

**Die Wechselwirkung von 1,4-Dioxan
und 1,3,5-Trioxan
mit einer Silber(110)-Oberfläche**

Im Fachbereich
Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

vorgelegt von
Dipl. Chem. Astrid Heiland
aus Berlin

2003

1. Gutachter: Prof. Dr. K. Christmann
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Illenberger

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2003

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	5
2	DIE UNTERSUCHTEN SYSTEME	9
2.1	DAS SUBSTRAT: DER SILBERKRISTALL	9
2.2	DAS ADSORBAT: 1,4-DIOXAN	11
2.3	DAS ADSORBAT: 1,3,5-TRIOXAN	14
2.4	TABELLARISCHE ÜBERSICHT DER PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON SILBER, 1,4-DIOXAN UND 1,3,5-TRIOXAN	18
3	UNTERSUCHUNGSMETHODEN	19
3.1	THERMODESORPTIONSSPEKTROSKOPIE (TDS)	19
3.2	MESSUNG DER AUSTRITTSARBEITSÄNDERUNG ($\Delta\Phi$)	26
3.3	RÖNTGENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE DER KANTENNAHEN FEINSTRUKTUR (NEXAFS)	32
3.4	HOCHAUFLÖSENDE ELEKTRONENENERGIEVERLUSTSPEKTROSKOPIE (HREELS)	44
3.5	BEUGUNG NIEDERENERGETISCHER ELEKTRONEN (LEED)	48
3.6	AUGER-ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE (AES)	50
4	APPARATIVER AUFBAU UND EXPERIMENTELLE VORARBEITEN	53
4.1	KONSTRUKTION UND AUFBAU DER "NEXAFS"-VAKUUMAPPARATUR	53
4.1.1	DIE "LABOR"-MEBEBENE	57
4.1.2	DIE PRÄPARATIONSEBENE	57
4.1.3	DIE "NEXAFS"-MEBEBENE	60
4.2	DIE "HREELS"-VAKUUMAPPARATUR	69
4.3	PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG DES SYSTEMS	71
4.3.1	DIE REINE Ag(110)-OBERFLÄCHE	71
4.3.2	DIE REINIGUNG DER ADSORBATE	71

5 1,4-DIOXAN AUF AG(110) 73

5.1	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	73
5.1.1	THERMODESORPTIONSSPEKTROSKOPIE	73
5.1.2	MESSUNGEN ZUR AUSTRITTSARBEITSÄNDERUNG	78
5.1.3	NEXAFS-MESSUNGEN	83
5.1.3.1	Dosisabhängige NEXAFS-Messungen	85
5.1.3.2	Winkelabhängige NEXAFS-Messungen	93
5.2	ZUSAMMENFASSUNG	95

6 1,3,5-TRIOXAN AUF AG(110) 99

6.1	DIE ADSORPTIONSEIGENSCHAFTEN DES TRIOXANS – ERGEBNISSE UND DISKUSSION	100
6.1.1	THERMODESORPTIONSSPEKTROSKOPIE (TDS)	100
6.1.1.1	Das Massenspektrum von Trioxan	100
6.1.1.2	Dosisabhängige TD-Serien	103
6.1.1.3	Temperaturabhängige Effekte bei der thermischen Desorption	117
6.1.1.4	Zeitabhängige TD-Messungen	118
6.1.1.5	TD-Messungen zur Beschaffenheit der Oberfläche	119
6.1.2	MESSUNGEN ZUR AUSTRITTSARBEITSÄNDERUNG	120
6.1.3	DIE HREELS-MESSUNGEN	123
6.1.3.1	Dosisabhängige HREELS-Messungen	124
6.1.4	LEED-MESSUNGEN	128
6.2	DIE ZERSETZUNG VON TRIOXAN – ERGEBNISSE UND DISKUSSION	129
6.2.1	DIE THERMODESORPTIONSSPEKTROSKOPIE	131
6.2.1.1	TD-Serien verschiedener Fragmente	131
6.2.1.2	Der Einfluß des Formiats auf die Desorption von Trioxan	146
6.2.1.3	TD-Messungen in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur	150
6.2.1.4	Koadsorption von Trioxan mit C ¹⁸ O ₂	157
6.2.2	MESSUNGEN ZUR AUSTRITTSARBEITSÄNDERUNG	160
6.2.3	DIE HREELS-MESSUNGEN	164
6.2.3.1	HREELS-Messungen in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur	165
6.2.3.2	HREELS-Messungen zum Formiat	171
6.2.4	AES-MESSUNGEN	176
6.2.5	LEED-MESSUNGEN	177
6.3	ZUSAMMENFASSUNG	177

7	VERGLEICH MIT ÄHNLICHEN SYSTEMEN	185
7.1	DIE ADSORPTION VON 1,4-DIOXAN UND 1,3,5-TRIOXAN AUF VERSCHIEDENEN OBER- FLÄCHEN	185
7.2	DIE EIGENSCHAFTEN ÄHNLICHER ADSORPTIONSSYSTEME	192
7.3	VERGLEICHENDE BETRACHTUNGEN VON 1,4-DIOXAN/AG(110) UND 1,3,5-TRIOXAN/ AG(110) UNTER EINBEZIEHUNG ÄHNLICHER ADSORPTIONSSYSTEME	193
8	ZUSAMMENFASSUNG	199
9	SUMMARY	201
10	LITERATUR	203

Publikationsliste

A. Ziedrich (Heiland), C. Luhmann, K. Christmann

Zur Wechselwirkung von 1,4-Dioxan mit einer Silber(110)-Oberfläche

Verhandl. DPG (VI) **30** (1995) 1608

A. Ziedrich (Heiland), K. Christmann

Zur Wechselwirkung von 1,4-Dioxan mit einer Silber(110)-Oberfläche

Bunsentagung/Bremen (1995)

A. Heiland, K. Christmann

The adsorption of ethylene dioxide (1,4-dioxane) on a silver(110) surface

Surf. Sci. **355** (1996) 31

A. Heiland, A. Vollmer, K. Schmidt, S. Moldenhauer, S.L.M. Schroeder, K. Christmann

NEXAFS-Messungen zur Adsorption von 1,4-Dioxan auf Ag(110)

BESSY-Nutzertreffen 1996

A. Heiland, A. Vollmer, S. Moldenhauer, K. Christmann

NEXAFS-Messungen zur Adsorption von 1,4-Dioxan auf einer Silber(110)-Oberfläche

BESSY-Jahresbericht (1996) 373

A. Heiland, A. Vollmer, K. Schmidt, S.L.M. Schroeder, K. Christmann

A NEXAFS Study of the Adsorption of 1,4-Dioxane on Ag(110)

BESSY-Jahresbericht (1997) 355

A. Heiland, A. Vollmer, K. Schmidt, S. Moldenhauer, S.L.M. Schroeder, K. Christmann

NEXAFS-Messungen zur Adsorption von 1,4-Dioxan auf Ag(110)

Verhandl. DPG (VI) **33** (1998)

A.Heiland, K. Christmann

Wechselwirkung von zyklischen Ethern mit einer Silber(110)-Oberfläche: 1,3,5-Trioxan

Verhandl. DPG (VI) **34** (1999) 916

A.Heiland, K. Christmann

Die Adsorption von 1,3,5-Trioxan auf einer Ag(110)-Oberfläche

Verhandl. DPG (VI) **35** (2000) 714

J.M. Gottfried, K. Schmidt, A. Heiland, S.L.M. Schroeder, K. Christmann

Wechselwirkung von CO und CO₂ mit einer reinen und sauerstoffvorbelegten Au(110)-(1x2)-Oberfläche

Verhandl. DPG (VI) **35** (2000) 694

A. Heiland, S.L.M. Schroeder, K. Schmidt, K. Christmann

Growth mechanism and orientation of 1,4-dioxane on a silver(110)surface

In Vorbereitung

A. Heiland, K. Christmann

The adsorption of 1,3,5-trioxane on a silver(110)surface

In Vorbereitung

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Christmann danke ich für das Interesse und das Vertrauen, mit dem er das Projekt stets begleitet hat. Seine stete Diskussionsbereitschaft und die Freiheit bei der wissenschaftlichen Arbeit waren mir sehr wichtig.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Illenberger für die Übernahme des Zweitgutachtens. Er hat mir durch seine praxisbezogenen Beispiele in Vorträgen und Gesprächen – ebenso wie Herr Prof. Dr. Christmann – im Studium mein Interesse für die Physikalische Chemie geweckt.

Meinen Ehemann Martin danke ich für die liebevolle Unterstützung. Er übte Geduld, wenn ich nur zum Schlafen zu Hause auftauchte, weil das Experimentieren alle meine Zeit beanspruchte. Er feilte und baute an den Wochenenden mit mir in der Werkstatt von BESSY und schaffte mir trotz eigener beruflicher Beanspruchung nach der Geburt unserer Kinder Freiräume, damit diese Arbeit vollendet werden konnte.

In diesem Zusammenhang gebührt auch meinen Eltern besonderer Dank. Ihre unermüdliche Hilfe, angefangen von der Kinderbetreuung bis hin zur Haussanierung, machte mir den "Kopf frei" für die wissenschaftliche Arbeit. Auch meine Schwiegereltern standen mir immer hilfreich zur Seite, wenn ich mal die Kinder vorbei bringen mußte. Danke!

Dankbar bin ich für meine beiden Kinder Sonja und Marvin. Manche "Probleme" bekamen so wieder die richtige Dimension.

Ich danke meinen Kollegen Dr. Antje Vollmer und Rudolf Cames für die fröhliche Zeit, in der wir emsig mit Aufbau der UHV-Apparatur beschäftigt waren und die mit Enthusiasmus die Messungen bei BESSY begleitet haben. Ebenso möchte ich auch Dr. Klaus Schmidt, Dr. Sven Schroeder, Dr. Stefan Moldenhauer und meinen Forschungspraktikanten für die gute Zusammenarbeit bei BESSY danken. Herrn Dr. Sven Schroeder möchte ich ferner für die hilfreichen Diskussionen und die theoretische Berechnung der NEXAFS-Spektren meinen Dank aussprechen.

Ein "Danke schön" geht an Karin Schubert. Ihre Zuarbeiten z.B. bei der Probenpräparation und den Abbildungen dieser Arbeit haben Zeit und Kraft gespart, die ich so anderweitig einsetzen konnte. Ferner hat sie sich der mühevollen Aufgabe des Korrekturlesens angenommen und mir bei der Erstellung der CAD-Graphiken zur Seite gestanden.

Dr. Klaus Schmidt, Dr. Ronald Wagner und Dr. Michael Gottfried danke ich für die vielen anregenden Diskussionen speziell zu Themen der Elektronik und EDV. Da die finanziellen Mittel knapp bemessen waren, mußte vielfach auf Eigenbau zurückgegriffen werden. Die Auswertung der TD-Spektren erfolgte EDV-gestützt mit einer von Ihnen entwickelte Software u.a. zur Auswertung der TD-Spektren.

Meinen Dank gilt auch unserer mechanischen FU-Werkstatt, die mich bei der Entwicklung der UHV-Apparatur von der Planungsphase bis zur technischen Umsetzung mit Ideen und "know-how" begleitet haben. Herrn Giraloni und Herrn Hesse werde ich ihren Wochenendeinsatz bei BESSY, als apparative Probleme den Fortgang der Messungen zu beeinträchtigen drohten, nicht vergessen.

Bei den NEXAFS-Messungen stellte sich heraus, daß die Qualität der "Battery box" in besonderen Maße die Güte der Spektren beeinflusste. Ich danke Prof. Dr. Haase vom Fritz Haber Institut für die Kooperation bei der kurzfristigen Beschaffung einer "Battery box", die zu den hier vorgestellten Spektren führte.

Die Mitarbeiter von BESSY hatten jederzeit ein "offenes Ohr" für meine Probleme und halfen mit Erfolg diese aus der Welt zu schaffen. Sie trugen damit zu den guten Ergebnissen der Meßzeiten bei. Danke.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima.