their derivatives. Experiments were carried out on single crystal surfaces which represent model substrates for industrial catalysts. In particular, in this study the potential and limitations of the time dependent, so called „in situ“ x-ray photoelectron spectroscopy method are evaluated, which are facilitated at modern synchrotron („3rd generation“) sources. This is implemented by analyzing molecules of varying complexity (C_1 - C_6). Photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation provides high resolution in terms of energy and time as well as *quantitative* information of surface species. It clearly outperforms the capability of traditional vibrational spectroscopy and facilitates a closer look into surface reactions. Due to the high energy resolution of a few hundred meV the spectra provide a new kind of quality, which allows to identify surface species by comparison of binding energies and spectral shapes („fingerprint“), partially including resolution of vibrational fine structures.

The following chapter summarizes the key results of the preceding chapters of this work.

Unsaturated non-cyclic hydrocarbons on Ni(100)

Adsorption, desorption and thermal dehydrogenation of unsaturated molecules such as acetylene, ethylene and propene on Ni(100) were investigated using time and temperature dependent x-ray photoelectron spectroscopy.

Acetylene on Ni(100): At 100 K, acetylene adsorbs molecularly and exhibits a chemisorbed monolayer at high gas exposures. At this temperature no multilayer adsorption takes place. Upon heating to 250 K an acetylide species (CCH) is formed, which decomposes with an onset at 280 K to carbidic carbon. In a parallel reaction acetylide forms methylidyne (CH) at 350 K, which dehydrogenates upon further heating to carbidic carbon.

Ethylene on Ni(100): At 100 K and high gas exposures ethylene forms a chemisorbed monolayer of intact molecules analogously to the acetylene system mentioned before. This is supported by the vibrational fine structure of the C 1s-spectra. Adsorption of multilayers is not observed. Upon heating, ethylene reacts to a vinyl species (C_2H_3) with an onset of 150 K. Parts of the ethylene desorb molecularly until 300 K. The vinyl species starts to decompose to acetylene at 160 K; this process is completed at 220 K. The identification of the acetylene species was supported by fingerprint spectra of the acetylene system investigated previously. Upon heating, the formed acetylene exhibits the very same intermediates as in the acetylene system, i.e., acetylide and carbidic carbon. Additionally, the parallel reaction of acetylene via a methylidyne species to carbidic carbon is observed again.

Hence, the thermal decomposition path of acetylene is part of the dehydrogenation cascade of ethylene. Apart from acetylide, nearly the same parameters were used to fit the sets of spectra. For CCH, CH and C which are observed in both decomposition paths all reaction temperatures of the acetylene system are shifted towards higher values. This can be explained by different adsorbate-adsorbate interactions, especially due to blocking of adsorption sites by the adsorbed species themselves (including acetylene, hydrogen and carbidic carbon), which inhibit the formation of fragmentation products such as CCH, CH and C.

Summarizing, for the first time quasi-continuous *and* quantitative *in situ* measurements could be carried out for the thermal decomposition of acetylene and ethylene. Analyzing surface species and processes *on* the Ni(100) surface rather than being limited to the interpretation of indirect methods as done previously in literature, clearly shows the advantage of time dependent x-ray photoelectron spectroscopy.

Propene on Ni(100): At 105 K propene adsorbs in a π -geometry. Between 105 and 150 K a shift in C 1s binding energy indicates the transition to σ -coordinated propene. Above 200 K the XP-spectrum changes abruptly as σ -propene is dehydrogenated to a new species $C_2H_xCH_3$, maintaining the C_3 -backbone and methyl group. This process is completed at 300 K. Above temperatures of about 300 K the $C_2H_xCH_3$ species decomposes to carbidic carbon as final dehydrogenation product, which solely remains solely on the surface above 370 K.

Comparing the dehydrogenation of acetylene and ethylene on the one side and propene on the other side, it is obvious that the differences between the systems are dominating. Apart from carbidic carbon, which is present at high temperatures at all systems as final product, the propene system does not exhibit further common species with the two other systems. Hence, as already mentioned before, the differences dominate, although one would have expected that the decomposition cascade of propene as homologue of ethylene would show much more similarities with ethylene, as it is the case for example for propene and ethylene on Pt(111). Obviously, characteristics and reactivity not always transfer in a simple way from adsorbates to their homologues.

Adsorption and dehydrogenation of unsaturated cyclic hydrocarbons

Cyclohexene, cyclohexadiene und benzene on Ni(111): These investigations focused on the adsorption, desorption and thermally activated dehydrogenation of cyclic C_6 -hydrocarbons such as cyclohexene, 1,3- and 1,4-cyclohexadiene as well as benzene on Ni(111). C 1s XP-fingerprint spectra were recorded at 120 K and the thermal evolution of the hydrocarbons was investigated by TPD and C 1s TP-XPS experiments. Subsequently, by correlation of fingerprint spectra and analysis of temperature-dependent intensity curves insight into intermediate species and transition temperatures for the dehydrogenation of cyclohexene was obtained.

During the investigation of the temperature-dependent behavior of cyclohexene on Ni(111) dehydrogenation to benzene is observed. It can be shown by XPS measurements that cyclohexene adsorbs molecularly at low temperatures. The TP-XPS and TPD measurements at higher temperatures suggest a transformation of cyclohexene to an allylic intermediate (probably cyclohexenyl), which reacts to benzene afterwards. Finally, benzene partially desorbs and partially dehydrogenates thermally to carbon. By TPD measurements one can determine the onset temperature of the dehydrogenation of cyclohexene and cyclohexadiene to benzene as 220 and 200 K, respectively. Above 420 K the reaction species formed behave similar for all cyclic C₆ hydrocarbons employed in this study. TP-XPS-experiments of different carbon modifications formed at higher temperatures enable the determination of transition temperatures with a precision not available before. Starting from 560 K carbidic carbon is detected, which is converted to graphitic carbon with an onset of 600 K. At 900 K the carbon is diffused completely into the crystal bulk.

Summarizing, parts of the dehydrogenation process of cyclohexene and the other C₆ hydrocarbons investigated could be assigned and monitored well by XPS and TPD, while other reactions and species could not be identified because of the small differences in binding energy (e.g., cyclohexadiene isomers versus benzene) as well as the very short time scale on which the reactions take place. The TP-XPS-method approaches its limits there.

Adsorption and thermal decomposition of higher oxidized hydrocarbons

Methanol on Ni(100): Methanol adsorbs molecularly at 105 K. At 160 K, the methanol multilayers are desorbed completely and the dehydrogenation of the methanol monolayer to a methoxy species (CH₃O) starts. The latter decomposes to CO and hydrogen above 240 K. At 240 K CO molecules occupy bridge sites only. Above 270 K on-top sites are occupied as well. At 290 K CO molecules start to change coordination from bridge to on-top sites. At 380 K CO is completely desorbed and only some carbidic carbon which originates from a surface contamination remains on the surface.

As in the case of the unsaturated non-cyclic hydrocarbons such as acetylene, ethylene and propene on Ni(100) one observes a coverage dependent shift in binding energy of carbidic carbon while increasing the temperature. However, at smaller coverages lower binding energies are observed. Coadsorbate induced interactions are believed to be the root cause for this effect.

Acetaldehyde on Pt(111): In an explorative study TP-XPS and time dependent adsorption experiments at the C 1s and O 1s core level as well as TPD investigations of acetaldehyde on Pt (111) were carried out. By correlation of the results and application of the „fingerprint“ capability of the XPS method adsorbates, reaction and desorption temperatures could be determined.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	6
2.1.1	Der Photoemissionsprozess	6
2.1.2	Chemische Verschiebung	7
2.1.3	Synchrotronstrahlung	9
2.1.4	Photoelektronenbeugung	10
2.1.5	Vibrationsfeinstruktur in XP-Spektren	12
2.1.6	Analyse der Spektren	16
2.1.6.1	Korrektur des Untergrunds und Intensitätsnormierung	17
2.1.6.2	Energieskalierung und experimentelle Auflösung	18
2.1.6.3	Verwendete Linienformen	19
2.1.6.4	Anpassung der Spektren	23
2.2	Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)	25
3	Experimentelles	27
3.1	Beamline I511 am MAX-lab	28
3.2	UHV-Messapparatur an Beamline I511	29
3.3	Kristallreinigung	32
3.3.1	Reinigungsprozeduren	32
3.3.1.1	Ni(100)	32
3.3.1.2	Ni(111)	32
3.3.1.3	Pt(111)	33
3.4	Typen durchgeführter XPS-Experimente	33
3.4.1	Zeitabhängige Adsorptionsmessungen	33
3.4.2	Temperaturprogrammierte XPS-Messungen (TP-XPS)	34

4	Ungesättigte nichtzyklische Kohlenwasserstoffe auf Ni(100)	35
4.1	Azetylen und Ethylen auf Ni(100)	36
4.1.1	Einführung	36
4.1.2	TP-XPS Rohdaten	37
4.1.3	Analyse der TP-XPS Messungen	38
4.1.3.1	Thermischer Zerfall von Azetylen	38
4.1.3.2	Thermischer Zerfall von Ethylen	46
4.1.4	Zeitabhängige Adsorptionsexperimente	57
4.1.4.1	Azetylen auf Ni(100)	57
4.1.4.2	Ethylen auf Ni(100)	61
4.2	Propen auf Ni(100)	65
4.2.1	Einführung	65
4.2.2	Zeitabhängige XPS-Adsorptionsmessungen	65
4.2.3	TP-XPS Messungen	73
4.3	Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse	86
5	Ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe auf Ni(111)	91
5.1	Einführung	92
5.2	Vergleich der TPD-Messungen	93
5.3	Vergleich der XPS-Experimente	96
5.3.1	XP-Fingerprint-Spektren	96
5.3.2	TP-XPS Experimente	98
5.4	Zusammenfassung	102
6	Adsorption und thermischer Zerfall höher oxidiertes Kohlenwasserstoffe	105
6.1	Methanol auf Ni(100)	106
6.1.1	Einführung	106
6.1.2	TP-XPS-Messungen	107
6.1.3	Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment	116
6.1.4	Zusammenfassung	119
6.2	Acetaldehyd auf Pt(111)	120
6.2.1	Einführung	120
6.2.2	TPD-Messungen	123
6.2.3	XPS-Experimente am C 1s-Rumpfniveau	126
6.2.3.1	TP-XPS-Messungen	126
6.2.3.2	Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment	141
6.2.4	XPS-Experimente am O 1s-Rumpfniveau	144

6.2.4.1	TP-XPS-Messungen	144
6.2.4.2	Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment	151
6.2.5	Zusammenfassung	154
6.2.5.1	Offene Fragestellungen	156
7	Zusammenfassung	157
8	Ausblick	161
	Literaturverzeichnis	162

Einleitung

Katalysatoren begegnen uns auf Schritt und Tritt. Sowohl in der Natur als auch in industriellen Prozessen sind sie von essentieller Bedeutung. Selbst in der Erdatmosphäre finden katalytische Reaktionen statt. So trägt zum Beispiel die katalytische Zersetzung von Ozon an der Oberfläche von Aerosolpartikeln zur Bildung des Ozonlochs bei. In der chemischen Industrie werden die meisten Erzeugnisse unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt. 80% der katalytisch geführten Prozesse bedienen sich heterogener Katalysatoren, wobei die Reaktivität zwischen Reaktionsmedium und Katalysatoroberfläche die entscheidende Rolle spielt [Cor00]. Obwohl heterogen katalysierte Prozesse wie die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch, das Steam-Reforming-Verfahren oder die Hydrierung von CO (Fischer-Tropsch-Synthese) seit Jahrzehnten Anwendung finden, liegen die Details der an der Katalysatoroberfläche ablaufenden Elementarschritte häufig noch im Dunkeln [Ert97].

An dieser Schnittstelle zwischen Grundlagenforschung und Anwendung hat sich seit einiger Zeit die Oberflächenforschung („Surface Science“) an Modellsystemen etabliert. Sie ermöglicht es, tiefere Einblicke in die Elementarprozesse von heterogenen Katalysereaktionen zu erhalten, indem sie die Komplexität der realen Katalysatorsysteme reduziert. Dadurch gelingt es, Effekte zu isolieren und zu analysieren und Korrelationen aufzuzeigen. Daher werden typische Surface Science-Experimente an reinen Modell-Oberflächen (Einkristallen) unter Ultrahochvakuum-

Bedingungen (UHV) bei niedrigen Temperaturen mit relativ kleinen Adsorbatmolekülen und geringen Bedeckungen (eine bis wenige Monolagen) durchgeführt.

Zur Untersuchung dieser Modellsysteme wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine ganze Reihe von Methoden entwickelt [Chr91b], [Hen91]. Im Rahmen der enormen Entwicklung der Anregungsquellen hat sich in besonderem Maß die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation etabliert. Sie ergänzt die bestehenden Analyseverfahren ideal und erlaubt es, die untersuchten Modellsysteme möglichst vollständig zu beschreiben. Mit Hilfe von Synchrotron-XPS gelingt die Aufnahme von Spektren „*in situ*“, d.h. am Ort des Reaktionsgeschehens und mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich, also auf der Zeitskala makroskopischer Reaktionskinetiken. So ist es seit einigen Jahren mit Hilfe von Synchrotron-XPS-Experimenten möglich, temperaturprogrammierte Messungen („TP-XPS“) mit Heizraten vergleichbar denen der Thermischen Desorptionsspektroskopie durchzuführen und dadurch dazu komplementäre Informationen über das Reaktionsgeschehen auf der Oberfläche zu erhalten [Bar95], [Bar03]. Durch die hohe Energieauflösung im Bereich weniger hundert meV besitzen die aufgenommenen Spektren eine neue Informationsqualität und ermöglichen die Identifizierung von Oberflächenspezies durch Vergleich der Bindungsenergie und Spektriform („fingerprint“). Heutige Synchrotron-XPS-Experimente erlauben nicht nur die zeitabhängige element- und bindungsspezifische Identifizierung von Adsorbaten, sondern ermöglichen es sogar, Schwingungsfinestrukturen von Adsorbatsystemen aufzulösen [And97]. Darüber hinaus liefert die XPS-Methode *quantitative* Informationen über die vorhandenen Oberflächenspezies, da prinzipiell das Messsignal direkt proportional zur Bedeckung ist. In diesem Hinblick ist die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie den traditionellen Methoden der Schwingungsspektroskopie klar überlegen [Bar03].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Adsorptionsstudien und thermische Zerfallsreaktionen von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten. Diese wurden bei Temperaturen von etwa 100 K auf Einkristalloberflächen adsorbiert und mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie sowie Thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Ein besonderes Augenmerk der Arbeit liegt darauf, die Möglichkeiten und Grenzen der zeitabhängigen Röntgen-Photoelektronenspektroskopie mit Synchrotronstrahlung zu evaluieren. Dies wird durch Experimente an Molekülen ganz unterschiedlicher Komplexität (C₁-C₆) erreicht. Die in dieser Arbeit untersuchten Ni(100)- und Ni(111)-Oberflächen dienen dabei als Modell-Substrate für das industriell häufig eingesetzte Raney-Nickel, dessen niedrigindizierte Facetten als die aktiven Katalysator-Zentren gelten [Fou83], [Wei88], [Cor00]. Weitere Untersuchungen wurden an der Pt(111)-Oberfläche durchgeführt. Diese steht stellvertretend für die aktive Komponente von Platin-basierten Katalysatorsystemen, welche aufgrund ihrer hohen Oxidationsaktivität in großem Umfang zur Abgasbehandlung in Kraftfahrzeugen eingesetzt werden [Ert97], [Cor00].

Im Folgenden soll zunächst ein Überblick über die verwendeten Methoden der vorliegenden Arbeit gegeben werden (Kapitel 2). Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. In Kapitel 3 wird dann auf experimentelle Details der durchgeführten Experimente eingegangen. Neben der verwendeten Apparatur, Probenreinigung und -präparation wird dabei auch kurz auf die Beamline am Synchrotron MAX-lab in Lund (Schweden) eingegangen, wo die meisten Synchrotron-Experimente durchgeführt wurden. Im Ergebnisteil werden zunächst die Adsorption und das thermische Verhalten ungesättigter nichtzyklischer Kohlenwasserstoffe auf Ni(100) am Beispiel von Azetylen, Ethylen und Propen vorgestellt (Kapitel 4). In Kapitel 5 wird diesen das Verhalten ungesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe gegenübergestellt. Schließlich wird das Spektrum der untersuchten Moleküle in Kapitel 6 auf höher oxidierte Moleküle am Beispiel von Methanol auf Ni(100) und Acetaldehyd auf Pt(111) erweitert. Am Ende jedes Kapitels findet sich eine Zusammenfassung der wichtigsten Resultate. Diese werden in Kapitel 7 nochmals insgesamt zusammengestellt. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick (Kapitel 8).

Die Untersuchungen von Kohlenwasserstoffen auf Einkristalloberflächen ist ein im Arbeitskreis breit aufgestelltes Themengebiet, von dem die vorliegende Arbeit nur einzelne Aspekte abdeckt. Zum Teil bestehen Überlappungen mit anderen im Arbeitskreis behandelten Adsorptionssystemen oder es treten verwandte Fragestellungen auf. In diesem Fall werden in der vorliegenden Arbeit an den entsprechenden Stellen Verweise aufgezeigt.

Die experimentellen Untersuchungen waren vor etwa drei Jahren abgeschlossen. Die zeitliche Verzögerung bis zur Fertigstellung des Dissertationstextes beruht auf persönlichen Gründen. Bei der Erstellung der finalen Textversion wurde großen Wert darauf gelegt, neue Erkenntnisse der Literatur und für diese Arbeit relevante Ergebnisse von in der Zwischenzeit am Arbeitskreis durchgeführten Studien zu berücksichtigen, um die Aktualität der vorliegenden Arbeit zu gewährleisten.

Physikalische Grundlagen

Im Folgenden sollen die Photoelektronenspektroskopie sowie die Thermische Desorptionsspektroskopie vorgestellt werden, da mit diesen beiden Untersuchungsmethoden ein Großteil der Experimente der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde.

2.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

2.1.1 Der Photoemissionsprozess

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden der Oberflächenphysik [Hü95, Hen91, Bri90]. Durch hochbrillante Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation (vgl. Kapitel 2.1.3 und 3.1) sowie verbesserte Photoelektronenanalysatoren (vgl. Kapitel 3.2) hat sie sich in den letzten Jahren zu einer sehr leistungsstarken Analysetechnik entwickelt, die es ermöglicht, verschiedene Oberflächenspezies anhand ihrer charakteristischen Bindungsenergie quasi-kontinuierlich und *in situ* aufzulösen.

Bei der Photoelektronenspektroskopie werden durch elektromagnetische Strahlung Elektronen aus Materie emittiert und anschließend energieaufgelöst detektiert. Je nach verwendeter elektromagnetischer Strahlung unterscheidet man zwischen **UPS** (Ultraviolett-PES) ($h\nu < 100$ eV) und **XPS** (Röntgen-PES) ($h\nu = 100 - 5000$ eV) [Sie67]. Bei letzterer werden Elektronen aus den Rumpfniveaus emittiert und besitzen eine kinetische Energie, die elementspezifisch ist. Daher bezeichnet man die XPS-Methode auch als **ESCA** („*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*“).

Die mittlere freie Weglänge d.h. die maximale Ausdringtiefe für Elektronen im Festkörper beträgt etwa 5-50 Å [Hü95]. Dies macht die XPS-Methode zu einer oberflächenempfindlichen Analysetechnik. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde sie zur Studie ultradünner Adsorbatschichten mit Bedeckungen unterhalb einer Monolage bis zu einigen Monolagen eingesetzt.

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem äußeren Photoeffekt an Festkörpern, dessen Grundlagen bereits Anfang des 20. Jahrhunderts von A. Einstein [Ein05] geklärt und mit dem Nobelpreis gewürdigt wurden. Die Energiebilanz des äußeren Photoeffekts lautet:

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin}} - e\phi; \quad (2.1)$$

dabei ist E_B die Bindungsenergie eines bestimmten Rumpfniveaus, E_{kin} die kinetische Energie der emittierten Elektronen und $e\phi$ die Austrittsarbeit der Probe.

Je nachdem, ob die Messung an metallischen Festkörpern, bei der Probe und Analysator leitend verbunden sind, oder an gasförmigen Proben durchgeführt wird, wird die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen auf ein unterschiedliches Referenzniveau bezogen. So definiert man bei der Messung an metallischen Festkörpern das gemeinsame Fermi-niveau von Probe und Analysator, bei der Messungen an gasförmigen Proben dagegen das Vakuumniveau als Nullpunkt der verwendeten Energieskala.

2.1.2 Chemische Verschiebung

Der Effekt der „Chemischen Verschiebung“ wurde von K. Siegbahn et al. in den 60iger Jahren des letzten Jahrhunderts im Rahmen ihrer Forschungen zur Photoelektronenspektroskopie entdeckt [Sie67]. Für seine Arbeiten wurde K. Siegbahn 1981 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Die chemische Verschiebung bezeichnet die Verschiebung der Bindungsenergie von Rumpf- oder Valenzelektronen durch den Einfluss der chemischen und physikalischen Umgebung. Bei hinreichender Auflösung ist sie als charakteristische Peakpositionsänderung im XP-Spektrum detektierbar und ermöglicht es zum Beispiel, Adsorbate in charakteristischen Bindungssituationen zu identifizieren. Dass auch Rumpfelektronen eine chemische Verschiebung aufweisen können überrascht zunächst, da diese nicht direkt an der chemischen Bindung beteiligt sind. Ursache sind Ladungsumverteilungen von Valenzniveaus, die elektrische Feldänderungen im Bereich der inneren Schalen hervorrufen [Fad78].

Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen sogenannten Anfangs- und Endzustandseffekten, die Einfluss auf die Verschiebung der Bindungsenergie haben können. Es sei allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen, dass mit Hilfe von XPS lediglich die *Differenz* der Gesamtenergien von End- und Anfangszustand gemessen wird.

Wird die Bindungsenergie durch die effektive Ladung am Ort des emittierenden Atoms beeinflusst, so bezeichnet man das als **Anfangszustandseffekt**. Das Ethylfluoroacetatmolekül ist hierfür ein klassisches Beispiel. Man erkennt an dessen XP-Spektrum (Abb. 2.1) deutlich, wie Peaks bei erhöhten Bindungsenergien dadurch auftreten, dass elektronegative Nachbaratome (O, F) Elektronenladung partiell vom Kohlenstoffatom abziehen, an das sie gebunden sind. Dadurch erhöht sich dessen effektive Kernladung und somit die Bindungsenergie des jeweiligen C 1s-Elektrons [Hen91].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erkennt man den gleichen Einfluss. So weist auf Ni(100) die Bindungsenergie der C 1s-Elektronen der terminalen CH₂-Gruppe des Propens, die an ein reines Kohlenwasserstoffgerüst gebunden ist, einen Wert von 284,0 eV auf (vgl. Kapitel 4.2). Dagegen besitzt die Methyl-Gruppe des Methanols, also quasi eine OH, H-substituierte CH₂-Gruppe, eine auf 286,0 eV erhöhte Bindungsenergie (vgl. Kapitel 6.1). Ein weiteres Beispiel stellt Acetaldehyd dar, dessen Sauerstoff-gebundener Kohlenstoff („Carbonyl-Kohlenstoff“) bei deutlich höheren Bindungsenergien im Vergleich zu dem Kohlenstoff erscheint, der lediglich Kohlenstoff und Wasserstoff als Bindungspartner aufweist („Methyl-Kohlenstoff“) (vgl. Tabellen 6.3 und 6.4). Rehybridisierungen von Molekülen oder Atomen aufgrund von Adsorption zählt man ebenfalls zu den Anfangszustandseffekten.

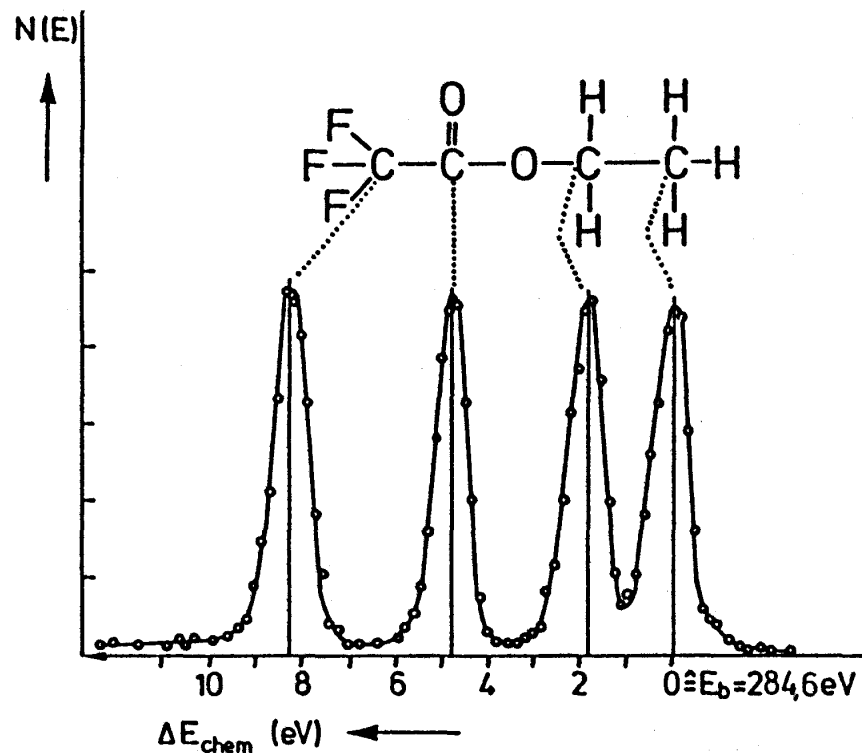


Abbildung 2.1: Chemische Verschiebung der C 1s-Rumpfniveaus von Ethylfluoroacetat [Sie67].

Als **Endzustandseffekte** bezeichnet man alle dynamischen Prozesse, die in Verbindung stehen mit Anregungs- und Relaxationsprozessen des bei der Photoionisation geschaffenen Rumpflochzustands („core hole“). Der Terminus „Relaxation“ beschreibt dabei die Neuverteilung der Elektronen, um eine bestmögliche Abschirmung des Rumpflochzustands zu erreichen und die Gesamtenergie zu minimieren. Daher sind die gemessenen Bindungsenergien der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie niedriger als im hypothetischen Fall nichtrelaxierter Orbitale. Man unterscheidet intra- und extra-atomare Relaxationseffekte. Erstere erstrecken sich über die übrigen Elektronen desselben Atoms, letztere schließen auch die Reaktion der Elektronen der Umgebung auf das erzeugte Rumpfloch mit ein.

Weitere Endzustandseffekte sind sogenannte „shake-up“- und „shake-off“-Prozesse, bei denen zusätzlich zur Emission des Photoelektrons weitere Elektronen in höhere gebundene und ungebundene Energieniveaus angeregt werden. Erfolgt die Anregung in ein Kontinuum, was beispielsweise der Fall ist, wenn sich wie bei Metallen, der Endzustand innerhalb eines kontinuierlichen Bandes befindet, so ist der Photoemissionspeak zu höheren Energien kontinuierlich und asymmetrisch verbreitert. Ein solches Peakprofil kann mit Hilfe der *Doniach-Šunjić*-Funktion beschrieben werden [Don70], die in Kapitel 2.1.6.3 noch detaillierter vorgestellt wird. Weiterhin können Übergänge in schwingungsangeregte Zustände des photoionisierten Rumpflochzustands, auf die nochmals in Kapitel 2.1.5 eingegangen wird, unter bestimmten Umständen als asym-

metrische Einhüllende im XP-Spektrum erscheinen und mit Hilfe der *Doniach-Šunjić*-Funktion oder anderer Profile beschrieben werden (vgl. Kap. 2.1.6.3).

2.1.3 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung (SR) entsteht, wenn Elektronen mit relativistischer Geschwindigkeit beschleunigt werden, indem sie eine Ablenkung in einem magnetischen Feld erfahren. SR zeichnet sich durch einen großen Spektralbereich durchstimmbarer Photonenenergien von einigen meV bis zu einigen Tausend eV, hohe Intensität und Brillanz aus und ist mit ihrem elektrischen Feldvektor senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektronen polarisiert. Für einen allgemeinen Überblick sei auf Referenz [Wil92] verwiesen.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten XPS-Daten wurden mehrheitlich an Beamline I511 der Synchrotronstrahlungsquelle MAX-lab in Lund, Schweden am Speicherring MAX II aufgenommen, wo die Elektronen eine kinetische Energie von etwa 1,5 GeV aufweisen¹. Es handelt sich hierbei um eine Strahlungsquelle der „Dritten Generation“. Strahlungsquellen dieses Typs zeichnen sich durch die Optimierung zum Betrieb spezieller „insertion devices“ wie Wiggler und Undulatoren aus, die es ermöglichen, hochbrillante Strahlung zu erzeugen.

Die an Beamline I511 (näher beschrieben in Kapitel 3.1) benutzte SR wird in einem **Undulator** [Den99] erzeugt. Ein Undulator besteht aus einer Reihe von Magneten, die oberhalb und unterhalb des Elektronenstrahls positioniert sind. Indem die Magnete alternierende Polarisation aufweisen, erzeugen sie eine wellenförmige Bahn der Elektronen, die dabei Strahlung abgeben. Durch kohärente Superposition entsteht so Strahlung hoher Energie, die quadratisch proportional zur Anzahl der magnetischen Dipole des Undulators ist. Über den Polabstand („gap“) der Undulatormagnete lässt sich die Stärke des Magnetfeldes und damit die Energieposition der Interferenzmaxima, der sog. „Harmonischen“ variieren. Auf diese Weise lässt sich die Photonenenergie so einstellen, dass die kinetische Energie der emittierten Röntgen-Photoelektronen im Bereich 50-100 eV liegt und durch die geringe Ausdringtiefe der Elektronen in diesem Bereich (vgl. Kapitel 2.1.1) besonders oberflächenempfindliche Messungen ermöglicht [Hü95].

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzten Photonenenergien betragen einige hundert eV und liegen damit deutlich unter den Energien vergleichbarer Laborquellen (Mg K_{α} : 1254 eV, Al K_{α} : 1487 eV, Cu K_{α} : 8055 eV) [Hen91]. Der Wirkungsquerschnitt der Photoemission nimmt bei niedrigeren Photonenenergien für das im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich untersuchte

¹Weitergehende Informationen über die Synchrotronstrahlungsquelle MAX-lab sind unter <http://www.maxlab.lu.se/> zu finden.

C 1s-Rumpfniveau stark zu [Yeh93]. Dies hat zur Folge, dass die Zählrate von Synchrotronexperimenten durch den erhöhten Wirkungsquerschnitt zusätzlich zur höheren Strahlungsintensität der SR im Vergleich zum Laborexperiment deutlich höher ist. Dies erlaubt kleinere Passenergien des Elektronenanalysators (< 100 eV in dieser Arbeit) und somit höhere Energieauflösungen. Desweiteren trägt die geringere Linienbreite der SR zu einer zusätzlichen Verbesserung der Auflösung bei.

Die hohe Zählrate von Synchrotronexperimenten ermöglicht eine kurze Aufnahmezeit von XP-Spektren im Sekundenbereich und damit die *in situ*-Verfolgung von Oberflächenreaktionen, dem zentralen Thema der vorliegenden Arbeit. Gepaart mit der hohen Energieauflösung (< 200 meV für das C 1s-Niveau, < 300 meV für das O 1s-Niveau) ist es dadurch möglich, kontinuierliche *und* quantitative Aussagen über Zerfallsreaktionen von Kohlenwasserstoffen zu machen und teilweise sogar deren Schwingungsfeinstruktur aufzulösen (vgl. Kapitel 4.1).

An dieser Stelle soll nicht verschwiegen werden, dass der hohe Fluss von SR auch Nachteile mit sich bringt. So kann dieser zur strahlungsinduzierten Desorption oder sogar zur Zerstörung von Adsorbaten (sog. „Strahlenschädigung“) führen. Dies hat eine gewisse Einschränkung bei der Diskussion der als „rein“, d.h. frei von Verunreinigungen und Koadsorbaten, definierten Modellsysteme zur Folge und kann die Auswertung der Spektren erschweren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde durch Wechsel der Probenposition während der Messung sicher gestellt, Strahlungsschäden weitestgehend auszuschließen bzw. diese zu identifizieren. Dies wird zum Beispiel in Kapitel 4.1.4.1 bei der zeitabhängigen Adsorption von Azetylen auf Ni(100) nochmals näher beleuchtet.

2.1.4 Photoelektronenbeugung

Prinzipiell handelt es sich bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie um eine quantitative Methode, da der Anregungsquerschnitt der Rumpfelektronenniveaus unabhängig von der Bindungssituation ist [Hü95]. Durch Interferenz von direkt emittierten und an Adsorbat oder Substrat rückgestreuten Elektronen (Elektronenwellen) kommt es jedoch zu Intensitätsvariationen, die abhängig vom Emissionswinkel und der kinetischen Energie der Photoelektronen sind (**Photoelektronenbeugung**, PED). In der Praxis wird bei der XPS üblicherweise ein Elektrendetektor mit limitiertem Akzeptanzwinkel eingesetzt. Dieser detektiert unterschiedliche Intensitäten in Abhängigkeit seiner Position und der Photonenenergie bzw. der kinetischen Energie der Photoelektronen. Dadurch sind die Intensitäten von Rumpfniveaus von Atomen in unterschiedlichen geometrischen Umgebungen quantitativ nicht direkt miteinander vergleichbar. So gewähren insbesondere bei niedrigen kinetischen Energien < 100 eV, wie sie im Rahmen der

vorliegenden Arbeit auftreten, nur aufwändige Streurechnungen ähnlich der LEED (Low Energy Electron Diffraction) -IV-Analyse [Pen74], [Van79], [Van86] Einblicke in die ablaufenden komplexen Streuprozesse.

Abbildung 2.2 zeigt die Auswirkung des PED-Effektes auf die relativen Intensitätsverhältnisse in XP-Spektren am Beispiel von Ethylidin ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) auf Rh(111). Während bei einer Photonenenergie von 314 eV im C 1s-Spektrum die beiden Kohlenstoffatome durch Peaks etwa gleicher Intensität bei 284,1 und 283,4 eV repräsentiert werden, ist bei einer Photonenenergie von 350 eV der Peak bei 284,1 eV fast verschwunden.

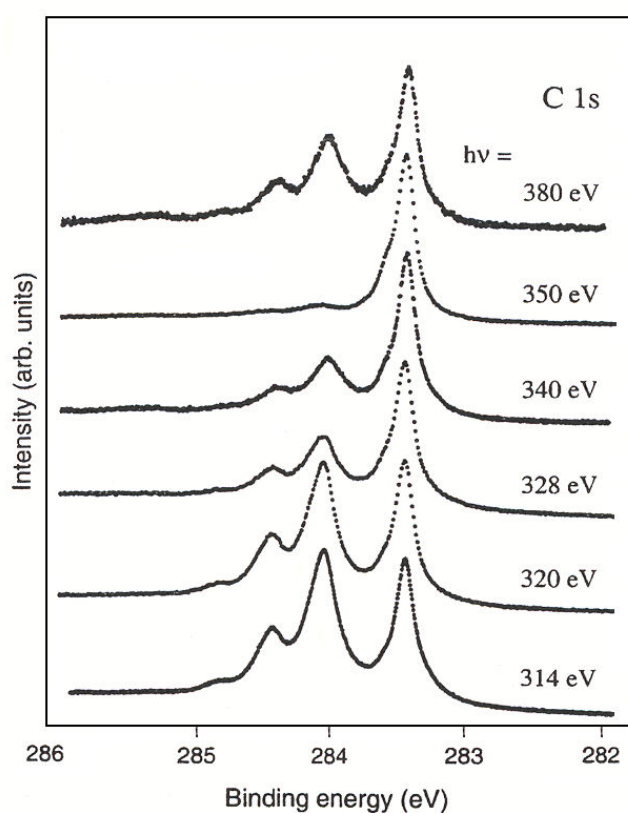


Abbildung 2.2: C 1s-Spektren von Ethylidin auf Rh(111) gemessen bei verschiedenen Photonenenergien [Wik00]. Die Spektren sind normiert auf die gleiche Peakhöhe des Signals bei 283,4 eV.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird in Kapitel 4.1.3.1 für den thermischen Zerfall von Azetylen auf Ni(100) der Einfluss von PED-Effekten auf die relativen Intensitäten der Oberflächenspezies untersucht. Für alle Adsorbate, ausgenommen karbidischer Kohlenstoff, wird dabei der Einfluss von Photoelektronenbeugung auf $\leq 5\%$ abgeschätzt. Die Abschätzung für karbidischen Kohlenstoff ist schwieriger, da zusätzliche Effekte wie Diffusion auftreten. Dies ist in Kapitel 4.1.3.1 näher dargelegt.

Es sei angemerkt, dass in Abbildung 2.2 das Signal bei 284,5 eV die aufgelöste C-H-

Streckschwingung der Methyl-Gruppe von Ethyldin repräsentiert. Auf die Entstehung von Schwingungsfeinstrukturen in XP-Spektren wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

2.1.5 Vibrationsfeinstruktur in XP-Spektren

Die Schwingungsfeinstruktur in XP-Spektren resultiert aus Anregungen in verschiedene Schwingungszustände des photoionisierten Rumpflochzustands. Damit spiegelt sie im Gegensatz zu Ergebnissen der Infrarot-, Raman- oder Elektronenenergieverlustspektroskopie, die Informationen über Schwingungseigenschaften des elektronischen *Grundzustands* liefern, Schwingungscharakteristika des elektronisch *angeregten* Zustands wider. Während die Schwingungsfeinstruktur von Molekülen in der Gasphase bereits seit einigen Jahrzehnten durch XPS zugänglich ist, wie das Spektrum des Prototyps Methan in Abbildung 2.3 zeigt [Gel74], konnte die Vibrationsfeinstruktur von Adsorbaten erst vor wenigen Jahren erstmals in XP-Spektren nachgewiesen werden [And97].

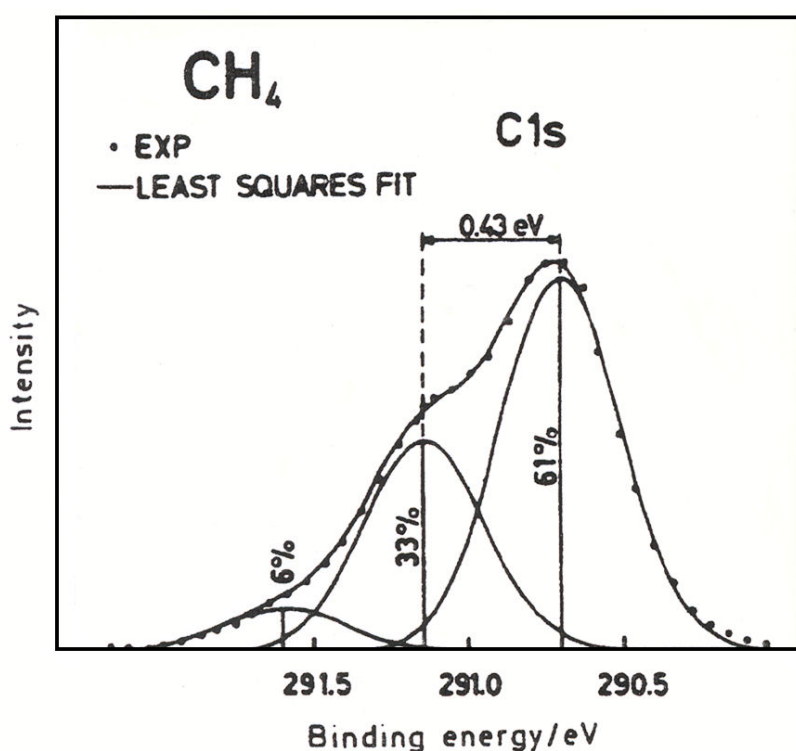


Abbildung 2.3: Erste nachgewiesene Schwingungsfeinstruktur in XP-Spektren im C 1s-Spektrum von Methan (CH₄) [Gel74]. Die Peaks bei etwa 290,7, 291,2 und 291,7 eV repräsentieren den adiabatischen Peak sowie den Übergang vom vibronischen Grundzustand in den ersten und zweiten angeregten Schwingungszustand der C-H-Streckschwingung des photoionisierten Moleküls.

Der Prozess der Schwingungsanregung während der Photoemission kann durch das sogenannte **Franck-Condon-Prinzip** beschrieben werden, das in Abbildung 2.4 dargestellt ist [Har89], [Hol96]. Die untere Kurve in Abbildung 2.4 repräsentiert das Grundzustandspotential eines neutralen zweiatomigen Moleküls AB. Der mittlere und obere Graph in Abbildung 2.4 stellen zwei verschiedene Potentialverläufe des photoionisierten Zustands AB^+ dar. Um das Franck-Condon-Prinzip besser zu verstehen, soll zunächst kurz auf die theoretische Beschreibung von Übergangswahrscheinlichkeit und Intensität eingegangen werden, bevor die weitere Diskussion von Abbildung 2.4 erfolgt.

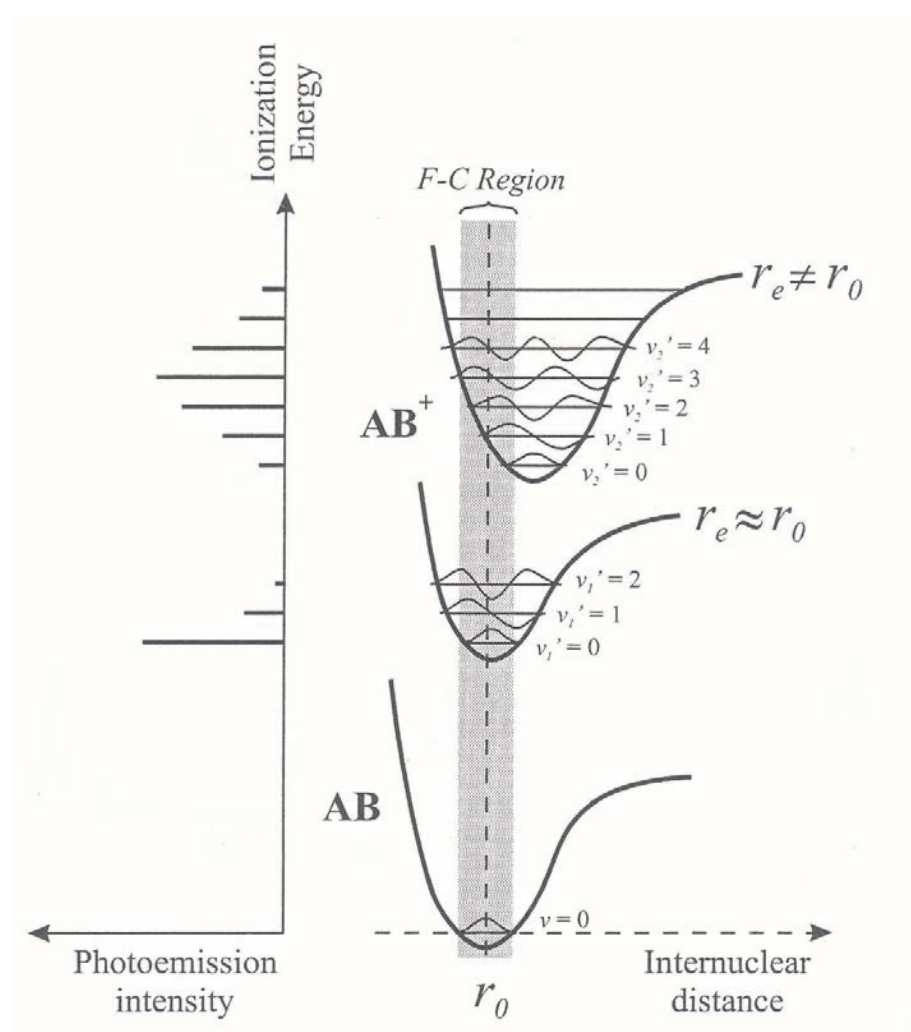


Abbildung 2.4: Das Franck-Condon-Prinzip: Der grau schraffierte Bereich stellt die möglichen vertikalen Übergänge vom vibronischen Grundzustand des zweiatomigen Moleküls AB (untere Potentialkurve) zu zwei verschiedenen photoionisierten Rumpflochzuständen AB^+ (mittlerer und oberer Graph) dar. Die zugehörigen Intensitätsverteilungen im XP-Spektrum sind auf der linken Seite gezeigt.

Die Übergangswahrscheinlichkeit M_{if} zwischen einem Anfangszustand Ψ_i (Zustand AB in Abb. 2.4) und dem photoionisierten Endzustand Ψ_f (AB^+ in Abb. 2.4) wird vermittelt über den Übergangsdipolmomentoperator $\hat{\mu}$ und ergibt sich nach [Har89], [Hol96] zu

$$M_{if} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau. \quad (2.2)$$

Die Intensität eines spektralen Übergangs lässt sich dann aus dem Quadrat der Übergangswahrscheinlichkeit berechnen. Da die Anregung im Photoemissionsprozess schnell gegenüber der Kernbewegung erfolgt, können die Kerne als „eingefroren“ angesehen werden (**Born Oppenheimer-Näherung**). Der Rumpflochzustand entsteht somit in der Geometrie des Grundzustandes. Damit können Kern- und Elektronenbewegung separiert werden und die Intensität der Schwingungskomponente im XP-Spektrum ist proportional dem Quadrat des Überlappungsintegrals zwischen der Kern-Wellenfunktion des Anfangszustands Ψ_{iV} und des Endzustands $\Psi_{fV'}$. Genau dies bringt das bereits oben erwähnte Franck-Condon-Prinzip zum Ausdruck:

$$Int_{v-v'} \sim \left(\int \Psi_{fV'}^* \Psi_{iV} d\tau \right)^2. \quad (2.3)$$

Für eine Anregung vom Schwingungsniveau v des vibronischen Grundzustands zum Niveau v' des photoionisierten Moleküls (vgl. Abb. 2.4) sind damit lediglich „senkrechte“ Übergänge innerhalb der „Franck-Condon-Region“ (grau schattiert in Abbildung 2.4), d.h. dem Gebiet zwischen maximalem und minimalem Kernabstand der Atome A und B im neutralen Schwingungsgrundzustand des Moleküls AB, erlaubt. Ausgehend vom vibronischen Grundzustand erscheinen die einzelnen Übergänge in angeregte Schwingungsniveaus des Rumpflochzustands bei hinreichender Auflösung als separierte Peaks im XP-Spektrum. Im Verhältnis zum adiabatischen „0-0“-Übergang ($v=0 \Rightarrow v'=0$) sind sie zu höheren Bindungsenergien hin verschoben, da die kinetische Energie des Photoelektrons um die Energie der Schwingungsanregung vermindert ist.

Unterscheiden sich die Gleichgewichtsabstände von Anfangs- und Endzustand kaum ($r_0 \approx r_e$), ergibt sich ein XP-Spektrum mit einer asymmetrischen Intensitätsverteilung wie im mittleren Graph von Abbildung 2.4 dargestellt, bei dem der adiabatische Peak die maximale Intensität aufweist. Je nach Auflösung und Zählrate kann auch nur der adiabatische Übergang im Spektrum erkennbar sein oder die Einhüllende erscheint asymmetrisch verbreitert. Eine solche asymmetrische Intensitätsverteilung zeigt das bereits erwähnte Gasphasen-XP-Spektrum von Methan (Abb. 2.3). Neben dem adiabatischen Peak bei 290,7 eV repräsentieren die Signale bei 291,2 und 291,7 eV die Übergänge vom vibronischen Grundzustand in den ersten und zweiten angeregten Schwingungszustand der C-H-Streckschwingung des photoionisierten Methans (CH_4^+).

Wenn während der Photoemission eine deutliche Änderung des Gleichgewichtsabstands eintritt ($r_0 \neq r_e$), ähnelt das resultierende Spektrum eher dem oberen Graph in Abbildung 2.4. Der intensivitätsstärkste Übergang ist dann nicht mehr der 0-0-Übergang und es liegt eine Intensitätsverteilung im XP-Spektrum vor, die in etwa symmetrisch zum intensivitätsstärksten Übergang ($v=0 \Rightarrow v' > 0$) ist.

Wenn man die Bindung zwischen den beiden Atomen eines zweiatomigen Moleküls AB als eine elastische Feder ansieht, kann man die Schwingungsbewegung durch das symmetrische Potential eines harmonischen Oszillators beschreiben, das sich dann beschreiben lässt als

$$V = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2. \quad (2.4)$$

Dabei repräsentiert k die elastische Kraftkonstante, r_e den Gleichgewichtsabstand im Molekül AB sowie r den Abstand zwischen den Atomen A und B. Die Frequenz der Schwingung lässt sich dann berechnen zu

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.5)$$

wobei μ die reduzierte Masse des Moleküls AB beschreibt.

Im Rahmen des „Linearen Kopplungsmodells“ [Ced76] kann dann ein sogenannter **S-Faktor** berechnet werden. Dieser ist auch experimentell zugänglich und beschreibt den Quotienten aus der Intensität I_1 des Übergangs vom vibronischen Grundzustand ($v=0$) in den ersten angeregten Schwingungszustand des Rumpflochzustands ($v'=0$) und der Intensität des adiabatischen Übergangs I_0 .

$$S = \frac{I_1}{I_0} = \frac{m \mu \omega}{2 \hbar} \Delta r^2 \quad (2.6)$$

Dabei repräsentiert m die Anzahl der identischen angeregten Bindungen und Δr die Differenz der Gleichgewichtsbindungs-länge zwischen neutralem und photoionisiertem Molekül. Umgekehrt lässt sich auf diese Weise aus experimentell ermitteltem S-Faktor, Frequenz bzw. Energie sowie den Parametern m und μ die Änderung des Gleichgewichtsabstands durch die Photoemission ermitteln. Insbesondere wenn Spektren komplizierterer Natur sind und durch Überlagerung verschiedener Schwingungen entstehen und/oder nichtaufgelöste Schwingungsbeiträge enthalten, ist ein a priori-Wissen durch Kopplungsmodell- oder ab initio-Berechnungen äußerst hilfreich, um die Spektren adäquat anzupassen. In Kapitel 4.1.1 wurden Abschätzungen auf Grundlage des Linearen Kopplungsmodells dazu genutzt, um die Identifizierung von Ethylen auf Ni(100) zu unterstützen.

Der S-Faktor ist wie in Gleichung 2.6 dargestellt von der Anzahl der identischen Bindungen linear abhängig. Deshalb kann er als „Fingerprint“, zum Beispiel für die Bestimmung von

CH_x -Substituenten in Kohlenwasserstoffen dienen, da sich je nach CH_x -Substituent ein anderer S-Faktor für die C-H-Valenzschwingung im XP-Spektrum ergibt. So sind z.B. CH_2 und CH_3 -Gruppen anhand ihres S-Faktors unterscheidbar [Wik98]. Weiterhin lassen sich durch Deuterierungsexperimente Schwingungsfineinstrukturen bestätigen, sofern Wasserstoff an der Schwingung beteiligt ist, da nach Gleichung 2.6 der S-Faktor von der reduzierten Masse und wegen

$$\omega_D \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \omega_H \quad (2.7)$$

auch von der Schwingungsfrequenz abhängig ist [Wik98]. Daraus lässt sich der zu erwartende Isotopeneffekt auf den S-Faktor im XP-Spektrum berechnen zu [Wik98]

$$S_D \approx \sqrt{2} S_H. \quad (2.8)$$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden bei den Systemen Azetylen und Ethylen auf Ni(100) (Kap. 4.1) Schwingungsfineinstrukturen, S-Faktoren sowie deren Abhängigkeit bei Isotopenaustausch als „Fingerprint“ zur Identifizierung der Spezies Azetylen und Azetylid im Azetylen-System (Kap. 4.1.3.1) sowie Azetylen und Ethylen im Ethylen-System (Kap. 4.1.3.2) eingesetzt. In ähnlicher Weise wurde dies auch an anderen im Arbeitskreis untersuchten Oberflächensystemen durchgeführt [Fuh04], [Fuh05a], [Fuh05b].

2.1.6 Analyse der Spektren

In den folgenden Abschnitten wird beschrieben, wie in dieser Arbeit bei der Analyse der XP-Spektren vorgegangen wurde. So wird in Kapitel 2.1.6.1 zunächst das Zustandekommen des Untergrunds in XP-Spektren näher erläutert und anschließend auf die in dieser Arbeit benutzte Methode der Shirley-Untergrundkorrektur eingegangen. Ein weiterer wichtiger Punkt zur quantitativen Analyse stellt die Art der Intensitätsnormierung dar. Vor- und Nachteile der in der vorliegenden Arbeit angewandten Methode, die Intensität auf den individuellen Untergrund der Spektren zu normieren, werden ebenfalls in Kapitel 2.1.6.1 vorgestellt. Kapitel 2.1.6.2 behandelt die Skalierung der Bindungsenergie sowie die Berechnung der apparativen Auflösung aus der Fermikante. Schließlich beschäftigen sich die Kapitel 2.1.6.3 und 2.1.6.4 mit der Fit-Analyse der nach Untergrundkorrektur und Intensitätsnormierung erhaltenen Spektren. Erst durch diesen letzten Schritt ist es oft möglich, die komplexen XP-Spektren Adsorbat-spezifisch aufzuspalten und dadurch einzelne Adsorptions- und Reaktionsprozesse *in situ* zu verfolgen.

2.1.6.1 Korrektur des Untergrunds und Intensitätsnormierung

Die Peaks in XP-Spektren sind überlagert von einem Untergrund aus inelastisch gestreuten Photoelektronen und Sekundärelektronen. Dieser Untergrund nimmt in Richtung niedrigerer kinetischer Energie bzw. höherer Bindungsenergie kontinuierlich zu und muss vor der Auswertung der Spektren von den Rohdaten abgezogen werden. Neben dem Abzug eines konstanten oder linearen Untergrunds hat sich insbesondere bei Spektren, die aus einer Überlagerung von Zuständen bestehen, die Subtraktion eines sogenannten **Shirley-Untergrundes** [Shi72] durchgesetzt. Diese Methode wurde auch in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Dabei geht man davon aus, dass der Untergrund bei einer bestimmten kinetischen Energie proportional zur Intensität aller ungebremsten Elektronen mit einer kinetischen Energie bis zu dieser ist. Wie in [Kin04] ausführlich dargestellt, wird durch schrittweise Integration über die kinetische Energie und Skalierung des Untergrundes derart, dass die niederenergetische Bindungsenergie-Flanke mit den gemessenen Rohdaten zusammenfällt, der Untergrund iterativ an das gemessene Spektrum angepasst und subtrahiert. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2.5 ein Spektrum vor und nach der Subtraktion eines Shirley-Untergrundes nach 10 Iterationen dargestellt.

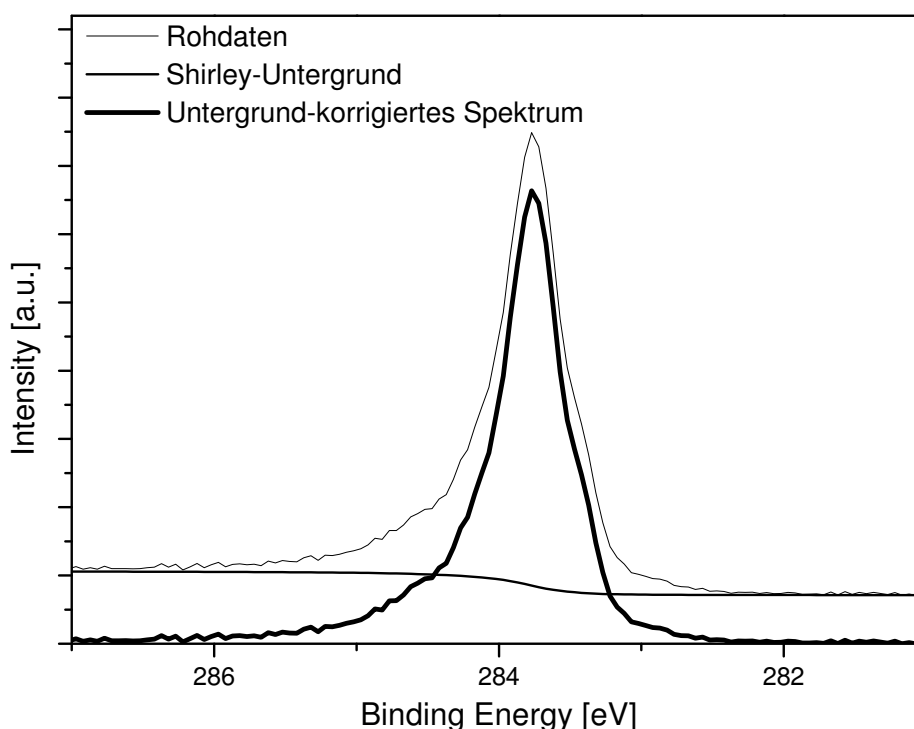


Abbildung 2.5: Spektrum vor und nach Abzug eines Shirley-Untergrundes aus [Pap02].

Während der Aufnahmezeit eines Spektrums, die wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt, im Sekundenbereich liegt, kann mit sehr guter Näherung davon ausgegangen werden, dass Photonenfluss und Empfindlichkeit des Elektronenanalysators konstant sind. Will man jedoch Signale

unterschiedlicher Experimente miteinander quantitativ vergleichen, so muss die Intensität von Spektren normiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb, wo vermerkt, die Spektren auf ihren individuellen Untergrund auf der niedrigen Bindungsenergieseite normiert und erst anschließend ein Shirley-Untergrund abgezogen. Vorteil dieser Methode ist neben der einfachen Handhabung die Tatsache, dass weder Detektorempfindlichkeit noch zeitabhängiger Photonenfluss der verwendeten Synchrotronstrahlung bekannt sein müssen und zudem - zumindest nach den Erfahrungen dieser Arbeit - der Einfluss von Photoelektronenbeugungseffekten auf die Analyseergebnisse reduziert wird (vgl. Kap. 4.1.3.1). Ein Nachteil der Methode besteht allerdings darin, dass durch Adsorption der Untergrund gedämpft werden kann [Kin04], was nicht bei der Normierung berücksichtigt wird. Der maximale Fehler der Methode beträgt etwa 10-20 %.

In Abbildung 4.5 in Kapitel 4.1.3.1 sind am Beispiel des thermischen Zerfalls von Azetylen auf Ni(100) Rohdaten und normierte Intensitäten gegenübergestellt. Man erkennt deutlich, dass im Bereich 100-400 K die normierte Gesamtintensität im Gegensatz zu den Rohdaten einen fast konstanten Verlauf hat, wie er in der Literatur berichtet wird. Dies unterstützt die Anwendbarkeit der Normierungsmethode.

2.1.6.2 Energieskalierung und experimentelle Auflösung

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf der Ni(100)-Oberfläche untersuchten Systemen wurde zur besseren Vergleichbarkeit die Bindungsenergieskala auf die Position des karbidischen Kohlenstoffs bei 282,90 eV [Zda94] skaliert (vgl. Kapitel 4 und 6.1). Die durchgeführte Verschiebung der Bindungsenergieskala betrug dabei maximal 0,3 eV, typischerweise zwischen 0,2 und 0,3 eV.

Bei den auf Ni(111) und Pt(111) durchgeführten Experimenten dieser Arbeit sind die ermittelten Bindungsenergien, wenn nicht anders beschrieben, auf die Fermikante skaliert, so dass die Bindungsenergie an der Fermikante den Wert 0 eV annimmt. Da die Zustandsdichte am Fermi-niveau abhängig von der jeweils benutzten Probe und der Adsorbatbelegung sein kann, wurde die Fermikante für jedes Experiment aufgenommen. Der genaue Wert des Fermi-niveaus ergibt sich dabei wie in Abbildung 2.6 dargestellt und in [Kin04] näher ausgeführt aus der Mitte der Strecke zwischen 12 und 88 % der Kantenhöhe auf der Bindungsenergieachse. Die Strecke selbst repräsentiert die apparative Auflösung und betrug bei den vorgestellten Experimenten dieser Arbeit < 200 meV für das C 1s- und < 300 meV für das O 1s-Rumpfniveau. Die beschriebene graphische Methode zur Ermittlung der apparativen Auflösung ist, wie in [Kin04] beschrieben, äquivalent zur deutlich aufwändigeren Anpassung des XP-Spektrums mit Hilfe eines Intensitätsmodells, bei dem die Fermikante durch eine Stufenfunktion angenähert wird [Hü95].

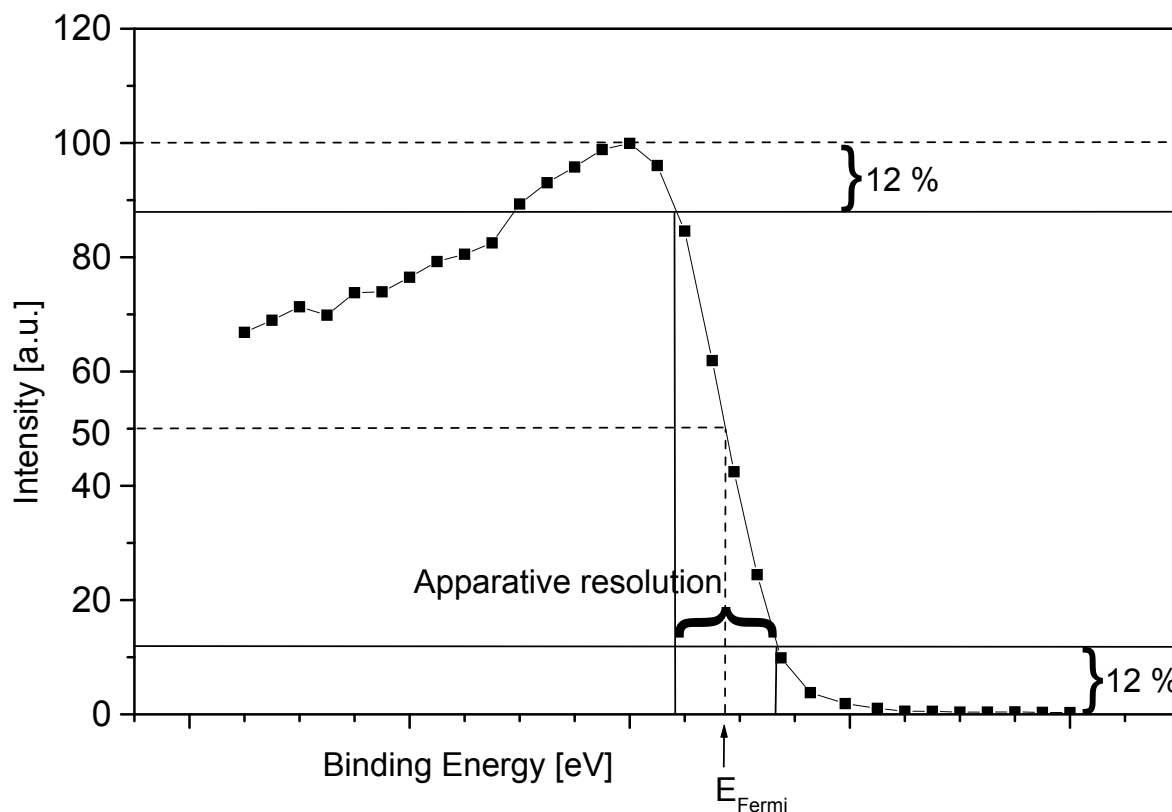


Abbildung 2.6: Bestimmung der Fermikante und der apparativen Auflösung aus [Pap02]. Die experimentellen Daten sind als Punkte eingetragen (■). Der 50%-Wert der Intensität ist mit „50“ vermerkt; der Intensitätswert bei der Fermienergie ist durch eine gestrichelte Linie (- -) angedeutet.

2.1.6.3 Verwendete Linienformen

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgenommenen XP-Spektren bestehen meist aus überlagerten Signalen mehrerer Spezies. Wie bereits zu Beginn von Kapitel 2.1.6 erwähnt, ist es dadurch oft erst nach Anpassung der Spektren möglich, quantitative Informationen über die einzelnen Adsorbate aus ihnen abzuleiten und je nach Experiment diese zeit- oder temperaturabhängig aufzutragen. Aus diesem Grund passt man das XP-Spektrum durch ein oder mehrere Peaks an². Je nach Typ des Signals kommen dabei unterschiedliche Modellfunktionen oder die Kombination mehrerer Profile zum Einsatz, die im Folgenden näher erläutert werden sollen.

²Im Allgemeinen versucht man die Anzahl der zur Anpassung verwendeten Peaks bei akzeptabler Fitqualität gering zu halten. Dennoch ist deren Anzahl einer gewissen Subjektivität des Auswertenden unterworfen.

Die **Gauß**-Funktion beschreibt die apparative Verbreiterung des XPS-Signals, welche vor allem durch die Auflösung des Monochromators und Detektors bestimmt wird. Die Gauß-Funktion ist definiert als

$$G(E, \omega_G, A) = \frac{A}{\omega_G} \sqrt{\frac{4 \ln(2)}{\pi}} \cdot e^{-4 \ln 2 \cdot \left[\frac{(E-E_c)^2}{\omega_G^2} \right]}. \quad (2.9)$$

Dabei beschreibt ω_G die Halbwertsbreite („Full Width at Half Maximum“, **FWHM**), A die Fläche des Gauß-Signals sowie E_c die Lage der Gauß-Kurve bzw. die energetische Lage des Maximums des jeweiligen XPS-Signals. Bei der Anpassung des Profils an das Spektrum ist die Bindungsenergie E die Laufvariable.

Die natürliche Linienbreite des photoionisierten Rumpflochzustands wird durch dessen endliche Lebensdauer gemäß dem Heisenbergschen Unschärfepinzipp hervorgerufen. Dies bewirkt eine Verbreiterung des XPS-Peaks, die mit Hilfe der **Lorentz**-Funktion

$$L(E, \omega_L, A) = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\omega_L}{\omega_L^2 + 4(E - E_c)^2} \quad (2.10)$$

beschrieben werden kann. Die Bedeutung der Variablen ist analog der oben vorgestellten Gauß-Funktion. Da die Lebensdauer der Rumpflochzustände für das C 1s- und O 1s-Niveau typischerweise etwa 10^{-15} Sekunden beträgt [Hü95], liegen die ermittelten Lorentz-Breiten der in dieser Arbeit durchgeführten Spektrenanpassungen im Bereich einiger Zehntel eV.

Die experimentell gefundene Linienform lässt sich oft recht gut mit einer Faltung von Gauß- und Lorentz-Funktion, der sogenannten **Voigt**-Funktion beschreiben [Wer74], [Ste83].

$$V(E, \omega, A) = \int_{-\infty}^{+\infty} [L(E', \omega_L, A) \cdot G(E - E', \omega_G, A)] dE' \quad (2.11)$$

Da für das Faltungsintegral keine analytische Lösung bekannt ist, wird in der Praxis stattdessen oft eine Summenfunktion mit Gauß- und Lorentz-Anteil, die sogenannte **Pseudo-Voigt**-Funktion benutzt [Wer74], die definiert ist als

$$V_{PS}(E, \omega, A, m) = m \cdot L(E, \omega, A) + (1 - m) \cdot G(E, \omega, A). \quad (2.12)$$

Diese ist im Gegensatz zur Voigt-Funktion programmiertechnisch deutlich einfacher zu implementieren und weist daher geringere Rechenzeiten als die Voigt-Funktion auf, welche aufwändiger numerischer Näherungen bedarf [Hum81]. Gleichzeitig nähert sie die Voigt-

Funktion sehr gut an, wie dies im Anhang von [Sey96] ausführlich dargestellt wird und sich auch in Abbildung 2.7 bestätigt. Die in der vorliegenden Arbeit benutzte Variante der Pseudo-Voigt-Funktion aus Gleichung 2.12 beinhaltet dieselbe Linienbreite für Gauß- und Lorentz-Anteil. Das „mixing ratio“ m gewichtet dabei Gauß- und Lorentz-Anteil. So entspricht $m=0$ einer reinen Gauß- und $m=1$ einer reinen Lorentz-Funktion, alle m -Werte zwischen 0 und 1 einer Überlagerung von Gauß- und Lorentz-Funktion.

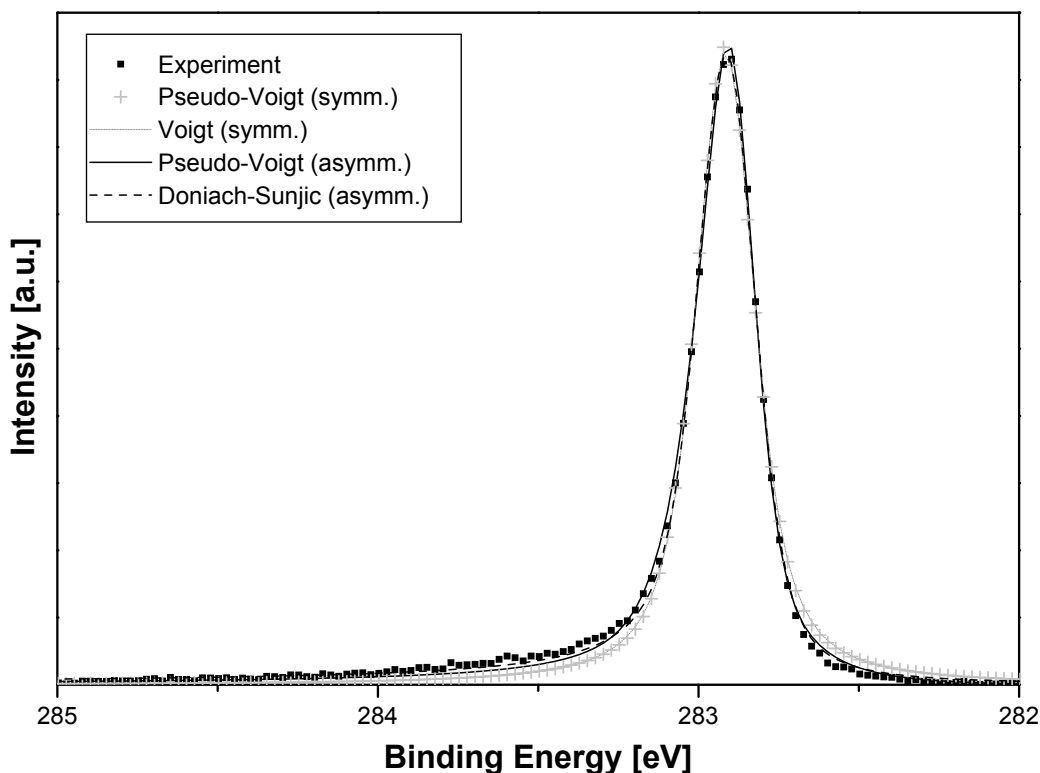


Abbildung 2.7: *C 1s*-XP-Spektrum von karbidischem Kohlenstoff auf Ni(100). Vergleich von Voigt- (·····), Pseudo-Voigt- (++++), Gauß-gefalteter Doniach-Šunjić- (- - -), asymmetrischer Pseudo-Voigt-Funktion (—) und experimentellen Daten (■). Bei der asymmetrischen Pseudo-Voigt-Funktion wurde ein Asymmetrie-Faktor von $\alpha'=0,1$ eingesetzt.

Im Gegensatz zu den vorgestellten Gauß-, Lorentz- und Voigt-Funktionen, die allesamt achsensymmetrisch sind, weisen besonders XP-Spektren metallischer Systeme häufig eine Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien hin auf. Dies kann man sich plausibel machen durch Elektron-Loch-Paare, die während des Photoemissionsprozesses nahe der Fermikante erzeugt werden und die kinetische Energie des Photoelektrons absenken, wie dies bereits in Kapitel 2.1.2 dargelegt wurde. Bei starker Kopplung zwischen Adsorbat und metallischem Substrat weisen auch Rumpfniveauspektren von Adsorbaten „metallischen“ Charakter auf, da die Elektronen des Metalls das Rumpfloch im Adsorbat abschirmen. Dies führt dann in analoger Weise zur Ausbildung einer Peakasymmetrie und ist in der vorliegenden Arbeit am Beispiel des karbidischen

Kohlenstoffs auf Ni(100) zu beobachten (vgl. Abb. 2.7 sowie Abb. 4.2 und 4.7 in Kap. 4.1). Desweiteren können auch nicht aufgelöste Schwingungsfeinstrukturen (vgl. Kap. 2.1.5) dem Spektrum eine Asymmetrie auf der hohen Bindungsenergieseite verleihen.

Asymmetrische Peaks lassen sich in XP-Spektren oft durch Modellfunktionen fitten, die aus der Faltung einer Gauß-Funktion mit einer asymmetrischen Lorentzfunktion bestehen. Die „populärste“ Parametrisierung einer asymmetrischen Lorentz-Funktion ist die sogenannte **Doniach-Šunjić-Funktion** [Don70]. Diese ergibt sich zu

$$L_{DS}(E, \omega, A, \alpha) = \frac{A \cdot \Gamma(1 - \alpha)}{[(E - E_c)^2 + \omega^2]^{\frac{1}{2}(1 - \alpha)}} \cdot \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + \Theta(E, \omega, \alpha) \right] \quad (2.13)$$

$$\text{mit} \quad \Theta(E, \omega, \alpha) = (1 - \alpha) \cdot \arctan \left(\frac{E - E_c}{\omega} \right). \quad (2.14)$$

Hierbei beschreibt der Parameter α das Maß der Asymmetrie des Peaks im Wertebereich 0 (symmetrisch) bis 1 (maximal asymmetrisch). Nimmt α den Wert 0 an, so geht die Doniach-Šunjić-Funktion in die Lorentz-Funktion über. Ein Nachteil der Doniach-Šunjić-Funktion besteht darin, dass ihr Integral nicht konvergiert. Aus diesem Grund wird in der Praxis der Integrationsbereich oft auf den gemessenen Spektralbereich begrenzt und das Integral numerisch berechnet [Kin04].

Eine Alternative bietet die **asymmetrische Pseudo-Voigt-Funktion** [Hes99], [Neu03], deren Integral im Gegensatz zur Doniach-Šunjić-Funktion konvergiert und die mit deutlich kürzeren Rechenzeiten implementierbar ist:

$$V_{PS-AS}(E, \omega', A, m, \alpha') = m \cdot L(E, \omega', A) + (1 - m) \cdot G(E, \omega', A) \quad (2.15)$$

$$\text{mit} \quad \omega'(E, \omega, \alpha') = \omega + 2\alpha' \cdot (E - E_c). \quad (2.16)$$

Hierbei wird die Halbwertsbreite ω der Pseudo-Voigt-Funktion aus Gleichung 2.12 durch eine asymmetrische Breite ω' ersetzt, die sich aus der symmetrischen Halbwertsbreite ω und einem asymmetrischen Anteil zusammensetzt. Dieser ist abhängig von der Energiedifferenz zum Peakmaximum $E - E_c$ und einem multiplikativen Asymmetrie-Faktor α' . In zahlreichen Tests wurde die relative Abweichung einer mit einer Gauß-Funktion gefalteten Doniach-Šunjić-Funktion und der asymmetrischen Pseudo-Voigt-Funktion in Bezug auf die Peakfläche, dem wichtigsten Parameter in den Fit-Analysen dieser Arbeit, zu $<5\%$ ermittelt. Ein Vergleich der ermittelten Halbwertsbreiten und Bindungsenergien ergab vernachlässigbare Unterschiede. Für einen Asymmetriefaktor von 0,1, wie er im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Fit-Analyse der Systeme Azetylen und Ethylen auf Ni(100) eingesetzt wurde, sind Gauß-gefaltete Doniach-Šunjić- und asymmetrische Pseudo-Voigt-Funktion in Abbildung 2.7 am Beispiel des XP-Spektrums von karbidischem

Kohlenstoff auf Ni(100) vergleichend gegenübergestellt. Man erkennt, dass die asymmetrischen Funktionen (Gauß-gefaltete Doniach-Šunjić- und asymmetrische Pseudo-Voigt-Funktion) die experimentellen Daten deutlich besser modellieren als die symmetrischen Voigt- und Pseudo-Voigt-Funktionen. Weiterhin wird deutlich, dass die Linienprofile von Gauß-gefalteter Doniach-Šunjić- und asymmetrischer Pseudo-Voigt-Funktion einerseits sowie von Voigt- und Pseudo-Voigt-Funktion andererseits gut übereinstimmen.

2.1.6.4 Anpassung der Spektren

Bei der Anpassung der Spektren, der sogenannten „Fit-Analyse“, wählte man für die vorliegende Arbeit ein iteratives Verfahren, das in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt ist. Zunächst startet man mit möglichst vielen freien Parametern, wobei für die Festlegung der Anfangsparameter einzelne Spektren herangezogen werden, die den betreffenden Peak besonders klar zeigen. In iterativen Zyklen, die die gesamte Spektrenschar überspannen, wird dann die erlaubte Schwankungsbreite der einzelnen Parameter nach und nach reduziert und gleichzeitig intensitätsgewichtete Mittelwerte gebildet. Im letzten Fit-Zyklus werden mit Ausnahme der Intensität alle Parameter für alle Spektren konstant gehalten. Nur in begründeten Einzelfällen wird in dieser Arbeit die Variation einzelner Parameter im letzten Fit-Zyklus zugelassen. So wird beispielsweise, wie in Kapitel 4.1.3.2 näher dargelegt, in mehreren untersuchten Systemen der vorliegenden Arbeit eine reproduzierbare Verschiebung der Bindungsenergie von karbidischem Kohlenstoff in Abhängigkeit der Temperatur bzw. Bedeckung gefunden. Konsequenterweise wird dies auch in der Fit-Analyse mit einer verschiebbaren Energieposition des Karbid-Signals berücksichtigt.

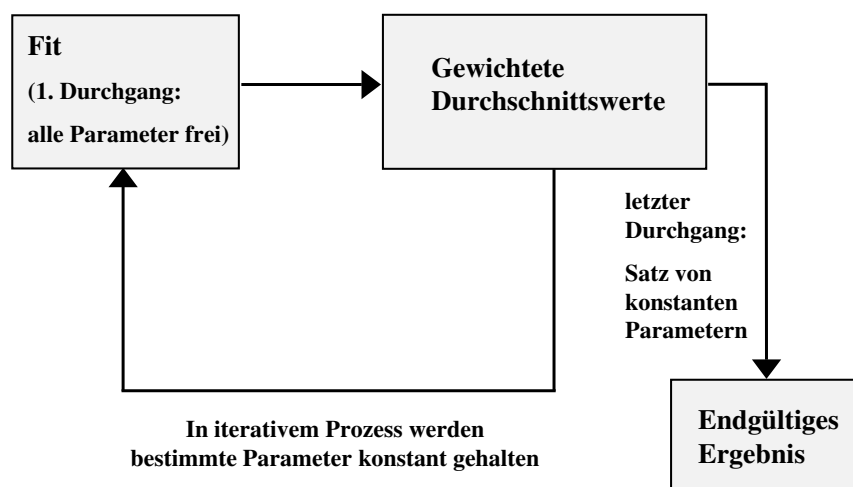


Abbildung 2.8: Iteratives Verfahren zur Anpassung der XP-Spektren nach [Pro03].

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die endgültigen Fitparameter für die Gauß- und Lorentz-Breiten einer gewissen Unsicherheit unterliegen. So ist in der Literatur bekannt, dass bis zu einem gewissen Grad eine niedrigere Gauß-Breite durch eine höhere Lorentz-Breite kompensiert werden kann und umgekehrt, ohne dass dies eine signifikante Beeinträchtigung der Fit-Qualität nach sich zieht [And97], [Wik00]. Ein gewisser Anhaltspunkt über die „wahre“ Gauß-Breite ergibt sich jedoch aus der Analyse der Fermikante, wie dies in Kapitel 2.1.6.2 näher vorgestellt wurde. Aus diesem Grund wurde bei der Anpassung der Spektren die experimentell ermittelte Gauß-Breite stets als Startwert für die Fit-Analyse gewählt.

In dieser Arbeit wurden fast immer Voigt-Funktionen zur Anpassung der Spektren benutzt. Lediglich im Fall des karbidischen Kohlenstoffs, wo wie bereits erwähnt eine asymmetrische Verbreiterung auf Seite höherer Bindungsenergie deutlich erkennbar ist (vgl. Abb. 2.7), wurde die asymmetrische Pseudo-Voigt-Funktion 2.16 eingesetzt.

Die Anpassung der Spektren im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe des kommerziell verfügbaren Auswerteprogramms Microcal Origin 5.0 der Firma Microcal Inc., USA durchgeführt. Dieses Programm benutzt den Levenberg-Marquardt-Algorithmus zur Parameteroptimierung, dessen Optimierungskriterium die Minimierung der Fehlerquadratsumme ist.

Der Gesamtfehler der Spektrenauswertung einschließlich Untergrund-Korrektur, Fit-Analyse und systematischen Fehlern wird auf $\leq 5\%$ der Gesamtintensität I_0 geschätzt. Der Analysefehler bzgl. Bindungsenergie und Halbwertsbreite beträgt etwa ± 10 meV.

2.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Die Thermische Desorptionsspektroskopie, auch Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) genannt, gibt Auskunft über thermodynamische und kinetische Daten von Adsorbatsystemen [Chr91a,Zhd91,Nie88,Woo86]. Die Präparation der Adsorbatslage(n) erfolgt dabei im Allgemeinen bei niedrigen Temperaturen und die desorbierenden Spezies werden mit einem Massenspektrometer (vgl. Kap. 3.2) detektiert, während man die Substrattemperatur erhöht. Im Vergleich zur Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), welche direkt Auskunft über das Reaktionsgeschehen *auf* der Oberfläche gibt, ermittelt man mit Hilfe der TPD-Methode dazu komplementäre Informationen von Adsorbaten und Reaktionsprodukten, die *von* der Oberfläche desorbieren. Durch die Ermittlung von spezifischen Massen und Desorptionstemperaturen kann so auf das Reaktionsgeschehen auf der Oberfläche zurückgeschlossen werden.

So steigt beispielsweise bei der Dehydrierung von Ethylen auf Ni(100) das C 1s-Signal von karbidischem Kohlenstoff parallel mit dem H₂-TPD-Signal (vgl. Abb. 4.4) und zeigt so die vorangehende Dissoziation der C-H-Bindung und anschließende rekombinative Desorption von Wasserstoff an. Beim thermische Zerfall von Methanol auf Ni(100) (Kap. 6.1.2) kann die Desorption der Methanol-Monolage oberhalb von 160 K sowohl im XP-Spektrum durch Abnahme des entsprechenden Signals (vgl. Abb. 6.4) als auch durch das Auftreten eines Methanol-TPD-Peaks in diesem Temperaturbereich detektiert werden. Ein weiteres Beispiel ist die Bestimmung der Temperatur, bei der der Bruch der C-C-Bindung von Acetaldehyd einsetzt und die durch die Detektion von Methan im TPD-Spektrum ab etwa 280 K angezeigt wird (vgl. Kap. 6.2.2).

In der vorliegenden Arbeit werden zu weiteren Gelegenheiten immer wieder Querverweise zwischen XPS- und TPD-Ergebnissen hergestellt, um ein möglichst umfassendes und gesichertes Bild vom Reaktionsgeschehen auf der Oberfläche zu erhalten.

Eine quantitative Beschreibung der Desorption ist phänomenologisch mit Hilfe der **Polanyi-Wigner-Gleichung** [Chr91a], [Zhd91] möglich. Hierbei wird die Desorptionsrate R_{Des} beschrieben als:

$$R_{Des} = -\frac{dN_{ads}}{dt} = k_{Des} \cdot N_{ads}^n = k'_{Des} \cdot N_{ads}^n \cdot e^{-E_d/kT} . \quad (2.17)$$

wobei N_{ads} die Anzahl der adsorbierten Teilchen pro Fläche, k_{Des} die Geschwindigkeitskonstante der Desorption und k'_{Des} der präexponentielle Faktor ist. Das exponentielle Glied des Arrhenius-Terms repräsentiert den Anteil der Adsorbate, der bei der Temperatur T mindestens die Anregungsenergie für die Desorption E_d aufweist. Desweiteren gibt n die Desorptionsordnung an. Diese ist abhängig vom Desorptionsmechanismus. So beschreibt $n=0$ eine Desorption,

die unabhängig von der Bedeckung ist, wie sie zum Beispiel im Fall der Desorption aus Kondensatschichten gegeben ist. Für $n > 0$ ist die Desorption dagegen bedeckungsabhängig.

Der Polanyi-Wigner-Gleichung liegen mehrere Annahmen bzw. Näherungen zu Grunde. So wird von einer Desorption ohne Zwischenzustände und aus nur einem Adsorptionszustand ausgegangen. Desweiteren wird die Readsorption von Teilchen auf der Oberfläche vernachlässigt und davon ausgegangen, dass der Druckanstieg in der Kammer proportional der desorbierenden Teilchenzahl ist. Beide Annahmen sind nur gerechtfertigt, wenn die Pumprate groß im Verhältnis zum Kammervolumen ist [Chr91a]. Schließlich werden die Desorptionsenergie E_d als auch der präexponentielle Faktor k'_{Des} als unabhängig von Temperatur und Bedeckung angenommen.

Neben der anfangs beschriebenen Verwendung der TPD-Methode zur qualitativen Beschreibung von Oberflächenprozessen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit Verwendung findet, kann basierend auf der Polanyi-Wigner-Gleichung mit Hilfe einer Reihe von Auswerteverfahren auch auf kinetische Parameter zurückgeschlossen werden. Da diese in der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt wurden, soll hierauf nicht näher eingegangen werden. Dem interessierten Leser sei für einen guten Überblick [dJ90] empfohlen.

3

Experimentelles

Im Folgenden soll zunächst kurz auf die Beamline I511 an der Synchrotronstrahlungsquelle MAX-lab (Lund, Schweden) und im Anschluss daran auf die dort benutzte Apparatur eingegangen werden, an der ein Großteil der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente durchgeführt wurde.

Daneben wurden für die TPD-Messungen der ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe (Kap. 5) sowie für die TPD- und C 1s TP-XPS-Experimente an Acetaldehyd (Kap. 6.2) weitere Apparaturen benutzt, die in [Bra03] bzw. [Kin04] näher beschrieben sind. Die Massenspektren wurden dabei mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) aufgenommen.

3.1 Beamline I511 am MAX-lab

Die **Beamline** stellt die Verbindung zwischen Elektronenspeicherring, in dem die Synchrotronstrahlung erzeugt wird und der eigentlichen UHV-Experimentierkammer (vgl. Kap. 3.2) dar. Die Beamline besteht aus einer Reihe optischer Elemente zur Monochromatisierung und Fokussierung der erzeugten Photonen. Um eine Absorption der erzeugten Röntgenstrahlung durch Luftmoleküle zu verhindern, bevor diese die zu untersuchende Einkristalloberfläche erreicht, ist die gesamte Beamline auf UHV-Druck evakuiert.

Wie bereits erwähnt, wurden die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten XPS-Daten größtenteils an Beamline I511 der Synchrotronstrahlungsquelle MAX-lab in Lund, Schweden aufgenommen¹. Es handelt sich hierbei um eine Undulator-Beamline, die detailliert in [Den99] beschrieben wird. Im Folgenden soll deshalb nur ein grober Überblick über Beamline I511 gegeben werden, die in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist. Desweiteren sei zum prinzipiellen Aufbau und Wirkungsprinzip eines Undulators auf Kapitel 2.1.3 der vorliegenden Arbeit verwiesen.

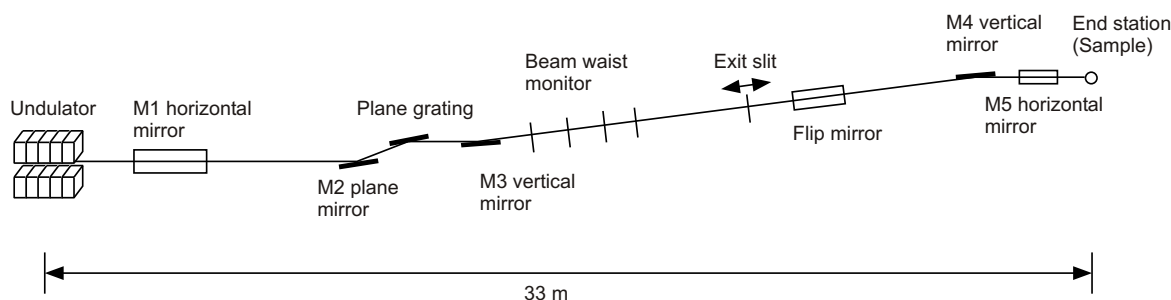


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung von Beamline I511 (Seitenansicht) nach [Den99].

Der an Beamline I511 eingesetzte Undulator ist 2,65 m lang und besteht aus 49 Dipolmagneten („Perioden“) von jeweils 52 mm Länge. Der Undulatorspalt kann zwischen 22 und 300 mm variiert werden und erlaubt so die Erzeugung von Photonen im Energiebereich 100-1500 eV. Nachdem die Synchrotronstrahlung im Undulator erzeugt und kohärent verstärkt wurde, durchläuft sie zunächst einen horizontalen Fokussier-Spiegel (*M1* in Abb. 3.1) und anschließend einen modifizierten SX-700 Gittermonochromator der Firma Zeiss [Aks91] mit sphärischer Optik und veränderbarem Austrittsspalt. In Abbildung 3.1 ist der Monochromator durch Gitter (*plane grating*) sowie zwei Spiegel *M2* und *M3* schematisch dargestellt. Der Aufbau des

¹Weitergehende Informationen über die Synchrotronstrahlungsquelle MAX-lab sind unter <http://www.maxlab.lu.se/> zu finden.

Monochromators ermöglicht eine hohe Flexibilität bei der Optimierung von Photonfluss und Auflösung. Anschließend durchläuft die Strahlung einen Austrittsspalt (*Exit slit*) und wird durch ein Strahlrohr in die Experimentierkammer (*End station*) geleitet. Mit Hilfe eines Spiegels (*Flip mirror*) kann der Verlauf der monochromatisierten Strahlung zwischen der in der vorliegenden Arbeit benutzten UHV-Kammer (vgl. Kap. 3.2) und einer weiteren Experimentierkammer, die für Nicht-UHV-Experimente ausgelegt ist, hin und her geschaltet werden. In der UHV-Kammer wird auf der Einkristallprobe typischerweise eine Messfläche von etwa $50 \times 50 \mu\text{m}$ durch die einfallenden Photonen beleuchtet. Der Photonfluss liegt im Bereich 10^{11} - 10^{13} Photonen pro Sekunde.

3.2 UHV-Messapparatur an Beamline I511

Die UHV-Experimentierapparatur an Beamline I511 gliedert sich in zwei Teile: Die Präparationskammer für Probenpräparation und Charakterisierung sowie die Analysenkammer, die durch ein Plattenventil von der Präparationskammer getrennt ist und in der die eigentlichen XPS-Messungen stattfinden. Da die gesamte Apparatur bereits in [Pap02] sowie mehreren Doktorarbeiten beschrieben wurde [Wie95], [Sti98], [Foe99], soll hier nur auf die wichtigsten Punkte eingegangen werden. Zur Veranschaulichung ist die Apparatur in Abbildungen 3.2 und 3.3 aus verschiedenen Perspektiven schematisch dargestellt.

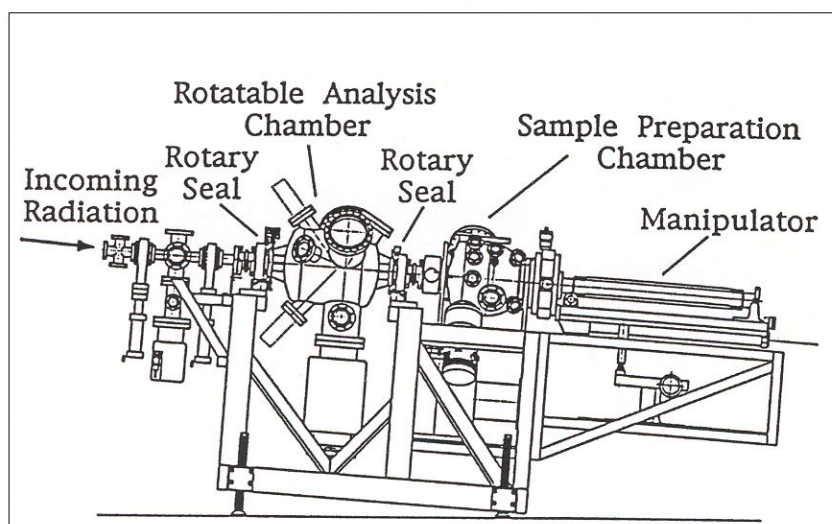


Abbildung 3.2: Schematische Seitenansicht der UHV-Experimentierapparatur an Beamline I511 (MAX-lab) mit Analysen- und Präparationskammer nach [Wie95]. Die Spektrometer sind in dieser Abbildung nicht dargestellt.

Die **Präparationskammer** (*Sample Preparation Chamber* in Abb. 3.2) ist ausgerüstet mit einer LEED-Optik, einem Gasdosiersystem sowie einer Ionenkanone zur Kristallreinigung. Desweiteren steht ein Massenspektrometer zur Verfügung, das zur Sicherstellung der Reinheit der verwendeten Gase sowie zur Restgasanalyse eingesetzt wurde. Außer im Fall der zeitabhängigen Adsorptionsmessungen (vgl. Kap. 3.4.1), wo die Dosierung der Gase über die Analysenkammer stattfand, wurden alle an der Anlage untersuchten Adsorbatsysteme dieser Arbeit mit Hilfe des Gasdosiersystems der Präparationskammer präpariert. Dabei wurde ein Multikapillardoser eingesetzt, um einen im Vergleich zum Hintergrunddruck lokal höheren Druck auf der Probe zu erzeugen. Vorteile dieser Methode sind eine geringere Präparationszeit sowie eine verminderte Gefahr der Koadsorption von Gasen aus dem Hintergrunddruck (z.B. CO).

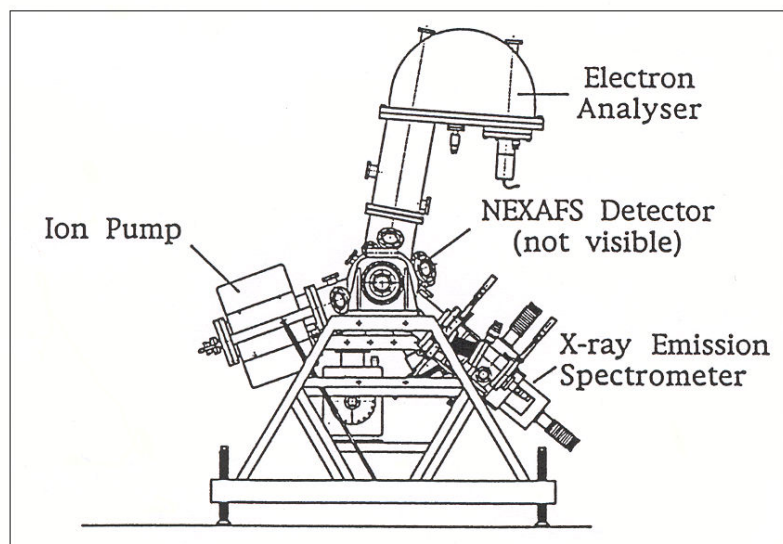


Abbildung 3.3: Schematische Frontansicht der UHV-Experimentierapparatur an Beamline I511 (MAX-lab) nach [Wie95]. Die Abbildung zeigt die rotierbare Analysenkammer und die angebrachten Analysatoren.

Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, ist die **Analysenkammer** ausgestattet mit einem SES 200-Elektronenanalysator (*Electron Analyser* [Mår94]), einem Röntgen-Emissions-Spektrometer sowie einem NEXAFS-Detektor. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kam lediglich der Elektronenanalysator zur Aufnahme der XP-Spektren zum Einsatz. Die Analysenkammer besitzt rotierbare Flansche, die es ermöglichen, die Kammer inklusive Analysatoren um die Ausbreitungsrichtung der einfallenden linear polarisierten Synchrotronstrahlung zu rotieren. Dadurch kann man jeden beliebigen Winkel zwischen Elektronenanalysator und Polarisationssebene des einfallenden Lichtes einstellen. In dieser Arbeit war die Analysenkammer stets so gedreht, dass sich der Analysator in der Polarisationssebene der Synchrotronstrahlung befand. Die XP-Spektren wurden üblicherweise unter einem Einfallswinkel von 85° zur Probenormalen („streifender Einfall“)

und einem polaren Emissionswinkel von -5° zur Oberflächennormalen aufgenommen. Genaue Angaben hierzu sind den Kapiteln der einzelnen Experimente zu entnehmen. Die gewählten Passenergien lagen üblicherweise im Bereich 40-75 eV. Der Basisdruck der Analysenkammer betrug etwa $1 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Die Einkristalle sind, wie in Abbildung 3.4 dargestellt, auf einem **Probenhalter** angebracht, auf den bis zu zwei Kristalle montiert werden können. Der Probenhalter ist an einem Manipulator angebracht, welcher um die Achse der einfallenden Synchrotronstrahlung drehbar ist. Mit Hilfe eines z-Verschubs kann die Probe zwischen Präparationskammer und Analysenkammer verschoben werden. Sowohl Probenhalter als auch Manipulator liegen in der Ausbreitungsrichtung der Synchrotronstrahlung und der Rotationsachse der Analysenkammer bzw. des Elektronenanalysators. Das Kühlsystem der Apparatur kann wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder Helium betrieben werden. In dieser Arbeit wurden die Einkristalle ausschließlich mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Es konnten minimale Probertemperaturen von etwa 90 K erreicht werden. Desweiteren sind die beiden Kristalle unabhängig voneinander heizbar. Hierbei können je nach verwendeter Heizmethode Temperaturen von 650 K (Strahlungsheizung) und 1200 K (Elektronenstoßheizung) erreicht werden. Zur Fokussierung der Wärmestrahlung sind unterhalb der Einkristalle Metallbecher um die Heizwendel angebracht (vgl. Abb. 3.4). Die Messung der Temperatur erfolgte mittels Chromel-Alumel-Thermoelementen, die wie in Abb. 3.4 dargestellt, an die Probe punktgeschweisst wurden.

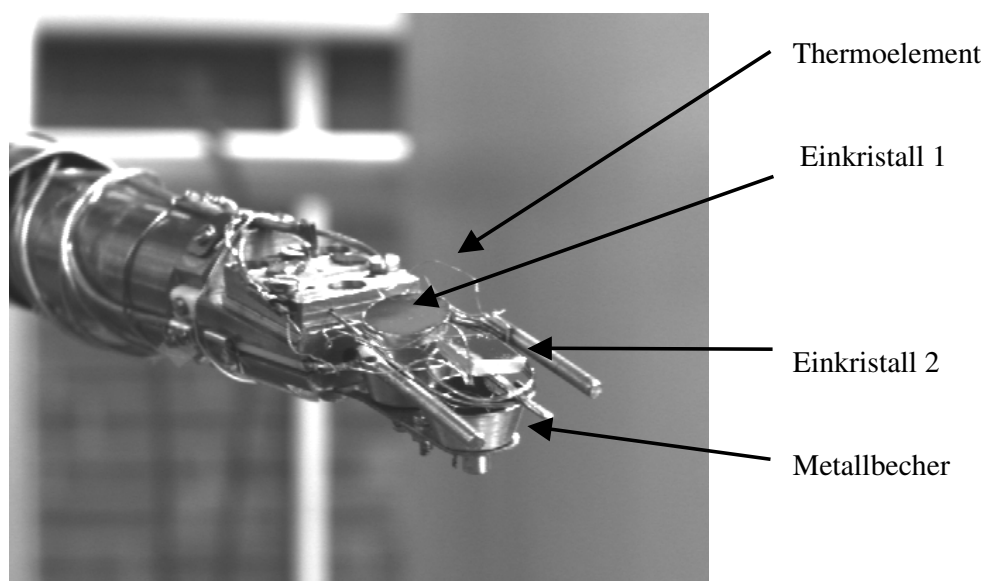


Abbildung 3.4: Probenhalter der UHV-Experimentierapparatur an Beamline I511 (MAX-lab) nach [Pap02].

3.3 Kristallreinigung

3.3.1 Reinigungsprozeduren

3.3.1.1 Ni(100)

Durch Ar^+ -Ionenbeschuss („Sputtern“) (1,5 kV, Emissionsstrom 10 mA, Probenstrom $1,0 \mu\text{A}$, Ar-Druck ca. $1 \cdot 10^{-6}$ Torr) während 15 Minuten bei etwa 100 K wurden zunächst die oberen Lagen des Ni(100)-Kristalls abgetragen. Anschließend wurde die Probe auf 1100 K geheizt. Bei dieser Temperatur diffundiert Kohlenstoff aus oberflächennahen Schichten zurück in das Kristallvolumen und die Oberfläche heilt aus. Im Folgenden wurde die Probe möglichst schnell wieder auf 100 K gekühlt, damit kein Kohlenstoff zurück an die Oberfläche segregieren konnte. Befanden sich anschließend noch messbare Mengen von Kohlenstoff auf der Oberfläche (überprüft durch XPS), so wurde bei 100 K für 5 Minuten Sauerstoff adsorbiert (O_2 -Druck ca. $1 \cdot 10^{-8}$ Torr) und der Kristall bei etwa 700 K für 5 Minuten getempert, um durch Rekombination von Kohlenstoff und Sauerstoff gebildetes Kohlenmonoxid (CO) zu entfernen. Eventuelle Mengen an Sauerstoff auf der Oberfläche (nach zu großer O_2 -Exposition) wurden durch erneutes Ar-Sputtern und Ausheilen der Oberfläche (Prozedur wie oben) entfernt. Die Reinheit der Oberfläche wurde anschließend auch durch LEED bestätigt, wo bei sauberer Oberfläche die scharfen Ni(100)-Grundstrukturreflexe zu beobachten waren. Desweiteren wurden XP-Übersichtsspektren, sowie C 1s- und O 1s-Spektren aufgenommen, um eine reine Oberfläche zu gewährleisten.

Trotz aller Bemühungen gelang es bisweilen nicht, Verunreinigungen auf der Oberfläche völlig zu vermeiden. In diesem Fall wird in den betreffenden Kapiteln der vorliegenden Arbeit detaillierter auf koadsorbierte Spezies (karbidischer Kohlenstoff, CO) eingegangen.

3.3.1.2 Ni(111)

Durch Zyklen von Sputtern (700 eV) und Erhitzen des Kristalls auf 1250 K wurden zunächst Verunreinigungen wie Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff aus dem Volumen und von der Oberfläche des Ni(111)-Kristalls entfernt [Pap02]. Bei 1250 K heilt dabei die Oberfläche aus und zeigt im Fall einer glatten und sauberen Oberfläche im LEED-Bild scharfe Grundstrukturreflexe.

Für die Reinigung der Ni(111)-Oberfläche in dieser Arbeit war lediglich Heizen der Probe auf 1250 K nötig, da die verwendeten Moleküle bei dieser Temperatur in Kohlenstoff zerfallen, der in das Volumen diffundiert und dadurch bei nachfolgenden Messungen nicht mehr stört. Durch Blindmessungen wurde sichergestellt, dass etwaige Kohlenstoff-Anreicherung im Kristallvolumen nicht zu einer Segregation an die Oberfläche führte und die Ergebnisse beeinträchtigte.

3.3.1.3 Pt(111)

Nach mehreren Zyklen von Ar^+ -Ionenbeschuss (1 kV, Ar-Druck ca. $1 \cdot 10^{-5}$ Torr) auf die Oberfläche des Pt(111)-Kristalls bei Raumtemperatur und Heizen bis etwa 1300 K war ein diffuses (1×1) LEED-Beugungsmuster erkennbar, das nach einmaligem Heizen auf 1500 K scharf wurde. Verunreinigungen in Form von Kohlenstoff wurden durch wiederholte Zyklen von Heizen in Sauerstoffatmosphäre ($p \sim 1 \cdot 10^{-7}$ Torr, $T = 300 - 800$ K, Temperaturrampe ca. 2 K/s) und kurzzeitiges Glühen bei 1300 K im Vakuum entfernt. Schließlich reichte ein einziger Zyklus aus, um eine saubere Oberfläche zu erhalten. Dies wurde durch XPS-Messungen kontrolliert.

3.4 Typen durchgeführter XPS-Experimente

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Typen von XPS-Experimenten durchgeführt, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen. Es handelt sich dabei einerseits um **zeitabhängige Adsorptionsmessungen** (auch „zeitabhängige XPS“ genannt) und andererseits um **temperaturprogrammierte (TP-XPS)** Experimente. Bei beiden Experiment-Typen macht man sich die hohe Intensität und Auflösung der eingesetzten Synchrotronstrahlung zunutze, die es ermöglicht, die ablaufenden Adsorptions- bzw. Reaktions-Prozesse *in situ* zu verfolgen.

3.4.1 Zeitabhängige Adsorptionsmessungen

Bei den zeitabhängigen Adsorptionsmessungen nimmt man bei konstanter Gasexposition kontinuierlich XP-Spektren der Oberfläche auf. Entsprechende Experimente der vorliegenden Arbeit wurden bei niedrigen Temperaturen (oft bei etwa 100 K) durchgeführt, wo alle untersuchten Moleküle molekular adsorbieren. Dadurch erhält man charakteristische „Fingerprint“-Spektren der intakten Moleküle, die die Identifizierung von Adsorbaten in anderen Systemen unterstützen. Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, erfolgt bei den zeitabhängigen Adsorptionsmessungen die Dosierung der Gase über den Hintergrunddruck der Analysenkammer, während in dieser gleichzeitig die XP-Spektren aufgenommen werden. So ist es möglich, *in situ* die Entwicklung der Spektren in Abhängigkeit von Dosis bzw. Bedeckung aufzunehmen. Dadurch können bedeckungsabhängige Phänomene, wie z.B. strukturelle Übergänge, beobachtet werden. Da der Haftfaktor proportional zur zeitlichen Ableitung der Gesamtbedeckung ist, spiegelt die Änderung der Gesamtintensität mit der Dosis den Verlauf des Haftfaktors wider [Kis57], [Kis58], [Zhd91]. Gesamtintensitäts-Expositions-Kurven geben somit Hinweise auf die Art des vorliegenden Adsorptionsmechanismus. Haben diese die Form einer Geraden (konstante Steigung), so deutet dies

auf Precursor-assistierte Adsorption hin [Kis57], [Zhd91], [Eng03]. Hat die Gesamtintensitäts-Dosis-Kurve dagegen eher einen exponentiellen Verlauf (mit Sättigung der Bedeckung bei hohen Expositionen), so ist dies ein Hinweis auf Langmuir-Adsorption.

3.4.2 Temperaturprogrammierte XPS-Messungen (TP-XPS)

Bei temperaturprogrammierten XPS-Messungen (auch „TP-XPS“ genannt) wird typischerweise ein Adsorbatsystem bei niedrigen Temperaturen präpariert (in dieser Arbeit bei ca. 100 K) und anschließend kontinuierlich XP-Spektren aufgenommen, während die Temperatur linear erhöht wird (in dieser Arbeit mit ca. 0,1-0,2 K/s). Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Adsorbate wurden bei den TP-XPS-Experimenten üblicherweise mit Hilfe eines Multikapillardosers in der Präparationskammer aufgebracht.

TP-XPS-Messungen haben sich seit der Verwendung von Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation für die Untersuchung von UHV-Adsorptionssystemen etabliert [Bar95], [Bar03]. Mit ihrer Hilfe gelingt es, die thermische Entwicklung von Oberflächenreaktionen und Desorptionsprozessen *in situ* zu verfolgen. Durch die im Vergleich mit üblichen XPS-Laborexperimenten deutlich verkürzte Messzeit pro Spektrum (Sekunden- statt Minuten- bis Stunden-Bereich) eröffnet sich die Möglichkeit, eine deutlich größere Zahl der während einer thermischen Oberflächenreaktion auftretenden Intermediate zu erfassen und so einen tieferen Einblick in das Reaktionsgeschehen auf der Oberfläche zu erhalten. Die TP-XPS-Methode liefert somit komplementäre Informationen zur Thermischen Desorptionsspektroskopie (vgl. Kap. 2.2). Prinzipiell sind mit Hilfe von Synchrotron-TP-XPS-Experimenten sogar kinetische Untersuchungen möglich [Kin04], die jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurden.

Ungesättigte nichtzyklische Kohlenwasserstoffe auf Ni(100)

Der folgende Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Adsorption und der thermischen Dehydrierung ungesättigter nichtzyklischer Kohlenwasserstoffe auf Ni(100). Hierbei wird zunächst auf die einfachsten Vertreter Azetylen und Ethylen eingegangen und sowohl die Analogien als auch die Unterschiede der Reaktivität der beiden Systeme mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronenspektroskopie herausgearbeitet. Anschließend wird diesen Systemen das Reaktionsverhalten von Propen auf Ni(100) als nächstem Homologen zu Ethylen gegenübergestellt.

Teile der hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits in [Whe02], [Neu03] (Azetylen und Ethylen) und [Whe01], [Whe02] (Propen) veröffentlicht.

4.1 Azetylen und Ethylen auf Ni(100)

4.1.1 Einführung

Während der letzten Jahrzehnte hat der thermische Zerfall kleiner Kohlenwasserstoffe auf Nickeloberflächen große Beachtung gefunden. Der Grund hierfür liegt in der großen Bedeutung dieser Moleküle oder deren Fragmente in Schlüsselreaktionen der industriellen heterogenen Katalyse, wie Hydrierungsprozessen, Steam Reforming oder der Fischer-Tropsch Synthese [Wai97]. Auf Ni(100) wurden die Adsorption und der thermische Zerfall von Azetylen (C_2H_2) und Ethylen (C_2H_4) mit Hilfe unterschiedlicher Oberflächenanalysemethoden untersucht. So kamen unter anderem Auger-Elektronenspektroskopie (AES) [Koe86, Akh87, Zhu88, Hut91], Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) [DiN83], [Hou85], [Zae87a], LEED [Cas77], [Hor78], Laser-induzierte Desorption (LID) [Hal86], [Zae87b], Kantennahe Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) [Zae88], Einkristall-Adsorptionskalorimetrie (SCAC) [Vat00], Statische Sekundärionen-Massenspektroskopie (SSIMS) [Zhu89], TPD [Zae87b, Zhu89, Dem00, Koe82a], Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) [Hor78, Dem00, Koe82a, Dem79], XPS [Akh87] sowie auch theoretische Methoden [Ber01] zum Einsatz. Obwohl diese Studien einen Großteil der Reaktionsschritte aufklären konnten, fehlte bisher eine Methode, die kontinuierliche und quantitative Informationen über dieses System liefert. Hierfür bietet sich XPS unter Verwendung von Synchrotronstrahlung an. Diese Methode kann zudem helfen, einige Unklarheiten und Diskrepanzen der Vorgängerstudien bezüglich einzelner Oberflächenspezies aufzuklären.

Es besteht allgemein Übereinstimmung darüber, dass Azetylen bei tiefen Temperaturen molekular auf Ni(100) adsorbiert ist. Während Einigkeit darüber herrscht, dass dabei Azetylen in einer stark rehybridisierten Struktur vorliegt, ist die Frage des besetzten Adsorptionsplatzes noch immer nicht eindeutig geklärt. Bei Temperaturerhöhung soll Dehydrierung über eine CCH (Azetylid)- und/oder CH (Methylidin)-Zwischenstufe zu karbidischem Kohlenstoff stattfinden.

Ethylen adsorbiert bei tiefen Temperaturen ebenfalls molekular und bildet bei Erwärmung ein Vinyl-Intermediat (C_2H_3). Die nachfolgende Dehydrierungssequenz beinhaltet möglicherweise eine azetylenische Spezies (C_2H_2) mit einem Reaktionspfad ähnlich dem des oben beschriebenen Azetylens. Hierdurch wird die starke Verflechtung der beiden in dieser Studie untersuchten Systeme deutlich. In Kapitel 4.1.3.1 und 4.1.3.2 wird detaillierter auf die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen eingegangen.

4.1.2 TP-XPS Rohdaten

Die Adsorption und Dehydrierung von Azetylen und Ethylen auf Ni(100) wurde mit Hilfe von TP-XPS-Experimenten verfolgt. Exemplarische Sequenzen von C 1s-Photoemissionsspektren, aufgenommen im Temperaturbereich 105-530 K (Azetylen) bzw. 90-470 K (Ethylen) sind in Abbildung 4.1 (a) und (b) dargestellt. Weitere experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 4.1. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist jeweils nur jedes dritte gemessene Spektrum gezeigt. Spektren, in denen Oberflächenspezies maximale Intensitäten aufweisen, sind durch eine größere Strichstärke hervorgehoben. Detaillierte Angaben zu den jeweiligen Oberflächenspezies folgen im weiteren Teil dieses Kapitels. Die Bindungsenergiewerte sind relativ zur Fermikante angegeben. Alle Spektren sind auf den Photonenfluss normiert.

Für beide Adsorbate beobachtet man nach der Adsorption bei tiefen Temperaturen spezifische Spektren. Mit steigender Temperatur setzen Dehydrierungsprozesse ein, die zu signifikanten Bindungsenergieverschiebungen und Änderungen der Peakintensitäten führen. Dies deutet an, dass die thermische Dehydrierung von Azetylen und Ethylen mehrere Reaktionsschritte bei verschiedenen Temperaturen umfasst. Bei hohen Temperaturen zerfallen sowohl Azetylen als auch Ethylen vollständig zu karbidischem Kohlenstoff, der für beide Zerfallsreihen bei einer Bindungsenergie von 282,90 eV zu beobachten ist.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Bindungsenergieskala aller vorgestellten C 1s-Spektren dieser Studie, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben wurde, dass die Bindungsenergie von karbidischem Kohlenstoff bei hohen Temperaturen in Übereinstimmung mit den Literaturergebnissen [Zda94] auch tatsächlich bei 282,90 eV erscheint. Dies ermöglicht eine bessere Vergleichsmöglichkeit der Bindungsenergien mit den Literaturwerten sowie den verschiedenen eigenen Studien.

Da die beobachteten Bindungsenergieverschiebungen zwischen den verschiedenen Spezies klein sind, müssen die Spektren für die weitere Auswertung angepasst werden. Wie bereits in Kapitel 2.1.6 beschrieben, wurde dazu zunächst ein Shirley-Untergrund abgezogen und anschließend in einer iterativen Prozedur die einzelnen Peaks durch symmetrische Voigt-Profile angepasst. Lediglich im Fall des karbidischen Kohlenstoffs, wo eine asymmetrische Verbreiterung zu größeren Bindungsenergien deutlich im Spektrum zu sehen ist, wurde eine asymmetrische Pseudo-Voigt-Funktion (vgl. Kapitel 2.1.6) gewählt. Die C 1s-Spektren können so in einzelne Peaks zerlegt werden, die bestimmte Oberflächenspezies repräsentieren. Anschließend kann aus den Peakflächen die relative Bedeckung dieser Intermediate als Funktion der Temperatur aufgetragen werden. Man erhält so quantitative und quasi-kontinuierliche Informationen über das Reaktionsgeschehen auf der Oberfläche.

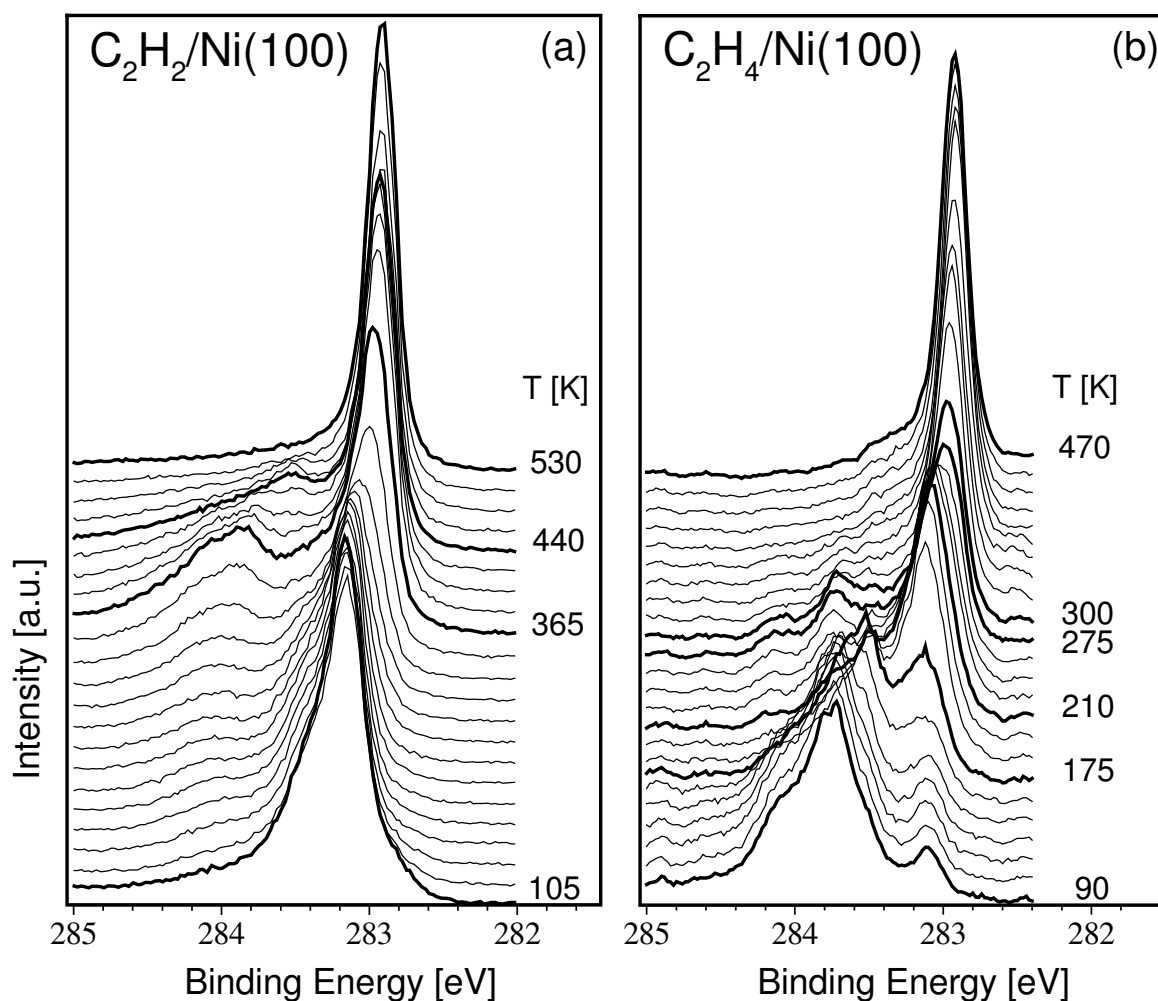


Abbildung 4.1: Serien von ausgewählten TP-XPS C 1s-Spektren (jedes dritte Spektrum gezeigt) für den thermischen Zerfall von (a) Azetylen und (b) Ethylen auf Ni(100), ausgehend von einer gesättigten Lage des jeweiligen Adsorbates bei tiefen Temperaturen (105 bzw. 90 K). Die Aufnahme der Spektren erfolgte jeweils innerhalb 30-60 Sekunden, während die Probe entlang einer linearen Heizrampe von $0,1-0,2 \text{ Ks}^{-1}$ erwärmt wurde. Die angegebenen Temperaturen sind in der Mitte jedes Spektrums gemessen. Typische Spektren für im Text vorgeschlagene Reaktionsschritte und Intermediate sind durch eine größere Liniestärke hervorgehoben. Die XP-Spektren wurden mit Röntgenstrahlung der Photonenenergie von 369 eV bei einem Einfallswinkel von 85° bzw. 70° und einem polaren Emissionswinkel von -5° bzw. -20° zur Oberflächennormalen für Azetylen bzw. Ethylen aufgenommen.

4.1.3 Analyse der TP-XPS Messungen

4.1.3.1 Thermischer Zerfall von Azetylen

Abbildung 4.2 (a) zeigt den Fit des C 1s-Spektrums nach Adsorption von Azetylen bei 105 K, d.h. deutlich unterhalb den Temperaturen, wo Dehydrierungsprozesse einsetzen. Das Spektrum

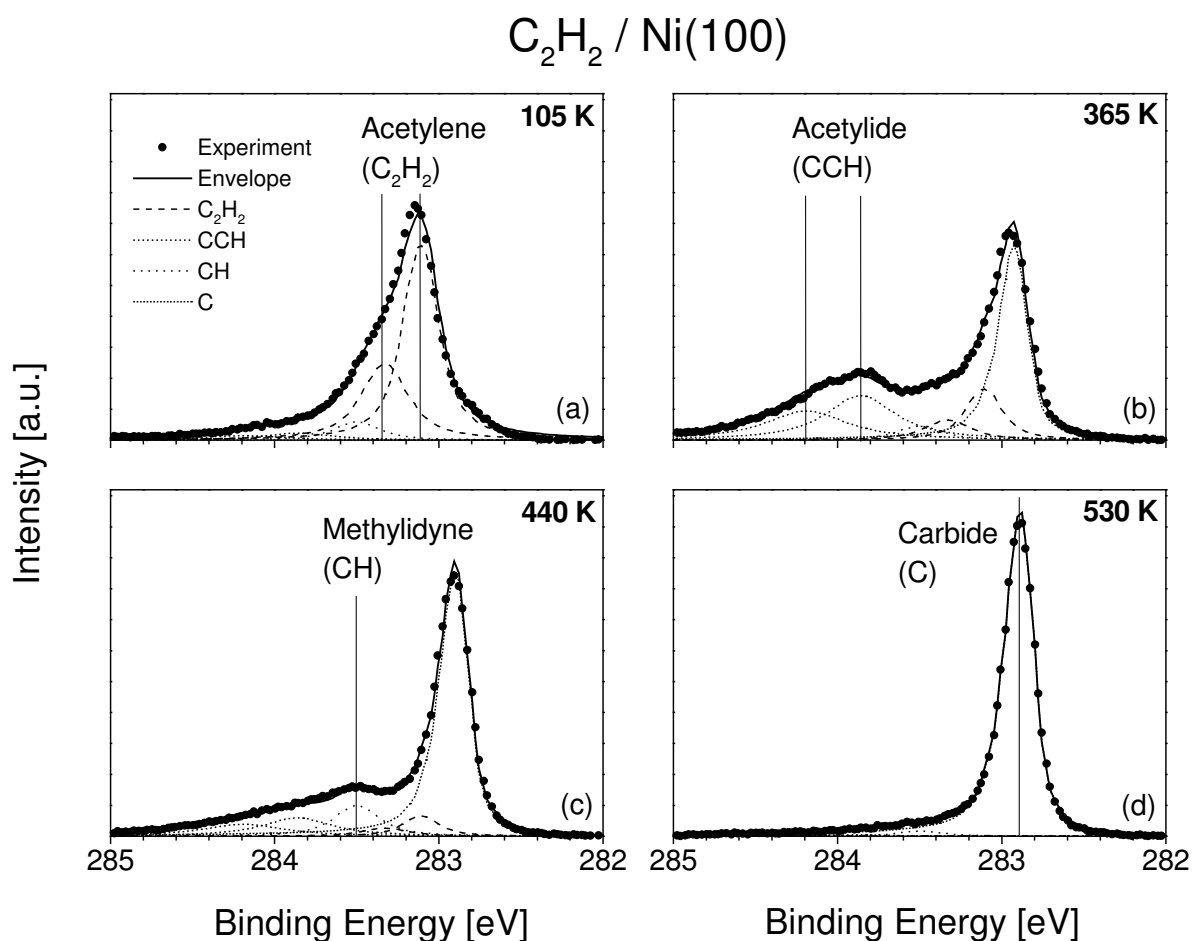


Abbildung 4.2: Anpassung ausgewählter TP-XPS C 1s-Spektren von Azetylen aus Abbildung 4.1 (a) gemessen bei (a) 105, (b) 365, (c) 440 und (d) 530 K. Die einzelnen Kurven zeigen die Rohdaten (•••), Einhüllende der zur Anpassung verwendeten Peaks (—) sowie die einzelnen Beiträge der zur Anpassung verwendeten Peaks (Legende s. Abbildung 4.2 (a)). Die Peakbezeichnungen, Bindungsenergien und FWHM sind im Text und in Tabelle 4.1 angegeben.

zeigt einen Hauptpeak bei 283,11 eV sowie eine Schulter bei 283,33 eV. Basierend auf UPS-, HREELS- und TPD-Messungen wird in der Literatur vorgeschlagen, dass Azetylen zwischen 90 und 170 K molekular adsorbiert ist und in einer sp^3 -ähnlichen, d.h. stark rehybridisierten Struktur vorliegt [DiN83], [Zae87a], [Dem79]. Aus diesem Grund werden die beiden Peaks bei 283,11 und 283,33 eV Azetylen zugeordnet. Aufgrund der vorgeschlagenen symmetrischen Adsorptionsgeometrie [DiN83] kann die beobachtete Schulter nicht von einem chemisch unterschiedlichen Kohlenstoffatom des Azetylens stammen. Daher repräsentieren die beiden Peaks entweder zwei verschiedene Adsorptionszustände oder eine Schwingungsfinestruktur.

Aus Gasphasen-XP-Spektren an Azetylen ist bekannt, dass dessen Schwingungsfinestruktur durch die C-C-Dreifachbindung dominiert wird [Kem97], [Sae97]. Dies scheint auch für Azetylen auf der Ni(100)-Oberfläche zuzutreffen, wo kein signifikanter Unterschied zwischen C_2H_2

und C_2D_2 im XP-Spektrum festzustellen ist (s. Abb. 4.3). Folglich können in diesem Fall H/D-Isotopenaustausch-Experimente nur indirekt zur Klärung der Frage beitragen, ob es sich bei den oben beschriebenen beiden Peaks im Spektrum um verschiedene Adsorptionszustände oder eine Schwingungsfineinstruktur handelt.

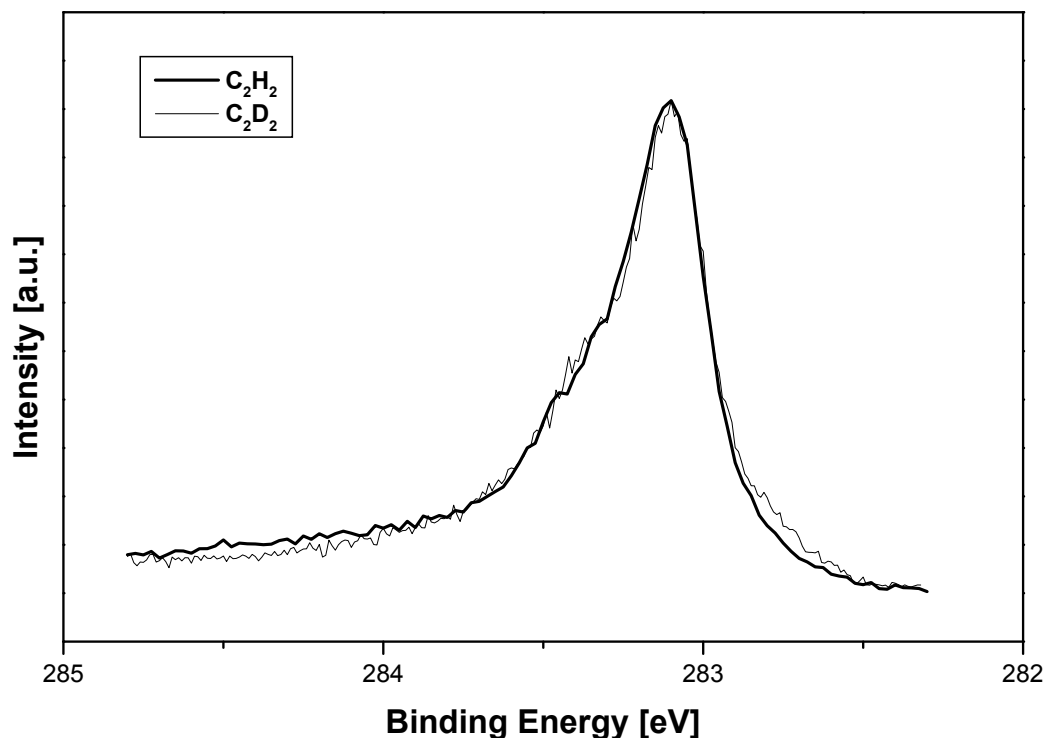


Abbildung 4.3: Vergleich der Spektren von nichtdeuteriertem (—) und deuteriertem (---) Azetylen.

Eine frühere HREELS-Studie [Hou85] hat zwei Adsorptionszustände für Azetylen auf Ni(100) vorgeschlagen: Eine di- σ -Spezies mit zwei C-Ni-Einfachbindungen sowie tetra- σ -gebundenes Azetylen mit vier C-Ni-Einfachbindungen. Diese beiden Strukturen könnten prinzipiell das beobachtete Photoemissionsspektrum ergeben. Jedoch ist es unwahrscheinlich, dass sich die beiden Zustände sowohl bei Temperaturerhöhung (vgl. Abbildung 4.4) als auch mit zunehmender Anfangsbedeckung (s.u.) wie beobachtet mit konstantem Verhältnis zueinander entwickeln. Hingegen erwartet man für die beiden Adsorptionsgeometrien unterschiedliche Adsorptionsenergien mit einem temperaturabhängigen Besetzungsverhältnis, wie dies zum Beispiel bereits für das System CO/Pt(111) beobachtet worden ist [Kin02]. Desweiteren kann man die Zuordnung zu einer schwach physisorbierten und/oder π -gebundenen Spezies ausschließen, von der im Rahmen einer TPD-Studie für Temperaturen unterhalb von 110 K berichtet wurde [Zhu88], da beide Photoemissionspeaks noch oberhalb von 300 K deutliche Intensität aufweisen (vgl. Abbildung 4.4).

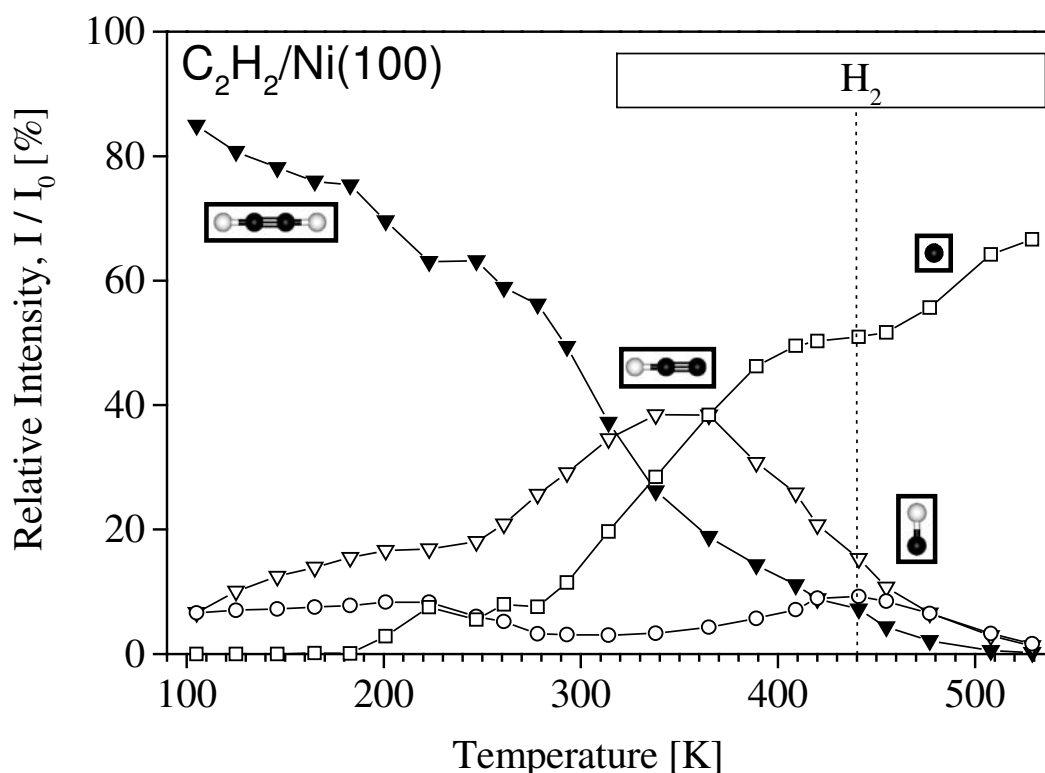


Abbildung 4.4: Relative C 1s-Intensitäten aufgetragen gegen die Temperatur für den Zerfall von Azetylen auf Ni(100) berechnet durch Anpassung der TP-XPS C 1s-Spektren aus Abbildung 4.1 (a). Azetylen (\blacktriangledown), Azetylid (∇), Methylidin (\circ) und karbidischer Kohlenstoff (\square) sind durch entsprechende Symbole gekennzeichnet. Die Textbox im oberen Grafikteil gibt den in der Literatur [Zae87a], [Zhu88] berichteten Desorptionstemperaturbereich von Wasserstoff an. Das Desorptionsmaximum ist durch eine vertikale Linie markiert. Alle Werte sind relativ zur Intensität des ersten Spektrums (I_0) bei 105 K angegeben.

Daher wird der Peak bei 283,11 eV dem adiabatischen Übergang von chemisorbiertem σ -gebundenem Azetylen und der Peak bei 283,33 eV zusätzlichen Anregungen der C-C-Streckschwingung zugeordnet. Diese Zuordnung wird aufgrund verschiedener Beobachtungen getroffen. Zum einen können die TP-XP-Spektren mit einem temperaturunabhängigen Peakverhältnis von etwa 1:0,5 gefittet werden. Weiterhin können auch alle Spektren des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes von Azetylen mit dem gleichen Parametersatz für die beiden Azetylen-Peaks, d.h. insbesondere mit dem gleichen (konstanten) Intensitätsverhältnis von 1:0,5, gefittet werden (Details zum zeitabhängigen Adsorptionsexperiment werden weiter unten präsentiert). Drittens ist die beobachtete Bindungsenergie­differenz der beiden Peaks von 220 meV ähnlich den Literaturwerten für Anregungsenergien der C-C-Streckschwingung. So weist zum Beispiel das XP-Gasphasenspektrum von Azetylen eine ähnliche Schulter mit einer Bindungsenergie­differenz von 270 meV auf, die der Anregung einer totalsymmetrischen C-C-Streckschwingung zugeordnet wird [Kem97]. Thomas et al. ermittelten aus Rechnungen,

basierend auf dem Linearen Kopplungsmodell (vgl. Kap. 2.1.5), für die Gasphase einen Wert von 245 meV [Tho98]. Die Abweichung zwischen der in der vorliegenden Arbeit beobachteten Energiedifferenz und den Gasphasenwerten reflektiert die Veränderung der elektronischen und geometrischen Struktur durch Bindung des Azetylens an die Oberfläche. Interessanterweise ist die Bindungsenergiedifferenz zwischen adiabatischem und zusätzlich schwingungsangeregtem Übergang von Azetylen auf Ni(111) [Hir01] und Co(0001) [Ram02] größer und entspricht mehr der C-H-Streckschwingung. Dies legt für Ni(111) und Co(0001) einen von der Situation auf der Ni(100)-Oberfläche abweichenden Hybridisierungszustand nahe. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen Hybridisierung und bestimmten vorherrschenden Schwingungsanregungen nicht existiert. So wird sowohl für Ni(100) als auch für Co(0001) eine sp^3 -Hybridisierung vorgeschlagen [DiN83, Zae87a, Dem79, Ram02], während die beobachtete Energieaufspaltung deutlich unterschiedlich ist.

Schließlich beträgt der S-Faktor [Ced76], d.h. das Intensitätsverhältnis von (C-C-) schwingungsangeregtem und adiabatischem Übergang (vgl. Kap. 2.1.5) 0,45 in freiem Azetylen [Tho98], [Kem97]. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem in der vorliegenden Arbeit ermittelten Verhältnis von 0,5. Die geringe Überschätzung des S-Faktors im Rahmen dieser Studie kann von nicht aufgelösten (z.B. C-H-) Schwingungsbeiträgen stammen, was die beobachtete größere Halbwertsbreite des schwingungsangeregten Übergangs im Vergleich zum adiabatischen Peak erklären könnte (vgl. Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Peakzuordnungen, Temperaturen bei Reaktionsbeginn (T_{onset}), Temperaturen bei Maximalintensität (T_{max}), Bindungsenergien und Halbwertsbreiten (FWHM) für die Adsorption und thermische Dehydrierung von Azetylen auf Ni(100); die Halbwertsbreiten enthalten einen Gauß-Anteil von 150 meV.

Zuordnung	T_{onset} [K]	T_{max} [K]	Bindungsenergie [eV] ^a	FWHM [meV]
Azetylen	—	—	283,11/283,33 ^b	230/310 ^b
Azetylid	250	365	283,86, 284,19	480, 580
Methylidin	350	440	283,50	290
Karbidischer Kohlenstoff	280	≥530	282,90-283,10	230

^aDie Bindungsenergieskala wurde, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben, dass der Peak des karbidischen Kohlenstoffs einen Wert von 282,90 eV annimmt, wie von Zdansky et al. [Zda94] berichtet.

^bFür die schwingungsangeregte Komponente.

Zusammenfassend werden die beiden Peaks bei 283,11 und 283,33 eV einer einzigen σ -gebundenen C_2H_2 -Spezies zugeordnet. Die Summe beider Peaks ist in Abbildung 4.4 als (Gesamt-) Intensität von Azetylen dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität von Azetylen ab, wobei sie interessanterweise erst oberhalb von 500 K ganz verschwindet (s. Abbildung 4.4). Selbst wenn man den Gesamtfehler bei der Bestimmung der relativen Peakintensitäten (vgl. Kapitel 4.1.2) mit $\pm 5\%$ ansetzt, ist Azetylen zumindest bis 450 K signifikant nachweisbar. Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Zhu et al. [Zhu88], die Azetylen nur bis 220 K beobachten, und Zaera et al. [Zae87a], die von der Existenz von Azetylen lediglich im Temperaturbereich zwischen 90 und 270-325 K berichten. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind jedoch in Übereinstimmung mit einer UPS-Studie von Demuth [Dem00], der zeigte, dass Azetylen in Gegenwart von Zerfallsprodukten bei 425 K auf Ni(100) insbesondere dann stabil ist, wenn eine Sättigungsbedeckung von Azetylen bei tiefen Temperaturen (100 K) adsorbiert wird. Diese Bedingungen entsprechen genau den Bedingungen der vorliegenden Arbeit. Daher kann die Existenz von Azetylen bei hohen Temperaturen mit einer Stabilisierung durch Koadsorbat (vermutlich andere Zerfallsprodukte) erklärt werden. Auch von anderen Nickel-Oberflächen ist die Existenz von Azetylen bei hohen Temperaturen bekannt. So ist Azetylen zum Beispiel auf der Ni(111)-Oberfläche bis zu einer Temperatur von 400 K stabil [Yan95].

Der signifikante Anstieg der C 1s-Peaks bei 283,86 und 284,19 eV oberhalb von 250 K (siehe Abbildung 4.1 (a)) signalisiert die Bildung dehydrierter Kohlenwasserstoff-Produkte. In der Literatur finden sich eine Reihe von Vorschlägen für die Übergangstemperaturen und die Identität der Zerfallsprodukte oberhalb von 220 K. So schlagen Zhu et al. [Zhu89] die Bildung von Azetylid (CCH) und/oder Methylidin bei 220 K vor. Zaera und Hall [Zae87a], [Zae87b] dagegen bevorzugen die Dehydrierung von Azetylen zu Azetylid zwischen 270 und 325 K. Demuth schließlich berichtet von der Koexistenz von Methylidin mit verbliebenem Azetylen oberhalb von 300 K [Dem00]. Die beiden neuen Peaks bei 283,86 und 284,19 eV zeigen den gleichen temperaturabhängigen Intensitätsverlauf, d.h. Beginn der Intensitätszunahme bzw. Reaktion bei 250 K, Maximum bei 365 und Verschwinden oberhalb von 450 K (vgl. Abbildung 4.1 (a)). Das Peakverhältnis von 1:0,8 ist temperaturunabhängig. Dies legt nahe, dass es sich um zwei chemisch verschobene Komponenten einer einzigen Oberflächenspezies handelt, die Azetylid (CCH) zugeordnet werden (vgl. Abbildung 4.2 (b)). Die Abweichung vom theoretisch zu erwartenden Intensitätsverhältnis von 1:1 kann Photoelektronenbeugungseffekten zugeschrieben werden (zur Theorie vgl. Kap. 2.1.4). Wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist, erreicht die Intensität der Azetylid-Spezies (genauer: die Summe der beiden Peaks bei 283,86 und 284,19 eV) bei 365 K ein Maximum. Bei dieser Temperatur ist das meiste Azetylen bereits zerfallen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stehen in Einklang mit Literaturwerten aus HREELS, TPD und SSIMS-Studien [Zae87a], [Zae87b], [Zhu89] sowie SCAC-Experimenten [Vat00], die nahe legen, dass

bei hoher Azetylen-Anfangsbedeckung die Bildung von Azetylid bei höherer Temperatur durch die hohe Adsorbatdichte bevorzugt ist.

Das beobachtete Intensitätsverhältnis von 1:0,8 lässt eine alternative Zuordnung der beiden Peaks zu einer Schwingungsfeinstruktur als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Dieser Wert wäre untypisch hoch im Vergleich zu Literaturwerten für S-Faktoren von C-H-Schwingungsanregungen adsorbierter Kohlenwasserstoffe [And97, Hir01, Ram02, Wik98], wo der bisher größte Wert bei 0,50 liegt [Fuh04], [Fuh05b]. Die niedrigere Intensität sowie die höhere Halbwertsbreite des Peaks bei 284,19 eV im Vergleich zum Peak bei 283,86 eV (vgl. Abbildung 4.2 (b)) deutet darauf hin, dass ersterer den CH-Teil der CCH-Spezies mitsamt nicht aufgelöster Schwingungsmoden repräsentiert und letzterer Peak durch den C-Teil des Azetylids zu Stande kommt. Für die umgekehrte Zuordnung müsste das Signal bei 284,19 eV größer sein, da der Peak bei 283,86 eV dann Schwingungsbeiträge bei dieser Position aufwiese.

Bei 530 K dominiert ein Peak bei 282,90 eV das Spektrum (vgl. Abbildungen 4.1 (a) und 4.2 (d)), der eindeutig karbidischem Kohlenstoff als Endprodukt der Dehydrierung zuzuordnen ist [Zda94]. Bei tieferen Temperaturen verschiebt dieser Peak zu höheren Bindungsenergien bis zu 283,10 eV. Im Rahmen dieser Arbeit ist eine ähnliche Bindungsenergieverschiebung des karbidischen Kohlenstoffs auch für das zeitabhängige Adsorptionsexperiment von Azetylen (s.u.) als auch für die Systeme Ethylen (Kapitel 4.1.3.2), Methanol (Kapitel 6.1) und mit Einschränkungen auch für Propen (Kapitel 4.2) auf Ni(100) gefunden worden. Weiterführende Überlegungen zu diesem Effekt sind in Kapitel 4.1.3.2 angeführt. In der Literatur wird berichtet, dass karbidischer Kohlenstoff oberhalb von 340 K existiert [Zhu88] und als alleinige Spezies auf der Oberfläche oberhalb von 400 K verbleibt [Zae87a]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist eine signifikante Intensitätszunahme bereits oberhalb von 280 K zu beobachten (vgl. Abbildung 4.4), was in der deutlich geringeren Temperaturrampe von 0,1-0,2 K/s im Vergleich zu den Literaturexperimenten (10 K/s) begründet sein könnte.

Neben dem direkten Zerfall von Azetylid zu karbidischem Kohlenstoff lässt sich in der vorliegenden Studie ein zweiter Dehydrierungspfad identifizieren, der eine zusätzliche Spezies beinhaltet. Diese Spezies zeigt sich deutlich anhand des Peaks bei 283,50 eV (vgl. Abbildung 4.2 (c)), der bei 350 K einsetzt und bei 440 K ein Maximum aufweist, wo die Dehydrierung von CCH fast abgeschlossen ist und die Wasserstoffdesorption sich nahe ihres Maximums befindet. Die Spezies verschwindet oberhalb von 500 K und wird Methylidin zugewiesen (vgl. Tabelle 4.1). In der Literatur wird berichtet, dass eine solche Spezies bei bereits deutlich niedrigeren Temperaturen (220-300 K) einsetzt [Zhu89], [Dem00] und teilweise noch oberhalb von 425 K stabil ist [Dem00]. Methylidin wird weiter dehydriert zu karbidischem Kohlenstoff. Dieser Prozess ist oberhalb von 500 K vollständig abgeschlossen (vgl. Abbildung 4.4).

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die durch die Fitprozedur ermittelten Intensitätsverläufe (s. Abb. 4.4) durch überlagerte Photoelektronenbeugungseffekte einer gewissen Unsicherheit unterliegen. Aus der Literatur ist bekannt, dass während des thermischen Zerfalls von Azetylen auf Ni(100) die Menge an Kohlenstoff auf der Oberfläche konstant bleibt [Koe82a], [Zhu88]. Summiert man dagegen die einzelnen zur Anpassung verwendeten Peaks aus Abbildung 4.4 auf, so ergeben sich Abweichungen von der zu erwartenden Horizontalen (s. Abb. 4.5). Diese sind besonders deutlich, wenn man bei der Berechnung der Gesamtintensität von den Rohdaten ausgeht (■). Normiert man dagegen die Gesamtintensität auf den individuellen Untergrund (*) (vgl. Kap. 2.1), so folgen die aufsummierten Intensitäten (□) deutlich besser einem konstanten Verlauf. Die Normierung auf den individuellen Untergrund ist somit eine einfache Methode, um den Einfluss von Photoelektronenbeugungseffekten deutlich zu reduzieren und wurde deshalb auch für das System Ethylen auf Ni(100) (Kap. 4.1.3.2) durchgeführt.

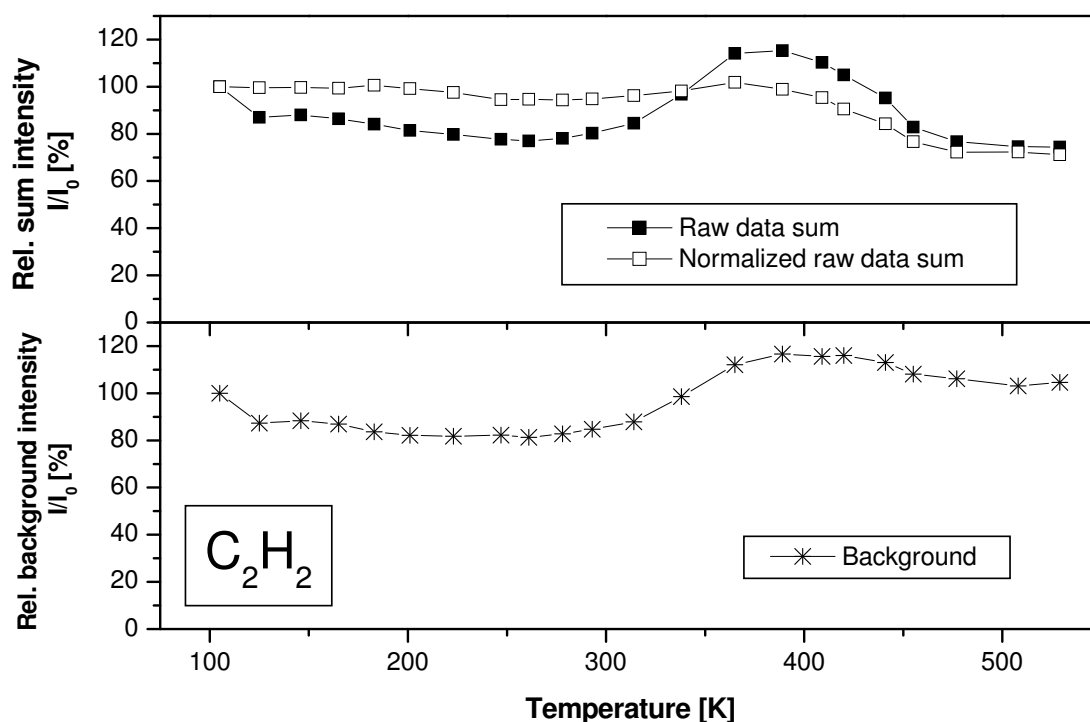


Abbildung 4.5: Verlauf der Gesamtintensität des TP-XPS Experimentes aus Abbildung 4.1 (a) von Azetylen auf Ni(100); ($T_{ads}=105$ K). Aufgetragen ist die unnormierte Gesamtintensität (■), die auf den individuellen Untergrund normierte Gesamtintensität (□) sowie der Untergrund (*) gegen die Temperatur. Alle Werte sind relativ zur Intensität des ersten Spektrums (I_0) bei 105 K angegeben.

Trotz der Normierung auf den individuellen Untergrund ergeben sich noch immer Abweichungen zum erwarteten konstanten Verlauf der Gesamtintensität. Während ab etwa 400 K möglicherweise Diffusion in das Volumen vorliegt, können die Abweichungen von der Hori-

zontalen unterhalb von 400 K nur auf Photoelektronenbeugungseffekte zurückgeführt werden. Um einen Eindruck von deren Wichtigkeit zu gewinnen, geht man von der Näherung einer gleichmäßigen Verteilung der Photoelektronenbeugungseffekte über alle Spezies aus. Da sich wie bereits oben erwähnt laut Literatur beim thermischen Zerfall von Azetylen die Menge an Gesamtkohlenstoff auf der Oberfläche nicht verändern sollte [Koe82a], [Zhu88], kann man alle Spektren auf die gleiche Gesamtintensität normieren. Man erhält so die in Abbildung 4.6 mit kleinen Symbolen dargestellten Intensitätsverläufe. Wie zu sehen, sind für alle Spezies mit Ausnahme des karbidischen Kohlenstoffs die Photoelektronenbeugungseffekte auf ≤ 5 Prozent der Intensität begrenzt. Die Diskrepanz im Intensitätsverlauf von karbidischem Kohlenstoff oberhalb von 400 K ist möglicherweise in der Diffusion von Kohlenstoff in das Volumen begründet. Ein weiterer Erklärungsansatz liegt in der Bindung von karbidischem Kohlenstoff an das Substrat, die deutlich verschieden zu den anderen Adsorbaten der Studie ist. Möglicherweise geht damit auch ein stärkerer Photoelektronenbeugungseffekt bei Temperaturerhöhung einher.

4.1.3.2 Thermischer Zerfall von Ethylen

Im Folgenden soll auf die thermische Dehydrierung von Ethylen näher eingegangen werden. Entsprechende Spektren sind in Abbildung 4.1 (b) gezeigt. Ausgewählte Fits und Intensitäts-Temperatur-Verläufe sind in Abbildungen 4.7 bzw. 4.8 dargestellt. Das Spektrum in Abbildung 4.7 (a), aufgenommen nach Adsorption einer Sättigungsbedeckung von Ethylen bei 90 K, zeigt einen Peak bei 283,74 eV und eine Schulter bei 284,07 eV. Skaliert man die Bindungsenergie am Peakmaximum von karbidischem Kohlenstoff, so stimmt die Bindungsenergie des Hauptpeaks sehr gut mit Werten von 283,7 bzw. 283,8 eV überein, die von Akhter und White [Akh87] sowie Koel et al. [Koe82a] in XPS-Studien mit niedrigerer Auflösung gefunden wurden. Die beiden Peaks bei 283,74 und 284,07 eV verschwinden gemeinsam oberhalb von 200 K (vgl. Abbildung 4.1 (b) und 4.7 (b)). Aus Literaturergebnissen ist bekannt, dass die Zersetzung von Ethylen zwischen 150 und 200 K einsetzt [Zae87a], [Zhu88]. Dies stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein (vgl. Abbildung 4.8). Unterhalb dieses Temperaturbereiches adsorbiert Ethylen laut Literaturangaben molekular [Koe86, Zae87a, Hal86, Zhu89], wobei Uneinigkeit über die Art der Bindung besteht. Während einige Autoren eine π -Bindung favorisieren [Koe86], [Zae87b], tendieren aktuellere Studien eher zu einer σ -Bindung [Ber01], [She88]. Jedoch besteht allgemeine Übereinstimmung darin, dass Ethylen symmetrisch an Ni(100) gebunden ist. Dies allein würde im XP-Spektrum zu einem einzigen Peak führen.

Neben der thermischen Dehydrierung findet im Temperaturbereich von 150 bis 270 K auch die Desorption von Ethylen statt [Zae87a], [Zhu88]. Laut Literaturangaben beträgt der Anteil

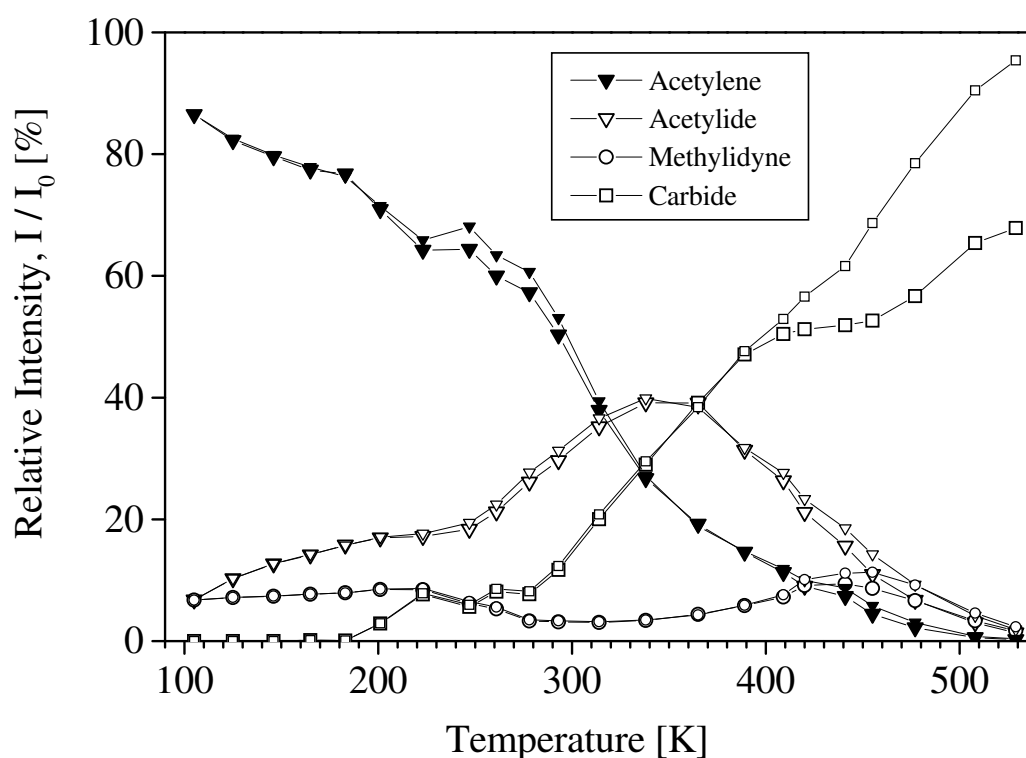


Abbildung 4.6: Einfluss der Normierung auf die relativen Intensitätsverläufe am Beispiel Azetylen auf Ni(100) (Rohdaten s. Abb. 4.1 (a)). Azetylen (\blacktriangledown), Azetylid (∇), Methylidin (\circ) und karbidischer Kohlenstoff (\square) sind durch entsprechende Symbole gekennzeichnet. Große Symbole repräsentieren eine Normierung auf den individuellen Untergrund (s. Abbildungen 4.4 und 4.5 unten). Die mit kleinen Symbolen versehenen Intensitätsverläufe resultieren aus der im Text beschriebenen Umrechnung, um den Einfluss von Photoelektronenbeugungseffekten auf die Ergebnisse zu minimieren. Alle Werte sind relativ zur Intensität des ersten Spektrums (I_0) bei 105 K angegeben.

von molekular desorbierendem Ethylen ausgehend von einer gesättigten chemisorbierten Lage zwischen 40 und 50 % [Koe82a], [Zhu88], was bedeutet, dass 50 bis 60 % zerfallen.

Die Peaks bei 283,74 und 284,07 eV, die nach der Adsorption von Ethylen bei 90 K zu beobachten sind, werden folglich dem adiabatischen Peak von molekular adsorbiertem Ethylen und einem zusätzlichen Übergang in einen schwingungsangeregten elektronischen Endzustand („final state“) zugeordnet. Für letztere Zuordnung gibt es eine Reihe von Gründen: Erstens können die beiden Peaks im TP-XPS Experiment mit einem konstanten Flächenverhältnis von 1:0,35 gefittet werden. Zweitens ist dies, ähnlich wie im Fall des Azetylen (vgl. Abbildungen 4.15 und 4.16), mit gleichem Parametersatz (insbesondere gleichem Flächenverhältnis) auch für die Spektren des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes von Ethylen möglich.

Drittens ist die Energieaufspaltung der beiden Peaks mit 330 meV ähnlich den Literaturwerten (350 bis 390 meV) für die CH-Streckschwingung kleiner adsorbierter Kohlenwasserstoffe und deren Derivate [And97, Hir01, Ram02, Wik98]. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen

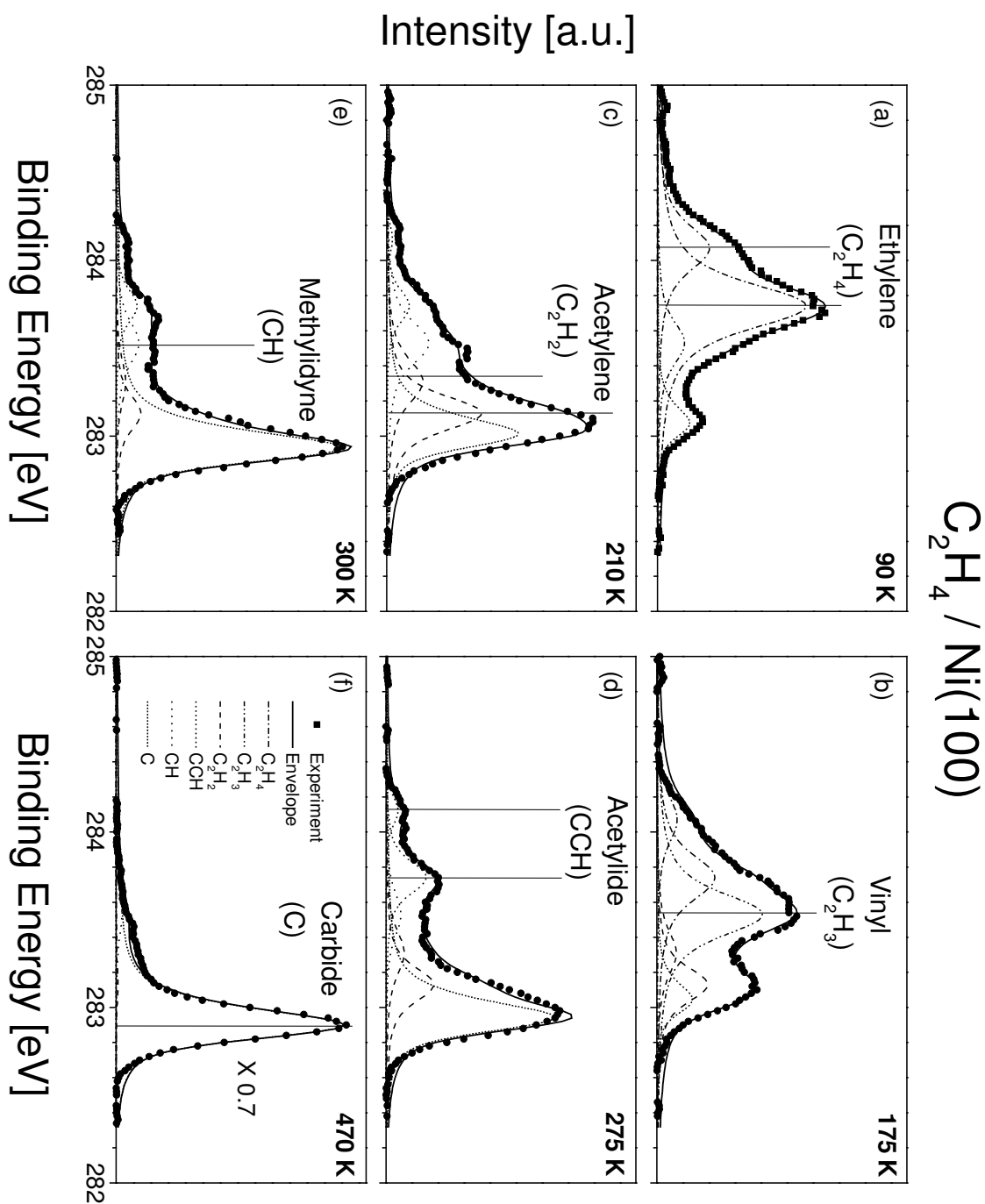


Abbildung 4.7: Anpassung ausgewählter C 1s-Spektren des TP-XPS Experimentes von Ethylen aus Abbildung 4.1 (a) gemessen bei 90, 175, 210, 275, 300 und 470 K. Die einzelnen Kurven zeigen die Rohdaten (•••), Einhüllende der zur Anpassung verwendeten Peaks (—) sowie die einzelnen Beiträge der zur Anpassung verwendeten Peaks (Legende s. Abbildung 4.7). Die Peakbezeichnungen, Bindungsenergien und FWHM sind im Text und in Tabelle 4.3 angegeben.

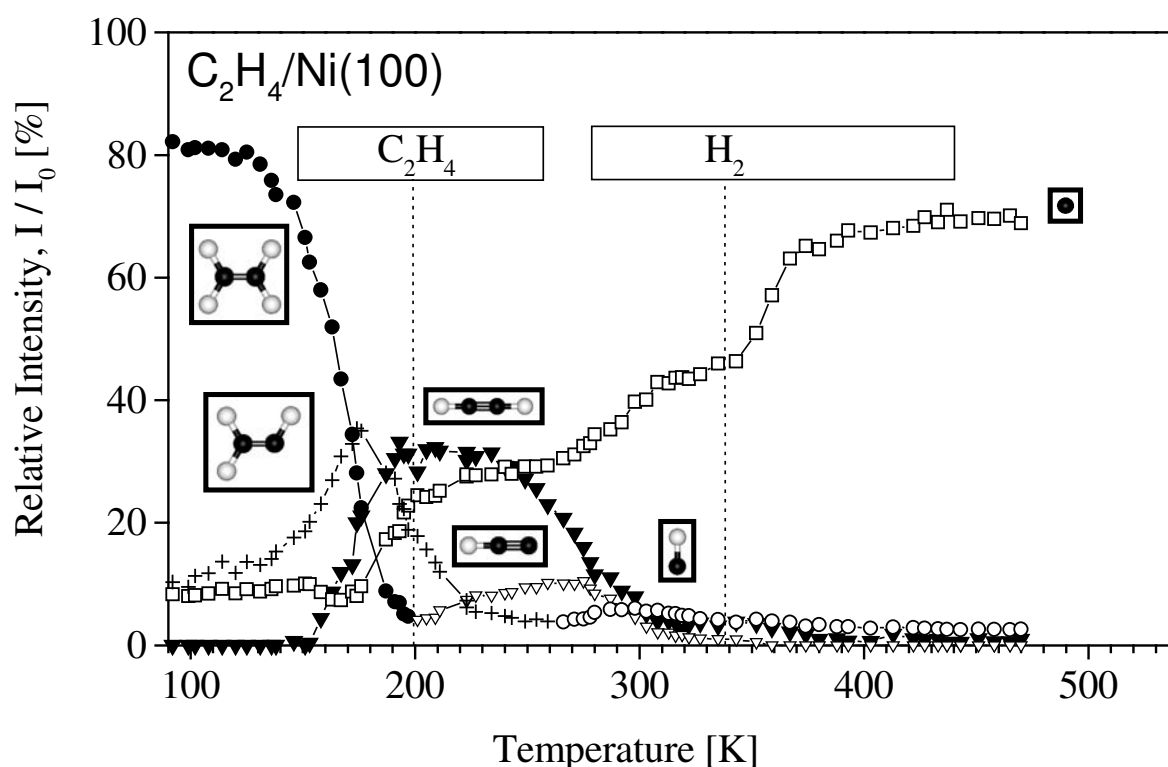


Abbildung 4.8: Relative C 1s-Intensitäten aufgetragen gegen die Temperatur für den Zerfall von Ethylen auf Ni(100) berechnet durch Anpassung der TP-XPS C 1s-Spektren aus Abbildung 4.1 (b). Ethylen (●), Vinyl (+), Azetylen (▼), Azetylid (▽), Methylidin (○) und karbidischer Kohlenstoff (□) sind durch entsprechende Symbole gekennzeichnet. Die Textboxen im oberen Grafikteil geben die in der Literatur [Zae87a], [Zhu88] berichteten Desorptionstemperaturbereiche von Ethylen und Wasserstoff an. Die Desorptionsmaxima sind durch vertikale Linien markiert. Alle Werte sind relativ zur Intensität des ersten Spektrums (I_0) bei 90 K angegeben.

werden, dass zusätzliche nicht aufgelöste (C-C-) Schwingungsbeiträge die XP-Spektren überlagern. Im Vergleich dazu wurden aus XP-Spektren und Rechnungen für die Anregungsenergie der CH-Valenzschwingung von Ethylen Gasphasenwerte im Bereich 410 bis 420 meV ermittelt [Tho98], [Kem97], [Boz98], also deutlich größere Anregungsenergien als für den adsorbierten Zustand.

Der S-Faktor, der aus den Spektren der vorliegenden Arbeit (vgl. Abbildung 4.1 (b)) ermittelt wurde, beträgt 0,35, d.h. etwa 0,17 pro C-H-Bindung. Damit liegt er am oberen Ende des in der Literatur berichteten Wertebereichs von 0,14 bis 0,17 [And97, Hir01, Ram02, Wik98]. Zusammenfassend kann geschlossen werden, dass die beiden Peaks bei 283,74 und 284,07 eV eine einzige molekular adsorbierte Ethylen-Spezies repräsentieren (vgl. Tabelle 4.3). In Abbildung 4.8 ist die Summe der beiden Peaks unter der Bezeichnung „C₂H₄“ dargestellt.

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse wurden in Abbildung 4.9 und Tabelle 4.2 die in dieser Arbeit ermittelten Aufspaltungen für die Schwingungsfeinstrukturen von Azetylen und Ethylen gegenübergestellt. Mit 200 meV dominiert die C-C-Dreifachbindung das Aufspaltungsprofil von Azetylen auf Ni(100). Dagegen weist die Schwingungsfeinstruktur von Ethylen auf Ni(100) eher C-H-Charakter auf.

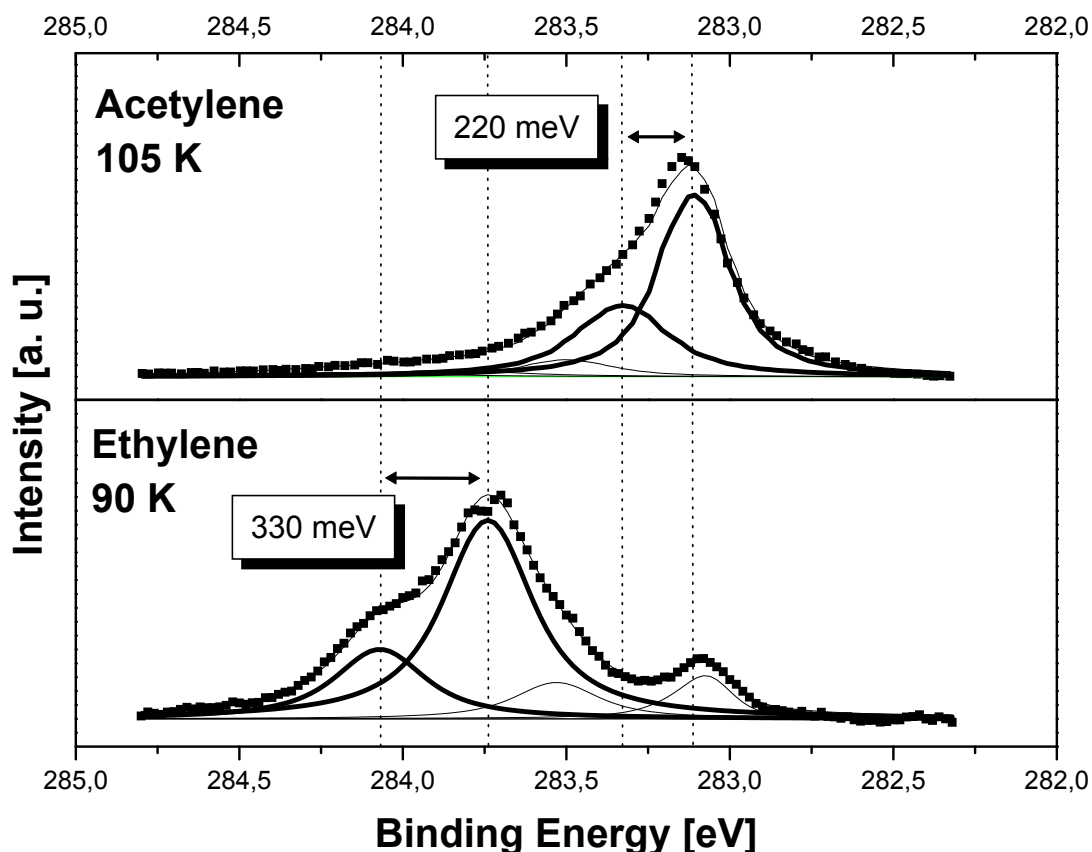


Abbildung 4.9: Schwingungsfeinstrukturen für molekular adsorbiertes Azetylen (oben) und Ethylen (unten) auf Ni(100). Dargestellt sind die Rohdaten (■), Einwickelnden und einzelne zur Anpassung verwendete Peaks (—), sowie die Fitkurven für Azetylen und Ethylen (—).

Eine gängige Methode zum Beweis für Feinstrukturen von Schwingungen, bei denen Wasserstoff als Schwingungspartner beteiligt ist, besteht in der Durchführung analoger Experimente unter Verwendung der deuterierten Moleküle. Nach Kapitel 2.1.5 sollten diese eine verminderte Aufspaltung, d.h. niedrigere Schwingungsfrequenz, aufweisen. So berechnet man für C_2D_4 im Vergleich zu C_2H_4 eine um etwa 100 meV verminderte Aufspaltung. Tatsächlich ist beim Vergleich der Spektren von nichtdeuteriertem und deuteriertem Ethylen (Abb. 4.10) eine Versmälnerung der Einwickelnden im Bereich 283,8-284,1 eV festzustellen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Berechnungen auf Grundlage des Linearen Kopplungsmodells, deren Ergeb-

Tabelle 4.2: Vergleich der ermittelten Schwingungsfineinstruktur-Aufspaltungen von Azetylen und Ethylen auf Ni(100) mit HREELS-Ergebnissen und XPS-Gasphasenwerten aus der Literatur. $\Delta E_{(1-0)}$ und $\Delta E_{B(1-0)}$ bezeichnen dabei die Übergänge vom vibronischen Grundzustand in den ersten angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands bzw. des ersten elektronisch angeregten Zustands (d.h. des Rumpflochs).

	$\Delta E_{B(1-0)}$	$\Delta E_{B(1-0)}$	$\Delta E_{B(1-0)}$	$\Delta E_{(1-0)}$	$\Delta E_{(1-0)}$
		C-H	C-C	C-H	C-C
	Ni(100)	Gasphase	Gasphase	Ni(100)	Ni(100)
Azetylen	220 ± 20 meV	~400 meV	~250 meV	~380	~170 meV
Ethylen	330 ± 20 meV	~400 meV	~200 meV	~380	~200 meV
	XPS (diese Arbeit)	XPS [Sae97], [Kem97]	XPS [Sae97], [Kem97]	HREELS [Zae87a]	HREELS [Zae87a]

nisse für C_2D_4 und C_2H_4 in Abbildung 4.11 dargestellt sind. Dies unterstützt die getroffenen Peakzuordnungen. Es sei erwähnt, dass prinzipiell mit Hilfe von XPS durchaus die Möglichkeit besteht, Schwingungsfinestrukturen als unterscheidbare Peaks aufzulösen [Fuh04], [Fuh05b].

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität von Ethylen ab. Gleichzeitig erscheint ab 150 K ein neuer Peak bei 283,53 eV, der eine maximale Intensität bei etwa 170 K aufweist und oberhalb von 220 K wieder verschwunden ist (vgl. Abb. 4.7 (b) und 4.8). Diesem Peak wird eine Vinyl-Spezies (C_2H_3) zugewiesen, da verschiedene Literaturquellen übereinstimmend zwischen 170 und 250 K Vinyl identifizieren [Zhu88], [Hou85], [Zae87b]. Es sei erwähnt, dass laut Literatur Vinyl in einer schrägen, asymmetrischen Geometrie an Ni(100) binden soll [Zae88]. Dies hätte im XPS zwei Peaks durch zwei chemisch unterschiedliche Kohlenstoffatome zur Folge. Jedoch beobachtet man im Rahmen der vorliegenden Arbeit keinen zweiten Vinyl-Peak (vgl. Abbildung 4.1 (b)). Diese Diskrepanz ist gegenwärtig noch ungeklärt: Entweder sind die beiden Vinyl-Peaks sehr ähnlich, so dass sie in den XP-Spektren nicht aufgelöst werden können oder ein Peak ist durch Photoelektronenbeugungseffekte stark abgeschwächt, wie es bereits für das System Ethylidin ($\equiv C-CH_3$) auf Rh(111) nachgewiesen wurde [Wik00] (vgl. Abb. 2.2).

Über die Intermediate der weiteren Dehydrierung von Vinyl bestehen unterschiedliche Auffassungen. Für den Temperaturbereich von 230 bis 340 K wurden in verschiedenen Studien Azetylen (C_2H_2) [Hou85], [Zae87b], eine C_xH_{2x} -Spezies einhergehend mit karbidischem Kohlenstoff [Koe82a] oder alternativ CCH und/oder CH [Zhu88] vorgeschlagen. In Abbildung 4.1 (b) sind in den Spektren in diesem Temperaturbereich zwei Peaks bei 283,13 und 283,34 eV zu beobachten. Die beiden Peaks setzen gemeinsam bei 160 K ein, besitzen beide ein breites Intensitätsmaximum bei etwa 210 K und verschwinden oberhalb von 300 K (vgl. Abbildungen 4.7

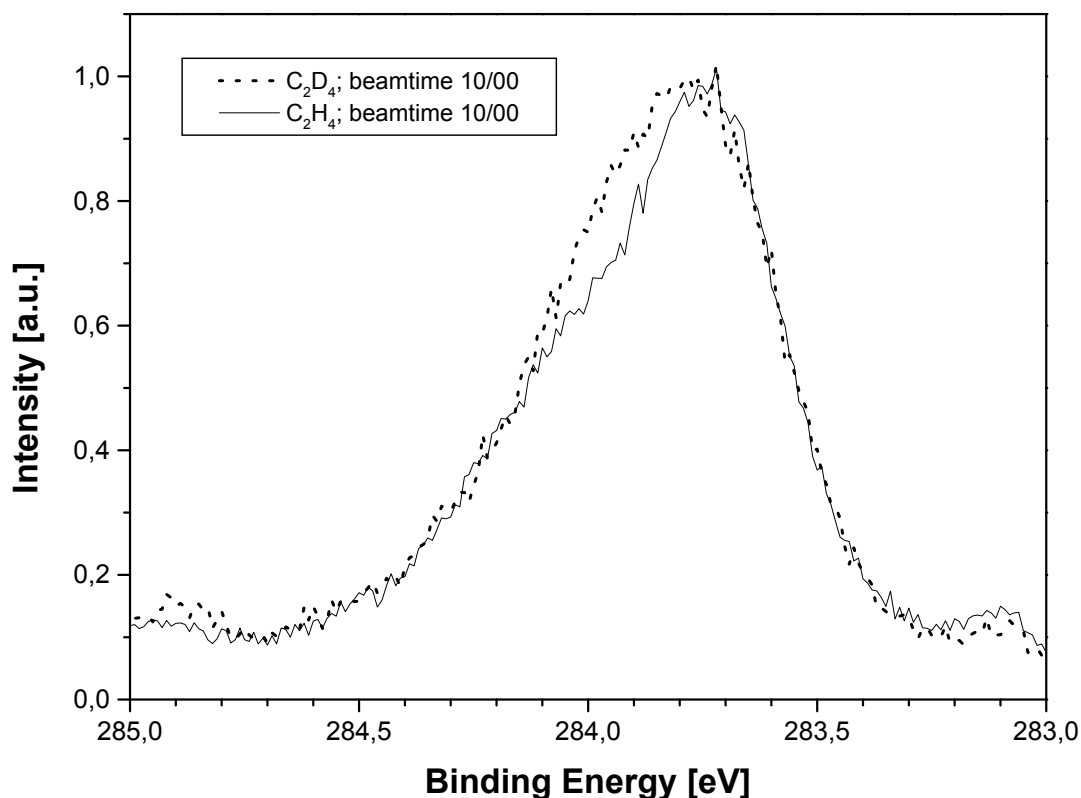


Abbildung 4.10: Vergleich der Spektren von nichtdeutertem (—) und deutertem (- - -) Ethylen. Die Energieskala der Spektren wurde so verschoben ($<0,1$ eV), dass die beiden Spektren eine gemeinsame Flanke bei niedriger Bindungsenergie aufweisen. Die Spektren wurden so normiert, dass sie etwa gleiche maximale Intensitäten aufweisen.

(c) und 4.8). Die Bindungsenergien stimmen sehr gut mit den Werten von 283,11 und 283,33 eV für molekular adsorbiertes Azetylen überein (vgl. Kapitel 4.1.3.1). Darüber hinaus können die beiden Peaks im Temperaturbereich von 160 bis 300 K erfolgreich mit den identischen Parametern (insbesondere einem Peakflächenverhältnis von 1:0,5) gefittet werden, die bereits für das Azetylen in Kapitel 4.1.3.1 herangezogen wurden. Dies legt nahe, dass es sich bei den beiden Peaks um Azetylen handelt. Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass somit durch die „Fingerprint“-Eigenschaften von XPS Azetylen als Intermediat identifiziert werden konnte. Dies ist nochmals in Abbildung 4.12 veranschaulicht.

Bei etwa 170 K setzt ein weiterer Peak bei 283,52 eV ein, der eine Halbwertsbreite von 280 meV besitzt. Dieser Peak weist ein Intensitätsmaximum bei etwa 300 K auf und verschwindet oberhalb von 350 K (vgl. Abbildungen 4.7 (e) und 4.8). Seine Bindungsenergie liegt lediglich 20 meV unter der des Methylidin-Intermediates im System Azetylen auf Ni(100) (vgl. Kapitel 4.1.3.1). Aus diesem Grund wird der Peak bei 283,52 eV ebenfalls Methylidin zugewiesen (vgl. Tabelle 4.3). Vinyl und Methylidin weisen dann zufällig die gleiche Bindungsenergie auf.

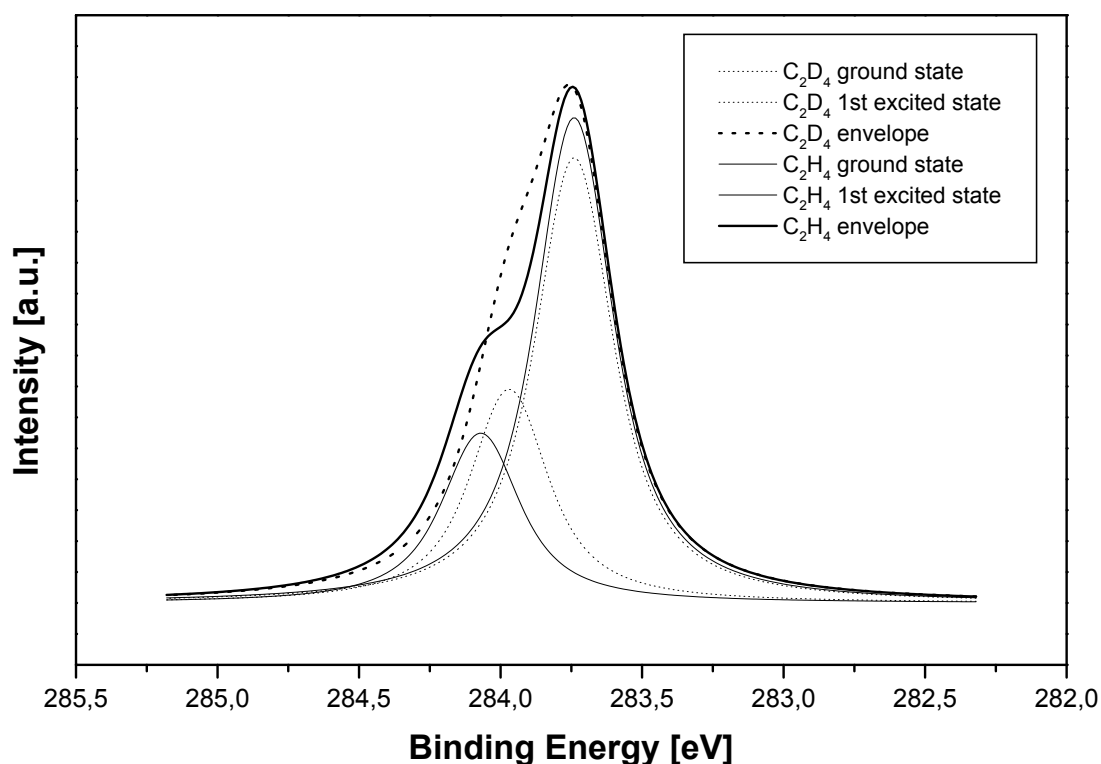


Abbildung 4.11: Vergleich der auf Basis des Linearen Kopplungsmodells berechneten Spektren von nicht-deuteriertem (—) und deuteriertem (- - -) Ethylen. Die Einhüllenden sind in größerer Strichstärke dargestellt. Die Energieskala der Spektren wurde so verschoben ($<0,1$ eV), dass die beiden Einhüllenden eine gemeinsame Flanke bei niedriger Bindungsenergie aufweisen. Die Spektren wurden so normiert, dass sie etwa gleiche maximale Intensitäten aufweisen. Dies erlaubt eine bessere Vergleichbarkeit mit den experimentellen Spektren (Abb. 4.10), wo diese Normierung ebenfalls durchgeführt wurde.

Bei der thermischen Zersetzung von reinem Azetylen (vgl. Kapitel 4.1.3.1) setzt die Bildung von Methylidin bei der Temperatur ein, bei der die Azetylid-Spezies ihre maximale Intensität aufweist. Eine gleichartige Intensitäts-Temperatur-Abfolge beobachtet man auch für die Dehydrierung von Ethylen: Zwischen 200 und 300 K weisen die Spektren zwei zusätzliche Peaks bei 283,74 und 284,12 eV auf (vgl. Abbildungen 4.7 (d) und 4.8). Diese beiden Peaks sind miteinander korreliert, da sie ein temperaturunabhängiges Flächenverhältnis von 1:0,4 zueinander besitzen. Wie in Abbildung 4.8 zu sehen, setzt an ihrem Intensitätsmaximum bei 270 K gerade die Bildung von Methylidin ein. Aus dem analogen Verlauf der Intensitätsverläufe im System Azetylen und Ethylen auf Ni(100) wird deshalb angenommen, dass die beiden Peaks bei 283,74 und 284,12 eV eine Azetylid-Spezies (CCH) repräsentieren.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Bindungsenergien dieser beiden Peaks ähnlich zu denen von Ethylen sind. Die Zuordnung der Peaks zu Ethylen würde jedoch eine Rehydrierung von Azetylen und/oder Vinyl erfordern. Dies ist eher unwahrscheinlich, da die Peaks bei 283,74

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Peakzuordnungen, Temperaturen bei Reaktionsbeginn (T_{onset}), Temperaturen bei Maximalintensität (T_{max}), Bindungsenergien und Halbwertsbreiten (FWHM) für die Adsorption und thermische Dehydrierung von Ethylen auf Ni(100); die Halbwertsbreiten enthalten einen Gauß-Anteil von 150 meV.

Zuordnung	T_{onset} [K]	T_{max} [K]	Bindungsenergie [eV] ^a	FWHM [meV]
Ethylen	—	—	283,74/284,07 ^b	300/300 ^b
Vinyl	150	170	283,53	280
Azetylen	160	210	283,13/283,34 ^b	220/300 ^b
Azetylid	200	270	283,74; 284,12	200, 170
Methylidin	270	300	283.52	280
Karbidischer Kohlenstoff	180	≥430	282,90-283,10	210

^aDie Bindungsenergieskala wurde, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben, dass der Peak des karbidischen Kohlenstoffs einen Wert von 282,90 eV annimmt, wie von Zdansky et al. [Zda94] berichtet.

^bFür die schwingungsangeregte Komponente.

und 284,12 eV etwa 100 K über der Maximaltemperatur erscheinen, bei der Ethylen als stabiles Adsorbat auf Ni(100) zu beobachten ist [Zae87a], [Zhu89]. Aus diesem Grund ist es schwer zu verstehen, warum Ethylen, falls es bei 270 K im gleichen Hybridisierungszustand wie bei niedrigen Temperaturen gebildet wird, nicht sofort desorbiert oder zerfällt. Andererseits sollte eine Ethylen-Spezies, die in einem anderen Hybridisierungszustand mit höherer Adsorptionsenergie vorliegt, bei einer anderen Bindungsenergie im C 1s-Spektrum zu beobachten sein, was nicht der Fall ist. Aus diesem Grund kann die Rehydrierung zu Ethylen nahezu ausgeschlossen und die Peaks bei 283.74 und 284,12 eV einer azetylidischen Spezies (CCH) zugeordnet werden.

Bei 180 K setzt die Reaktion zu karbidischem Kohlenstoff als Endprodukt der Dehydrierung ein, dessen Intensität bis 430 K zunimmt (vgl. Abbildungen 4.7 (f) und 4.8). Dies ist in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur [Hut91, Hou85, Cas77, Zhu89, Zda94]. Wie bereits für Azetylen auf Ni(100) berichtet (vgl. Kapitel 4.1.3.1) sowie für die Systeme Methanol und mit Einschränkungen auch für Propen auf der gleichen Oberfläche beobachtbar (Kapitel 6.1 und 4.2), findet beim Zerfall von Ethylen auf Ni(100) bei höheren Temperaturen eine Verschiebung der Bindungsenergie von karbidischem Kohlenstoff zu niedrigeren Werten hin statt. So beträgt die Bindungsenergie bei 90 K 283,1 eV (Abbildung 4.7 (a)) und bei 470 K 282,9 eV (Abbildung 4.1 (b) und 4.7 (f)). Dagegen beobachtet man in den zeitabhängigen Adsorptionsexperimenten von Azetylen und Ethylen (s.u.) bei 105 bzw. 90 K, bei denen karbidischer Kohlenstoff als Verunreinigung vorliegt, eine entgegengesetzte Verschiebung des Karbid-Peaks

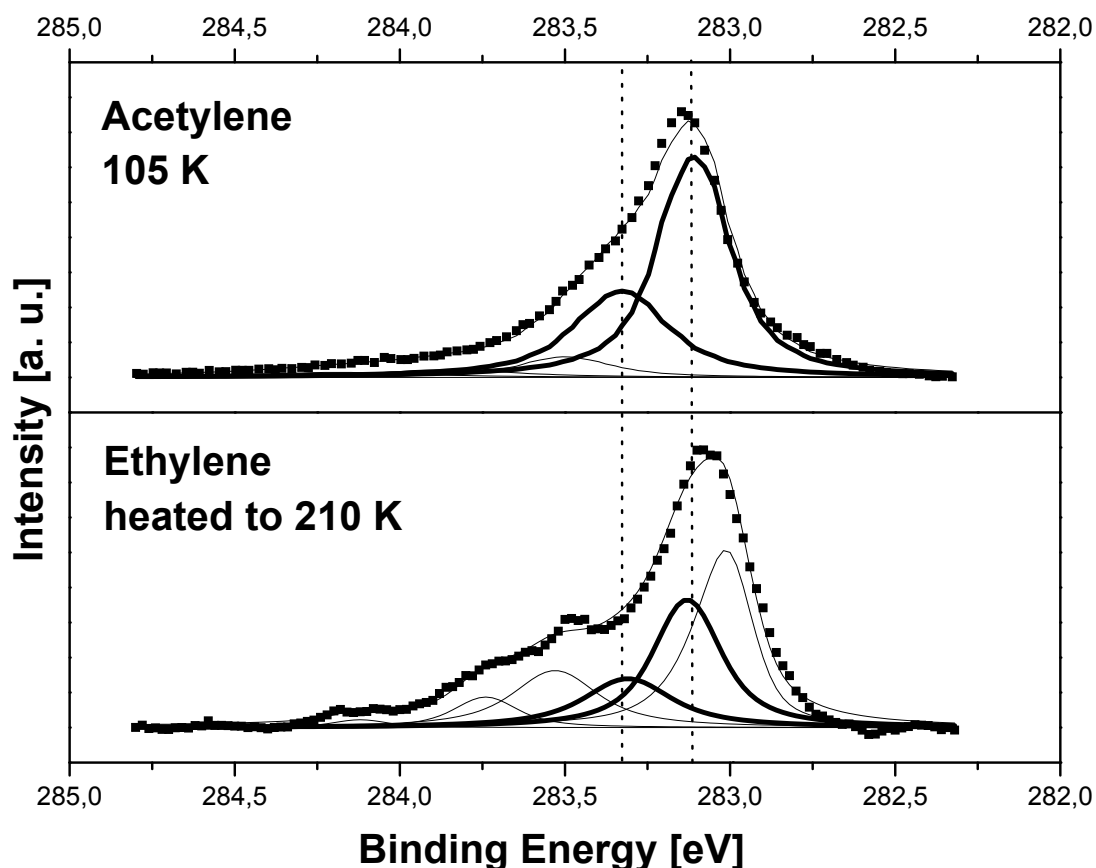


Abbildung 4.12: In der Ethylen-Zerfallsreihe benutzter „Fingerprint“ zur Identifizierung von Azetylen auf Ni(100). Dargestellt sind die Rohdaten (■), Einhüllenden und einzelne zur Anpassung verwendete Peaks (—), sowie die Fitkurven für Azetylen (—).

zu höheren Bindungsenergien. Dies schließt eindeutig aus, dass es sich bei der Bindungsenergieverschiebung um einen reinen Temperatureffekt handelt. Vielmehr scheint die Bedeckung (mit Koadsorbaten) eine entscheidende Rolle zu spielen. So wurde im Rahmen dieser Arbeit beobachtet, dass sich das Signal der Karbid-Verunreinigung um 200 meV zu höheren Werten verschob, nachdem auf die adsorbatfreie Oberfläche eine Sättigungsbedeckung von Ethylen adsorbiert wurde (vgl. Abb. 4.13). Analog dazu berichten Zdansky et al. [Zda94] von einer kontinuierlichen Verschiebung der Bindungsenergie von karbidischem Kohlenstoff zu höheren Werten bei Koadsorption mit CO sowie von einer (Rück-) Verschiebung zu tieferen Werten bei CO-Desorption.

In Abbildung 4.14 ist die die Summe der Einzelbeiträge aus den Fits (vgl. Abb. 4.7) gegen die Temperatur aufgetragen. Analog zum Fall des Azetylens (Abb. 4.5) beobachtet man auch hier eine deutliche Veränderung des Verlaufs der Gesamtintensität, wenn man die Summe der Rohdaten (■) noch zusätzlich auf den individuellen Untergrund (*) normiert darstellt (□). Ab 300 K steigt das Signal der Gesamtintensität wieder an und erreicht bei hohen Temperaturen (ca. 500 K) einen Sättigungswert von etwa 70 %. Ob dieser Anstieg durch Photoelektronenbeu-

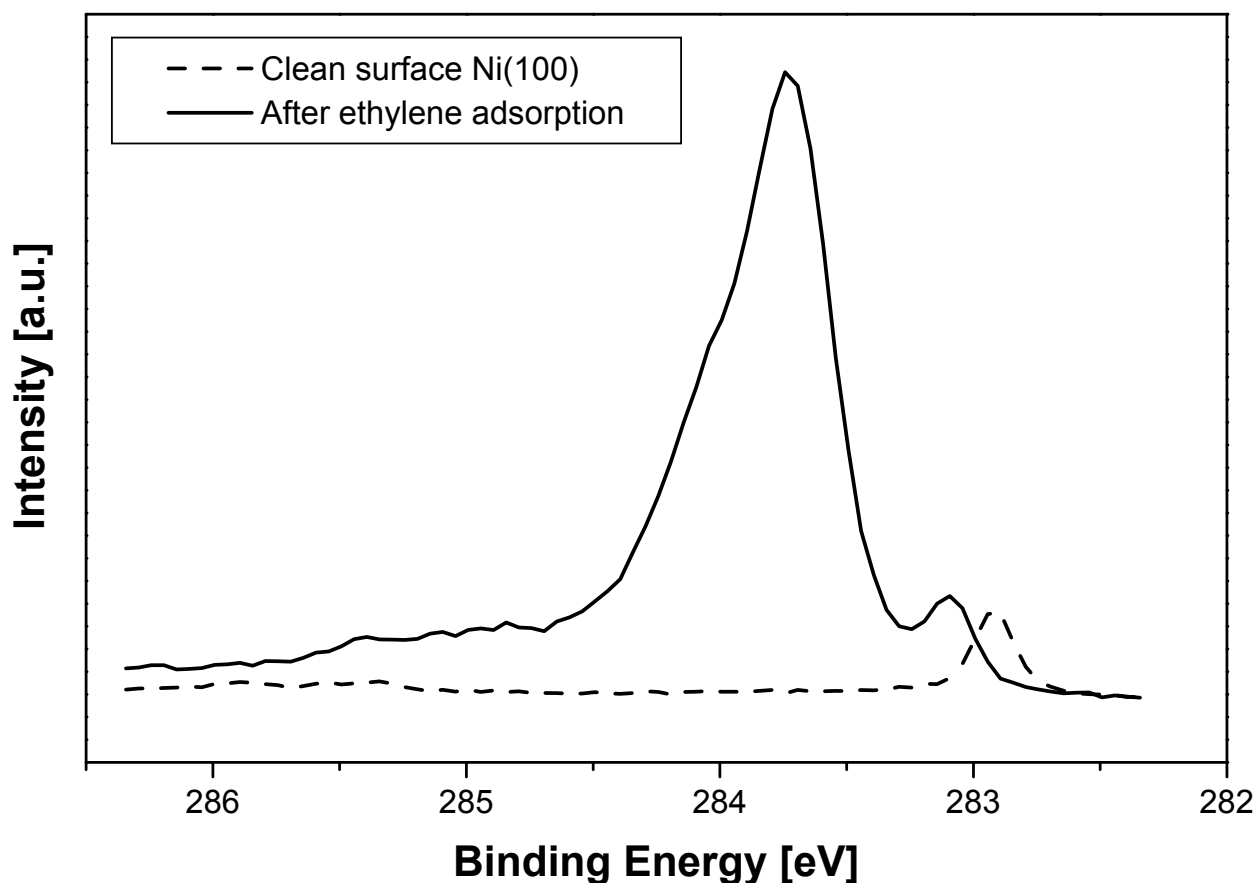


Abbildung 4.13: Verschiebung der Bindungsenergie von karbidischem Kohlenstoff nach Koadsorption am Beispiel Ethylen auf Ni(100). Gegenüberegestellt sind XP-Spektren vor (- - -) und nach (—) Adsorption von Ethylen bis zur Sättigungsbedeckung bei 90 K.

gungseffekte hervorgerufen ist oder einer realen Segregation von Kohlenstoff an die Oberfläche entspricht, lässt sich an dieser Stelle nicht entscheiden.

Interessanterweise beträgt die Bedeckung bei hohen Temperaturen sowohl im Fall des Azetylens als auch im Fall des Ethylens etwa 70 % der ursprünglichen Sättigungsbedeckung (vgl. Abb. 4.5 und 4.14). Dies deutet darauf hin, dass diese Bedeckung eine thermodynamisch stabile Gleichgewichtsbedeckung repräsentiert, die bei Temperaturen um 500 K von Kohlenstoff auf der Ni(100)-Oberfläche angenommen wird. Diese könnte unabhängig von der Kohlenstoffquelle (hier: Azetylen bzw. Ethylen) durch Zerfall der Muttermoleküle und Segregation oder Diffusion von Kohlenstoff in bzw. aus dem Volumen erreicht werden. Diffusion von Kohlenstoff in das Ni(100)-Volumen ist zumindest bei 550 K aus der Literatur belegt [Gau91]. Möglicherweise handelt es sich bei der vermuteten Gleichgewichtsstruktur um die in der Literatur beschriebene Ni(100)(2×2)p4g-Überstruktur, bei der sich alle Kohlenstoffatome auf Lochplätzen, d.h. in der gleichen geometrischen Umgebung befinden [Onu79], [Gau91]. Übereinstimmend dazu beobachtet man in den Spektren (vgl. Abb. 4.1) bei hohen Temperaturen ein scharfes Signal bei

282,9 eV. Aus der relativen Intensität von 70 % bzgl. der Anfangsbedeckung und dem Literaturwert für die Sättigungsbedeckung von Azetylen und Ethylen von 0,76 „ML“ (Bedeckung bezogen auf Gesamtzahl der Oberflächensubstratatom) [Koe82a], [Zhu88], errechnet sich bei 500 K eine Bedeckung von etwa 0,5 ML Kohlenstoff. Dies entspricht der nominellen Belegung der Ni(100)(2×2)p4g-Überstruktur, die sich nach [Kli93] auf Ni(100) zwischen 0,2 und 0,5 ML Kohlenstoffbedeckung ausbildet.

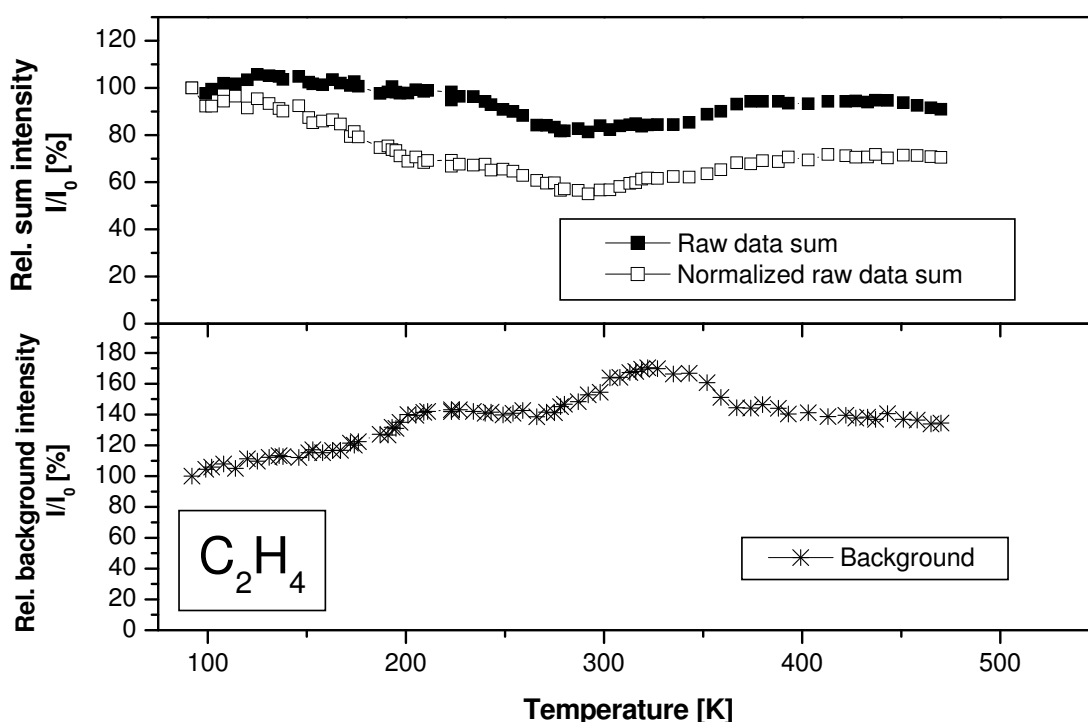


Abbildung 4.14: Verlauf der Gesamtintensität des TP-XPS Experimentes aus Abbildung 4.1 (b) von Ethylen auf Ni(100); ($T_{ads}=90$ K). Aufgetragen ist die unnormierte Gesamtintensität (■), die auf den individuellen Untergrund normierte Gesamtintensität (□) sowie der Untergrund (*) gegen die Temperatur. Alle Werte sind relativ zur Intensität des ersten Spektrums (I_0) bei 90 K angegeben.

4.1.4 Zeitabhängige Adsorptionsexperimente

4.1.4.1 Azetylen auf Ni(100)

Im Folgenden soll nun auf das oben bereits erwähnte zeitabhängige Adsorptionsexperiment von Azetylen auf Ni(100) eingegangen werden. Dazu ist in Abbildung 4.15 eine Serie von C 1s-Spektren dargestellt, die jeweils innerhalb von 30 Sekunden aufgenommen wurden, während die Ni(100)-Oberfläche einem kontinuierlichen Azetylen-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ Torr ausge-

setzt war. Die Oberflächentemperatur betrug dabei 105 K. Weitere experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 4.15. Zur Anpassung der Spektren wurde die gleiche

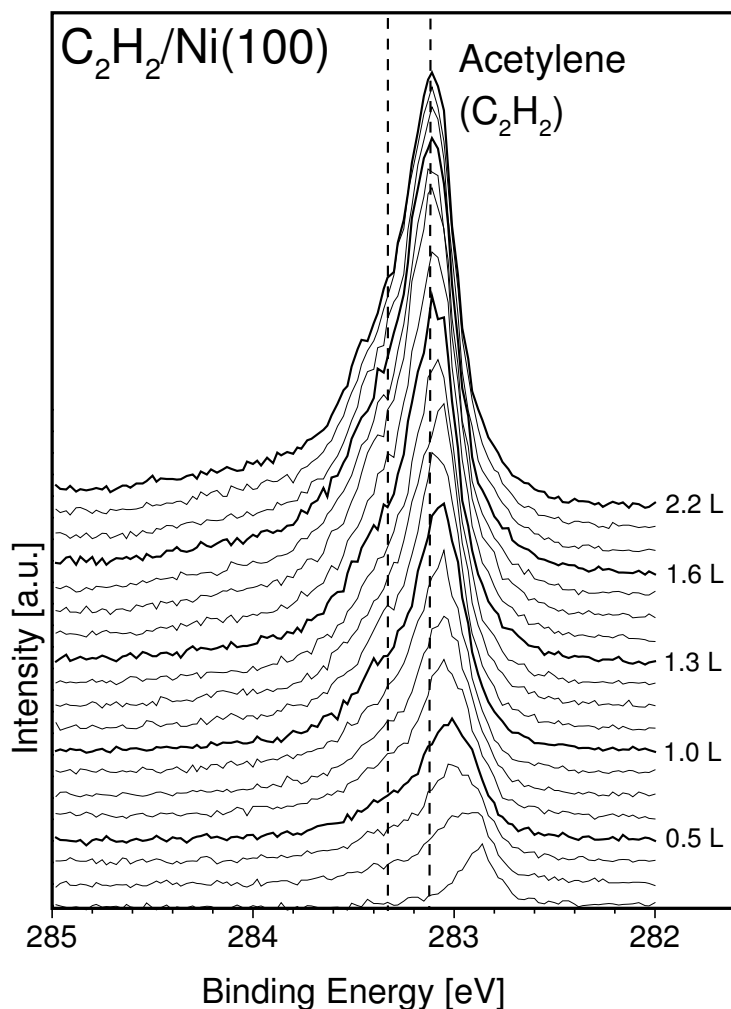


Abbildung 4.15: Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment der C 1s-Region von Acetylen auf Ni(100) ($T_{ads}=105$ K; Messdauer pro Spektrum=30 Sekunden; Acetylen-Partialdruck= $1 \cdot 10^{-9}$ Torr bei Dosierung über Hauptkammer; die Belegung nimmt von unten nach oben zu). Die beiden Peakmaxima der Acetylen-Spezies bei hohen Bedeckungen sind durch vertikale Linien gekennzeichnet und sollen die Erkennbarkeit der geringen Bindungsenergieverschiebung bei niedrigen Bedeckungen erleichtern. Die in Abbildung 4.16 als Fitbeispiele aufgeführten Spektren sind durch eine größere Linienstärke hervorgehoben. Die XP-Spektren wurden mit Röntgenstrahlung der Photonenergie von 369 eV bei einem Einfallswinkel von 85° und einem polaren Emissionswinkel von -5° relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen.

Fitprozedur wie für die Analyse der TP-XP-Spektren von Acetylen durchgeführt (vgl. Kapitel 4.1.2). Einige Fitbeispiele sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Wie bereits erwähnt, kann man die XP-Spektren des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes von Acetylen mit einem konstanten Intensitätsverhältnis der beiden Acetylen-Peaks von 1:0,5 und einer Bindungsenergie­differenz

von 220 meV beschreiben. Diese Werte sind identisch mit den Fitparametern für die TP-XPS-Experimente von Azetylen. Die beiden Azetylenpeaks im zeitabhängigen Adsorptionsexperiment zeigen jedoch zusätzlich eine geringe Bindungsenergieverschiebung von 50 meV (s. Abbildung 4.15), die man bei der Anpassung der Spektren berücksichtigen muss. Außerdem weisen die Spektren eine geringe Verunreinigung von karbidischem Kohlenstoff auf (am besten in Abbildung 4.16, 0,5 L zu sehen), deren Intensität während des Experimentes ungefähr konstant bleibt. Wie ebenfalls Abbildung 4.16 zu entnehmen ist, findet auch etwas Strahlenschädigung durch die verwendete Synchrotronstrahlung statt, die zur Bildung von Azetylid (CCH) bei 283,86 und 284,19 eV und geringeren Mengen an Methyldin bei 283,50 eV führt. Berücksichtigt man diese Spezies zusätzlich bei der Anpassung der Spektren, so kann das gesamte zeitabhängige Adsorptionsexperiment erfolgreich mit dem Parametersatz des TP-XPS-Experimentes aus Tabelle 4.1 gefittet werden, was den Parametersatz nochmals bestätigt (vgl. Abbildung 4.16).

Trägt man die Gesamtintensität der C 1s-Spektren aus Abbildung 4.15 gegen die dosierte Menge an Azetylen auf, so erhält man grob einen linearen Verlauf, der auf Precursor-assistierte Adsorption hindeutet (Abb. 4.17) [Kis57, Kis58, Zhd91]. Ob die Adsorption oberhalb von 2 Langmuir in die Sättigung übergeht, kann nicht endgültig bestimmt werden, da keine weiteren Experimente mit höheren Dosen durchgeführt wurden. Die Auftragung in Abbildung 4.17 weist keinen Nulldurchgang auf, da eine kleine Verunreinigung der Oberfläche durch karbidischen Kohlenstoff bereits vor der Adsorption nachzuweisen ist (vgl. unterstes Spektrum in Abb. 4.15).

An dieser Stelle soll auf die mögliche Schädigung der Adsorbate durch die Synchrotronstrahlung am Beispiel des Azetylens auf Ni(100) genauer eingegangen werden. Im TP-XPS-Experiment von Azetylen (Abbildung 4.4) ist deutlich zu erkennen, dass in geringem Maß CCH und CH bereits von Beginn bei 105 K an nachzuweisen sind. Bis 200 K nimmt ihre Intensität mit akkumulierter Strahlendosis langsam zu. Weiterhin ergibt die detaillierte Analyse der Spektren zeitabhängiger Adsorptionmessungen (Abbildung 4.16), dass CCH (283,86 und 284,19 eV) sowie CH (283,50 eV) im Verlauf dieser Experimente allmählich zunehmen. All diesen Beobachtungen wird Strahlenschaden durch die eingesetzte Synchrotronstrahlung als Ursache zugeordnet, da die Ausprägung der beobachteten Effekte mit zunehmender Exposition d.h. Strahlendosis korreliert. In Abbildung 4.18 ist dies nochmals verdeutlicht. So weist das TP-XP-Spektrum von Azetylen direkt nach der Adsorption bei 105 K (---) außer den charakteristischen Peaks von Azetylen um 283 eV keine weiteren Signale auf. Schon nach wenigen Minuten Strahlenexposition ist im Spektrum (—) ein deutliches Signal für CCH im Bereich um 284 eV zu erkennen. Die Temperatur beträgt zu diesem Zeitpunkt lediglich 145 K. Da der thermische Zerfall von Azetylen zu CCH erst oberhalb von 250 K einsetzt (vgl. Abbildung 4.4), liegt es nahe, die Dissoziation der C-H-Bindung des Azetylens dem Einfluss der Synchrotronstrahlung zuzuschreiben. Im letzten

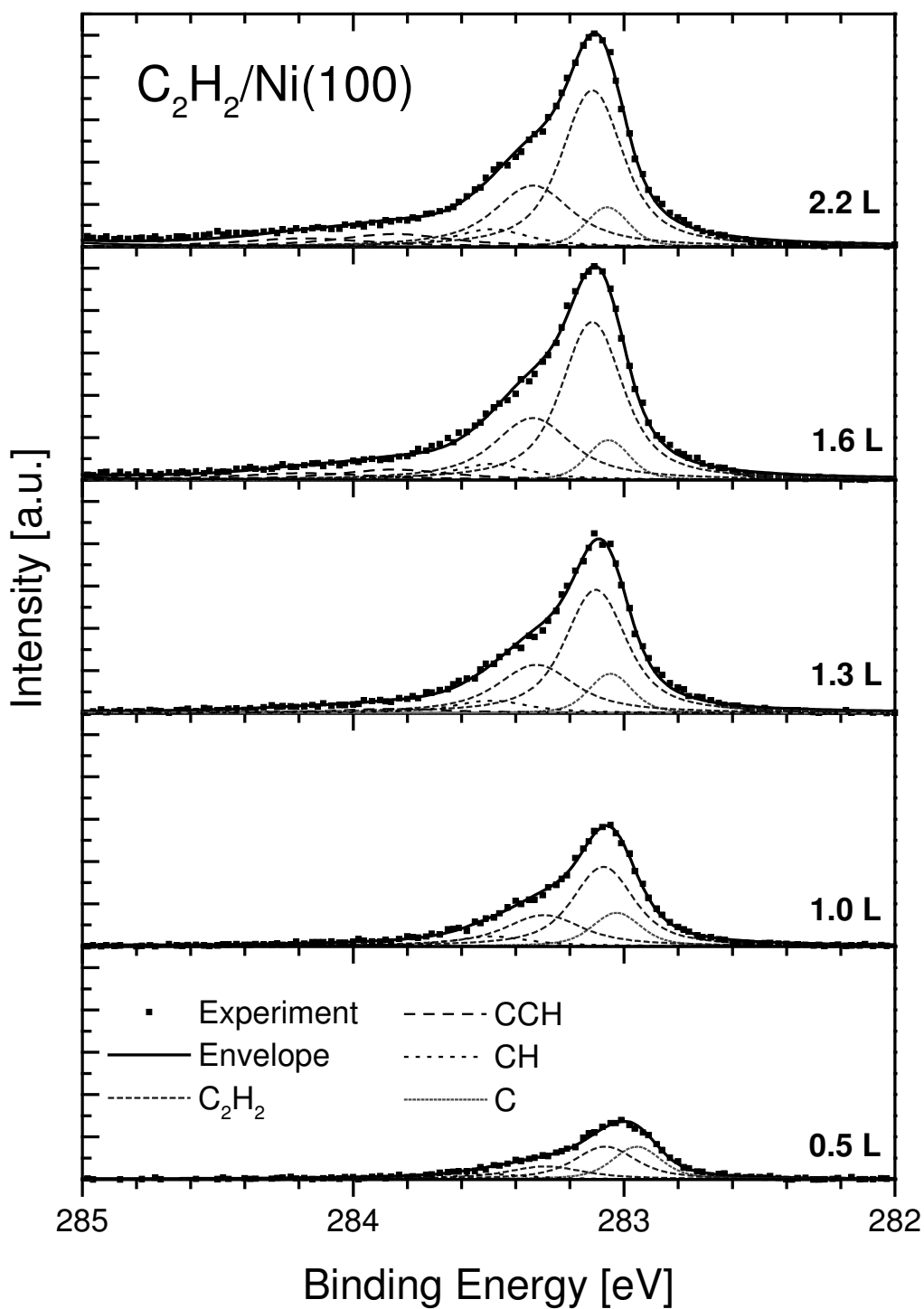


Abbildung 4.16: Anpassung ausgewählter C 1s-Spektren des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes von Azetylen aus Abbildung 4.15 gemessen bei 0,5; 1,0; 1,3; 1,6 und 2,2 L. Die einzelnen Kurven zeigen die Rohdaten (●●●), Einhüllende der zur Anpassung verwendeten Peaks (—) sowie die einzelnen Beiträge der zur Anpassung verwendeten Peaks (Legende s. Abbildung 4.16). Die Peakbezeichnungen, Bindungsenergien und FWHM sind im Text und in Tabelle 4.1 angegeben.

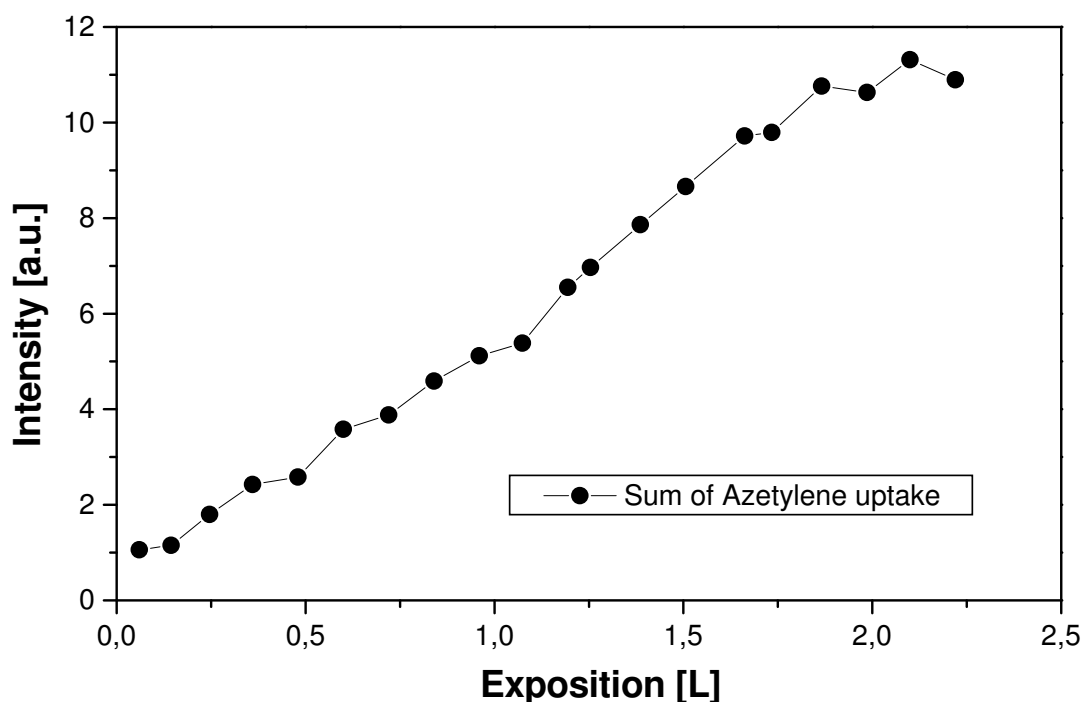


Abbildung 4.17: Intensitätsverlauf des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes aus Abbildung 4.15 von Azetylen auf Ni(100); ($T_{ads}=105$ K). Aufgetragen ist die Gesamtintensität gegen die Exposition (●).

Spektrum des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes (– – –), d.h. bei einer Expositionszeit von etwa einer Stunde, ist der gleiche Effekt nochmals zu beobachten. Da dieses Experiment bei 105 K stattfand, bestätigt dies nochmals, dass die beobachtete Entstehung von CCH im zeitabhängigen Adsorptionsexperiment sowie in den TP-XP-Spektren bei niedrigen Temperaturen eindeutig *nicht* thermisch aktiviert ist. Die zusätzliche Intensität im Spektrum zwischen 285 und 286 eV ist der Adsorption von CO zuzuschreiben [Til92].

4.1.4.2 Ethylen auf Ni(100)

Analog zu Azetylen (Kap. 4.1.4.1) wurde auch ein zeitabhängiges Adsorptionsexperiment von Ethylen durchgeführt. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Hierbei wurden die Spektren jeweils innerhalb von 30 Sekunden aufgenommen, während die Ni(100)-Oberfläche einem kontinuierlichen Ethylen-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ Torr ausgesetzt war. Die Oberflächentemperatur betrug dabei 105 K. Weitere experimentelle Details sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 4.19 angegeben. Wegen CO-Verunreinigungen im Gasdosiersystem und/oder Gas, weist dieses spezielle Experiment untypisch hohe Mengen an koadsorbiertem CO auf. Dieses ist an Brückenplätzen („Bridge“) und Lochplätzen („Hollow“) gebunden und erscheint bei 284,9 und 285,3 eV in den Spektren [Til92]. Da keine weiteren Experimente

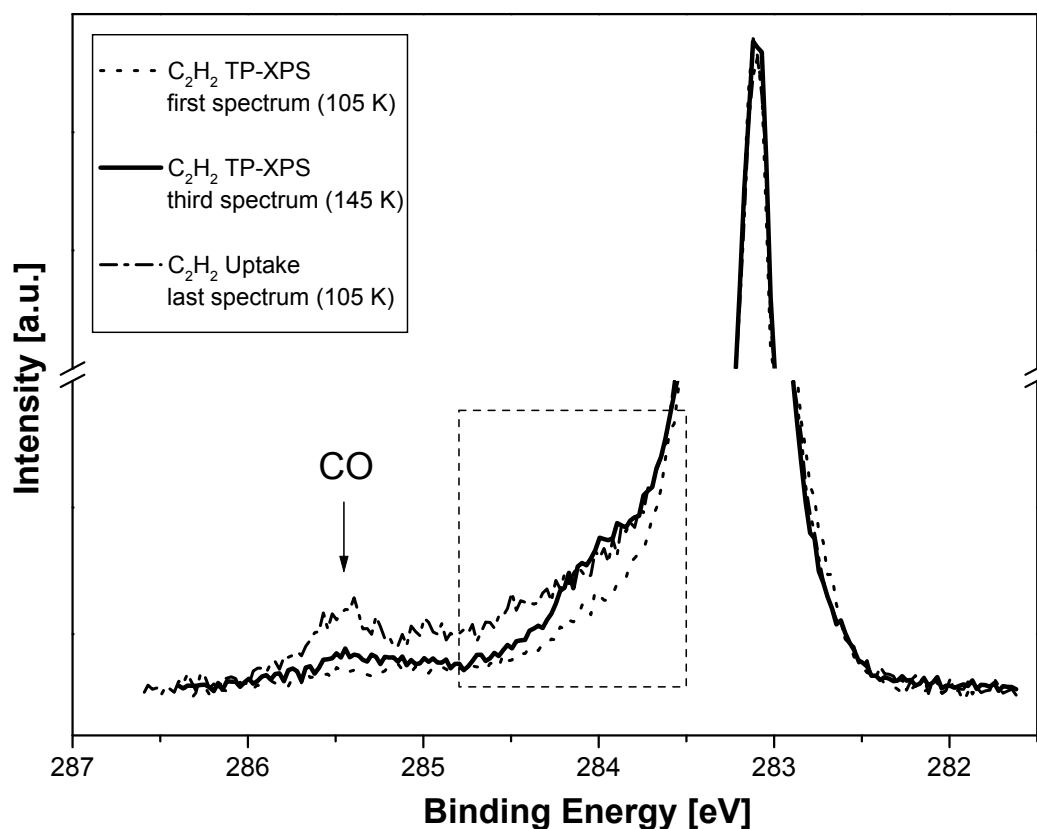


Abbildung 4.18: Strahlenschaden durch Synchrotronstrahlung am Beispiel Azetylen auf Ni(100); vollständige Rohdaten in Abb. 4.1 (a) und 4.15. Dargestellt sind erstes (---) und drittes (—) Spektrum der TP-XPS-Messung sowie das letzte Spektrum des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes (- · -). Durch das schraffierte Rechteck ist der bzgl. Strahlenschaden besonders relevante Spektrbereich hervorgehoben.

zur zeitabhängigen Adsorption von Ethylen vorliegen, werden diese Spektren trotz ihrer eingeschränkten Aussagekraft im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

Neben den beiden Peaks von Ethylen bei 283,74 und 284,07 eV (vgl. Tab. 4.3), sowie CO, zeigen die Spektren zusätzlich eine geringe Verunreinigung an karbidischem Kohlenstoff, der bei niedrigen Bedeckungen bei 282,9 eV zu sehen ist (Abb. 4.19). Wie bereits in Kapitel 4.1.3.2 diskutiert, ist auch in diesem Fall mit zunehmender Koadsorption eine Verschiebung des Signals von karbidischem Kohlenstoff um etwa 200 meV zu höheren Bindungsenergien zu beobachten.

Wie im Fall des Azetylens wurde wiederum die Gesamtintensität gegen die Dosis aufgetragen und in Abbildung 4.20 dargestellt. Wegen der bereits erwähnten CO-Verunreinigung besitzt die Auftragung jedoch nur begrenzte Aussagekraft. Um den Einfluss von CO auf die Gesamtintensität zu verdeutlichen, ist in Abbildung 4.20 neben der Gesamtintensität (□) auch die Gesamtintensität ohne die Intensität des CO-Bindungsenergiebereiches (■) dargestellt. Letztere wurde berechnet, indem man die Integration der Daten auf den Bereich 281,5 - 284,5 eV beschränkte.

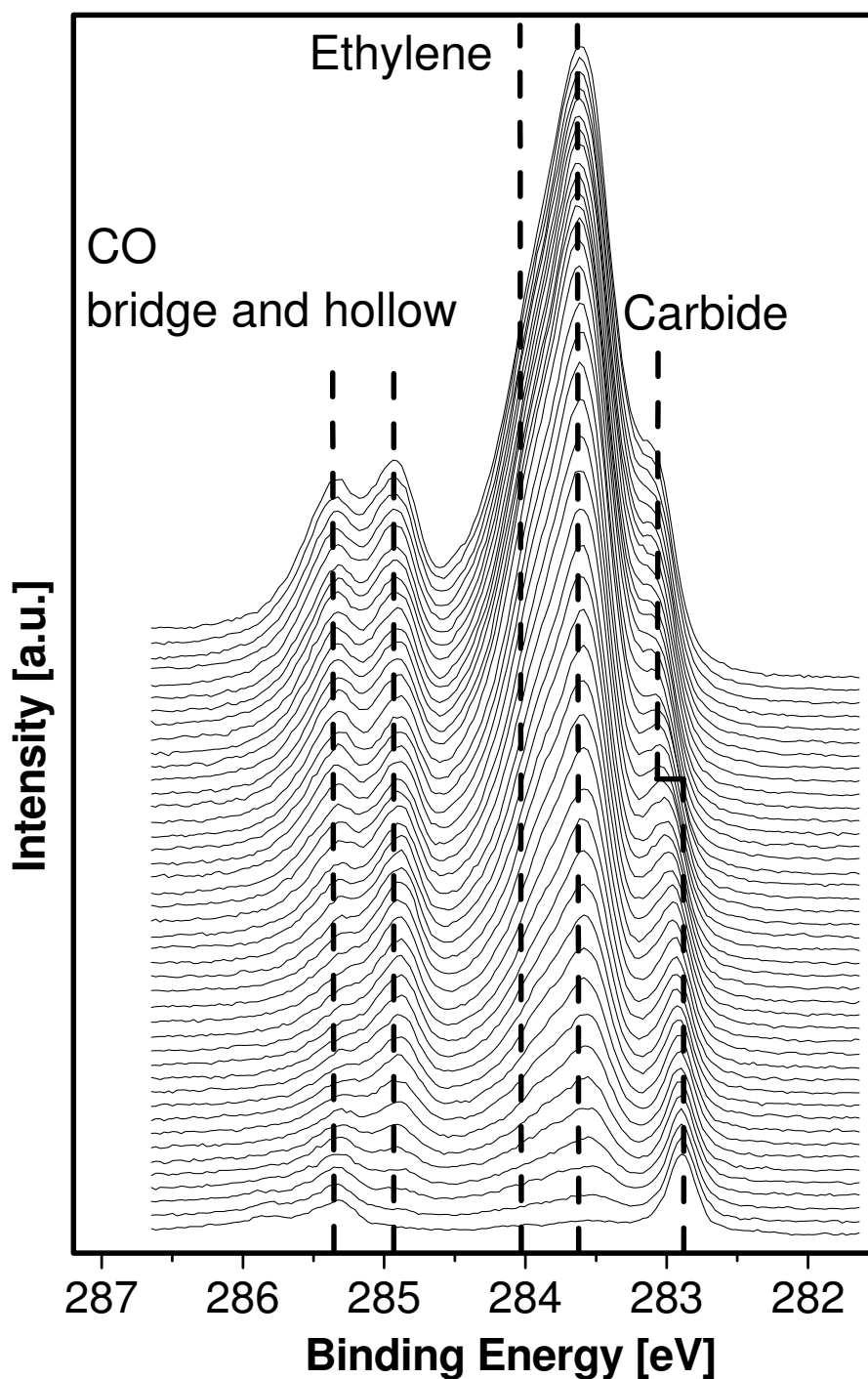


Abbildung 4.19: Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment der C 1s-Region von Ethylen auf Ni(100) ($T_{ads}=105$ K; Messdauer pro Spektrum=30 Sekunden; Ethylen-Partialdruck= $1 \cdot 10^{-9}$ Torr bei Dosierung über Hauptkammer; die Belegung nimmt von unten nach oben zu). Peakmaxima von Ethylen, Karbid und CO (auf Brückenplatz und Lochplatz) sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Die XP-Spektren wurden mit Röntgenstrahlung der Photonenenergie von 369 eV bei einem Einfallswinkel von 85° und einem polaren Emissionswinkel von -5° relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen.

Beide Verläufe sind bis 2 Langmuir linear, was unter der Näherung, dass das koadsorbierte CO keinen Einfluss auf den Adsorptionsmechanismus des Ethylens hat, wie im Fall des Azetylen auf Precursor-assistierte Adsorption hindeutet [Kis57, Kis58, Zhd91]. Der Offset zum Zeitpunkt 0 bzw. Exposition 0 stammt von atomarem Kohlenstoff, der sich als Verunreinigung bereits zu Beginn des Experimentes auf der Oberfläche befand.

Bezieht man das koadsorbierte CO in die Berechnung der C 1s-Intensität mit ein und nimmt man ferner an, dass der Platzbedarf zweier adsorbierter CO-Moleküle in etwa dem eines Azetylen- oder Ethylen-Moleküls entspricht, so weisen Azetylen und Ethylen in etwa die gleiche Sättigungsintensität von 12 a.u. auf, die bei einer Dosis von jeweils ungefähr 2 Langmuir erreicht wird. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur, wonach Azetylen und Ethylen auf Ni(100) die gleiche Sättigungsbelegung von 0,76 ML Kohlenstoffgehalt bei niedrigen Temperaturen aufweisen [Koe82a], [Zhu88].

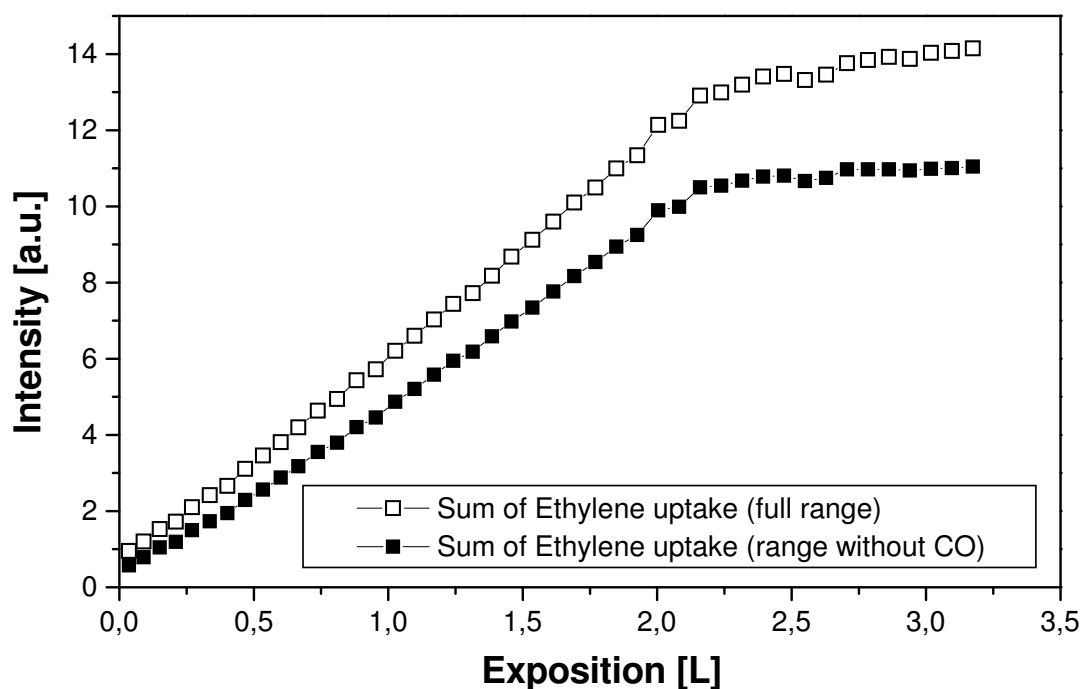


Abbildung 4.20: Intensitätsverlauf des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes aus Abbildung 4.19 von Ethylen auf Ni(100); ($T_{ads}=105$ K). Aufgetragen ist die Gesamtintensität gegen die Exposition (□). Um den Beitrag von koadsorbiertem CO speziell bei diesem Experiment zu verdeutlichen, wurde in einer weiteren Auftragung lediglich der Bereich 281.5 - 284.5 eV bei der Integration berücksichtigt (■).

4.2 Propen auf Ni(100)

Nachdem in der bisherigen Arbeit die Adsorption und der thermische Zerfall von ungesättigten nichtzyklischen C₂-Kohlenwasserstoffen in Form von Azetylen und Ethylen auf Ni(100) Gegenstand der Untersuchungen war (vgl. Kapitel 4.1), steht in diesem Abschnitt der C₃-Kohlenwasserstoff Propen als folgendes Element der homologen Reihe im Mittelpunkt des Interesses. Teile der hier vorgestellten Ergebnisse sind bereits in [Whe01], [Whe02] publiziert.

In Kapitel 4.3 werden abschließend Parallelen und Unterschiede der Reaktivität der drei untersuchten ungesättigten nichtzyklischen Kohlenwasserstoffsysteme aufgezeigt.

4.2.1 Einführung

Die Reaktion von Propen (C₃H₆) auf Ni(100) wurde bisher in der Literatur kaum untersucht. Eine der wenigen Studien stammt von Kleyna et al. [Kle98b], die UPS- und TPD-Experimente an diesem System durchführten. Laut diesen bildet Propen bei tiefen Temperaturen (90 K) und hoher Gasexposition Multilagen aus, die bei 125 K desorbieren [Kle98b]. Bei 155 bis 160 K geht die molekulare Desorption von chemisorbiertem Propen mit der Umwandlung von der π -Konfiguration in eine σ -gebundene Spezies einher. Dabei handelt es sich entweder um di- σ -gebundenes Propen oder um σ -gebundenes Propenyl (C₃H₃) als C-H-Spaltungsprodukt. Eine eindeutige Zuordnung konnte durch Kleyna et al. [Kle98b] nicht getroffen werden. Weitere molekulare Desorption setzt bei 225 K ein. Oberhalb von 260 K beobachtet man die Desorption von Wasserstoff, welcher als Nebenprodukt des Zerfalls der σ -gebundenen Spezies zu einem (C_xH_y)-Intermediat gebildet wird. Bei höheren Temperaturen findet vollständige Dehydrierung statt, so dass oberhalb von 500 K nur noch Kohlenstoff auf der Oberfläche zurückbleibt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden am System Propen auf Ni(100) sowohl zeit- als auch temperaturabhängige XPS-Messungen durchgeführt, die im Folgenden vorgestellt werden.

4.2.2 Zeitabhängige XPS-Adsorptionsmessungen

Die Adsorption von Propen wurde unter Verwendung von Synchrotronstrahlung mittels XPS *in situ* untersucht. Abbildung 4.21 zeigt eine Serie von C 1s-Spektren, die jeweils innerhalb von 30 Sekunden aufgenommen wurden, während die Ni(100)-Oberfläche einem kontinuierlichen Propen-Partialdruck ausgesetzt war, der von anfänglich $1 \cdot 10^{-9}$ Torr ab einer Dosis von 1,5 L auf $3 \cdot 10^{-9}$ Torr erhöht wurde. Die Oberflächentemperatur betrug dabei 105 K. Weitere experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 4.21.

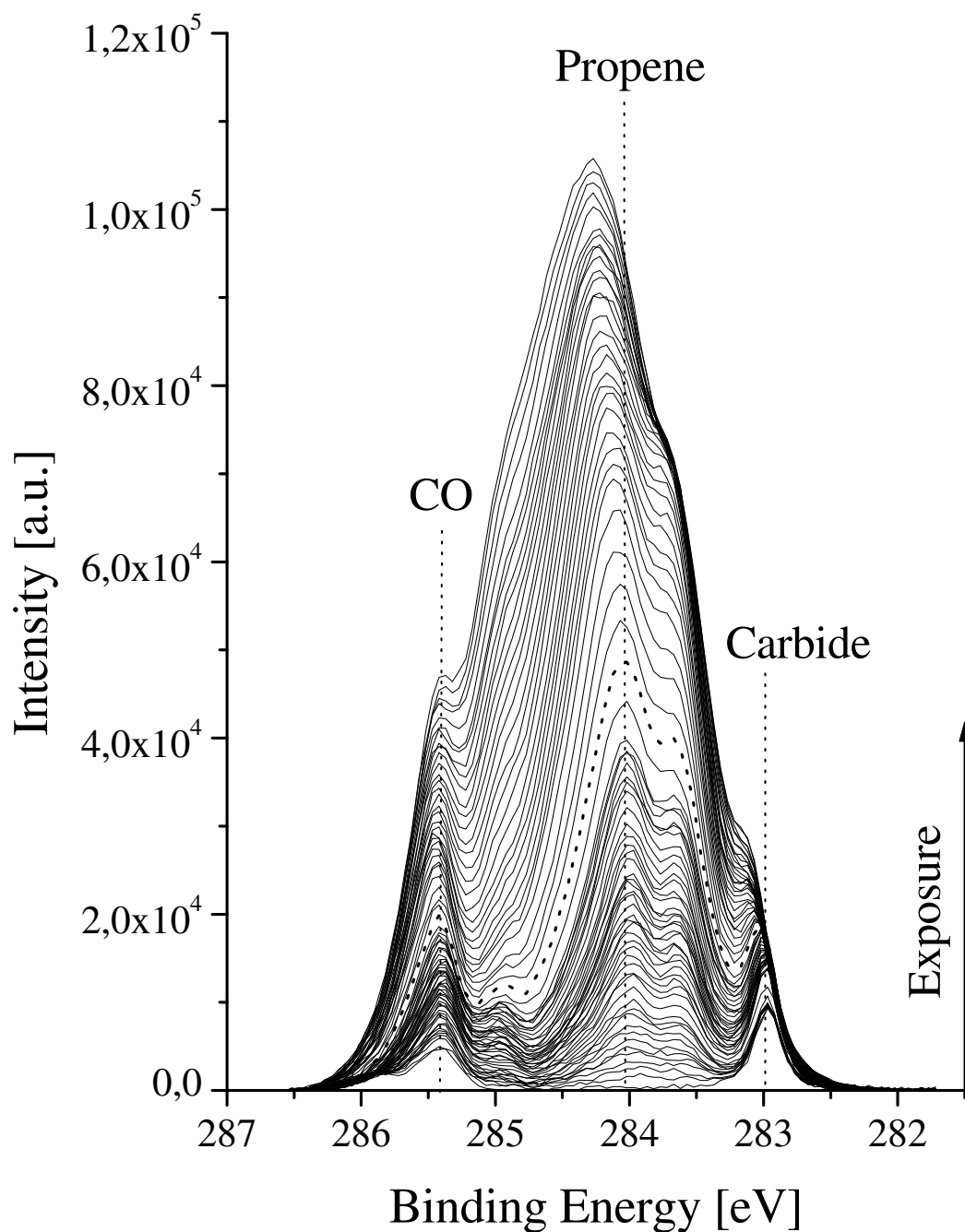


Abbildung 4.21: Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment der C 1s-Region von Propen auf Ni(100) ($T_{ads}=105$ K; Messdauer pro Spektrum=30 Sekunden; der Propen-Partialdruck wurde von anfänglich $1 \cdot 10^{-9}$ ab einer Dosis von 1,5 L auf $3 \cdot 10^{-9}$ Torr erhöht; Dosierung erfolgte über die Hauptkammer; Gesamtexposition=4,2 L; die Belegung nimmt von unten nach oben zu). Das Spektrum der Monolage ist gestrichelt (- - -) dargestellt. Peakmaxima verschiedener Spezies sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Die XP-Spektren wurden mit Röntgenstrahlung der Photonenenergie 369 eV bei einem Einfallswinkel von 85° und einem polaren Emissionswinkel von -5° relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen.

Im Bereich niedriger Bedeckungen bis zu einer Monolage (das Spektrum bei einer Monolage ist in Abbildung 4.21 als gestrichelte Linie dargestellt) besitzt Propen nur einen Adsorptionszustand, der im XP-Spektrum zu Signalen mit Bindungsenergien zwischen 283,6 und 284,2 eV führt. Mit Hilfe einer Anpassungs-Prozedur (detaillierter beschrieben in Kapitel 2.1.6) wurden die Spektren in einzelne Peaks zerlegt und die Einzelintensitäten, d.h. die Fläche der jeweiligen Peaks, gegen die Dosis aufgetragen (Abbildung 4.22). Man beobachtet, dass das

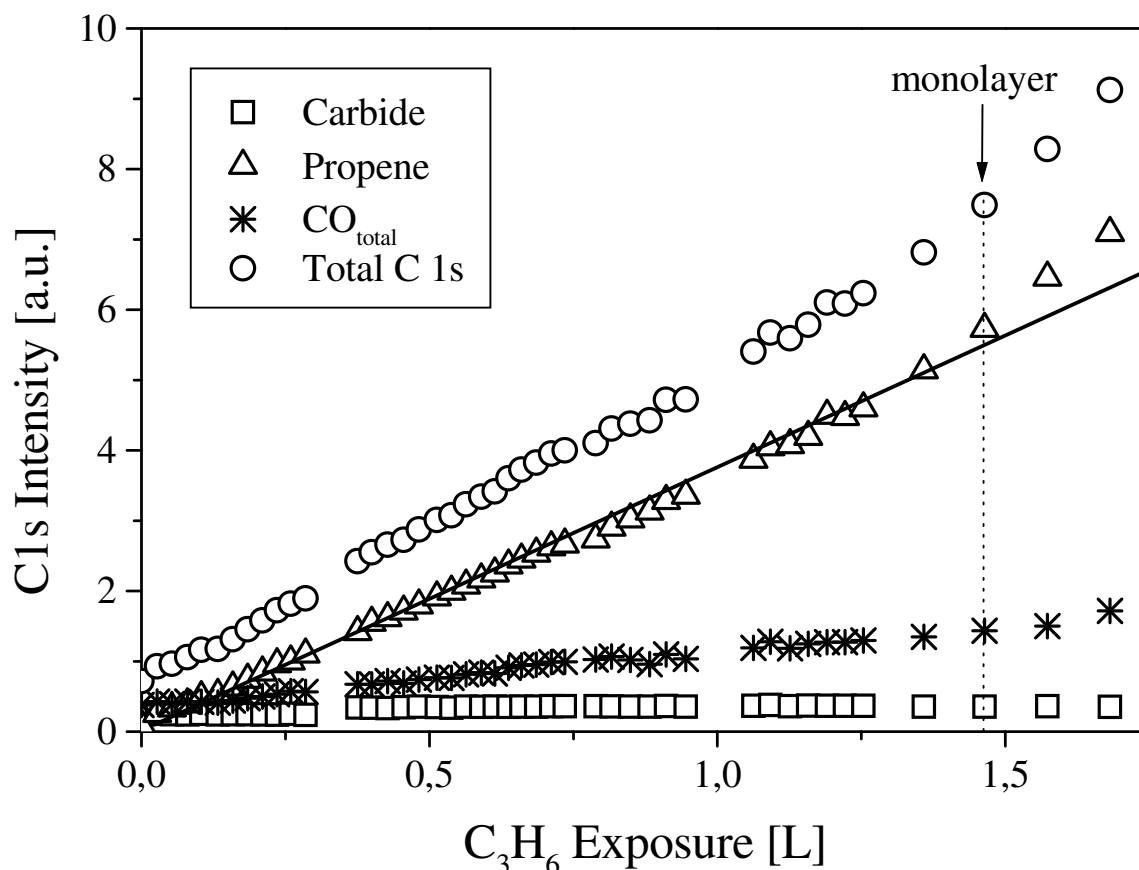


Abbildung 4.22: Intensitätsverläufe des zeitabhängigen Adsorptionsexperiments durch Anpassung der C 1s-Spektren von Propen auf Ni(100) ($T_{ads}=105$ K); neben der Gesamtintensität (○) sind die relativen Intensitäten von Propen (△), CO (*) und karbidischem Kohlenstoff (□) gegen die Dosis aufgetragen. Die Dosis, die der Monolage zugeordnet wird (1,46 L), ist durch eine vertikale Linie gekennzeichnet. Um den linearen Verlauf der Propen-Intensität zu verdeutlichen, wurde in die Abbildung zusätzlich eine Gerade (—) eingezeichnet.

C 1s-Signal von Propen (Symbol △ in Abbildung 4.22) linear mit der Dosis zunimmt, was auf eine Adsorption mit konstantem Haftfaktor, bedingt durch einen mobilen Precursor, hindeutet [Kis57, Kis58, Zhd91]. Weiterhin ist eine Intensitätszunahme des Peaks um 285,4 eV (*) festzustellen, der sich koadsorbiertem CO aus dem Restgas zuordnen lässt. Die Akkumulation von CO auf der Oberfläche überrascht wenig, wenn man sich vor Augen hält, dass das gesam-

te Adsorptionsexperiment etwa 2700 Sekunden dauert und bei einem Restgasdruck (d.h. ohne Propen-Partialdruck) von $2 \cdot 10^{-10}$ Torr durchgeführt wird. Ein weiteres Signal bei 282,95 eV (\square) wird karbidischem Kohlenstoff zugewiesen, der als Verunreinigung in geringem Maß bereits zu Beginn der Messungen nachzuweisen ist (vgl. erstes Spektrum in Abb. 4.21). Dieser Peak verschiebt mit zunehmender Bedeckung von Propen zu höheren Bindungsenergien. So weist die Bindungsenergie des karbidischen Kohlenstoffs bei einer Monolagenbedeckung von Propen beispielsweise einen Wert von 283,03 eV auf. Die Tatsache, dass sich mit zunehmender Bedeckung von Propen weder die Intensität von karbidischem Kohlenstoff ändert, noch weitere Peaks im Spektrum auftreten, die auf neu gebildete Spezies hindeuten würden, zeigt an, dass die Adsorption von Propen bei 105 K nicht dissoziativ verläuft und kein wesentlicher Strahlenschaden auftritt.

In Abbildung 4.21 zeigt die beginnende Verschiebung der Bindungsenergie des Hauptpeaks bei etwa 284 eV den Übergang von der Monolagen- zur Multilagenbedeckung an. Dieser Übergang findet bei einer nominellen Dosis von 1,46 L statt, die die Sättigungsbedeckung einer Lage Propen bei 105 K zur Folge hat. Darüberhinaus beobachtet man bei etwa 1,5 L in Abbildung 4.22 einen Anstieg der Steigung. In Abbildung 4.21 ist das zugehörige Spektrum der Monolagenbedeckung gestrichelt (- - -) dargestellt. In Abbildung 4.23 ist die Identifikation der Monolage nochmals herausgearbeitet, indem die Bindungsenergie des Maximums aus Abbildung 4.21 gegen die Dosis aufgetragen ist. Deutlich sieht man, dass zwischen 1,0 und knapp unterhalb von 1,5 L die Bindungsenergie konstant verläuft. Oberhalb von 1,5 L verschiebt die Bindungsenergie kontinuierlich zu höheren Werten. Dies kann man sich durch eine verringerte Ankopplung des Rumpflochs der Multilagen an das Metall erklären. Außerdem beobachtet man bei höheren Bedeckungen eine Verbreiterung der Spektren durch Überlagerung mit neuen Multilagen-Peaks.

Wie bereits erwähnt, nimmt die Steigung der Propen-Intensität (vgl. Abbildung 4.22) beim Übergang von der Monolage zur Multilage zu (vgl. Abbildungen 4.22 und 4.24). Im Gegensatz dazu beobachtete Kleyna in einem ähnlichen Adsorptionsexperiment [Kle98a], bei dem bei 80 K Propen auf Ni(100) adsorbiert wurde, eine *Abnahme* der Steigung beim Übergang von der Monolage zur zweiten Lage bzw. den Multilagen. Kleyna erklärt dies mit der Dämpfung der Photoelektronen der Monolage durch die Atome der zweiten Lage. Sollte dagegen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtete *Zunahme* der Steigung beim Übergang von der Monolage zur zweiten Lage real sein, so könnten Photoelektronenbeugungseffekte oder eine Zunahme der Haftwahrscheinlichkeit („Adsorbat-assistiertes Haften“) mögliche Ursachen hierfür sein. Angesichts der Tatsache, dass gerade bei etwa 1,5 L der Druck von $1 \cdot 10^{-9}$ auf $3 \cdot 10^{-9}$ Torr erhöht wurde, erscheint es jedoch am wahrscheinlichsten, dass die Beobachtungen von Kleyna korrekt sind und die Druckerhöhung eine nichtlineare lokale Partialdruckerhöhung bewirkt hat und dadurch zu Fehlern in der Druckmessung führte.

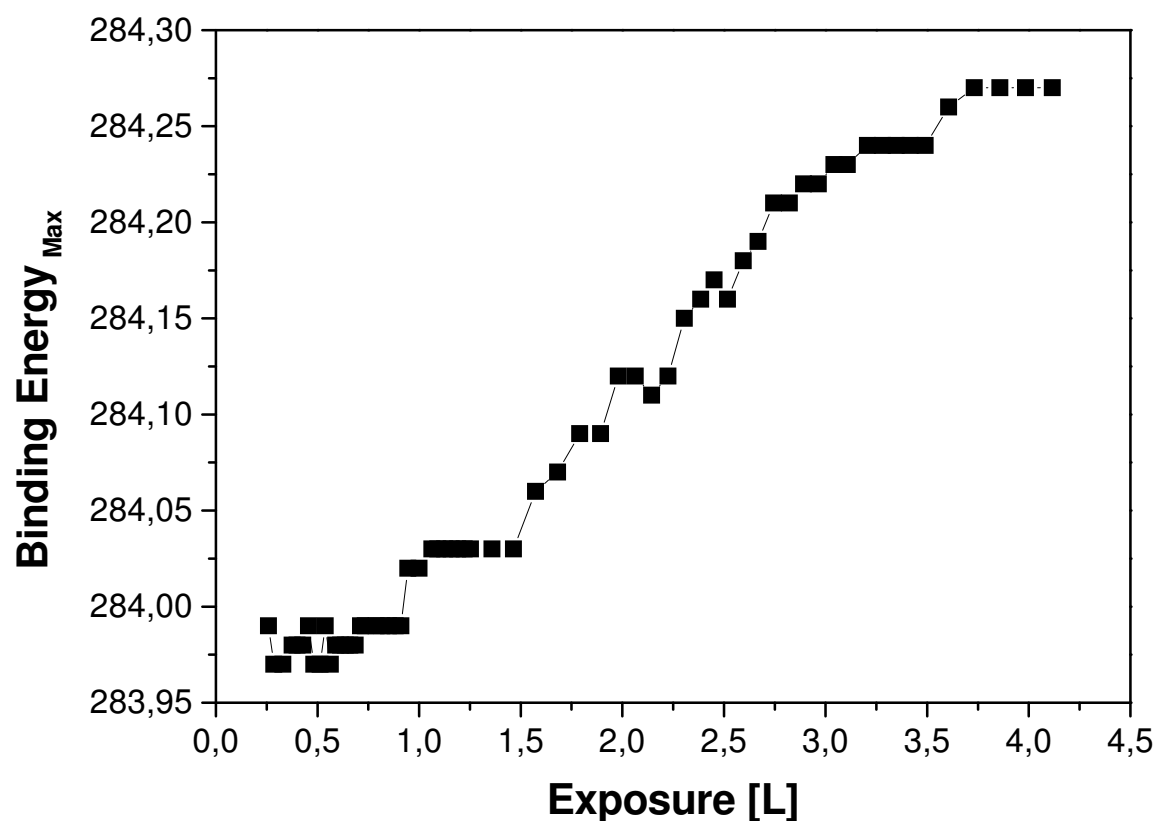


Abbildung 4.23: Dosisabhängige Bindungsenergie des Peakmaximums von Propen im zeitabhängigen Adsorptionsexperiment aus Abbildung 4.21.

Um einen tieferen Einblick in die bedeckungsabhängigen XP-Spektren von Propen bei 105 K zu gewinnen, wurden die C 1s-Spektren, wie bereits oben erwähnt, durch einzelne Peaks angepasst (Grundlagen dazu siehe Kapitel 2.1.6). An dieser Stelle soll die Diskussion auf den Bedeckungsbereich der „Submonolage“ bis zur Monolage beschränkt werden. Propen (C_3H_6) besitzt in der Gasphase drei inäquivalente Kohlenstoffatome, die im Folgenden als C1, C2 und C3 bezeichnet werden (s. Abbildung 4.25). Daher wurden in einem ersten Fitansatz die Propen-Spektren durch drei Peaks mit jeweils variabler Halbwertsbreite (FWHM) und aufgrund der Stöchiometrie mit einem festen relativen Intensitätsverhältnis von 1:1:1 repräsentiert. Die hieraus resultierenden Bindungsenergien und Halbwertsbreiten von zwei der drei Peaks weisen bis zur Bedeckung einer Monolage konstante Werte auf. Im Gegensatz dazu verschob der Peak mit der größten Bindungsenergie mit zunehmender Bedeckung zu höheren Positionen hin und wies gleichzeitig eine Erhöhung der Halbwertsbreite auf (s. Nebenabbildung zu Abbildung 4.25). Daher wurden mit Ausnahme des letztgenannten Peaks die Fitparameter der übrigen Peaks anhand geeigneter Spektren optimiert und dann für alle Spektren des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes bis hin zur Monolagenbedeckung konstant gehalten und lediglich die Intensität variiert. Die so erhaltenen Fitparameter sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Weitere Peaks durch Koadsorba-

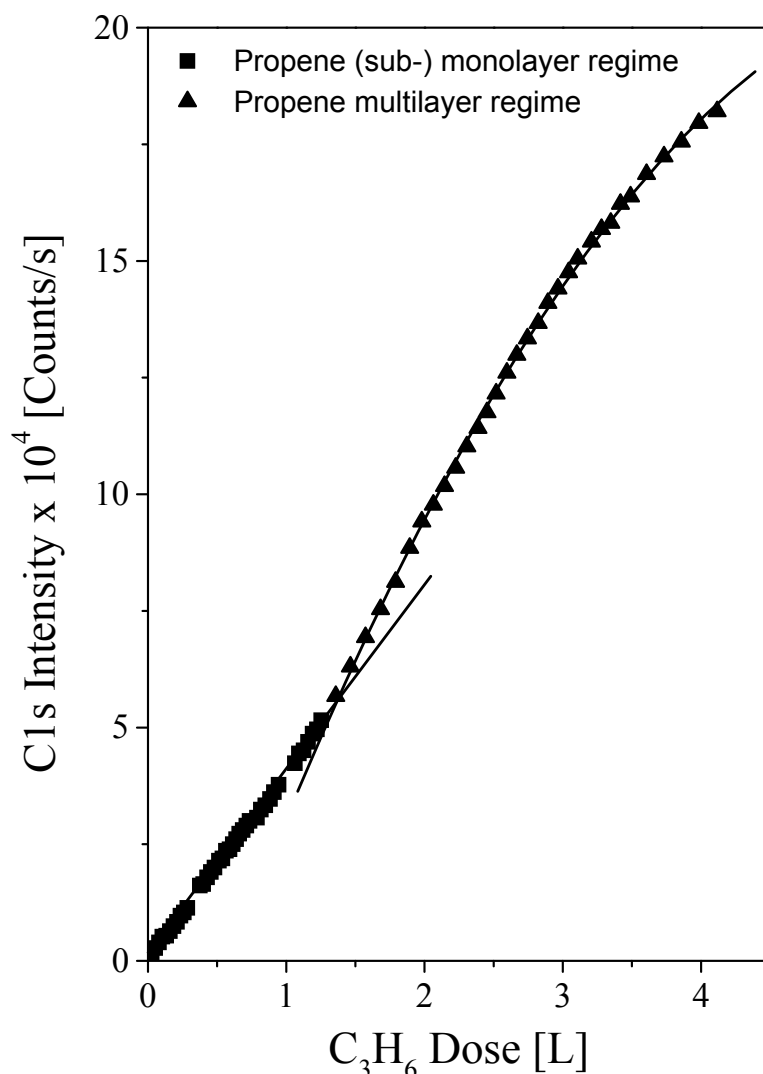


Abbildung 4.24: Intensitätsverlauf des zeitabhängigen Adsorptionsexperiments von Propen auf Ni(100) ($T_{ads}=105$ K); neben (Sub-) Monolage (■) sind auch die Multilagen (▲) gegen die Dosis aufgetragen. Um den unterschiedlichen Kurvenverlauf von Monolage und Multilagen zu verdeutlichen, wurden in die Abbildung zusätzlich zwei Geraden (—) eingezeichnet. Der Propen-Partialdruck wurde von anfänglich $1 \cdot 10^{-9}$ ab einer Dosis von 1,5 L auf $3 \cdot 10^{-9}$ Torr erhöht.

te (karbidischer Kohlenstoff und CO) wurden durch zusätzliche Parameter in der Fitprozedur berücksichtigt (vgl. Tabelle 4.4).

Die Zuordnung der Peaks erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Saethre et al. [Sae97], in der mittels hochauflösender Photoelektronenspektroskopie Untersuchungen an Propen in der Gasphase durchgeführt wurden. Typische Beispiele der Peakzuordnung für Submonolagen- und Monolagen-Bedeckungen sind in Abbildung 4.25(a) und 4.25(b) dargestellt. In der Gasphase besteht das C 1s-Spektrum aus einem klar getrennten Peak bei niedriger Bindungsenergie, der das C1-Kohlenstoffatom repräsentiert, und einem weiteren Hauptpeak bei höherer Bindungsenergie, der sich aus überlappenden Beiträgen der Atome C2 und C3 zusammensetzt. Die exakten

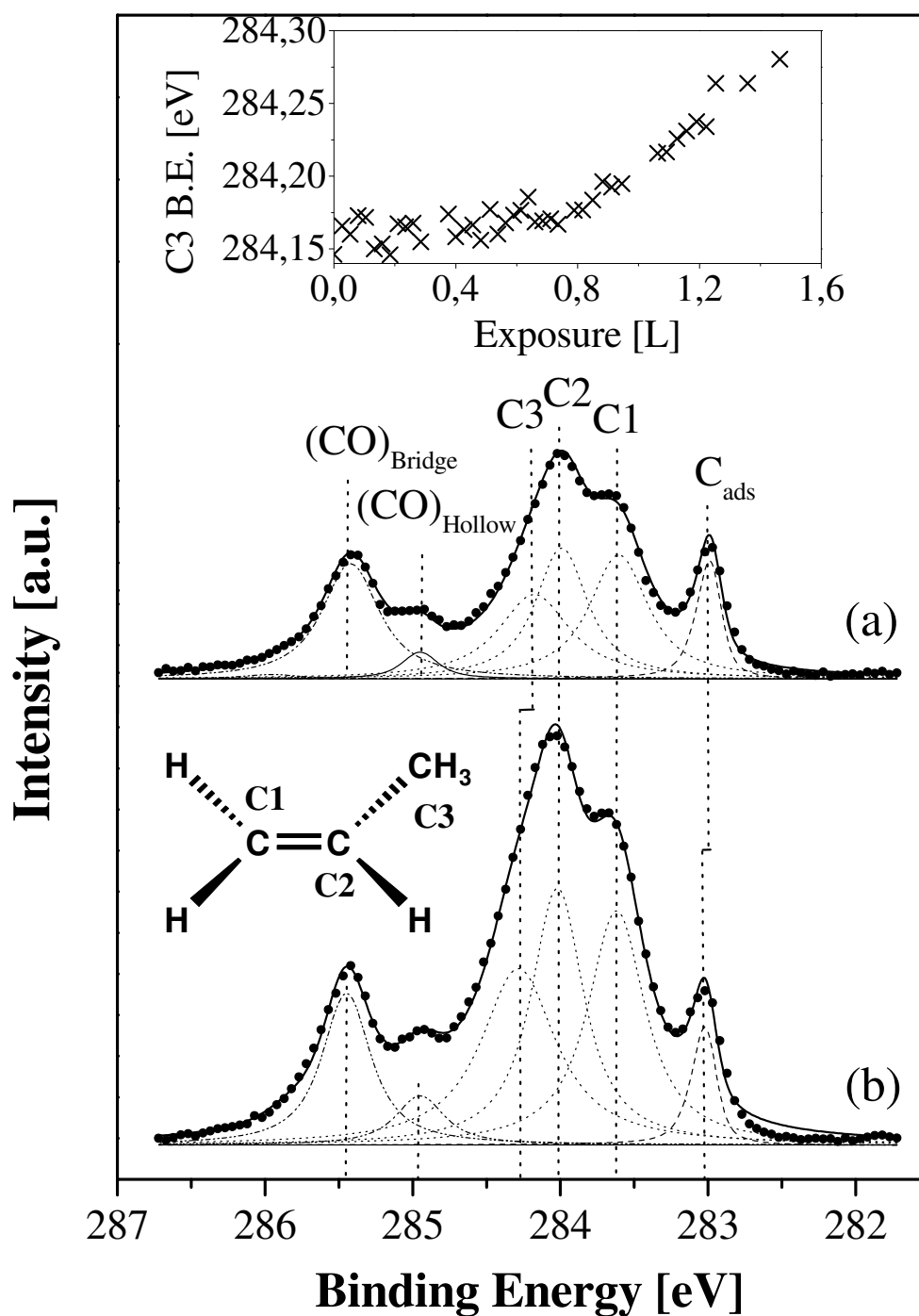


Abbildung 4.25: Anpassung von ausgewählten C 1s-Spektren des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes für verschiedene Propen-Bedeckungen. (a) Submonolagen-Bedeckung (50% einer gesättigten Lage von Propen bei 105 K), (b) Monolagen-Bedeckung (105 K); Rohdaten (•••), Einhüllende der zur Anpassung verwendeten Peaks (—), einzelne zur Anpassung verwendete Peaks für die Atome C1, C2 und C3 (· · ·), $(CO)_{\text{Hollow}}$ und $(CO)_{\text{Bridge}}$ (· · · · ·) und C_{ads} (- - -). Die Peakbezeichnungen sind im Text angegeben. Die Nebenabbildungen zeigen die Strukturformel von Propen in Gasphasengeometrie und den bedeckungsabhängigen Verlauf der Bindungsenergie des Atoms C3 (×).

Werte bezogen auf das Vakuumniveau sind in Tabelle 4.4 angegeben. Saethre et al. berücksichtigten bei der von ihnen getroffenen Zuordnung auch die Schwingungsfeinstruktur des photoionisierten Rumpflochzustandes des Kohlenstoffs [Sae97]. Auf die theoretischen Grundlagen zur Entstehung dieser Feinstruktur, die während des Photoemissionprozesses auftreten kann, wurde bereits eingegangen (Kap. 2.1.5). Rabus et al. [Rab92] sowie Cederbaum et al. [Ced76] berechneten unter der Annahme, dass der dominante Beitrag der Vibrationsfeinstruktur durch die C-H-Streckschwingung erfolgt, die Intensitäten der Schwingungsfeinstruktur von Propen auf Basis des Linearen Kopplungsmodells (vgl. Kap. 2.1.5). Vibrationsfeinstrukturen wurden sowohl bereits in XP-Spektren ausgewählter Adsorbatsysteme von Kohlenwasserstoffen auf Metalloberflächen nachgewiesen [And97, Wik98, Neu03, Fuh04, Fuh05b] als auch in Kapitel 4.1 behandelt. Da in den Spektren der vorliegenden Arbeit keine Schwingungsfeinstrukturen aufgelöst sind, wurde bei der Fitanalyse der Daten auf eine Einbeziehung der Vibrationsfeinstruktur verzichtet.

Für Propen, das bei 105 K adsorbiert wurde (vgl. Abbildung 4.25), ergeben sich Peakzuordnungen, die im Folgenden näher beschrieben werden sollen. Den Peak bei der niedrigsten Bindungsenergie (283,61 eV) ordnet man in Anlehnung an die Gasphase dem C1-Kohlenstoffatom zu. Im Gegensatz zur Gasphase, wo unter Einbeziehung von Schwingungsfeinstrukturen in die Fitprozedur die adiabatischen Übergänge der Kohlenstoffatome C2 und C3 fast identische Bindungsenergien aufweisen (Differenz: 0,02 eV), ist im adsorbierten Zustand des Propens ein deutlicher Unterschied in der Bindungsenergie festzustellen (Differenz: 0,13 - 0,27 eV). Dies weist darauf hin, dass im adsorbierten Zustand eine veränderte Bindungsgeometrie im Vergleich zur Gasphase vorliegt, wie man es für ein chemisorbiertes System erwartet. Trotzdem kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass die Bindungsenergien der beiden Kohlenstoffe nur deshalb unterschiedlich sind, weil die Schwingungsfeinstruktur nicht im Fit berücksichtigt wurde, d.h., neben der gefundenen Lösung könnten weitere „optimale“ Parametersätze existieren, bei denen die beiden Kohlenstoffatome die *gleiche* Bindungsenergie aufweisen. Oberhalb von 0,8 L (entspricht etwa 50 % einer gesättigten Lage von Propen bei 105 K) verschiebt der Peak C3 allmählich zu höheren Bindungsenergien (vergleiche Nebenabbildung zu Abbildung 4.25). Zudem ist wie bereits erwähnt mit zunehmender Bedeckung eine Verbreiterung des Peaks beobachtbar. Dies deutet auf den Einfluss von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen hin, welche auch im System Propen auf Si(100)-(2×2) vorliegen [Boz86]. Aus sterischen Gründen ist es am wahrscheinlichsten, dass die nach außen abstehende Methyl-Gruppe für diese Wechselwirkungen verantwortlich ist. Deshalb wird der Peak mit der variablen Bindungsenergie von 284,14 bis 284,28 eV und einer Halbwertsbreite von 0,50 bis 0,62 eV dem Kohlenstoffatom C3 zugeordnet. Das verbleibende mittlere Kohlenstoffatom C2 von Propen wird schließlich dem Peak bei 284,01 eV zugewiesen. Die Tatsache, dass die Änderungen in der Bindungsenergie und Linienform von C3 nicht bereits zu Beginn der Adsorption einsetzen, kann mit einer disper-

sen Verteilung der adsorbierenden Propenmoleküle erklärt werden. Die Ausbildung von Inseln ist dementsprechend eher unwahrscheinlich, was bedeutet, dass es sich bei den beobachteten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen um repulsive Wechselwirkungen handelt.

4.2.3 TP-XPS Messungen

Abbildung 4.26 zeigt typische Serien von temperaturprogrammierten C 1s XPS-Messungen („TP-XPS“), die während des Durchfahrens einer linearen Heizrampe aufgenommen wurden. Auf das Ni(100)-Substrat wurde zuvor bei einer Temperatur von 105 K Propen adsorbiert. Die Messzeit für ein Spektrum betrug etwa 60 Sekunden. Weitere experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 4.26. Spektren, die charakteristisch für die in dieser Arbeit zugewiesenen Reaktionsschritte sind, wurden durch eine größere Linienstärke hervorgehoben. In mehreren Versuchsdurchläufen wurden Spektrenserien für verschiedene Anfangsbedeckungen von Propen aufgenommen. Exemplarisch sind in Abbildung 4.26 (a) und (b) Spektren eines TP-XPS-Experiments mit hoher und niedriger Anfangsbedeckung von Propen dargestellt, deren temperaturabhängige Gesamtintensität in Abbildung 4.27 aufgetragen ist.

Im Fall hoher Propen-Anfangsbedeckung (Abbildung 4.26 (a)) ist ein Abfall der C 1s-Gesamtintensität bei niedrigen Temperaturen festzustellen, der auf die Desorption der Multilagen unmittelbar oberhalb von 105 K zurückzuführen ist (vgl. Abb. 4.27, Symbol ■). Die Zuordnung der verbleibenden Monolage zu chemisorbiertem π -gebundenen Propen ist gestützt auf die bereits oben erwähnte UPS-Studie von Kleyna et al. [Kle98b]. Oberhalb von 120 K ist eine Veränderung in der Spektriform zu beobachten. Dies könnte den Übergang von π - zu σ -gebundenem Propen widerspiegeln, der unterhalb von 165 K erfolgen soll [Kle98b]. Erhöht man die Temperatur über 200 K, so treten neue Peaks im Spektrum auf (s. Abbildung 4.26 (a) und (b)), wohingegen die früheren Peaks verschwinden. Dies deutet auf die Bildung einer neuen Spezies hin, die bei 300 K das Spektrum dominiert. Bei höheren Temperaturen zerfällt diese weiter zu karbidischem Kohlenstoff, dem Endprodukt der Dehydrierung, das ab 370 K als einziges Adsorbat neben geringen Mengen CO auf der Oberfläche vorliegt. Die Ergebnisse dieser Arbeit korrelieren sehr gut mit den bereits erwähnten UPS- und TPD-Messungen von Kleyna et al. [Kle98b], die postulierten, dass σ -gebundenes Propen zu C_xH_y -Fragmenten zerfällt, welche unter Abspaltung und Desorption von Wasserstoff weiter zu Kohlenstoff reagieren. Zur Veranschaulichung der einzelnen Zerfalls- und Desorptionsschritte ist in Abbildung 4.27 die Gesamtintensität der Zerfallsreaktion den in der Literatur berichteten Desorptionsmaxima [Kle98b] (markiert durch vertikale Pfeile) verschiedener Spezies gegenübergestellt.

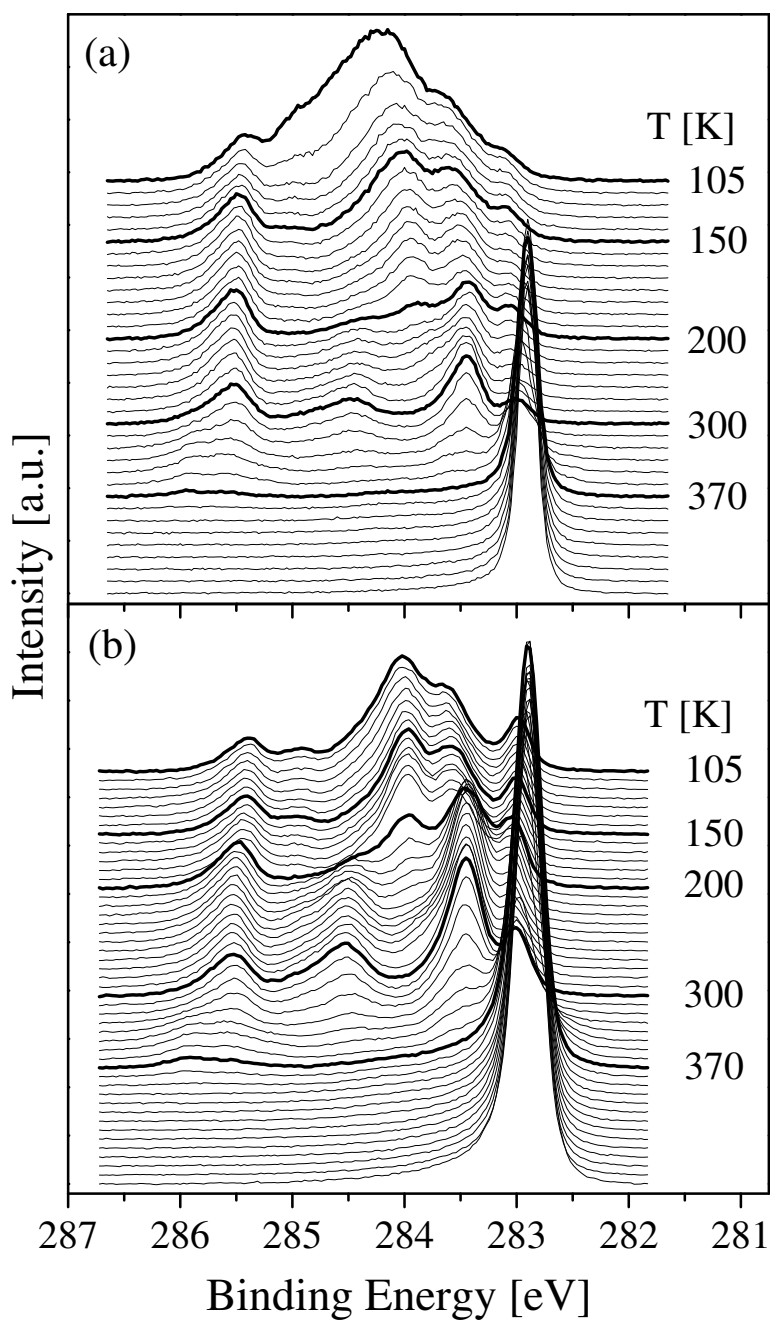


Abbildung 4.26: Serie von TP-XPS C 1s-Spektren, jeweils aufgenommen innerhalb 60 Sekunden ausgehend von verschiedenen Bedeckungen von Propen auf Ni(100); (a) Multilagen (4,1 L), Heizrate $0,1 \text{ Ks}^{-1}$ und (b) Submonolage ($1,03\text{L} = 70\%$ einer gesättigten Lage von Propen bei 105 K), Heizrate $0,15 \text{ Ks}^{-1}$. Die angegebenen Temperaturen sind in der Mitte jedes Spektrums gemessen. Typische Spektren für im Text vorgeschlagene Reaktionsschritte sind durch eine größere Liniendstärke hervorgehoben. Die XP-Spektren wurden mit Röntgenstrahlung der Photonenenergie von 369 eV bei einem Einfallswinkel von 85° und einem polaren Emissionswinkel von -5° relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen. Die Intensitätsskalen der Spektrenserien (a) und (b) sind nicht direkt vergleichbar.

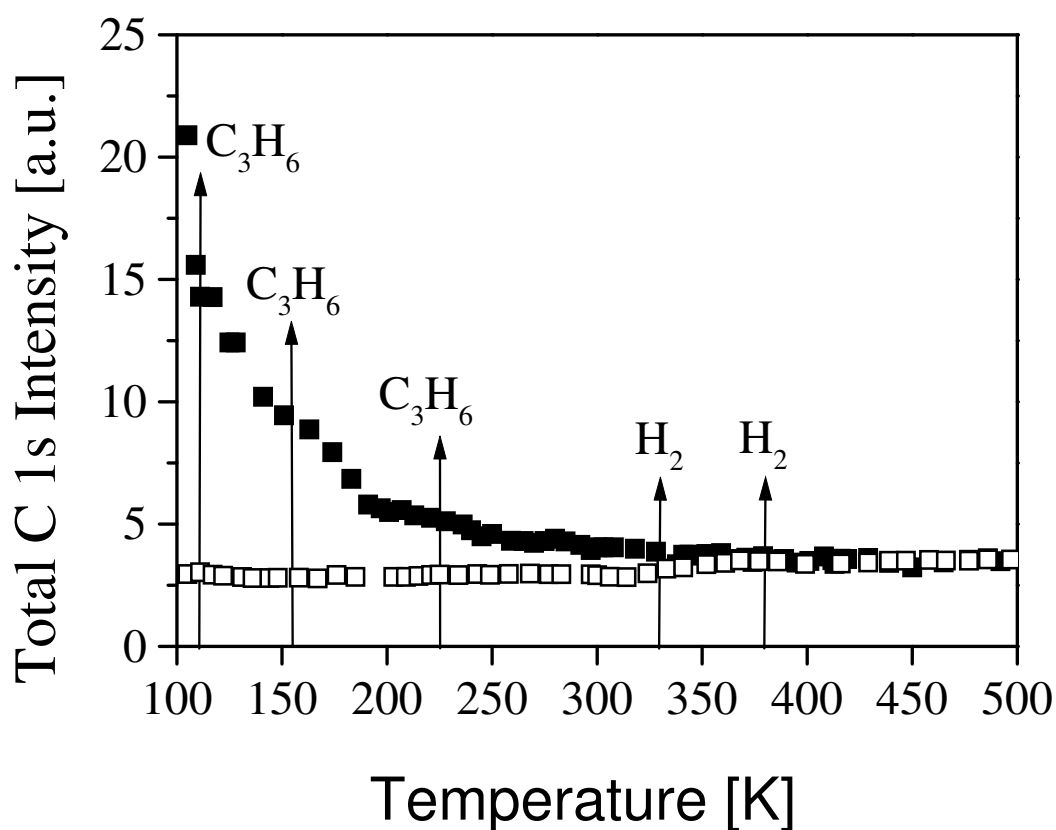


Abbildung 4.27: Auftragung von Gesamtintensität gegen Temperatur im Bereich 105 bis 500 K ausgehend von einer Submonolagen- (\square) und Multilagenbedeckung (\blacksquare) von Propen adsorbiert bei 105 K. Die Rohdaten der gezeigten Multilagen- und Submonolagenbedeckungs-Experimente entsprechen den Spektren aus Abbildung 4.26 (a) bzw. 4.26 (b). Die von Kleyrna et al. [Kle98b] berichteten Desorptionsmaxima sind durch vertikale Pfeile markiert.

Um quantitative Aussagen über die einzelnen Spezies tätigen zu können, die während der thermischen Dehydrierung von Propen auftreten, wurden die Spektren analog zur Analyse im zeitabhängigen Adsorptionsexperiment in einer Fitprozedur durch einzelne Komponenten angepasst. Beispiele dieser Anpassung für ausgewählte Spektren sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Aus den Fitergebnissen kann man dann die relativen Intensitäten bzw. Bedeckungen gegen die Temperatur für den gesamten Temperaturbereich von 105 bis 500 K auftragen und dadurch den Zerfall und die Bildung der einzelnen Adsorbate temperaturabhängig verfolgen (s. Abbildung 4.29). Temperaturen für Intermediate und die Desorption für Wasserstoff und Propen aus der Arbeit von Kleyrna et al. [Kle98b] sind zum Vergleich ebenfalls in Abbildung 4.29 aufgenommen. Es sei darauf hingewiesen, dass die unterschiedlichen Temperaturrampen in der vorliegenden Arbeit ($0,1$ bzw. $0,15 \text{ K s}^{-1}$) und der Studie von Kleyrna et al. [Kle98b] (5 K s^{-1}) zur Verschiebung der Temperatur zu kleineren Werten führt, bei der die Umsetzung einsetzt.

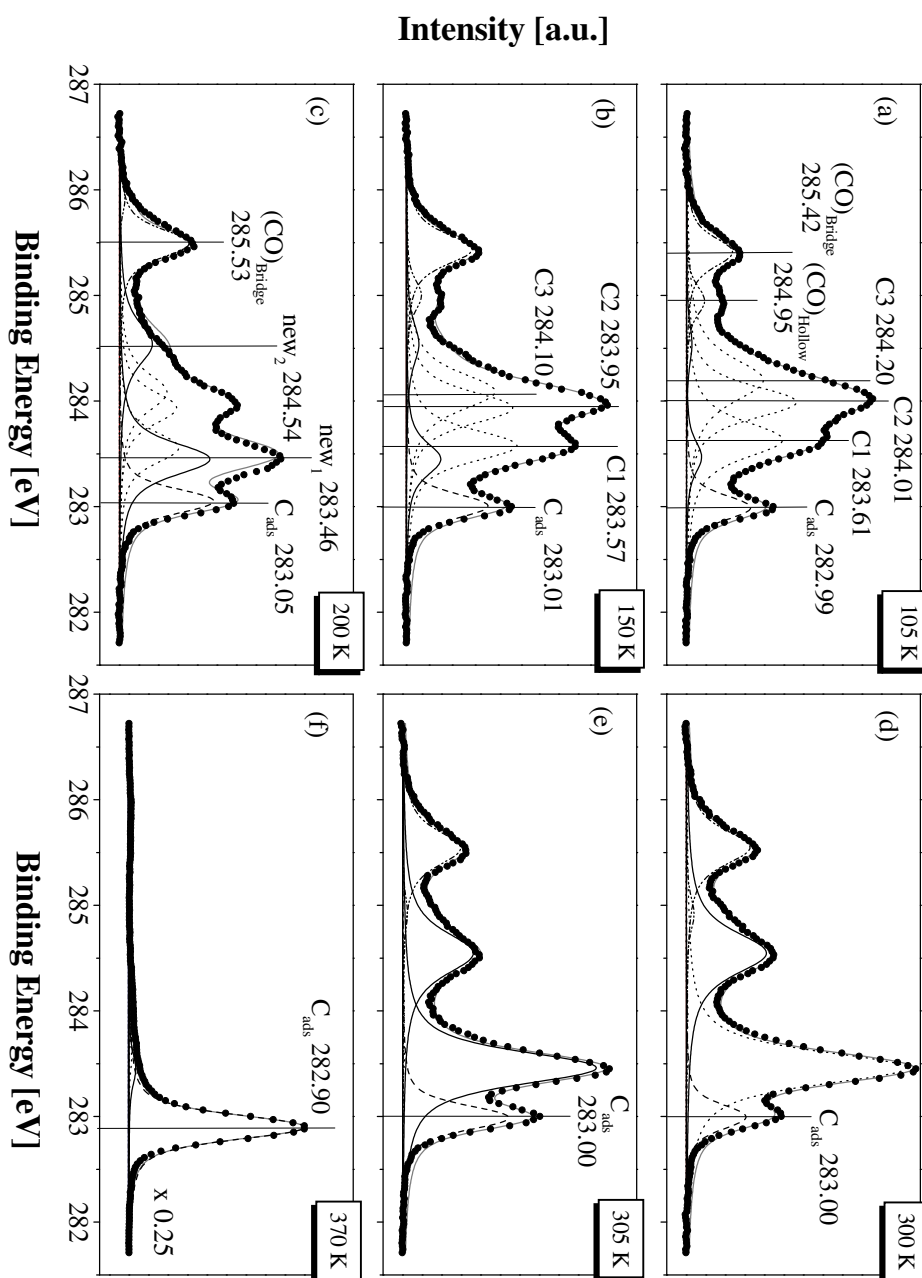


Abbildung 4.28: Anpassung ausgewählter TP-XPS C 1s-Spektren gemessen ausgehend von einer Submonolagenbedeckung ($1,03 \text{ L} = 70 \%$ einer gesättigten Lage von Propen bei 105 K) Propen auf Ni(100) bei (a) 105, (b) 150, (c) 205, (d) 300, (e) 305 und (f) 370 K. Die Temperatur wurde linear mit einer Rate von $0,15 \text{ Ks}^{-1}$ erhöht. Die einzelnen Kurven zeigen die Rohdaten ($\bullet\bullet\bullet$), Einhüllende der zur Anpassung verwendeten Peaks (—), einzelne zur Anpassung verwendete Peaks für die Atome C1, C2 und C3 ($\cdot\cdot\cdot$), $(\text{CO})_{\text{Hollow}}$ und $(\text{CO})_{\text{Bridge}}$ ($\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot$), C_{ads} (---) und Spezies new_1 und new_2 (—). Die Peakbezeichnungen und Bindungsenergien sind im Text und in Tabelle 4.4 angegeben.

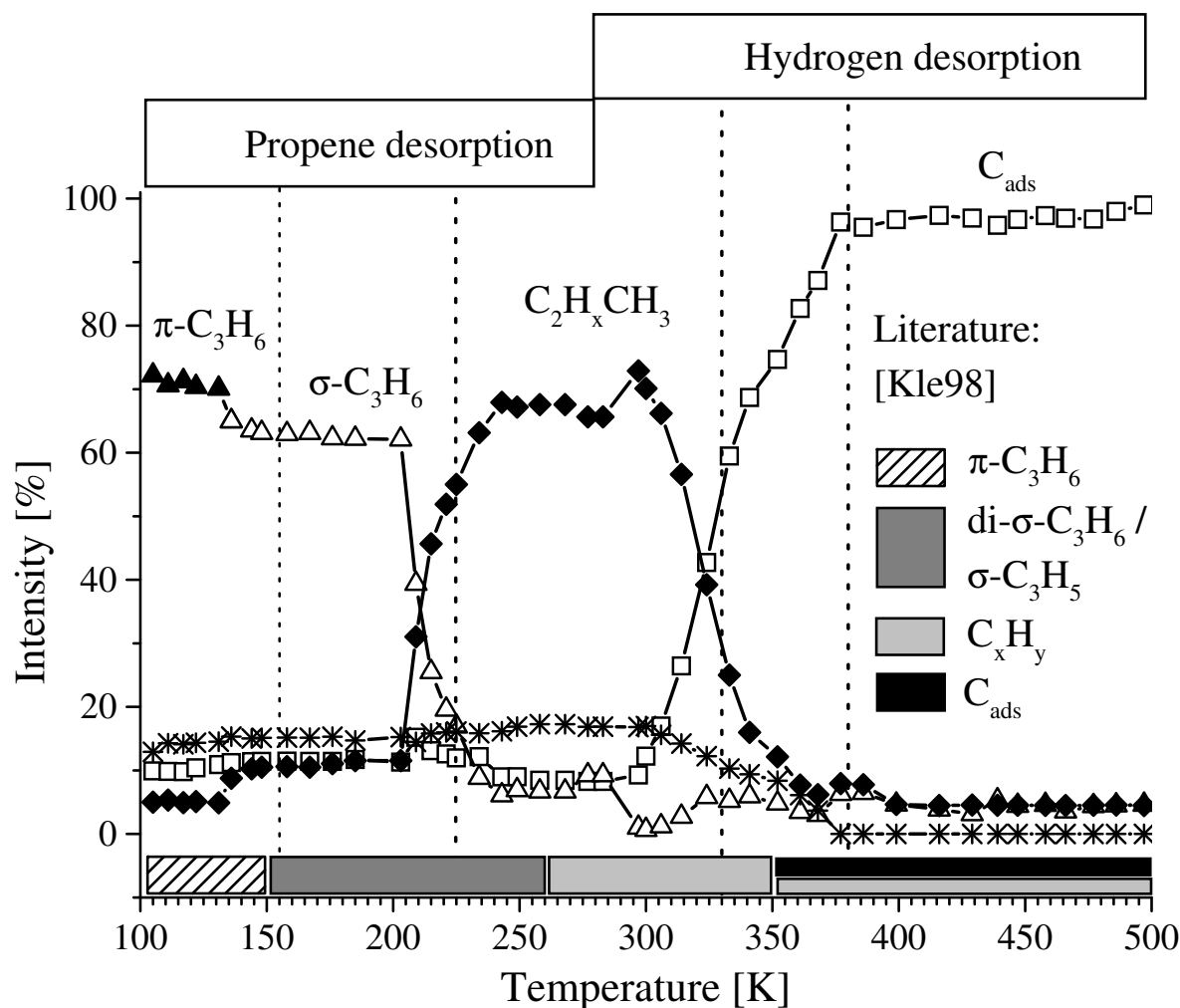


Abbildung 4.29: Relative C 1s-Intensitäten aufgetragen gegen die Temperatur für π - und $\text{di-}\sigma$ -gebundenes Propen (\blacktriangle und \triangle), C_3 -Spezies (\blacklozenge), CO (*) und C_{ads} (\square) berechnet durch Anpassung einer Serie von TP-XPS C 1s-Spektren gemessen ausgehend von einer Submonolagenbedeckung ($1,03 \text{ L} = 70\%$ einer gesättigten Lage von Propen bei 105 K) Propen auf Ni(100). Textboxen im oberen und „gemusterte“ Rechtecke im unteren Grafikteil geben die in der Literatur [Kle98b] berichteten Desorptionstemperaturbereiche von Wasserstoff und Propen bzw. Adsorptionsbereiche von Intermediaten an. Die Desorptionsmaxima sind durch vertikale Linien markiert.

Im ersten Schritt der Fitanalyse wurde der postulierte Übergang von π - zu σ -gebundenem Propen verfolgt. Im Fall hoher Anfangsbedeckungen desorbiert neben diesem Reaktionsschritt gleichzeitig ein Teil des Propens, was die Analyse der Spektren zusätzlich erschwert. In Abbildung 4.27 (Symbol \blacksquare) ist die kontinuierliche Abnahme der C 1s-Gesamtintensität im Bereich 105 bis 300 K durch die Desorption kohlenstoffhaltiger Spezies deutlich zu sehen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit früheren TPD-Studien [Sch88], [Kle98b], die berichten, dass Propen im Bereich 100 bis 300 K mit Desorptionsmaxima bei 155 und 225 K (in Abbildung 4.27 durch vertikale Pfeile markiert) desorbiert. Bei Spektren mit Anfangsbedeckungen unterhalb ei-

ner Monolage (vgl. Abb. 4.26 (b)) beobachtet man keine Desorption. Die C 1s-Gesamtintensität als Funktion der Temperatur ist also konstant (s. Abb. 4.27, Symbol (\square)).

Zur Anpassung der Spektren im Temperaturbereich von 105 bis 150 K wäre es denkbar, zwei Tripel von Peaks zu verwenden, eines für π - und eines für σ -gebundenes Propen. In der vorliegenden Arbeit wird dagegen eine andere Strategie verfolgt. Man repräsentiert π - und σ -gebundenes Propen durch lediglich drei Photoemissionspeaks C1, C2 und C3, deren relative Intensitäten zueinander im stöchiometrischen Verhältnis 1:1:1 fixiert werden. Während der Anpassungsprozedur werden dann Halbwertsbreiten, Bindungsenergien und (in eingeschränktem Maß) die Intensität der drei Peaks variiert. Wie zu erwarten, sind die für Spektren bei 105 K (s. Abbildung 4.28 (a)) ermittelten Fitparameter (vgl. Tabelle 4.4) mit den bereits vorgestellten Werten des Adsorptionsexperimentes aus Kapitel 4.2.2 identisch. Erhöht man die Temperatur auf 150 K, so verändert sich das Spektrum kaum. Lediglich die Propensignale verschieben schrittweise zu etwas niedrigeren Bindungsenergien (C1 um 40, C2 um 60 meV und C3 um maximal 120 meV; s. Abbildung 4.28 (b) und Tabelle 4.4). Wie bereits erwähnt, ist aus TPD- und UPS-Messungen bekannt, dass bei 155 bis 160 K die Rehybridisierung von π - zu σ -Propen mit der Desorption von π -Propen einhergeht [Kle98b]. Angesichts des sprunghaften Abfalls der Intensität von π -Propen oberhalb von 135 K (vgl. Abbildung 4.29) kann gefolgert werden, dass bei dieser Temperatur die Desorption und damit auch die Rehybridisierung weitgehend abgeschlossen ist. Die charakteristischen Fitparameter für σ -Propen bei 150 K sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Im Vergleich zur Studie von Kleyna et al. [Kle98b] liegt die Desorptions- bzw. Rehybridisierungs-Temperatur dieser Arbeit um etwa 20 K unter dem Literaturwert. Dies ist vermutlich darin begründet, dass in den vorliegenden Untersuchungen die Temperatur langsamer erhöht wurde als in den Literaturexperimenten (0,1 bzw. 0,15 Ks⁻¹ im Vergleich zu 5 Ks⁻¹).

Kleyna et al. [Kle98b] schlugen vor, dass es sich bei der zwischen 155 und 160 K gebildeten σ -Spezies um Propenyl oder di- σ -gebundenes Propen handelt. Eine Propenyl-Spezies sollte vornehmlich die Umgebung desjenigen Kohlenstoffatoms merklich beeinflussen, an dem der C-H-Bindungsbruch erfolgt. Obwohl durch die vorliegende Arbeit die Bildung von Propenyl nicht völlig ausgeschlossen werden kann, legt doch die Veränderung *zweier* Kohlenstoffpeaks (C1 und C2) die Folgerung nahe, dass beide Atome eine stärkere Bindung zur Oberfläche eingehen, also vermutlich di- σ -gebundenes Propen anstatt Propenyl vorliegt. Die Bindungsenergie des Kohlenstoffatoms der Methyl-Gruppe (C3) erfährt dabei eine Verschiebung von 284,20 eV zu 284,08 eV und dessen Halbwertsbreite verringert sich von 0,59 zu 0,52 eV. Dies spiegelt verminderte (repulsive) Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen wider, die folgerichtig besonderen Einfluss auf die sterisch aufwändige Methyl-Gruppe haben sollten.

Ähnlich dem Verhalten auf Ni(100), wo nach dem Übergang von π - zu σ -gebundenem Propen die σ -Spezies bis 225 K weder zerfällt noch desorbiert [Kle98b], stellt sich die Reakti-

vität von Propen auch auf der Pd(100)-Oberfläche dar, auf die eine $p(2 \times 2)$ -Überstruktur von Sauerstoffatomen präpariert wurde. Auch auf dieser Oberfläche koexistieren bei 150 K π - und σ -gebundenes Propen, wobei die schwächer gebundene π -Spezies bis 250 K vollständig desorbiert [Guo97]. Lediglich σ -gebundenes Propen verbleibt auf der Oberfläche und unterliegt bei höherer Temperatur weiteren Zerfallsschritten.

Die Abbildungen 4.26 (b) und 4.27 (Symbol (\square)) legen den Schluss nahe, dass für Anfangsbedeckungen im Submonolagenbereich keine Desorption kohlenstoffhaltiger Spezies auftritt. Die bevorzugte Adsorption bei tiefen Temperaturen in der relativ schwach gebundenen π -Geometrie kann also nicht dadurch erklärt werden, dass die Teilchendichte auf der Oberfläche sehr hoch wäre. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre jedoch die Ausbildung von Inseln, die zu einer lokalen Erhöhung der Teilchendichte führen würde. Jedoch weist der Peak C3 wie bereits erwähnt für Dosierungen unterhalb von 0,8 L (entspricht etwa 50 % einer gesättigten Lage von Propen bei 105 K) keine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungseffekte auf (vgl. Nebenabbildung zu Abbildung 4.25), was auf statistisches Wachstum hindeutet. Eine mögliche Erklärung der experimentellen Befunde dieser Arbeit ist daher, dass der Übergang von π - zu di- σ -gebundenem Propen, das die Bildung eines weiteren di- σ -gebundenen Intermediates vorbereitet, einhergeht mit einer Änderung der Adsorptionsgeometrie. Dies würde auch der bereits erwähnten Verringerung der Bindungsenergie und Halbwertsbreite des Peaks C3 durch verminderte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen bei Erhöhung der Temperatur auf 150 K Rechnung tragen.

Im Temperaturbereich zwischen 150 und 190 K ist keine Veränderung der Spektren festzustellen. Die Fitparameter für di- σ -gebundenes Propen wurden daher in Bezug auf Bindungsenergie und Halbwertsbreite ab 150 K konstant gehalten (vgl. Tabelle 4.4). Bei 200 K beobachtet man dann eine dramatische Veränderung der C 1s-Spektren. Wie in Abbildung 4.28 (c) zu sehen, nimmt die Intensität von di- σ -gebundenem Propen ab. Zusätzlich sind zwei Peaks „new₁“ und „new₂“ einer neuen Oberflächenspezies bei 283,46 und 284,54 eV sichtbar. Diese Veränderung der Spektren setzt sich bis 300 K fort. Wie aus Abbildung 4.28 (d) ersichtlich, dominieren bei dieser Temperatur die beiden neuen Peaks mit einem relativen Intensitätsverhältnis von 2:1 das Spektrum. Die für di- σ -gebundenes Propen charakteristischen Peaks sind dagegen bei 300 K verschwunden. Kleyana et al. [Kle98b] beobachteten, dass die Desorption von Wasserstoff aus dem Zerfall von Propen auf Ni(100) bei 260 K einsetzt. Dies ist nahe dem Temperaturbereich für die rekombinative Desorption von Wasserstoff auf reinem Ni(100) [Sch88]. Der Übergang von di- σ -gebundenem Propen zu der neuen Oberflächenspezies könnte folglich einen Dehydrierungsschritt beinhalten und zu koadsorbiertem Wasserstoff unterhalb von 260 K führen. Trägt man die aus der Anpassung der Spektren resultierenden Flächen der Peaks „new₁“ und „new₂“, sowie deren Verhältnis zueinander gegen die Temperatur auf, so beobachtet man ein stark korreliertes Verhalten der beiden Peaks (vgl. Abbildung 4.30). Insbesondere zwischen 225 und 325 K

ergibt das Verhältnis der beiden Peakflächen ohne Fixieren der Fitparameter ein nahezu ganzzahliges Verhältnis von 2:1. Dies legt nahe, dass es sich hierbei um zwei chemisch unterschiedliche Komponenten eines einzigen Adsorbates handelt, dessen C₃-Grundgerüst erhalten ist und das zwei chemisch äquivalente Kohlenstoffatome besitzt.

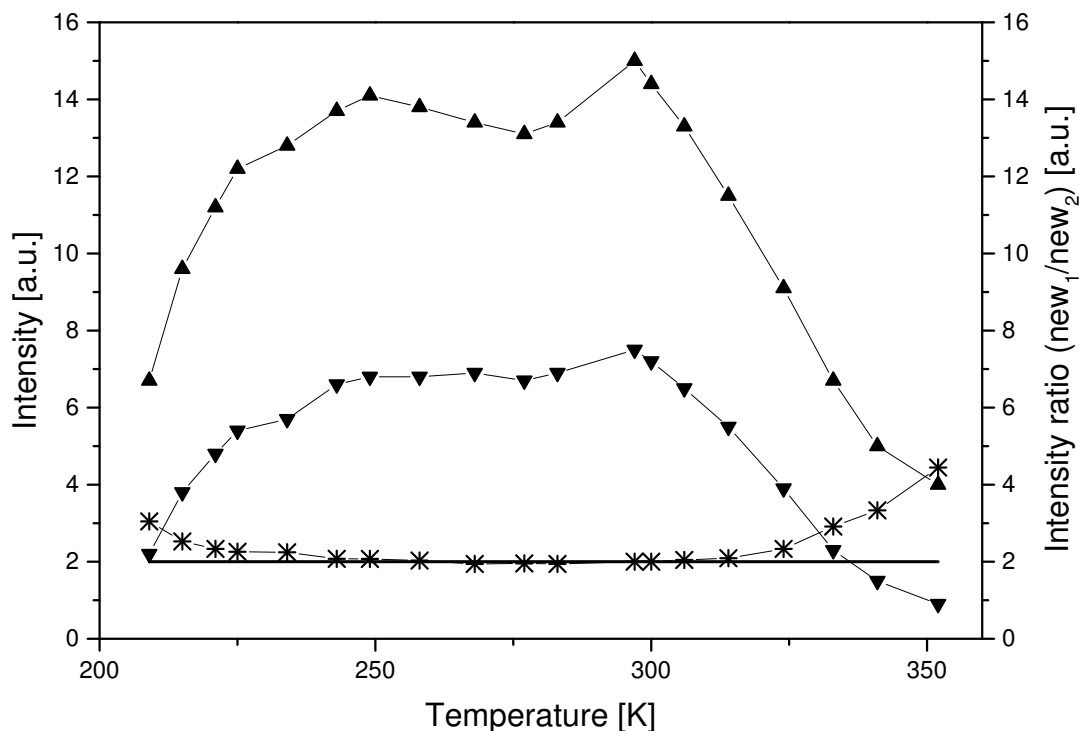


Abbildung 4.30: C 1s-Intensitäten der Peaks „new₁“ (▲) und „new₂“ (▼), sowie deren Verhältnis zueinander (*) aufgetragen gegen die Temperatur. Die Peakflächen sind Ergebnis der angepassten Spektren aus Abbildung 4.28. Das Peakflächenverhältnis von 2:1 ist als Horizontale (—) eingezeichnet.

Der Peak bei 284,54 eV, also der Peak mit dem höheren Bindungsenergiewert, wird einer Methyl-Gruppe (Kohlenstoffatom „C3“ - vgl. Nebenabbildung zu Abbildung 4.25) zugewiesen. Diese Zuordnung resultiert aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit für die Systeme Azetylen und Ethylen auf Ni(100) (vgl. Kapitel 4.1). In diesen Systemen treten bis auf wenige Ausnahmen Kohlenstoffatome mit einer höheren Anzahl an Wasserstoffen jeweils bei höherer Bindungsenergie im XP-Spektrum auf. Außerdem tritt weder im System Azetylen auf Ni(100) noch im System Ethylen auf Ni(100) ein Peak bei 284,54 eV auf. Da in den genannten Systemen auch kein Methyl als Intermediat identifiziert wurde, sind die dort gemachten Zuordnungen mit der für das System Propen auf Ni(100) getroffenen Interpretation des Peaks als Methyl-Gruppe konsistent. Folglich wird der Peak bei 283,46 eV („new₁“) den Kohlenstoffatomen C1 und C2 zugeordnet (vgl. Tabelle 4.4). Der C1-Peak ist im Vergleich zur C1-Bindungsenergie des σ -gebundenen Propens bei niedrigeren Temperaturen nur um 110 meV verschoben. Dagegen erfährt der C2-Peak

im Vergleich zum σ -Propen eine Verschiebung von 283,95 zu 283,46 eV, d.h. um 490 meV, was darauf schließen lässt, dass dessen Bindungsumgebung sich signifikant geändert hat. Bei 300 K erreicht die Anpassung der Fitparameter (Bindungsenergie, Halbwertsbreite und relative Intensitäten) für die neuen Peaks „new₁“ und „new₂“ ein Optimum. Daher wurden die Parameter der beiden neuen Peaks in der Anpassungsprozedur für die gesamte TP-XP-Spektrenschar bei diesen Werten konstant gehalten (s. Tabelle 4.4). Bei 300 K ist die Bildung der neuen C₃-Spezies mit den beiden Peaks „new₁“ und „new₂“ aus dem Zerfall des di- σ -Propens abgeschlossen.

Im Folgenden soll durch die Einbeziehung analoger Kohlenwasserstoffsysteme, insbesondere Allen und Methylazetylen, auf anderen Oberflächen versucht werden, weitere Aussagen über die C₃-Spezies zu treffen. So adsorbiert Propen auf Mo(100) unterhalb von 100 K molekular und rehybridisiert zwischen 110 und 140 K zu einer propylenischen Spezies [Wu97], [Wan91]. Zwischen 180 und 220 K reagiert diese zu π -gebundenem Allen (CH₂=C=CH₂) oder Methylazetylen (CH \equiv CCH₃) mit der Molekülachse parallel zur Oberfläche. Weitere Temperaturerhöhung führt im Bereich von 280 bis 300 K zum Zerfall in C₂- und C₁-Spezies und nachfolgend ausschließlich zur Bildung von CH_x-Fragmenten, deren vollständige Dehydrierung zu atomarem Kohlenstoff oberhalb von 400 K stattfindet. Berücksichtigt man die im Rahmen der vorliegenden Arbeit getroffenen Zuordnungen für die C₃-Spezies, so ergäben sich im Fall eines Allen-Intermediates einige Änderungen: Der Peak bei 284,54 eV („new₂“) würde dann dem elektronegativsten (mittleren) Allen-Kohlenstoffatom zugewiesen. Die beiden terminalen Kohlenstoffe besäßen dann einen höheren Hybridisierungsgrad und einen Bindungsenergiewert von 283,46 eV. Dies widerspricht den Beobachtungen für die Systeme Azetylen und Ethylen auf Ni(100) (vgl. Kapitel 4.1), wo bis auf wenige Ausnahmen Kohlenstoffatome mit einer höheren Anzahl an Wasserstoffen bei höherer Bindungsenergie im XP-Spektrum auftreten. In Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit stehen schließlich Ergebnisse aus UPS-Messungen von Kleyna et al. [Kle98b], die oberhalb von 300 K eine Methyl-Gruppe etablieren. Folglich kann Allen als Intermediat ausgeschlossen werden.

Auf Rh(111) liegt die ungesättigte C-C-Bindung von Methylazetylen in einer ursprünglich von sp ausgehend stark zu sp² bis sp³ rehybridisierten Struktur vor [Ben87]. Dies könnte zufällig zu zwei gleichen Bindungsenergien für die Kohlenstoffatome C1 und C2 führen, wie sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet wurden. Jedoch deckt sich der Zerfallspfad auf Rh(111) oberhalb von 270 K über ein Ethylidin-Intermediat (\equiv C-CH₃) sowie C_xH-Spezies zu Kohlenstoff als Endprodukt der Dehydrierung nicht mit den Ergebnissen dieser Studie.

Auf der rekonstruierten Ir(110)-(1 \times 2)-Oberfläche findet zwischen 100 und 130 K die dissoziative Adsorption bzw. Dehydrierung von gesättigten und ungesättigten C₃-Kohlenwasserstoffen - darunter Propen - zu einem C₃H₂-Intermediat statt [Szu84]. Die C-CH₂-C-Spezies wird hierbei durch vollständige Dehydrierung der beiden terminalen Kohlenstoffato-

me der C₃-Kohlenwasserstoffe unter gleichzeitiger Wanderung von Wasserstoff („1,2 H-Shift“) zum verbrückenden Kohlenstoffatom gebildet [Szu84]. Das C-CH₂-C-Fragment koordiniert vermutlich mit den beiden terminalen Kohlenstoffatomen unter Ausbildung von σ -Bindungen an die Metalloberfläche [Szu84]. Diese Struktur würde im Photoemissionsspektrum zwei Peaks mit einem Peakflächenverhältnis von 2:1 ergeben (C1 und C3 : C2). Weiterhin würden die Wasserstoffe der Methylengruppe (-CH₂-) sehr nahe an die Ni(100)-Oberfläche heranreichen und dadurch eine mögliche Erklärung für das gleichzeitige Brechen von C-H- und C-C-Bindungen während des letzten Dehydrierungsschrittes hin zu karbidischem Kohlenstoff darstellen. Interessanterweise wurde eine ähnliche Struktur vor einigen Jahren beim Zerfall von C₃-Kohlenwasserstoffen auf Ni(100) gefunden [Tja97]. So sollen Dihalopropane thermisch aktiviert einen Zyklisierungsmechanismus durchlaufen, bei dem Kohlenstoff-Halogen-Bindungen zwischen 140 und 180 K unter der Bildung von C₃-Oberflächen-Metallazyklen dissoziieren und anschließend in einer intramolekularen Kopplung zu Cyclopropan reagieren. Die Zuordnung des C₃-Intermediates der vorliegenden Arbeit zu einer C-CH₂-C-Spezies kann jedoch verworfen werden, da aus UPS-Daten ersichtlich ist [Kle98b], dass bei der thermischen Zersetzung von Propen auf Ni(100) die Methyl-Gruppe erst zwischen 300 und 400 K zerfällt, also deutlich oberhalb des Temperaturbereichs von ungefähr 100 bis 200 K, der für die Ausbildung der C-CH₂-C-Spezies in der Literatur angegeben wird [Szu84], [Tja97].

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass eine exakte Zuordnung des Intermediates, das bei 200 K aus dem Zerfall von Propen auf Ni(100) gebildet wird, nicht getroffen werden kann. Immerhin konnte in der vorliegenden Studie die Identifizierung dieser Spezies auf ein C₃-Intermediat C₂H_xCH₃, welches eine Methyl-Gruppe besitzt, eingegrenzt werden. Diese Identifizierung stellt einen eindeutigen Fortschritt im Vergleich zur vorherigen verschwommenen Zuordnung durch Kleyna et al. [Kle98b] als „C_xH_y“-Spezies dar.

Oberhalb von 300 K ist ein Anstieg des Peaks bei 283,00 eV zu beobachten, welcher karbidischem Kohlenstoff zugeordnet wird (s. Abbildung 4.28 (e)). Gleichzeitig geht die Intensität der Peaks „new₁“ und „new₂“ unter Beibehaltung des Intensitätsverhältnisses von 2:1 zurück. Bei 370 K sind die Peaks vollständig verschwunden. Stattdessen ist im Spektrum der Peak von karbidischem Kohlenstoff als vollständiges Dehydrierungsprodukt bei 282,90 eV zu sehen (Abb. 4.28 (f)). In Übereinstimmung dazu detektierten Kleyna et al. [Kle98b] oberhalb von 300 K nur noch die Desorption von Wasserstoff. Im Bereich von 200 bis 500 K beobachtet man eine Verschiebung des karbidischen Kohlenstoffs zu niedrigeren Bindungsenergiewerten hin. Interessanterweise wurde dieser Effekt bereits für die Systeme Azetylen, Ethylen und Methanol auf Ni(100) beobachtet (vgl. Kapitel 4.1.3.1, 4.1.3.2 und 6.1.2). Mögliche Erklärungsansätze sind in Kapitel 4.1.3.2 näher erläutert.

Trotz zahlreicher Versuche konnten CO und karbidischer Kohlenstoff als Verunreinigungen bei den Experimenten nicht vollständig eliminiert werden. In LEED-Aufnahmen nach TP-XPS-Experimenten bis 500 K, bei denen zu Beginn des Experimentes (105 K) die Oberfläche mit Multilaggen von Propen belegt wurde (vgl. Abb. 4.26 (a)), findet man eine $(2 \times 2)_{p4g}$ -Überstruktur. Dieses LEED-Bild entspricht formal einer Oberflächenstruktur mit einer Kohlenstoff-Bedeckung von 0,5 „ML“ (Bedeckung bezogen auf Gesamtzahl der Oberflächensubstratome), wird jedoch wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, aufgrund der Ausbildung von Inseln bereits ab einer Bedeckung von 0,2 ML beobachtet [Kli93]. Um die maximale Kohlenstoffverunreinigung zu Beginn des TP-XPS Experimentes abzuschätzen, nimmt man die Kohlenstoffbedeckung am Ende der TP-XPS-Messung, die zu dem o.g. LEED-Bild führt, mit 0,5 ML an. Aus einem Vergleich der C 1s-Intensität dieses Spektrums mit der Intensität des Spektrums zu Beginn des Experimentes kann man dann die Kohlenstoffverunreinigung bei 105 K berechnen. Hieraus ergibt sich ein Wert von maximal 0,02 ML Kohlenstoffverunreinigung. Während karbidischer Kohlenstoff und seine Hydrierung bereits untersucht wurde [He97], existieren in der Literatur noch keine Studien zur Wechselwirkung von karbidischem Kohlenstoff mit koadsorbierten Kohlenwasserstoffen auf Ni(100). Trotz unterschiedlicher Mengen karbidischen Kohlenstoffs zu Beginn der TP-XPS-Experimente konnte kein Einfluss auf die Adsorption und den Zerfall von Propen im Rahmen dieser Arbeit festgestellt werden.

Auf einer sauberen Ni(100)-Oberfläche adsorbiert CO bevorzugt auf On-top- und Brückenplätzen mit Bindungsenergien von 285,9 bzw. 285,5 eV [Uvd88, Ant90, Til92, Zda94]. In der vorliegenden Arbeit resultiert die Adsorption von CO unterhalb von 200 K in zwei Peaks bei 284,95 und 285,42 eV. Basierend auf Arbeiten von Tillborg et al. [Til92], die die Koadsorption von Wasserstoff und CO auf Ni(100) untersuchten, kann der Peak bei 284,95 eV CO auf einem Lochplatz („(CO)_{Hollow}“) und der Peak bei 285,42 eV CO auf einem Brückenplatz („(CO)_{Bridge}“) zugeordnet werden, der bei höheren Temperaturen (300 K) bis 285,53 eV verschiebt. Dabei geht dessen Halbwertsbreite von 0,41 auf 0,33 eV zurück. Bei höheren Temperaturen um 340 K, wenn CO-Desorption einsetzt, wird ein weiterer Peak „(CO)_{On-top}“ bei 285,91 eV sichtbar, der die Adsorption von CO auf On-top-Plätzen repräsentiert. Der Einfluss von CO auf den thermischen Zerfall von deuteriertem Ethylen, C₂D_x (Vinyl, Azetylen/Vinyliden, Azetylid) und CD-Fragmenten auf Ni(100) wurde mit Hilfe von TPD, AES, XPS, UPS und Austrittsarbeits-Messungen untersucht [Akh87]. Es stellte sich heraus, dass die Reaktionstemperatur für den Zerfall dieser Spezies, die normalerweise etwa 200 bis 300 K beträgt, bei Koadsorption einer gesättigten Lage von CO auf 375 K ansteigt. Die Autoren führen diesen Stabilisierungseffekt, der etwa zwei CO-Moleküle pro Kohlenwasserstoff-Spezies benötigt, nicht auf attraktive Wechselwirkungen zwischen CO und dem jeweiligen Kohlenwasserstoff zurück, sondern auf die Blockierung von Adsorptionsplätzen sowie auf repulsive Wechselwirkungen, die die C₂D_x-Ni-Bindung schwächen. Die im

Rahmen der vorliegenden Arbeit als Koadsorbent von Propen auftretenden CO-Mengen sind im Vergleich zur oben genannten Studie deutlich geringer. Vergleicht man die relativen Peakintensitäten von CO und karbidischem Kohlenstoff (die Bedeckung von letzterem wurde wie bereits erwähnt zu 0,02 ML bestimmt), so weist die am stärksten verunreinigte Probe des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes 0,15 ML CO auf.

Die Koadsorption von Propen und/oder dessen Zerfallsprodukten scheint die Adsorption von CO auf Ni(100) zu beeinflussen. Wie bereits erwähnt, beobachtet man in der vorliegenden Arbeit die Adsorption von CO unterhalb von 200 K in Loch- und Brückenplätzen anstatt in On-top- und Brückenplätzen, wie dies auf der reinen Oberfläche der Fall ist [Til92]. Analog zu den oben erwähnten Koadsorptionsexperimenten von Akhter und White [Akh87] kann diese Veränderung des Adsorptionsverhaltens auf die Koadsorption von CO mit Wasserstoff als Dehydrierungs-Nebenprodukt zurückgeführt werden, die zu einer Schwächung der Ni-CO-Bindung führt. Ein analoges Koadsorptionsverhalten findet man weiterhin beim Wechsel des CO-Adsorptionsplatzes vom Lochplatz zum Brückenplatz, der gerade bei der Temperatur (205 K) einsetzt, bei der sich di- σ -gebundenes Propen in eine neue Spezies umwandelt. Jedoch scheinen diese Koadsorptionseffekte keinen Einfluss auf die Adsorption und die thermische Stabilität von Propen zu haben, da die TP-XPS-Serien mit unterschiedlichen koadsorbierten CO-Mengen (C 1s-Intensität CO:Propen = 1:5 bis 1:7) miteinander konsistent sind. Ähnliches wurde bei der Koadsorption von Propen und CO auf Ir(110) festgestellt [Szu84]. Dort vermindert die vorherige CO-Adsorption zwar die Menge an adsorbierbarem Propen durch Blockierung der freien Oberflächenplätze, andererseits wurde jedoch die *nachträgliche* CO-Adsorption, wie dies auch in der vorliegenden Arbeit der Fall ist, durch zuvor adsorbiertes Propen verhindert.

Vergleicht man schließlich die Ergebnisse der TP-XPS-Messungen mit dem thermischen Verhalten von Propen auf anderen Oberflächen, so stellt man überraschende Unterschiede fest. So wurden wie bereits erwähnt im Rahmen dieser Arbeit weder Allen noch Methylazetylen als Intermediate gefunden, wie sie für Mo(100) und Ir(110) vorgeschlagen werden [Szu84], [Wu97], [Wan91]. Auf Pt(111) bildet sich aus rehybridisiertem di- σ -Propen Propylidin ($\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$), das sich bei höheren Temperaturen zu C_2 und CH zersetzt [Ave86]. Dagegen unterdrückt das Aufdampfen von Zinn durch Ausbildung einer Oberflächenlegierung die Reaktion zu Propylidin, so dass die molekulare Desorption von Propen auf der Sn/Pt(111)-Oberfläche dominiert [Tsa97]. Auf Ru(0001) und Rh(111) reagiert di- σ -Propen zu Propylidin, das sich weiter zu Ethylidin und kleineren C_xH -Fragmenten zersetzt [Sak92, Ran93, Koe82b, Ben87]. In diesem Zusammenhang wurde darüber spekuliert, dass die Anwesenheit von Wasserstoff beim Zerfall von Propylidin zur Bildung von Ethylidin führen könnte [Ben87]. Analog dazu könnte koadsorbiertes Wasserstoff beim Zerfall von Propen auf Ni(100) zur Bildung von Propylidin oder Ethylidin führen, was jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte.

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der Peakzuordnungen, Bindungsenergien, Halbwertsbreiten (FWHM) und Temperaturbereiche für die Adsorption und den Zerfall von Propen auf Ni(100).

Peak	Bindungs- energie ^b [eV]	FWHM ^a [eV]	Zuordnung
Propen Gasphase ^c			
C1	290,18	0,387	Vinyl-Gruppe
C2	290,69	0,387	Vinyl-Gruppe
C3	290,67	0,387	Methyl-Gruppe
π -gebundenes Propen 105 K ^d			
C1	283,61	0,48	Vinyl-Gruppe
C2	284,01	0,39	Vinyl-Gruppe
C3	284,14-284,28	0,50-0,62	Methyl-Gruppe
σ -gebundenes Propen 150 K			
C1	283,57	0,43	Vinyl-Gruppe
C2	283,95	0,33	Vinyl-Gruppe
C3	284,08-284,20	0,55-0,62	Methyl-Gruppe
C ₂ H _x CH ₃ 300 K („new“)			
new ₁ (C1,2)	283,46	0,36	C ₂ H _x CH ₃
new ₂ (C3)	284,54	0,49	Methyl-Gruppe
CO ^e 105-300 K			
(CO) _{Hollow}	284,95	0,41	Lochplatz
(CO) _{Bridge}	285,42-285,53	0,33-0,41	Brückenplatz
(CO) _{On-top}	285,91	0,33	On-top-Platz
Karbidischer Kohlenstoff 105-500 K			
C _{ads}	282,90-283,05	0,28	Karbidischer Kohlenstoff (370 K)

^aDie Gauß-Breite von verschiedenen TP-XPS-Experimenten variiert im Bereich 130 bis 180 meV.

^bDie Bindungsenergieskala wurde, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben, dass der Peak des karbidischen Kohlenstoffs einen Wert von 282,90 eV annimmt, wie von Zdansky et al. [Zda94] berichtet.

^cAus Saethre et al. [Sae97], bezogen auf das Vakuumniveau.

^dDurchschnittstemperaturen der maximalen Intensität mehrerer TP-XPS-Experimente.

^eDie Zuordnung von CO basiert auf der Arbeit von Tillborg et al. [Til92].

4.3 Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse

In diesem abschliessenden Kapitel über die Reaktivität ungesättigter nichtzyklischer Kohlenwasserstoffe auf Ni(100) sollen zunächst nochmals kurz die Ergebnisse der zeitabhängigen Adsorptions- und TP-XPS-Experimente von Kapitel 4.1 und 4.2 für Azetylen, Ethylen und Propen auf Ni(100) zusammengefasst werden. Anschließend wird die thermische Reaktivität von Azetylen und Ethylen miteinander verglichen und dem Verhalten von Propen gegenübergestellt.

Azetylen und Ethylen adsorbieren bei Temperaturen von etwa 100 K ausschließlich molekular und bilden bei hoher Gasdosierung eine chemisorbierte Monolage aus. Zeitabhängige Adsorptionsexperimente deuten jeweils auf Precursor-assistierte Adsorption hin.

Im Azetylen-System beobachtet man bei Temperaturerhöhung auf 250 K zunächst die Ausbildung einer Azetylid-Spezies (CCH), die ab 280 K zu karbidischem Kohlenstoff zerfällt. Parallel existiert ein alternativer Zerfallspfad, bei dem Azetylid ab 350 K zunächst zu Methylidin (CH) reagiert, bevor dieses dann seinerseits zu karbidischem Kohlenstoff dehydriert wird.

Im Ethylen-System reagiert zunächst Ethylen oberhalb von 150 K zu einem Vinyl-Adsorbat (C_2H_3). Bis 300 K desorbiert daneben ein Teil des Etyhlens molekular, was zu einer Abnahme der C 1s-Gesamtintensität führt. Die Vinyl-Spezies zerfällt bereits ab 160 K weiter zu Azetylen und ist bei 220 K vollständig umgesetzt. Dabei konnte die Identifizierung der Azetylen-Spezies durch Fingerprint-Spektren aus dem zuvor untersuchten Azetylen-System unterstützt werden. Bei Erhöhung der Temperatur durchläuft das gebildete Azetylen die gleichen Intermediate wie im Azetylen-System, d.h. Azetylid und karbidischer Kohlenstoff und auch die Parallelreaktion von Azetylen über eine Methylidin-Spezies zu karbidischem Kohlenstoff wie im Azetylen-System werden beobachtet.

Die C 1s-Spektren des zeitabhängigen Adsorptionsexperiments von Propen auf Ni(100) weisen bei 105 K für Submonolagen- bis Monolagen-Bedeckungen wie schon die Systeme Azetylen und Ethylen auf eine Precursor-assistierte Adsorption und die Besetzung nur eines Adsorptionsplatzes hin. Die Ergebnisse legen nahe, dass dabei Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sowie ein ungeordnetes Phasenwachstum auftreten. Hohe Gasexpositionen führen zur Ausbildung von Propen-Multilagen, die bei Erhöhung der Temperatur bis 150 K molekular desorbieren und ausschließlich eine Propen-Monolage zurücklassen.

Im TP-XPS-Experiment adsorbiert Propen bei 105 K zunächst in π -Geometrie. Zwischen 105 und 150 K zeigt eine Verschiebung der C 1s-Bindungsenergie den Übergang zu σ -gebundenem Propen an. Oberhalb von 200 K ändert sich das XP-Spektrum abrupt und σ -gebundenes Propen wandelt sich unter Abspaltung von Wasserstoff unter Beibehaltung des C_3 -Grundgerüsts und der Methyl-Gruppe bis 300 K vollständig in eine neue Spezies $C_2H_xCH_3$ um. Oberhalb von et-

wa 300 K setzt deren weiterer Zerfall zu karbidischem Kohlenstoff ein, der als Endprodukt der Dehydrierung oberhalb von 370 K als einzige Spezies auf der Oberfläche vorliegt.

Die Dehydrierungssequenzen von Azetylen und Ethylen zeigen eine Reihe von Gemeinsamkeiten. Betrachtet man die darin vorkommenden Spezies, so fällt auf, dass das Reaktionssystem von Azetylen in der Dehydrierungskaskade von Ethylen als Subsystem enthalten ist. Auch weisen gleiche Spezies oft fast identische Fitparameter auf. Im Fall des Azetylens als Zerfallsprodukt von Vinyl nutzt man diese „Fingerprint“-Eigenschaft aus dem Azetylen-System sogar zur Identifizierung des Azetylen-Intermediats im Ethylen-System aus. Lediglich die Azetylid-Spezies (CCH) weist in den beiden Systemen signifikant unterschiedliche Werte in punkto Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Intensitätsverhältnis auf. Dies deutet auf eine starke elektronische Veränderung der Azetylid-Spezies durch unterschiedliche Koadsorbat-Wechselwirkungen hin.

Vergleicht man die Temperaturen bei Reaktionsbeginn (T_{onset}) und bei Maximalintensität (T_{max}) (s. Tabellen 4.1 und 4.3) für die gemeinsamen Oberflächenspezies CCH, CH und C in den beiden Zerfallsreihen, so fällt auf, dass beim Azetylen-Zerfall alle Dehydrogenierungsschritte zu höheren Temperaturen verschoben sind. Ursache hierfür könnten unterschiedliche Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sein, insbesondere die Blockierung von Adsorptionsplätzen, was im Folgenden näher erläutert wird.

Laut Literaturergebnissen [Zhu88], [Koe82a] desorbieren ausgehend von einer chemisorbierten Sättigungsbelegung von Ethylen auf Ni(100) bei Temperaturerhöhung etwa 40 bis 50 % der Moleküle. Dagegen findet ausgehend von einer chemisorbierten Monolage von Azetylen auf Ni(100) überhaupt keine Desorption statt [Zhu88]. Es verbleiben ohne die Berücksichtigung von Diffusionsprozessen in das Volumen laut Literatur beim Zerfall von Azetylen mit 0,76 „ML“ (Bedeckung bezogen auf Gesamtzahl der Oberflächensubstratome) die doppelte Menge an karbidischem Kohlenstoff auf der Oberfläche wie beim Zerfall des Ethylens [Zhu88], [Koe82a]. Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, dass karbidischer Kohlenstoff Reaktionszentren auf Oberflächen blockieren kann [Ko79]. Aus diesem Grund befinden sich beim Zerfall von Azetylen deutlich mehr Kohlenwasserstoff-Intermediate und karbidischer Kohlenstoff auf der Oberfläche als bei der thermischen Dehydrierung von Ethylen. Obwohl Ethylen (C_2H_4) doppelt so viele Wasserstoffe wie Azetylen (C_2H_2) enthält, kann der abgespaltene Wasserstoff die geringere Anzahl an adsorbierten Spezies im Ethylen-System nicht kompensieren. Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit in Übereinstimmung mit Überlegungen von Zhu et al. [Zhu89] für das Azetylen-System geschlossen, dass die adsorbierten Spezies selbst (einschließlich Azetylen, Wasserstoff und karbidischem Kohlenstoff) die Bildung der Zerfallsprodukte CCH, CH und C inhibieren, indem sie Reaktionszentren auf der Oberfläche besetzen und/oder blockieren. Dies führt im Vergleich zum Ethylen-System zu höheren Reaktionstemperaturen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen somit Zhu et al. [Zhu89], die basierend auf indirekten Messungen wie

Wasserstoff-Desorption bei erhöhten Temperaturen postulierten, dass durch die Blockierung von Reaktionszentren im Azetylen-Zerfallssystem nur noch Adsorptionsplätze geringerer Reaktivität zugänglich sind. Erst bei hohen Temperaturen gleicht sich das Zerfallsverhalten von Azetylen und Ethylen wieder an. So können wie in Kapitel 4.1.3.2 dargelegt, die XPS-Ergebnisse dahingehend gedeutet werden, dass sich durch Diffusion bzw. Segregation von Kohlenstoff bei etwa 500 K eine stabile Bedeckung von etwa 0,5 ML ausbildet, die der Überstruktur Ni(100)(2×2)*p*4g zugeschrieben werden kann.

An der Aufklärung der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen bzw. Temperaturen, bei denen Umsetzungen einsetzen, für die thermische Dehydrierung von Azetylen und Ethylen werden die Vorteile von XPS unter Verwendung von Synchrotronstrahlung besonders deutlich. So konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals für den thermischen Zerfall von Azetylen und Ethylen quasikontinuierliche *und* quantitative *in situ*-Messungen von Spezies und Prozessen *auf* der Ni(100)-Oberfläche durchgeführt werden. Dies war insbesondere möglich ohne sich wie zuvor [Zhu88], [Zhu89] bei der Interpretation der Oberflächenprozesse auf *indirekte* Messmethoden beschränken zu müssen.

Erweitert man die Diskussion auf das System Propen auf Ni(100), so stellt man fest, dass in allen TP-XP-Spektrenserien eine Verschiebung des karbidischen Kohlenstoffs zu niedrigeren Bindungsenergien (bei Propen erst oberhalb von 200 K) sowie bei allen zeitabhängigen Adsorptionsexperimenten mit zunehmender Bedeckung eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien zu beobachten ist. Wie bereits in Kapitel 4.1.3.2 ausgeführt, liegen diesem Effekt vermutlich Koadsorbat-Wechselwirkungen zu Grunde, die auch im System Methanol auf Ni(100) zu beobachten sind (vgl. Kapitel 6.1).

Vergleicht man die Dehydrierung von Azetylen und Ethylen auf der einen und Propen auf der anderen Seite, so wird deutlich, dass außer karbidischem Kohlenstoff, der bei hohen Temperaturen bei allen Systemen als Endprodukt vorliegt, das Propen-System keine weitere gemeinsame Spezies aufweist. Die Unterschiede überwiegen also, obwohl man beim Zerfall des Propens als Ethylen-Homologem eine Fülle von Gemeinsamkeiten erwartet hätte, wie dies zum Beispiel auf der Pt(111)-Oberfläche der Fall ist [Koe82b], [Sal82]. Weiterhin ist es überraschend, dass die Spaltung von C-C- und C-H-Bindungen von Ethylen im Vergleich zu Propen eine niedrigere Aktivierungsenergie aufweist. So sollten laut Literatur sp^3 -gebundene Wasserstoffe (wie die Methyl-Wasserstoffe des Propens) schwächer an das Kohlenstoffatom gebunden sein als sp^2 -gebundene Wasserstoffe (wie im Ethylen) [Sch88], [Dea85], [Sie90], die C-H-Spaltung der Methyl-Gruppe also bei niedrigeren Temperaturen stattfinden als die Dehydrierung von Ethylen. Tatsächlich jedoch beobachtet man, dass die Bildung von Vinyl und weiterer Spezies wie Azetylen, Azetylid, Methylidin und karbidischem Kohlenstoff, die formal sogar einen noch

niedrigeren Hybridisierungsgrad aufweisen und deren Bildung deshalb nochmals deutlich erschwert sein sollte, bereits unterhalb von 300 K vorliegen, wogegen die Methyl-Gruppe des C₃-Intermediats im Propen-System erst oberhalb von 300 K dehydriert wird. Die Dehydrierungsprodukte der Methyl-Gruppe (CH₂ und CH) reagieren anschließend schnell zu karbidischem Kohlenstoff weiter, so dass weder CH₂ noch CH auf der Oberfläche nachweisbar sind. Vermutlich liegt die Aktivierungsenergie für deren Dehydrierung, wiederum entgegen allgemeiner Vorhersagen [Sch88], [Dea85], [Sie90], also *unterhalb* der Aktivierungsbarriere für die C-H-Spaltung der Methyl-Gruppe. Dies ist in Übereinstimmung mit Studien über die Zerfallskinetik von Methyl aus Methylodid auf Ni(100) [Zho87]. Nimmt man an, dass die Kohlenstoffatome von di-σ-adsorbiertem Propen sp³ (re-)hybridisiert sind und daher eine vergleichbare Bindungsstärke zum Wasserstoff wie ein Methyl-Kohlenstoff aufweist, so ist es im Rahmen obiger Bindungsstärke-Trends einleuchtend, dass das C₃-Gerüst samt gebundener Wasserstoffe bis zur Dehydrierung der Methyl-Gruppe erhalten bleibt und sich anschließend in sehr schnellen Folgereaktionen, also quasi instantan, zu karbidischem Kohlenstoff umwandelt. Eine analoge Erklärung wurde bereits für das System Propen auf Pd(100)-p(2×2)-O vorgeschlagen, wo die reaktivsten C-H-Bindungen von den vinylischen statt den allylischen Kohlenstoffatomen gebildet wurden. Dort wird argumentiert, dass letztere stark sp³ (re-)hybridisiert in einer di-σ-Bindungsgeometrie vorliegen und dadurch die Methyl-Gruppe desaktivieren [Guo97].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass man bei Erhöhung der Kohlenstoffanzahl von Ethylen zu Propen, d.h. dem Fortsetzen der homologen Reihe, drastische Unterschiede in der thermischen Reaktivität der Moleküle beobachtet. Somit wird deutlich, dass Eigenschaften und Reaktivität von Adsorbatsystemen nicht immer in einfacher Weise auf deren Homologe übertragen werden können.

Ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe auf Ni(111)

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der thermische Zerfall verschiedener *nichtzyklischer* Olefine wie Azetylen, Ethylen und Propen untersucht wurde, erfolgt in diesem Kapitel der Übergang zu *zyklischen* ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Am Beispiel der Dehydrierung von Cyclohexen auf Ni(111) werden mit Hilfe von TPD- und XPS-Experimenten Intermediate identifiziert und Übergangstemperaturen ermittelt. Gleichzeitig dient diese Studie dazu, Möglichkeiten und Grenzen der *in situ*-Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation aufzuzeigen.

Das vorliegende Kapitel fasst die wichtigsten Ergebnisse einer am Arbeitskreis durchgeführten Diplomarbeit [Pap02] zusammen, die im Kontext der vorliegenden Arbeit betreut wurde.

5.1 Einführung

Während auf Ni(111) Cyclohexan bei thermischer Aktivierung vollständig desorbiert [Zeb91], wird Cyclohexen zu Benzol dehydriert. Die bisher einzigen Untersuchungen am System Cyclohexen auf Ni(111) stellen TPD-Untersuchungen Anfang der 80er Jahre von Tsai et al. [Tsa82a], [Tsa82b], [Hel05] dar, in denen berichtet wird, dass Cyclohexen sich unter Erwärmen zum Teil zu Benzol zersetzt, zum Teil molekular desorbiert. Allerdings wurde Cyclohexen in diesen Studien bei Temperaturen von 298 K bis 348 K adsorbiert. Ohne den Ergebnissen der vorliegenden Studie vorgreifen zu wollen, sei gesagt, dass bei diesen Temperaturen sowohl Desorptions- als auch Reaktionsprozesse bereits eingesetzt haben. Um diese weitgehend auszuschließen, wurden die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten zyklischen C₆-Kohlenwasserstoffe bei tiefen Temperaturen (85 und 120 K) adsorbiert. Für die Ni(100)-Oberfläche ist als mögliches Intermediat des Cyclohexen-Zerfalls zu Benzol unter anderem 1,3-Cyclohexadien postuliert worden [Tja96] (s. Abbildung 5.1). Daneben führt auch die Dehydrierung von 1,4-Cyclohexadien auf Ni(100) zu Benzol (s. Abbildung 5.1). In Analogie zur Reaktivität von Ni(100) wurden deshalb im Rahmen der vorliegenden Arbeit für Ni(111) ebenfalls die Cyclohexadien-Isomere untersucht.

Im Folgenden werden TPD- und XPS-Messungen für Cyclohexen, 1,3- und 1,4-Cyclohexadien sowie Benzol auf Ni(111) vergleichend vorgestellt. Durch Korrelation der molekulspezifischen „Fingerprint“-Spektren und typischer temperaturabhängiger Intensitätsverläufe werden daraus Aussagen über Zwischenstufen und Übergangstemperaturen der Dehydrierung von Cyclohexen zu Benzol abgeleitet. Darüber hinaus wird auf den Zerfall von Benzol bei höheren Temperaturen eingegangen.

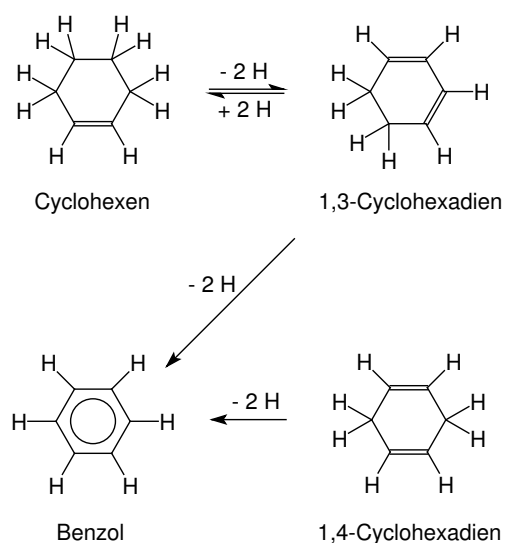


Abbildung 5.1: Dehydrierung von Cyclohexen, 1,3- und 1,4-Cyclohexadien zu Benzol auf Ni(100) (nach Ref. [Tja96]).

5.2 Vergleich der TPD-Messungen

Im Folgenden soll zunächst auf die TPD-Experimente eingegangen werden, die an einer arbeitskreiseigenen Apparatur [Pap02], [Bra03] durchgeführt wurden. Dazu wurden jeweils gleiche Dosen (2,4 L) von Cyclohexen, 1,3- und 1,4-Cyclohexadien sowie Benzol bei 85 K auf Ni(111) adsorbiert. Anschließend detektierte man während des Durchfahrens einer linearen Heizrampe von 2 K/s mit dem Massenspektrometer die Masse $m/e=78$. Die so erhaltenen Massenspektren sind in Abbildung 5.2 dargestellt und repräsentieren die Desorption von molekularem Benzol, das entweder bei tiefen Temperaturen adsorbiert oder durch Reaktionen auf der Oberfläche gebildet wurde. Alle in dieser Studie adsorbierten Moleküle bilden bei tiefen Temperaturen Multilagenaus, die unterhalb von 200 K desorbieren (s. Abbildung 5.2 und [Pap02]) und dabei im TPD Signale der Masse $m/e=78$ (formal „ C_6H_6 “) zeigen. Im Fall von Cyclohexen und den Cyclohexadien-Isomeren ist dies jedoch auf Fragmentierungsprozesse der Muttermoleküle im Massenspektrometer zurückzuführen. Im Folgenden soll die Diskussion auf die Signale oberhalb von 200 K beschränkt werden, die der Desorption von Benzol entsprechen.

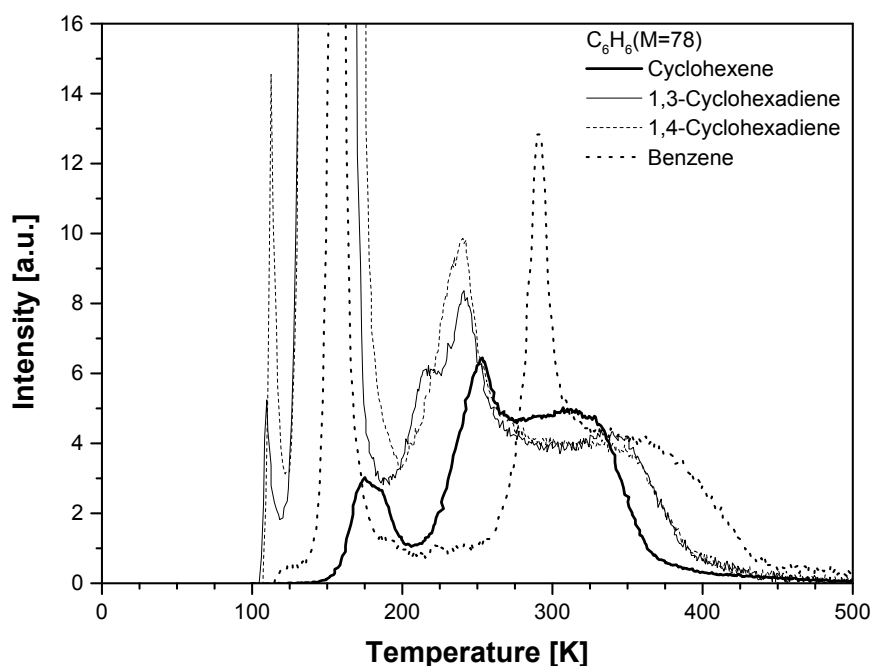


Abbildung 5.2: Vergleich der Desorption von Benzol ausgehend von der Adsorption verschiedener zyklischer C_6 -Kohlenwasserstoffe (Legende ist in Abbildung 5.2 angegeben); $T_{ads} = 85$ K, $\beta = 2$ K/s, Dosis = 2,4 L.

Adsorbiert man Benzol bei 85 K, so beobachtet man bei etwa 290 K im TPD ein scharfes Maximum der Benzol-Desorption (vgl. Abb. 5.2 „Benzene“). Das Maximum des durch Dehydrierung von Cyclohexen entstandenen Benzols ist dagegen bereits bei 255 K und des durch

Dehydrierung von 1,3- und 1,4-Cyclohexadien gebildeten Benzols sogar bereits bei 240 K beobachtbar. Diese zu niedrigeren Temperaturen verschobene Desorption von Benzol könnte durch Koadsorption von Wasserstoff, der aus dem Zerfall der Benzol-Vorläufermoleküle stammt, hervorgerufen werden. Dieser Wasserstoff blockiert möglicherweise Adsorptionsplätze für die entstandenen Benzolmoleküle und zwingt diese zur (frühzeitigen) Desorption. Analog dazu wurde bereits beim Koadsorptionssystem von Benzol mit Wasserstoff auf W(110) beobachtet, dass Wasserstoff die Adsorption von Benzol blockiert [Whi99]. Die Desorption des aus Vorläufermolekülen entstandenen Benzols bei niedrigeren Temperaturen zeigt weiterhin, dass 1,3- und 1,4-Cyclohexadien die thermisch instabilsten Moleküle sind und zuerst zerfallen, gefolgt von Cyclohexen bei höheren Temperaturen. Die Desorption von Benzol aus den Cyclohexadien-Isomeren und Cyclohexen setzt bei 200 bzw. 220 K ein. Da die TPD-Technik (im Gegensatz zum Beispiel zu XPS) keine Informationen über Spezies *auf* der Oberfläche liefert, stellen diese Temperaturen lediglich Obergrenzen für den Einsatz der Dehydrierung dar.

Desweiteren wurden für die verschiedenen zyklischen C₆-Adsorbate analog den oben beschriebenen TPD-Spektren der Masse $m/e=78$ Messungen für die Wasserstoff-Desorption (Masse $m/e=2$) durchgeführt (Abbildung 5.3). Der unterhalb von 200 K zu beobachtende Wasserstoff stammt wiederum aus Fragmentierungsprozessen der desorbierenden Muttermoleküle im Massenspektrometer, repräsentiert also keinen molekular desorbierenden Wasserstoff. Wiederum soll die Diskussion auf den Temperaturbereich oberhalb von 200 K beschränkt werden.

Benzol als das Molekül mit den wenigsten Wasserstoffatomen zeigt lediglich ein Desorptionsmaximum für H₂ bei 430 K, mit einer Flanke bis 670 K. 1,3- und 1,4-Cyclohexadien besitzen zwei zusätzliche Wasserstoffatome und zeigen die Ausbildung eines zweiten Maximums bei 390 K. Dieses tritt auch im TPD-Spektrum von Cyclohexen auf, welches nochmals zwei zusätzliche Wasserstoffatome besitzt, umfasst aber in etwa die doppelte Peakintensität im Vergleich zu Cyclohexadien. Auch im Fall von Cyclohexen bleibt das Maximum bei 430 K erhalten, verliert nur im Vergleich zum Desorptionssignal der übrigen C₆-Kohlenwasserstoffe an Intensität. Die Menge des insgesamt desorbierenden Wasserstoffs nimmt erwartungsgemäß mit der Anzahl der Wasserstoffatome pro Molekül zu. Der Peak bei 390 K ist auf rekombinativ desorbierende Wasserstoffatome zurückzuführen, die an ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden waren. Bei 1,3- und 1,4-Cyclohexadien ist die Anzahl der sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome gleich, entsprechend auch die Menge an desorbierendem Wasserstoff. Cyclohexen weist mit vier sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen die doppelte Anzahl an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen wie die Cyclohexadien-Isomere auf. Entsprechend kann man einen Wasserstoff-Desorptionspeak bei 390 K mit doppelter Peakfläche detektieren. Das Desorptionsspektrum ab 430 K ist für alle Moleküle sehr ähnlich und stellt die Wasserstoffdesorption für den Zerfall von aus Dehydrierungsprozessen entstandenem oder bei tiefen Temperaturen adsorbiertem Benzol dar.

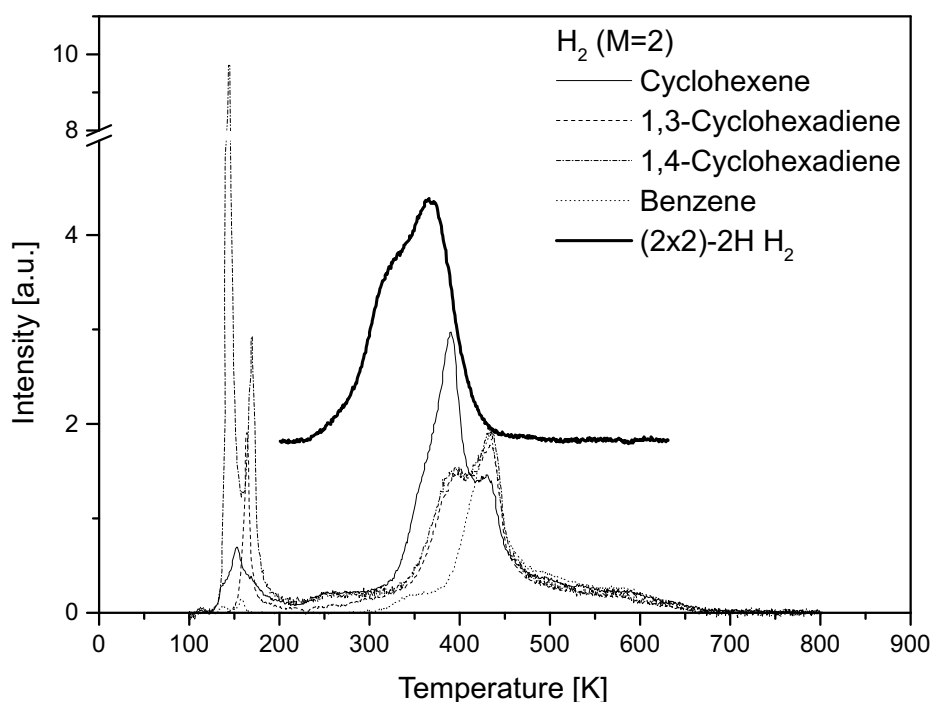


Abbildung 5.3: Vergleich der H_2 -Desorption verschiedener zyklischer C_6 -Kohlenwasserstoffe (Legende ist in Abbildung 5.3 angegeben); $T_{ads} = 85$ K, $\beta = 2$ K/s, Dosis = 2,4 L. Desweiteren ist das Spektrum der Wasserstoffdesorption einer (2×2) - $2H$ Überstruktur auf Ni(111) ($\Theta = 0,5$ „ML“ (bezogen auf die Gesamtzahl der Oberflächenatome des Substrates) aufgeführt [Ham93], [Bra03].

Schließt man stabilisierende Wechselwirkungen von Wasserstoff mit koadsorbierten Kohlenwasserstoff-Spezies aus und postuliert instantane Wasserstoff-Desorption, da Wasserstoff auf der reinen Ni(111)-Oberfläche deutlich unterhalb von 320 K desorbiert (vgl. Abbildung 5.3), so kann man die Temperatur bestimmen, bei der die Dehydrierung von Cyclohexen und Cyclohexadien einsetzt. Der beobachtete Einsatz der Dehydrierung läge dann einheitlich bei etwa 320 K, was aus dem Einsatz der Wasserstoff-Desorption geschlossen wird, wenn man die geringe Signalintensität bei 220 K vernachlässigt. Da aus den TPD-Spektren der Masse $m/e=78$ jedoch bereits bei 200 bis 220 K die thermische Zersetzung von Cyclohexadien und Cyclohexen nachweisbar ist (vgl. Abb. 5.2), muss man davon ausgehen, dass Wasserstoff durch Koadsorbat-Wechselwirkungen mit Kohlenwasserstoff-Spezies stabilisiert wird. Interessanterweise destabilisiert dieser andererseits wie bereits erwähnt die Adsorption von Benzol. Diese Beobachtungen sind in Einklang mit den XPS-Ergebnissen (s. Kapitel 5.3), wonach ein Teil der Moleküle (teilweise als Dehydrierungsprodukt Benzol) desorbiert, während die restlichen Moleküle vollständig zu Kohlenstoff dehydrieren. Die Aktivierungsbarriere für die weitere Dehydrierung des Benzols ist vermutlich unabhängig von dessen Vorgängermolekülen sowie von Koadsorbat, da die Wasserstoff-Desorptionsspektren aller eingesetzten zyklischen Kohlenwasserstoffe einen Peak bei 420 K sowie eine fast identische Flanke bis 670 K aufweisen.

5.3 Vergleich der XPS-Experimente

5.3.1 XP-Fingerprint-Spektren

Im Rahmen von zeitabhängigen Adsorptionsexperimenten (s. [Pap02]) wurden XP-Fingerprint-Spektren von Cyclohexen, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien und Benzol aufgenommen und in Abbildung 5.4 gegenübergestellt. Experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 5.4. Alle Spektren zeigen einen Hauptpeak bestehend aus zwei nahe beieinanderliegenden Peaks bei etwa 283,8 und 284,2 eV. Man erkennt weiterhin, dass lediglich das Spektrum von Cyclohexen merkliche Unterschiede im Vergleich zu den Spektren der übrigen zyklischen C₆-Kohlenwasserstoffe aufweist. So erscheint im XP-Spektrum des Cyclohexens neben dem Signal bei 283,80 eV ein weiterer Peak bei 283,05 eV.

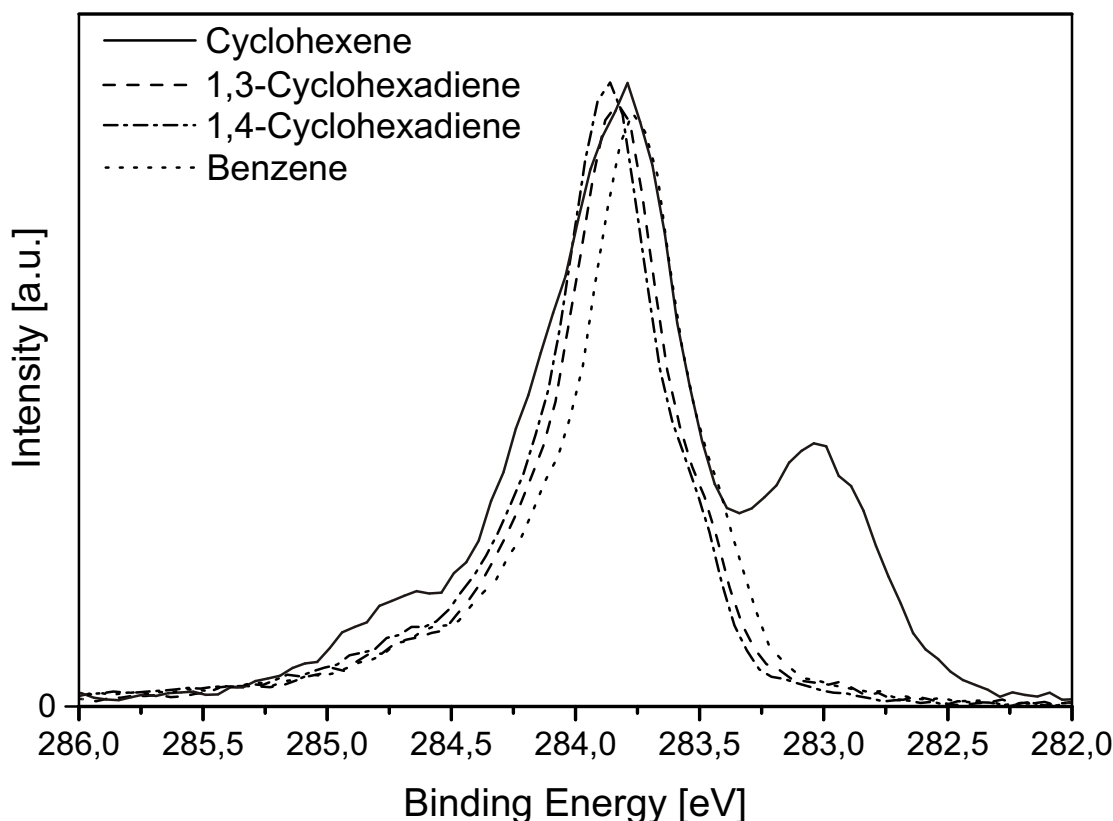


Abbildung 5.4: Vergleich von C 1s-Spektren der zyklischen Kohlenwasserstoffe bei hoher Bedeckung (Legende ist in Abb. 5.4 angegeben); aufgenommen im Rahmen von zeitabhängigen Adsorptionmessungen ohne Multilagenadsorption; $T_{ads} = 120$ K, Dosis = 1 - 2 L; die Bedeckung kann aus einem Vergleich der Intensitäten mit den Monolagenspektren [Pap02] zu etwa 50 ± 10 % der nominellen Monolagenbedeckung bei 120 K abgeschätzt werden. Die Spektren sind auf die Intensität des Hauptpeaks normiert.

Aus dem bedeckungsunabhängigen (s. [Pap02]) Flächenverhältnis der beiden Peaks von etwa 4:2 sowie dessen temperaturabhängigem Verlauf (s. Kapitel 5.3.2) kann man schließen, dass der Peak bei 283,80 eV die vier Atome des Cyclohexens repräsentiert, die sich nahe an der Oberfläche befinden, während der Peak bei 283,05 eV die zwei weiter von der Oberfläche entfernten Kohlenstoffatome des Moleküls widerspiegelt (s. Abbildung 5.5 (a)). Leichte Abweichungen der Peakflächen vom Verhältnis 4:2 können durch Photoelektronenbeugungseffekte (vgl. Kapitel 2.1.4) bedingt sein. Weitere kleine Signale zwischen 284,5 und 285,0 eV sind CO aus dem Restgas ($3 \cdot 10^{-10}$ Torr) zuzuordnen [Hel98]. In Tabelle 5.1 sind die Bindungsenergien der zeitabhängigen Adsorptionsexperimente für die C 1s-Hauptpeaks der eingesetzten zyklischen C₆-Kohlenwasserstoffe gegenübergestellt. Durch die große Ähnlichkeit der Parameter für die beiden Cyclohexadien-Isomere und Benzol, d.h. deren geringe chemische Verschiebung zueinander, lassen sich diese Moleküle als Zerfallsprodukte von Cyclohexen mit dem heutigen Stand der XPS-Technik nicht eindeutig auflösen und identifizieren. Eine große Ähnlichkeit zeigen auch die Halbwertsbreiten o.g. Moleküle. Offensichtlich hat die unterschiedliche Anzahl an sp²- und sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen im XPS keinen wesentlichen Einfluss auf die Spektren dieser Moleküle.

Von Benzol auf Ni(111) [Ste96b] und von 1,4-Cyclohexadien auf Pt(111) [Su97] ist bekannt, dass die Moleküle flach, mit dem C₆-Ring parallel zur Oberfläche adsorbiert sind. Unter der Annahme, dass eine solche Adsorptionsgeometrie auch für 1,3- und 1,4-Cyclohexadien auf Ni(111) vorliegt, könnte dieses „Strukturelement“ der bestimmende Faktor für die ähnlichen Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der Cyclohexadiene und Benzol sein.

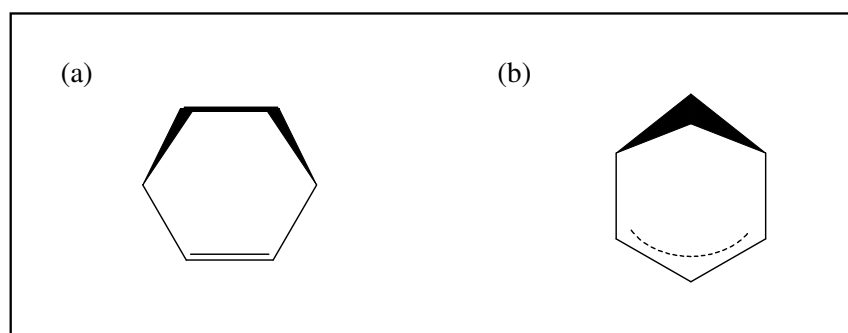


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie von (a) Cyclohexen und (b) Cyclohexenyl C₆H₉ nach Referenz [Tsa82b] und [Tja96].

Table 5.1: Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der charakteristischen C 1s-Peaks von Cyclohexen, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien und Benzol (entnommen aus zeitabhängigen Adsorptionsexperimenten bei 120 K [Pap02] - s. Abbildung 5.4); die Bindungsenergien sind auf 50 meV gerundet.

	C 1s-Bindungsenergie [eV]	FWHM [eV]
Cyclohexen	283,05; 283,80	0,75 ^a
1,3-Cyclohexadien	283,85	0,53
1,4-Cyclohexadien	283,85	0,50
Benzol	283,80	0,50

^afür den Peak bei 283,80 eV.

5.3.2 TP-XPS Experimente

Zur weiteren Untersuchung des thermischen Verhaltens der zyklischen C₆-Kohlenwasserstoffe Cyclohexen, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien und Benzol wurden diese bei 120 K adsorbiert und anschließend von 120 bis 900 K eine lineare Temperaturrampe der Steigung 0,1 bis 0,2 K/s durchfahren. Dabei wurden C 1s-Spektren *in situ* aufgenommen. Die C 1s-Spektren der verschiedenen Moleküle sind bei Temperaturen oberhalb von 420 K nahezu identisch. Aus diesem Grund beschränkt man sich in Abbildung 5.6 darauf, die Spektren der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Temperaturbereich von 170 bis 420 K gegenüberzustellen. Auf den Bereich oberhalb von 420 K wird später eingegangen.

In Abbildung 5.6 (a) erkennt man, dass sich bei 170 K lediglich Cyclohexen eindeutig in der Peakform von den anderen Spezies unterscheidet. Das C 1s-Spektrum von Cyclohexen zeigt bei dieser Temperatur neben dem Hauptpeak bei 283,80 eV eine Schulter bei 284,20 eV und einen weiteren Peak bei 283,15 eV, dessen Fläche im Vergleich zum entsprechenden Peak bei 293,05 eV bei 120 K (Abbildung 5.4) nur noch etwa halb so groß ist. Vermutlich repräsentiert diese Veränderung der Spektrenform eine Umwandlung von Cyclohexen, da eine weitergehende Auswertung der Daten zeigt, dass die C 1s-Gesamtintensität bis 250 K konstant bleibt (vgl. [Pap02]). Die Desorption kohlenstoffhaltiger Spezies kann also ausgeschlossen werden. Gemäß dem in Kapitel 5.3.1 aufgestellten Modell, nach dem der Peak bei 283,05 eV Kohlenstoffatome mit einem größeren Abstand zur Oberfläche repräsentiert, sollte das Umwandlungsprodukt nur noch *ein* Kohlenstoffatom besitzen, das weiter von der Oberfläche entfernt ist. Dies wäre konsistent mit der Adsorptionsgeometrie eines Cyclohexenyl-Intermediates also einer allylischen C₆H₉-Spezies, die bereits für Pt(111) [Tsa82a], [Pet91] und Ni(100) [Tja96] vorgeschlagen wurde

(vgl. Abbildung 5.5 (b)). Diese Spezies bindet über drei allylische Kohlenstoffatome an die Oberfläche, die durch den Peak bei 283,80 eV repräsentiert sein könnten [Pap03]. Die Schulter bei 284,20 eV wäre dann möglicherweise durch die zwei mittleren Kohlenstoffatome des Cyclohexenyl-Moleküls verursacht. Die theoretischen Flächenverhältnisse der drei Kohlenstoff-Typen dieser Spezies sollten folglich für abstehendes, mittlere und allylische Kohlenstoffe ein Peakflächenverhältnis von 1:2:3 ergeben. Dies scheint im Rahmen der bestehenden Fehlertoleranz (durch Photoelektronenbeugung und systematische Anpassungsfehler) konsistent mit den experimentellen Spektren zu sein.

Erst oberhalb von 270 K verändert sich die Spektrenform und die linke Schulter verschwindet bis 320 K (vgl. Abbildungen 5.6 (b)-(d)). Der verbleibende Peak bei etwa 283,15 eV ist allerdings für Cyclohexen deutlich breiter als für die anderen Moleküle. Bei 370 K (vgl. Abbildung 5.6 (e)) ist schließlich auch das Signal bei 283,15 eV nicht mehr als separater Peak zu erkennen, wobei die Gesamtintensität zwischen 270 und 370 K näherungsweise konstant bleibt. Dies legt den Schluss nahe, dass in diesem Temperaturbereich eine strukturelle Änderung stattfindet, bei der sich das zuvor von der Oberfläche abstehende Kohlenstoffatom (s. Abbildung 5.5 (b)) in eine strukturell undefiniertere Position an die Oberfläche annähert. Mit diesem Geometrie-vorschlag wäre sowohl die Struktur von Cyclohexadien als auch Benzol konsistent. Aufgrund der Ähnlichkeit der Peakparameter (vgl. Tabelle 5.1) kann jedoch mittels XPS keine eindeutige Identifizierung erfolgen.

Wie aus Abbildung 5.6 (f) ersichtlich, gleichen sich die C 1s-Spektren der untersuchten Moleküle bis 420 K sehr stark an. Wie aus den TPD-Experimenten dieser Arbeit bekannt (vgl. Abbildungen 5.2 und 5.3), ist bei dieser Temperatur die Desorption von Benzol nahezu abgeschlossen und die Desorption des Wasserstoffes erreicht ein Maximum. Bei 420 K liegt daher vermutlich für alle vier Ausgangsmoleküle dasselbe Zerfallsprodukt C_xH_y vor. Auch der weitere Temperaturverlauf oberhalb von 420 K ist wie bereits erwähnt für alle verwendeten Moleküle nahezu identisch (s. [Pap02]).

Der genaue Verlauf der thermischen Reaktion von Cyclohexen kann aus mehreren Gründen mit Hilfe von XPS nicht genau geklärt werden. Zum einen unterscheiden sich wie bereits erwähnt die C 1s-Spektren der möglichen Zwischenprodukte 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien und Benzol kaum voneinander. Zudem erscheint der Cyclohexen-Hauptpeak bei einer ähnlichen Energie, d.h. eventuell entstandene Zwischenprodukte der Dehydrierung von Cyclohexen sind mit Hilfe von XPS nur schwer eindeutig zu identifizieren. Zum anderen könnte die Dehydrierung von Cyclohexen zu schnell verlaufen, um Zwischenprodukte XP-spektroskopisch zu erfassen und/oder mehrere Produkte gleichzeitig vorliegen.

Da der Temperaturverlauf der C 1s-Spektren oberhalb von 420 K für die verwendeten Moleküle identisch ist, beschränkt man sich für die folgende Diskussion des Temperaturbereichs

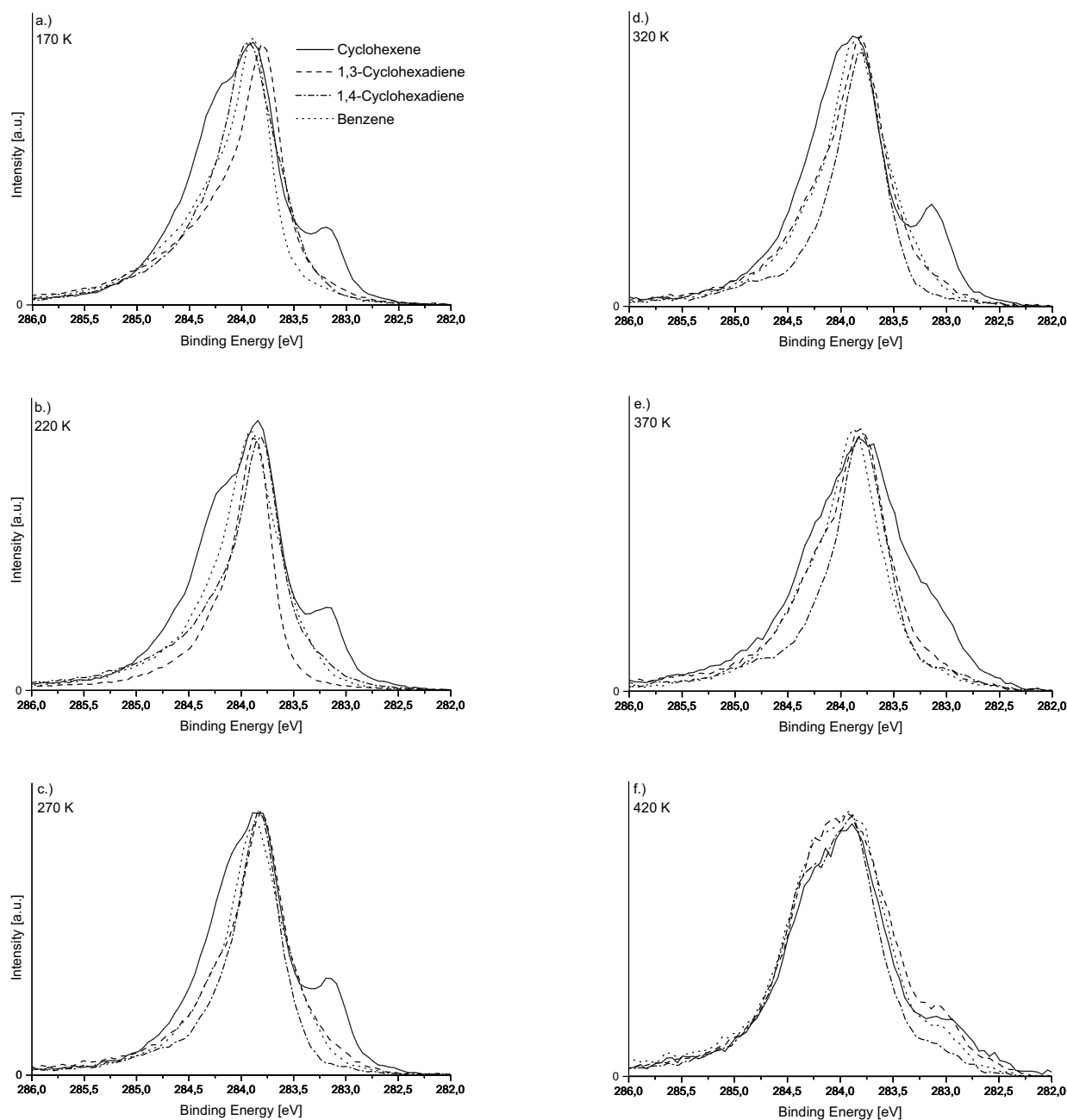


Abbildung 5.6: *C 1s*-Spektren von adsorbiertem Cyclohexen, 1,3-Cyclohexadien, 1,4-Cyclohexadien und Benzol bei verschiedenen Temperaturen, jeweils normiert auf die Intensität des Hauptpeaks (Legende ist in Abbildung 5.6 (a) angegeben); $T_{ads} = 120$ K, $\beta = 0,1 - 0,2$ K/s, Dosis ≈ 2 L.

von 400 bis 900 K auf den exemplarischen Verlauf der XP-Spektren von Cyclohexen. In Abbildung 5.7 ist in den Spektren für 396 K und 436 K die Verbreiterung des Hauptpeaks, die durch die Entstehung eines neuen Peaks bei etwa 284,3 eV hervorgerufen wird, zu beobachten. Gleichzeitig verschiebt sich der Hauptpeak von 283,80 bei 370 K (Abb. 5.6 (e)) über etwa 283,9 eV

bei 396 K zu 284,0 eV bei 436 K (Abb. 5.7). Parallel dazu beobachtet man im TPD in diesem Temperaturbereich die Desorption von Wasserstoff (vgl. Abb. 5.3), so dass der neu entstandene Peak bei 284,3 eV einer dehydrierten C_xH_y -Spezies zugeordnet werden kann. Veränderte Ko-adsorbatwechselwirkungen mit Wasserstoff oder mit C_xH_y - möglicherweise auf den durch die Wasserstoffdesorption nun zur Verfügung stehenden freien Adsorptionsplätzen - könnten somit Grund für die Verschiebung und Verbreiterung des Hauptpeaks sein.

Im C 1s-Spektrum bei 561 K ist ein neuer Doppelpeak zu beobachten, der bei etwa 282,6 und 283,0 eV Maxima aufweist. Dieser Doppelpeak wird einer vollständig dehydrierten Kohlenstoffspezies, genauer karbidischem Kohlenstoff, zugeordnet [Ros83], [Ros84], [Che98]. Parallel dazu ist in diesem Temperaturbereich aus den zum Kohlenstoff führenden Dehydrierungsprozessen stammender und rekombinativ desorbierender Wasserstoff im TPD beobachtbar (s. Abbildung 5.3). Der karbidische Kohlenstoff wird oberhalb von 600 K in graphitischen Kohlenstoff umgewandelt, der im XP-Spektrum bei 284,4 eV erscheint [Fuj94]. Das C 1s-Spektrum bei 617 K zeigt ein Maximum an karbidischem Kohlenstoff und den Peak der C_xH_y -Spezies bei 284,3 eV, der bei dieser Temperatur bereits stark an Intensität verloren hat. Der Kohlenstoff diffundiert oberhalb von 600 K in das Volumen [Sau79] und hinterlässt eine unbedeckte Ni(111)-Oberfläche bei Temperaturen von etwa 900 K. Ob ausschließlich der graphitische Kohlenstoff in das Volumen diffundiert oder auch der karbidische Kohlenstoff am Diffusionsprozess beteiligt ist, kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden und ist auch in der Literatur nicht eindeutig beantwortet [Sau79]. Der temperaturabhängige Verlauf der C 1s-Gesamtintensität ist

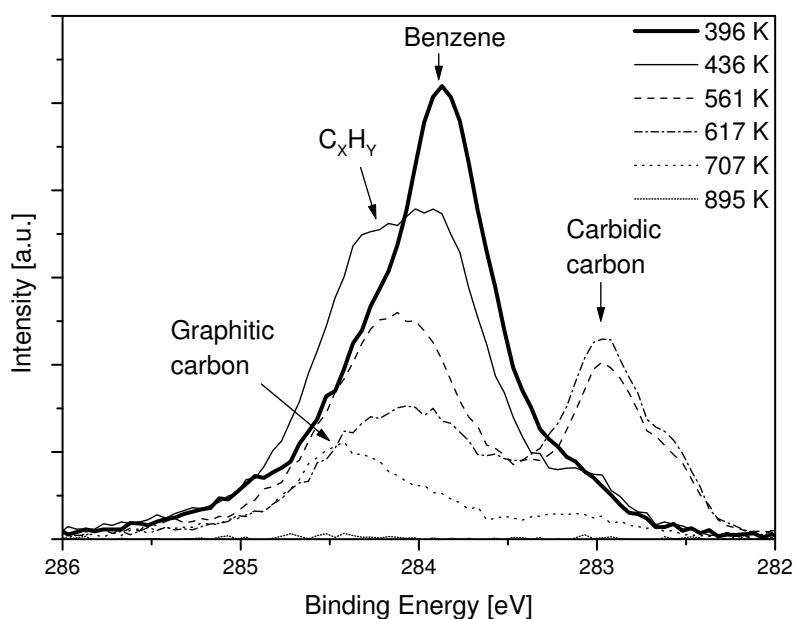


Abbildung 5.7: Verlauf der C 1s Spektren von Cyclohexen bei Temperaturen von 396 K bis 895 K (Legende ist in Abbildung 5.7 angegeben). Die angegebenen Temperaturen sind in der Mitte jedes Spektrums gemessen; $T_{ads} = 120$ K, $\beta = 0,1 - 0,2$ K/s.

in Abbildung 5.8 gezeigt und spiegelt nochmals die oben gemachten Beobachtungen wider. Die C 1s-Gesamtintensitäten sind durch Normierung auf den individuellen Untergrund (vgl. Kap. 2.1) direkt miteinander vergleichbar. Auch in dieser Auftragung sind kaum Unterschiede zwischen den einzelnen C₆-Kohlenwasserstoffen zu erkennen. Bei allen Spezies sind die Multilagen

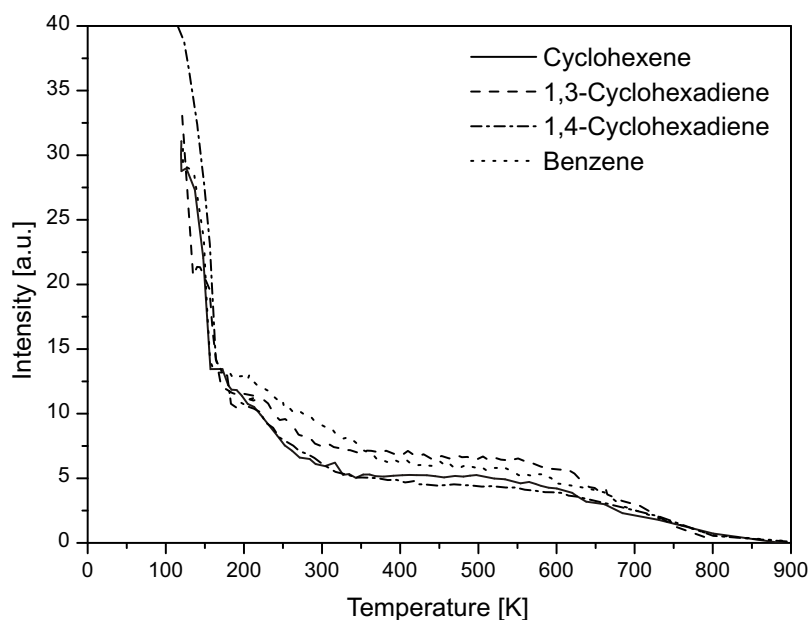


Abbildung 5.8: C 1s-Gesamtintensität der TP-XPS Messungen ausgehend von einer Multilagenbedeckung bei 120 K (Legende ist in Abbildung 5.8 angegeben); die Anfangsbedeckung kann aus einem Vergleich der Intensitäten mit den Monolagenspektren [Pap02] zum etwa Drei- bis Vierfachen der nominellen Monolagenbedeckung bei 120 K abgeschätzt werden; $T_{ads} = 120$ K, $\beta = 0,1 - 0,2$ K/s.

bis etwa 180 K desorbiert, was als Knick in den Verläufen zu erkennen ist (Abb. 5.8). Bezogen auf die Intensität der Monolage bei 180 K findet bis 400 K für alle Adsorbate in etwa eine Halbierung der Intensität statt. Eine ähnliche Intensitätsabnahme ist bereits aus C 1s-XPS-Messungen an Benzol-d₆ auf Ni(111) bekannt [Sk198]. Im Bereich von 400 K bis 600 K bleibt die Intensität ungefähr konstant und es findet wie oben beschrieben die Dehydrierung zu karbidischem Kohlenstoff statt. Zwischen 600 und 900 K diffundiert schließlich der Kohlenstoff vollständig in das Volumen [Sau79], was sich durch das Verschwinden der C 1s-Gesamtintensität widerspiegelt (Abb. 5.8).

5.4 Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen dieser Studie war die Adsorption, Desorption und thermisch aktivierte Dehydrierung der zyklischen C₆-Kohlenwasserstoffe Cyclohexen, 1,3- und 1,4-

Cyclohexadien sowie Benzol auf der Ni(111)-Oberfläche. Für die eingesetzten Kohlenwasserstoffe wurden XP-Fingerprint-Spektren bei 120 K bestimmt (Kapitel 5.3.1). Desweiteren wurde durch TPD- und TP-XPS-Messungen deren thermisches Verhalten untersucht (Kapitel 5.2 und 5.3.2). Weitere Experimente zum bedeckungsabhängigen Verhalten der C₆-Kohlenwasserstoffe im Rahmen zeitabhängiger Adsorptionsmessungen sind in [Pap02] beschrieben.

Übergeordnetes Ziel dieser Untersuchungen war es, durch Korrelation von Fingerprint-Spektren und typischer temperaturabhängiger Intensitätsverläufe, Aussagen über Zwischenstufen und Übergangstemperaturen der Dehydrierung von Cyclohexen abzuleiten.

Bei der temperaturabhängigen Untersuchung von Cyclohexen auf Ni(111) wird die Dehydrierung zu Benzol beobachtet. Durch XPS-Messungen kann gezeigt werden, dass Cyclohexen bei tiefen Temperaturen molekular adsorbiert. Die TP-XPS- und TPD-Messungen legen bei höheren Temperaturen eine Umwandlung des Cyclohexens zu einem allylischen Intermediat (vermutlich Cyclohexenyl) nahe, das anschließend zu Benzol reagiert. Dieses desorbiert schließlich zum Teil, zum Teil wird es thermisch weiter zu Kohlenstoff dehydriert. Für den Einsatz der Dehydrierung von Cyclohexen bzw. Cyclohexadien zu Benzol können durch TPD-Messungen Temperaturen von 220 bzw. 200 K ermittelt werden. Die oberhalb von 420 K entstehenden Fragmente verhalten sich bei allen verwendeten Substanzen ähnlich. Die quantitative Beschreibung unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen, die bei höheren Temperaturen gebildet werden, mit Hilfe von TP-XPS-Experimenten ermöglicht die Ermittlung genauer Übergangstemperaturen, wie dies zuvor nicht möglich war. So wird ab 560 K karbidischer Kohlenstoff detektiert, der sich ab 600 K in graphitischen Kohlenstoff umwandelt und bis 900 K vollständig in das Volumen diffundiert.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass Teile des Dehydrierungsprozesses von Cyclohexen und der übrigen eingesetzten C₆-Kohlenwasserstoffe gut mit Hilfe von XPS und TPD identifiziert und verfolgt werden können, während andere Reaktionen und Spezies wegen der geringen chemischen Verschiebung der Cyclohexadien-Isomeren und Benzol sowie der sehr kleinen Zeitskala, auf der die Reaktionschritte ablaufen, nicht aufgeklärt werden konnten. So weisen 1,3- und 1,4-Cyclohexadien sowie Benzol nahezu gleiche Bindungsenergien und Halbwertsbreiten auf (vgl. Tab. 5.1). Das Strukturelement des flach adsorbierten C₆-Rings scheint bei diesen Molekülen für das Aussehen des XP-Spektrums eine größere Rolle zu spielen als die Anzahl und Position der sp²- und sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome. Dies geht einher mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemachten Beobachtung, dass Bindungsenergie und Halbwertsbreite verschieden hybridisierter Kohlenstoffatome zum Teil nur geringe Unterschiede aufweisen. So besitzen z.B. bei dem in Kapitel 4.2 vorgestellten Propen π- (sp²-hybridisierte Doppelbindungsatome) und σ-Propen (sp³-hybridisierte Doppelbindungsatome) fast identische Bindungsenergien und Halbwertsbreiten (Unterschiede ≤60 meV - vgl. Tab. 4.4). Weitere oberflächen-

spektroskopische Methoden wie z.B. die Schwingungsspektroskopie (HREELS, IRAS) könnten ergänzende Hinweise zur vollständigen Klärung der Dehydrierung von Cyclohexen erbringen, da diese im Vergleich zur Röntgen-Photoelektronenspektroskopie teilweise höhere Empfindlichkeit gegenüber dem Hybridisierungszustand von Oberflächenspezies aufweisen.

6

Adsorption und thermischer Zerfall höher oxidierter Kohlenwasserstoffe

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Oberflächenchemie von nicht-zyklischen und zyklischen Kohlenwasserstoffen auf einkristallinem Nickel Gegenstand der Untersuchungen war, sollen in den folgenden Abschnitten Kohlenwasserstoffe mit höher oxidierten funktionellen Gruppen in die Betrachtung miteinbezogen werden. Zunächst wird auf das System Methanol auf Ni(100) eingegangen, dann Acetaldehyd auf Pt(111) näher betrachtet.

6.1 Methanol auf Ni(100)

C 1s-Photoemissionsexperimente von Methanol als einfachstem Alkohol bieten die Möglichkeit, Desorptions- und Übergangstemperaturen von Oberflächenspezies der thermischen Dehydrierung von Methanol auf Ni(100) zu erhalten. Dabei ist von besonderem Interesse, ob die Existenz einer oder mehrerer CH_x -Spezies, die mehrfach in der Literatur postuliert wurden, mit Hilfe von TP-XPS-Experimenten nachgewiesen werden können. Teile der hier vorgestellten Studie wurden bereits in [Neu02] veröffentlicht.

6.1.1 Einführung

Die Adsorption und der thermische Zerfall von Methanol ist von vielfältigem Interesse. So erhofft man sich unter anderem bei industriell relevanten Reaktionen wie der CO-Hydrierung oder der Methanol-Synthese wichtige fundamentale Beiträge. Desweiteren steht der Zerfall von Methanol, bedingt durch dessen mögliche Verwendung als Wasserstoffquelle in Brennstoffzellen, im Blickpunkt aktuellen Interesses. Im Rahmen dieser Arbeit wird Ni(100) als Substrat eingesetzt. Dies ist durch die Tatsache motiviert, dass niedrigindizierte Facetten wie z.B. (100) als die katalytisch aktiven Zentren von sogenannten Raney-Nickel-Katalysatoren gelten [Ran27], [Fou83]. Diese eignen sich wegen ihrer niedrigen Betriebstemperaturen, geringen Kosten und hoher katalytischer Aktivität auch als Elektrodenmaterial für alkalische Brennstoffzellen [Nak95].

Untersuchungen der thermisch aktivierten Reaktionen von Methanol auf einkristallinen Oberflächen offenbaren ein komplexes Reaktionsgefüge, das unter anderem stark von der Art des Substrats abhängig ist [Ert97], [Heg84], [Bow80]: während auf Eisen, Molybdän und Wolfram Methanol vollständig zu C, H und O zerfällt, adsorbiert und desorbiert es molekular auf Kupfer und Silber. Auf Nickel und Palladium schließlich wird CO auf der Oberfläche gebildet.

Für die Adsorption und den thermischen Zerfall von Methanol auf Ni(100) wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. So kamen als Methoden bisher TPD [Bau80, Goo80, Ber81, Joh81, Chr82, Mad83, Hal84, Hal85, Hub95, Hub96], HREELS [Ber81], LEED [Ber81], [Mad83] und Fourier Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR) [Hub95], [Hub96] zum Einsatz. Es besteht in der Literatur Übereinstimmung darüber, dass Methanol bei hoher Exposition und tiefer Temperatur auf Ni(100) in Multilag adsorbiert, die oberhalb von 160 bis 180 K desorbieren und eine Methanol-Monolage auf der Oberfläche zurücklassen. Bei höheren Temperaturen bildet sich eine Methoxy-Spezies, über deren weitere Zerfallsschritte in der Literatur Uneinigkeit besteht. Während einige Autoren CH_xO ($x=1, 2$) als Intermediat vorschlagen [Bau80, Goo80, Joh81, Upt82] postulieren andere den direkten Übergang von Methoxy zu CO

[Chr82, Hal85, Hub95, Hub96, Mir90]. Mit Hilfe der Molekularstrahl-Relaxationsspektroskopie wurde ermittelt, dass für den Zerfall von Methanol auf polykristallinem Nickel die CH_xO -Intermediate eine Lebensdauer von lediglich einigen Millisekunden aufweisen [Ste81]. Vermutlich sind die widersprüchlichen Aussagen über die CH_xO -Spezies in der Literatur in der Unterschiedlichkeit der zum Einsatz gekommenen Analysemethoden in Kombination mit den oben erwähnten kurzen Lebensdauern begründet.

In Abbildung 6.1 sind nochmals die wichtigsten Literaturergebnisse schematisch zusammengefasst.

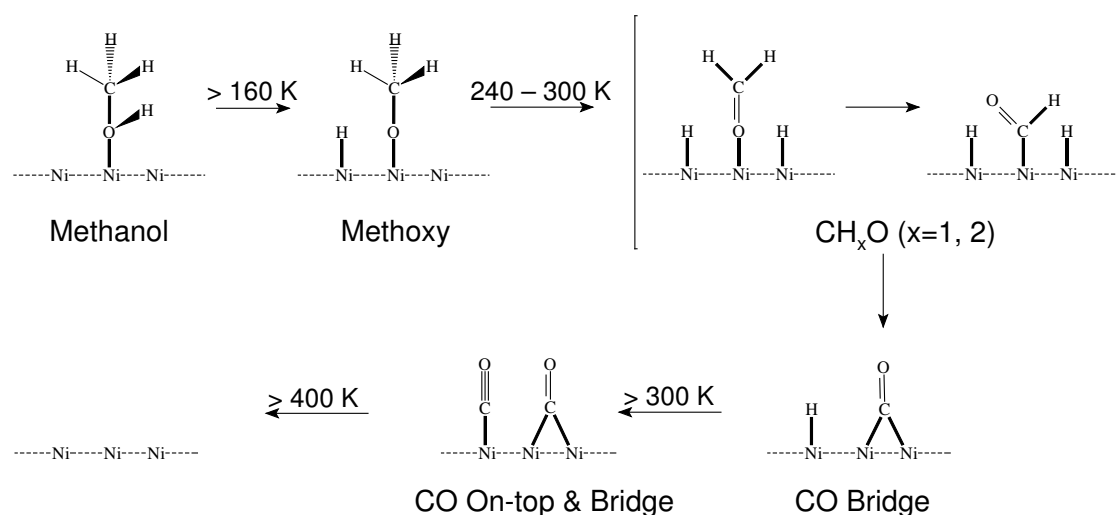


Abbildung 6.1: Schematische Zusammenfassung der Literaturergebnisse zur Dehydrierung von Methanol auf Ni(100).

6.1.2 TP-XPS-Messungen

In Abbildung 6.2 ist eine typische C 1s-Spektrenschar eines TP-XPS-Experimentes dargestellt, bei dem Methanol bei 105 K auf Ni(100) adsorbiert und anschließend mit einer linearen Heizrate von 0,06 K/s auf 425 K geheizt wurde. Weitere experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 6.2. Das Spektrum zu Versuchsbeginn und jene, die charakteristische Peaks von Oberflächenspezies zeigen, sind durch eine erhöhte Strichstärke hervorgehoben. Die Änderung der Spektrenform in Abbildung 6.2 weist darauf hin, dass der temperaturabhängige Zerfall von Methanol auf Ni(100) eine Reihe von thermisch aktivierten Reaktionsschritten beinhaltet. Die Peaks bei 287,4 und 286,4 eV repräsentieren die Multilagen bzw. Monolage von

adsorbiertem Methanol. Die Zuordnung der Multilagen erfolgt aus dem schnellen Abfall der Intensität bei hohen Bindungsenergien, wenn der Kristall von 105 auf 160 K erwärmt wird. Desweiteren wird dazu übereinstimmend in der Literatur im Temperaturbereich bis 160 K von der Desorption von Multilagen berichtet [Goo80, Hal84, Hal85, Hub95]. Ein weiterer Hinweis für diese Zuordnung ist ein Peak im gleichen Bindungsenergiebereich bei hohen Methanol-Bedeckungen während eines zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes, auf das in Kapitel 6.1.3 näher eingegangen wird. Zusammenfassend kann das Spektrum bei 160 K dem Monolagenspektrum zugeordnet werden.

Durch Vergleich der Intensität des Monolagenspektrums mit TP-XP-Spektren von Ethylen, die während der gleichen Strahlzeit aufgenommen wurden, ist es möglich, die absolute Bedeckung der Methanol-Monolage zu ermitteln. Dies erfolgt unter der Annahme, dass das erste bzw. letzte Spektrum des Ethylen-TP-XPS-Experimentes, wie in Kapitel 4.1.3.2 ausgeführt, einer Bedeckung von 0,76 bzw. 0,5 „ML“ (Bedeckung bezogen auf Gesamtzahl der Oberflächensubstratome) entspricht [Koe82a], [Zhu88]. Hieraus ergibt sich für die absolute Bedeckung der Methanol-Monolage ein Wert von etwa 0,83 ML.

In Abbildung 6.2 erkennt man ab etwa 300 K zwei Peaks um 285,9 und 285,5 eV. Diese Bindungsenergien stimmen sehr gut mit den Ergebnissen für CO überein, das an On-top bzw. Brückenplätzen der reinen Ni(100)-Oberfläche gebunden ist [Ti192]. Im mittleren Temperaturbereich bei etwa 200 K erscheint ein weiterer Peak bei etwa 285,7 eV, der einer Methoxy-Spezies zugeordnet wird. Das Signal um 283,0 eV (105 K), das bei höheren Temperaturen zu 282,9 eV verschiebt, stammt von einer Verunreinigung an karbidischem Kohlenstoff [Zda94] und kann durch Vergleich der XP-Spektren zu etwa 9 % der Methanol-Monolagenbedeckung, d.h. 0,08 ML, abgeschätzt werden.

Analog zu den Experimenten mit Azetylen, Ethylen und Propen auf Ni(100) (vgl. Kapitel 4) wurde die Bindungsenergieskala aller vorgestellten C 1s-Spektren dieser Studie, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben, dass die Bindungsenergie von karbidischem Kohlenstoff bei hohen Temperaturen in Übereinstimmung mit den Literaturergebnissen [Zda94] bei 282,90 eV erscheint. Dies ermöglicht einen besseren Vergleich der Bindungsenergien mit den Literaturwerten sowie den verschiedenen eigenen Studien.

Zur genaueren Analyse der Oberflächenspezies und zur Bestimmung ihrer relativen Bedeckung als Funktion der Temperatur wurden die Spektren durch Einzelpeaks angepasst. Grundlegende Vorgehensweisen zur Behandlung der Rohdaten und zur Durchführung der Anpassungsprozedur sind in Kapitel 2.1.6 näher erläutert. An dieser Stelle sei lediglich erwähnt, dass nach Abzug eines Shirley-Untergrundes [Shi72] zur Anpassung der Spektren Voigt-Funktionen [Wer74], [Ste83] benutzt wurden. Im letzten Durchgang der iterativen Anpassungsprozedur wurden lediglich die Peakintensitäten sowie innerhalb gewisser Grenzen (siehe Tab. 6.1) die Bin-

dungsenergien von Methanol und karbidischem Kohlenstoff flexibel gehalten, während alle anderen Parameter konstant gesetzt wurden. Beispiele der Spektrenanpassung sind in Abbildung 6.3 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Darüber hinaus sind in Tabelle 6.1 die resultierenden Bindungsenergien, Peakzuordnungen und Temperaturbereiche, in denen die jeweiligen Spezies auftreten, zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Peakzuordnungen, Bindungsenergien, Halbwertsbreiten (FWHM) und Temperaturbereiche für die Adsorption und den Zerfall von Methanol auf Ni(100) aus dem TP-XPS-Experiment.

	C 1s-Bindungsenergie ^a [eV]	FWHM [meV]	Temperaturbereich [K]
Methanol-Multilagen	287,39-287,02	830-930	105-160
Methanol-Monolage	286,42-286,02	780	105-260
Methoxy	285,74 ±0,02	490	165-285
CO-Brückenplatz (Bridge)	285,47 ±0,02	360	240-375
CO On-top	285,87 ±0,02	370	270-375
Karbidischer Kohlenstoff ^b	282,90-283,97	270	105-425

^aDie Bindungsenergieskala wurde, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben, dass der Peak des karbidischen Kohlenstoffs einen Wert von 282,90 eV annimmt, wie von Zdansky et al. [Zda94] berichtet.

^bAls Verunreinigung vorliegend.

Die durch Anpassung der TP-XP-Spektrenschar von 105 bis 425 K erhaltenen quantitative Informationen über den temperaturabhängigen Verlauf der einzelnen Oberflächenspezies sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Dabei sind die angegebenen Intensitäten auf die C 1s-Gesamtintensität des Monolagenspektrums bei 160 K bezogen. Das Signal der Methanol-Multilagen geht durch deren Desorption zwischen 105 und 160 K zurück. Bei etwa 160 K sind die Multilagen schließlich vollständig desorbiert, was in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Messmethoden steht [Goo80, Hal84, Hal85, Hub95]. Die Halbwertsbreite (FWHM) der Multilagen nimmt im Verlauf der Desorption von 0,93 auf 0,83 eV ab, was eine geringere Anzahl unterschiedlicher Zustände widerspiegelt. Die Ursache hierfür könnte eine inhomogenere Umgebung in den dickeren Multilagen sein. Die Abnahme der Halbwertsbreite bei geringer werdender Multilagen-Bedeckung geht einher mit einer kontinuierlichen Verschiebung des Multilagen-Peaks von 287,39 auf 287,02 eV. Dies kann mit einer besseren Abschirmung des Rumpflochs in den dünneren Schichten durch das Substrat erklärt werden. Im Vergleich dazu wurde für Methanol-Multilagen auf Cu(111) eine Bindungsenergie von 286,67 eV gefunden [Pöl04].

Die Intensität der Methanol-Monolage geht oberhalb von 160 K zurück. Gleichzeitig erscheint ein neues Signal bei 285,74 eV. Da in der Literatur allgemeine Übereinstimmung da-

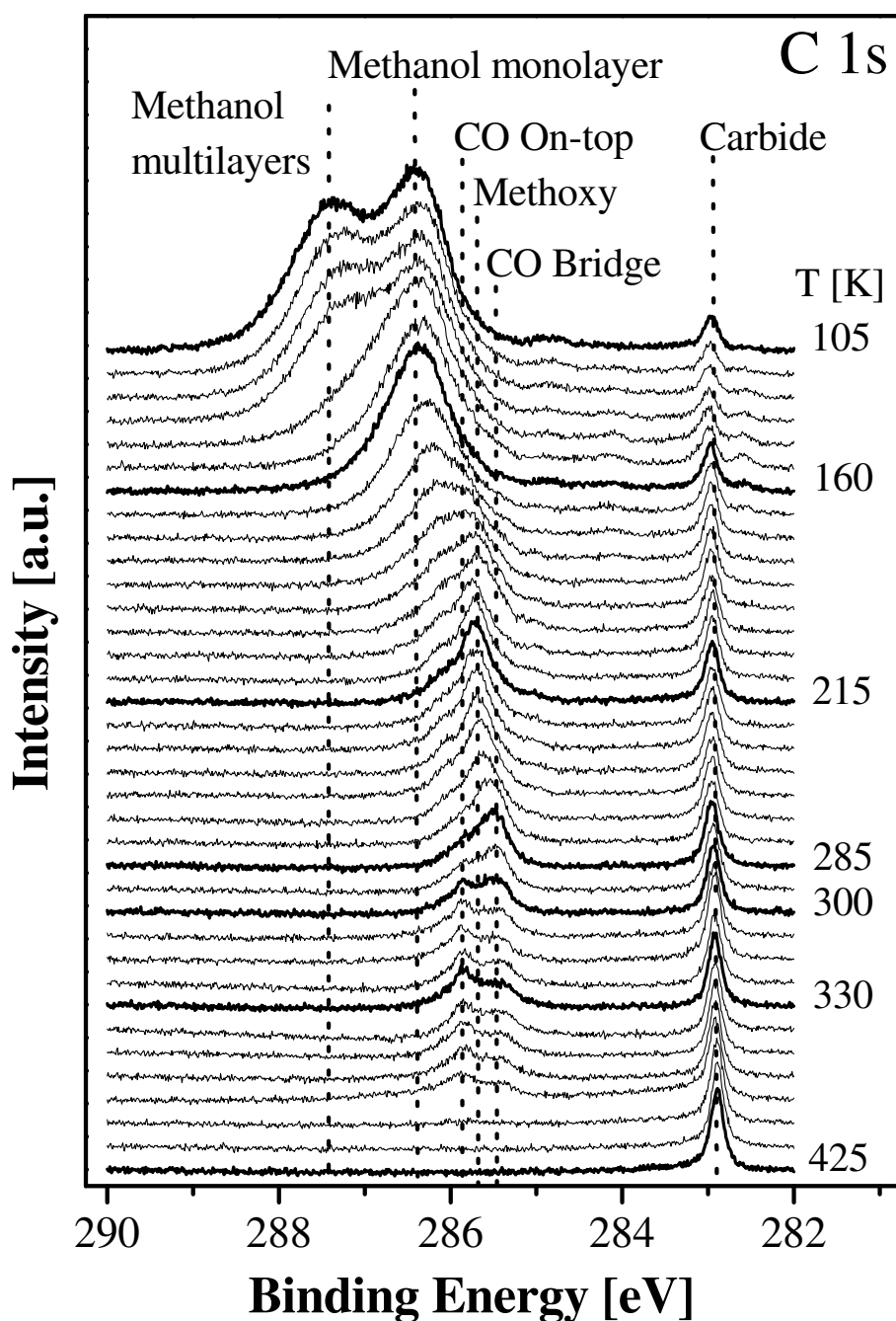


Abbildung 6.2: Serie von TP-XPS C 1s-Spektren für den thermischen Zerfall von Methanol auf Ni(100); nominelle Dosis = 0,3 L (dosiert mit Multikapillardoser in Präparationskammer); Messdauer pro Spektrum = 60 Sekunden; Heizrampe = $0,06 \text{ K s}^{-1}$; Photonenenergie = 360 eV. Die XP-Spektren wurden bei einem Einfallswinkel von 85° und einem polaren Emissionswinkel von -5° relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen. Die Bindungsenergieskala wurde, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben, dass der Peak des karbidischen Kohlenstoffs bei 425 K den Literaturwert von 282,90 eV annimmt [Zda94]. Typische Spektren für im Text vorgeschlagene Reaktionsschritte und Intermediate sind durch eine größere Linienstärke hervorgehoben.

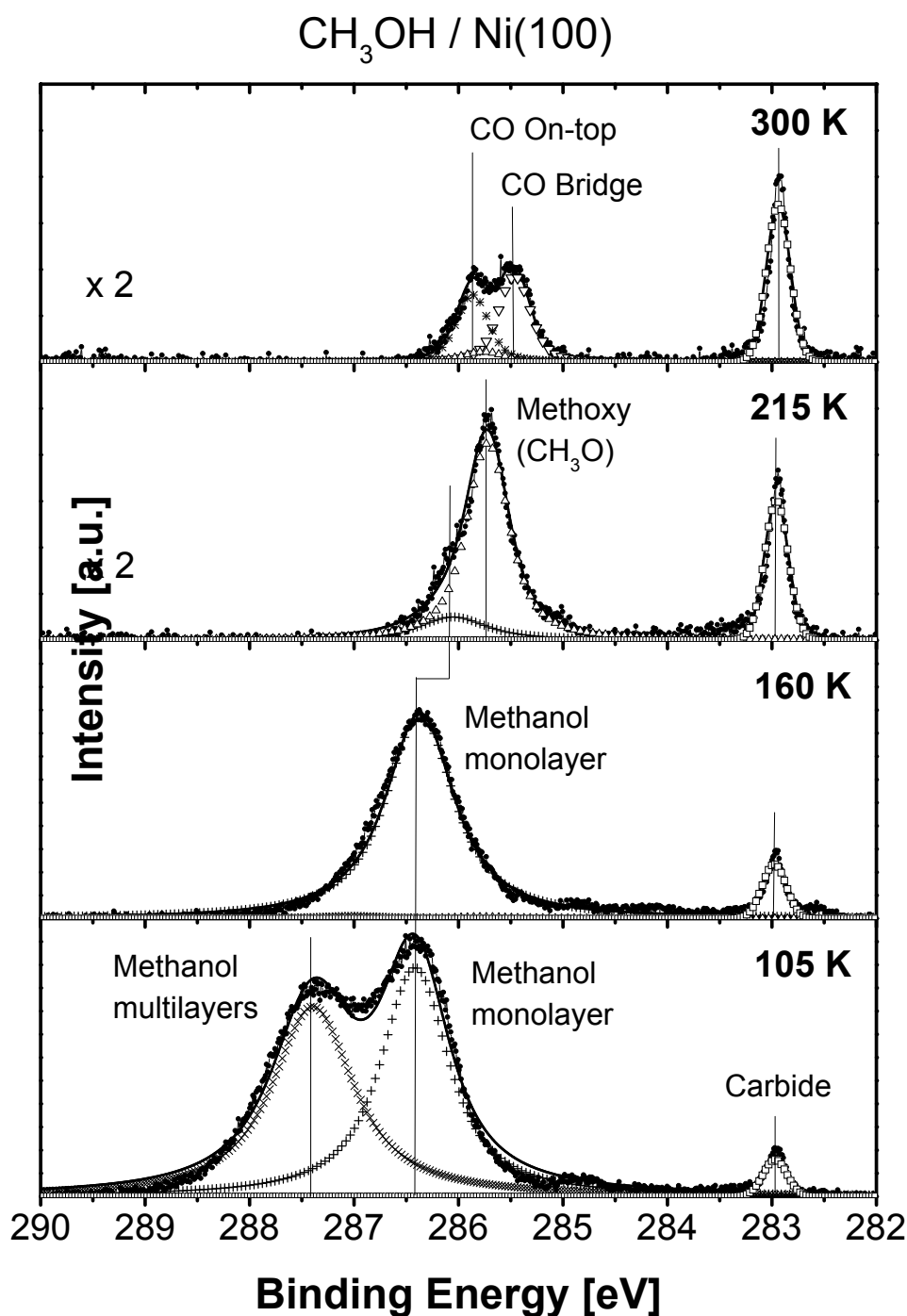


Abbildung 6.3: Anpassung ausgewählter TP-XP-Spektren aus Abbildung 6.2 bei 105, 160, 215 und 300 K. Die einzelnen Kurven zeigen die Rohdaten (●●●), Einhüllende der zur Anpassung verwendeten Peaks (—), sowie einzelne zur Anpassung verwendete Peaks für die Methanol-Multilagen (×), Methanol-Monolage (+), Methoxy (Δ), CO On-top (*), CO-Brückenplatz (Bridge) (▽) und karbidischen Kohlenstoff (□), der als Verunreinigung vorliegt. Die Peakbezeichnungen und Bindungsenergien sind im Text und in Tabelle 6.1 angegeben.

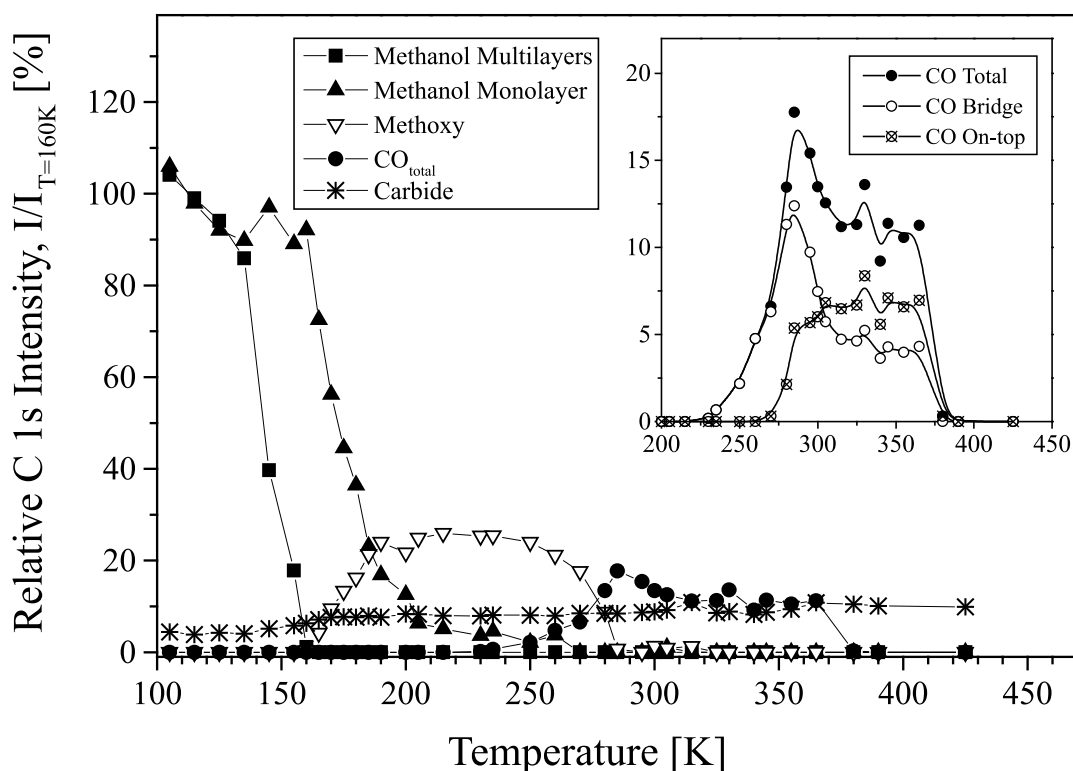


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit der relativen C 1s-Intensitäten für den Zerfall von Methanol auf Ni(100) berechnet durch Anpassung der C 1s TP-XPS-Spektrenserie von Abbildung 6.2. Methanol-Multilag (■), Methanol-Monolage (▲), Methoxy (▽), CO (●) und karbidischer Kohlenstoff (*) sind durch entsprechende Symbole gekennzeichnet. Alle Werte sind relativ zur Intensität des Spektrums bei 160 K angegeben. Die Nebenabbildung zeigt die temperaturabhängige Entwicklung der an Brückenplätze (○) und On-top (⊗)-gebundenen CO-Spezies, sowie deren aufsummierte Intensitäten (●).

rin besteht, dass auf Ni(100) chemisorbiertes Methanol oberhalb von 160 K zu einer Methoxy-Spezies zerfällt [Hub95] [Mir90], wird der Peak bei 285,74 eV einem Methoxy-Intermediat zugeordnet. Ein ähnlicher Wert wurde mit 285,80 eV auch für die Methoxy-Spezies auf Cu(111) ermittelt [Pöl04]. Zwischen 160 und 200 K verschiebt die Bindungsenergie der Methanol-Monolage kontinuierlich von 286,42 zu 286,02 eV. Die C 1s-Spektren des zeitabhängigen Adsorptionsexperiments von Methanol (detaillierter beschrieben in Kapitel 6.1.3) weisen keine signifikante Bindungsenergieänderung der chemisorbierten Methanol-Moleküle mit zunehmender Bedeckung auf. Die beobachtete Bindungsenergieverschiebung der Methanol-Monolage im TP-XPS Experiment sollte folglich *nicht* durch die Wechselwirkung der Methanol-Moleküle untereinander bedingt sein. Dagegen weisen die temperaturabhängigen Verläufe der Methanol-Bindungsenergieverschiebung und die Intensität der Methoxy-Spezies eine starke Korrelation auf (vgl. Abbildung 6.5). Da Wasserstoff als Nebenprodukt der Reaktion von Methanol

zu Methoxy gebildet wird (vgl. Abbildung 6.1) und unterhalb von 250 K nicht desorbiert [Bau80, Joh81, Mad83, Hal84, Hub95], ist es in der gleichen Menge wie Methoxy auf der Oberfläche vorhanden. Für die beobachtete Bindungsenergieverschiebung der Methanol-Monolage sind also vermutlich Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen von Methanol mit koadsorbiertem Wasserstoff und/oder Methoxy verantwortlich.

Laut Literaturergebnissen desorbiert ein Teil der Methanol-Monolage oberhalb von 160

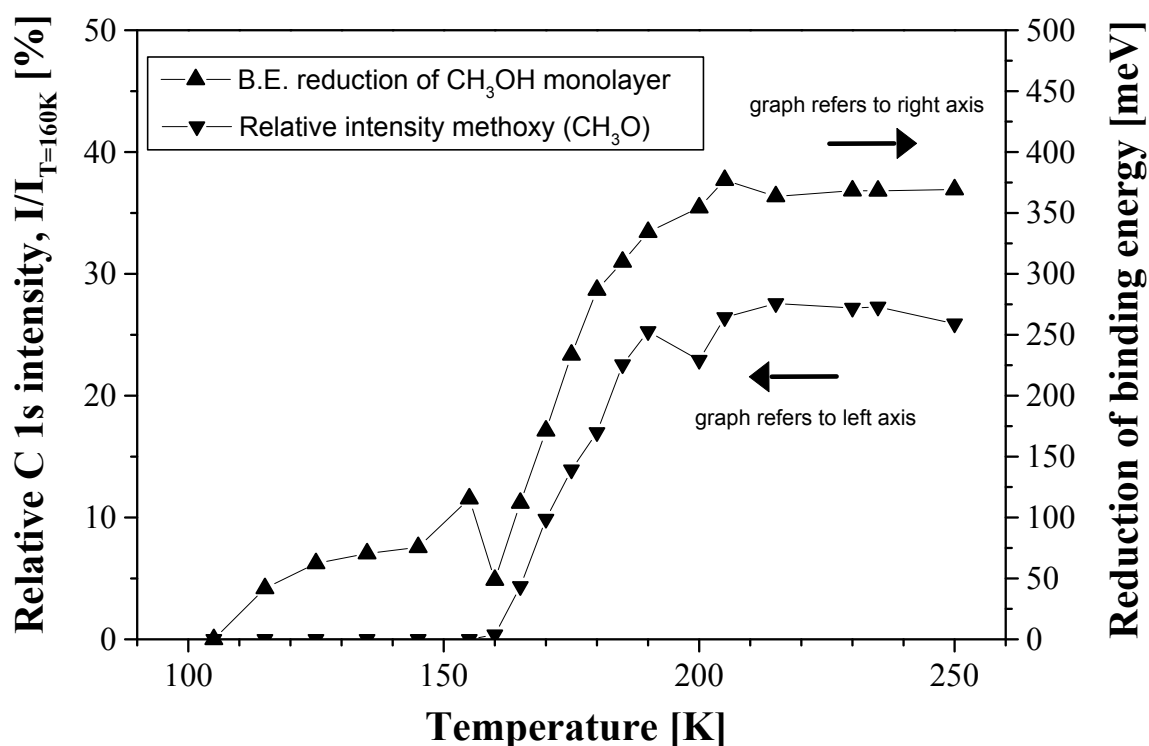


Abbildung 6.5: Temperaturabhängiger Verlauf der relativen C 1s-Intensität der Methoxy-Spezies (▼) und der Bindungsenergieverschiebung der Methanol-Monolage (▲) (bezogen auf 286,42 eV bei 105 K). Die dargestellten Werte stammen aus der Anpassung der TP-XPS-Spektren aus Abbildung 6.2. Alle Werte sind relativ zur Intensität des Gesamtspektrums bei 160 K angegeben (siehe Abb. 6.4).

K molekular [Joh81], [Chr82]. Übereinstimmend dazu findet man im Verlauf der C 1s-Gesamtintensität des TP-XPS-Experiments (vgl. Abbildung 6.6) eine Abnahme des Signals zwischen 160 und 200 K. Laut Literaturangaben geht die Desorption von Methanol oberhalb von 160 K einher mit der Reaktion eines Teils der chemisorbierten Moleküle zu einer Methoxy-Spezies [Hub95]. Dies spiegelt sich im Verlauf der C 1s-Methoxy-Intensität der Fitergebnisse der vorliegenden Arbeit wider (vgl. Abbildung 6.4). Nimmt man an, dass in den TP-XPS-Experimenten die Multilagen oberhalb von 160 K vollständig desorbiert sind, kann man aus dem temperaturabhängigen Verlauf der Gesamtintensität (Abbildung 6.6) bestimmen, welcher Anteil

der Methanol-Monolage reagiert (d.h. zu Methoxy zerfällt) und welcher desorbiert. Der auf diese Weise ermittelte Desorptionsanteil beträgt etwa 65 % (vgl. Abb. 6.4 und 6.6) und ist damit größer als die Literaturwerte von 40 bis 50 % [Joh81], [Chr82], die aus TPD-Messungen gewonnen wurden. Dies könnte entweder in Photoelektronenbeugungseffekten oder der Koadsorption von Kohlenstoff begründet sein, der auf der Oberfläche als Verunreinigung vorliegt und dafür bekannt ist, den Desorptionsanteil von Koadsorbaten zu erhöhen [Ko79]. Durch Vergleich der XP-Spektren kann man die Kohlenstoffbedeckung zu etwa 9 % der Methanol-Monolagenbedeckung, d.h. 0,08 ML, abschätzen.

Es sei darauf hingewiesen, dass der ermittelte Desorptionsanteil stark fehlerbehaftet ist, da durch die Überlappung von Multi- und Monolagen-Desorption die C 1s-Gesamtintensität im Bereich 105 bis 200 K kontinuierlich abnimmt und sich dadurch die Monolagenbedeckung nicht scharf definieren lässt. Die Intensität bei 160 K wurde als Bezugspunkt gewählt, da bei dieser Temperatur im TP-XPS-Experiment das Methanol-Signal erstmals mit nur einem Peak gefittet werden kann (vgl. Abbildung 6.3, 160 K) und es in Folge dessen nahe liegt, dieses Spektrum als „Monolagen-Spektrum“ zu definieren.

In der Literatur besteht Uneinigkeit über den weiteren Zerfallsmechanismus bei Temperaturen oberhalb von 250 K. Ausgehend von TPD-Experimenten wurde eine CH_xO -Spezies ($x = 1, 2$) als Intermediat postuliert [Bau80, Goo80, Joh81, Upt82], während jüngere Publikationen [Hub95], [Mir90] solche Spezies nicht beobachten. In der vorliegenden Arbeit konnten CH_xO -Spezies ($x = 1, 2$) ebenfalls *nicht* detektiert werden. Wie bereits in Kapitel 6.1.1 erwähnt, könnte die Ursache dieser Diskrepanz in der Verwendung von Analysetechniken unterschiedlicher Zeitauflösung in Kombination mit der berichteten kurzen Lebensdauer der CH_xO -Spezies [Ste81] liegen.

Wie aus Abbildung 6.4 ersichtlich, nimmt die Intensität der Methoxy-Spezies oberhalb von etwa 250 K ab. Ursache hierfür kann die aus der Literatur bekannte rekombinative Desorption von Methanol aus Methoxy und adsorbiertem atomarem Wasserstoff sein [Hub95]. In Übereinstimmung dazu beobachtet man zwischen 250 und 300 K eine Abnahme der C 1s-Gesamtintensität (vgl. Abbildung 6.6). Da XPS quantitative Aussagekraft besitzt, lässt sich aus Abbildung 6.6 folgern, dass ein Anteil von etwa 35 % der Methoxy-Spezies rekombinativ desorbiert. Die Mehrzahl wird dagegen oberhalb von 250 K zu CO dehydriert, welches laut Literaturangaben an Brückenplätze gebunden ist [Hub95], [Mir90]. Zur gleichen Zuordnung gelangt man im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Vergleich der C 1s-Bindungsenergie des Methoxy-Zerfallprodukts bei 285,47 eV mit den Werten der Studie von Tillborg et al. [Ti192], wodurch sich Brückenplatz-gebundenes CO eindeutig identifizieren lässt. Bei 270 K beginnt die Besetzung von CO On-top-Plätzen (vgl. Nebenabbildung 6.4). Bei dieser Temperatur ist chemisorbiertes Methanol vollständig desorbiert bzw. dehydriert.

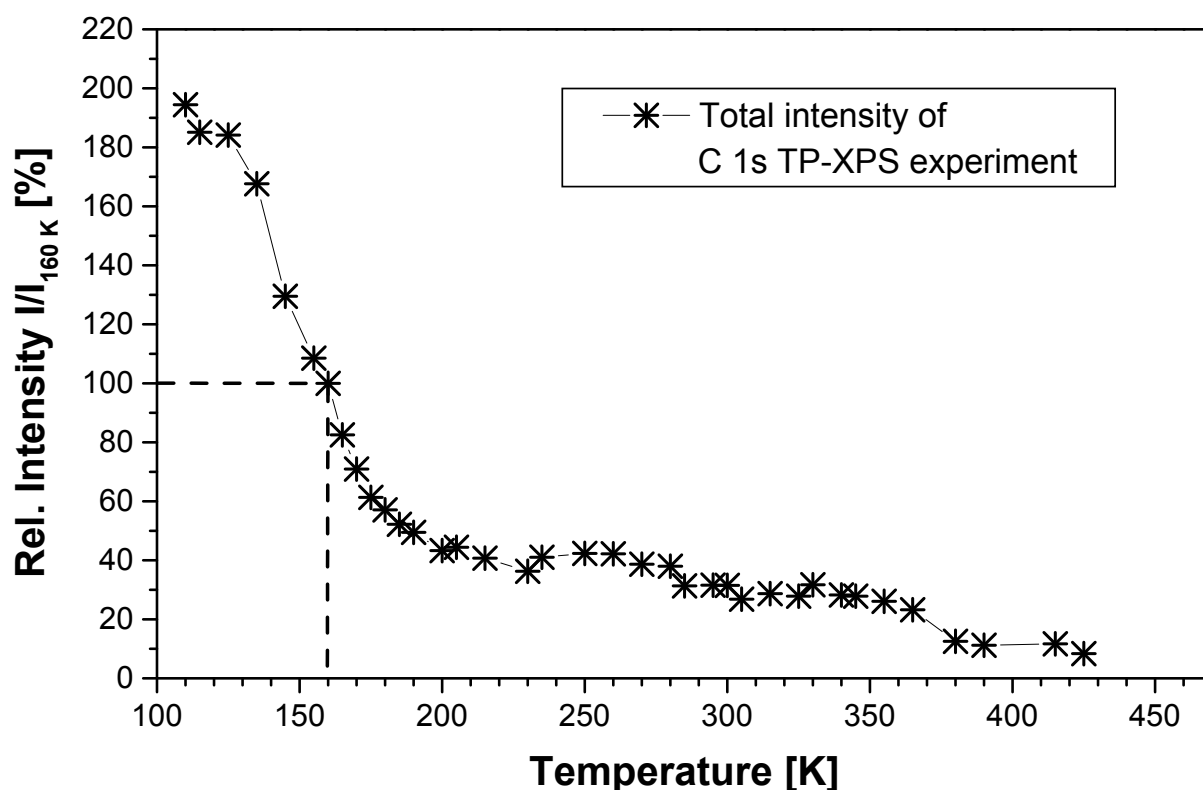


Abbildung 6.6: Temperaturabhängiger Verlauf der C 1s-Gesamtintensität (*) des TP-XPS-Experiments von Methanol auf Ni(100). Die Gesamtintensität ist auf I_{160K} , d.h. auf die Intensität des Spektrums bei 160 K normiert (entspricht einer Methanol-Monolage). Die zugehörigen Rohdaten sind Abbildung 6.2 dargestellt.

Bei 290 K ist die Methoxy-Spezies vollständig zerfallen (s. Abbildung 6.4) und der Übergang von Brückenplatz- zu On-top-gebundenem CO setzt ein. Bei dieser Temperatur erreicht die CO-Brückenplatz-Besetzung ein Maximum in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Huberty und Madix [Hub95]. Die Intensität der On-top-gebundenen CO-Moleküle nimmt allerdings bereits ab 270 K zu. Ursache hierfür kann o.g. Platzwechsel von CO-Brückenplatz-Molekülen oder ein direkter Reaktionskanal aus dem Zerfall der Methoxy-Spezies sein. Der Platzwechsel könnte durch die Koadsorption mit dem aus der Dehydrierung stammenden Wasserstoff begünstigt sein, der erst oberhalb von 350 K vollständig desorbiert [Bau80, Joh81, Mad83, Hal84, Hub95]. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für das reine Adsorptionssystem CO auf Ni(100) gefunden, wo reines CO die Brückenplätze besetzt, dagegen bei Koadsorption von Wasserstoff auch an On-top-Plätzen bindet [Mit83]. In Abbildung 6.4 beobachtet man, dass das CO-Gesamtsignal bei etwa 370 K die größte Abnahme aufweist und oberhalb von 390 K verschwindet. In guter Übereinstimmung dazu wird in der Literatur berichtet, dass die Desorption bei 390 K einsetzt, bei 420 K ihr Maximum aufweist und bei 440 K abgeschlossen ist [Hub95]. Der Grund für die leichte Diskrepanz der Temperaturwerte könnte in der Karbid-Verunreinigung zu finden sein. So

ist bekannt, dass karbidischer Kohlenstoff die Desorptionstemperatur von CO erniedrigt [Ko79]. Anderen Erklärungsansätzen, wie Photoelektronenbeugungseffekte oder die durch Synchrotronstrahlung induzierte Desorption von CO, werden an dieser Stelle geringeres Gewicht eingeräumt.

Oberhalb von 380 K verbleibt lediglich karbidischer Kohlenstoff als Verunreinigung auf der Oberfläche mit einer Bedeckung von 9 % der Methanol-Monolage, d.h. 0,08 ML. Der leichte Anstieg der Karbid-Intensität im Photoemissionsspektrum mit zunehmender Temperatur kann dadurch erklärt werden, dass Koadsorbate desorbieren und somit das Signal des karbidischen Kohlenstoffs nicht mehr dämpfen können. Dieser Effekt kann im Bereich um 150 K beobachtet werden, wo durch die Desorption der Methanol-Multilagen die Karbid-Intensität sprunghaft ansteigt (vgl. Abbildung 6.4). Es kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass karbidischer Kohlenstoff in geringem Umfang auch strahlungsinduziert und/oder durch CO-Dissoziation an Defektstellen [Ste86] gebildet wird. Mit zunehmender Temperatur und damit abnehmender Gesamtbedeckung findet eine Verschiebung der Bindungsenergie von karbidischem Kohlenstoff um etwa 100 meV zu höheren Werten statt. Für weiterführende Überlegungen zu diesem Effekt, der auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Systeme Azetylen, Ethylen und Propen auf Ni(100) zu beobachten ist, sei auf Kapitel 4.1 verwiesen.

6.1.3 Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment

Auch die zeitabhängige Adsorption von Methanol wurde mittels XPS untersucht. In Abbildung 6.7 ist eine Serie von C 1s-Spektren dargestellt, die jeweils innerhalb von 105 Sekunden aufgenommen wurden, während die Ni(100)-Oberfläche einem kontinuierlichen Methanol-Partialdruck ausgesetzt war, der von $6 \cdot 10^{-10}$ bis $3 \cdot 10^{-9}$ Torr variiert wurde. Die Oberflächentemperatur betrug dabei 105 K. Weitere experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 6.7.

Der Peak bei 286,3 eV wird in Übereinstimmung mit den TP-XPS-Messungen (Kapitel 6.1.2) chemisorbiertem Methanol zugeordnet. Nach einer geringfügigen Bindungsenergieverschiebung bei niedrigen Bedeckungen ist keine weitere bedeckungsabhängige Verschiebung des Peaks festzustellen. Im Rahmen des TP-XPS-Experimentes beobachtet man dagegen eine Bindungsenergieverschiebung von chemisorbiertem Methanol mit zunehmender Temperatur d.h. abnehmender Methanol-Bedeckung (vgl. Abbildungen 6.2 und 6.5). Wie in Kapitel 6.1.2 bereits dargelegt, kann mit Hilfe des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes diese Bindungsenergieverschiebung Wechselwirkungen mit anderen Koadsorbaten (Methoxy, Wasserstoff) zugeschrieben werden. Bei Expositionen zwischen 2,1 und 3,4 L setzt eine Verbreiterung des Peaks von chemisorbiertem Methanol von 0,7 auf 0,9 eV Halbwertsbreite ein. Der Intensitätssprung der Spektren

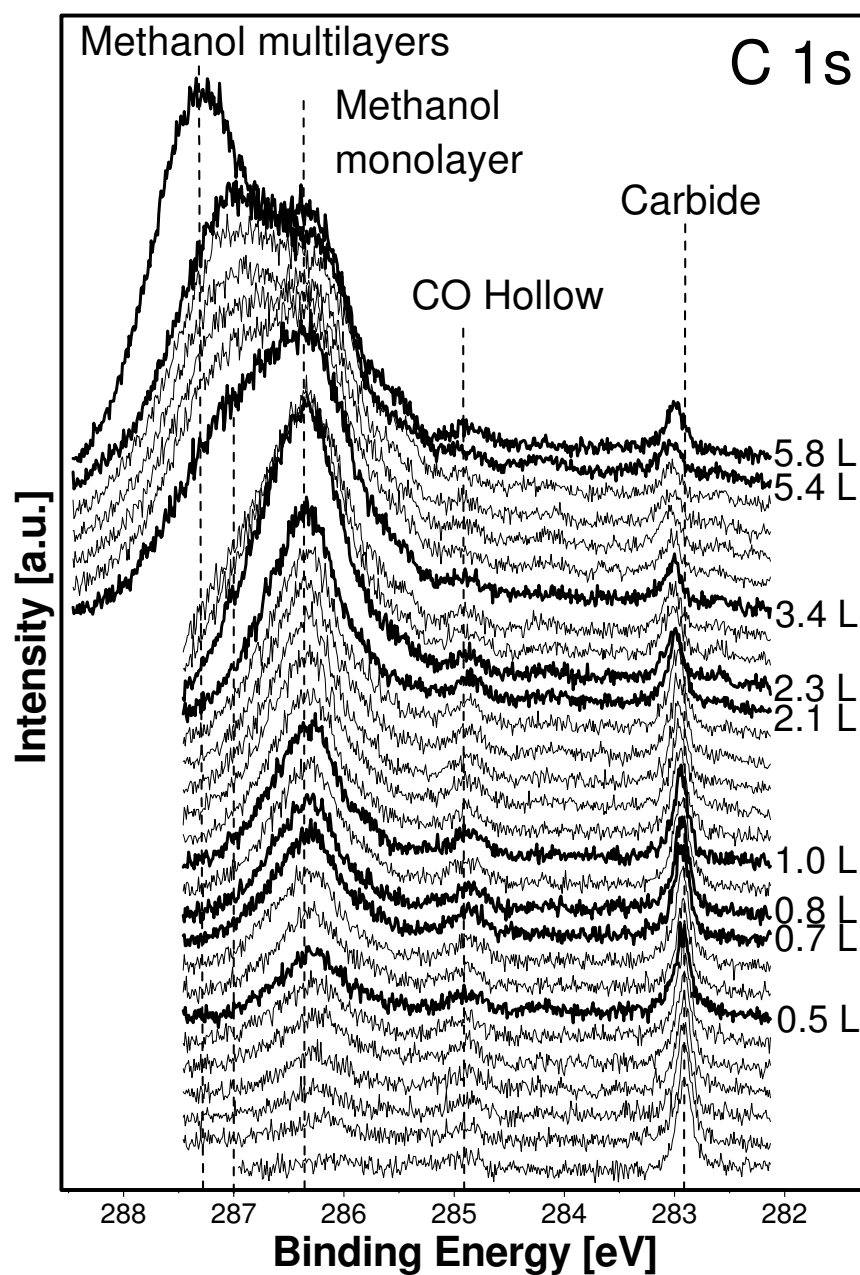


Abbildung 6.7: Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment der C 1s-Region von Methanol auf Ni(100) ($T_{ads}=105$ K; Messdauer pro Spektrum = 105 Sekunden; Dosierung über Hauptkammer; Gesamtexposition = 5,8 L; Messgeometrie, Photonenergie und Bindungsenergieskalierung wie im C 1s TP-XPS-Experiment (vgl. Abbildung 6.2)). Während des Experimentes wurde der Methanol-Partialdruck im Bereich $6 \cdot 10^{-10}$ - $3 \cdot 10^{-9}$ Torr variiert. Dabei wurde der Druck bis 2,1 L kontinuierlich von $6 \cdot 10^{-10}$ auf $1 \cdot 10^{-9}$ Torr sowie zwischen 2,1 und 2,3 L von $1 \cdot 10^{-9}$ auf $3 \cdot 10^{-9}$ Torr erhöht. Die Belegung nimmt von unten nach oben zu. Die Peakmaxima verschiedener Spezies sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Das Messfenster wurde im Verlauf des Experimentes um 1 eV erweitert. Die Probenposition wurde zwischen 0,7 und 0,8 L sowie zwischen 5,4 und 5,8 L gewechselt.

von 2,1 zu 2,3 L ist darauf zurückzuführen, dass zu diesem Zeitpunkt der Druck von $1 \cdot 10^{-9}$ auf $3 \cdot 10^{-9}$ Torr erhöht wurde (vgl. Bildunterschrift zu Abb. 6.7). Ab 3,4 L ist eine Schulter zu erkennen, die den Methanol-Multilagen zugeordnet wird. Diese verschiebt mit zunehmender Bedeckung von etwa 287,0 eV bei 3,4 L zu 287,3 eV bei 5,8 L, wo sie als separierter Peak im Spektrum erscheint. Diese Verschiebung kann mit der weniger effektiven Abschirmung des Rumpflochs in den schwach gebundenen Multilagen erklärt werden. Nimmt man das Spektrum maximaler Intensität ohne Multilagen-Komponente als das Spektrum der gesättigten Lage chemisorbierter Methanol-Moleküle an („Methanol-Monolage“), so wird diese bei 2,1 L erreicht.

Mit zunehmender Bedeckung von Methanol treten keine weitere Peaks im Spektrum auf, die auf neu gebildete Spezies hindeuten würden. Im Wesentlichen nimmt nur die Intensität von Monolagen- und Multilagen-Methanol zu. Dies zeigt an, dass die Adsorption von Methanol bei 105 K nicht dissoziativ verläuft und kein wesentlicher Strahlenschaden auftritt.

Neben chemisorbiertem Methanol beobachtet man im Spektrum bei niedrigen Bedeckungen einen Peak bei 282,90 eV. Hierbei handelt es sich um karbidischen Kohlenstoff, der als Verunreinigung vorliegt. Die Position des karbidischen Kohlenstoffs dient wie in den TP-XPS-Messungen zur Skalierung der Bindungsenergie. So wurde die Bindungsenergieskala, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben, dass der karbidische Kohlenstoff bei niedrigen Bedeckungen exakt den Literaturwert von 282,90 eV annimmt [Zda94]. Dies ermöglicht eine bessere Vergleichsmöglichkeit der Bindungsenergien mit den Literaturwerten sowie den verschiedenen eigenen Studien. Die Bedeckung an karbidischem Kohlenstoff kann durch Skalierung mit dem Monolagenspektrum bei 2,1 L zu 8 % der Methanol-Monolage, d.h. 0,07 ML, abgeschätzt werden. Analog zu den TP-XPS-Ergebnissen verschiebt der karbidische Kohlenstoff mit zunehmender Bedeckung von Koadsorbaten (d.h. Methanol) um etwa 100 meV zu höheren Bindungsenergien. Weiterführende Überlegungen zu diesem Effekt sind in Kap. 4.1 dargestellt.

Ein weiterer Peak bei 284,9 eV, der in geringer Ausprägung auch im TP-XPS-Experiment (Abb. 6.2) zu sehen ist, nimmt im Laufe des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes, das etwa 3600 Sekunden dauerte, leicht zu und wird CO aus dem Restgas ($3 \cdot 10^{-10}$ Torr) zugeordnet. Eventuell handelt es sich hierbei um CO auf Lochplätzen („CO Hollow“), das laut Literatur durch Koadsorbate stabilisiert wird und bei 285,1 eV erscheinen sollte [Til92]. Möglicherweise ist das Signal durch Koadsorptionen-Wechselwirkungen zu etwas niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Alternativ könnte der Peak bei 284,9 eV auch CO an Defekten bzw. Stufenplätzen repräsentieren. Die Bedeckung mit dieser Spezies kann durch Skalierung mit dem Monolagenspektrum bei 2,1 L zu 3 % der Methanol-Monolage, d.h. 0,02 ML, abgeschätzt werden.

In Tabelle 6.2 sind die Bindungsenergien und Peakzuordnungen des zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes zusammengefasst. Es lässt sich feststellen, dass die Bindungsenergien des TP-XPS-Experimentes (vgl. Tab. 6.1) gut mit denen des zeitabhängigen Adsorptionsexpe-

rimentes übereinstimmen, wenngleich die Bereiche, innerhalb derer die Bindungsenergien von Monolagen- und Multilagen-Methanol verschieben, im TP-XPS-Experiment etwas größer sind.

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Peakzuordnungen und C 1s-Bindungsenergien für die Adsorption von Methanol auf Ni(100) aus dem zeitabhängigen Adsorptionsexperiment.

	C 1s-Bindungsenergie ^a [eV]
Methanol-Multilagen	287,0-287,3
Methanol-Monolage	286,3
CO Hollow ^b	284,9
Karbidischer Kohlenstoff ^c	282,90-283,00

^aDie Bindungsenergieskala wurde, wie in Kapitel 2.1.6.2 bereits ausgeführt, so verschoben, dass der Peak des karbidischen Kohlenstoffs einen Wert von 282,90 eV annimmt, wie von Zdansky et al. [Zda94] berichtet.

^bAus dem Restgas stammend (Restgasdruck = $3 \cdot 10^{-10}$ Torr).

^cAls Verunreinigung vorliegend.

6.1.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe von zeitabhängigen Adsorptionsexperimenten sowie temperaturabhängigen XPS-Messungen am C 1s-Rumpfniveau wurde die Adsorption, Desorption und thermische Dehydrierung von Methanol auf Ni(100) untersucht. Bei 105 K kann anhand der Bindungsenergie zwischen Monolage und Multilagen unterschieden werden. Die Adsorption erfolgt bei dieser Temperatur molekular und es tritt kaum Schädigung der Adsorbate durch Synchrotronstrahlung auf. Die Methanol-Monolage kann durch Vergleich mit anderen untersuchten Systemen dieser Arbeit zu etwa 0,83 ML abgeschätzt werden.

Bei 160 K desorbieren die Multilagen vollständig und die Dehydrierung der Methanol-Monolage zu einer Methoxy-Spezies (CH₃O) setzt ein. Letztere zersetzt sich ab 240 K zu CO und Wasserstoff. Dabei besetzt CO bei 240 K zunächst ausschließlich die Brückenplätze. Oberhalb 270 K werden auch On-top-Plätze belegt. Bei 290 K setzt der Platzwechsel von Brückenplatz zu On-top-gebundenem CO ein. Bei 380 K ist CO vollständig desorbiert und nur der als Verunreinigung vorliegende karbidische Kohlenstoff (0,08 ML) verbleibt auf der Oberfläche.

6.2 Acetaldehyd auf Pt(111)

Mit der Untersuchung von Acetaldehyd auf Pt(111) wird ein Kohlenwasserstoff betrachtet, dessen funktionelle Gruppe im Vergleich zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Kapitel 4 und 5 sowie Methanol (Kapitel 6.1) eine nochmals höhere Oxidationsstufe besitzt. Durch die Asymmetrie des Moleküls, das zweigliedrige Kohlenstoffgrundgerüst und die Aldehyd-Gruppe werden die möglichen Reaktionspfade sehr komplex und umfangreich. Durch die Korrelation von C 1s- und O 1s-Photoemissionsexperimenten mit komplementären TPD-Messungen kann man trotz des komplexen Reaktionsgeschehens Intermediate und Reaktionspfade identifizieren und andere ausschließen. Desweiteren ist es möglich, Desorptions- und Übergangstemperaturen von Oberflächenspezies zu ermitteln. Als äußerst hilfreich erwiesen sich bei der Analyse XP-Fingerprint-Spektren von Kohlenwasserstoff-Intermediaten auf Pt(111), die im Rahmen anderer Projekte der Arbeitsgruppe ermittelt wurden [Kin02, Fuh04, Kin04, Fuh05a, Fuh05b].

Die im Folgenden vorgestellten und diskutierten Ergebnisse aus der Anpassung der C 1s- und O 1s-Spektren sind als vorläufige Resultate einer explorativen Studie zu bewerten und bedürfen weiterer Messungen und Auswertungen, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt hätten. Auf Artefakte, die durch die Art der Spektrenanpassung auftreten, ist im Text verwiesen. Trotzdem erlauben die bisher durchgeführten Auswertungen bereits eine Reihe von qualitativen Aussagen zum thermischen Verhalten von Acetaldehyd auf Pt(111), die im Folgenden vorgestellt werden sollen. In der Zusammenfassung am Ende des Kapitels wird detailliert darauf eingegangen, welcher Experimente und Auswertungen es zu einer verfeinerten Analyse bedarf und was die wichtigsten Punkte sind, die sich für weitergehende Untersuchungen anbieten.

6.2.1 Einführung

Bei der Verbrennung von Ethanol in Kraftfahrzeugmotoren wird Acetaldehyd als ein störendes und gesundheitsschädliches Oxidationsprodukt, besonders bei niedrigen Temperaturen (< 400 K) während der Aufwärmphase des Motors und des Katalysators, gebildet [Gun80], [Goo82], [McC85]. Zur Abgasbehandlung kann man Metall-basierte Katalysatorsysteme einsetzen, um bei möglichst niedrigen Temperaturen Acetaldehyd zu zersetzen. Durch seine hohe Oxidationsaktivität bietet sich Platin als Katalysatormetall an [McC85]. So oxidieren bereits 0,1 Gewichtsprozent Platin in einem Aluminiumoxid-geträgerten Katalysator Acetaldehyd effektiv zu CO_2 und Wasser [Goo82]. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte System Acetaldehyd auf Pt(111) stellt somit ein Modellsystem dar, das verspricht, tiefere Einblicke in die Elementarprozesse der Oberflächenchemie der technischen Reaktion zu erhalten.

Zur thermischen Dehydrierung von Acetaldehyd auf einkristallinem Platin existieren bisher lediglich zwei experimentelle Untersuchungen von McCabe et al. [McC85] und Zhao et al. [Zha03]. Da im Verlauf der vorliegenden Arbeit immer wieder auf diese Studien Bezug genommen wird, soll deren Inhalt im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Zuvor soll jedoch noch ein kurzer Exkurs zu den in diesem Kapitel verwendeten Bedeckungsangaben folgen. Die Bezeichnung „ ML_C “ beschreibt die Anzahl von adsorbierten Kohlenstoffatomen (d.h. atomar adsorbiert oder in adsorbierten Molekülen vorliegend) im Verhältnis zur Anzahl der Oberflächenatome und wird auch als „Kohlenstoffäquivalente“ bezeichnet. Im vorliegenden Kapitel werden die Kohlenstoffäquivalente durch XP-Spektroskopie am C 1s-Rumpfniveau bestimmt. Da jedes Acetaldehyd-Molekül zwei Kohlenstoffatome beinhaltet, entspricht die Menge an adsorbierten Acetaldehyd-Molekülen in Bezug auf die Anzahl der Oberflächenatome, im Folgenden „ ML_{Ac} “ genannt, gerade der Hälfte von ML_C . Dies ist nur dann gültig, wenn sich lediglich Acetaldehyd auf der Oberfläche befindet. Der Begriff „Monolage“, der eine geschlossene Lage Adsorbate beschreibt, ist nicht synonym zu ML_C oder ML_{Ac} .

McCabe et al. [McC85] führten bereits 1985 HREELS- und TPD-Messungen von Acetaldehyd auf einer gestuften Pt(S)-[6(111)×(100)]-Oberfläche durch. Nach diesen Experimenten kommt es bei der Adsorption von Acetaldehyd bei 95 K zur Ausbildung von Multilagenn, die mit einem Maximum bei etwa 130 K desorbieren und eine Lage chemisorbierten Acetaldehyds auf der Oberfläche zurücklassen. Dieses chemisorbierte Acetaldehyd besteht hauptsächlich aus Molekülen, die in einer $\eta^2(\text{C,O})$ - π -Bindungsgeometrie gebunden sind (Abbildung 6.8 (b)), wobei einige Moleküle auch $\eta^2(\text{C,O})$ -di- σ -koordiniert vorliegen (Abbildung 6.8 (a)). Auf Basis von HREELS-Ergebnissen und Analogieschlüssen aus dem Reaktionsverhalten von Platin-Organylkomplexen wird postuliert, dass ab etwa 140 K ein Teil des Acetaldehyds zu einer Acetyl-Spezies ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) reagiert. Die Autoren weisen jedoch explizit darauf hin, dass sie einen *direkten* Nachweis von Acetyl nicht erbringen können. Es bleibt daher unsicher, ob es sich im Temperaturbereich zwischen 140 und 300 K bei der „chemisorbierten Acetaldehyd“-Spezies um adsorbiertes Acetaldehyd (CH_3CHO) oder um eine Acetyl-Spezies handelt.

Bis 290 K (Maximum bei 240 K) desorbiert ein Teil des Acetaldehyds molekular. Ausgehend von chemisorbiertem Acetaldehyd (bzw. Acetyl) ergeben sich für höhere Temperaturen zwei parallele Reaktionspfade. Für den ersten Reaktionspfad schließen die Autoren aus HREELS-Signalen und TPD-Wasserstoffspektren, dass oberhalb von 290 K η^3 -Ethylidin ($\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) gebildet wird, das ab 450 K unter Wasserstoffdesorption zu Kohlenstoff dehydriert. Im zweiten Reaktionspfad decarboxyliert chemisorbiertes Acetaldehyd (bzw. Acetyl) oberhalb von 290 K zu Methyl sowie zu CO auf Brücken- und On-top-Positionen. Die Methyl-Spezies desorbiert ab etwa 280 K (Maximum bei 320 K) assoziativ als Methan. Mit einem Maximum um 420 K findet

schließlich die molekulare Desorption von CO aus den Terrassen der gestuften Oberfläche statt. Die Desorption von CO₂ wird nicht beobachtet.

In der 2003 erschienenen Arbeit von Zhao et al. [Zha03] wurde die thermische Reaktivität von Acetaldehyd auf Platin mit den gleichen Methoden wie bei McCabe et al. [McC85], d.h. mit Hilfe von TPD- und HREELS, untersucht. Interessanterweise wurde dabei als Substrat wie in der vorliegenden Arbeit die Pt(111)-Oberfläche gewählt, so dass ein direkter Vergleich mit den eigenen Ergebnissen möglich ist. Nach Zhao et al. [Zha03] adsorbiert Acetaldehyd bei 90 K molekular, vorwiegend in einer $\eta^1(\text{O})$ -Bindungsgeometrie (Abbildung 6.8 (c)), in geringerer Population auch in einer η^2 -Koordination. Bei 150 K zerfällt das gesamte adsorbierte Acetaldehyd thermisch aktiviert zu Acetyl. Der weitere Zerfall von Acetyl zu adsorbiertem CO, Wasserstoff und CH_x setzt bei 300 K ein. Die CO-Moleküle besetzen dabei mehrheitlich die On-top-Position. Ein geringerer Anteil von CO ist in Brückengeometrie koordiniert. Bei Temperaturerhöhung desorbieren Methan (CH₄) und molekularer Wasserstoff (H₂) jeweils assoziativ mit einem Maximum bei 360 K sowie CO bei 420 K. Etwa 0,1 ML_C CH_x desorbieren nicht assoziativ zu Methan, sondern werden weiter zu Kohlenstoff und Wasserstoff dehydriert. Letzterer desorbiert molekular und wird im TPD-Spektrum als breiter Peak zwischen 400 und 700 K detektiert.

Ob neben dem Zerfall auch die molekulare Desorption von Acetaldehyd stattfindet, ist stark bedeckungsabhängig. So findet laut Zhao et al. [Zha03] bei niedrigen Expositionen (< 0,03 L) keine Desorption statt. Ab Expositionen von 0,03 L desorbiert ein Teil des Acetaldehyds bei etwa 200 K. Bei Expositionen von 0,06 bis 0,08 L, die zur Sättigung und Ausbildung der Monolage führen, wird ein zusätzlicher breiter Peak im TPD-Spektrum zwischen 140 und 180 K beobachtet. Bei einer Monolagenbedeckung von Acetaldehyd (0,35 ML_{Ac}) desorbieren bis 300 K 48 % der Moleküle, während 52 % zerfallen. Bei hohen Expositionen (> 0,1 L) beginnen sich Multilagen auszubilden und weisen ein Desorptionsmaximum bei ungefähr 120 K auf. Bei sehr hoher Dosierung (> 0,2 L) wird ein Peak bei 250 K im TPD-Spektrum detektiert. Die Autoren schlussfolgern aus der Tatsache, dass im gleichen Experiment bei 250 K auch die Massen von Acetaldehyd-Dimeren, -Trimeren sowie höherer Momomer-Assoziaten im TPD nachweisbar sind, dass es bei diesen sehr hohen Expositionen zur Ausbildung von Oligomeren ((CH₃CHO)_n) auf der Oberfläche kommt und die bei 250 K detektierten Spezies durch thermische Depolymerisierung entstanden sind. Interessanterweise scheint die Ausbildung dieser Oligomer-Adsorbate an die Anwesenheit der Acetaldehyd-Multilagen geknüpft zu sein. So ist bei der Adsorption von Acetaldehyd bei 150 statt 90 K, also einer Temperatur, bei der die Multilagen bereits vollständig desorbiert sind, selbst bei sehr hoher Acetaldehyd-Exposition *kein* „Oligomeren-Peak“ bei 250 K im anschließenden TPD-Spektrum nachweisbar. Bemerkenswerterweise taucht das Signal um 250 K wie oben beschrieben auch in der Studie von McCabe et al. [McC85] auf, wird dort jedoch der rekombinativen Desorption von chemisorbiertem Acetaldehyd bzw. Acetyl zugewiesen.

Im Folgenden werden durch C 1s- und O 1s-XPS-Experimente sowie TPD-Messungen Adsorbate und Übergangs- sowie Desorptionstemperaturen für den thermischen Zerfall von Acetaldehyd auf Pt(111) ermittelt. Durch Ausnutzung der „Fingerprint“-Eigenschaften der XPS-Methode sowie durch die Ermittlung temperaturabhängiger Intensitätsverläufe durch Anpassung der XP-Spektren können weitere Reaktionsspezies identifiziert werden. Desweiteren wird untersucht, ob die eigenen Ergebnisse im Vergleich mit den Resultaten von Zhao et al. [Zha03] und McCabe et al. [McC85] ein konsistentes Bild von der Oberflächenchemie von Acetaldehyd auf Pt(111) ergeben.

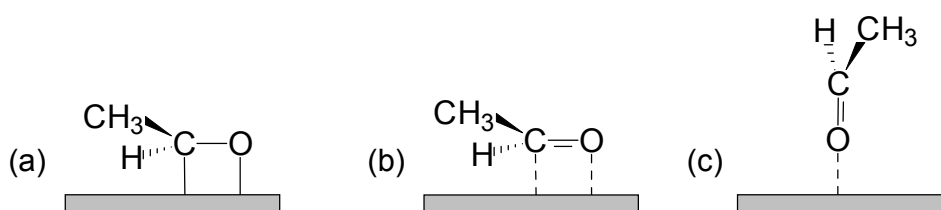


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung verschiedener Adsorptionsgeometrien von Acetaldehyd auf Platin-Oberflächen; (a) $\eta^2(C,O)$ -di- σ , (b) $\eta^2(C,O)$ - π und (c) $\eta^1(O)$ nach [McC85] und [Zha03].

6.2.2 TPD-Messungen

Im Folgenden soll zunächst auf die TPD-Experimente eingegangen werden, die an einer arbeitskreiseigenen Apparatur [Kin04] durchgeführt wurden. Dazu wurden 0,6 L Acetaldehyd bei 100 K auf Pt(111) adsorbiert. Anschließend detektierte man während des Durchfahrens einer linearen Heizrampe von 5 K/s mit dem Massenspektrometer verschiedene Massen. Die so erhaltenen Massenspektren sind in Abbildung 6.9 dargestellt.

Man erkennt bei niedriger Temperatur eine Doppelstruktur im Spektrum der charakteristischen Masse für Acetaldehyd ($m/e = 44$) im Bereich von 110 bis 170 K mit Maxima bei etwa 120 und 140 K. Weitere Peaks der Massen (m/e) 2, 15, 16, 28, 30 und 42 erscheinen bei gleichen Temperaturen, und werden als Zerfallsprodukte von Acetaldehyd im Massenspektrometer interpretiert. Ein drittes, sehr schwaches Signal für Acetaldehyd ist um 200 K zu erkennen. Ein entsprechender Peak bei 200 K wird in der Arbeit von Zhao et al. [Zha03] der Desorption von molekular adsorbiertem bzw. rekombinativ desorbierendem Acetaldehyd zugeordnet.

Mit Hilfe von C 1s XP-Spektren, auf die in Kapitel 6.2.3.1 noch ausführlich eingegangen wird, ist es möglich, eine Bedeckungseichung vorzunehmen. Da die TPD-Spektren an der gleichen Apparatur gemessen wurden, kann man unter der Annahme gleicher Dosier- und Probengeometrie aus den Expositionen auch für das TPD-Experiment die Anfangsbedeckung an Acet-

aldehyd abschätzen. Man ermittelt dann einen Wert von etwa $1/3$ einer Acetaldehyd-Monolage (ungefähr $0,1 \text{ ML}_{Ac}$). Nach Zhao et al. [Zha03] sollten bei dieser Bedeckung noch keine Multilagen ausgebildet werden. Dieses Literaturergebnis gekoppelt mit dem Wissen, dass an der eingesetzten Apparatur TPD-Peaks unterhalb 150 K oft durch Desorption vom Probenhalter o.ä. entstehen [Den], lassen es als wahrscheinlich erscheinen, dass es sich bei dem TPD-Signal bei 120 K *nicht* um Multilagen handelt, sondern um experimentelle Artefakte („Einschwingen der Heizrampe“). Dagegen könnte zumindest ein Teil des Peak bei 140 K vom dem breiten Desorptionsspeak stammen, der in der Arbeit von Zhao et al. [Zha03] zwischen 140 und 180 K erscheint und bereits bei Submonolagen-Bedeckungen Intensität aufweist. Dass im TPD-Spektrum der vorliegenden Arbeit kein „Oligomeren-Peak“ bei 250 K nachweisbar ist, der nach den Ergebnissen von [Zha03] et al. erst bei sehr hohen Expositionen zu beobachten sein sollte, bestätigt die zuvor getroffene Abschätzung der Anfangsbedeckung auf etwa $1/3$ Monolagen. Nähere Aussagen über die Bedeckung, insbesondere durch Vergleich des TPD-Spektrums mit TPD-Ergebnissen aus der Literatur, können im Rahmen des durchgeführten TPD-Experiments nicht getroffen werden. Hierzu wären weitere Messreihen unter systematischer Variation der Exposition notwendig.

Zwischen 280 K und 370 K (Maximum bei 330 K) beobachtet man in Abbildung 6.9 das Signal ($m/e = 16$) von Methan, sowie seines Fragmentierungsprodukts Methyl (CH_3). Übereinstimmend damit wird in [McC85] und [Zha03] die Desorption von Methan ab 280 bzw. 290 K mit Maxima bei 320 bzw. 360 K detektiert. Nach Larciprete et al. [Lar01] desorbiert Methan rekombinativ bei 200-250 K von Pt(111), wenn man bei tiefen Temperaturen Methan photochemisch zu Methyl und Wasserstoff dissoziiert. Bei Präparation von Methyl und Wasserstoff mittels eines Molekularstrahls beobachtet man ab etwa 240 K die rekombinative Desorption von Methan auf Pt(111) [Fuh05a]. Die Tatsache, dass in der vorliegenden Arbeit Methan erst ab 280 K im TPD-Spektrum beobachtet wird, kann dadurch erklärt werden, dass erst ab 280 K adsorbiertes Acetaldehyd (oder Acetyl) durch Bruch der C-C-Bindung Methyl bzw. CH_x abspaltet, das dann mit koadsorbiertem Wasserstoff sofort zu Methan reagiert und desorbiert. Damit übereinstimmend postulieren [McC85] und [Zha03] den thermisch aktivierten C-C-Bindungsbruch ab 290 bzw. 300 K. Der koadsorbierte Wasserstoff könnte aus der Dehydrierung von Acetaldehyd zu Acetyl stammen. Diese Reaktion verläuft unter Abspaltung des aldehydischen Wasserstoffs und sollte laut Literatur bei 140 bzw. 150 K, also deutlich unterhalb von 280 K, ablaufen [McC85], [Zha03].

Im Bereich von 260 K bis 390 K (Maximum bei 340 K) wird im TPD-Spektrum molekularer Wasserstoff ($m/e = 2$) detektiert, der zumindest zum Teil von der assoziativen Desorption molekularen Wasserstoffs herrührt. So nimmt bei 330 K die Signalintensität des Wasserstoffs noch zu, wogegen die des Methans bereits ihr Maximum erreicht hat. Desweiteren ist im Bereich von 260 bis 280 K und 370 bis 390 K das Signal von Wasserstoff deutlich nachweisbar, wogegen Methan in diesem Temperaturbereich nicht beobachtet wird. Insbesondere die Wasserstoffdesorp-

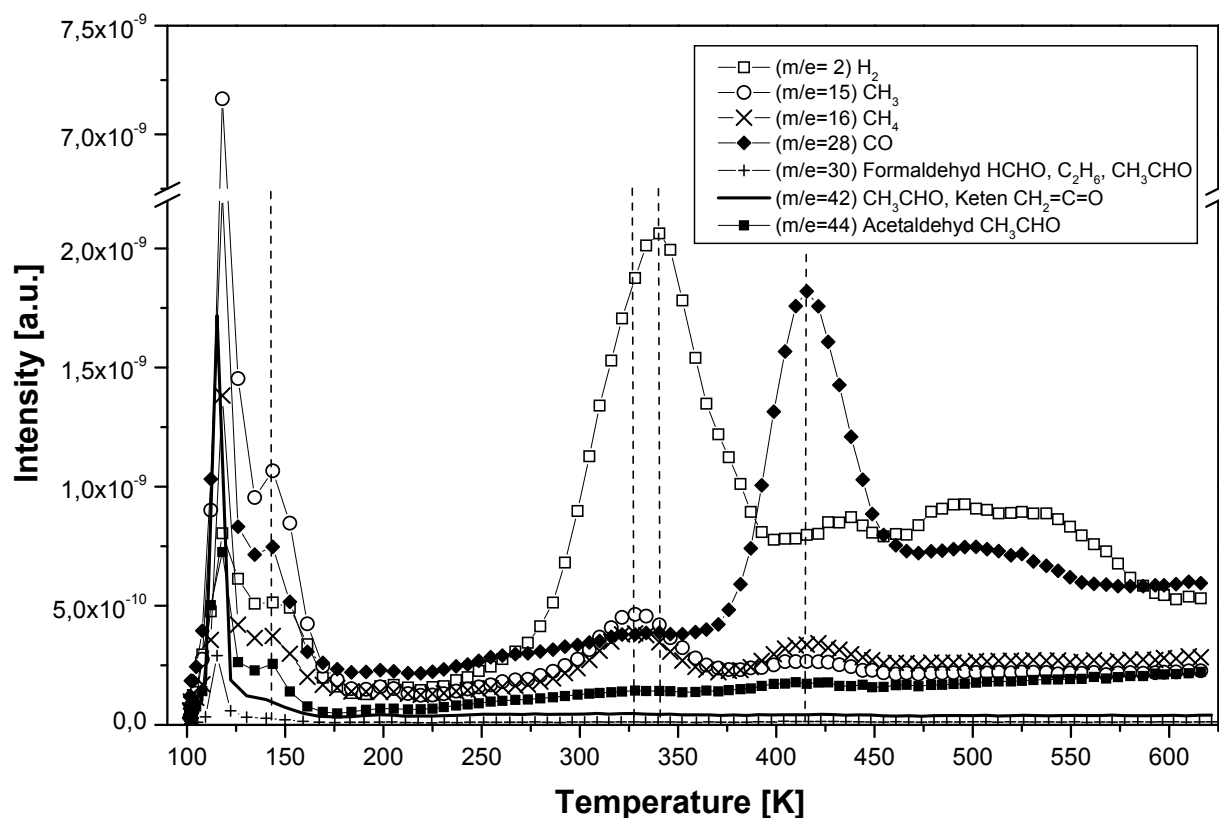


Abbildung 6.9: TPD-Spektren verschiedener Massen (m/e) ausgehend von der Adsorption von Acetaldehyd auf Pt(111); $T_{ads} = 100$ K, $\beta = 5$ K/s, Dosis = 0,6 L. Die Massen (m/e) 2 für Wasserstoff H_2 (\square), 15 für Methyl CH_3 (\circ), 16 für Methan CH_4 (\times), 28 für Kohlenmonoxid CO (\blacklozenge), 30 für Formaldehyd $HCHO$, Ethan C_2H_6 und Acetaldehyd-Fragmente ($+$), 42 für Keten $CH_2=C=O$ und Acetaldehyd-Fragmente ($—$) sowie 44 für Acetaldehyd CH_3CHO (\blacksquare) sind durch die entsprechenden Symbole gekennzeichnet. Einige Peakmaxima sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Auf diese wird detaillierter im Text eingegangen.

tion ab 260 K könnte von der assoziativen Desorption des bei der Reaktion von Acetaldehyd zu Acetyl freigesetzten Wasserstoffs stammen, der laut Literatur [McC85], [Zha03] bei niedrigen Temperaturen (140-150 K) abgespalten wird. Für diese Vermutung spricht die Tatsache, dass laut Literatur die C-H-Spaltung auf Platin deutlich leichter vonstatten geht als ein Bruch der C-C-Bindung [Cam91], [Gur01], [Alc03]. Daneben könnte ein Teil des detektierten Wasserstoffsignals auch aus der Fragmentierung von Methan im Massenspektrometer oder der Dehydrierung der Methyl- bzw. CH_x -Spezies nach erfolgter C-C-Spaltung des Acetaldehyds stammen. Weitere (breite) Wasserstoff-Peaks sind mit Maxima im Bereich von 440, 490 und 540 K zu beobachten. Dies ist in Übereinstimmung mit Literaturergebnissen, wo oberhalb von 450 bzw. 400 K ebenfalls die Desorption von Wasserstoff detektiert und als Dehydrierungsprodukt einer Ethylidin ($\equiv C-CH_3$) oder CH_x -Spezies interpretiert wird [McC85], [Zha03].

Schließlich wird zwischen 380 und 460 K (Maximum bei 420 K) CO detektiert ($m/e = 28$). Damit übereinstimmend detektierten McCabe et al. [McC85] bei gleicher Temperatur die Desorption von CO auf Terrassenplätzen und Zhao et al. [Zha03] die Desorption von CO auf Pt(111). Bei Exposition von CO auf eine unbelegte Pt(111)-Oberfläche detektiert man im TPD einen CO-Peak mit einem bedeckungsabhängigen Maximum zwischen 470 K (niedrige Bedeckungen) und 415 K (hohe Bedeckungen) [Kin04]. Eine leichte Erhöhung der Intensitäten von Methan und Acetaldehyd um 470 K wird Artefakten des Massenspektrometers („crosstalk“) zugewiesen. Bei dem breiten CO-Peak im Bereich von 440 bis 550 K könnte es sich um die Desorption von CO von Stufenkanten handeln. Bestätigend dazu finden sich in TPD-Experimenten der Literatur Peaks mit Maxima um 500 K [Dav82], [Trä06]. Es werden keine Anzeichen von C-C-Kopplungsreaktionen beobachtet. Insbesondere sind weder Ethan noch Keten nachweisbar, obwohl letzteres bei hohen Bedeckungen von Acetyl als C-C-Kopplungsprodukt von Acetyl bei 360 K in einer früheren Studie auf Pt(111) postuliert wurde [Rad87]. Dies könnte darauf hindeuten, dass Acetyl im TPD-Experiment der vorliegenden Arbeit nicht oder nur mit geringer Bedeckung auf der Oberfläche vorhanden ist.

6.2.3 XPS-Experimente am C 1s-Rumpfniveau

6.2.3.1 TP-XPS-Messungen

Eine typische C 1s-Spektrenschar eines TP-XPS-Experimentes ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Dabei wurde Acetaldehyd bei 110 K auf Pt(111) adsorbiert und anschließend mit einer linearen Heizrate von 0,2 K/s auf 500 K geheizt. Die Bindungsenergieskala wurde auf die Fermikante bezogen. Weitere experimentelle Details sind in der Bildunterschrift zu Abbildung 6.10 angegeben. Es sei darauf verwiesen, dass die hier vorgestellten C 1s TP-XPS-Messungen am Synchrotron BESSY II (Beamline U49/1-SGM) an einer mobilen, institutseigenen Apparatur, die ausführlich in [Kin04] beschrieben ist, bei einem Einfallswinkel von 50° und in normaler Emission durchgeführt wurden. Alle anderen im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten XPS-Experimente, insbesondere O 1s TP-XPS-Messungen, wurden wie in Kapitel 3 beschrieben, an der Synchrotronstrahlungsquelle MAX-lab (Lund, Schweden) bei streifendem Einfall und in normaler Emission durchgeführt.

Die Änderung der Spektrenform in Abbildung 6.10 macht deutlich, dass die temperaturabhängige Reaktivität von Acetaldehyd auf Pt(111) eine Reihe von thermisch aktivierten Reaktionsschritten beinhaltet. Schon die Gesamtzahl von acht separat erkennbaren Peakmaxima, von denen sechs bereits im Spektrum bei 110 K zu beobachten sind, deutet die Komplexität des vorliegenden Reaktionssystems an.

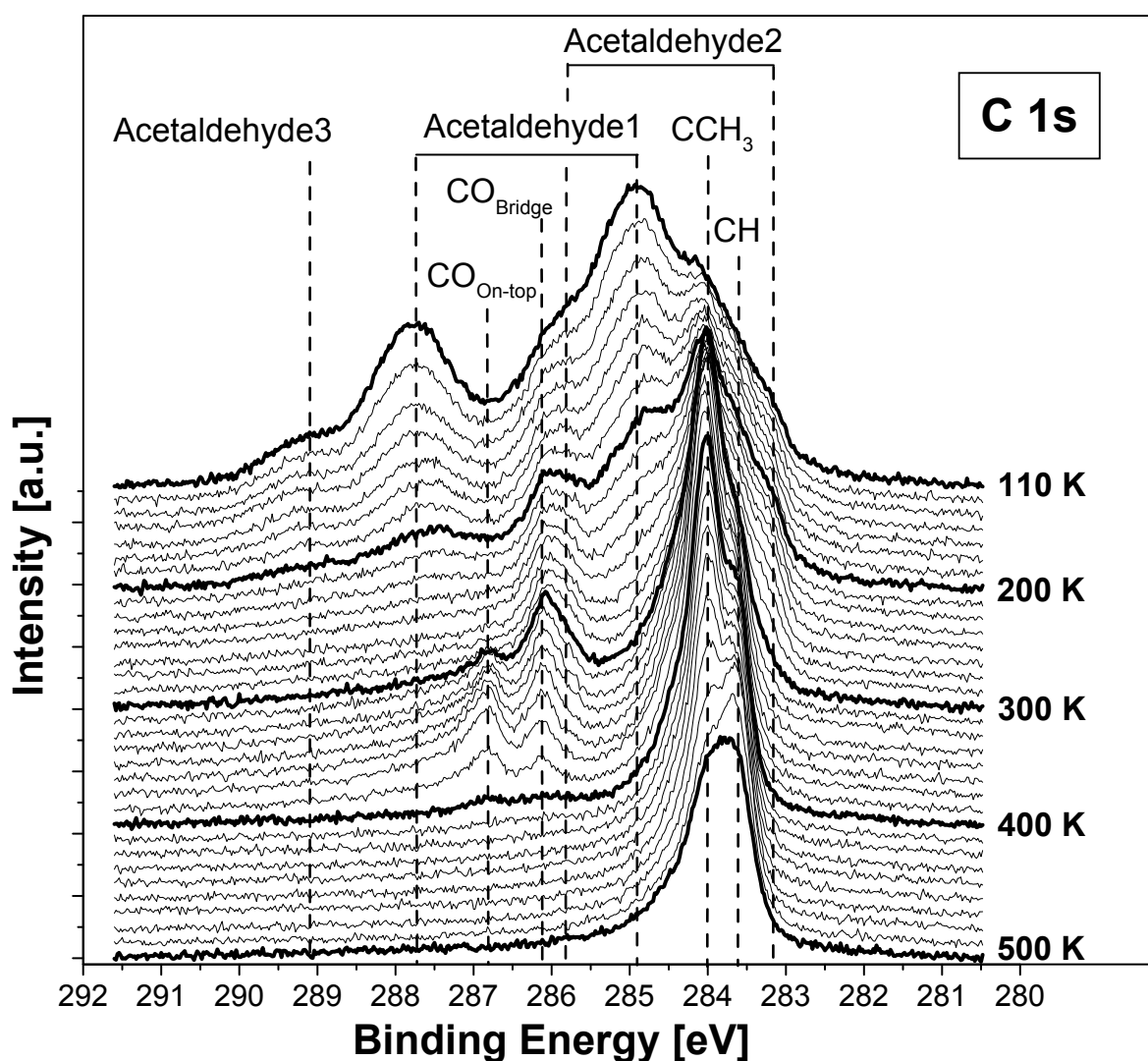


Abbildung 6.10: Ausgewählte C 1s-Spektren des TP-XPS-Experimentes für den thermischen Zerfall von Acetaldehyd auf Pt(111); nominelle Dosis = 2,0 L (dosiert mit Multikapillardoser in Präparationskammer bei 110 K); Messdauer pro Spektrum = 30 Sekunden; Heizrampe = 0,2 Ks⁻¹; Photonenenergie = 380 eV. Die angegebenen Temperaturen sind in der Mitte jedes Spektrums gemessen. Die XP-Spektren wurden bei BESSY II (Beamline U49/I-SGM) bei einem Einfallswinkel von 50° relativ zur Oberflächennormalen und in normaler Emission aufgenommen. Peakmaxima sind durch vertikale Linien gekennzeichnet und sollen die Erkennbarkeit der temperaturabhängigen Intensitätsänderungen erleichtern. Die den Peaks zugeordneten Spezies sind ebenfalls in der Abbildung aufgeführt und werden im Verlauf des vorliegenden Kapitels besprochen. Die Bindungsenergieskala wurde auf die Fermikante bezogen.

Ein Vergleich mit Bindungsenergien verschiedener Carbonylverbindungen auf Pt(111) und der Gasphase (vgl. Tab. 6.3) erleichtert die Zuordnung der Peaks. Die Rechercheergebnisse zeigen, dass in allen aufgeführten Carbonylverbindungen eine Bindungsenergie­differenz zwischen 2,6 und 2,9 eV zwischen Carbonyl- und CH_x-Kohlenstoffatom zu finden ist. Dabei erscheint der Peak des Carbonyl-Kohlenstoffs stets bei der höheren Bindungsenergie [Bak80], [Ros92],

Tabelle 6.3: Zusammenfassung typischer Bindungsenergieunterschiede (ΔBE) von Carbonyl- und CH_x -Kohlenstoffatomen in C 1s-Spektren von Carbonylverbindungen. Die betreffenden Kohlenstoffatome sind in den Halbstrukturformeln in Spalte „Spezies“ fett markiert. Dabei erscheint der Carbonyl-Kohlenstoff stets bei der höheren Bindungsenergie.

ΔBE [eV]	Substrat	Rumpfniveau	Spezies	Referenz
2,7	Gasphase	C 1s	Acetaldehyd, CH₃CHO	[Ros92]
2,6	Gasphase	C 1s	Aceton, CH₃COCH₃	[Ros92]
2,7	Gasphase	C 1s	Aceton, CH₃COCH₃	[Bak80]
2,8	Pt(111)	C 1s	Acrolein, CH₂=CHCHO	[Bou96]
2,9	Pt(111)	C 1s	Acrolein, CH₂=CHCHO	[Bou96]
2,9	Pt(111)	C 1s	Acetaldehyd1, CH₃CHO	diese Arbeit
2,6	Pt(111)	C 1s	Acetaldehyd2, CH₃CHO	diese Arbeit

[Bou96]. Unter diesem Aspekt kann man in Abbildung 6.10 zwei korrelierte Peakpaare identifizieren, die beide eine Bindungsenergieunterschied zwischen 2,6 und 2,9 eV aufweisen. Beide Peakpaare verlieren mit zunehmender Temperatur an Intensität. Das erste Peakpaar weist bei 110 K Maxima bei 287,8 und 284,9 eV auf (Bindungsenergieunterschied 2,9 eV). Die Korrelation der beiden Maxima wird auch dadurch belegt, dass bei höheren Temperaturen beide Bindungsenergiepositionen um 0,3 eV zu niedrigeren Werten verschoben, die Bindungsenergieunterschied der Peaks jedoch konstant bei 2,9 eV bleibt. Die beiden Peaks verschwinden gemeinsam zwischen 200 und 300 K. Das zweite Peakpaar besteht aus Peaks bei 285,8 und 283,2 eV (Bindungsenergieunterschied 2,6 eV). Die Peaks sind im Vergleich zum ersten Peakpaar geringer ausgeprägt und insbesondere der Peak bei 285,8 eV ist nur schwer als separater Peak zu erkennen. Erst die im späteren Text beschriebene quantitative Anpassung der Spektren bestätigt diesen Peak definitiv. Auch diese beiden Peaks zeigen ein korreliertes temperaturabhängiges Verhalten und verschwinden gemeinsam oberhalb 300 K, weisen jedoch keine temperaturabhängige Verschiebung der Bindungsenergie wie das erste Peakpaar auf. Die beiden Peakpaare werden in einer ersten Zuordnung zwei Carbonylverbindungen zugewiesen. Der Peak mit der jeweils größeren Bindungsenergie repräsentiert den Carbonyl-Kohlenstoff, der Peak mit der jeweils kleineren Bindungsenergie den CH_x -Kohlenstoff. Augenfällig sind in Abbildung 6.10 daneben noch zwei Peaks bei 286,1 und 286,8 eV, die oberhalb von etwa 400 K verschwinden. Die beiden Peaks nehmen die dieselben Bindungsenergien an wie auf Brücken- bzw. On-top-Plätzen gebundene CO-Moleküle

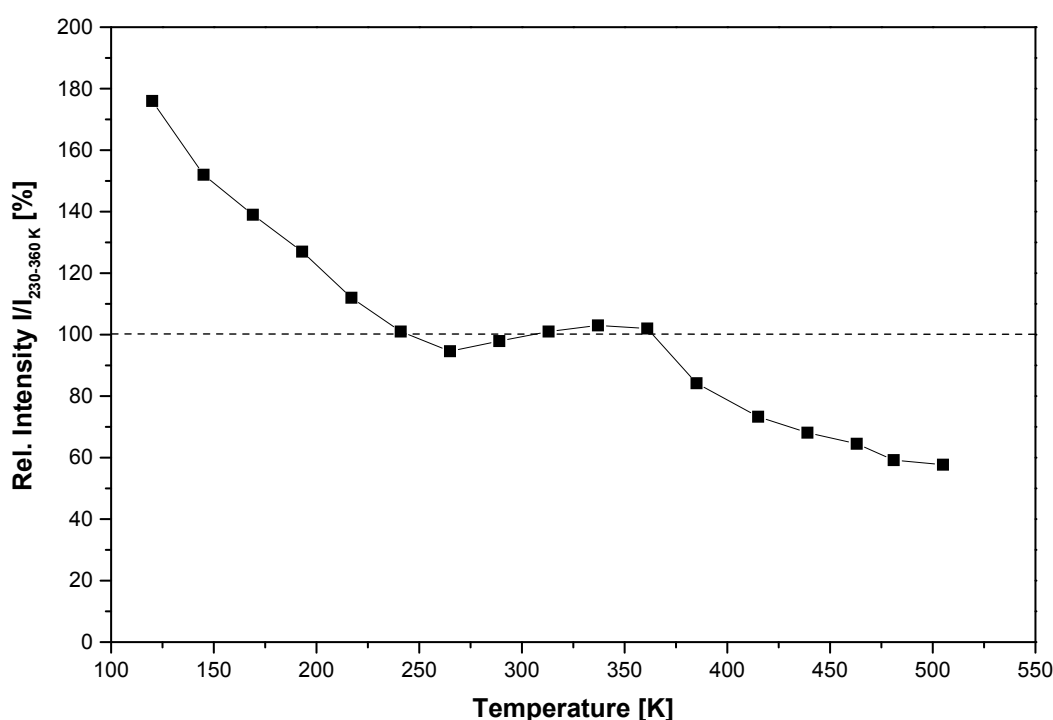


Abbildung 6.11: Temperaturabhängiger Verlauf der Gesamtintensität des C 1s TP-XPS-Experimentes (■) von Acetaldehyd auf Pt(111). Die Gesamtintensität ist auf den etwa waagerechten Intensitätsverlauf (---) zwischen 230 und 360 K normiert. Die zugehörigen Rohdaten sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

im Modellsystem CO/Pt(111) [Kin02], [Kin04] und werden deshalb diesen Spezies zugeordnet (vgl. Tab. 6.4). Weitere Peakzuordnungen, insbesondere im Bereich von 283 bis 284 eV, werden im Folgenden erläutert.

Trägt man die Gesamtintensität der C 1s-Spektren gegen die Temperatur auf, wie in Abbildung 6.11 dargestellt, so erkennt man drei Temperaturbereiche. Zwischen 110 und 230 K sowie zwischen 360 und 510 K nimmt die Gesamtintensität jeweils stark ab. Während im Bereich von 110 bis 230 K die Abnahme, wie unten ausgeführt, vermutlich auf der Desorption von Acetaldehyd und evtl. Methan basiert, ist es vor allem die Desorption von CO, die oberhalb von 360 K zur Abnahme der C 1s-Gesamtintensität führt. Dagegen verläuft im Bereich von 230 bis 360 K die C 1s-Gesamtintensität annähernd konstant. Die durchschnittliche Gesamtintensität in diesem Temperaturbereich wurde aus diesem Grund als Referenzpunkt gewählt.

Präpariert man eine $c(4 \times 2)$ -Überstruktur von CO auf Pt(111), die einer Bedeckung von 0,5 ML_C entspricht [Kin04], und nimmt davon ein C 1s-XP-Spektrum auf, kann man für ein anderes in gleicher Mess- und Probengeometrie aufgenommenes C 1s-Spektrum durch Vergleich der Intensitäten die zugehörige Bedeckung bestimmen („Bedeckungseichung“). Man kann so für die vorliegende Studie die Anfangsbedeckung des C 1s TP-XPS-Experimentes von Acetaldehyd auf Pt(111) zu 0,67 ML_C bzw. 0,34 ML_{Ac} bestimmen, was nach Zhao et al. [Zha03] etwa einer Mo-

monolage Acetaldehyd entspricht. Der etwa waagerechte Intensitätsverlauf zwischen 230 und 360 K im TP-XPS-Experiment (vgl. Abb. 6.11) repräsentiert dann eine Bedeckung von grob einer halben Monolage, was gut mit den Ergebnissen von Zhao et al. [Zha03] übereinstimmt, die berichten, dass bei Anfangsbedeckungen von einer Monolage etwa die Hälfte desorbiert. Ein deutlicher Unterschied zu den Ergebnissen von Zhao et al. [Zha03] zeigt sich jedoch im Anteil an Spezies, die bei höheren Temperaturen ($> 300\text{K}$) auf der Oberfläche verbleiben. Zhao et al. [Zha03] berichten hier von $0,1 \text{ ML}_C$, also etwa 30 % bezogen auf das konstante Bedeckungsniveau um 300 K. In der vorliegenden Arbeit verbleiben dagegen 60 % auf der Oberfläche. Möglicherweise dominieren hier aufgrund der eingesetzten Synchrotronstrahlung andere Reaktionspfade.

Eine weitere Beobachtung ist, dass die Desorption von Methan, die mit einem Maximum zwischen 320 und 360 K in der Literatur und im TPD-Experiment der vorliegenden Arbeit beobachtet wird (vgl. [McC85], [Zha03] und Kap. 6.2.2), im C 1s TP-XPS-Experiment in diesem Temperaturbereich *nicht* als Intensitätsverlust auftritt (Abb. 6.11). Als Ursache kommt wiederum die eingesetzte Synchrotronstrahlung in Frage, durch die Acetaldehyd oder Acetyl bereits bei niedrigen Temperaturen Wasserstoff und CH_x abspalten und ab 200 bis 250 K thermisch aktiviert als Methan desorbieren könnten [Lar01], [Fuh05a].

Eine alternative Erklärung für die ausbleibende Abnahme des C 1s-Gesamtsignals im Bereich 320 bis 360 K (Abb. 6.11) besteht darin, dass die desorbierende Menge an Methan im TPD-Experiment sehr gering ist und deshalb in den C 1s TP-XPS-Spektren zu keiner deutlichen Abnahme der Intensität führt.

Zur Bestimmung der Oberflächenspezies und deren relativen temperaturabhängigen Bedeckungen wurden die C 1s-Spektren durch Einzelpeaks angepasst. Grundlegende Vorgehensweisen zur Behandlung der Rohdaten und zur Durchführung der Anpassungsprozedur sind in Kapitel 2.1.6 näher erläutert. An dieser Stelle sei lediglich erwähnt, dass zur Anpassung der Spektren Voigt-Funktionen [Wer74], [Ste83] benutzt wurden. Im letzten Durchgang der iterativen Anpassungsprozedur wurden lediglich die Peakintensitäten sowie innerhalb gewisser Grenzen die Bindungsenergien von Acetaldehyd1 und Ethylidin flexibel gehalten, während alle anderen Parameter konstant waren. Beispiele der Spektrenanpassung sind in Abb. 6.12 dargestellt.

Die Peaks bei 287,8 und 284,9 eV in Abbildung 6.10, die wie bereits beschrieben bei höherer Temperatur zu 287,5 und 284,6 eV verschieben, werden Carbonyl- und CH_x -Kohlenstoffatomen einer schwächer adsorbierten Acetaldehyd-Spezies („Acetaldehyd1“) zugeordnet. Es handelt sich dabei vermutlich nicht um Multilagen, da die Bedeckung nur etwa eine Monolage ($0,34 \text{ ML}_{AC}$) beträgt und die Acetaldehyd1-Spezies erst oberhalb 300 K vollständig desorbiert.

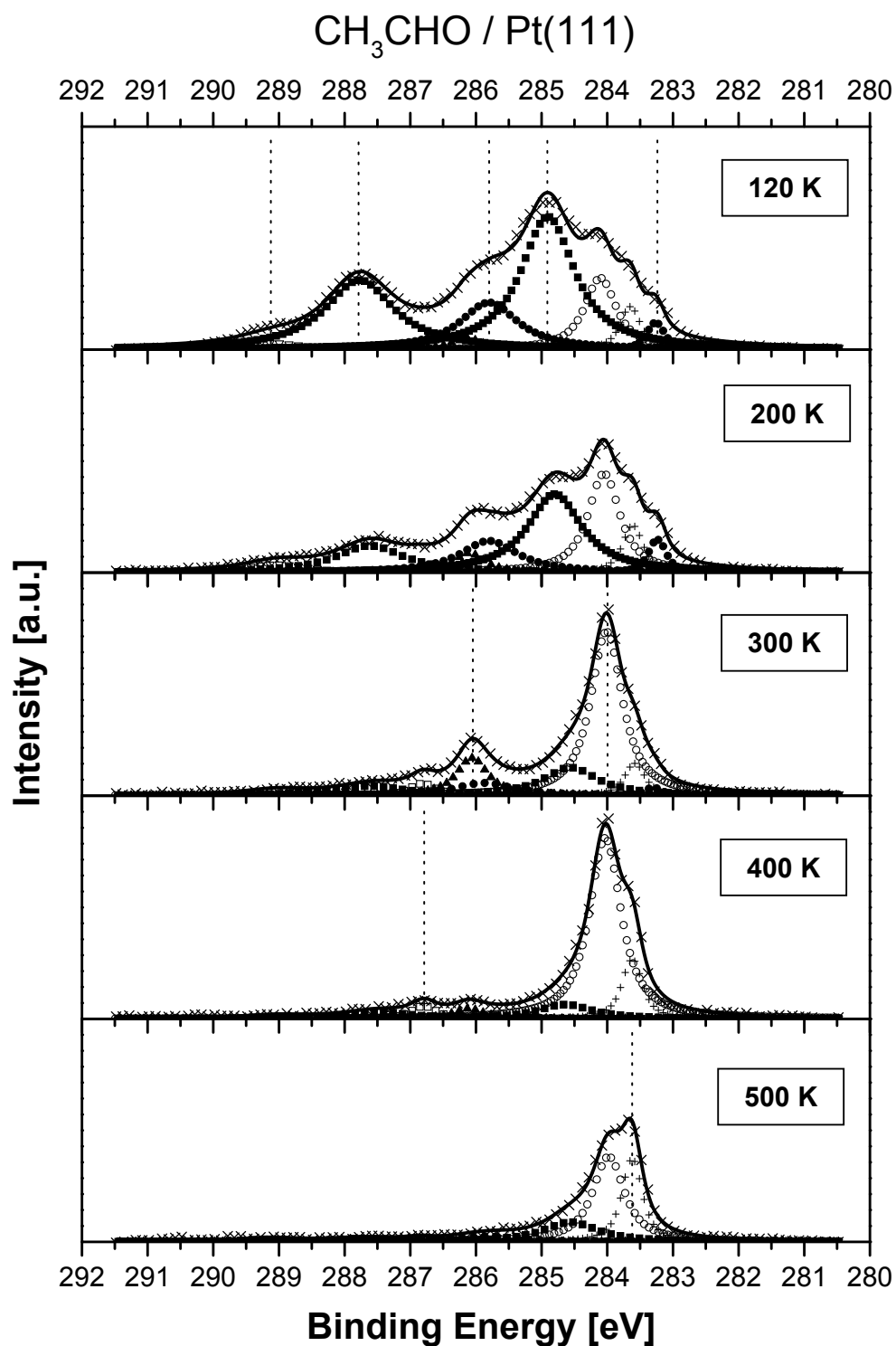


Abbildung 6.12: Anpassung ausgewählter TP-XPS C 1s-Spektren aus Abb. 6.10 bei 120, 200, 300, 400 und 500 K. Die einzelnen Kurven zeigen die Rohdaten (\times), Einhüllende der zur Anpassung verwendeten Peaks (—), sowie einzelne zur Anpassung verwendete Peaks für Acetaldehyd1 (■), Acetaldehyd2 (●), Acetaldehyd3 (∇), Ethylidin (○), CH (+), CO an Brückenposition ($\text{CO}_{\text{Bridge}}$) (▲) und $\text{CO}_{\text{On-top}}$ (□). Die Peakbezeichnungen und Bindungsenergien sind im Text und in Tabelle 6.4 angegeben. Die Peakmaxima verschiedener Spezies sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Die Zuordnung basiert auf der korrelierten Verschiebung der Bindungsenergien der beiden Peaks bei höheren Temperaturen, dem gemeinsamen Verschwinden der beiden Peaks in Abbildung 6.10 zwischen 200 und 300 K sowie aus der für Carbonylverbindungen typischen Bindungsenergie­differenz von 2,9 eV zwischen Carbonyl- und CH_x -Kohlenstoff. Zwei Peaks im gleichen Bindungsenergiebereich während eines zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes, auf das in Kapitel 6.2.3.2 näher eingegangen wird, unterstützen die Zuordnung. Ein weiteres In­diz ist das Strahlenschädigungsexperiment, dargestellt in Abbildung 6.13, das im Rahmen ei­nes zeitabhängigen Adsorptionsexperimentes durchgeführt wurde und Spektren vor und nach 15 minütiger Bestrahlung mit Synchrotronstrahlung vergleicht. Unter dem Einfluss der Synchro­tronstrahlung nimmt die Intensität zweier Peaks um 287,5 und 284,5 eV deutlich ab, was auf strahlungsinduzierte Desorption einer molekularen Spezies (vermutlich Acetaldehyd) hindeu­tet.

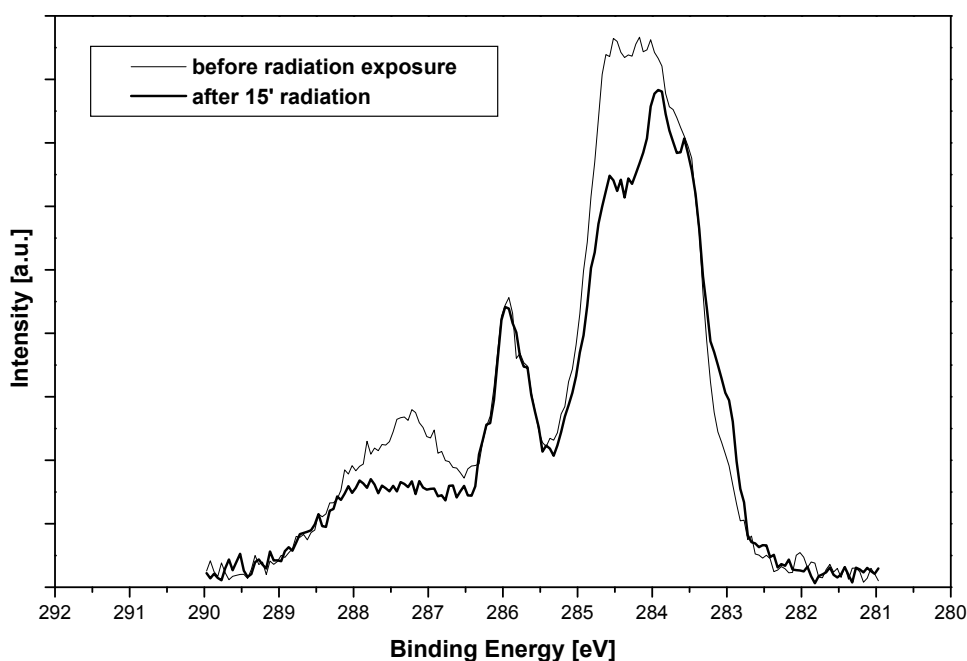


Abbildung 6.13: Strahlenschädigung durch Synchrotronstrahlung: Vergleich der C 1s-Spektren vor (—) und nach (—) 15 Minuten Bestrahlung. Die XP-Spektren wurden bei MAX-lab, Schweden (Beamline I511) bei streifendem Einfall und in normaler Emission aufgenommen. Die Bindungsenergieskala wurde um + 0,45 eV verschoben, was der durchschnittlichen Abweichung von bei MAX-lab und BESSY II aufgenommenen Daten entspricht. Dosierung über Hauptkammer; Exposition = 3,3 L.

Die durch Anpassung der TP-XP-Spektren zwischen im Bereich von 110 bis 510 K erhaltenen quantitativen Informationen über den temperaturabhängigen Verlauf der einzelnen Ober­flächenspezies sind in Abbildung 6.14 dargestellt. Die angegebenen Intensitäten sind auf die mittlere C 1s-Gesamtintensität im Bereich 230-360 K bezogen, wo die C 1s-Gesamtintensität,

Tabelle 6.4: Zusammenfassung der Peakzuordnungen, C 1s-Bindungsenergien, Halbwertsbreiten (FWHM) und Temperaturbereiche für die Adsorption und den Zerfall von Acetaldehyd auf Pt(111) aus dem C 1s TP-XPS-Experiment.

	C 1s-Bindungsenergie ^a [eV]	FWHM [meV]	Temperaturbereich [K]
Acetaldehyd1 Carbonly-Kohlenstoff	287,8-287,5	1270	110-280 ^b
Acetaldehyd1 Methyl-Kohlenstoff	284,9-284,6	1000	110-280
Acetaldehyd2 Carbonly-Kohlenstoff	285,8	1060	110-330
Acetaldehyd2 Methyl-Kohlenstoff	283,2	320	110-330
Acetaldehyd3	289,1	1150	110-250
Ethylidin	284,1-284,0	580	≥110 (≥280)
Methylidin (CH)	283,6	370	≥110 (≥310)
CO-Brückenplatz (CO _{Bridge})	286,1	560	280 (110) - 420
CO _{On-top}	286,8	470	280-420

^aDie Bindungsenergieskala wurde auf die Fermikante bezogen.

^bIntensität von Acetaldehyd1 ≥280 K (vgl. Abb. 6.14) wird Artefakten in der Spektrenanpassung zugeordnet.

wie bereits erwähnt und in Abbildung 6.11 dargestellt, ungefähr konstant ist. In Tabelle 6.4 sind die resultierenden Peakzuordnungen, Bindungsenergien, Halbwertsbreiten (FWHM) und Temperaturbereiche, in denen die jeweiligen Spezies auftreten, zusammengefasst.

Wie aus Abbildung 6.14 zu ersehen, nimmt die Intensität dieser Spezies bis 260 K stark ab und nimmt zwischen 280 und 370 K einen konstanten Verlauf an. Bei 370 K nimmt dann die Intensität nochmals stark ab und erfährt bis zum Ende des Experiments bei 510 K einen leichten Anstieg der Intensität. Die Ergebnisse von Zhao et al. [Zha03] für Belegungen um 1 Monolage zeigen, dass im TPD-Spektrum Acetaldehyd zwischen 120 und 220 K desorbiert (Maxima bei 140 und 200 K). Der Abfall der Intensität der Acetaldehyd1-Spezies zwischen 110 und 260 K stimmt grob mit dem zuvor genannten Desorptionsbereich von 120 bis 220 K überein und wird daher durch die Desorption von Acetaldehyd erklärt. Die eigenen TPD-Ergebnisse weisen ebenfalls Desorptionspeaks zwischen 140 und 220 K auf (vgl. Abb. 6.9).

Schaut man sich nochmals die Rohdaten in Abbildung 6.10 an, so fällt auf, dass bis 300 K die Peaks von Acetaldehyd1 bei 287,8 und 284,9 eV verschwunden sind. Trotzdem weist Abbildung 6.14 bei 300 K für Acetaldehyd1 noch eine deutliche Intensität auf. Diese ist auch bei höheren Temperaturen - wenn auch abgeschwächt - noch vorhanden, obwohl die charakteristischen Peaks von Acetaldehyd1 in den Rohdaten (vgl. Abb. 6.10) nicht wieder zutage treten. Aus Sicht der Thermodynamik erwartet man keinen Wiederanstieg des Signals, da jedes neu gebildete Acetaldehyd1-Molekül bei hohen Temperaturen entweder sofort zerfallen oder desorbieren sollte. Der Grund, warum trotzdem in Abbildung 6.14 die Fitpeakintensität (genauer:

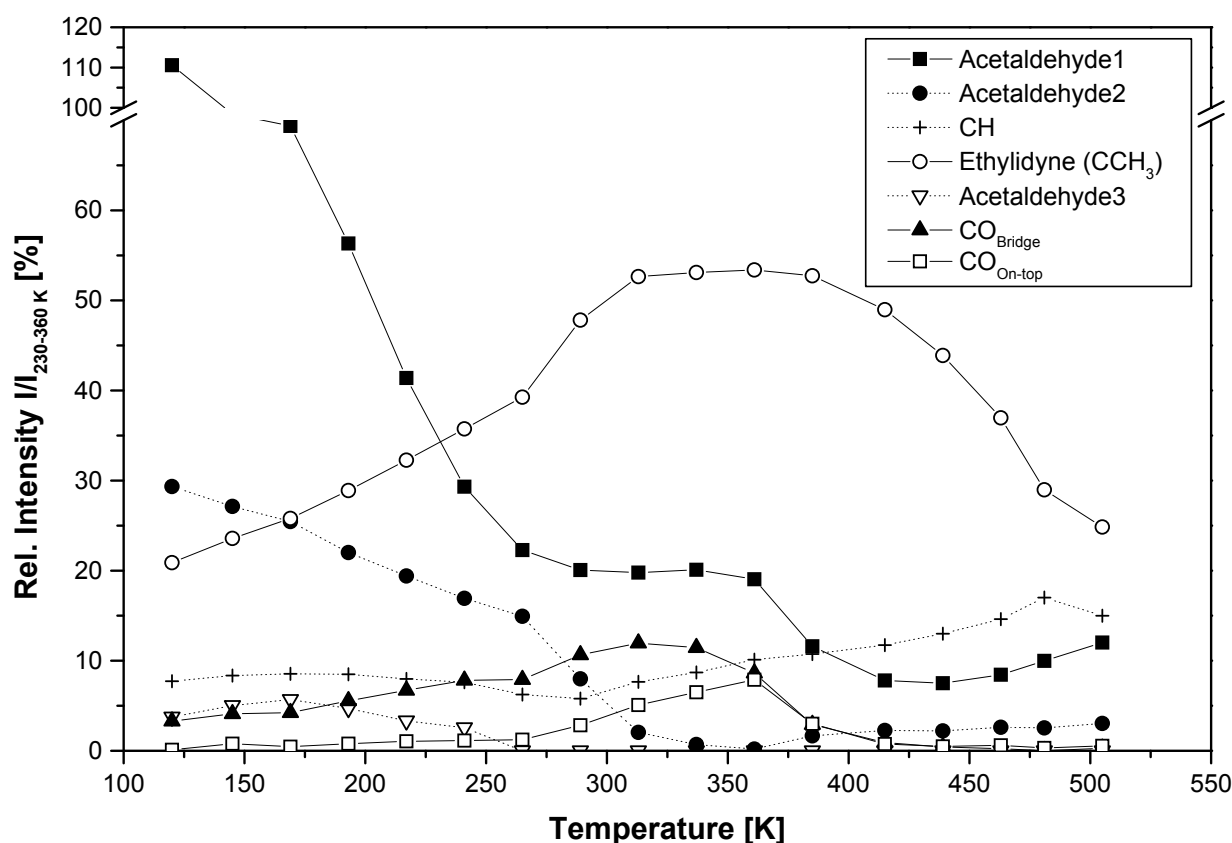


Abbildung 6.14: Temperaturabhängigkeit der relativen C 1s-Intensitäten für den Zerfall von Acetaldehyd auf Pt(111) berechnet durch Anpassung der C 1s TP-XP-Spektrenserie von Abbildung 6.10. Acetaldehyd1 (■), Acetaldehyd2 (●), Acetaldehyd3 (▽), Ethylidin (○), CH (+), CO an Brückenposition (CO_{Bridge}) (▲) und CO_{On-top} (□) sind durch entsprechende Symbole gekennzeichnet. Die Intensitäten sind auf die mittlere Gesamtintensität der Spektren im Temperaturbereich 230-360 K normiert, wo die Gesamtintensität ungefähr einen konstanten Wert annimmt (vgl. Abb. 6.11).

Fitpeakfläche) von Acetaldehyd1 nennenswerte Intensität oberhalb 300 K aufweist, kann mit Artefakten bei der Anpassung der Spektren erklärt werden. Da bei allen Temperaturen der gleiche Satz an symmetrischen Voigtprofilen benutzt wurde, kompensiert zwischen 300 und 380 K der Carbonyl-Kohlenstoff-Peak von Acetaldehyd1 bei 287,4 eV die starke Asymmetrie des Peaks bei 286,8 eV. Analog dazu übernimmt der Methyl-Kohlenstoff von Acetaldehyd1 bei 284,6 eV Intensität des Peaks bei 284,0 eV. Für eine Optimierung und verbesserte Anpassung der Spektren sind jedoch zusätzliche Daten erforderlich. Desweiteren könnte man oberhalb 280 K die Acetaldehyd1-Intensität künstlich auf Null setzen und dafür die Peaks bei 286,8 und 284,0 eV mit einer asymmetrischen Peakfunktion anpassen, um nichtaufgelöste Schwingungsfeinstrukturen zu berücksichtigen; dies erscheint aber ohne weitere Messungen nicht sinnvoll.

Die Peaks bei 285,8 und 283,2 eV in Abbildung 6.10 werden den Carbonyl- und Methyl-Kohlenstoffatomen einer weiteren Acetaldehyd-Spezies („Acetaldehyd2“) zugeordnet. Die Zu-

ordnung basiert auf dem gemeinsamen Verschwinden der beiden Peaks in Abbildung 6.10 oberhalb 300 K sowie auf der für Carbonylverbindungen typischen Bindungsenergie­differenz von 2,6 eV zwischen Carbonyl- und Methyl-Kohlenstoffatom. Da die Acetaldehyd2-Spezies bei höheren Temperaturen als Acetaldehyd1 zu detektieren ist, ist es vermutlich stabiler, d.h. stärker gebunden. Vermutlich handelt es sich dabei um eine chemisorbierte Spezies, eventuell um Acetyl.

In Abbildung 6.14 verläuft die Fitkurve von Acetaldehyd2 (●) im Bereich von 110 bis 350 K fast spiegelbildlich zur Fitkurve einer weiteren mit „○“ markierten Spezies („Ethy­lidin“), auf die später eingegangen wird. Dies legt den Schluss nahe, dass sich Acetaldehyd2 nahezu quantitativ in die Ethylidin-Spezies umwandelt, und damit praktisch keinen Beitrag zur Desorption von Acetaldehyd leistet. Übereinstimmend dazu weist die C 1s-Gesamtintensität zwischen 280 und 350 K einen nahezu konstanten Verlauf auf (vgl. Abb. 6.11). Bei dem leichten Wiederanstieg der Acetaldehyd2-Fitkurve oberhalb 260 K handelt es sich vermutlich um ein Artefakt der Spektrenanpassung, ähnlich dem des bei Acetaldehyd1 beschriebenen. Die benachbarten Peaks bei 285,8 eV (Carbonyl-Kohlenstoff von Acetaldehyd2) und 286,1 eV tauschen in der Fitanalyse vermutlich miteinander Intensität aus (vgl. Abb. 6.10). Dies führt zum Anstieg der Fitkurve für Acetaldehyd2 oberhalb 260 K.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Zuordnung der beiden Peaks bei 285,8 und 283,2 eV zur Acetaldehyd2-Spezies einige Unklarheiten aufweist. So ist der Peak des Carbonyl-Kohlenstoffs bei 285,8 eV nur schwer im Spektrum zu erkennen und weist auch in den Fits eine deutlich geringere Fitfläche auf als der Peak bei 283,2. Außerdem sind die Halbwertsbreiten von Carbonyl- und Methyl-Kohlenstoffatom wie in Tabelle 6.4 dargestellt, deutlich verschieden (1060 vs. 320 meV), während die beiden Halbwertsbreiten der zwei Acetaldehyd1-Peaks im gleichen Größenbereich liegen (1270 vs. 1000 meV).

Ob es sich bei Acetaldehyd1 und Acetaldehyd2 definitiv um intaktes Acetaldehyd oder um eine Acetyl-Spezies handelt, die sich laut Literatur bei 140 bzw. 150 K ausbildet [McC85], [Zha03] und bei höherer Temperatur teilweise wieder rekombinativ desorbiert, lässt sich mit XPS nicht beantworten. Die Fitkurven sind im gesamten Bereich von 110 bis 350 K stetig fallend. Beobachtbar ist nur eine Abnahme der Acetaldehyd-Intensität durch Desorption. Anzeichen für eine zwischenzeitliche Abspaltung des aldehydischen Wasserstoffs sind im C 1s-Spektrum nicht zu finden. Auch über die Adsorptionsgeometrien von Acetaldehyd 1 und 2 (vgl. Abb. 6.8) lassen sich mit Hilfe der XPS-Methode keine Aussagen treffen. Weitere Oberflächenanalysemethoden wie HREELS, ARUPS und NEXAFS könnten hier hilfreich sein. Fakt ist jedoch, dass trotz der Anwendung insbesondere schwingungsspektroskopischer Techniken und Simulationsrechnungen konträre Meinungen zur Geometrie und Struktur von Acetaldehyd auf Pt(111) existieren. So schwanken McCabe et al. [McC85] zwischen einer intakten Acetaldehyd- und einer Acetyl-Spezies, während Zhao et al. [Zha03] postulieren, dass bei niedrigen Temperaturen intakt ad-

sorbiertes Acetaldehyd vorliegt, das sich ab 150 K vollständig in eine Acetyl-Spezies umwandelt. In Bezug auf die Adsorptionsgeometrie (vgl. Abb. 6.8) plädieren McCabe et al. [McC85] für eine $\eta^2(\text{C,O})$ -Geometrie, während Zhao et al. [Zha03] eine $\eta^1(\text{O})$ -Koordination bevorzugen. Auch die Aussagen verschiedener Autoren von Simulationsstudien sind widersprüchlich. Während manche Autoren eine $\eta^2(\text{C,O})$ -Geometrie vorschlagen [Gur01], [Alc03], bevorzugen andere eine $\eta^1(\text{O})$ -Koordination [Alc02]. Eine DFT-Studie aus dem Jahr 2005 schlägt für hohe Bedeckungen ab etwa einer Monolage sogar eine $\eta^1(\text{H})$ -Geometrie vor [Del05].

In Abbildung 6.10 erkennt man weiterhin bei 289,1 eV einen breiten Peak, der in Abbildung 6.14 (∇) bei etwa 250 K, also in etwa dem gleichen Temperaturbereich wie Acetaldehyd1 verschwindet. Die Zuordnung dieses Signals ist noch ungeklärt. Einstweilen wird die Spezies als „Acetaldehyd3“ bezeichnet. Eventuell könnte es sich um einen shake up-Satelliten des Carbonyl-Kohlenstoffs von Acetaldehyd1 handeln. Sollte diese Hypothese zutreffen, so müssten die Fitkurven von Acetaldehyd1 und Acetaldehyd3 bei jeder Temperatur gleichförmig verlaufen. Tatsächlich jedoch beobachtet man für den Temperaturbereich 110-170 K in Abbildung 6.14 für Acetaldehyd1 einen abnehmenden Verlauf, dagegen für Acetaldehyd3 eine leicht ansteigende Fitkurve. Ein weiterer Punkt gegen die Zuordnung des Peaks zu einem shake up-Satellit ist die Tatsache, dass C 1s XP-Spektren von Acetaldehyd auf Pt(111) aufgenommen wurden, *ohne* dass ein Peak bei 289,1 eV detektiert worden wäre (vgl. Abb. 6.17). Eine weitere Möglichkeit ist die Zuordnung des Peaks bei 289,1 zu Multilagen. Aus analogen Experimenten von Methanol auf Ni(100) (vgl. Kap. 6.1) ist zu erwarten, dass Multilagen bei noch höheren Bindungsenergien im Vergleich zur Monolagen-Spezies im XP-Spektrum detektiert werden sollten. Erklärbar wäre dann auch die Tatsache, dass der Peak bei manchen Serien nicht existent ist, mit von Experiment zu Experiment schwankenden Adsorptionstemperaturen. So wurden Multilagen zwar im TPD-Experiment (vgl. Kap. 6.2.2) gefunden, wo die Probe auf 100 K gekühlt wurde, dagegen beispielsweise *nicht* wie unten ausgeführt in O 1s-Experimenten (vgl. Kap. 6.2.4), wo die Adsorption bei 110 K durchgeführt wurde. Das Auftreten des Peaks bis über 200 K erscheint jedoch zu hoch für Multilagen, die bis spätestens 150 K desorbiert sein sollten [McC85], [Zha03]. Desweiteren fehlt ein zweiter Peak für den Methyl-Kohlenstoff im C 1s-Spektrum, der ein korreliertes Verhalten aufweisen und bei etwa 286 eV im Spektrum erscheinen sollte. Ein weiteres Argument, das gegen die Existenz von Multilagen spricht, ist die Tatsache, dass die Bedeckung wie diskutiert etwa eine Monolage beträgt, sich aber Multilagen nach Zhao et al. [Zha03] erst bei Expositionen ausbilden, die zu deutlich größeren Bedeckungen führen. Gleiches gilt für die Bildung von Acetaldehyd-Oligomeren, die zudem an die Anwesenheit von Multilagen gekoppelt sind [Zha03]. So bleibt die Interpretation des Peaks bei 289,1 eV offen. Eine Zuordnung zu einem shake up-Satelliten von Acetaldehyd, zu Multilagen oder Acetaldehyd-Oligomeren erscheint jedoch als sehr unwahrscheinlich.

Im mittleren Temperaturbereich des TP-XPS-Experiments werden zwei Peaks bei 286,1 und 286,8 eV detektiert, die wie bereits erläutert genau den Literaturwerten [Kin02], [Kin04] entsprechen und auf Brückenplätzen bzw. On-top koordiniertem CO zugewiesen werden. Auch der Desorptionsbereich spricht für die Zuordnung der Peaks zu CO. So ist im TPD-Spektrum von Abbildung 6.9 die Desorption von CO zwischen 380 und 460 K (Maximum bei 420 K) zu beobachten. In guter Übereinstimmung dazu verschwinden in Abbildung 6.14 die Intensitäten von Brückenplatz- und On-top-adsorbiertem CO bis etwa 420 K. Die Verschiebung zu tieferen Temperaturen (420 K vs. 460 K) kann durch die unterschiedlichen Heizraten von TPD- und TP-XPS-Experiment erklärt werden (0,2 vs. 5 K/s). Bei Anwendung der Redhead-Näherung [Kin04] ergibt sich, dass eine Temperaturverschiebung von etwa 40 K zu niedrigeren Temperaturen im TP-XPS-Experiment zu erwarten ist.

Die Fitkurven von Brücken- und On-top-gebundenem CO beginnen ab etwa 280 K signifikant anzusteigen. Da genau bei dieser Temperatur die Acetaldehyd2-Fitkurve deutlich abzuknicken beginnt, kann angenommen werden, dass sich ab 280 K Acetaldehyd2 (oder Acetyl) in CO, CH_x und ggf. Wasserstoff zersetzt. Auf die CO-Intensität im Bereich von 110 bis 280 K wird unten eingegangen, vermutlich handelt es sich aber nicht um ein Artefakt der Spektrenanpassung.

Ein weiterer Peak in Abbildung 6.10 bei 284,1 eV verschiebt bei höherer Temperatur zu 284,0 eV. In Abbildung 6.15 sind die Spektren der C 1s TP-XPS-Experimente von Ethylen und Methyl auf Pt(111) von Fuhrmann et al. [Fuh05a], [Fuh05b] mit den TP-XP-Spektren der vorliegenden Arbeit bei 300, 400 und 500 K verglichen. Man erkennt, dass der Peak bei 284,0 eV auch in den TP-XP-Spektren des Ethylen-Zerfalls zu finden ist, jedoch nicht beim Methyl-Zerfall. Fuhrmann et al. [Fuh05a], [Fuh05b] weisen diesem Peak Ethylidin zu und finden wie auch in der vorliegenden Arbeit in den Spektren nur einen Peak für diese Spezies, obwohl man zwei C 1s-XPS-Signale für die zwei unterschiedlichen Kohlenstoffe von Ethylidin erwarten würde. Somit wird der Peak bei 284,1-284,0 eV Ethylidin zugewiesen, das auch von McCabe et al. postuliert wird [McC85].

Zwischen 110 und 280 K verlaufen die Fitkurven von Acetaldehyd2, Ethylidin und CO in Abbildung 6.14 linear. Die Fitkurve von Acetaldehyd2 fällt dabei ab, während die für Ethylidin und CO ansteigen. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Bereich die (evtl. durch Synchrotronstrahlung induzierte photochemische) Zersetzung von Acetaldehyd2 bzw. Acetyl zu CO und Ethylidin abläuft, und es sich nicht um ein Artefakt der Spektrenanpassung handelt. Dies wird auch durch einen quantitativen Vergleich der Fitkurven unterstützt. So verläuft wie bereits erwähnt die Fitkurve von Acetaldehyd2 im Bereich von 110 bis 350 K fast spiegelbildlich zur Fitkurve der Ethylidin-Spezies. Dies legt nahe, dass sich Acetaldehyd2 nahezu quantitativ in die Ethylidin-Spezies umwandelt. Wie in Abbildung 6.16 dargestellt, wurden von McCabe et al. [McC85] zwei Reaktionspfade postuliert, wie Ethylidin aus Acetyl gebildet werden kann.

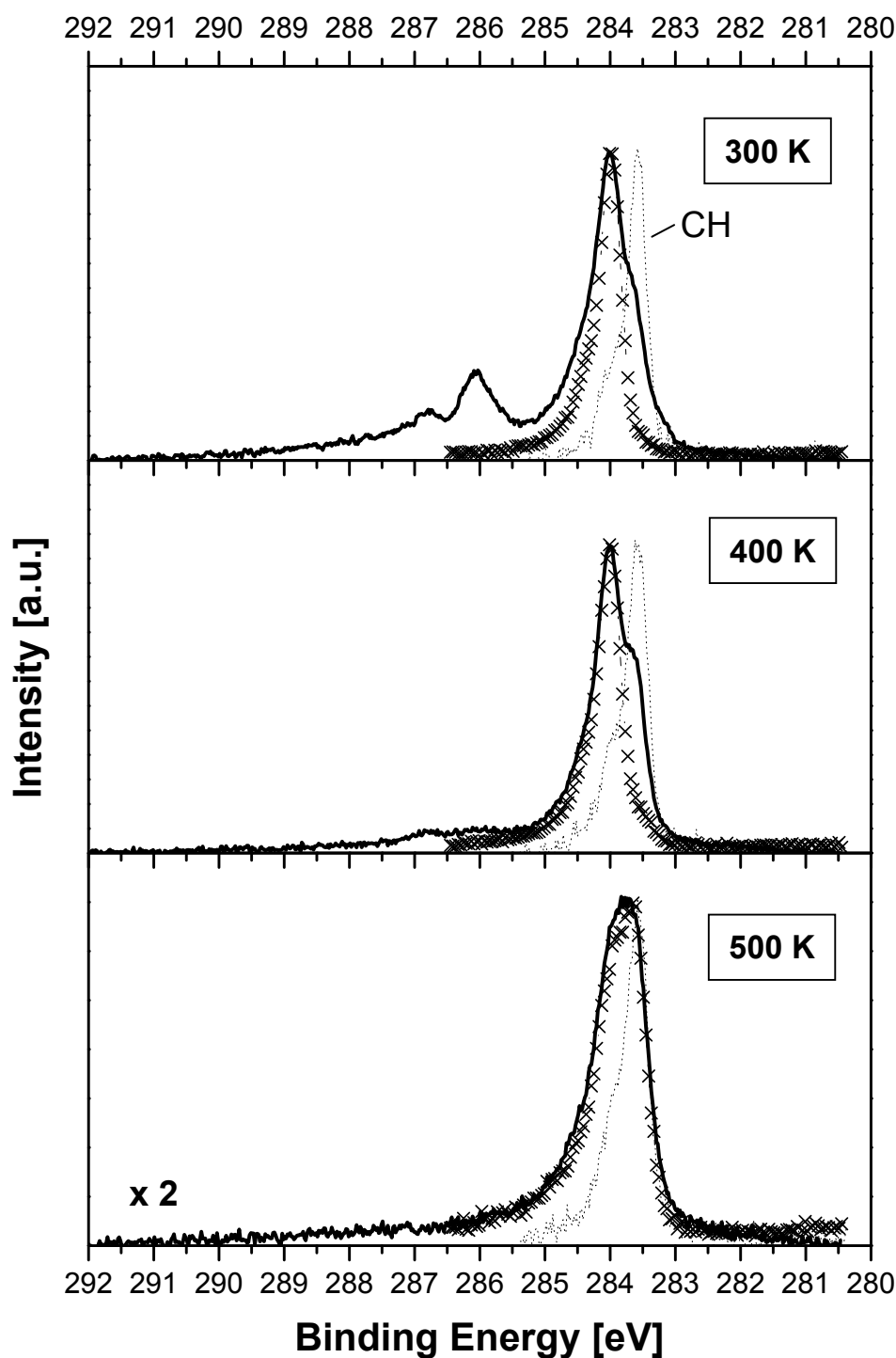


Abbildung 6.15: Vergleich der C 1s-Spektren bei 300 K, 400 K und 500 K aus dem thermischen Zerfall von Ethylen auf Pt(111) (–×–) [Fuh05a], [Fuh05b], Methyl auf Pt(111) (· · · ·) [Fuh04], [Fuh05a], [Fuh05b] und von Acetaldehyd auf Pt(111) aus der vorliegenden Arbeit (—) (vgl. Abb. 6.10). Die Spektren sind auf gemeinsame Intensitätsmaxima bezüglich der Spektren der vorliegenden Arbeit normiert. In allen Spektren wurde die Bindungsenergie auf die Fermikante bezogen. Bei dem Peak bei 283,5 eV handelt es sich um Methylen (CH) [Fuh04], [Fuh05a], [Fuh05b].

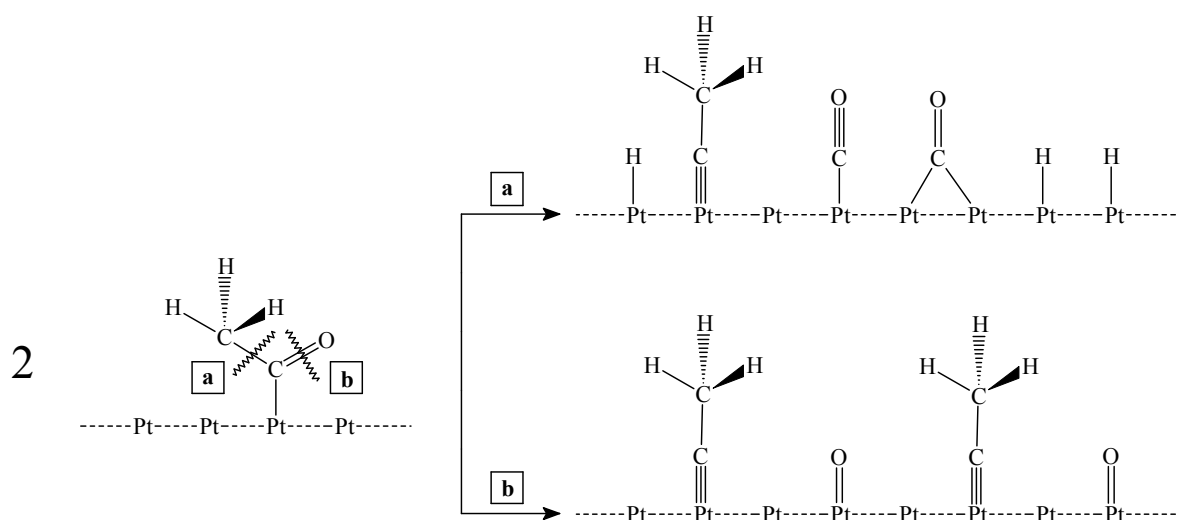


Abbildung 6.16: Schematische Darstellung der postulierten Reaktionspfade a) und b) von Acetyl ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) zu Ethylidin nach [McC85].

Reaktionspfad a) verläuft unter Spaltung der C-C-Bindung innerhalb der Acetyl-Spezies und anschließender C-C-Vernetzung der abgespaltenen Methyl-Gruppe mit einer anderen adsorbierten CH_x -Gruppe unter Abspaltung einiger Wasserstoffe. Der zweite Reaktionspfad b) erfordert die Trennung der C=O-Bindung in Acetyl. Während beim ersten Reaktionspfad Wasserstoff sowie koadsorbiertes CO im doppelten Verhältnis zum umgesetzten Acetaldehyd gebildet werden, verbleibt bei Reaktionspfad b) nur atomar gebundener Sauerstoff als Koadsorbat neben Ethylidin auf der Oberfläche.

Zunächst soll der Bereich 110 bis 280 K in Abbildung 6.14 betrachtet werden. Reaktionspfad a) erfordert eine Spaltung der C-C-Bindung, die auf Platin im allgemeinen erst ab 300 K [McC85], [Gur01], [Zha03] beobachtet und in einzelnen DFT-Studien ab 200 K vorhergesagt wird [Alc03]. Reaktionspfad b) erscheint aufgrund der Stärke der C=O-Bindung ebenfalls erst bei höheren Temperaturen durchführbar. Damit übereinstimmend postulieren McCabe et al. [McC85] die Bildung von Ethylidin erst oberhalb von 290 K. Zhao et al. [Zha03] postulieren Ethylidin als Intermediat *nicht*.

In der sonstigen Literatur wird Ethylidin nicht unter 260 K thermisch gebildet [Oak96], [Fuh05a], [Fuh05b]. Aus diesem Grund erscheint für den Bereich von 110 bis 280 K am wahrscheinlichsten, dass Acetaldehyd photochemisch durch die verwendete Synchrotronstrahlung zu Ethylidin zersetzt wird. Woher die hohe Anfangsintensität von Ethylidin bei 110 K stammt, obwohl zu diesem Zeitpunkt die Probe nur sehr geringer Synchrotronstrahlung ausgesetzt war, bleibt zu klären. Eventuell handelt es sich dabei um ein Artefakt bei der Spektrenanpassung.

Für den Bereich oberhalb 280 K kommt auch die thermisch aktivierte Reaktion in Betracht, zumal die Bildung von Ethylidin, wie in Abbildung 6.14 zu beobachten ist, oberhalb von 280 K deutlich beschleunigt abläuft. Ohne auf die Ergebnisse des O 1s-TP-XPS-Experiments zu sehr vorgreifen zu wollen (vgl. Kap. 6.2.4.1) sei bereits erwähnt, dass sich in den O 1s-Spektren kein Signal für atomaren Sauerstoff findet, der laut Literatur [Kin02] bei 529,9 eV erscheinen sollte. Außerdem sollte CO auf Pt(111) ab etwa 300 K mit atomarem Sauerstoff nach Kinne et al. [Kin04] zu CO₂ reagieren und dieses instantan desorbieren. In den TPD-Spektren (vgl. Abb. 6.9) ist jedoch oberhalb 300 K kein CO₂ (m/e = 44) zu beobachten. Aus diesen Gründen kann Reaktionspfad b) aus Abbildung 6.16 zumindest für die Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit für die photochemische wie auch für die thermische Bildung von Ethylidin ausgeschlossen werden. Reaktionspfad a) erscheint in Anbetracht der Komplexität der postulierten Reaktion und der Seltenheit der Bildung von C-C-Verknüpfungen unter UHV-Bedingungen jedoch ebenfalls als schwer realisierbar. Die Reaktion von Acetyl zu Ethylidin über Mechanismus a) wie in Abbildung 6.16 dargestellt, verläuft über eine C-C-Kopplungsreaktion von Methyl zu Ethylidin. Adsorbiertes Methyl auf Pt(111) wird nach [Fuh04], [Fuh05a], [Fuh05b] bei 282,5 eV im C 1s-Spektrum detektiert, wenn Ethylen bei tiefen Temperaturen adsorbiert und anschließend die Probe erhitzt wird. Da dieses Signal wie bereits erwähnt in den C 1s TP-XP-Spektren der vorliegenden Arbeit nicht zu beobachten ist, muss die C-C-Kopplungsreaktion von Methyl zu Ethylidin sehr schnell verlaufen, wenn diese gemäß Reaktionspfad a) ablaufen sollte, so dass kein Methyl auf der Oberfläche akkumulieren und nachgewiesen werden kann. Zudem sollte bei der Bildung von Ethylidin nach Reaktionspfad a) CO im doppelten Verhältnis zum umgesetzten Acetaldehyd entstehen. Dies ist quantitativ so nicht nachzuvollziehen (Abb. 6.14), wenn auch die Intensität von Brücken-gebundenem CO bereits ab 110 K leicht ansteigt. Ethylidin ist bis 500 K, dem Ende des TP-XPS-Experiments, nachweisbar. Fuhrmann et al. beobachteten die Spezies bis zum Ende ihres Experimentes bei 450 K Intensität [Fuh05a], [Fuh05b] und McCabe et al. [McC85] postulierten ebenfalls erst ab 450 K die Dehydrierung von Ethylidin, so dass der beobachtete Temperaturbereich, bei dem Ethylidin noch stabil ist, durchaus sinnvoll erscheint.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass aufgrund der Fingerprint-Spektren von Fuhrmann et al. [Fuh05a], [Fuh05b] der Peak bei 284,1-284,0 eV einer Ethylidin-Spezies zugeordnet wird, die aus dem Zerfall von Acetaldehyd oder Acetyl stammt. Zwischen 110 und 280 K resultiert dieser Zerfall vermutlich aus der eingesetzten Synchrotronstrahlung, also photochemisch. Oberhalb 280 K ist der Zerfall dagegen wahrscheinlich thermisch aktiviert. Die genauen Reaktionsmechanismen bleiben ungeklärt.

Gegen Ende des TP-XPS-Experiments tritt ein weiterer Peak bei 283,6 eV in der TP-XPS-Serie (Abb. 6.10) deutlich hervor. Vergleicht man wiederum die eigenen Ergebnisse mit den in Abbildung 6.15 dargestellten Literatur-Spektren der C 1s TP-XPS-Experimente von Ethylen und

Methyl auf Pt(111) [Fuh05a], [Fuh05b], so ist bemerkenswert, dass das Spektrum bei 500 K vom thermischen Zerfall von Ethylen fast identisch mit dem vom thermischen Zerfall des Acetaldehyds aus der vorliegenden Arbeit ist. Bei Fuhrmann et al. [Fuh05a], [Fuh05b] wurde der Peak bei 283,6 eV als CH identifiziert und wird deshalb auch in der vorliegenden Arbeit dieser Spezies zugeordnet. Die Tatsache, dass bei 500 K die Spektren aus dem thermischen Zerfall von Ethylen und Acetaldehyd auf Pt(111) fast identisch sind, bedeutet, dass der Zerfall und die Desorptionsprozesse ausgehend von unterschiedlichen Muttermoleküle so weit fortgeschritten sind, dass sich die resultierenden gemeinsamen Reaktionsprodukte CH und Ethylidin bei 500 K in konstantem Verhältnis zueinander auf der Oberfläche befinden. Die absoluten Mengen sind dagegen *nicht* identisch, da die Spektren zueinander normiert wurden. Desweiteren sieht man in Abbildung 6.15, dass CH auch beim thermischen Zerfall vom Methyl auf Pt(111) auftritt.

Die bei niedrigen Temperaturen (bis ca. 290 K in Abb. 6.14) beobachtete CH-Bedeckung von ungefähr 8 % könnte zum Teil auf Artefakten der Spektrenanpassung beruhen, obwohl nicht ganz ausgeschlossen werden kann, dass es sich analog zu den Ergebnissen von Fuhrmann et al. [Fuh05b] um strahlungsinduzierte Schädigung der Adsorbate handelt. Die Intensität des CH-Peaks nimmt, wie in Abbildung 6.14 zu beobachten, ab etwa 290 K zu. Dies geht einher mit dem oben beschriebenen Zerfall von Acetaldehyd₂ in CO und CH₃, bei dem letzteres zum Teil als Methan desorbiert, ein beträchtlicher Teil wie bereits erläutert jedoch weiter zu CH (und nachfolgend zu C) dehydriert, zumal CH auf Pt(111) als das stabilste C1-Fragment vorhergesagt wird [Mic00]. Eine weitere Quelle für CH als Zwischenprodukt zu Kohlenstoff könnte der Zerfall von Ethylidin sein, dessen Intensität oberhalb 400 K abnimmt. Übereinstimmend damit postulieren McCabe et al. [McC85] ab 450 K die Dehydrierung von Ethylidin zu Kohlenstoff. Insgesamt detektiert man in der vorliegenden Arbeit CH im Bereich von 290 bis 510 K, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist, die über Temperaturbereiche von 300-490 K [Ste96a], 250-450 K [Lar01] und 280-550 K [Fuh05b] berichtet. Im TPD-Spektrum (Abb. 6.9) ist die Desorption des dehydrierten und assoziierten Wasserstoffs mit Maxima zwischen 340 und 540 K zu beobachten und daher konsistent mit der Dehydrierung von CH_x, insbesondere von CH, und Ethylidin in diesem Temperaturbereich.

6.2.3.2 Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment

Auch die zeitabhängige Adsorption von Acetaldehyd wurde mittels XPS untersucht. In Abbildung 6.17 ist eine Serie von C 1s-Spektren dargestellt, die jeweils innerhalb von 60 Sekunden aufgenommen wurden, während die Pt(111)-Oberfläche einem kontinuierlichen Acetaldehyd-Partialdruck ausgesetzt war. Die XP-Spektren wurden bei MAX-lab, Schweden bei streifendem Einfall und in normaler Emission aufgenommen. Die Bindungsenergieskala wurde um + 0,45

eV verschoben, was der durchschnittlichen Abweichung der bei MAX-lab aufgenommenen TP-XP-Spektren von den bei BESSY II aufgenommenen Daten entspricht. Weitere experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 6.17. Die beiden Peaks bei 287,5 und

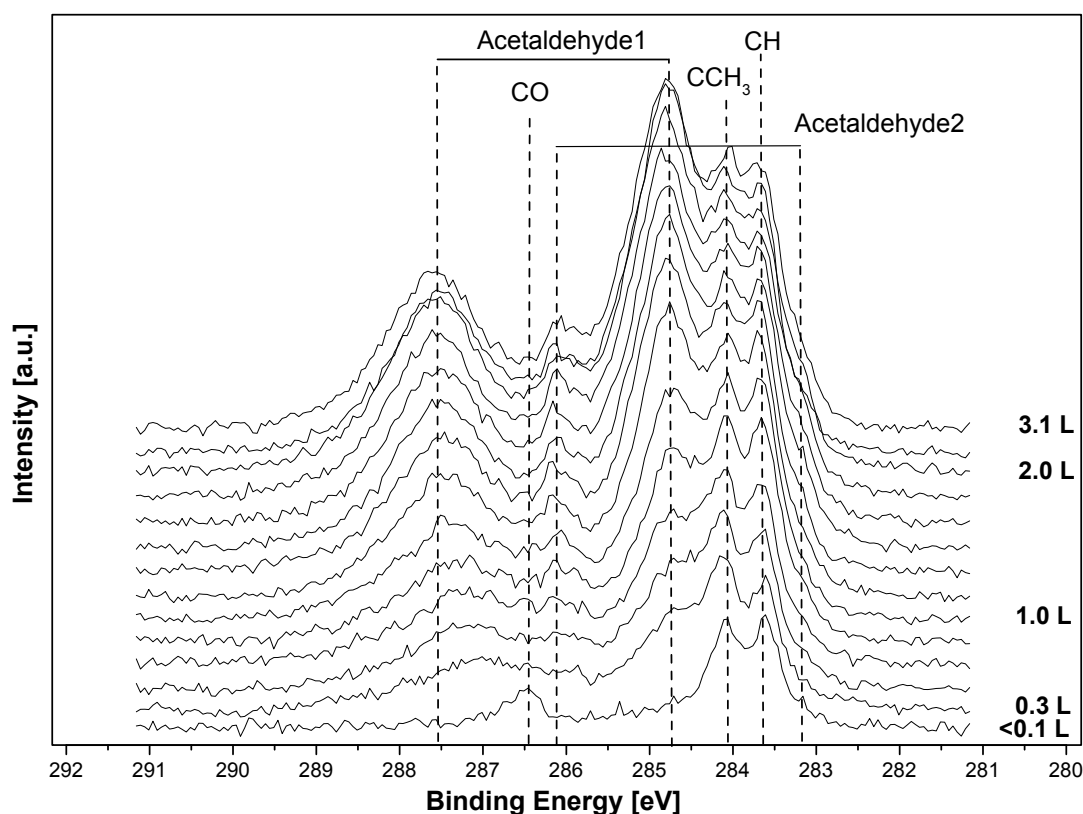


Abbildung 6.17: Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment der C 1s-Region von Acetaldehyd auf Pt(111); $T_{ads}=110$ K; Messdauer pro Spektrum = 60 s; Dosierung über Hauptkammer; während des Experimentes wurde der Acetaldehyd-Partialdruck im Bereich von $0,7 \cdot 10^{-9}$ bis $1,4 \cdot 10^{-9}$ Torr variiert; Gesamtexposition = 3,1 L; die dosierte Gasmenge nimmt von unten nach oben zu; Photonenenergie = 380 eV. Die XP-Spektren wurden bei MAX-lab, Schweden (Beamline I511) bei streifendem Einfall und in normaler Emission aufgenommen. Die Bindungsenergieskala wurde um + 0,45 eV verschoben, was der durchschnittlichen Abweichung der bei MAX-lab aufgenommenen TP-XP-Spektren von den bei BESSY II aufgenommenen Daten entspricht. Die Peakmaxima verschiedener Spezies sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

284,7 eV bei hoher Bedeckung (3,1 L) werden in Anlehnung an die C 1s TP-XPS-Messungen (vgl. Kap. 6.2.3.1 insb. Abb. 6.10) den Carbonyl- und Methyl-Kohlenstoffatomen einer schwach adsorbierten Acetaldehyd-Spezies („Acetaldehyd1“) zugeordnet. Man beobachtet in Abbildung 6.17, dass die beiden Peaks mit abnehmender Bedeckung leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschieben. Dies ist ein Verhalten, das auch schon im C 1s TP-XPS-Experiment (vgl. Abb. 6.10) bei Temperaturerhöhung beobachtet werden konnte, wo durch die Desorption von Acetaldehyd1 mit zunehmender Temperatur ebenfalls weniger Acetaldehyd1 koadsorbiert war.

Bei Expositionen unterhalb 0,1 L fehlen die Peaks der Acetaldehyd1-Spezies fast völlig, während Signale bei 286,5 eV, 284,1 eV und 283,6 eV bereits deutlich ausgeprägt sind. In geringer Ausprägung sind alle drei Peaks bereits *vor* Beginn des Experiments vorhanden (nicht gezeigt). Bei dem Signal bei 286,5 eV könnte es sich um CO On-top handeln, dessen Bindungsenergie durch Koadsorptionswechselwirkungen vom Literaturwert von 286,8 eV [Kin02] abweicht. Die Signale bei 284,1 eV und 283,6 eV werden analog zu den C 1s TP-XPS-Messungen (vgl. Abb. 6.10) Ethylidin und CH zugeordnet. Das Peakpaar bei 286,1 eV und 283,2 eV wird Acetaldehyd2 zugeordnet. Der Peak bei 286,1 eV weist dabei im Vergleich zum C 1s TP-XPS-Experiment eine Verschiebung der Bindungsenergie von + 0,3 eV auf (vgl. Tab. 6.3), während der Peak bei 283,2 eV unverändert zum C 1s TP-XPS-Experiment ist. Eventuell ist die Ursache für die Peakverschiebung auf 283,2 eV eine Überlagerung der Signale von Acetaldehyd2 mit an Brückenplätzen koordiniertes CO (Literaturwert 286,1 eV [Kin02]). Letzteres könnte aus dem Restgas stammen (die Gesamtdauer des Experiments betrug etwa 3600 Sekunden). Ein weiteres Indiz ist die deutliche Ausprägung eines Peaks um 286 eV im Rahmen des Experiments zur Strahlenschädigung (vgl. Abb. 6.13), das am Ende eines weiteren zeitabhängigen Adsorptionsexperiments durchgeführt wurde, und ebenfalls auf CO-Akkumulation aus dem Restgas hindeutet. Insgesamt sind die Signale von Acetaldehyd2 im zeitabhängigen Adsorptionsexperiment deutlich schwächer ausgeprägt, was darauf hinweist, dass hier bereits ein Großteil des Acetaldehyd2 zu Ethylidin und/oder CH zerfallen ist.

Mit zunehmender Dosierung von Acetaldehyd treten keine weiteren Peaks im Spektrum auf. Dies weist darauf hin, dass durch die Synchrotronstrahlung bei größerer Strahlungsexposition keine weiteren Spezies gebildet werden, schließt jedoch ausdrücklich nicht aus, dass durch die eingesetzte Synchrotronstrahlung bereits bei kleinen Strahlungsexpositionen Strahlenschädigung der Adsorbate erfolgt. Dazu übereinstimmend wurde im bereits erwähnten Experiment zur Strahlenschädigung lediglich eine Desorption von Acetaldehyd1 festgestellt (vgl. Abb. 6.13). Multilagen sind im zeitabhängigen Adsorptionsexperiment übereinstimmend mit den Ergebnissen des TP-XPS-Experiments (Kap. 6.2.3.1) nicht zu beobachten.

In Abbildung 6.18 ist die Gesamtintensität der C 1s-Spektren (vgl. Abb. 6.17) gegen die dosierte Menge an Acetaldehyd aufgetragen. Die Intensität bei niedrigen Bedeckungen wird durch Adsorption aus dem Restgas sowie der bereits erwähnten leichten Verunreinigung der Oberfläche bei Beginn des Experiments erklärt. Man erkennt bis etwa 1,3 L näherungsweise einen linearen Verlauf, der auf Precursor-assistierte Adsorption hindeutet [Kis57, Kis58, Zhd91]. Zwischen 1,3 und 2 L nimmt dann der Haftfaktor ab. Oberhalb 2 L geht die Adsorption in die Sättigung über.

Wie bereits erwähnt, sind in den Rohdaten (Abb. 6.17) keine Multilagen nachweisbar. Weitere Experimente (nicht gezeigt) machen deutlich, dass die Sättigungsbedeckung sehr stark von der genauen Adsorptionstemperatur abhängt. Außerdem beobachtet man bei 110 K einen sofortigen

gen Abfall in der Intensität, wenn man die Gaszufuhr unterbricht (nicht gezeigt). Dies sind klare Anzeichen dafür, dass bei Adsorptionstemperaturen um 100 K ein empfindliches Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht vorliegt. Desorptionspeaks unterhalb 150 K in den TPD-Spektren der vorliegenden Arbeit und der Literatur (vgl. Kap. 6.2.2 und [McC85], [Zha03]) unterstreichen dies. Aufgrund schwankender Adsorptionstemperaturen und der hohen Sensitivität des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts ist die quantitative Vergleichbarkeit verschiedener Serien zeitabhängiger Adsorptionsexperimente daher stark eingeschränkt.

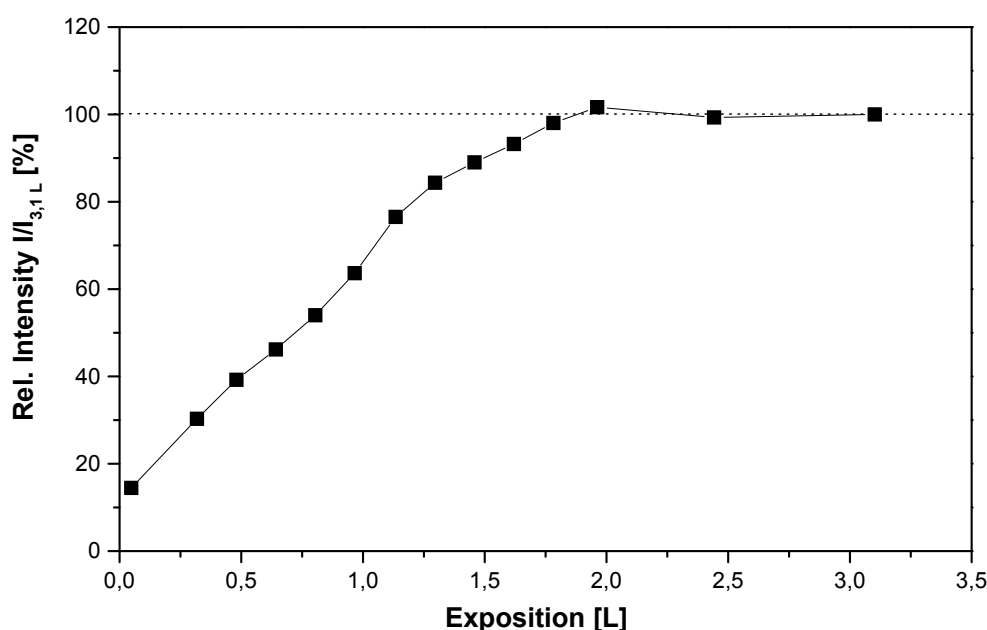


Abbildung 6.18: Intensitätsverlauf des zeitabhängigen C 1s-Adsorptionsexperimentes aus Abbildung 6.17 von Acetaldehyd auf Pt(111); $T_{ads} = 110$ K. Aufgetragen ist die Gesamtintensität (■) gegen die Exposition. Die Intensitäten sind normiert auf die Intensität bei maximaler Exposition (3,1 L).

6.2.4 XPS-Experimente am O 1s-Rumpfniveau

6.2.4.1 TP-XPS-Messungen

Analog zu den C 1s TP-XPS-Messungen (Kapitel 6.2.3.1) wurde ein O 1s-Experiment durchgeführt, dessen Rohdaten in Abbildung 6.19 dargestellt sind. Die XP-Spektren wurden bei MAX-lab, Schweden (Beamline I511) bei streifendem Einfall und in normaler Emission aufgenommen. Die Bindungsenergieskala wurde so verschoben (+ 0,7 eV), dass die beiden Peaks der an On-top und Brückenplätzen gebundenen CO-Moleküle die Literaturwerte von 532,8 und 531,1 eV annehmen [Kin02], [Kin04]. Weitere experimentelle Details sind in der Bildunter-

schrift zu Abbildung 6.19 angegeben. Aufgrund der geringeren intrinsischen Lebensdauer der O 1s-Rumpflochzustände sind die XPS-Signale breiter und weniger gut aufgelöst als die C 1s-Spektren, wodurch die Analyse der Spektren deutlich erschwert ist. Durch Korrelation der O 1s-Spektren mit den C 1s TP-XPS-Ergebnissen bei gleicher Temperatur lassen sich in beschränktem Maß dennoch Peakzuordnungen treffen.

Bei 130 K ist in Abbildung 6.19 lediglich ein breiter Peak bei etwa 532 eV zu erkennen, der ab 170 K in zwei Peaks bei 531 und 533 eV aufspaltet. Ab 400 K ist keine nennenswerte Intensität mehr in den O 1s-Spektren detektierbar. Wie bereits erwähnt, wurde die Bindungsenergieskala auf die Bindungsenergien von CO skaliert, so dass die reinen Bindungsenergiepositionen kein Beweis dafür sind, dass die Spezies korrekt zugewiesen wurden. Allerdings spricht sowohl die mit dem Literaturwert übereinstimmende Bindungsenergie­differenz von 1,7 eV als auch das thermische Verhalten der beiden Peaks für die korrekte Zuordnung der Signale. So verschwinden beide Peaks oberhalb 400 K, konsistent mit dem Auftreten von CO im TPD-Spektrum, wie in Abbildung 6.9 zu beobachten.

Trägt man die Gesamtintensität der O 1s TP-XPS-Spektren gegen die Temperatur auf (vgl. Abb. 6.20), so kann man für den O 1s-Verlauf analog dem C 1s-Verlauf (vgl. Abb. 6.11 drei Temperaturbereiche unterscheiden. Zwischen 130 K und 220 K nimmt die Gesamtintensität stark ab. In diesem Bereich basiert die Abnahme, wie im C 1s-Experiment ausgeführt, vermutlich auf der Desorption von Acetaldehyd, genauer „Acetaldehyd1“ (vgl. Kap. 6.2.3.1). Übereinstimmend dazu findet man Acetaldehyd-Desorption in den TPD-Messungen zwischen 120 und 220 K (Kap. 6.2.2). Zwischen 220 und 330 K ist die O 1s-Gesamtintensität annähernd konstant. Die durchschnittliche Gesamtintensität in diesem Temperaturbereich wurde aus diesem Grund als Bezugswert gewählt. Oberhalb von 330 K nimmt vermutlich aufgrund der Desorption von CO die O 1s-Gesamtintensität nochmals stark ab und verschwindet bei etwa 420 K analog zu CO im TPD-Spektrum bei gleicher Temperatur (vgl. Kap. 6.2.2).

Will man die Anfangsbedeckung des O 1s TP-XPS-Experiments abschätzen, so kann man mangels Daten die Bedeckung im Gegensatz zum C 1s-Experiment *nicht* auf die $c(4 \times 2)$ -Überstruktur von CO auf Pt(111) eichen. Stattdessen muss man auf die Bedeckungseichung des C 1s-TP-XPS-Experiments zurückgreifen. Im ersten Schritt trägt man dazu von einem am MAX-lab durchgeführten C 1s TP-XPS-Experiment, dessen Exposition möglichst ähnlich zu der Exposition des O 1s-TP-XPS-Experiments ist, dessen Anfangsbedeckung abgeschätzt werden soll, analog Abbildung 6.11 die Gesamtintensität gegen die Temperatur auf. Anschließend skaliert man die Gesamtintensität auf den Bereich um 300 K, wo die Intensität in etwa waagrecht verläuft und wie in Kapitel 6.2.3.1 ermittelt, im Hinblick auf die Bedeckung ungefähr den Kohlenstoffäquivalenten einer halben Monolage Acetaldehyd entspricht. Man kann dann daraus die Anfangsbe-

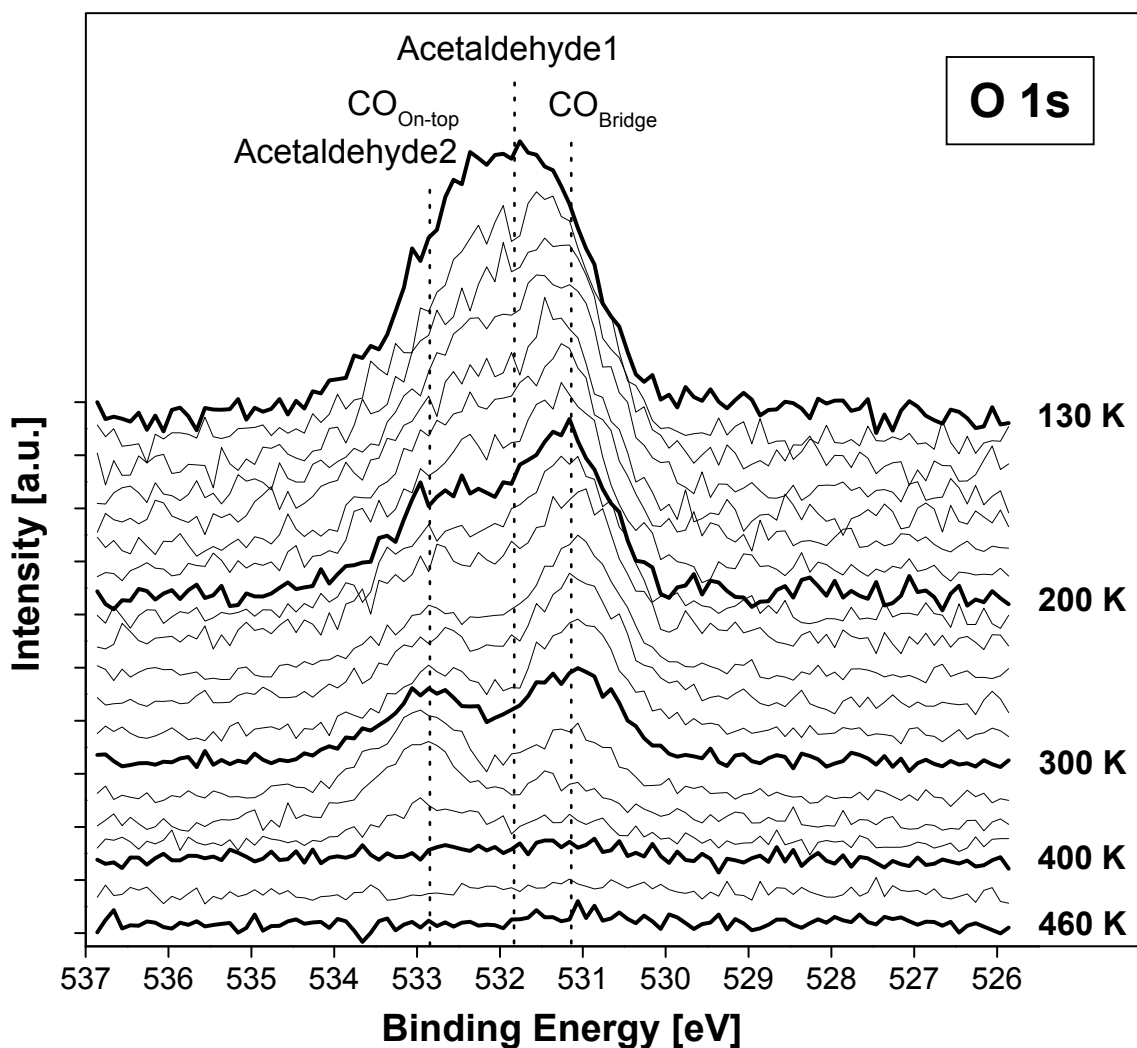


Abbildung 6.19: Ausgewählte O 1s-Spektren des TP-XPS-Experimentes für den thermischen Zerfall von Acetaldehyd auf Pt(111); nominelle Dosis = 6,0 L (dosiert mit Multikapillardoser in Präparationskammer bei 130 K); Messzeit pro Spektrum = 60 Sekunden; Heizrampe = 0,1 Ks⁻¹; Photonenenergie = 635 eV. Die angegebenen Temperaturen sind in der Mitte jedes Spektrums gemessen. Die XP-Spektren wurden bei MAX-lab, Schweden (Beamline I511) bei streifendem Einfall und in normaler Emission aufgenommen. Peakmaxima sind durch vertikale Linien gekennzeichnet und sollen die Erkennbarkeit der temperaturabhängigen Intensitätsänderungen erleichtern. Die den Peaks zugeordneten Spezies sind ebenfalls in der Abbildung aufgeführt und werden im Verlauf des vorliegenden Kapitels besprochen. Die Bindungsenergieskala wurde so verschoben (+ 0,7 eV), dass die beiden Peaks der an On-top und Brückenplätzen gebundenen CO-Moleküle die Literaturwerte von 532,8 und 531,1 eV annehmen [Kin02], [Kin04].

deckung des am MAX-lab durchgeführten TP-XPS-Experiments abschätzen. Im zweiten Schritt skaliert man dann für die am MAX-lab durchgeführten Messungen die Exposition des C 1s-XPS-Experiments (nun bekannter Anfangsbedeckung) mit dem interessierenden O 1s-Experiment, und kann so dessen Anfangsbedeckung abschätzen. Je nach zu Grunde gelegten Vergleichsdaten

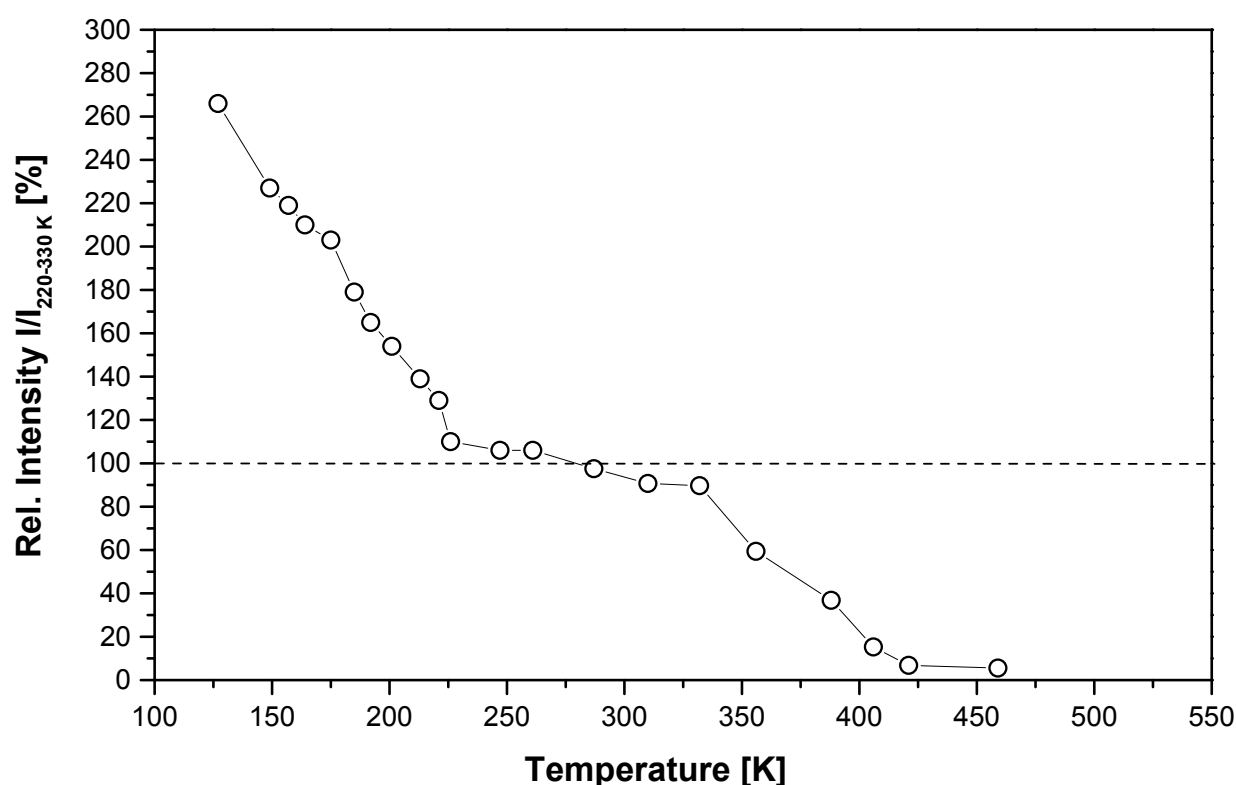


Abbildung 6.20: Temperaturabhängiger Verlauf der Gesamtintensität des O 1s TP-XPS-Experimentes (○) von Acetaldehyd auf Pt(111); nominelle Dosis = 6,0 L (dosiert mit Multikapillardoser in Präparationskammer bei 130 K). Die Gesamtintensitäten sind auf den etwa waagerechten Intensitätsverlauf (- - -) der O 1s-Intensität zwischen 220 und 330 K normiert. Die zugehörigen Rohdaten sind in Abbildung 6.19 dargestellt.

und Berechnungsmethode (Details nicht gezeigt) kann für die Anfangsbedeckung des in Abbildung 6.19 dargestellten O 1s-TP-XPS-Experiments ein Wert von etwa 0,9 bis 1,2 Monolagen Acetaldehyd (0,32 - 0,42 ML_{Ac}) abgeschätzt werden. Damit liegt der Wert im Bereich der für das C 1s TP-XPS-Experiment ermittelten Bedeckung von 0,34 ML_{Ac} (vgl. Kap. 6.2.3.1).

Zur Bestimmung der Oberflächenspezies und deren relativen temperaturabhängigen Bedeckungen wurden die O 1s-Spektren durch Einzelpeaks angepasst. Die grundlegenden Vorgehensweisen zur Behandlung der Rohdaten und zur Durchführung der Anpassungsprozedur waren identisch zur Anpassung der C 1s-Spektren und sind in Kapitel 6.2.3.1 näher erläutert. Im letzten Durchgang der iterativen Anpassungsprozedur wurden lediglich die Peakintensitäten flexibel gehalten, während alle anderen Parameter konstant waren. Beispiele der Spektrenanpassung sind in Abb. 6.21 für 130 und 300 K dargestellt. Darüber hinaus sind in Tabelle 6.5 die resultierenden Peakzuordnungen, Bindungsenergien, Halbwertsbreiten (FWHM) und Temperaturbereiche, in denen die jeweiligen Spezies auftreten, zusammengefasst.

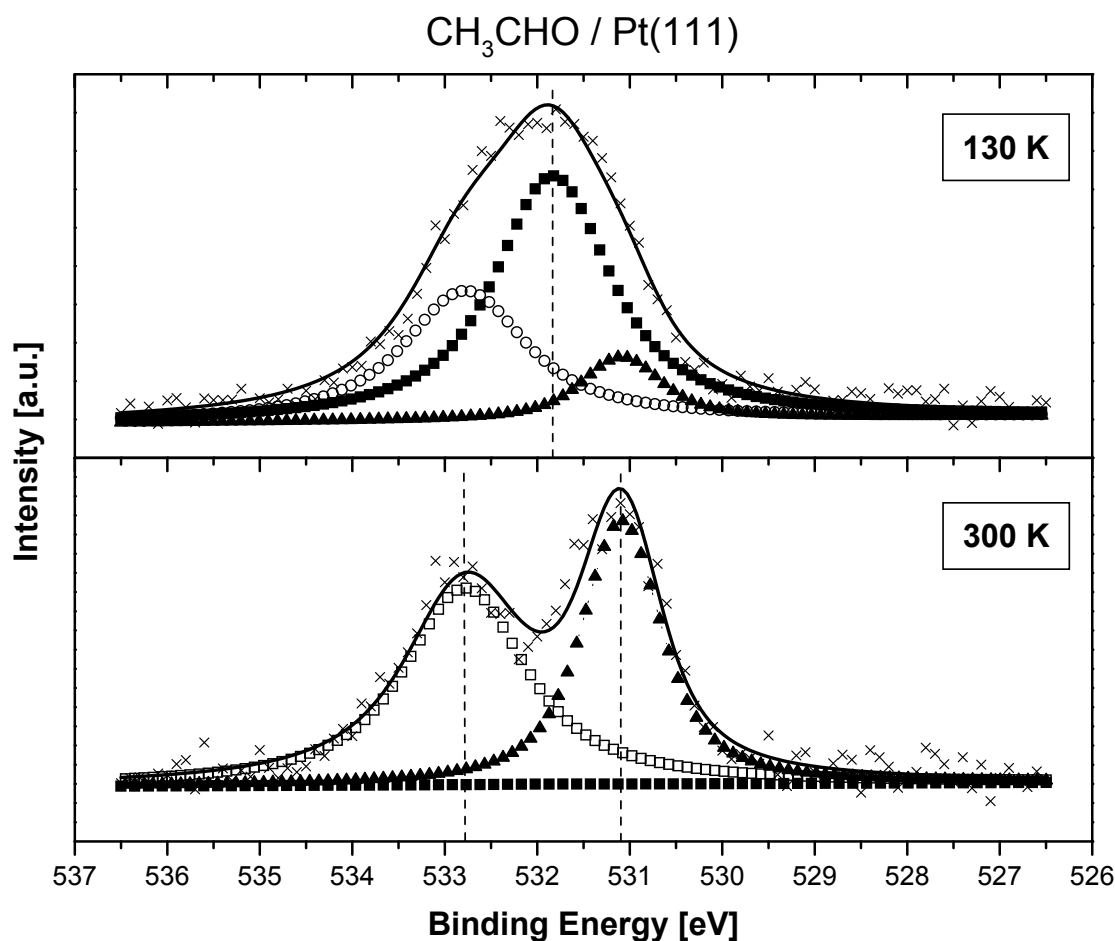


Abbildung 6.21: Anpassung ausgewählter TP-XPS O 1s-Spektren aus Abbildung 6.19 bei 130 und 300 K. Die einzelnen Kurven zeigen die Rohdaten (\times), Einhüllende der zur Anpassung verwendeten Peaks (—), sowie einzelne zur Anpassung verwendete Peaks für Acetaldehyd1 (\blacksquare), Acetaldehyd2 (\circ) und $\text{CO}_{\text{On-top}}$ (\square) sowie CO-Brückenplatz ($\text{CO}_{\text{Bridge}}$) (\blacktriangle). Die Peakbezeichnungen und Bindungsenergien sind im Text und in Tabelle 6.5 angegeben. Die Peakmaxima verschiedener Spezies, auf die im Text detaillierter eingegangen wird, sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Die durch Anpassung der TP-XP-Spektrenschar im Bereich von 130 bis 460 K erhaltenen quantitative Informationen über den temperaturabhängigen Verlauf der einzelnen Oberflächenspezies sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Dabei sind die angegebenen Intensitäten auf die mittlere O 1s-Gesamtintensität im Temperaturbereich 230-330 K bezogen, wo die O 1s-Gesamtintensität wie bereits erwähnt und in Abbildung 6.20 dargestellt, in etwa einen konstanten Wert annimmt.

Im ersten Schritt trägt man dazu von einem am MAX-lab durchgeführten C 1s TP-XPS-Experiment, dessen Exposition möglichst ähnlich zu der Exposition des O 1s-TP-XPS-Experiments ist, dessen Anfangsbedeckung abgeschätzt werden soll, analog Abbildung 6.11 die Gesamtintensität gegen die Temperatur auf. Anschließend skaliert man die Gesamtintensität auf

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Peakzuordnungen, O 1s-Bindungsenergien, Halbwertsbreiten (FWHM) und Temperaturbereiche für die Adsorption und den Zerfall von Acetaldehyd auf Pt(111) aus dem O 1s TP-XPS-Experiment.

	O 1s-Bindungsenergie ^a [eV]	FWHM [meV]	Temperaturbereich [K]
Acetaldehyd1	531,8	1490	130-250
Acetaldehyd2	532,8	1580	130-330
CO-Brückenplatz (CO _{Bridge})	531,1	1030	130-420
CO _{On-top} ^b	532,8	1580	240-420

^aDie Bindungsenergieskala wurde so verschoben (+ 0,7 eV), dass die beiden Peaks der an On-top und Brückenplätzen gebundenen CO-Moleküle die Literaturwerte von 532,8 und 531,1 eV annehmen [Kin02], [Kin04].

^bDie Signale von Acetaldehyd2 und CO_{On-top} weisen gleiche Bindungsenergiepositionen auf. Daher wurde die integrierte Intensität rechnerisch in die Einzelintensitäten für CO_{On-top} und Acetaldehyd2 aufgespalten.

den Bereich um 300 K, wo die Intensität in etwa waagrecht verläuft und wie in Kapitel 6.2.3.1 ermittelt, im Hinblick auf die Bedeckung ungefähr den Kohlenstoffäquivalenten einer halben Monolage Acetaldehyd entspricht. Man erkennt in Abbildung 6.22, dass an Brückenpositionen und On-top adsorbiertes CO jeweils oberhalb 420 K verschwinden und damit bei genau der gleichen Temperatur wie im C 1s TP-XPS-Experiment (vgl. Abb. 6.14). Übereinstimmend damit ist im TPD-Spektrum (Abb. 6.9 die Desorption von CO zwischen 380 und 460 K (Maximum bei 420 K) zu beobachten. Die Verschiebung der TP-XPS-Werte zu etwas tieferen Temperaturen (420 vs. 460 K) kann wie im C 1s TP-XPS-Experiment diskutiert (Kap. 6.2.3.1) durch die unterschiedlichen Heizraten von TPD- und TP-XPS-Experiment erklärt werden (0,1 gegenüber 5 K/s). Dagegen ist unklar, warum in Abbildung 6.22 an Brückenplätzen gebundenes CO bereits bei 130 K mit deutlicher Intensität zu finden ist und bis 180 K ansteigt. Neben Artefakten bei der Anpassung der Spektren, könnte es sich dabei auch um CO handeln, das nach Abbildung 6.16 beim Reaktionspfad a) bei dem durch Synchrotronstrahlung induzierten Zerfall von Acetaldehyd zu Ethylidin entsteht. Dies wäre analog den Ergebnissen aus dem C 1s-Experiment (Abb. 6.14), wo ebenfalls im Tieftemperaturbereich der Anstieg von an Brückenplätzen gebundenem CO detektiert wird. Andererseits müsste nach Abbildung 6.16 beim Reaktionspfad a) dann die doppelte Menge CO im Vergleich zu zerfallendem Acetaldehyd frei werden. Dies wird jedoch quantitativ weder durch die C 1s-Messungen (Abb. 6.14) noch durch das O 1s-Experiment (Abb. 6.22) gestützt. In den O 1s-Spektren findet sich kein Signal für atomaren Sauerstoff, der laut Literatur [Kin02] bei 529,9 eV erscheinen sollte. Aus diesem Grund kann Reaktionspfad b) aus Abbildung 6.16 für die Entstehung von Ethylidin aus Acetaldehyd zumindest für die Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden.

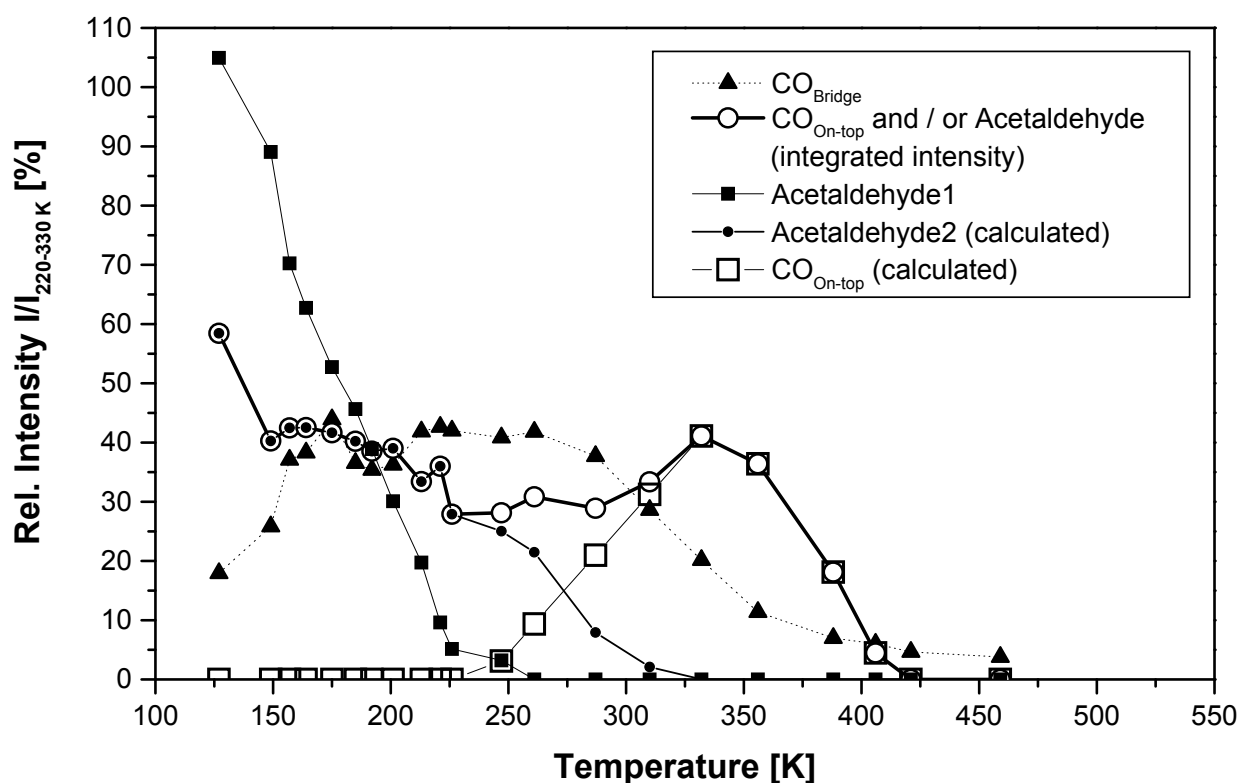


Abbildung 6.22: Temperaturabhängigkeit der relativen O 1s-Intensitäten für den Zerfall von Acetaldehyd auf Pt(111) berechnet durch Anpassung der O 1s TP-XP-Spektrenserie von Abbildung 6.19. Acetaldehyd1 (■) und CO an Brückenposition (CO_{Bridge}) (▲) sind durch entsprechende Symbole gekennzeichnet. Desweiteren wurde die integrierte Intensität von Acetaldehyd2 und CO_{On-top} (○) rechnerisch in die Einzelintensitäten für CO_{On-top} (□) und Acetaldehyd2 (●) aufgespalten. Details hierzu sind im Text angegeben. Alle Intensitäten sind auf die mittlere Gesamtintensität der Spektren im Temperaturbereich 220-330 K normiert, wo die Gesamtintensität ungefähr einen konstanten Wert annimmt (vgl. Abb. 6.22).

In Abbildung 6.21 ist deutlich zu sehen, dass neben den beiden Peaks bei 531,1 und 532,8 eV ein weiterer Peak bei 531,8 eV zur korrekten Anpassung des Spektrums bei 130 K notwendig ist. In Abbildung 6.22 erkennt man, dass diese Spezies (■) bei niedrigen Temperaturen das dominierende Adsorbat darstellt, mit steigender Temperatur kontinuierlich an Intensität verliert und oberhalb 250 K verschwunden ist. Damit ist der Verlauf sehr ähnlich dem der Acetaldehyd1-Spezies im C 1s-TP-XPS-Experiment, wo die Acetaldehyd1-Spezies bis 280 K zu detektieren ist (vgl. Abb. 6.14). Der Abfall der Intensität zwischen 130 und 250 K stimmt auch grob mit den eigenen TPD-Spektren aus Kapitel 6.2.2 überein, die Desorptionspeaks für Acetaldehyd zwischen 140 und 220 K aufweisen (vgl. Abb. 6.9). Weiterhin zeigen die TPD-Ergebnisse von McCabe et al. [McC85] und Zhao et al. [Zha03], dass im TPD-Spektrum Acetaldehyd zwischen 120 und 220 K desorbiert. Aus diesen Gründen wird der Peak bei 531,8 eV der schwach gebundenen Acetaldehyd-Spezies „Acetaldehyd1“ zugeordnet, wobei es sich wahrscheinlich nicht um Mul-

tilagen handelt, da diese laut Literaturangaben bereits oberhalb 140-150 K desorbiert sein sollten [McC85], [Zha03]. An dieser Stelle soll nochmals das Signal bei 532,8 eV näher betrachtet werden, das in seinem Peakflächenverlauf mit Maxima bei 130 K und 330 K ein ausgeprägtes S-Profil aufweist (vgl. Abb. 6.22). Dieser Verlauf kann durch die Überlagerung der Intensitäten zweier Spezies erklärt werden, die zufällig ungefähr gleiche Bindungsenergien aufweisen. Die Spezies bei niedrigen Temperaturen (130-330 K) wird Acetaldehyd2 zugeordnet, einer wie in Kapitel 6.2.3.1 dargelegt im Vergleich zu Acetaldehyd1, stärker adsorbierten Acetaldehyd-Spezies, die bei höheren Temperaturen nicht desorbiert, sondern in Ethylidin, CH_x und CO zerfällt. Die Hochtemperaturspezies (230-420 K) wird On-top gebundenem CO zugewiesen. Die Zuordnung der Niedrigtemperaturspezies zu Acetaldehyd2 beruht auf den Beobachtungen des C 1s TP-XPS-Experiments (Kap. 6.2.3.1), dass bei der Dosierung von Acetaldehyd bei niedrigen Temperaturen auf Pt(111) nur geringe Mengen CO gebildet werden, während Acetaldehyd1 und Acetaldehyd2 die Oberfläche dominieren (vgl. Abb. 6.14). Die Zuordnung der Hochtemperaturspezies zu CO wird wie bereits erwähnt durch TPD-Spektren und C 1s TP-XPS-Ergebnisse unterstützt. So ist um 400 K sowohl im C 1s TP-XPS-Experiment (vgl. Abb. 6.14) wie auch im TPD-Spektrum (Abb. 6.9) die Desorption von CO zu beobachten.

Um den temperaturabhängigen Verlauf von Acetaldehyd1 und $\text{CO}_{\text{On-top}}$ zu erhalten, spaltet man, wie in Abbildung 6.22 dargestellt, die integrierte Intensität des Signals bei 532,8 eV rechnerisch in die Einzelintensitäten der beiden Spezies auf. Im Übergangsbereich wurde als grobe Näherung ein linearer Abfall von Acetaldehyd2 bzw. Anstieg von $\text{CO}_{\text{On-top}}$ angenommen. Man erhält dann für den Niedrigtemperaturbereich einen Verlauf (\bullet), der ausgehend von hoher Intensität bei 130 K mit zunehmender Temperatur abnimmt und oberhalb 320 K verschwindet sowie für den Hochtemperaturbereich einen weiteren Verlauf (\square), der ab 230 K an Intensität zunimmt, bei 340 K ein Maximum aufweist und oberhalb 420 K verschwindet.

6.2.4.2 Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment

Auch für das O 1s-Rumpfniveau wurden zeitabhängige Adsorptionsexperimente von Acetaldehyd analog den C 1s-Messungen aus Kapitel 6.2.3.2 durchgeführt. Abbildung 6.23 zeigt eine Serie von O 1s-Spektren, die jeweils innerhalb von 60 Sekunden aufgenommen wurden, während die Pt(111)-Oberfläche einem kontinuierlichen Acetaldehyd-Partialdruck ausgesetzt war. Die XP-Spektren wurden bei MAX-lab, Schweden bei streifendem Einfall und in normaler Emission aufgenommen. Die Bindungsenergieskala wurde wie im O 1s TP-XPS-Experiment (Kap. 6.2.4.1) um + 0,7 eV verschoben. Weitere experimentelle Details finden sich in der Bildunterschrift zu Abbildung 6.23.

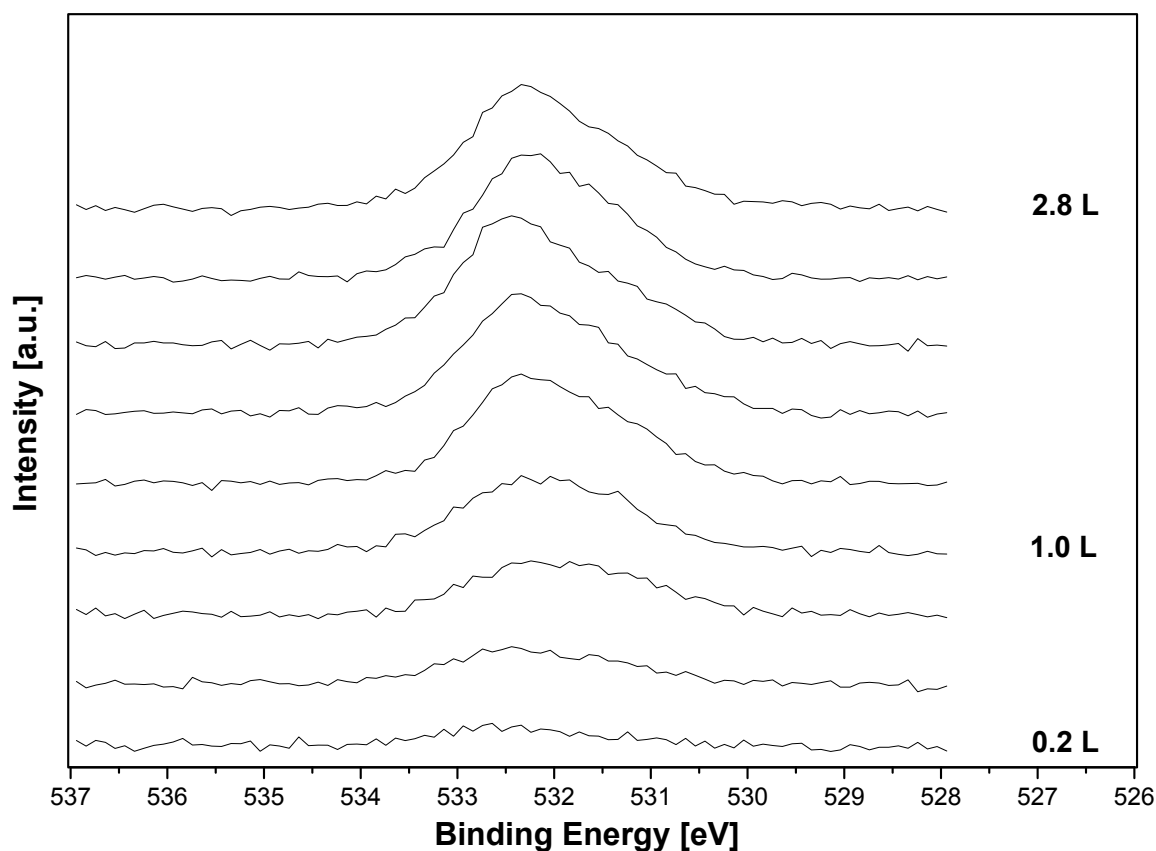


Abbildung 6.23: Zeitabhängiges Adsorptionsexperiment der O 1s-Region von Acetaldehyd auf Pt(111); $T_{ads}=110$ K; Messdauer pro Spektrum = 60 Sekunden; Dosierung über Hauptkammer; während des Experimentes wurde der Acetaldehyd-Partialdruck im Bereich von $0,7 \cdot 10^{-9}$ bis $1,4 \cdot 10^{-9}$ Torr variiert; Gesamtexposition = 2,8 L; die dosierte Gasmenge nimmt von unten nach oben zu; Messgeometrie und Photonenenergie wie im O 1s TP-XPS-Experiment (vgl. Abbildung 6.19). Die Bindungsenergieskala wurde wie im O 1s TP-XPS-Experiment (Kap. 6.2.4.1) um + 0,7 eV verschoben.

Aufgrund der geringeren intrinsischen Lebensdauer der O 1s-Rumpfniveaus sind die O 1s-Signale der zeitabhängigen Adsorptionsmessung wie schon im O 1s TP-XPS-Experiment (Abb. 6.2.4.1) breiter und weniger gut aufgelöst als in den analogen C 1s-Messungen (vgl. Abb. 6.2.3.1 und 6.2.3.2). Dadurch ist die Analyse der Spektren deutlich erschwert. Desweiteren fehlt die temperaturbedingte Veränderung der Spektren, wie sie noch in der O 1s TP-XPS-Spektrenserie zu beobachten war. Dies führt dazu, dass die Spektren der zeitabhängigen Messung am O 1s-Rumpfniveau im Wesentlichen aus einer Einhüllenden bestehen, die kaum Variationen aufweist, was eine weitere Analyse nicht sinnvoll erscheinen lässt.

Mit zunehmender Dosierung von Acetaldehyd treten wie im zeitabhängigen C 1s-Adsorptionsexperiment keine weiteren Peaks im Spektrum auf. Dies weist erneut darauf hin, dass durch die Synchrotronstrahlung bei größerer Strahlungsexposition keine weiteren Spezies

gebildet werden. Multilagen sind im zeitabhängigen Adsorptionsexperiment nicht zu beobachten, wie das übereinstimmend dazu auch schon im zeitabhängigen C 1s-Adsorptionsexperiment bei ähnlichen Expositionen der Fall war.

In Abbildung 6.24 sind die Gesamtintensitäten der O 1s-Spektren aus Abbildung 6.23 sowie der C 1s-Spektren aus Abbildung 6.17 gegen die dosierte Menge an Acetaldehyd aufgetragen. Die Intensität bei niedrigen Bedeckungen wird durch Adsorption aus dem Restgas sowie der bereits erwähnten leichten Verunreinigung der Oberfläche bei Beginn des Experiments erklärt. Wie im C 1s-Experiment erkennt man bis etwa 1,3 L näherungsweise einen linearen Verlauf, der auf Precursor-assistierte Adsorption hindeutet [Kis57, Kis58, Zhd91]. Zwischen 1,3 und 2 L nimmt dann der Haftfaktor ab. Oberhalb 2 L geht die Adsorption in die Sättigung über. Normiert auf die jeweilige Sättigungsintensität liegen die beiden Graphen von C 1s- und O 1s-Experiment fast perfekt aufeinander. Wie im zeitabhängigen Adsorptionsexperiment am C 1s-Rumpfniveau bereits ausgeführt (Kap. 6.2.3.2), liegt um 100 K ein empfindliches Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht vor. Deshalb ist die Sättigungsbedeckung sehr stark von der genauen Adsorptionstemperatur abhängig. Daher ist die quantitative Vergleichbarkeit verschiedener Serien von zeitabhängigen Adsorptionsexperimenten auch am O 1s-Rumpfniveau stark eingeschränkt.

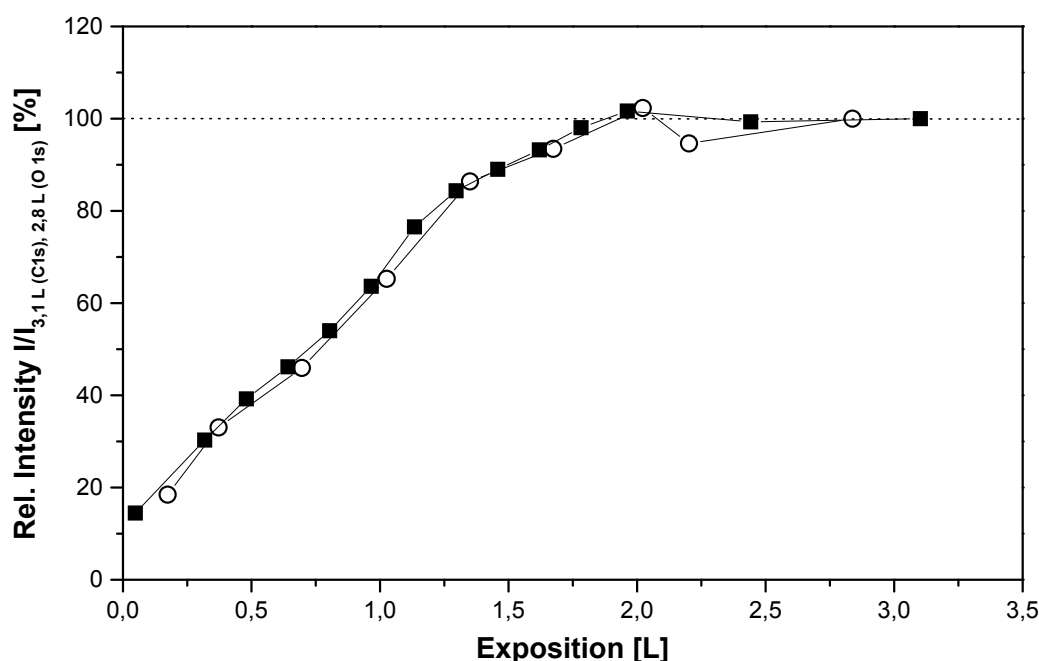


Abbildung 6.24: Intensitätsverläufe der zeitabhängigen C 1s- und O 1s-Adsorptionsexperimente aus Abbildungen 6.17 bzw. 6.23 von Acetaldehyd auf Pt(111); $T_{ads} = 110$ K. Aufgetragen sind die Gesamtintensitäten der C 1s- (■) und O 1s-Rumpfniveaus (○) gegen die Exposition. Die Intensitäten sind auf die jeweilige Intensität bei maximaler Exposition (3,1 L für C 1s und 2,8 L für O 1s) normiert.

6.2.5 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurden in einer explorativen Studie TP-XPS-Messungen sowie zeitabhängige Adsorptionsexperimente am C 1s- und O 1s- Rumpfniveau von Acetaldehyd auf Pt(111) durchgeführt. Durch die so erhaltenen Ergebnisse sowie unterstützende TPD-Messungen konnten Adsorbate, Reaktions- und Desorptionstemperaturen ermittelt werden. Durch Ausnutzung der „Fingerprint“-Eigenschaften der XPS-Methode war es möglich, darüber hinaus weitere Reaktionsspezies zu identifizieren.

Im TPD-Experiment detektiert man Acetaldehyd-Signale mit Maxima bei 140 und 200 K, die der (rekombinativen) Desorption von Acetaldehyd bzw. Acetyl zugeordnet werden. Aus der Desorption von Methan zwischen 280 und 370 K und dem Vergleich mit ähnlichen Systemen sowie Fingerprint-Spektren aus der Literatur lässt sich folgern, dass ab 280 K adsorbiertes Acetaldehyd oder Acetyl durch Bruch der C-C-Bindung zu CH_x (insbesondere CH), CO und Wasserstoff zerfällt. Ein Teil des CH_x reagiert dann mit koadsorbiertem Wasserstoff sofort zu Methan und desorbiert. CO ist dagegen auf der Pt(111)-Oberfläche temperaturstabiler und desorbiert erst zwischen 380 und 460 K von der (111)-Oberfläche bzw. ab 440 K von Stufenkanten. Zwischen 260 und 390 K wird desorbierender Wasserstoff nachgewiesen, der vermutlich aus der Reaktion von Acetaldehyd zu Acetyl stammt. Weitere breite Wasserstoff-Peaks werden in den TPD-Spektren mit Maxima zwischen 440 und 540 K beobachtet. Diese stammen aus der Dehydrierung von CH_x , insbesondere CH und / oder Ethylidin. Es werden keine Anzeichen von C-C-Kopplungsreaktionen beobachtet. Alle TPD-Ergebnisse fügen sich gut in ein Gesamtbild und den Vergleich mit Literaturergebnissen ein.

Auch in den C 1s- und O 1s TP-XPS-Messungen wird deutlich, dass der thermische Zerfall von Acetaldehyd auf Pt(111) eine Reihe von Reaktionsschritten beinhaltet. Dabei weisen vor allem die Spektren am C 1s-Rumpfniveau eine Vielzahl von Einzelpeaks auf, während die O 1s-Spektren aufgrund der geringeren intrinsischen Lebensdauer der Rumpflochzustände weniger gut aufgelöst werden. Bei niedrigen Temperaturen (110 K) existieren mindestens zwei Acetaldehyd-Spezies auf der Pt(111)-Oberfläche - schwächer gebundenes „Acetaldehyd1“ sowie stärker gebundenes, chemisorbiertes „Acetaldehyd2“, bei dem es sich auch um Acetyl ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$) handeln kann. Darüber hinaus kann man den C 1s-Spektren möglicherweise eine dritte Acetaldehyd-Spezies „Acetaldehyd3“ zuordnen, deren genaue Identifikation der Acetaldehyd3-Spezies jedoch ungeklärt bleibt. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um einen shake up-Satelliten, Multilagen oder Oligomere handelt. Aus der Anpassung der C 1s- und O 1s-Spektren ermittelt man, dass die Desorption von Acetaldehyd1 konsistent mit den TPD-Spektren für Acetaldehyd bei 250 bis 280 K abgeschlossen ist. Durch Synchrotronstrahlung induzierte Desorpti-

on von Acetaldehyd1 kann bereits bei 110 K nachgewiesen werden. Die Acetaldehyd2-Spezies kann bei Temperaturerhöhung durch zwei verschiedene Reaktionspfade weiter reagieren. Beide Reaktionsverläufe sind in den C 1s- und O 1s-Spektren übereinstimmend bis 330 K abgeschlossen. Im ersten Reaktionspfad zersetzt sich Acetaldehyd2 oberhalb von 260 bis 280 K zu CH_x , insbesondere Methylidin, CO und Wasserstoff. Im zweiten Reaktionspfad reagiert Acetaldehyd2 im gleichen Temperaturbereich zu Ethylidin. Die Identifizierung der Ethylidin-Spezies stützt sich dabei neben Bezügen auf die Literatur ganz wesentlich auf im eigenen Arbeitskreis angefertigte C 1s Fingerprint-Spektren. Vermutlich reagiert ein Teil des Acetaldehyd2 darüber hinaus unter dem Einfluss der Synchrotronstrahlung bereits ab 110 K photochemisch zu Ethylidin. Mit Hilfe der O 1s-Spektren kann für die Reaktion von Acetaldehyd2 zu Ethylidin ein in der Literatur vorgeschlagener Mechanismus, der neben Ethylidin atomar gebundenen Sauerstoff beinhaltet, ausgeschlossen werden. Trotzdem bleibt der genaue Reaktionsmechanismus, der zur Bildung von Ethylidin führt, im Dunkeln. Durch Vergleich mit Literaturergebnissen am C 1s- und O 1s-Rumpfniveau kann nachgewiesen werden, dass das gebildete CO auf On-top- und Brückenplätzen adsorbiert ist. Bis 420 K ist die Desorption von CO aus beiden Bindungsplätzen abgeschlossen, was nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Heizrampen in guter Übereinstimmung mit dem TPD-Experiment ist. Oberhalb von 380 K nimmt die Intensität von Ethylidin durch den Zerfall zu Methylidin, wieder ab. Bei weiterer Temperaturerhöhung dehydriert CH seinerseits und verliert in den TP-XPS-Spektren oberhalb von 480 K an Intensität. Die Desorption von Methan (CH_4), das im TPD-Spektrum mit einem Maximum bei 330 K detektiert wird, ist in den C 1s TP-XPS-Daten bei *dieser* Temperatur nicht zu beobachten. Dies wird damit erklärt, dass die eingesetzte Synchrotronstrahlung bereit bei niedrigen Temperaturen zur Abspaltung von Wasserstoff und CH_x führt, die in Einklang mit Literaturergebnissen bereits ab 200 bis 250 K als Methan assoziativ desorbieren. Die Methan-Desorption findet also vermutlich auch im TP-XPS-Experiment statt, jedoch bei deutlich niedrigeren Temperaturen.

Im zeitabhängigen C 1s-Adsorptionsexperiment wird hauptsächlich Acetaldehyd1 detektiert. Die Intensitätsverläufe der zeitabhängigen Adsorption am C 1s- und O 1s-Rumpfniveau sind nahezu identisch. Bis zu Expositionen von etwa 1,3 L tritt vermutlich Precursor-assistierte Adsorption auf. Oberhalb 2 L geht die Adsorption in die Sättigung über, deren quantitativer Wert sehr stark von der genauen Adsorptionstemperatur abhängt und auf ein empfindliches Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei Temperaturen um 100 K hindeutet. Deshalb ist die quantitative Vergleichbarkeit verschiedener Serien zeitabhängiger Adsorptionsexperimente am C 1s- und O 1s-Rumpfniveau stark eingeschränkt. Entgegen den TP-XPS-Experimenten sind im zeitabhängigen C 1s-Adsorptionsexperiment nur geringe Mengen an Acetaldehyd2 nachweisbar. Daneben treten größere Mengen an Ethylidin und CH auf, die vermutlich Reaktionsprodukte der Strahlenschädigung von Acetaldehyd2 durch die Synchrotronstrahlung sind.

6.2.5.1 Offene Fragestellungen

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei den vorgestellten TPD- und XPS-Untersuchungen um eine explorative Studie, bei der eine Vielfalt an Spektrenänderungen erkennbar sind. Zur verfeinerten Analyse bedarf es zusätzlicher Experimente und Auswertungen, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Punkte aufgezeigt werden, die sich für weitergehende Untersuchungen anbieten.

Hier sei an erster Stelle die Durchführung von TP-XPS- sowie TPD-Experimenten unter gezielter Variation der Anfangsbedeckung genannt. Auf Basis dieses größeren Datensatzes könnte dann eine verfeinerte Analyse durchgeführt und die Ergebnisse beispielsweise mit den bedeckungsabhängigen TPD-Experimenten aus der Literatur korreliert werden. Eine auf diese Weise optimierte Analyse der Spektren könnte Antworten auf Fragen geben, wie der nach der Identität der „Acetaldehyd3“-Spezies oder dem Reaktionsmechanismus zur Bildung von Ethylidin aus Acetaldehyd. Eine Variation der Probenposition bzw. Strahlungsdosis in den XPS-Experimenten könnte weitere Erkenntnisse darüber erbringen, welche Reaktionskanäle strahlungsinduziert und welche thermisch aktiviert ablaufen. Indem man Experimente mit an unterschiedlichen Wasserstoffatomen deuteriertem Acetaldehyd durchführt, sollte es darüber hinaus gelingen, Schwingungsfinestrukturen und Peakasymmetrien besser zu verstehen und die Anpassung der Spektren weiter zu optimieren. Schließlich könnte die Einbeziehung weiterer Oberflächenanalysemethoden wie Schwingungsspektroskopie (HREELS, IRAS), ARUPS oder NEXAFS dazu beitragen, Einblicke in die Adsorptionsgeometrie und die Hybridisierung der Acetaldehyd- bzw. Acetyl-Spezies „Acetaldehyd1“ und „Acetaldehyd2“ zu erhalten.

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der Adsorption und des thermischen Zerfalls von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten auf Einkristalloberflächen als Modell-Substrate für industriell eingesetzte Katalysatorsysteme. Ein besonderes Augenmerk der Arbeit liegt darauf, die Möglichkeiten und Grenzen der zeitabhängigen („in situ“) Röntgen-Photoelektronenspektroskopie unter Nutzung moderner Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation zu evaluieren. Dies wird durch Experimente an Molekülen ganz unterschiedlicher Komplexität (C_1 - C_6) erreicht. Die eingesetzte Photoelektronenspektroskopie ermöglicht neben hoher Energie- und Zeitauflösung im Gegensatz zur traditionellen Schwingungsspektroskopie auch *quantitative* Informationen von Oberflächenspezies und gewährt so neue Einblicke in den Verlauf von Oberflächenreaktionen. Durch die hohe Energieauflösung im Bereich weniger hundert meV besitzen die aufgenommenen Spektren eine neue Informationsqualität und ermöglichen die Identifizierung von Oberflächenspezies durch Vergleich der Bindungsenergieposition und Spektrenform („fingerprint“), zum Teil unter Auflösung von Schwingungsfeinstrukturen.

Im Folgenden sollen nochmals die wichtigsten Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zusammengefasst werden.

Ungesättigte nichtzyklische Kohlenwasserstoffe auf Ni(100)

Mit Hilfe von zeitabhängigen Adsorptionsexperimenten sowie temperaturabhängigen XPS-Messungen am C 1s-Rumpfniveau wurden die Adsorption, Desorption und thermische Dehydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe Azetylen, Ethylen und Propen auf Ni(100) untersucht.

Azetylen auf Ni(100): Azetylen adsorbiert bei etwa 100 K ausschließlich molekular und bildet bei hoher Gasexposition eine chemisorbierte Monolage aus. Multilagenadsorption findet bei dieser Temperatur nicht statt. Bei Temperaturerhöhung auf 250 K beobachtet man zunächst die Ausbildung einer Azetylid-Spezies (CCH), die ab 280 K zu karbidischem Kohlenstoff zerfällt. Parallel existiert ein alternativer Zerfallspfad, bei dem Azetylid ab 350 K zunächst zu Methylidin (CH) reagiert, bevor dieses dann zu karbidischem Kohlenstoff dehydriert wird.

Ethylen auf Ni(100): Ethylen bildet bei 100 K und hoher Gasexposition ebenfalls eine chemisorbierte Monolage molekular adsorbierter Moleküle aus, was durch Vibrationsaufspaltungen in den C 1s-Spektren bestätigt wird. Multilagenadsorption wird nicht beobachtet. Erhöht man die Temperatur, so reagiert Ethylen oberhalb von 150 K zu einem Vinyl-Adsorbat (C_2H_3). Bis 300 K desorbiert daneben ein Teil des Ethylens molekular. Die Vinyl-Spezies zerfällt ab 160 K weiter zu Azetylen und ist bei 220 K vollständig umgesetzt. Die Identifizierung der Azetylen-Spezies konnte durch Fingerprint-Spektren aus dem zuvor untersuchten Azetylen-System unterstützt werden. Bei Erhöhung der Temperatur durchläuft das gebildete Azetylen die gleichen Intermediate wie im Azetylen-System, d.h. Azetylid und karbidischer Kohlenstoff. Auch die Parallelreaktion von Azetylen über eine Methylidin-Spezies zu karbidischem Kohlenstoff wird analog zum Azetylen-System beobachtet.

Das Reaktionssystem von Azetylen ist also in der Dehydrierungskaskade von Ethylen als Subsystem enthalten. Für beide Systeme wurden mit Ausnahme der Azetylid-Spezies (CCH) fast identische Fitparameter verwendet. Dabei fällt auf, dass für die gemeinsamen Oberflächenspezies CCH, CH und C der beiden Zerfallsreihen beim Azetylen-System alle Reaktionstemperaturen zu höheren Temperaturen verschoben sind. Ursache hierfür könnten unterschiedliche Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen sein, insbesondere die Blockierung von Adsorptionsplätzen durch die adsorbierten Spezies selbst (einschließlich Azetylen, Wasserstoff und karbidischem Kohlenstoff), die die Bildung der Zerfallsprodukte CCH, CH und C inhibieren.

Zusammenfassend konnten für den thermischen Zerfall von Azetylen und Ethylen erstmals quasikontinuierliche *und* quantitative *in situ*-Messungen von Spezies und Prozessen *auf* der Ni(100)-Oberfläche durchgeführt werden, ohne sich wie zuvor bei der Interpretation der Oberflächenprozesse auf indirekte Messmethoden beschränken zu müssen.

Propen auf Ni(100): Propen adsorbiert bei 105 K zunächst in π -Geometrie. Zwischen 105 und 150 K zeigt eine Verschiebung der C 1s-Bindungsenergie den Übergang zu σ -gebundenem Propen an. Oberhalb 200 K ändert sich das XP-Spektrum abrupt und σ -gebundenes Propen wandelt sich unter Abspaltung von Wasserstoff unter Beibehaltung des C₃-Grundgerüsts und der Methyl-Gruppe bis 300 K vollständig in eine neue Spezies C₂H_xCH₃ um. Oberhalb von etwa 300 K setzt deren weiterer Zerfall zu karbidischem Kohlenstoff ein, der als Endprodukt der Dehydrierung oberhalb von 370 K als einzige Spezies auf der Oberfläche vorliegt.

Vergleicht man die Dehydrierung von Azetylen und Ethylen auf der einen und Propen auf der anderen Seite, so wird deutlich, dass außer karbidischem Kohlenstoff, der bei hohen Temperaturen bei allen Systemen als Endprodukt vorliegt, das Propen-System mit den beiden anderen Systemen keine weitere gemeinsame Spezies aufweist. Die Unterschiede überwiegen also, obwohl man beim Zerfall des Propens als Ethylen-Homologem eine Fülle von Gemeinsamkeiten erwartet hätte, wie dies zum Beispiel auf der Pt(111)-Oberfläche der Fall ist. Somit wird deutlich, dass Eigenschaften und Reaktivität von Adsorbaten nicht immer in einfacher Weise auf deren Homologe übertragen werden können.

Adsorption und Dehydrierung ungesättigter zyklischer Kohlenwasserstoffe

Cyclohexen, Cyclohexadien und Benzol auf Ni(111): Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Adsorption, Desorption und thermisch aktivierte Dehydrierung der zyklischen C₆-Kohlenwasserstoffe Cyclohexen, 1,3- und 1,4-Cyclohexadien sowie Benzol auf Ni(111). Für die eingesetzten Kohlenwasserstoffe wurden C 1s-XP-Fingerprint-Spektren bei 120 K gemessen sowie durch TPD- und TP-XPS-Experimente am C 1s-Rumpfniveau das thermische Verhalten der eingesetzten Kohlenwasserstoffe untersucht. Anschließend wurden durch Korrelation von Fingerprint-Spektren und temperaturabhängiger Intensitätsverläufe Aussagen über Zwischenstufen und Übergangstemperaturen der Dehydrierung von Cyclohexen abgeleitet.

Bei der temperaturabhängigen Untersuchung von Cyclohexen auf Ni(111) wird die Dehydrierung zu Benzol beobachtet. Durch XPS-Messungen kann gezeigt werden, dass Cyclohexen bei tiefen Temperaturen molekular adsorbiert. Die TP-XPS- und TPD-Messungen bei höheren Temperaturen legen eine Umwandlung des Cyclohexens zu einem allylischen Intermediat (vermutlich Cyclohexenyl) nahe, das anschließend zu Benzol reagiert. Ein Teil des Benzols desorbiert schließlich, während das übrige thermisch zu Kohlenstoff dehydriert wird. Für die Temperatur, bei der die Dehydrierung von Cyclohexen bzw. Cyclohexadien zu Benzol einsetzt, können durch TPD-Messungen Werte von 220 bzw. 200 K ermittelt werden. Die oberhalb von 420 K entstehenden Fragmente verhalten sich bei allen verwendeten Substanzen ähnlich. Die quantitative Beschreibung unterschiedlicher Kohlenstoffmodifikationen, die bei höheren Temperatu-

ren gebildet werden, mit Hilfe von TP-XPS-Experimenten, ermöglicht die Ermittlung genauer Übergangstemperaturen, wie dies zuvor nicht möglich war. So wird ab 560 K karbidischer Kohlenstoff detektiert, der sich ab 600 K in graphitischen Kohlenstoff umwandelt und bis 900 K vollständig in das Volumen diffundiert.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass Teile des Dehydrierungsprozesses von Cyclohexen und der übrigen eingesetzten C₆-Kohlenwasserstoffe gut mit Hilfe von XPS und TPD identifiziert und verfolgt werden können, während andere Reaktionen und Spezies wegen der geringen Unterschiede der chemischen Verschiebung der Cyclohexadien-Isomeren und Benzol sowie der sehr kleinen Zeitskala, auf der die Reaktionschritte ablaufen, nicht vollständig aufgeklärt werden konnten. Die TP-XPS-Methode stößt hier an ihre Grenzen.

Adsorption und thermischer Zerfall höher oxidierter Kohlenwasserstoffe

Methanol auf Ni(100): Mit Hilfe von zeitabhängigen Adsorptionsexperimenten sowie temperaturabhängiger XPS-Messungen am C 1s-Rumpfniveau wurde die Adsorption, Desorption und thermische Dehydrierung von Methanol auf Ni(100) untersucht. Methanol adsorbiert bei 105 K molekular. Erhöht man die Temperatur auf 160 K, so desorbieren die Multilagen vollständig und die Dehydrierung der Methanol-Monolage zu einer Methoxy-Spezies (CH₃O) setzt ein. Letztere zersetzt sich oberhalb von 240 K zu CO und Wasserstoff. Dabei besetzt CO bei 240 K zunächst ausschließlich die Brückenplatzposition. Oberhalb von 270 K werden auch On-top-Plätze belegt. Bei 290 K setzt der Platzwechsel von Brückenplatz- zu On-top-gebundenem CO ein. Bei 380 K ist CO vollständig desorbiert und es verbleibt lediglich etwas karbidischer Kohlenstoff als Verunreinigung auf der Oberfläche.

Wie im Fall der ungesättigten nichtzyklischen Kohlenwasserstoffe Azetylen, Ethylen und Propen auf Ni(100) beobachtet man bei Temperaturerhöhung eine bedeckungsabhängige Verschiebung der Bindungsenergie des karbidischen Kohlenstoffs, wobei bei kleineren Bedeckungen niedrigere Bindungsenergien angenommen werden. Vermutlich liegen diesem Effekt Koadsorbat-Wechselwirkungen zu Grunde.

Acetaldehyd auf Pt(111): In einer explorativen Studie wurden TP-XPS-Messungen und zeitabhängige Adsorptionsexperimente am C 1s- und O 1s- Rumpfniveau sowie TPD-Experimente von Acetaldehyd auf Pt(111) durchgeführt. Durch Korrelation der Ergebnisse und Ausnutzung der „Fingerprint“-Eigenschaften der XPS-Methode konnten Adsorbate, Reaktions- und Desorptionstemperaturen ermittelt werden.

8

Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten zeitabhängigen XPS-Experimente wurden im Allgemeinen bei Aufnahmezeiten von 30 bis 60 Sekunden pro Photoemissionsspektrum durchgeführt. Bei der Untersuchung der ungesättigten zyklischen C₆-Kohlenwasserstoffe auf Ni(111) (Kapitel 5), bei denen komplexe Zerfallsprozesse auftreten, stieß man im Rahmen der praktischen Aufnahmezeiten an die Grenzen der Energie- und Zeitauflösung. Im Fall von Acetaldehyd auf Pt(111) (Kapitel 6.2) hätten eine höhere Zeit- oder Energieauflösung möglicherweise weitere Oberflächenspezies des komplexen Reaktionssystems aufgezeigt. Da die untersuchten Moleküle in dieser Arbeit entweder über den Hintergrunddruck oder über einen Multikapillardoser adsorbiert wurden, war es zudem kaum möglich, Energie und Einfallswinkel der adsorbierenden Gasmoleküle zu kontrollieren. Es ist jedoch bekannt, dass diese Faktoren nicht nur Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante, sondern auch auf den Adsorptionsmechanismus von Oberflächenreaktionen haben können [Bar03]. Deshalb gehen die apparativen Entwicklungen dahin, Oberflächenreaktionen nicht nur mit immer größerer Energie- und Zeitauflösung zu verfolgen, sondern insbesondere kinetische Eigenschaften der adsorbierenden Gasmoleküle immer besser zu kontrollieren. Aus diesem Grund wurde im Arbeitskreis eine Molekularstrahl-Apparatur entwickelt, bei der ein Überschall-Düsenstrahl mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie gekoppelt ist [Kin04], [Den04], [Fuh05b]. Neben einer gezielten Variation der kinetischen Ener-

gie können mit dieser Apparatur Aufnahmezeiten von XP-Spektren im einstelligen Sekundenbereich realisiert werden. Stroboskopische Messungen durch die Verwendung eines Molekularstrahls mit Chopper könnten in Zukunft sogar zu Aufnahmezeiten unterhalb einer Millisekunde pro Photoemissionsspektrum führen [Bar03]. Daneben lässt Röntgenstrahlung sehr hoher Brillanz in Zukunft auf die Ausweitung der *in situ*-Photoelektronenspektroskopie mit hoher Auflösung auch in der lateralen Dimension („ μ -XPS“) hoffen [Bar03]. Damit wäre es möglich, dynamische Phänomene, wie oszillierende Reaktionen, Diffusion und Selbstorganisation in Echtzeit und über die gesamte laterale Ausdehnung des ablaufenden Prozesses zu verfolgen [Bar03].

Eine weitere Entwicklung in der Oberflächenforschung ist der Trend, Reaktionen bei immer höheren Drücken zu verfolgen, um die Lücke („pressure gap“) zu den industriellen Katalyseprozessen, die oft bei mehr als 1 bar durchgeführt werden, zu verringern. Gleichzeitig möchte man jedoch durch geschickte apparative Ankopplung die Ultrahochvakuum-Analysemethoden weiterhin nutzen. In diesem Zusammenhang wurde erst kürzlich im Arbeitskreis eine Apparatur fertiggestellt, die Photoemissionsexperimente bei Drücken von bis zu 1 mbar ermöglicht [Pan05].

Ein anderer Aspekt bei der Annäherung der Oberflächenforschung an die Bedingungen auf der realen Katalysatoroberfläche stellen Bemühungen dar, die untersuchten *Substrate* realistischer zu gestalten und so das sogenannte „materials gap“ zwischen Modellsystemen und industrieller heterogener Katalyse zu verringern [Zae02]. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise im Übergang von flachen zu gestuften Oberflächen, was in Kombination mit den oben beschriebenen apparativen Innovationen im Arbeitskreis zur Zeit untersucht wird [Trä06].

Die Kopplung der Photoelektronenspektroskopie mit anderen Methoden der Oberflächenforschung, insbesondere der Schwingungsspektroskopie (HREELS, IRAS) kann dabei helfen, die ablaufenden Oberflächenprozesse umfassend zu erfassen. Durch die Entwicklung immer leistungsfähigerer Computer und Programme können auch quantenchemische Simulationsrechnungen XPS-Experimente mit komplizierten Molekülen ergänzen und die Analyse von Schwingungsfinstrukturen durch die Vorhersage von Bindungsenergien und Anregungswahrscheinlichkeiten erleichtern [Tri98].

Insgesamt bleibt festzustellen, dass die *in situ*-Photoelektronenspektroskopie unter Nutzung moderner Synchrotronstrahlungsquellen neue Einblicke in den Verlauf von Oberflächenreaktionen ermöglicht. Die Untersuchung thermischer Zerfallsprozesse von relativ einfachen Kohlenwasserstoffen und ausgewählten Derivaten auf flachen Einkristalloberflächen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, stellt einen ersten Schritt dar, Möglichkeiten und Grenzen dieser jungen Methode auszuloten. Auf dem Weg zum molekularen Verständnis der heterogenen Katalyse mit Hilfe von Modellsystemen und innovativen Messapparaturen hat die moderne Oberflächenforschung wie oben beschrieben bereits die nächsten Entwicklungen in Angriff genommen - auf weitere darf man gespannt sein.

Literaturverzeichnis

- [Akh87] S. Akhter and J. M. White, *Surface Science* **180** (1987) 19.
- [Aks91] S. Aksela, R. Kivimäki, R. Nyholm and S. Svensson, *MAX publication NTMX-7018* (1991).
- [Alc02] R. Alcala, J. Greeley, M. Mavrikakis and J. A. Dumesic, *Journal of Chemical Physics* **116** (2002) 8973.
- [Alc03] R. Alcala, M. Mavrikakis and J. A. Dumesic, *Journal of Catalysis* **218** (2003) 178.
- [And97] J. N. Andersen, A. Beutler, S. L. Sorensen, R. Nyholm, B. Setlik and D. Heske, *Chemical Physics Letters* **269** (1997) 371.
- [Ant90] H. Antonsson, A. Nilsson, M. Mårtensson, I. Panas and P. E. M. Siegbahn, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **54-55** (1990) 601.
- [Ave86] N. R. Avery and N. Sheppard, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **405** (1986) 1.
- [Bak80] A. A. Bakke, H. W. Chen and W. L. Jolly, *Journal of Electron Spectroscopy* **20** (1980) 333.
- [Bar95] A. Baraldi, M. Barnaba, B. Brena, D. Cocco, G. Comelli, S. Lizzit, G. Paolucci and R. Rosei, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **76** (1995) 145.
- [Bar03] A. Baraldi, G. Comelli, S. Lizzit, M. Kiskinova and G. Paolucci, *Surface Science Reports* **49** (2003) 169, and references therein.
- [Bau80] F. L. Baudais, A. J. Borschke, J. D. Fedyk and M. J. Dignam, *Surface Science* **100** (1980) 210.
- [Ben87] B. E. Bent, C. M. Mate, J. E. Crowell, B. E. Koel and G. A. Somorjai, *Journal of Physical Chemistry* **91** (1987) 1493.

- [Ber81] J. C. Bertolini, B. Tardy and J. Billy, *Journal de Chimie Physique* **78** (1981) 729.
- [Ber01] C. G. P. M. Bernardo and J. A. N. F. Gomes, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **542** (2001) 263.
- [Bou96] F. Bournel, C. Laffon, P. Parent and G. Tourillon, *Surface Science* **350** (1996) 60.
- [Bow80] M. Bowker and R. J. Madix, *Surface Science* **95** (1980) 190, and references therein.
- [Boz86] M. J. Bozack, W. J. Choyke, L. Muehlhoff and J. T. Yates, Jr., *Surface Science* **176** (1986) 547.
- [Boz98] J. Bozek, T. X. Carrol, J. Hahne, L. J. Saethre, J. True and T. D. Thomas, *Physical Review A* **57** (1998) 157.
- [Bra03] W. Braun, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (**2003**).
- [Bri90] D. Briggs and M. Seah, *Practical Surface Analysis; Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Verlag Salle und Sauerländer, Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg (**1990**).
- [Cam91] C. T. Campbell, Y.-K. Sun and W. H. Weinberg, *Chemical Physics Letters* **179** (1991) 53.
- [Cas77] G. Casalone, M. G. Cattania, M. Simonetta and M. Tescari, *Surface Science* **62** (1977) 321.
- [Ced76] L. S. Cederbaum and W. Domcke, *Journal of Chemical Physics* **64** (1976) 603.
- [Che98] J. Chen, B. Frühberger, J. Eng and E. B. Bent, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* **131** (1998) 285.
- [Chr82] K. Christmann and J. E. Demuth, *Journal of Chemical Physics* **76** (1982) 6318.
- [Chr91a] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Springer (**1991**).
- [Chr91b] K. Christmann, *Surface Physical Chemistry*, Steinkopff Verlag, Darmstadt (**1991**).
- [Cor00] B. Cornils, W. Herrmann, R. Schlögl and C.-H. Wong (Eds.), *Catalysis from A to Z*, WILEY-VCH, Weinheim (**2000**), and references therein.
- [Dav82] P. W. Davies, M. A. Quinlan and G. A. Somorjai, *Surface Science* **121** (1982) 290.
- [Dea85] J. A. Dean (Ed.), *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed., McGraw-Hill, New York (**1985**).

- [Del05] F. Delbecq and F. Vigne, *Journal of Physical Chemistry B* **109** (2005) 10797.
- [Dem79] J. E. Demuth, *Surface Science* **84** (1979) 315.
- [Dem00] E. Demuth, *Surface Science* **93** (2000) 127.
- [Den] R. Denecke, Universität Erlangen-Nürnberg, Persönliche Mitteilung.
- [Den99] R. Denecke, P. Väterlein, M. Bässler, N. Wassdahl, S. Butorin, A. Nilsson, J.-E. Rubensson, J. Nordgren, N. Mårtensson and R. Nyholm, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **101-103** (1999) 971.
- [Den04] R. Denecke, Habilitation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2004).
- [DiN83] N. J. DiNardo, J. E. Demuth and P. Avoutis, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1** (1983) 1244.
- [dJ90] A. M. de Jong and J. W. Niemantsverdriet, *Surface Science* **233** (1990) 355.
- [Don70] S. Doniach and M. Šunjić, *Journal of Physics* **3** (1970) 285.
- [Ein05] A. Einstein, *Annalen der Physik* **17** (1905) 132.
- [Eng03] M. Engelhardt, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2003).
- [Ert97] G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim (1997).
- [Fad78] C. S. Fadley, in C. R. Brundle, A. D. Baker (Eds.) *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications Vol. 2*, Academic Press New York (1978).
- [Foe99] A. Foehlich, Dissertation, Uppsala University (Schweden) (1999).
- [Fou83] P. Fouilloux, *Applied Catalysis* **8** (1983) 1.
- [Fuh04] T. Fuhrmann, M. Kinne, C. M. Whelan, J. F. Zhu, R. Denecke and H.-P. Steinrück, *Chemical Physics Letters* **390** (2004) 208.
- [Fuh05a] T. Fuhrmann, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2005).
- [Fuh05b] T. Fuhrmann, M. Kinne, B. Tränkenschuh, C. Papp, J. F. Zhu, R. Denecke and H.-P. Steinrück, *New Journal of Physics* **7** (2005) 107.

- [Fuj94] D. Fujita and K. Yoshihara, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **12** (1994) 2134.
- [Gau91] Y. Gauthier, R. Baudoing-Savois, K. Heinz and H. Landskron, *Surface Science* **251-252** (1991) 493.
- [Gel74] U. Gelius, S. Svensson, H. Siegbahn, E. Basilier, A. Faxalv and K. Siegbahn, *Chemical Physics Letters* **28** (1974) 1.
- [Goo80] D. W. Goodman, J. T. Yates and T. E. Madey, *Surface Science* **93** (1980) L135.
- [Goo82] R. S. Goodrich, *Chemical Engineering Progress* **78** (1982) 29.
- [Gun80] P. Gunby, *Journal of American Medical Association* **243** (1980) 1967.
- [Guo97] X.-C. Guo and R. J. Madix, *Surface Science* **391** (1997) L1165.
- [Gur01] K. I. Gursahani, R. Alcala, R. D. Cortright and J. A. Dumesic, *Applied Catalysis A* **222** (2001) 369.
- [Hal84] R. B. Hall and A. M. DeSantolo, *Surface Science* **137** (1984) 421.
- [Hal85] R. B. Hall, A. M. DeSantolo and S. J. Bares, *Surface Science* **161** (1985) L533.
- [Hal86] R. B. Hall, S. J. Bares, A. M. DeSantolo and F. Zaera, *Journal of Vacuum Science and Technology* **4** (1986) 1493.
- [Ham93] L. Hammer, H. Landskron, W. Nichtl-Pecher, A. Fricke, K. Heinz and K. Müller, *Physical Review B (Condensed Matter)* **47** (1993) 15969.
- [Har89] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Dover Publications, New York (1989).
- [He97] H. He, Y. Okawa and K.-I. Tanaka, *Surface Science* **376** (1997) 310.
- [Heg84] M. S. Hegde, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences* **93** (1984) 373, and references therein.
- [Hel98] G. Held, J. Schuler, W. Sklarek and H.-P. Steinrück, *Surface Science* **398** (1998) 154.
- [Hel05] G. Held and H.-P. Steinrück, in H.P. Bonzel (Hrsg.), *Physics of Covered Solid Surfaces I. Adsorbed Layers on Surfaces. Landolt-Börnstein, New Series III Bd. 42, Nr. A4, S. 300*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2005).
- [Hen91] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik*, Teubner, Stuttgart (1991).

- [Hes99] R. Hesse, T. Chassé and R. Szargan, *Fresenius Journal of Analytic Chemistry* **365** (1999) 48.
- [Hir01] C. J. Hirschmugl, G. Paolucci, F. Esch, S. Lizzit and K.-M. Schindler, *Surface Science* **488** (2001) 43.
- [Hol96] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1996).
- [Hor78] K. Horn, A. M. Bradshaw and K. Jacobi, *Journal of Vacuum Science and Technology* **15** (1978) 575.
- [Hou85] J. E. Houston, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **3** (1985) 1644.
- [Hü95] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1995).
- [Hub95] J. Huberty and R. J. Madix, *Surface Science* **334** (1995) 77.
- [Hub96] J. Huberty and R. J. Madix, *Surface Science* **360** (1996) 144.
- [Hum81] J. Humlíček, *Journal of Quantum Spectroscopy* **27** (1981) 437.
- [Hut91] F. L. Hutson, D. E. Ramaker, B. E. Koel and S. C. Gebhard, *Surface Science* **248** (1991) 119.
- [Joh81] S. Johnson and R. J. Madix, *Surface Science* **103** (1981) 361.
- [Kem97] B. Kempgens, H. Köppel, A. Kivimäki, M. Neeb, L. S. Cederbaum and A. M. Bradshaw, *Physical Review Letters* **97** (1997) 3617.
- [Kin02] M. Kinne, T. Fuhrmann, C. M. Whelan, J. F. Zhu, J. Pantförder, M. Probst, G. Held, R. Denecke and H.-P. Steinrück, *Journal of Chemical Physics* **117** (2002) 10852.
- [Kin04] M. Kinne, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2004).
- [Kis57] P. Kisliuk, *Journal of Physical Chemistry of Solids* **3** (1957) 95.
- [Kis58] P. Kisliuk, *Journal of Physical Chemistry of Solids* **5** (1958) 1.
- [Kle98a] R. Kleyna, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1998).
- [Kle98b] R. Kleyna, D. Borgmann and G. Wedler, *Surface Science* **402-402** (1998) 131.
- [Kli93] C. Klink, L. Olesen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard and N. D. Lang, *Physical Review Letters* **71** (1993) 4350, and references therein.

- [Ko79] E. I. Ko and R. J. Madix, *Applied Surface Science* **3** (1979) 236.
- [Koe82a] B. E. Koel, J. M. White and D. W. Goodman, *Chemical Physics Letters* **88** (1982) 236.
- [Koe82b] R. J. Koestner, J. C. Frost, P. C. Stair, M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Surface Science* **116** (1982) 85.
- [Koe86] B. E. Koel and D. L. Neiman, *Chemical Physics Letters* **130** (1986) 164.
- [Lar01] R. Larciprete, A. Goldoni, A. Groso, S. Lizzit and G. Paolucci, *Surface Science* **482-485** (2001) 134.
- [Mad83] R. J. Madix, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1** (1983) 1254.
- [Mår94] N. Mårtensson, P. Balzer, P. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg and B. Wannberg, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomomena* **70** (1994) 117.
- [McC85] R. W. McCabe, C. L. DiMaggio and R. J. Madix, *Journal of Physical Chemistry* **89** (1985) 854.
- [Mic00] A. Michaelides and P. Hu, *Journal of American Chemical Society* **122** (2000) 9866.
- [Mir90] J. Miragliotta, R. S. Polizzotti, P. Rabinowitz, S. D. Cameron and R. B. Hall, *Chemical Physics* **143** (1990) 123.
- [Mit83] G. E. Mitchell, J. L. Gland and J. M. White, *Surface Science* **131** (1983) 1.
- [Nak95] I. Nakabayashi, E. Nagao, K. Miyata, T. Moriga, T. Ashida, T. Tomida, M. Hyland and J. Metson, *Journal of Materials Chemistry* **5** (1995) 737, and references therein.
- [Neu02] R. Neubauer, C. M. Whelan, R. Denecke and H.-P. Steinrück, *Surface Science* **507-510** (2002) 832.
- [Neu03] R. Neubauer, C. M. Whelan, R. Denecke and H.-P. Steinrück, *Journal of Chemical Physics* **119** (2003) 1710.
- [Nie88] J. W. Niemantsverdriet, K. Markert and K. Wandelt, *Surf. Sci.* **31** (1988) 211.
- [Oak96] D. J. Oakes, H. E. Newell, F. J. M. Rutten, M. R. S. McCoustra and M. A. Chesters, *Journal of Vacuum Science and Technology A, Vacuum, Surfaces, and Films* **14** (1996) 1439.
- [Onu79] J. H. Onuferko, D. P. Woodruff and B. W. Holland, *Surface Science* **87** (1979) 357.

- [Pan05] J. Pantförder, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2005).
- [Pap02] C. Papp, Diplomarbeit, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2002).
- [Pap03] C. Papp, R. Neubauer, R. Denecke and H.-P. Steinrück, Beitrag zum MAX-lab Activity Report 2002 (2003).
- [Pen74] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press London, New York (1974).
- [Pet91] C. L. Pettiette-Hall, D. P. Land, T. T. McIver and C. Hemminger, *Journal of the American Chemical Society* **104** (1991) 2755.
- [Pöl04] S. Pöllmann, A. Bayer, C. Ammon and H.-P. Steinrück, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **218** (2004) 1.
- [Pro03] M. Probst, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (2003).
- [Rab92] H. Rabus, D. Arvanitis, M. Domke and K. Baberschke, *Journal of Chemical Physics* **96** (1992) 1560.
- [Rad87] P. L. Radloff, G. E. Mitchell, C. M. Greenleif, J. M. White and C. A. Mims, *Surface Science* **183** (1987) 377.
- [Ram02] T. Ramsvik, A. Borg, T. Worren and M. Kildemo, *Surface Science* **511** (2002) 351.
- [Ran27] M. Raney, *US Patent 1.628.191* (1927).
- [Ran93] I. A. Ransley, L. M. Ilharco, J. E. Bateman, B. H. Sakakini, J. C. Vickerman and M. A. Chesters, *Surface Science* **271** (1993) 227.
- [Ros83] R. Rosei, S. Modesti, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia and P. Perfetti, *Solid State Communications* **46** (1983) 871.
- [Ros84] R. Rosei, S. Modesti, F. Sette, C. Quaresima, A. Savoia and P. Perfetti, *Physical Review B* **29** (1984) 3416.
- [Ros92] A. R. Rossi and E. R. Davidson, *Journal of Physical Chemistry* **96** (1992) 10682.
- [Sae97] L. J. Saethre, O. Svaeren, S. Svensson, S. Osborne, T. D. Thomas, J. Jauhiainen and S. Aksela, *Physical Review A* **55** (1997) 2748.
- [Sak92] B. H. Sakakini, I. A. Ransley, C. F. Oduoza, J. C. Vickerman and M. A. Chesters, *Surface Science* **271** (1992) 227.

- [Sal82] M. Salmeron and G. A. Somorjai, *Chemical Physics Letters* **86** (1982) 341.
- [Sau79] R. Sau and J. B. Hudson, *Journal of Vacuum Science and Technology* **16** (1979) 1554.
- [Sch88] G. R. Schoofs and J. B. Benziger, *Langmuir* **4** (1988) 526.
- [Sey96] T. Seyller, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (1996).
- [She88] N. Sheppard, *Annual Review in Physical Chemistry* **39** (1988) 589.
- [Shi72] D. A. Shirley, *Physical Review B* **5** (1972) 4709.
- [Sie67] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmann, R. Nordbeck, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bengmark, S. E. Karlsson and I. L. B. Lindberg, *ESCA. Atomic, molecular and solid state structure, studied by means of electron spectroscopy Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Ser. IV, 20*, Almquist and Wiksells Uppsala (1967).
- [Sie90] P. E. M. Siegbahn and I. Panas, *Surface Science* **240** (1990) 37.
- [Sk198] W. Sklarek, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [Ste81] F. Steinbach and H. J. Spengler, *Surface Science* **104** (1981) 318.
- [Ste83] A. E. Stevens, C. S. Feigerle and W. C. Lineberger, *Journal of Chemical Physics* **78** (1983) 5420.
- [Ste86] H.-P. Steinrück, M. D'Evelyn and R. Madix, *Surface Science* **172** (1986) L561.
- [Ste96a] S. Steffenato, G. Comelli, R. Rosei, A. Baraldi, G. Paolucci and M. Kishinova, *Surface and Interface Analysis* **24** (1996) 321.
- [Ste96b] H.-P. Steinrück, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8** (1996) 6465, and references therein.
- [Sti98] M. Stichler, Dissertation, Technische Universität München (1998).
- [Su97] X. Su, Y. R. Shen and G. A. Somorjai, *Chemical Physics Letters* **280** (1997) 302.
- [Szu84] P. D. Szuromi, J. R. Engstrom and H. Weinberg, *Journal of Chemical Physics* **80** (1984) 508.
- [Tho98] T. D. Thomas, L. J. Saethre, S. L. Sorensen and S. Svensson, *Journal of Chemical Physics* **109** (1998) 1041.
- [Til92] H. Tillborg, A. Nilsson and N. Mårtensson, *Surface Science* **273** (1992) 47.

- [Tja96] S. Tjandra and F. Zaera, *Journal of Catalysis* **164** (1996) 582, and references therein.
- [Tja97] S. Tjandra and F. Zaera, *Journal of Physical Chemistry B* **101** (1997) 1006.
- [Trä06] B. Tränkenschuh, N. Fritsche, T. Fuhrmann, C. Papp, J. F. Zhu, R. Denecke and H.-P. Steinrück, *Journal of Chemical Physics* **124** (2006) 074712.
- [Tri98] L. Triguero, Dissertation, Stockholm University (Schweden) (**1998**).
- [Tsa82a] M.-C. Tsai, C. M. Friend and E. L. Mutterties, *Journal of the American Chemical Society* **104** (1982) 2539.
- [Tsa82b] M.-C. Tsai, C. M. Friend and E. L. Mutterties, *Journal of Vacuum Science and Technology* **20** (1982) 533.
- [Tsa97] Y.-L. Tsai, C. Xu and B. E. Koel, *Surface Science* **385** (1997) 37.
- [Upt82] T. H. Upton, *Journal of Vacuum Science and Technology* **20** (1982) 527.
- [Uvd88] P. Uvdal, P.-A. Karlsson, C. Nyberg, S. Andersson and N. V. Richardson, *Surface Science* **202** (1988) 167.
- [Van79] M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (**1979**).
- [Van86] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg and C. M. Chan, *Low Energy Electron Diffraction*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (**1986**).
- [Vat00] L. Vattuone, Y. Y. Yeo, R. Kose and D. A. King, *Surface Science* **447** (2000) 1.
- [Wai97] M. Wainwright, D. Trimm and V. Ponc, in G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim (**1997**).
- [Wan91] L. Wang and W. T. Tysoe, *Surface Science* **245** (1991) 41.
- [Wei88] K. Weissmehl and H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, VCH, Weinheim (**1988**).
- [Wer74] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West and D. N. E. Buchanan, *Review of Scientific Instruments* **45** (1974) 1369.
- [Whe01] C. M. Whelan, R. Neubauer, D. Borgmann, R. Denecke and H.-P. Steinrück, *Journal of Chemical Physics* **115** (2001) 8133.

- [Whe02] C. M. Whelan, R. Neubauer, R. Denecke and H.-P. Steinrück, *Surface Review Letters* **9** (2002) 789.
- [Whi99] J. E. Whitten and R. Gomer, *Surface Science* **429** (1999) 14.
- [Wie95] T. Wiell, Dissertation, Uppsala University (Schweden) (**1995**).
- [Wik98] M. Wiklund, A. Jaworowski, F. Strisland, A. Beutler, A. Sandell, R. Nyholm, S. L. Sorensen and J. N. Andersen, *Surface Science* **418** (1998) 210.
- [Wik00] M. Wiklund, A. Beutler, R. Nyholm, R. Nyholm and J. N. Andersen, *Surface Science* **461** (2000) 107.
- [Wil92] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner Verlag, Stuttgart (**1992**).
- [Woo86] D. P. Woodruff and T. P. Delchar, *Modern techniques of surface science*, Cambridge University Press (**1986**).
- [Wu97] G. Wu and W. T. Tysoe, *Surface Science* **391** (1997) 134.
- [Yan95] Q. Y. Yang, K. J. Maynard, A. D. Johnson and S. T. Ceyer, *Journal of Chemical Physics* **102** (1995) 7734.
- [Yeh93] J.-J. Yeh, *Atomic Calculations of Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters*, Gordon and Breach, Langhorne, PA (**1993**).
- [Zae87a] F. Zaera and R. B. Hall, *Journal of Physical Chemistry* **91** (1987) 4318.
- [Zae87b] F. Zaera and R. B. Hall, *Surface Science* **180** (1987) 1.
- [Zae88] F. Zaera, D. A. Fischer, R. G. Carr and J. L. Gland, *Journal of Chemical Physics* **89** (1988) 5335.
- [Zae02] F. Zaera, *Surface Science* **500** (2002) 947.
- [Zda94] E. O. F. Zdansky, A. Nilsson and N. Mårtensson, *Surface Science* **310** (1994) L583.
- [Zeb91] P. Zebisch, W. Huber and H.-P. Steinrück, *Surface Science* **244** (1991) 185.
- [Zha03] H. Zhao, J. Kim and B. E. Koel, *Surface Science* **538** (2003) 147.
- [Zhd91] V. P. Zhdanov, *Elementary Physicochemical Process on Solid Surfaces*, Plenum Press (**1991**).

[Zho87] X.-L. Zhou and J. M. White, *Chemical Physics Letters* **142** (1987) 376.

[Zhu88] X.-Y. Zhu, M. E. Castro, S. Akhter, J. M. White and J. E. Houston, *Surface Science* **207** (1988) 1.

[Zhu89] X.-Y. Zhu, M. E. Castro, S. Akhter, J. M. White and J. E. Houston, *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7** (1989) 1991.

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

A fast x-ray photoelectron spectroscopy study of the adsorption and temperature-dependent decomposition of propene on Ni(100),

C. M. Whelan, R. Neubauer, R. Denecke, H.-P. Steinrück, J. Chem. Phys. **115**, 8133 (2001).

A temperature-programmed x-ray photoelectron spectroscopy study of the decomposition reactions of unsaturated hydrocarbons on Ni(100),

C. M. Whelan, R. Neubauer, R. Denecke, H.-P. Steinrück, Surf. Rev. Lett. **9**, 789 (2002).

An in situ photoemission study of the dehydrogenation reaction of methanol on Ni(100),

R. Neubauer, C. M. Whelan, R. Denecke, H.-P. Steinrück, Surf. Sci. **507-510**, 832 (2002).

The thermal chemistry of saturated layers of acetylene and ethylene on Ni(100) studied by in situ synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy,

R. Neubauer, C. M. Whelan, R. Denecke, H.-P. Steinrück, J. Chem. Phys. **119**, 1 (2003).

Danksagung

An dieser Stelle sei den zahlreichen Personen gedankt, die dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit (doch noch) gelingen konnte.

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. H.-P. Steinrück für die Möglichkeit an seinem Institut die Doktorarbeit anzufertigen, für seine Unterstützung und Diskussionsbereitschaft sowie sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Bei Herrn PD Dr. Reinhard Denecke möchte ich mich für die zahllosen Diskussionen, das begeisterte und begeisternde Engagement bei den Strahlzeiten sowie das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken.

Desweiteren geht ein herzliches „danke !“ an Christian Papp für seine Unterstützung bei Strahlzeiten und im Labor, die Auswertungen im Rahmen seiner Diplomarbeit und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Herrn Prof. Dr. R. Fink danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Den Herren „Heri“ Schunk und „H.-P.“ Bäumler sei gedankt für die Unterstützung in Elektronikfragen sowie Herrn Suda für manch hilfreiches und mit großer Sorgfalt von ihm gefertigtes Stück aus der Glasbläserei. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Wallner und später Herrn Wölfel für ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Allen Kollegen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II danke ich für das freundschaftliche Verhältnis und die angenehme Arbeitsatmosphäre. A special „Thank you !“ to Dr. Caroline Whelan for unforgettable discussions about science and the world - finally, I made it !

Einen besonderen Dank möchte ich einigen Personen am *Advanced Mask Technology Center (AMTC)* aussprechen, die durch die kulante Art bei der Gestaltung meiner Arbeitszeit ganz maßgeblich dazu beigetragen haben, dass diese Arbeit nach fast 3 Jahren Industrietätigkeit doch noch abgeschlossen werden konnte. Vielen Dank an Dr. Thomas Albrecht, Fritz Gans, Simone Illing, Dr. Frank Kromer und Paul Ackmann !

Das größte Dankeschön zuletzt: meiner Familie für deren Unterstützung und Rückhalt während des gesamten Studiums und ganz besonders meiner Freundin Charlotte, die immer an mich und diese Arbeit geglaubt hat, selbst wenn ich mir da manchmal nicht mehr ganz so sicher war (...).

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Ralf Neubauer
Anschrift: Darwinstraße 17, 01109 Dresden
Geburtstag: 19.10.1971
Geburtsort: Leimen
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1978 - 1982: Grundschule Bammental
1982 - 1991: Wilhelmi-Gymnasium Sinsheim, Abschluss: Abitur

Zivildienst:

09/91 - 11/92: L.-Krehl-Klinik Heidelberg, Australia Antigen Labor

Studium:

10/92 - 02/95: Universität Kaiserslautern
Studiengang: Chemie (Diplom), Vordiplom
10/94 - 05/99: Universität Erlangen-Nürnberg
Studiengang: Chemie (Diplom), Abschluss: Diplom-Chemiker

Studienbegleitende Tätigkeiten (Auswahl):

08/95 - 09/95: *Henkel-Teroson GmbH*, Heidelberg, Praktikum
07/96 - 09/96: *The Israel Electric Corp. Ltd.*, Haifa (Israel), Internship

Promotion:

05/99 - 09/03: Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Physikalische
und Theoretische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg

Berufliche Tätigkeiten:

seit 10/03: Mitarbeiter der
Advanced Mask Technology Center GmbH & Co. KG, Dresden

Dresden, 16.08.2006