
1 Einleitung

Der Physiker Wolfgang Pauli sagte einmal, die Oberfläche habe der Teufel erfunden. Dieser Satz wird noch heute gerne von vielen Oberflächenchemikern und -physikern zitiert, da er die Begeisterung, aber auch die Verzweiflung, die die Beschäftigung mit dieser Thematik auslöst, "auf den Punkt" bringt. Worin liegt das begründet?

Die Oberfläche stellt eine Grenzfläche dar; die an ihrem Aufbau beteiligten Atome oder Moleküle sind damit ganz anderen Wechselwirkungen ausgesetzt als die im Inneren des Festkörpers, wo die Teilchen in allen drei Raumrichtungen miteinander wechselwirken. Dies führt dazu, daß die Eigenschaften der Oberfläche sich von denen im Inneren eines Festkörpers unterscheiden.

Die Motivation, die Vorgänge an Grenzflächen zu untersuchen und zu verstehen, ist nicht zuletzt durch ihre wachsende Bedeutung in der industriellen Anwendung der letzten Jahrzehnte gegeben. Der Einsatz von Katalysatoren, die Miniaturisierung von Halbleiterbauelementen, das Verständnis von Korrosionsvorgängen und die Handhabung von Wasserstoff in gespeicherter Form als Energielieferant sind nur einige Fragestellungen, mit denen sich Wissenschaftler auf der ganzen Welt heute auseinandersetzen.

Um die Komplexität eines Systems zu reduzieren und beispielsweise die verschiedenen Reaktionen auf der Oberfläche eines Katalysators zu untersuchen, werden Experimente im Ultrahochvakuum durchgeführt, die es erlauben, gezielt die Wechselwirkungen *eines* Gases (Adsorbats) mit einer *sauberen* Oberfläche (z.B. eines Einkristalls) zu untersuchen. Dies geschieht mit dem Bestreben, ein Verständnis über die genauen Abläufe der Adsorption bzw. Desorption und den Wechselwirkungsmechanismen auf der Oberfläche zu entwickeln. Durch Angebot verschiedener Edukte bzw. Produkte einer chemischen Umsetzung – einzeln oder in Koadsorptionsexperimenten, Variation von äußeren Parametern wie Druck oder Temperatur, Einwirkung von Licht oder Elektronen können mannigfache Bedingungen geschaffen werden.

In Kombination mit weiteren Experimenten z.B. in anderen Druckbereichen läßt sich so die Wirkungsweise eines Katalysators oder auch nur der Einfluß bestimmter Promotoren für eine chemische Reaktion verstehen und ist damit richtungsweisend beim Experimentieren mit anderen oder veränderten Materialien, so daß ein Katalysator in seiner Funktion optimiert oder einfach kostengünstiger wird. Wie weit die unter Ultrahochvakuum-Bedingungen gewonnenen Erkenntnisse sich auf die Realkatalyse übertragen lassen, muß im Einzelfall jedoch überprüft werden.

Die experimentellen Voraussetzungen wurden durch die Verbesserung der Vakuumtechnologie und die Entwicklung vielseitiger sich ergänzender Untersuchungsmethoden geschaffen. Eine der ältesten Standarduntersuchungsmethoden ist die Thermodesorptionsspektroskopie (TDS¹), die mit verhältnismäßig geringem experimentellen Aufwand durchgeführt werden kann und dabei doch eine Fülle von Informationen bezüglich Kinetik und Energetik des zu untersuchenden Systems liefert.

Die Bereitstellung von Synchrotronstrahlung setzte eine starke Entwicklung neuer Techniken in Gang. Die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen der Röntgenabsorption im Nahkantenbereich (NEXAFS²) wurden Anfang der achtziger Jahre mit dem Ziele entwickelt, die Struktur von an der Oberfläche gebundenen Molekülen bestehend aus "leichten" Atomen wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufzuklären. Das erste NEXAFS-Spektrum eines chemisorbierten Moleküls wurde 1980 in den "Stanford Radiation Laboratory" in Kalifornien aufgenommen. Es handelte sich bei den Untersuchungen um die Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer Nickel(100)-Oberfläche. Die Ergebnisse wurden zusammen mit den NEXAFS-Daten zum System Stickstoffmonoxid auf Nickel(100) 1981 publiziert [1]. Damit wurde die Oberflächenanalytik um eine Methode bereichert, die Aussagen über die Bindungslängen, die Art der Bindungen (z.B. C-C-, C=C-, C≡C- oder C-H-Bindungen in Kohlenwasserstoffen) und vor allem über die Orientierung des adsorbierten Moleküls auf der Oberfläche ermöglicht.

Eine Aufgabe im Rahmen der Promotionsarbeit bestand in der Konstruktion und dem Aufbau eines Ultrahochvakuum- (UHV-) Rezipienten, der eigens für Röntgenabsorptionsmessungen am SX700/II- (PM2-) Monochromator des Berliner Elektronenspeicherrings für Synchrotronstrahlung (BESSY I) vorgesehen ist. Die gesamte Apparatur ist so gestaltet worden, daß sie

¹ Thermal desorption spectroscopy

² Near-edge-X-ray absorption fine structure

leicht transportabel und räumlich flexibel gehalten wurde. Mit einem relativen geringen Aufwand an Umbaumaßnahmen können auch andere Strahlrohre genutzt werden, so daß ein Einsatz z.B. bei BESSY II gewährleistet ist [2]. Die Beschreibung zum experimentellen Aufbau erfolgt in Kapitel 4.

Neben den Röntgenabsorptionsmessungen sollten weitere Untersuchungsmethoden auch ein Arbeiten im Labor und damit auch die vorherige Charakterisierung der bei BESSY zu vermessenden Systeme ermöglichen. Zu diesen Methoden gehört die oben bereits erwähnte Thermodesorptionsspektroskopie. Sie wird sehr gut durch Messungen zur Austrittsarbeitsänderung ($\Delta\Phi$) bei Adsorption und Desorption ergänzt, die mit Hilfe eines Kelvin-Schwingers durchgeführt werden. Die so erhaltenen Informationen über die Polarisierung des adsorbierten Teilchens lassen Aussagen über den Bindungszustand zu. Durch Beugung langsamer Elektronen (LEED³) kann die Fernordnung eines Adsorbats auf der Oberfläche angezeigt werden. Die dabei eingesetzte Vier-Gitter-LEED-Optik ermöglicht ebenfalls die Energieanalyse bei der Auger-Elektronenspektroskopie (AES). Ergänzend wurden an einer weiteren UHV-Kammer Elektronenenergieverlustspektren (HREELS⁴) gemessen. Diese Methode wurde hier in erster Linie zur Detektion von Veränderungen des Adsorbats herangezogen. In Kapitel 3 wird eine kurze Einführung aller bei dieser Arbeit relevanten Meßmethoden gegeben.

Mit der so ausgerüsteten Apparatur wurden Messungen zum Adsorptionsverhalten der cyclischen Ether 1,4-Dioxan (Kapitel 5) und 1,3,5-Trioxan (Kapitel 6) auf einer Ag(110)-Oberfläche durchgeführt.

Silber ist schon seit vielen Jahren immer wieder ein beliebtes Untersuchungsobjekt. Dies liegt zum großen Teil darin begründet, das Silber bei zwei industriell bedeutenden Synthesen als Katalysator fungiert – einmal bei der Epoxidierung von Ethylen zu Ethylenoxid und bei der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Während letztere auch durch andere Metalloxide [3] katalysiert wird, spielt Silber bei der Epoxidierung eine Schlüsselrolle. Trotz zahlreicher Untersuchungen [3 – 9] ist es bisher noch nicht gelungen, den Reaktionsmechanismus vollständig aufzuklären. Das Bemühen darum initiierte ebenfalls zahlreiche Publikationen, die sich allgemein mit der Reaktivität von Silber auseinandersetzen. So beschäftigen sich viele Untersuchungen mit dem Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf den verschiedenen indizier-

³ Low energy electron diffraction

⁴ High resolution electron energy loss spectroscopy

ten Oberflächen [10 – 26]. Der Einfluß auf die Reaktivität wird deutlich, wenn man die Adsorption von organischen Molekülen auf einer sauberen und einer mit Sauerstoff vorbedeckten Oberfläche betrachtet [27 – 41]. Im letzteren Falle kommt es zur Reaktion des organischen Moleküls mit dem adsorbierten Sauerstoff gemäß einer Säure-Base-Reaktion, was letztendlich zur Fragmentierung führt. Man kann zusammenfassend feststellen, daß sich die Silberaktivität in drei verschiedenen Typen von Oxidationsreaktionen offenbart: der Epoxidierung von Ethylen sowie der Verbrennung und Dehydrogenierung von organischen Molekülen.

1,4-Dioxan und 1,3,5-Trioxan sind zwei cyclische Ether, die beide in der Sesselkonformation vorliegen. Der "Austausch" einer weiteren Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom führt zu Änderungen der Stoffeigenschaften, die sich schon im äußeren Erscheinungsbild bemerkbar machen. So handelt es sich bei Trioxan um einen Feststoff, während Dioxan unter Standardbedingungen in flüssiger Form vorliegt. Auch bei dem Adsorptionsverhalten auf der Ag(110)-Oberfläche sind bemerkenswerte Unterschiede zu beobachten.

Das gewissermaßen aus drei Formaldehyd-Bausteinen aufgebaute 1,3,5-Trioxan eignet sich zudem hervorragend als Modellsystem für die korrespondierenden Polymere – die Polyoxymethylene. Die Interaktion der Polymere mit Metall(-oxiden), insbesondere die Adhäsion auf molekularer Ebene, ist in Hinblick auf die vielfältig eingesetzten Polymer/Metall(-oxid)-Verbundsysteme von großem Interesse.

Die Ergebnisse werden in Zusammenhang mit den Messungen von M.M. Walczak et al. [43, 44] zur Adsorption von Dioxan und Trioxan auf einer Ruthenium(001)-Oberfläche, den Untersuchungen von S. Azad et al. zur Adsorption von Dioxan auf einer Palladium(111)-Oberfläche [45] und denen von M. Hofmann et al. aus der Arbeitsgruppe von M. Grunze [46] zur Adsorption von Trioxan auf einer Kupfer(111)-Oberfläche diskutiert (Kapitel 7). In einer Studie von T.A. Egerton [47] wurden u.a. Raman-Spektren von flüssigem Dioxan mit auf Siliciumoxid adsorbiertem Dioxan verglichen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Substrats und der Adsorbate werden im folgenden Kapitel beschrieben.