

5 1,4-Dioxan auf Ag(110)

Die von uns durchgeführten Arbeiten zum Adsorptionsverhalten von 1,4-Dioxan auf einer Silber(110)-Oberfläche zeigten [102, 103], daß das 1,4-Dioxan unter Beibehaltung der Sesselkonformation adsorbiert, ohne dabei fragmentiert zu werden. Aus TD-Untersuchungen wurde die Bindungsenergie nach Redhead zu 53 kJ/mol bestimmt. Die Desorption aus der Monolage folgt dabei näherungsweise einer Kinetik erster Ordnung, d.h. die Moleküle desorbieren unabhängig voneinander mit konstanter Aktivierungsenergie. Vorbereitende Experimente zur Austrittsarbeitsänderung bei der Desorption zeigten, daß das Dioxan auf der Oberfläche positiv polarisiert vorliegt. Durch vorsichtiges Tempern des Kristalls kann der Ordnungszustand der Adsorbatschicht erhöht werden, was sich im LEED-Bild durch die Ausbildung von diffusen Streifen entlang der Reflexe in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und im HREELS durch die Intensitätszunahme der Ring-Streckschwingung dokumentierte.

Eine vollständige Klärung der Konfiguration des Dioxans auf der Oberfläche gelang nicht. Im folgenden werden ergänzende Messungen zur thermischen Desorption, eine vollständige Untersuchung von Adsorption und Desorption mittels Messungen zur Austrittsarbeitsänderung sowie Erkenntnisse durch Einsatz neuer Methoden – hier die Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich – vorgestellt. Die Experimente wurden bei einem Basisdruck von $p \leq 10^{-10}$ mbar durchgeführt.

5.1 Ergebnisse und Diskussion

5.1.1 Thermodesorptionsspektroskopie

Die Adsorption erfolgte bei einer Kristalltemperatur von 100 K. Die Probe wurde mit einer Heizrate von 4,3 K/s linear bis 700 K erwärmt. Die Abbildung 5.1 zeigt die Desorption von 1,4-Dioxan (Fragment 88) im Temperaturbereich von 100 – 300 K für Dosen von 0,6 – 36 L.

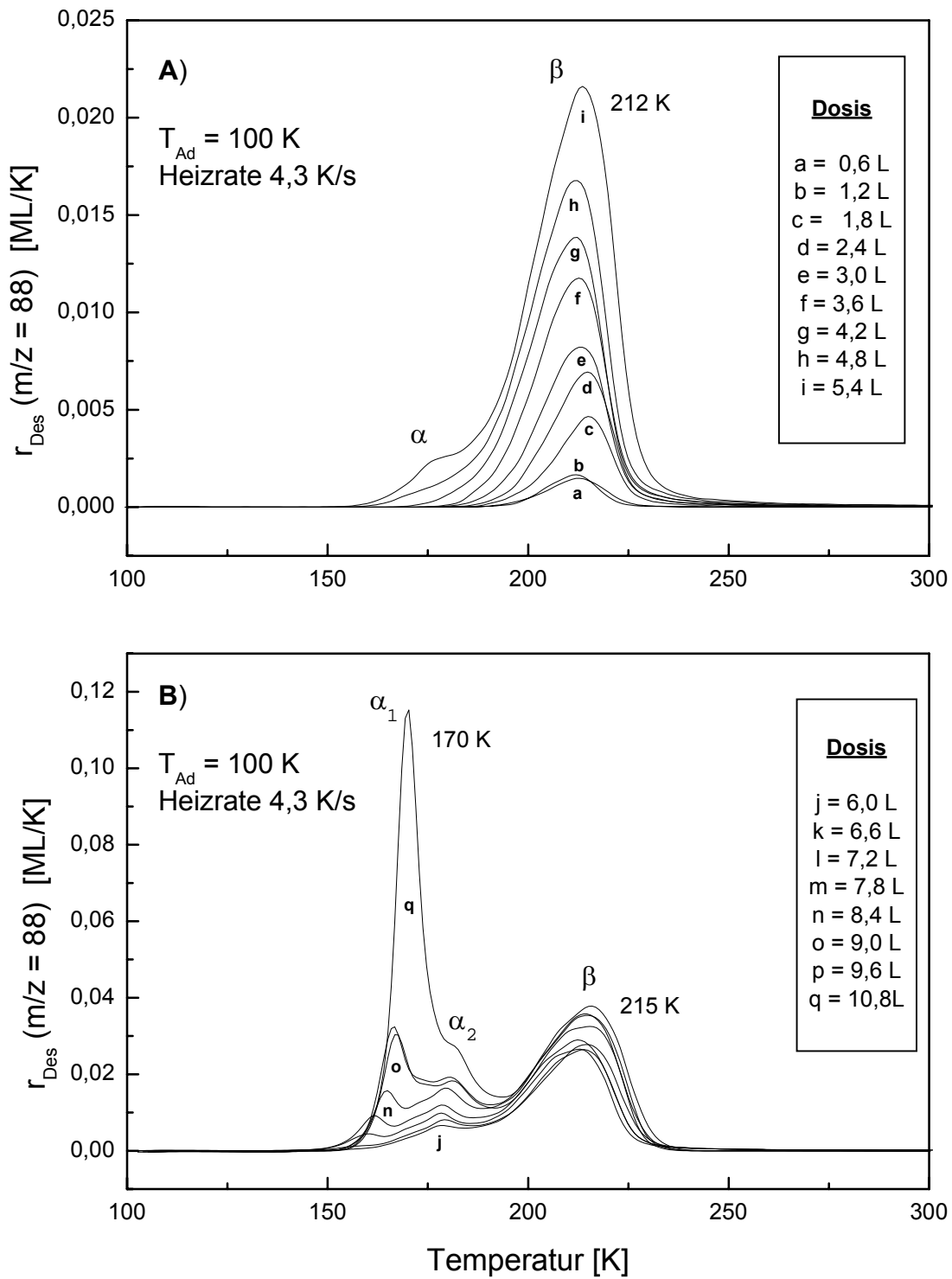


Abb. 5.1 Desorption von 1,4-Dioxan (Fragment 88) im Temperaturbereich von 100 – 300 K für Dosen von A) 0,6 – 5,4 L, B) 6,0 – 10,8 L.

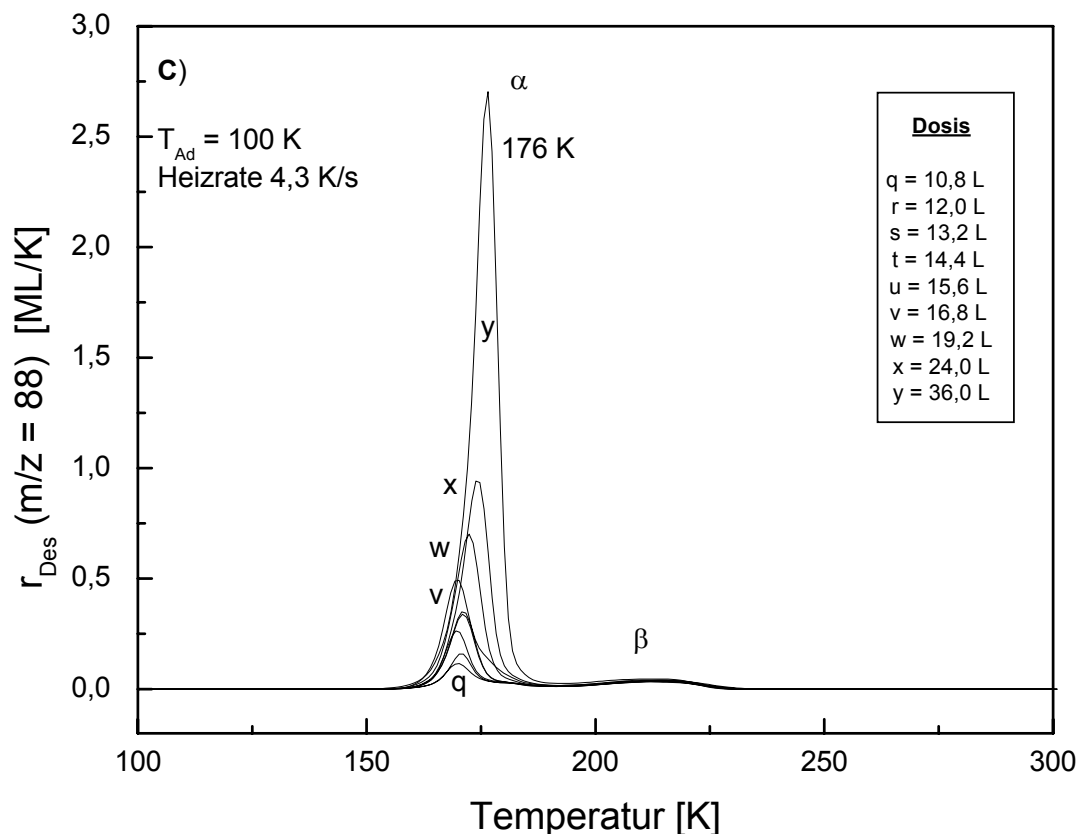


Abb. 5.1 (Fortsetzung). Desorption von 1,4-Dioxan (Fragment 88) im Temperaturbereich von 100 – 300 K für Dosen von C) 10,8 – 36 L.

Alle Angaben zur Dosis sind auf die Ionisationswahrscheinlichkeit von Stickstoff normiert. Dies schien in sofern praktikabel, da der genaue Korrekturfaktor⁶ vom Dioxan (und vom Trioxan) nicht bekannt ist und andere Veröffentlichungen zum Adsorptionsverhalten vom Dioxan (Trioxan) ebenfalls mit unkorrigierten Dosen arbeiten. Somit ist ein direkter Vergleich mit den Literaturdaten ohne Umrechnung möglich.

Die Beobachtung von drei TD-Signalen, die der Monolage (β), der zweiten Lage (α_2) und den Multilagen (α_1) zuzuordnen sind, sowie ihre Desorptionstemperatur von 215 K, 180 K und 165 K konnte verifiziert werden. Die Besetzung der zweiten Lage erfolgt ab ca. 5,4 L. Erst ab

⁶ In der früheren Arbeit [102, 103] wurde ein Korrekturfaktor von 5 angenommen, der auf Grundlage der Korrekturfaktoren ähnlicher Moleküle aufgestellt wurde.

8,4 L ist die Monolage gesättigt, d.h. ein weiterer Anstieg des β -Signals ist nicht zu beobachten und das Dioxan besetzt nur noch die Plätze der Multilagen.

Um Aussagen über den *relativen Bedeckungsgrad* zu erhalten, werden die Flächen unter den TD-Kurven ins Verhältnis zum Flächeninhalt der gesättigten Monolage gesetzt. Da in unserem Falle kein strenges Lagenwachstum vorliegt, muß eine Abschätzung der vollständig ausgebildeten Monolage erfolgen. Zu diesem Zweck wird der Kurvenverlauf bei 8,4 L, bei dem die Sättigung der ersten Lage erreicht ist, unter Vernachlässigung der Multilagen extrapoliert, der Flächeninhalt bestimmt und gleich eins gesetzt. Alle TD-Spektren werden integriert und ihr Flächeninhalt zum Flächeninhalt der Monolage in Relation gesetzt. So ergibt sich, daß bei 7 L ein relativer Bedeckungsgrad von 1 erreicht wird. Dies stimmt erfreulicherweise mit den früheren Messungen ($1,4 \text{ L} \cdot \text{Korrekturfaktor } 5 = 7 \text{ L}$) überein, was für die Funktionstüchtigkeit des Dosers und die Richtigkeit der Normierung spricht. Durch Rückdifferenzieren der so korrigierten Spektren wird die willkürliche Einheit der Desorptionsrate durch die Einheit [ML/K] ersetzt (Abb. 5.1).

Die *experimentelle* Bestimmung des *absoluten Bedeckungsgrades* war leider nicht möglich, da die auf das Adsorptionssystem angewandten Untersuchungsmethoden diesbezüglich keine Informationen lieferten. Daher wird zur Abschätzung z.B. des Anfangsdipolmoments (Kap. 5.1.2) eine idealisierte Grenzstruktur des 1,4-Dioxans auf der Ag(110)-Oberfläche angenommen, bei der die Dioxanmoleküle gemäß Abbildung 5.15 angeordnet sind. Die Abstände der Dioxanmoleküle auf der Oberfläche ergeben sich durch die Berücksichtigung der van der Waals-Radien von Sauerstoff mit $1,5 \text{ \AA}$ und Kohlenstoff mit $1,7 \text{ \AA}$ [104], wobei der Wasserstoff aufgrund seiner geringen Größe vernachlässigt wird. Das Adsorptionsmodell würde im LEED-Bild eine (2x2)-Überstruktur erzeugen und steht in Einklang mit der Beobachtung, das bei der getemperten Probe diffuse Streifen entlang den Gitterreflexen der $[1\bar{1}0]$ -Richtung auftreten. Es ergibt sich eine absolute Bedeckung von 0,25 für die vollständig ausgebildete Monolage. Dieser Wert kann nur als grobe Näherung betrachtet werden, da die Adsorption des Dioxans relativ ungeordnet erfolgt. Wie im folgenden noch weiter ausgeführt wird, liegt bei dem Dioxan/Ag(110)-System ein clusterartiger Wachstumsmechanismus vor. Folglich wird es auf dem Kristall Regionen geben, in denen die Moleküle nicht nur parallel, wie bei den Modell angenommen, sondern auch in anderen Winkeln zur Oberfläche orientiert sind. Dadurch wird lokal eine größere Oberflächenkonzentration aufgebaut. In anderen Bereichen kann dagegen die Adsorption durch das Fehlen entsprechender Kristallisationskeime

gehemmt sein, was wiederum zu einer niedrigeren Oberflächenkonzentration führt. Welcher Effekt in Abhängigkeit von der Bedeckung überwiegt, konnte in Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Interessant wären hier Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop.

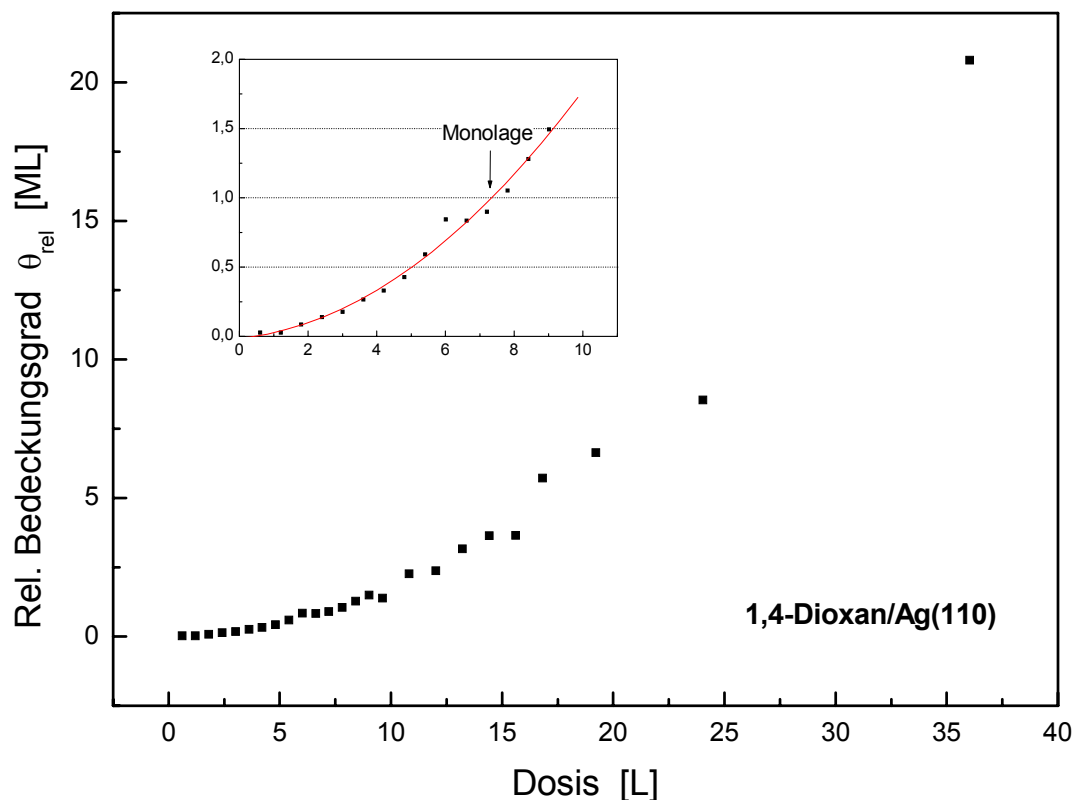


Abb. 5.2 Auftragung des relativen Bedeckungsgrades θ_{rel} über der Dosis.

Die frühere Annahme eines konstanten Haftkoeffizienten für den gesamten Dosisbereich konnte nicht bestätigt werden. Mit der wesentlich höheren Anzahl von Meßpunkten im Sub-monolagenbereich konnte eine Kurvenanpassung mit einem Polynom zweiten Grades vorgenommen werden (Abb. 5.2). In Abbildung 5.3 ist dann der Verlauf des Haftkoeffizienten in Abhängigkeit von der Bedeckung aufgetragen. Sie zeigt, daß die ersten auftreffenden Dioxanmoleküle eine relativ geringe Haftwahrscheinlichkeit aufweisen. Mit zunehmender Bedeckung nimmt diese dann nahezu linear bis zu einer relativen Bedeckung von ca. 0,3 zu. Die weitere Besetzung der Monolage erfolgt dann mit konstantem Haftkoeffizienten. Die Moleküle der Multilagen kondensieren mit einer etwa vierfach größeren Haftwahrscheinlichkeit.

Die relativ geringe Haftwahrscheinlichkeit der ersten Dioxanmoleküle ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß eine bestimmte Orientierung des Moleküls zur Oberfläche für eine erfolgreiche Adsorption notwendig ist. Der deutliche Anstieg mit wachsender Besetzung weist darauf, daß bereits adsorbierte Teilchen als Kristallisationskeime für die weitere Besetzung der Oberfläche fungieren. Die Dioxanmoleküle kondensieren dann wahrscheinlich bevorzugt in Nachbarschaft der bereits vorhandenen Moleküle, und es entstehen dreidimensionale Inseln. In den TD-Spektren wird dieser Wachstumsmechanismus auch dadurch sichtbar, daß die Multilagen bereits *vor* Sättigung der Monolage besetzt werden. Der vorliegende Wachstumsmodus entspricht einem Volmer-Weber-Mechanismus.

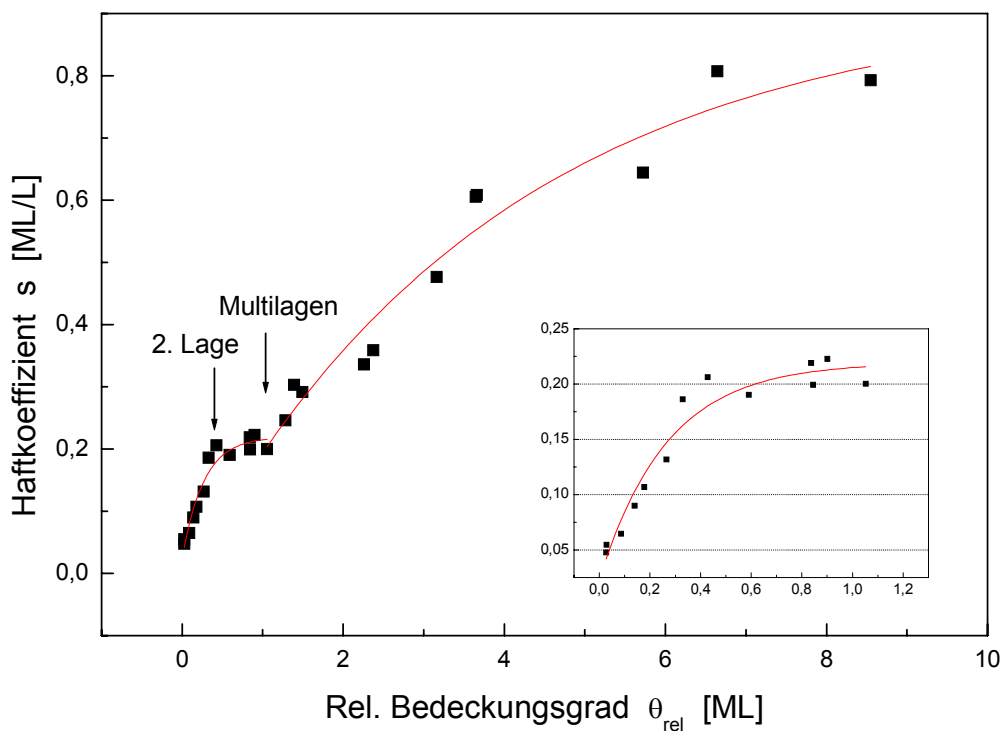


Abb. 5.3 Auftragung des Haftkoeffizienten s über dem relativen Bedeckungsgrad θ_{rel} .

5.1.2 Messungen zur Austrittsenergieänderung

Die dosisabhängigen $\Delta\Phi$ -Messungen während der Adsorption wurden bei einer Kristalltemperatur von 100 K durchgeführt. Ihre Darstellung erfolgt in Abbildung 5.4 und in Abbildung 5.6 für 23 L zusammen mit dem $\Delta\Phi$ -Spektrum während der Desorption.

Die Austrittsarbeit zeigt einen leicht S-förmigen Verlauf. Bei kleinen Dosen bis 2 L ist nur eine relativ geringe Abnahme der Austrittsarbeit zu beobachten. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß beispielsweise mit einer Dosis von 1 L erst ein relativer Bedeckungsgrad von 0,02 erreicht wird. Mit steigender Dosis nimmt die Bedeckung und damit auch der Betrag von $\Delta\Phi$ rasch zu. Im Bereich von 2 – 10 L ist dann eine lineare Abnahme von -50 mV auf -600 mV zu beobachten. Die Monolage ist nun gesättigt, und das Dioxan besetzt die Plätze der Multilagen. Ab 10 L flacht der Verlauf der $\Delta\Phi$ -Kurve ab und erreicht einen Grenzwert von ca. -850 mV.

Um eine Vorstellung über den Verlauf der Austrittsbeitsänderung in Abhängigkeit von der Anzahl der adsorbierten Teilchen zu bekommen, ist ihre Auftragung über dem relativen Bedeckungsgrad hilfreich (Abb. 5.5). Hier ist anfangs eine drastische $\Delta\Phi$ -Abnahme zu beobachten. Bei einem relativen Bedeckungsgrad von 0,1, bei dem ca. ein Dioxanmolekül auf 40 Silberatome kommt, beträgt sie mit -200 mV schon etwa 25 % der Gesamtänderung. Ein vierfacher Anstieg der Bedeckung verdoppelt die Abnahme der Austrittsarbeit. Bei einem relativen Bedeckungsgrad von 1 liegt der $\Delta\Phi$ -Wert bei ca. -630 mV. Mit Besetzung der Multilagen ist eine weitere Abnahme bis ca. -850 eV zu beobachten, was zum Teil auch auf koadsorbiertes Kohlendioxid (s. unten) zurückzuführen ist.

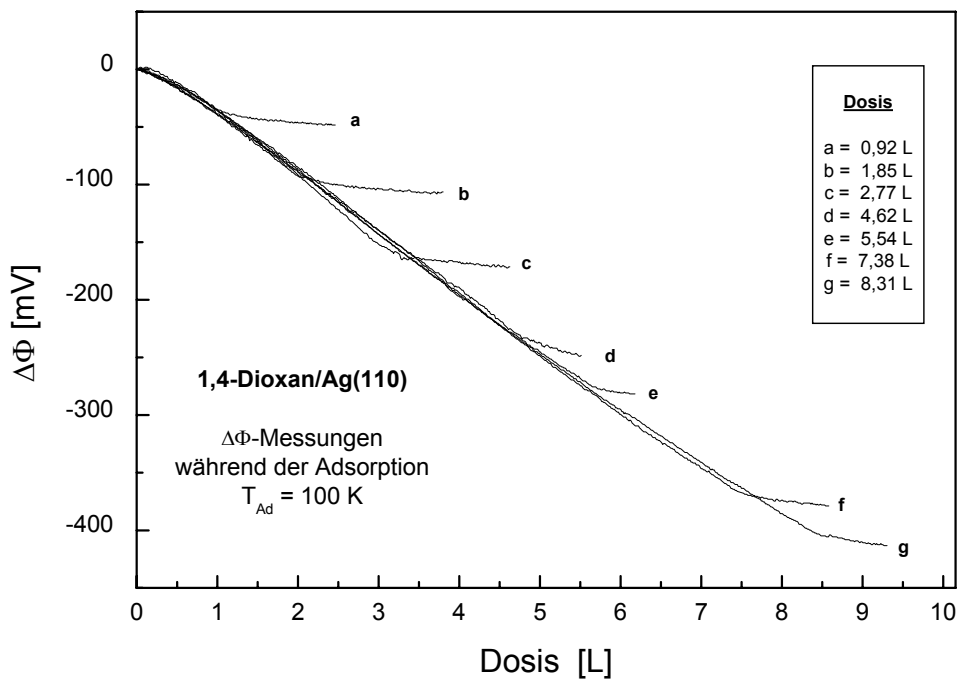


Abb. 5.4 Die Änderung der Austrittsarbeit während der Adsorption zeigt ab ca. 2 L im Bereich der Monolage eine lineare Abhängigkeit von der Dosis.

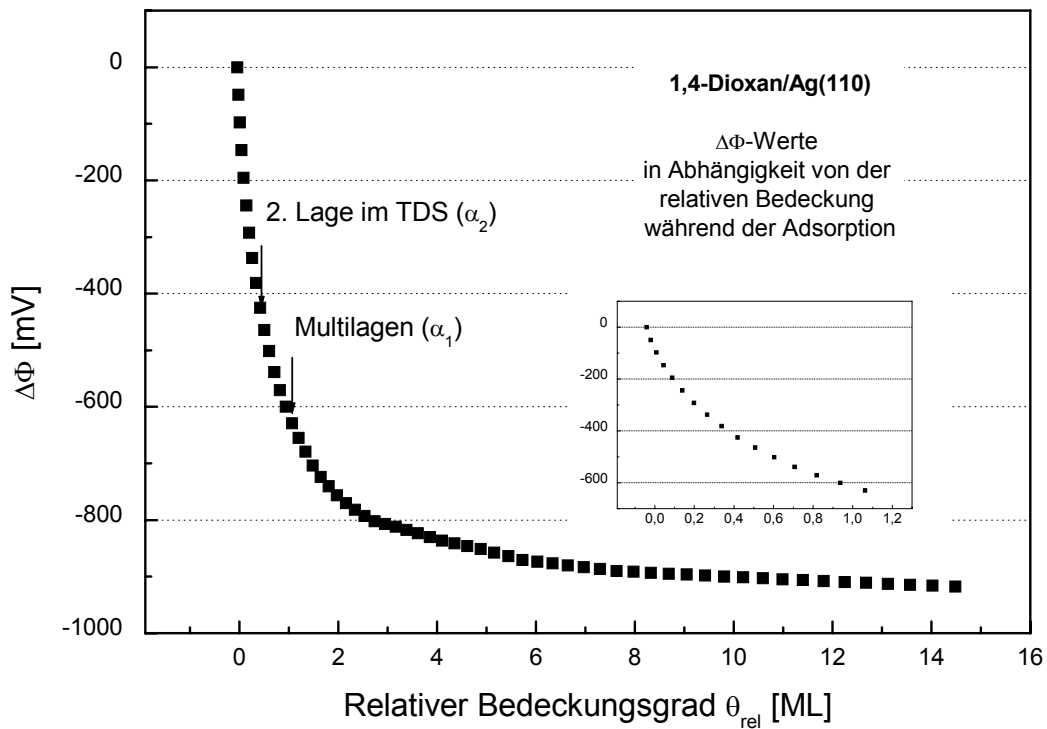


Abb. 5.5 Verlauf der Austrittsenergieänderung mit der Bedeckung gemessen für die Adsorption.

Der Betrag der Austrittsenergieänderung der Adsorption entspricht insgesamt der bei der Desorption. Er beträgt für die Adsorption bzw. Desorption von 23 L ca. 850 mV (Abb. 5.6). Das $\Delta\Phi$ -Spektrum der Desorption zeigt erst einen relativ kleinen Anstieg der $\Delta\Phi$ -Kurve von ca. 110 mV, durchläuft ein Plateau, um dann um ca. 740 mV auf den Wert der reinen Oberfläche anzusteigen. Der Wendepunkt liegt bei etwa 210 K.

Eine genauere Analyse über den Verlauf der $\Delta\Phi$ -Kurve liefert das differenzierte Spektrum. Es zeigt insgesamt drei Desorptionssignale bei 120 K, 170 K und 210 K und wird in Abbildung 5.7 einem TD-Spektrum gleicher Dosis gegenübergestellt.

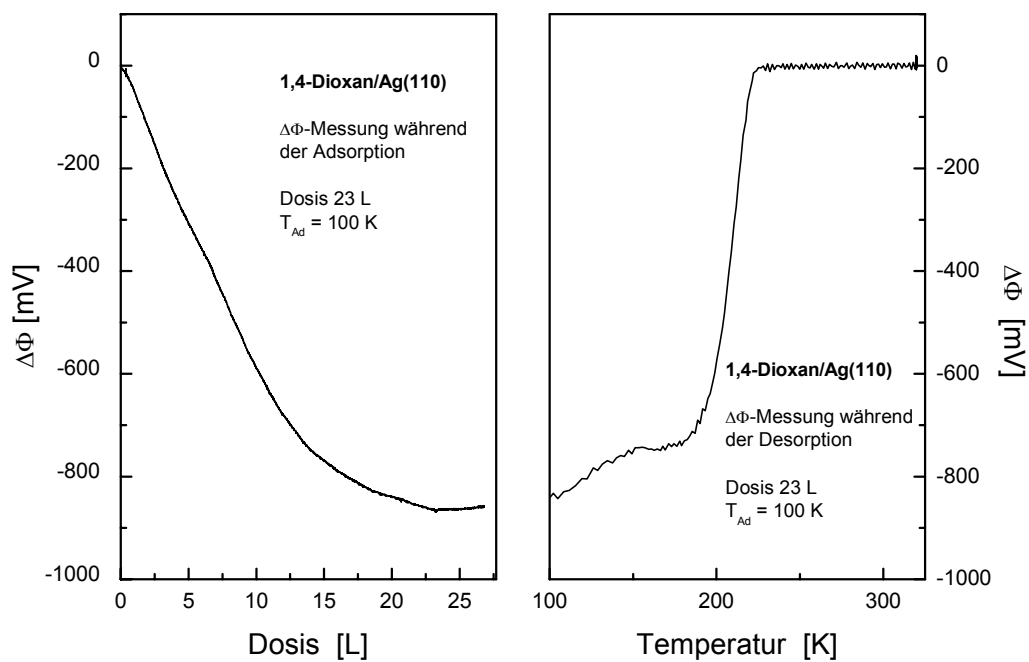


Abb. 5.6 Verlauf der Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption und Desorption von 1,4-Dioxan für eine Dosis von 23 L.

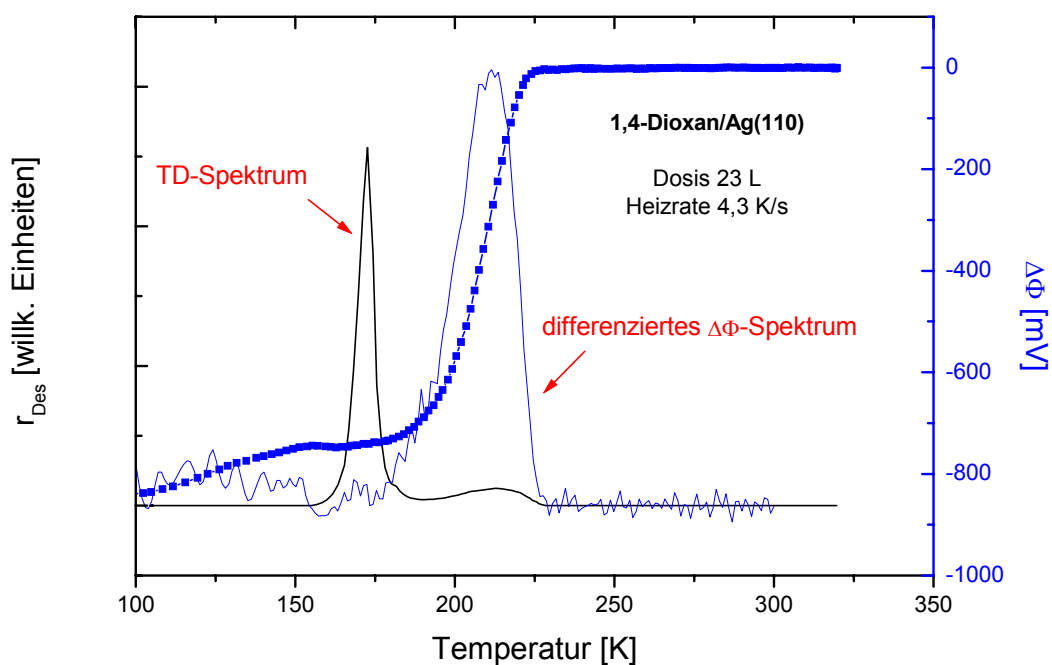


Abb. 5.7 Gegenüberstellung des differenzierten $\Delta\Phi$ -Desorptionsspektrums mit dem TD-Spektrum der gleichen Dosis.

Das erste Signal bei 120 K ist dem Kohlenmonoxid zuzuordnen. Es zeigte sich, daß bei längeren Messungen (ca. 30 Minuten) Kohlenmonoxid aus dem Restgas, das normalerweise bei diesen Proben Temperaturen nicht auf der reinen Ag(110)-Oberfläche haftet, koadsorbierte und ebenfalls zur Abnahme der Austrittsarbeit führte. Nach Untersuchungen von Krause et al. adsorbiert das Kohlenmonoxid mit einer Adsorptionsenergie von 12 – 16 kJ/mol und erniedrigt dabei die Austrittsarbeit um 0,8 eV [105]. Unter Berücksichtigung der relativ langen Experimentierdauer ist in unserem Falle die adsorbierte Menge an Kohlenmonoxid gering.

Bei 170 K erscheint im differenzierten $\Delta\Phi$ -Spektrum ein nur sehr kleines Signal. In diesem Temperaturbereich desorbiert das Dioxan der Multilagen. Die dazugehörige Änderung der Austrittsarbeit bei der Desorption beträgt lediglich 11 mV und untermauert damit die Vorstellung von einer kondensierten Schicht aus unpolaren Dioxanmolekülen. Dem $\Delta\Phi$ -Spektrum während der Desorption ist zu entnehmen, daß die Monolage mit -740 mV den größten Beitrag zur Austrittsarbetsänderung liefert. Der Wendepunkt bei 210 K stimmt sehr gut mit dem Peakmaximum des TD-Spektrums überein.

Bei einer maximalen Austrittsarbetsänderung der gesättigten Monolage bei der Desorption von -740 mV ergibt sich bei einem näherungsweise bestimmten absoluten Bedeckungsgrad θ_{abs} von 0,25 nach der Helmholtz-Gleichung (Gl. 3.13) ein Anfangsdipolmoment μ_0 von 0,9 D. Das adsorbierte Molekül liegt positiv polarisiert auf der Oberfläche vor.

Die $\Delta\Phi$ -Messung während der Adsorption für die mit 8 L gesättigte erste Lage zeigt dagegen lediglich eine Änderung von etwa -450 mV und gleicht damit unserem durch Extrapolation abgeschätzten Wert aus früheren Messungen [102, 103]. Erst die Besetzung der Multilagen führt zu einer weiteren Abnahme der Austrittsarbeit, die in der Größenordnung von -300 mV liegt.

Dieses Ergebnis steht nur scheinbar in Widerspruch zu den Beobachtungen während der Desorption. Beide Messungen werden nämlich unter ganz unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt, was sich natürlich auf die adsorbierte Spezies auswirkt.

Die ersten adsorbierten Moleküle tragen am stärksten zur Änderung der Austrittsarbeit bei. Ihre Haftwahrscheinlichkeit ist relativ gering, da anscheinend nur eine ganz bestimmte Orientierung z.B. parallel zur Oberfläche zu einer erfolgreichen Adsorption führt. Sie ermöglicht

eine gute Wechselwirkung. Aufgrund der Polarisierung fungieren diese Teilchen als Kristallisationskeime für die weitere Adsorption. Das Dioxan adsorbiert bevorzugt in der Nachbarschaft bereits vorhandener Teilchen und kann auch andere Orientierungen zur Oberfläche einnehmen. Es bilden sich kleine Cluster aus (Abb. 5.14). Damit ist eine weitere Abnahme der Austrittsarbeit verbunden, die jedoch mit wachsender Größe einen Grenzwert von ca. -850 mV zustrebt.

Die Zufuhr thermischer Energie während der Desorption führt zu einer Umordnung der Dioxanmoleküle auf der Oberfläche. Erst sie ermöglicht dem Dioxan/Ag(110)-System, in einen Zustand höherer Ordnung überzugehen. Dieser Effekt wurde bereits bei den HREELS- und den LEED-Messungen beobachtet [102, 103]. Vermutlich wandern die Moleküle von den dreidimensionalen Inseln in die Lücken der einzelnen Lagen, so daß eine vollständig gesättigte Monolage mit polarisierten Dioxan gefolgt von den apolaren Multilagen vorliegt. Die kontinuierliche Erhöhung der Proben temperatur führt zur sukzessiven Entfernung der verschiedenen Dioxanzustände von der Oberfläche. D.h. für Systeme, bei denen die Zufuhr thermischer Energie nicht zu Folgereaktionen wie z.B. dem Zerfall des Adsorbats führt, kann die Austrittsarbeitänderung dem entsprechenden Adsorptionszustand direkt zugeordnet werden. Bei der Adsorption von 1,4-Dioxan auf der Ag(110)-Oberfläche handelt es sich um eine ungeordnete Adsorption, so daß bei der Adsorption der Beitrag der einzelnen Lagen nicht zu separieren ist. Dies gelingt erst durch die Desorption.

5.1.3 NEXAFS-Messungen

Die NEXAFS-Messungen wurden an der in Kapitel 4.3 beschriebenen UHV-Apparatur am SX700/II- (PM 2-) Strahlrohr des Berliner Elektronenspeicherrings für Synchrotronstrahlung durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist der Abbildung 4.7 (S. 60) zu entnehmen. Mit der Adsorption von 1,4-Dioxan auf der Ag(110)-Oberfläche wurde ein System gewählt, das gleichzeitig die Grenzen der Leistungsfähigkeit unseres experimentellen Aufbaus testete. Dioxan liegt in der Sesselform vor, besitzt lediglich σ -Bindungen und ist nur im Nahbereich geordnet. Zudem ist die Oberflächenkonzentration, wenn man sich auf den Monolagenbereich beschränkt, gering. Aus den Modellbetrachtungen (S. 76) ergab sich für die vollständig ausgebildete Monolage ein absoluter Bedeckungsgrad von 0,25.

Zur Bewertung der Meßergebnisse wurden das NEXAFS-Gasphasen-Spektrum von Dioxan [106] und theoretische Rechnungen von S.L.M. Schroeder, durchgeführt mittels des FEFF8.1 Programms [107], zum Vergleich mit unseren Meßdaten herangezogen. Bei dem Programm handelt es sich um SCF-Rechnungen auf der Grundlage der "real-space multiple-scattering (RSMS)"-Theorie, bei der das berechnete System weder symmetrisch noch periodisch aufgebaut sein muß. Die Berechnung berücksichtigt das Rumpfloch des angeregten Atoms und liefert neben dem Röntgenabsorptionsspektrum gleichzeitig die elektronische Zustandsdichte ("densities of states (DOS)") des kombinierten Systems Adsorbat-Oberfläche. Die Rechnungen wurden mit großen, kugelförmigen Clustern (Radien ca. 1,2 nm, entsprechend ca. 900 Atomen) mit den Ortskoordinaten der Atome in kristallinem Dioxan in der Phase II (stabile Phase im Temperaturbereich 133 – 278 K) [108] durchgeführt; benutzt wird die "Green`s-function"-Methode und die "Muffin-tin"-Potential-Näherung. Die SCF-Berechnung der Bandstruktur im Zentrum des angeregten Clusters bezog alle Atome innerhalb eines Radius von 0,7 nm ein. Die Verwendung solch großer Cluster stellt sicher, daß Oberflächeneffekte auf die Bandstruktur im Zentrum des Clusters vernachlässigbar sind. Die Berechnung der Kohlenstoff-K-Kante wurde doppelt durchgeführt, da im zugrundeliegenden Dioxanfestkörper der Phase II zwei kristallographisch inäquivalente Kohlenstoffatome mit unterschiedlicher lokaler Koordination vorliegen.

Abbildung 5.8 zeigt die experimentellen Sauerstoff-K- und Kohlenstoff-K-Kantenspektren von gasförmigem Dioxan im Vergleich mit den berechneten Spektren. Unter den berechneten Spektren sind die zugrundeliegenden Zustandsdichteverteilungen der p-artigen Elektronen dargestellt, welche für die dipolartigen Übergänge an der K-Kante (d.h. $1s \rightarrow 2p$ Übergänge) erwartungsgemäß den Verlauf der Spektren bestimmen. Im Falle der Sauerstoff-K-Kante ist insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment festzustellen, im Falle der Kohlenstoff-K-Kante wird jedoch der scharfe, intensive Übergang bei ca. 287 eV von beiden Rechnungen nicht gut reproduziert. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Übergang bei 287 eV einem rydbergartigen Zustand zuzuordnen ist (siehe dazu die Interpretation später in diesem Kapitel), der von der relativ einfachen RSMS-Theorie (Muffin-Tin Potentiale!) nicht erfaßt wird. Die schwache "Resonanz" bei 287 eV in den berechneten Kohlenstoff-K-Kantenspektren resultiert aus der Gegenwart eines negativen, EXAFS-artigen Signals gleich oberhalb der Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen (gleichsam einer "Fermi-Energie" des molekularen Festkörpers) und kann deshalb nicht einem Rydberg-Zustand zugeordnet werden. Gut reproduziert hingegen sind die

σ^* -artigen Resonanzen zwischen 290 eV und 300 eV. Man beachte, daß die energetische Position dieser Resonanzen in beiden berechneten Spektren trotz der leicht unterschiedlichen lokalen Koordinationsgeometrie identisch ist. Im Falle einer der beiden Kohlenstoff-K-Kantenrechnungen kann jedoch eine Aufspaltung festgestellt werden, welche durch die Gegenwart von C-O- und C-C- σ -Bindungen bedingt ist. Dies geht auch aus einer genaueren Untersuchung der berechneten Zustandsdichtefunktionen der s- und p-Elektronen der Cluster hervor. Erwartungsgemäß kann die Resonanz bei niedrigerer Energie der C-O- σ^* -Resonanz zugeordnet werden (relativ stärkerer Anteil an O p-artigen Beiträgen).

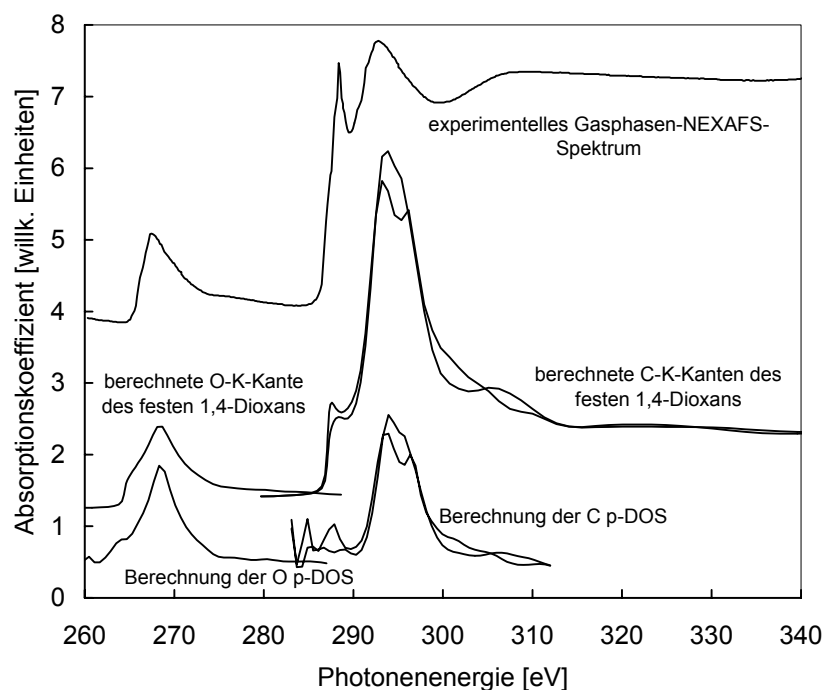


Abb. 5.8 Darstellung der experimentellen O-K- und C-K-Kantenspektren von gasförmigem Dioxan im Vergleich mit den berechneten Spektren nach der RSMS-Theorie.

5.1.3.1 Dosisabhängige NEXAFS-Messungen

Die dosisabhängigen Messungen wurden für die Kohlenstoff-K-Kante und für die Sauerstoff-K-Kante im Bereich von 2,4 – 57 L für den senkrechten und den streifenden Einfall des Lichtes auf die Probe (Abb. 4.7) durchgeführt. Die Spektren der sauberen und der adsorbatbedeckten Oberfläche wurden gemäß den Erläuterungen in Kapitel 4.1.3 bearbeitet. Hier erfolgt nun die Präsentation der normierten NEXAFS-Spektren.

In Abbildung 5.9 ist die dosisabhängige Serie im Bereich von 260 – 340 eV für den senkrechten Einfall des Lichtes auf die Probe mit einem \vec{E} -Vektor, der entlang der [001]-Richtung, also senkrecht zu den Gräben des Kristalls, orientiert ist, dargestellt. Die Auflösung beträgt 400 meV.

Da in der Literatur keine Angaben zum C 1s-Ionisierungspotential von 1,4-Dioxan vorliegen, wird das Ionisierungspotential mit Hilfe von XPS-Daten ähnlicher Moleküle (Diethylether, Ethanol, Furan) [109] auf $292 \pm 0,5$ eV abgeschätzt.

Das NEXAFS-Spektrum der C 1s-Elektronenanregung zeigt bei 284,5 eV und 288,5 eV zwei relativ scharfe Resonanzen, die deutlich unterhalb des angenommenen Ionisierungspotentials liegen. Es handelt sich dabei um Übergänge von C 1s-Elektronen in Rydberg bzw. in gemischte Rydberg/ $\pi^*(\text{CH}_2)$ -Valenzen. Diese Übergänge treten unabhängig von der Dosis in Erscheinung, d.h. unabhängig davon, ob es sich um Dioxan der Monolage oder der Multilag handelt, und sind auch im Gasphasen-NEXAFS-Spektrum [106] zu beobachten. Beim Vergleich von adsorbiertem und gasförmigem Dioxan (Abb. 5.10) zeigt sich eine gute energetische Übereinstimmung des Übergangs bei 288,5 eV. Der erste Übergang an der Kohlenstoff-K-Kante ist beim adsorbierten Dioxan im Vergleich zum gasförmigen um 2 eV zu niedrigeren Energien verschoben.

Weiterhin sind in den Spektren zwei σ^* -Resonanzen bei 293,5 eV und bei ca. 295 eV zu beobachten. Bei der ersten Resonanz handelt es sich um den C $1s \rightarrow \sigma_1^*$ -Übergang mit C-O-Symmetrie, der bei parallelem \vec{E} -Vektor zur Oberfläche relativ stark ausgebildet ist. Die zweite Resonanz ist vermutlich ein relativ schwacher C $1s \rightarrow \sigma_2^*$ -Übergang mit C-C-Symmetrie, der besser bei hohen Dosen zu erkennen ist. Diese Zuordnung erfolgt abweichend von der Zuordnung der Signale des Gasphasen-Spektrums, bei der der $\sigma^*(\text{C-C})$ -Übergang einer Resonanz bei 309 eV zugeordnet wurde, und folgt damit den Ausführungen von Newburry et al. [110], die ISEELS-Messungen an Tetrahydropyran und Tetrahydrofuran vorgenommen haben. Dort wurde das Signal bei 292,3 eV als C 1s-Übergänge in die $\sigma^*(\text{C-O})$ - und $\sigma^*(\text{C-C})$ -Orbitale interpretiert. Analog erfolgte auch die Zuordnung bei der Adsorption von 2,5-Dihydrofuran auf der Ag(110)-Oberfläche [111]. Ein weiterer Beleg für die Richtigkeit dieser Annahme liefern auch die Berechnungen des Dioxan-Clusters nach der RSMS-Theorie (s.o.).

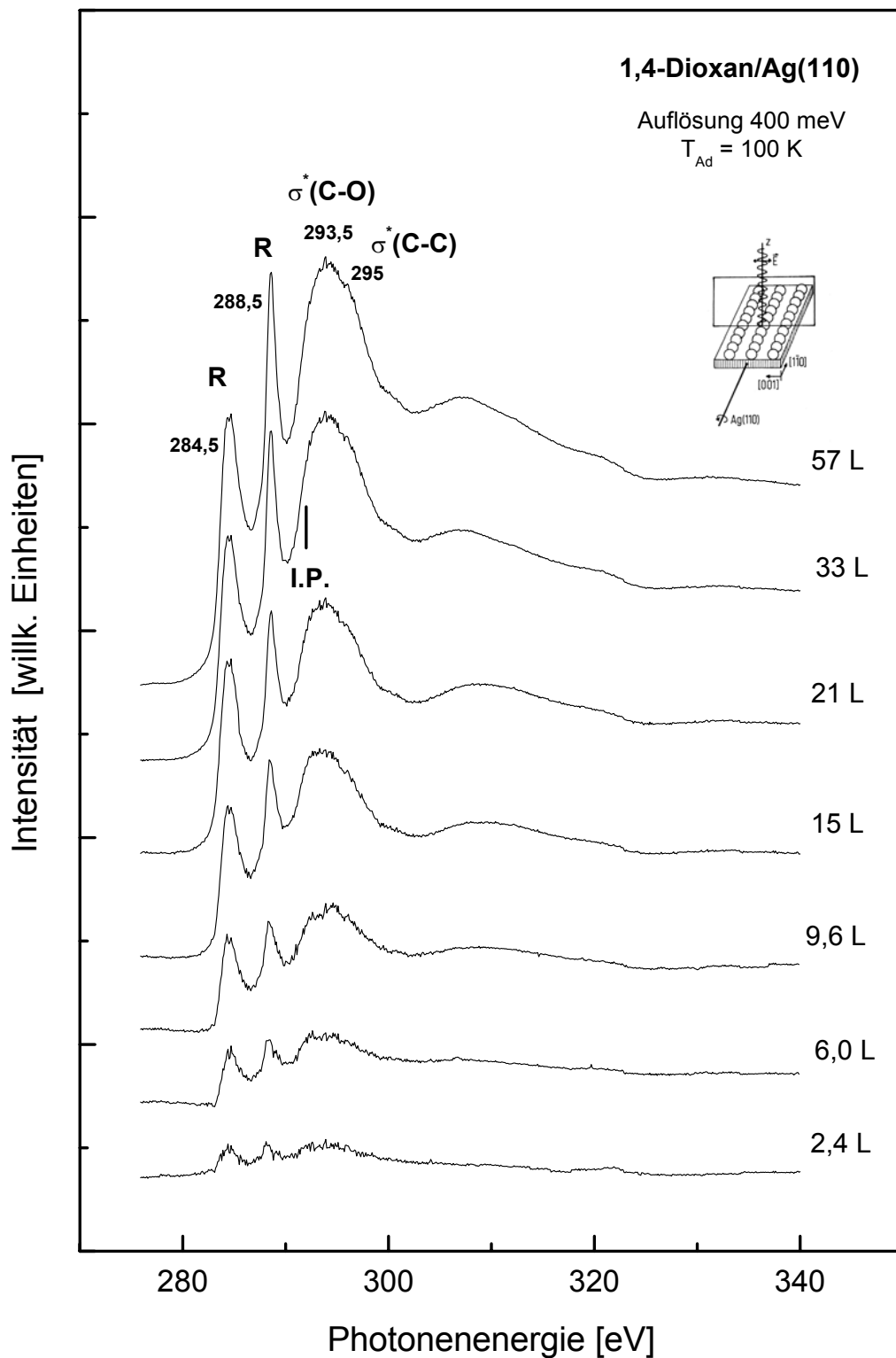


Abb. 5.9 Kohlenstoff-K-Kanten-NEXAFS-Spektren vom 1,4-Dioxan auf einer Ag(110)-Oberfläche im Dosisbereich von 2,4 – 57 L. Der Lichteinfall der Synchrotronstrahlung erfolgte senkrecht zur Oberfläche (0° zur Oberflächennormalen) mit einem \vec{E} -Vektor, der parallel zur Oberfläche, entlang der $[001]$ -Richtung des Kristalls orientiert ist.

In Abhängigkeit von der Dosis nimmt die Intensität aller Resonanzen im gleichen Verhältnis zu. Die Signale verändern dabei ihre energetische Lage nicht. Die Strukturen ab 307 eV werden der SEXAFS-Region zugeordnet.

Abbildung 5.10 vergleicht die NEXAFS-Spektren des gasförmigen und des auf der Ag(110)-Oberfläche kondensierten Dioxans (bei streifendem und senkrechtem Lichteinfall) mit den berechneten Spektren für die C 1s-Anregung. Eine Gegenüberstellung aller Resonanzen bezüglich ihrer Energie und Zuordnung erfolgt zusammen mit den ISEELS-Daten für das Tetrahydropyran [110] in Tabelle 5.1.

Signal	1,4-Dioxan/ Ag(110)	1,4-Dioxan gasf. [106]	berechnetes Spektrum	Tetrahydropyran ISEELS [110]
R/ $\pi^*(\text{CH}_2)$	284,5 eV	286,9 eV	–	287,7 eV
R/ $\pi^*(\text{CH}_2)$	288,5 eV	288,9 eV	288 eV	289,3 eV
I.P.	292 eV			
$\sigma^*(\text{C-O})$	293,5 eV	293,5 eV	293,2 eV	292,3 eV
$\sigma^*(\text{C-C})$	295 eV	309,1 eV	296,2 eV	292,3 eV

Tab. 5.1 Gegenüberstellung der NEXAFS-Signale aus dem Spektrum für adsorbiertes Dioxan, gasförmiges Dioxan und den nach der RSMS-Theorie berechneten Signalen mit den ISEELS-Daten von Tetrahydropyran.

Es gibt eine relativ gute Übereinstimmung der NEXAFS-Spektren von adsorbiertem und gasförmigem 1,4-Dioxan und dem berechneten Spektrum. Lediglich der erste Rydberg-Zustand erscheint durch die Adsorption auf der Ag(110)-Oberfläche um 2,4 eV zu niedrigeren Energien verschoben. Die Abweichung des zweiten Rydberg-Zustandes beträgt dagegen nur noch 0,4 eV. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei beiden Untersuchungen *zwei* Rydberg-Zustände beobachtet wurden. In der Regel ist das der Fall, wenn sich im Molekül unterschiedlich gebundene Kohlenstoffatome befinden. Eine Abweichung in der Zuordnung der Signale erfolgte beim C 1s $\rightarrow\sigma^*(\text{C-C})$ -Übergang (s.o.), aber in Übereinstimmung mit dem berechneten Spektrum.

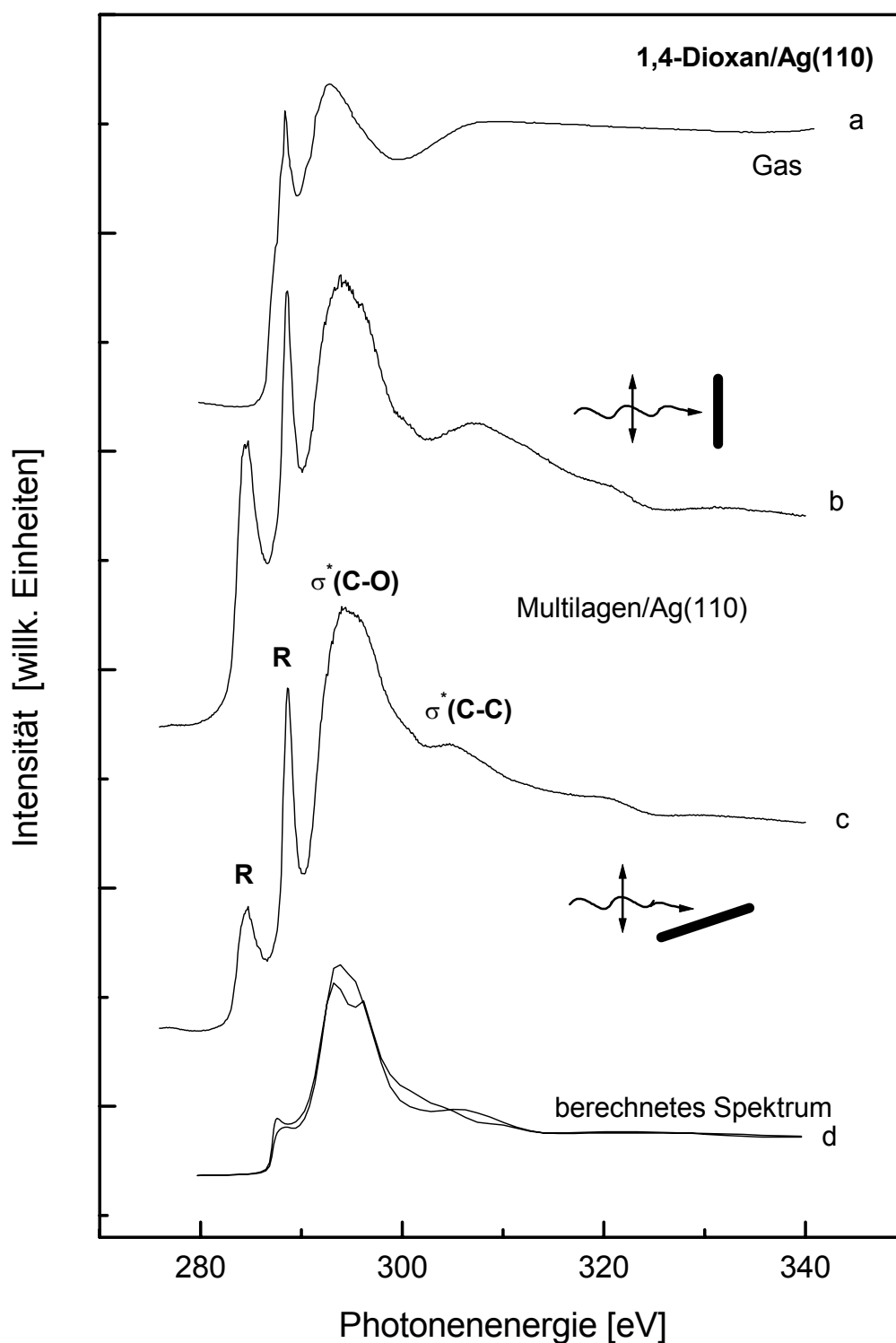


Abb. 5.10 Kohlenstoff-K-Kanten-NEXAFS-Spektren von 1,4-Dioxan. a) gasförmiges 1,4-Dioxan (Auflösung 1.6 eV) [106], b) auf der Ag(110)-Oberfläche kondensiertes 1,4-Dioxan (57 L, Auflösung 400 meV) bei senkrechtem und c) bei streifendem Lichteinfall, d) berechnetes Spektrum nach der RSMS-Theorie der Abbildung 5.8.

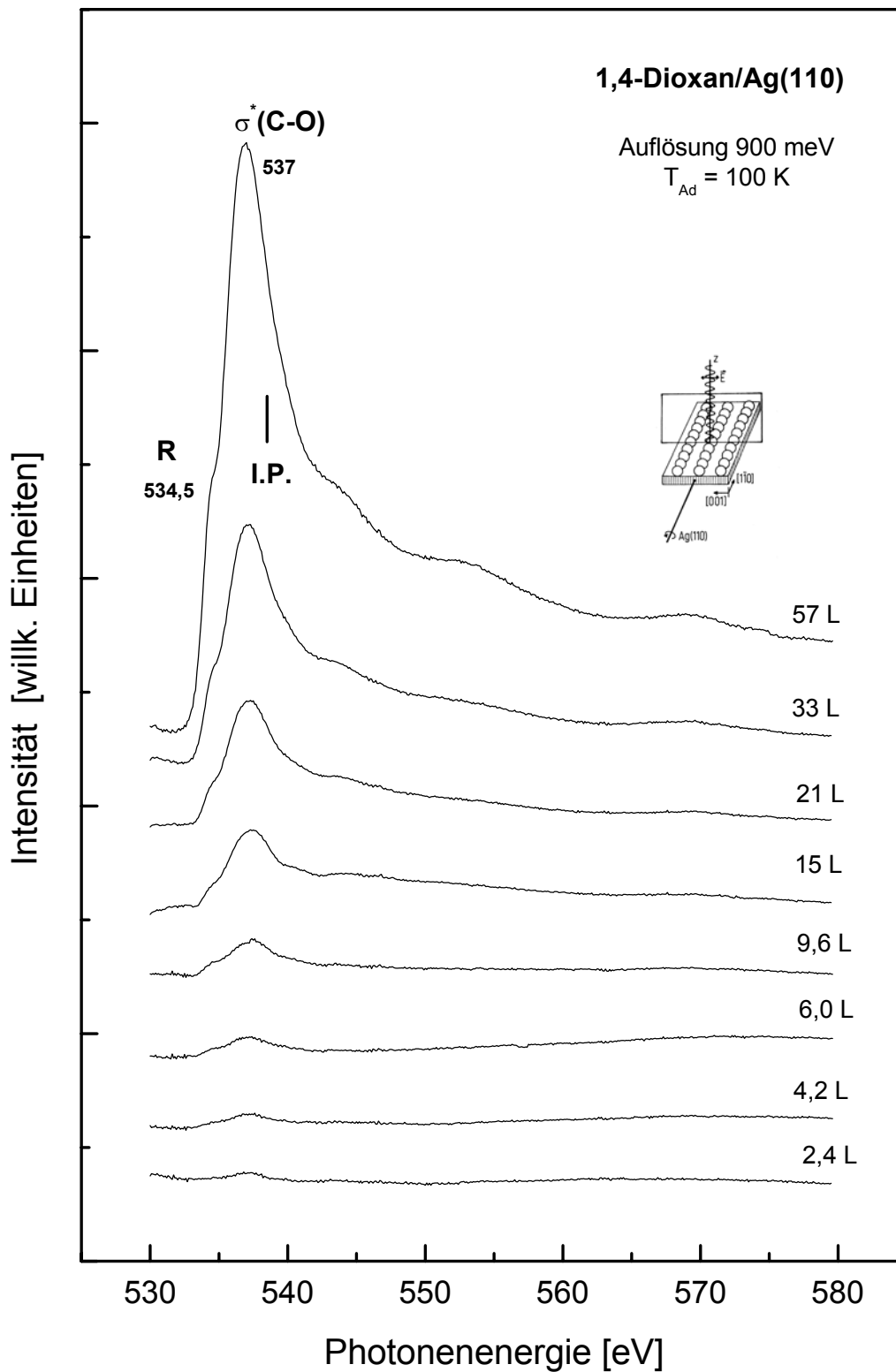


Abb. 5.11 Sauerstoff-K-Kanten-NEXAFS-Spektren vom 1,4-Dioxan auf einer Ag(110)-Oberfläche im Dosisbereich von 2,4 – 57 L. Der Lichteinfall der Synchrotronstrahlung erfolgte senkrecht zur Oberfläche (0° zur Oberflächennormalen) mit einem \vec{E} -Vektor, der parallel zur Oberfläche entlang der [001]-Richtung des Kristalls orientiert ist.

Abbildung 5.11 zeigt eine dosisabhängige Serie der O 1s-Anregung im Bereich von 530 – 580 eV für den senkrechten Einfall des Lichtes auf die Probe mit einem \vec{E} -Vektor, der entlang der [001]-Richtung des Kristalls orientiert ist. Die Auflösung beträgt 900 meV.

Die Spektren der O 1s-Elektronenanregung zeigen eine sehr intensive Resonanz bei 537 eV, die dem O 1s \rightarrow σ_1^* -Übergang mit C-O-Symmetrie zugeordnet wird. Sie liegt damit 1,5 eV unter dem Ionisierungspotential von Sauerstoff [54]. Eine Schulter bei 534,5 eV wird analog dem Gasphasen-Spektrum als Übergang in ein Rydberg-Orbital interpretiert. Ein Signal bei ca. 542,5 eV erscheint ebenfalls im Gasphasen-Spektrum von 1,4-Dioxan und wird dort als "shake-up" interpretiert.

In Abbildung 5.12 werden die experimentellen Spektren des adsorbierten (bei streifendem und senkrechtem Lichteinfall) und des gasförmigen Dioxans zusammen mit den Ergebnissen der RSMS-Theorie für die Sauerstoff-K-Kante dargestellt. Die Tabelle 5.2 listet die entsprechenden Signale zusammen mit ISEELS-Signalen von Tetrahydropyran auf.

Signal	1,4-Dioxan/ Ag(110)	1,4-Dioxan gasf. [106]	berechnetes Spektrum	Tetrahydropyran ISEELS [110]
R/ π^* (CH ₂)	534,5 eV	533,6 eV	530 eV	536,6 eV
σ^* (C-O)	537 eV	537,3 eV	537,3 eV	538,3 eV
I.P.	538,5 eV			

Tab. 5.2 Gegenüberstellung der NEXAFS-Signale aus dem Spektrum für adsorbiertes Dioxan, gasförmiges Dioxan und den nach der RSMS-Theorie berechneten Signalen mit den ISEELS-Daten von Tetrahydropyran.

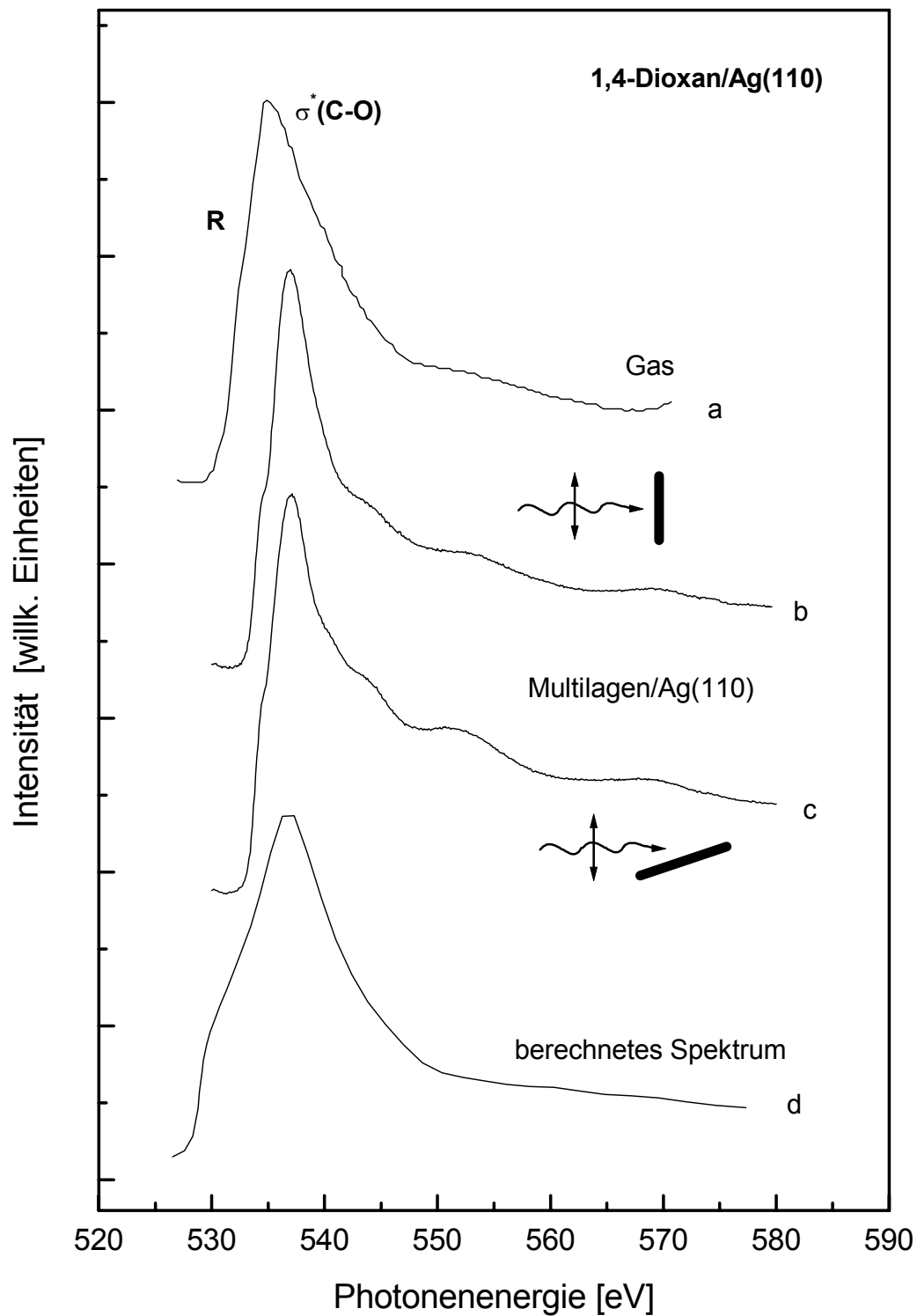


Abb. 5.12 Sauerstoff-K-Kanten-NEXAFS-Spektren von 1,4-Dioxan. a) gasförmiges 1,4-Dioxan (Auflösung 1.6 eV) [106], b) auf der Ag(110)-Oberfläche kondensiertes 1,4-Dioxan (57 L, Auflösung 400 meV) bei senkrechtem und c) bei streifendem Lichteinfall, d) berechnetes Spektrum nach der RSMS-Theorie der Abbildung 5.8.

Sowohl beim gasförmigen als auch beim adsorbierten Dioxan liegt das $\sigma^*(\text{C-O})$ -Orbital bei der Anregung des O 1s-Elektrons *unterhalb* der Ionisierungsenergie. Dies kann für die C 1s-Anregung in das gleiche antibindende Orbital nicht beobachtet werden. Das heißt, durch das Loch in der 1s-Schale des Sauerstoffs kommt es zu einer Elektron-Rumpfloch-Wechselwirkung, die offenbar eine relativ starke Absenkung des $\sigma^*(\text{C-O})$ -Orbitals verursacht. Diese Art der Wechselwirkung ist beim Kohlenstoff weitaus geringfügiger, was die Besetzung des LUMO oberhalb des Ionisationspotentials zeigt. Ebenfalls scheint es belanglos zu sein, ob es sich um Dioxan des Submonolagenbereichs, um kondensiertes oder gasförmiges Dioxan handelt, da keinerlei Frequenzverschiebungen mit steigender Dosis beobachtet werden konnten. Dies ist aufgrund der recht schwachen Bindung des Dioxans auf der Ag(110)-Oberfläche auch nicht zu erwarten. Zudem ist diese Beobachtung konsistent mit den Ergebnissen der HREELS-Messungen, bei denen wir in Abhängigkeit von der Dosis ebenfalls keine Verschiebungen der Verluste ausmachen konnten. Auch die Sauerstoff-K-Kante zeigt eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und theoretischen Daten.

5.1.3.2 Winkelabhängige NEXAFS-Messungen

Um etwas über die Orientierung des Moleküls auf der Oberfläche aussagen zu können, wurden winkelabhängige Messungen an der Kohlenstoff-K-Kante bzw. an der Sauerstoff-K-Kante im Monolagen- und Submonolagenbereich durchgeführt. Dabei erwiesen sich besonders die Messungen an der Kohlenstoff-K-Kante als ergiebig, da bei einer unverzerrten Sesselkonformation die Kohlenstoffatome des Dioxans eine Ebene aufspannen, d.h. die beiden C-C-Bindungen liegen parallel zueinander. Dagegen sind die vier C-O-Bindungen innerhalb des Moleküls unterschiedlich ausgerichtet.

Eine deutliche Änderung der Intensität in Abhängigkeit vom Winkel des einfallenden Lichts zeigen die Spektren im Submonolagenbereich (Abb. 5.13). Beim senkrechten Einfall des Lichtes mit einem \vec{E} -Vektor entlang der [001]-Richtung der Ag(110)-Oberfläche besitzen die Rydberg- und die σ^* -Resonanzen ungefähr die gleiche Intensität. Bei streifendem Einfall auf die Probe ist die Intensität des $\sigma^*(\text{C-O})$ -Signals jedoch geschwächt und der $\sigma^*(\text{C-C})$ -Übergang nicht mehr zu beobachten. Dies läßt auf eine *nahezu* parallele Orientierung der Kohlenstoffebene des Dioxans schließen. Bei absolut paralleler Ausrichtung zur Oberfläche wäre bei streifendem Einfall des Lichtes der C 1s \rightarrow $\sigma^*(\text{C-O})$ -Übergang begünstigt. Da die entspre-

chende Resonanz aber ebenfalls mit dem Winkel abnimmt, ist anzunehmen, daß das Molekül mit einem geringfügigen Winkel (ca. $10 - 20^\circ$) zur Oberfläche angeordnet ist. Dabei sind wahrscheinlich die C-C-Bindungsachsen entlang der [001]-Richtung der Ag(110)-Oberfläche ausgerichtet, da bei einer Orientierung entlang der Gräben die relativ schwache $\sigma^*(\text{C-C})$ -Resonanz keine Änderung in Abhängigkeit vom Winkel des einfallenden Lichts gezeigt hätte.

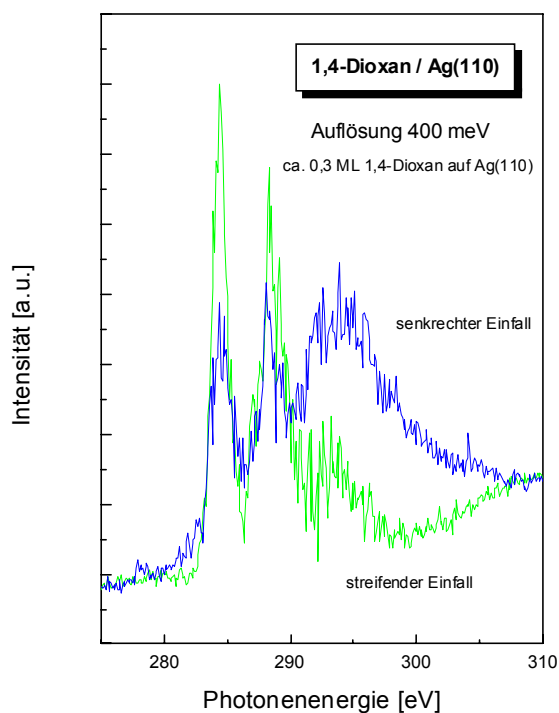


Abb. 5.13 Kohlenstoff-K-Kanten-NEXAFS-Spektren für 2,4 L ($\theta_{rel} = 0,14$) 1,4-Dioxan bei senkrechtem (0°) und streifendem (70°) Lichteinfall mit einem \vec{E} -Vektor entlang der [001]-Richtung der Ag(110)-Oberfläche (Auflösung 400 meV).

Bei den Spektren der Monolage ist zu berücksichtigen, daß neben der oben beschriebenen bevorzugten Orientierung des Dioxans die Moleküle auch *ungeordnet* adsorbieren (Abb. 5.14). Damit werden unabhängig vom Einfallswinkel des Lichtes immer auch zusätzliche Übergänge im Molekül angeregt. Sie beeinflussen so die gemessenen Intensitäten der Resonanzen, und es läßt sich trotz der höheren Oberflächenkonzentration von Molekülen nur schwer eine Aussage über die bevorzugte Orientierung treffen. Erschwerend kommt hinzu, daß sich die beiden C 1s-Übergänge in die σ^* -Orbitale überlagern.

Die NEXAFS-Messungen mit einem \vec{E} -Vektor entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, also parallel zu den Reihen des Kristalls, führten zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen, was im Bereich des Monolagen- und Submonolagenbereichs auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen ist. Das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren reagiert nämlich sehr empfindlich auf die Güte der verwendeten "battery box". Diese Messungen wären interessant für die Ausrichtung des Moleküls bezüglich der O-O-Achse auf der Oberfläche. Im Bereich der Multilagen

(Abb. 5.10 und Abb. 5.12) ist kein signifikanter Unterschied in der Intensität in Abhängigkeit vom Winkel zu beobachten.

5.2 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zur thermischen Desorption stimmen mit unseren früheren Messungen [102, 103] überein. Danach adsorbiert das 1,4-Dioxan ohne Zersetzung ungeordnet auf der Ag(110)-Oberfläche und verläßt diese intakt bei etwa 165 K (Multilagen), 180 K (2. Lage) bzw. 215 K (Monolage). Damit weist das Dioxan der Monolage näherungsweise nach Redhead eine Bindungsenergie von 54 kJ/mol auf.

Die Haftwahrscheinlichkeit der ersten adsorbierten Teilchen ist nur gering. Sie steigt langsam bis zu einer relativen Bedeckung von ca. 0,3 an und ist dann für die weitere Adsorption innerhalb der Monolage konstant. Die Besetzung der zweiten Lage erfolgt bereits ab 5,4 L, wobei bis etwa 8,4 L immer noch Adsorptionsplätze der Monolage gefüllt werden. Eine Sättigung der Oberfläche mit Dioxan konnte in dem hier vermessenen Dosisbereich bis 36 L nicht beobachtet werden, d.h. das Dioxan kondensiert auf der Oberfläche. Dabei ist der Haftkoeffizient im Vergleich zur Monolage vierfach so groß.

Das adsorbierte Dioxan liegt positiv polarisiert vor. Die Austrittsarbeitsänderung bei der Adsorption stimmt mit -450 mV mit unseren früheren Messungen überein. Durch Besetzung der Multilagen nimmt die Austrittsarbeitsänderung bis ca. -850 mV weiter ab, was auf eine zunehmende Polarisierung der Dioxanmoleküle in der Monolage zurückzuführen ist. Die $\Delta\Phi$ -Änderung bei Adsorption und Desorption ist insgesamt gleich, jedoch liefern die Multilagen bei der thermischen Desorption mit ca. 10 mV nur einen vernachlässigbaren Anteil zur gesamten Austrittsarbeitsänderung. Mit Hilfe der Helmholtz-Gleichung wird das Anfangsdipolmoment zu 0,9 D berechnet. Zum Vergleich: das Dipolmoment des flüssigen Dioxans beträgt bei 20°C 0,05 D. Offenbar kommt es durch die Wechselwirkung mit der Ag(110)-Oberfläche zu einer relativ starken Polarisierung des Dioxans im Bereich der Monolage, während das kondensierte Dioxan weiterhin unpolar vorliegt.

Der starke Abfall der Austrittsarbeit zu Beginn der Adsorption weist darauf hin, daß das Dioxan eine Orientierung zur Oberfläche einnehmen kann, die eine besonders intensive

Wechselwirkung mit der Oberfläche erlaubt – möglich wäre eine parallele Ausrichtung – und somit die Polarisierung des Dioxans auf der Silberoberfläche begünstigt. Sie ist allerdings mit einer geringen Haftwahrscheinlichkeit verbunden. Wahrscheinlich fungieren diese relativ stark polarisierten Moleküle als Kristallisationskeime für die weitere Adsorption, so daß die nächsten Teilchen bevorzugt in der Nachbarschaft haften bleiben und es letztendlich zu einem clusterartigen Wachstum kommt. Er ist mit einem Anstieg des Haftkoeffizienten bis zu einem relativen Bedeckungsgrad von etwa 0,3 verbunden. Danach ist er für die restliche Besetzung der Monolage konstant und steigt erst wieder mit der Besetzung der Multilagen auf den vierfachen Wert an. Das Dioxan kann zunehmend auch andere Orientierungen zur Oberfläche einnehmen. Diese Adsorptionsplätze bieten keine optimalen Bedingungen für eine Interaktion mit der Oberfläche, und die Austrittsarbeit nimmt nun mit steigender Bedeckung im geringeren Umfange ab. Abbildung 5.14 dokumentiert den Adsorptionsverlauf in Abhängigkeit von der Bedeckung. Dieser Mechanismus wird als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet und spiegelt die schlechte Benetzbarkeit der Silberoberfläche durch Dioxan wider.

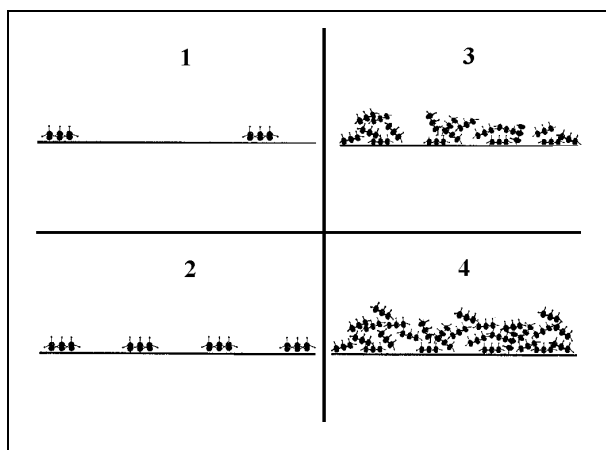


Abb. 5.14 Adsorptionsgeometrie des 1,4-Dioxans in Abhängigkeit von der Bedeckung.

Durch Zufuhr thermischer Energie wird das Dioxan mobil und kann sich auf der Oberfläche umordnen. Es wird ein höherer Ordnungszustand erreicht. Dies zeigt sich im LEED durch das Auftreten diffuser Streifen entlang der Reflexe in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung und im HREELS durch die Intensitätszunahme der Ring-Streckschwingung. Auch die Auflösung bis zu drei Lagen im TD-Spektrum weist auf einen Zustand höherer Ordnung hin. Während bei der Adsorption auch die Multilagen einen Beitrag zur Austrittsarbeit liefern, ist er bei der Desorption mit 10 meV vernachlässigbar klein. Die Gesamtänderung wird durch die vollständige Desorption der Monolage bedingt und entspricht damit der Vorstellung von einer Lage positiv polarisierter Moleküle, auf der das Dioxan unpolar kondensieren kann.

Auch die winkelabhängigen NEXAFS-Messungen zeugen von der ungeordneten Adsorption. Da die Moleküle damit verschiedene Adsorptionsgeometrien einnehmen, zeigt sich für die nahezu gefüllte Monolage keine signifikante Änderung in der Intensität der beobachteten Resonanzen in Abhängigkeit vom Winkel des eingestrahlten Lichts. Anders verhält es sich im Submonolagenbereich. Bei einem relativen Bedeckungsgrad von 0,1 sind bei streifendem Lichteinfall mit einem \vec{E} -Vektor entlang der [001]-Richtung der Ag(110)-Oberfläche die C 1s-Übergänge in die antibindenden σ^* -Orbitale deutlich schwächer ausgeprägt als beim senkrechten Lichteinfall. Dagegen nehmen die gemischten Rydberg/Wasserstoff-Resonanzen an Intensität zu. Damit scheint das Dioxan bei geringer Bedeckung eine *nahezu* parallele Orientierung zur Oberfläche zu bevorzugen, wobei die C-C-Bindung entlang der [001]-Richtung bzw. die Symmetrieachse des Moleküls entlang der Gräben ausgerichtet ist. Wir favorisieren daher das schon in früheren Arbeiten [102, 103] vorgeschlagene Adsorptionsmodell der Abbildung 5.15.

Die energetische Lage der NEXAFS-Signale ist unabhängig von der Bedeckung. Es macht also keinen Unterschied, ob es sich um Dioxan im Monolagenbereich oder um auf der Oberfläche kondensiertes Dioxan handelt. Es ist daher nicht anzunehmen, daß sich die Bindungslänge bei der Adsorption auf der Ag(110)-Oberfläche ändert. Dies korreliert mit den Beobachtungen der HREELS-Messungen [102, 103], bei der die Verluste ebenfalls keinerlei Verschiebungen mit der Bedeckung aufweisen.

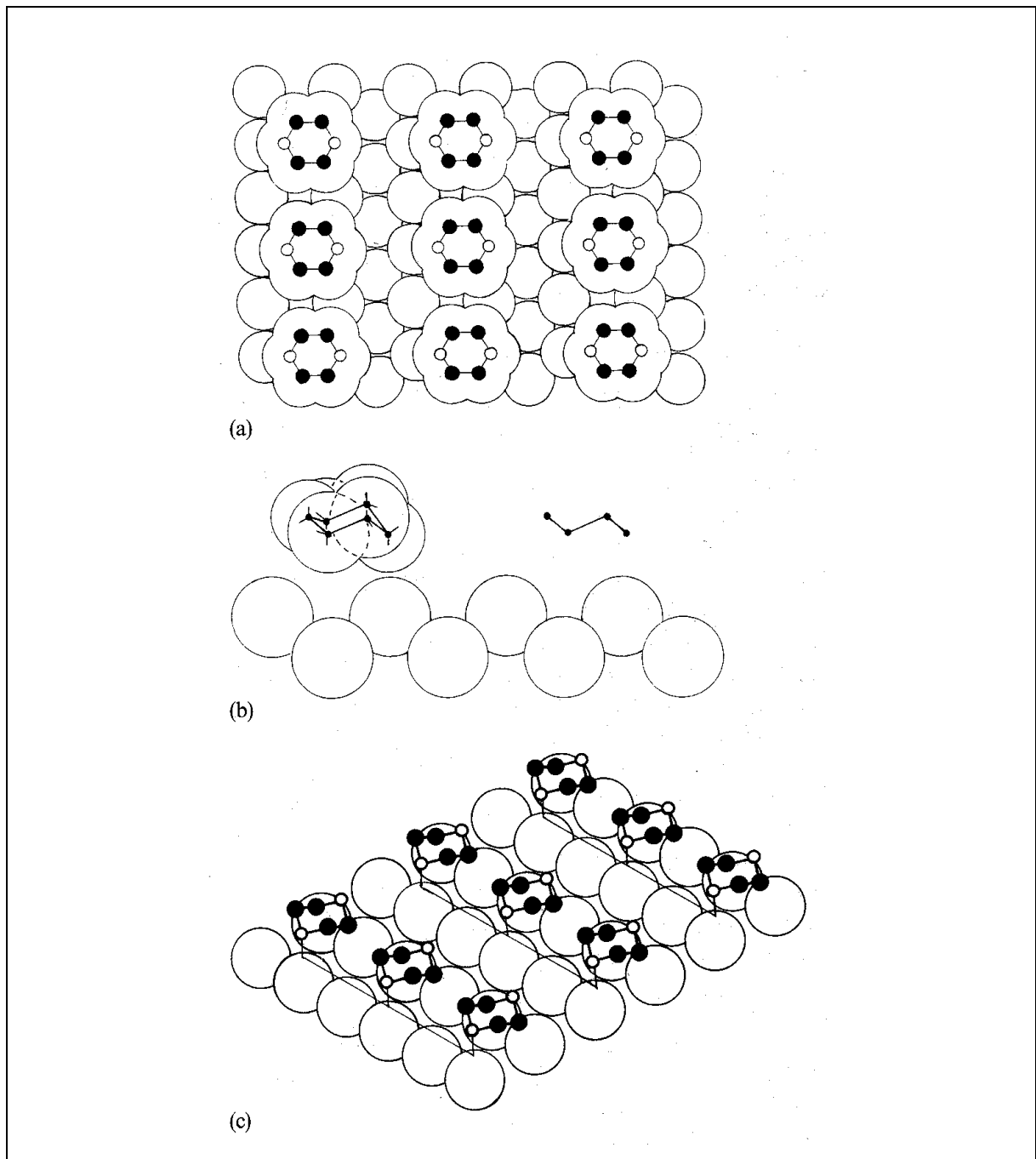


Abb. 5.15 Strukturmodell für die Adsorption von 1,4-Dioxan auf einer Ag(110)-Oberfläche unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome als (a) Aufsicht, (b) Seitenansicht und (c) perspektivische Ansicht; die kleinen Kreise sind die nicht skalierten Atome (●: Kohlenstoffatome, ○: Sauerstoffatome), die großen Kreise stellen die van der Waals-Radien dar.