

## 6 1,3,5-Trioxan auf Ag(110)

Das Trioxan ist in vielerlei Hinsicht ein interessantes Molekül. Es eignet sich wie bereits in dem einleitenden Teil erwähnt als ideales Modellsystem für die Polyoxymethylene, die sich ebenfalls aus -O-CH<sub>2</sub>-Einheiten aufbauen. Da im Gegensatz zum Dioxan die drei Sauerstoffatome des Trioxans in einer Ebene liegen, war eine Konformationsumkehr in die Wannensform bei Adsorption, wie dies beim 1,4-Dioxan geschehen kann, nicht zu erwarten. Auch wurden in der Literatur diesbezüglich keine Hinweise für die Gasphase gefunden. Allerdings können beim Trioxan *drei* Sauerstoffatome eine Bindung an die Silberoberfläche bewerkstelligen, und es stellt sich die Frage, welchen Einfluß diese Wechselwirkung auf die Stabilität des gesamten Moleküls ausübt.

Bei der Adsorption von 1,3,5-Trioxan auf der Ag(110)-Oberfläche interessierte zunächst, ob das Molekül – wie schon beim Dioxan beobachtet – unzersetzt adsorbiert und unzersetzt desorbiert. Ferner sollten die Eigenschaften des adsorbierten Moleküls wie z.B. Bindungsstärke zur Oberfläche, Ladungsverteilung, thermodynamisches und kinetisches Verhalten bei Adsorption und Desorption studiert werden.

Diesen Fragen wurden mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie, der Austrittsarbeitsänderung, der hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie, LEED- und Auger-Messungen nachgegangen. Dabei wurde der Einfluß verschiedener Parameter bei Adsorption und Desorption wie Temperatur, Heizrate, Menge des zu adsorbierenden Gases, zeitabhängige Effekte, Beschaffenheit der Oberfläche untersucht.

Mit Ausnahme der HREELS-Messungen wurden diese Experimente an der "NEXAFS"-Apparatur durchgeführt. Der Basisdruck von  $10^{-10}$  mbar konnte in diesem UHV-Rezipienten durch Einsatz des "Dosers" während des Experimentierens nahezu konstant niedrig gehalten werden. Nur wenn über einen längeren Zeitraum dem Kristall große Mengen (über 100 L) des zu adsorbierenden Gases angeboten wurden, verschlechterte sich der Druck im Laufe der Messungen auf ca.  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Eichung der Dosen erfolgte mit Hilfe von entsprechenden dosisabhängigen TD-Messungen bei Direkteinlaß und ist im Kapitel 4.1.2 ausführlich

dargestellt. Die Reinigung der cyclischen Ether sowie die Durchführung der Adsorption wird in Kapitel 4.3.2 beschrieben.

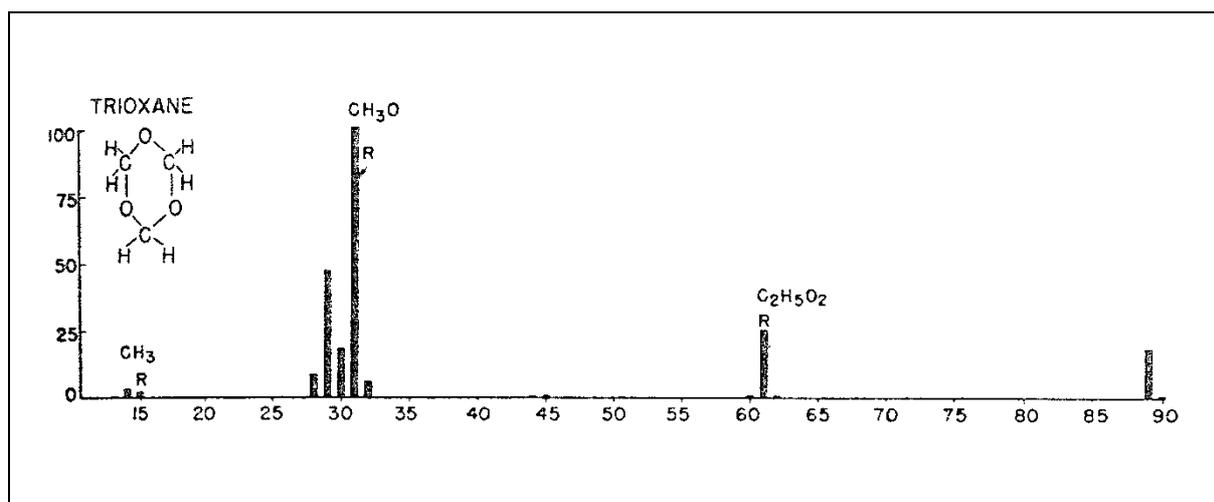
Die Ergebnisse der Messungen zeigten, daß nur ein Teil des Trioxans molekular adsorbiert und bei der thermischen Desorption die Oberfläche ohne Fragmentierung verläßt. Die Spektren werden in Kapitel 6.1 vorgestellt. Leider kommt es auch zu einer partiellen Zersetzung des Moleküls mit anschließenden chemischen Reaktionen, die das Szenario ziemlich kompliziert gestalten. Dabei entstehen u.a. geladene Fragmente, die sich durch hohe Bindungsfestigkeit zur Oberfläche und starke Wechselwirkungen mit den sie umgebenden adsorbierten Teilchen auszeichnen. In Kapitel 6.2 werden die einzelnen Bruchstücke und ihre anschließenden chemischen Umwandlungen behandelt. In Kapitel 6.3 erfolgt dann die Zusammenfassung.

## **6.1 Die Adsorptionseigenschaften des Trioxans – Ergebnisse und Diskussion**

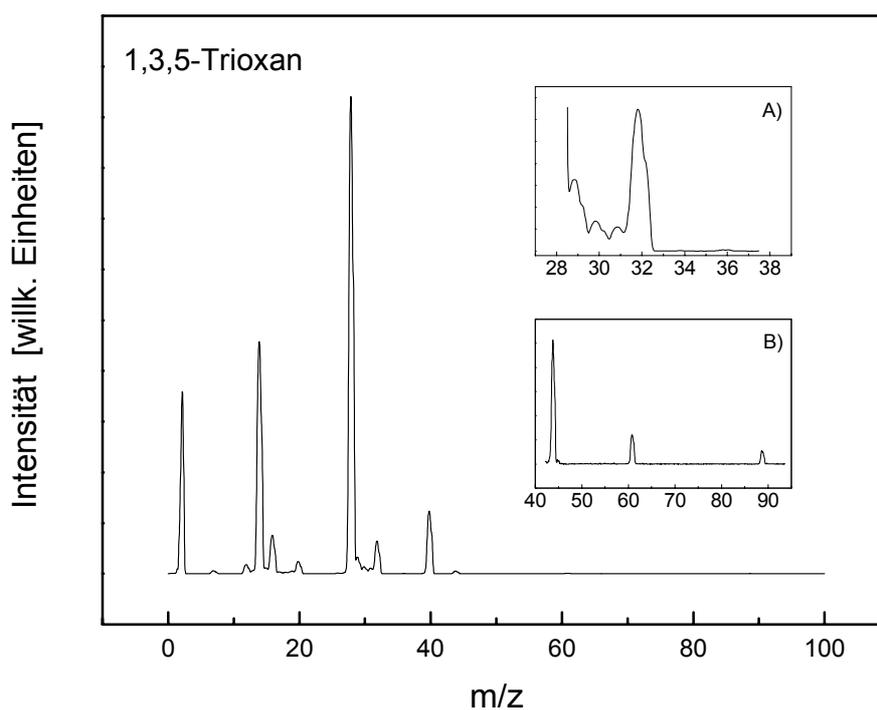
### **6.1.1 Thermodesorptionsspektroskopie (TDS)**

#### 6.1.1.1 Das Massenspektrum von Trioxan

Ein Massenspektrum von Trioxan, das mit dem an der UHV-Kammer befindlichen Massenspektrometer der Fa. Balzers bei einem Kammerdruck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar aufgenommen wurde, ist in Abbildung 6.1 dem Literaturspektrum [112] gegenübergestellt. Die Intensitätsverteilung ist in beiden Spektren unterschiedlich. Als Hauptfragment erscheint im Literaturspektrum ein Signal bei einem Masse-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) von 31. Weitere Fragmente finden sich bei  $m/z = 61$  und  $89$ , sowie bei  $15$ ,  $29$  und  $30$ . Auffällig ist hierbei die relativ geringe Intensität des Fragments bei  $m/z = 30$ , das dem Formaldehyd zuzuordnen wäre. Trioxan, das sich als cyclisches Trimer des Formaldehyds chemisch recht leicht wieder in dieses zersetzen läßt, zeigt ein anderes Fragmentierungsverhalten, wenn es durch Elektronenstoß induziert wird. Diese schon von Langer 1949 beschriebene Beobachtung läßt sich über eine Struktur gemäß Abbildung 6.2 erklären, bei der die Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Umstrukturierung des Moleküls führen.



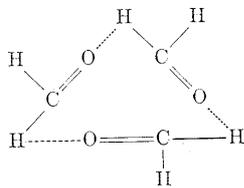
**Abb. 6.1 a)** Massenspektrum von 1,3,5-Trioxan; Literaturspektrum [112] (Elektronenenergie: 50 eV).



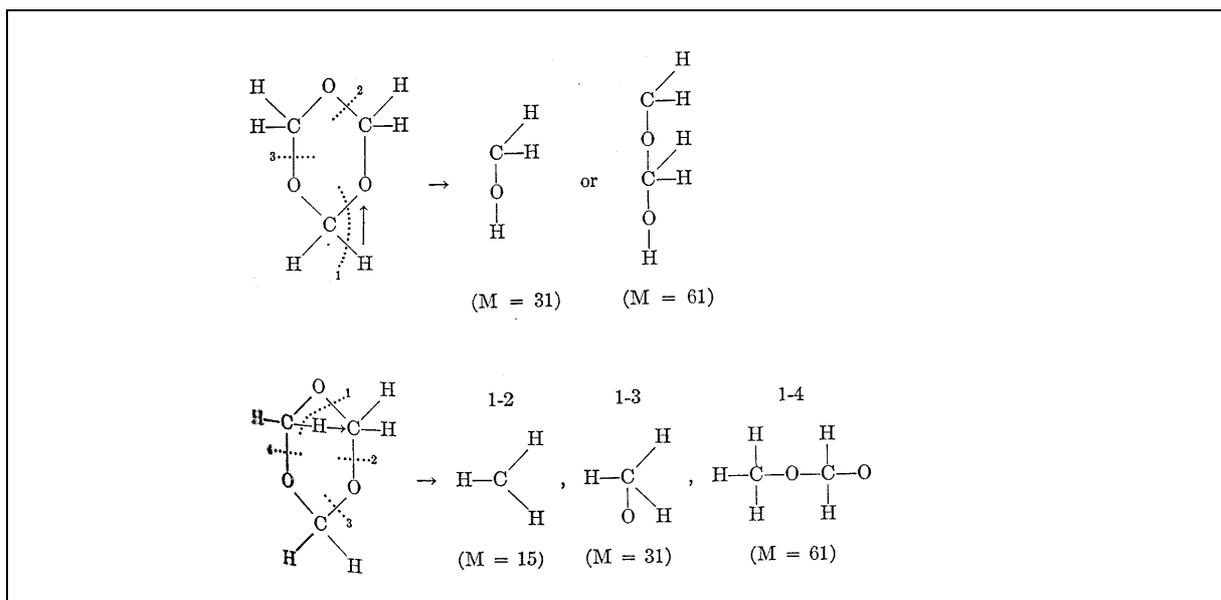
**Abb. 6.1 b)** Massenspektrum von 1,3,5-Trioxan; gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer der Fa. Balzers (Modell Prisma) bei einem eingestellten Druck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar. A) Ausschnitt des Massenspektrums im Bereich von  $m/z = 27 - 39$ . B) Ausschnitt des Massenspektrums im Bereich von  $m/z = 40 - 95$  mit den Molmassenpeak bei 89.

Mit dem hier verwendeten Quadrupolmassenspektrometer sind die Intensitäten der Fragmente mit kleinem  $m/z$ -Verhältnis besonders groß dargestellt. Ferner kommt es durch die Zersetzung der Moleküle an den Glühkathoden und wegen der schlechten Abpumpbarkeit der dabei entstandenen Bruchstücke wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid zu einer Anreicherung in der Apparatur. Daher weist das Massenspektrum im Vergleich zum Literaturspektrum zwar die gleichen Fragmente auf, jedoch sind die kleinen Bruchstücke wesentlich intensiver abgebildet. Als Hauptfragment dominiert hier  $m/z = 28$ , gefolgt von  $m/z = 14$ . Argon ( $m/z = 40$  bzw. 20) wird beim Einlaß größerer Gasmengen aus der Getterpumpe freigesetzt.

Trioxan besitzt die Molmasse 90; durch Entfernen eines Wasserstoffatoms erscheint im Spektrum das Signal bei 89. Die formale Abspaltung von Kohlenmonoxid führt zu  $m/z = 61$  und könnte einem Fragment gemäß  $[\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-OH}]^+$  zugeordnet werden, das durch weiteres Abspalten von Formaldehyd in das Fragment 31 gemäß  $[\text{CH}_2\text{-OH}]^+$  überführt wird (Abb. 6.3 oben). Diese Art der Zersetzung würde aber nicht das Auftreten eines Bruchstückes bei 15 ( $[\text{CH}_3]^+$ ) erklären. Ein anderer Fragmentierungsweg ist daher in Abbildung 6.3 unten dargestellt.



**Abb. 6.2** Wasserstoffbrückenbindungen im Trioxan nach Langer[112].



**Abb. 6.3** Fragmentierung des Trioxans induziert durch Elektronenstoß im Massenspektrometer [112].

### 6.1.1.2 Dosisabhängige TD-Serien

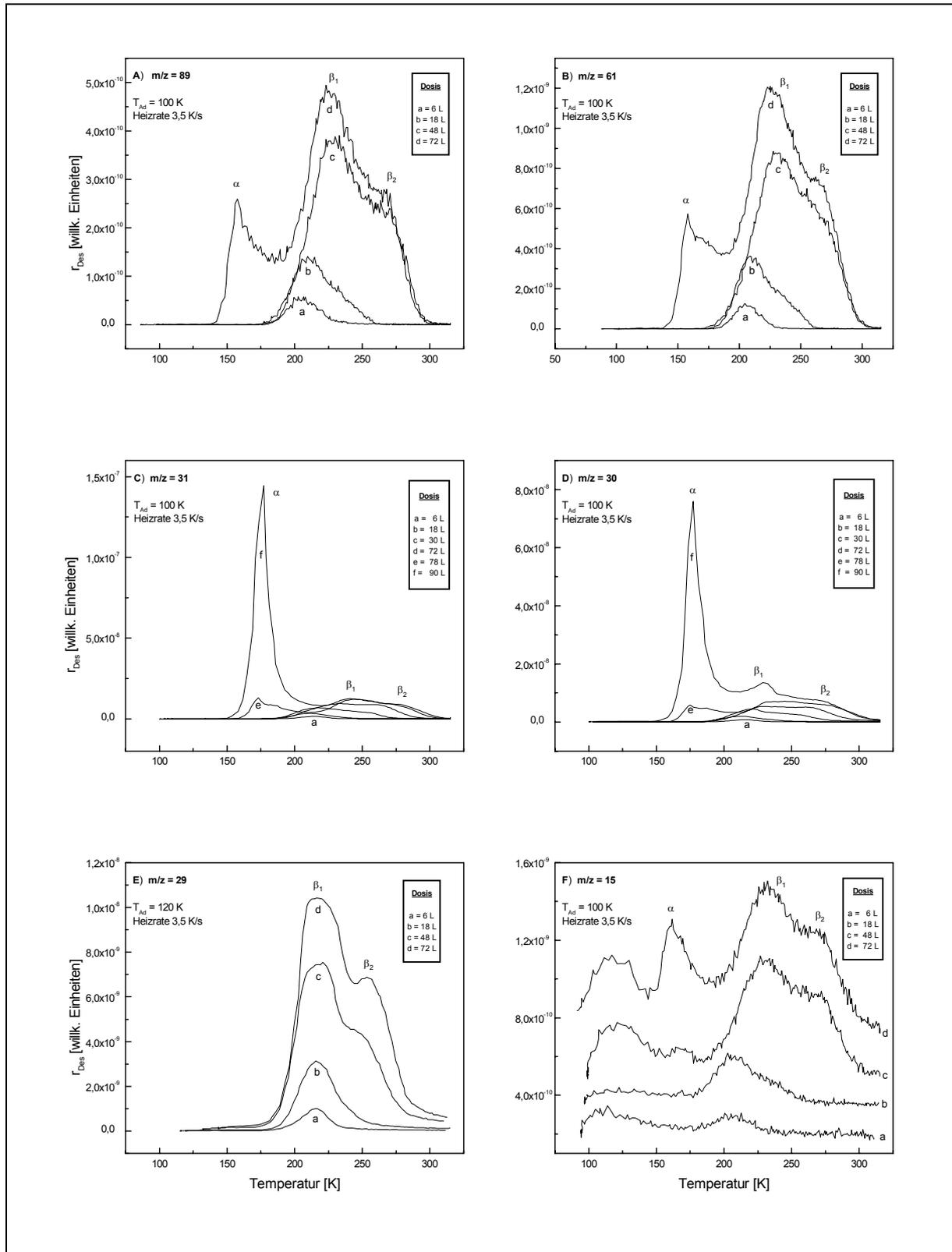
Um eine mögliche Zersetzung des Trioxans auf der Oberfläche zu studieren, wurden in Abhängigkeit von verschiedenen Dosen TD-Spektren im Temperaturbereich von 100 – 700 K für die Fragmente 89, 61, 31, 30, 29 und 15 des Trioxans, wie sie sich aus dem Fragmentierungsmuster im Massenspektrometer ergeben (Abb. 6.4), und für die thermodynamisch stabilen Zerfallsprodukte wie Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff aufgenommen (Kap. 6.2.1).

Für die in Abbildung 6.4 dargestellten TD-Spektren im Bereich von 6 – 90 L zeigte sich, daß die TD-Signale in Anzahl, Form und Desorptionstemperatur übereinstimmen. Da sie nur bezüglich ihrer Intensität Unterschiede zeigen, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit für die Desorptionsmessungen des Trioxans das Fragment mit der größten Intensität – d.h. das Fragment 31 – verwendet und abgebildet.

Die dosisabhängigen Messungen wurden für einen Bereich von 3 – 150 L bei einer Adsorptionstemperatur von 110 K und einer Heizrate von 3,5 K/s durchgeführt. Die Analyse der Daten erfolgte wie schon bei der Auswertung der Adsorption von 1,4-Dioxan auf der Ag(110)-Oberfläche rechnergestützt.

In Abbildung 6.5 werden die Spektren  $m/z = 31$  (Hauptfragment der Trioxanfragmentierung im Massenspektrometer) für 3 – 108 L als Übersicht vorgestellt, genauere Details können den Spektren in Abbildung 6.7 A) – D) entnommen werden.

In Abbildung 6.6 kann wiederum der Verlauf der Desorption anhand des "Layerplots" verfolgt werden. Zu dieser Darstellung gelangt man durch Integration der Thermodesorptionsspektren von der Hochtemperaturseite (Abb. 6.8) und Auftragung der Desorptionsrate über der noch auf der Oberfläche befindlichen Restbedeckung an Trioxan. Von rechts nach links beschreibt die Funktion dann, ausgehend von der Anfangsbedeckung, die Desorptionsrate mit abnehmender Bedeckung.



**Abb. 6.4** TD-Spektren im Bereich von 6 – 90 L für verschiedene Masse/Ladungsverhältnisse:  
 A) 89, B) 61, C) 31, D) 30, E) 29 und F) 15.

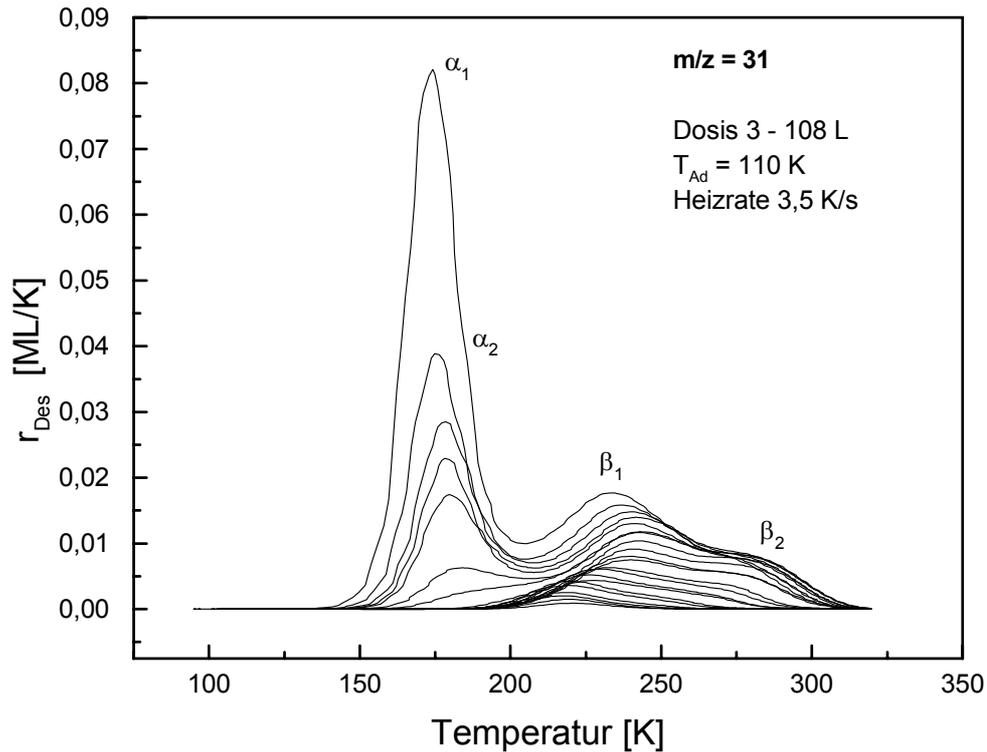


Abb. 6.5 Übersicht der TD-Spektren für  $m/z = 31$  bei  $T_{Ad} = 110$  K im Bereich von 3 – 108 L.

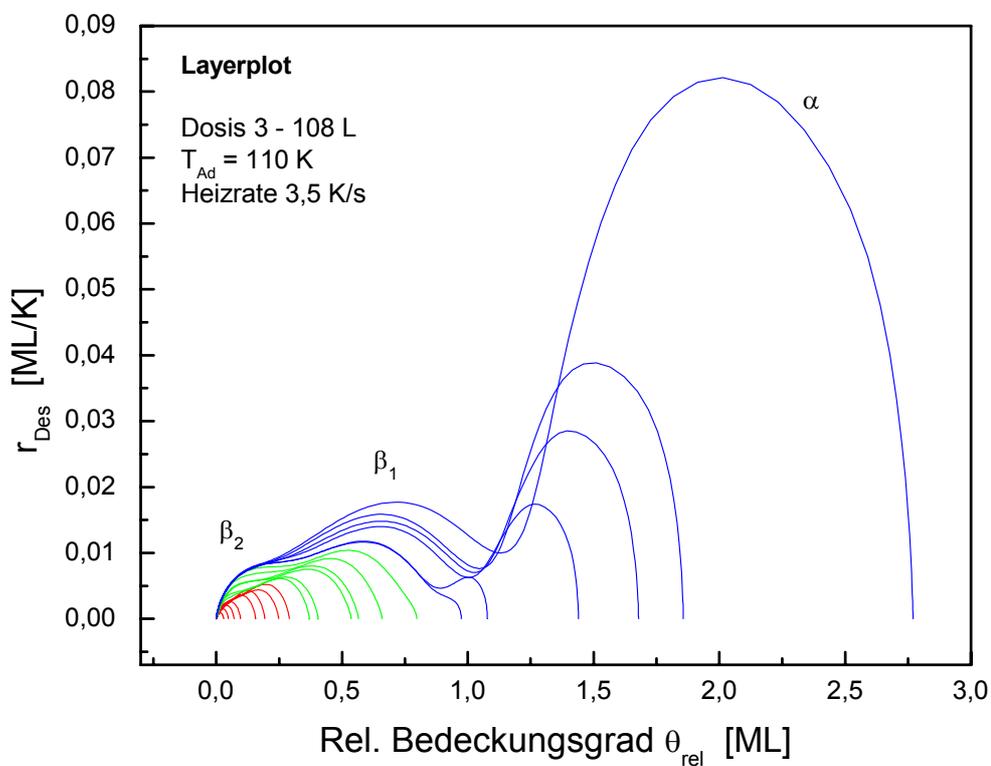


Abb. 6.6 Auftragung der Desorptionsrate über der Bedeckung ("Layerplot").

Das TD-Spektrum für eine Dosis von 3 L (Abb. 6.7 A) zeigt ein einzelnes Signal  $\beta_1$  bei einem Temperaturmaximum von ca. 220 K. Bei 12 L ist auf der Hochtemperaturseite schon eine leichte Schulter des  $\beta_2$ -Zustandes erkennbar, die dann bei 15 L im Spektrum deutlich sichtbar ist. Die Desorptionstemperatur liegt hier bei ca. 245 K.

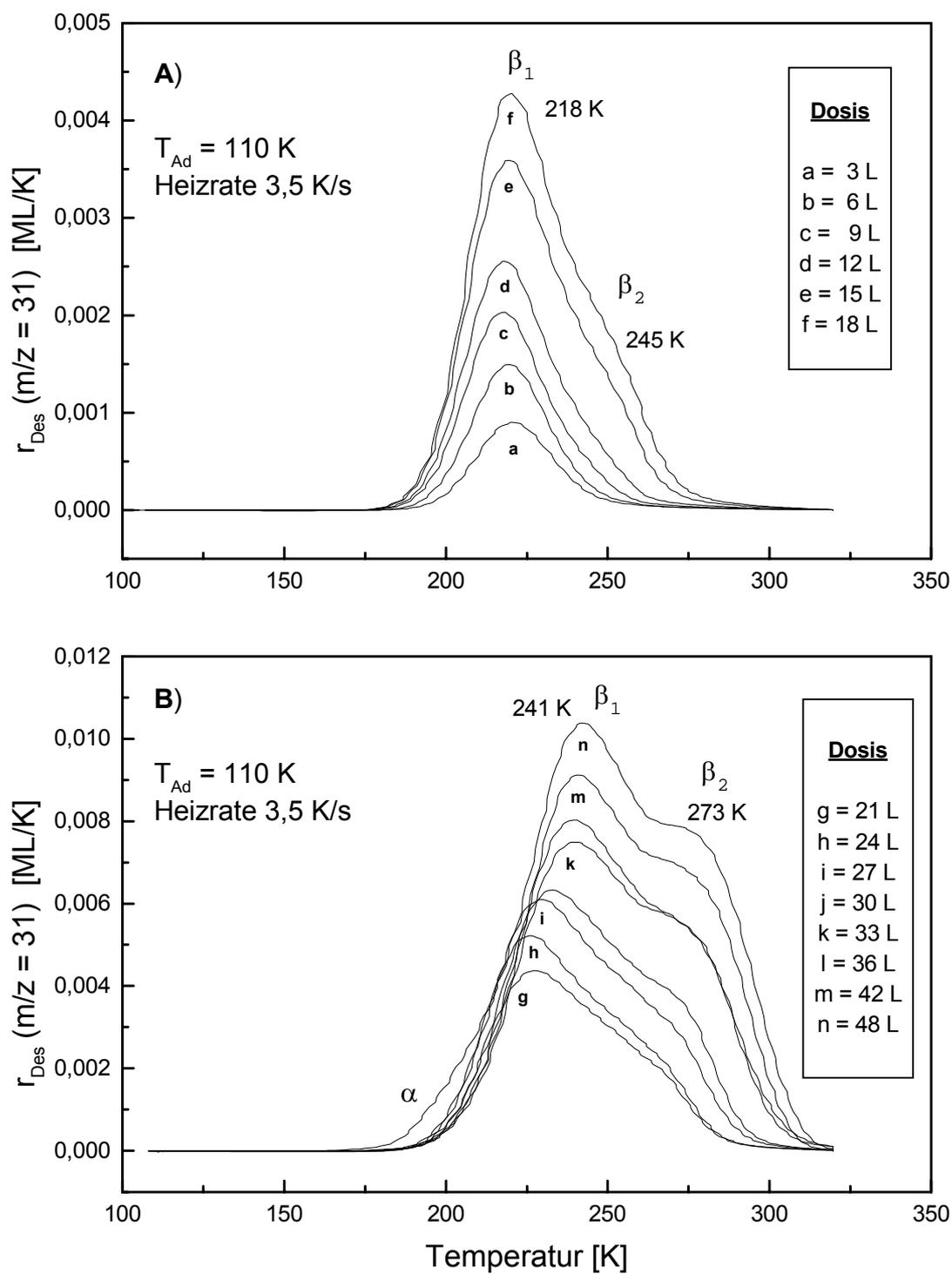
Während der  $\beta_1$ -Zustand im Bereich von 3 – 18 L eine Desorptionsordnung von nahezu eins aufweist – die Spektren zeigen lediglich eine geringfügige Verschiebung des Maximums von etwa 2 K zu kleineren Temperaturen – erhöht sich im Bereich von 18 – 48 L die Temperatur des Desorptionsmaximums kontinuierlich bis 241 K. Für den gleichen Dosisbereich verschiebt sich ebenfalls das Signal des  $\beta_2$ -Zustands bis 273 K (Abb. 6.7 B).

Ab einer Dosis von 48 L ändert sich das Bild noch einmal. Der  $\beta_2$ -Zustand, der nun sein Maximum bei ca. 278 K aufweist, geht in die Sättigung, wobei der  $\beta_1$ -Zustand unter Änderung seiner Maximaltemperatur in Richtung niedrigerer Temperatur weiter in seiner Intensität zunimmt (Abb. 6.7 C).

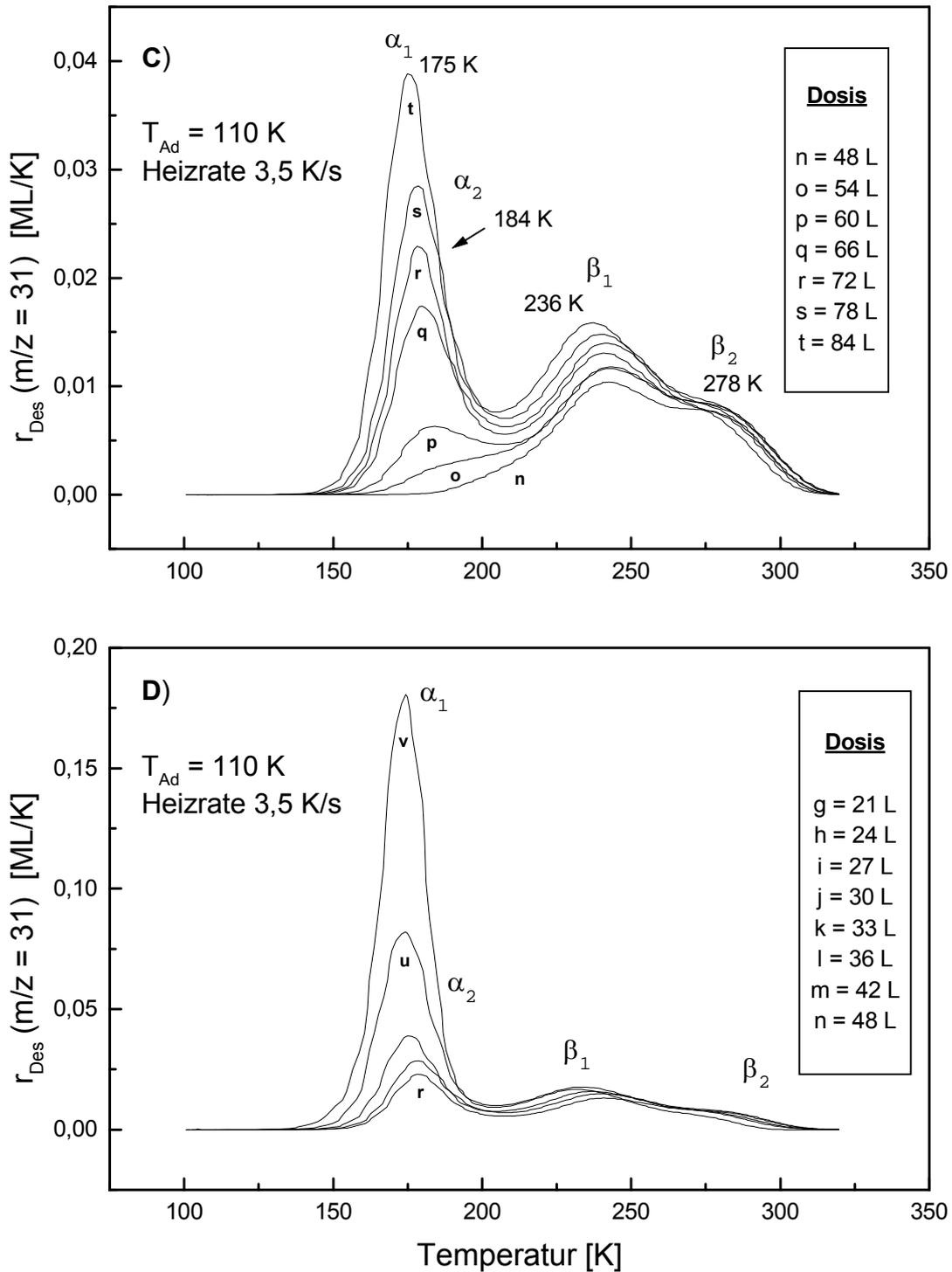
Vor Abschluß der ersten Lage erscheint im Spektrum bei 48 L ein Signal bei ca. 175 K. Es geht in dem hier vermessenen Dosisbereich nicht in die Sättigung und wird den Multilagen ( $\alpha_1$ ) zugeordnet. Bei kleineren Dosen (66 L, 72 L) ist ähnlich der Monolage eine Schulter ( $\alpha_2$ ) des stärker bevölkerten  $\alpha_1$ -Zustandes bei ca. 184 K sichtbar. Die für Multilagen häufig beobachtete Kinetik der Desorption nullter Ordnung konnte hier nicht beobachtet werden. Die Trioxanmoleküle der kondensierten Phase desorbieren nach einer Ordnung größer eins; die Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen beträgt mit steigender Bedeckung ca. 5 K (Abb. 6.7 D).

TD-Signal	T <sub>Des</sub>	m/z im MS	Vermutliche Fragmente im MS
$\alpha_1$	170 – 175 K	89	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>
$\alpha_2$	184 K		
$\beta_1$	218 – 241 K	61	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> OH
$\beta_2$	245 – 278 K	31	CH <sub>2</sub> OH

**Tab. 6.1** TD-Signale des unzersetzt desorbierenden Trioxans.



**Abb. 6.7** TD-Messungen für  $m/z = 31$  bei  $T_{Ad} = 110 \text{ K}$  im Dosisbereich von A) 3–18 L, B) 21–48 L.



**Abb. 6.7** (Fortsetzung). TD-Messungen für  $m/z = 31$  bei  $T_{Ad} = 110 \text{ K}$  im Dosisbereich von C) 48 – 84 L, D) 72 – 150 L.

## Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Größen bei Adsorption und Desorption

Für die Normierung der Desorptionsrate, die in willkürlichen Einheiten gemessen wird, wird der *relative Bedeckungsgrad*  $\theta_{rel}$  über die Festlegung der Monolage eingeführt. Da im Falle des Trioxans kein strenges Lagenwachstum vorliegt, mußte eine Abschätzung der vollständig ausgebildeten Monolage erfolgen. Zu diesem Zweck wird der Verlauf des TD-Spektrums für 84 L, bei dem die erste Lage gesättigt ist und die Moleküle bereits die Multilagen besetzen, unter Vernachlässigung der Multilagen extrapoliert und die Größe der Fläche unter der Kurve bestimmt. Alle übrigen Flächen werden zu diesem Flächeninhalt in Relation gesetzt.

Die andere Möglichkeit zur Bestimmung des Flächeninhalts der Monolage besteht in der Integration aller Spektren von der Hochtemperaturseite und der Auftragung der Restbedeckung über die Temperatur. Der Normierungsfaktor wird dem Abschnitt der Ordinate entnommen. Er ist in Abbildung 6.8 bereits berücksichtigt worden. Durch Rückdifferenzieren erhält man die TD-Spektren mit normierter Desorptionsrate. Diese Art der Normierung erlaubt allerdings keine Aussagen über die *absolute* Teilchenzahl auf der Oberfläche.

Bei beiden Verfahren ergibt sich, daß bei einer Dosis von  $57 \pm 2$  L der relative Bedeckungsgrad  $\theta_{rel}$  gleich eins gesetzt werden kann.

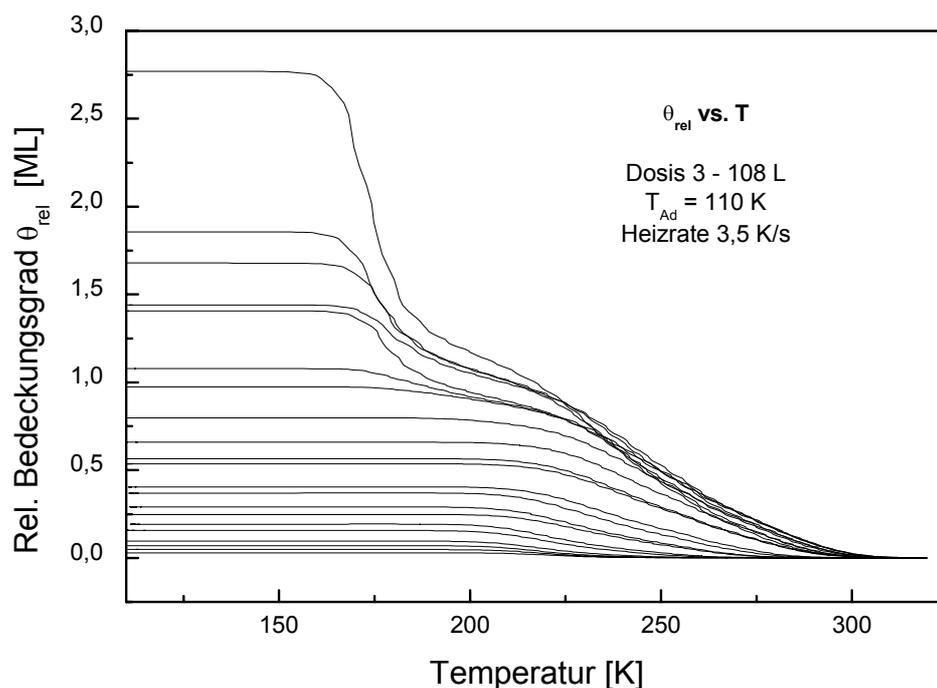


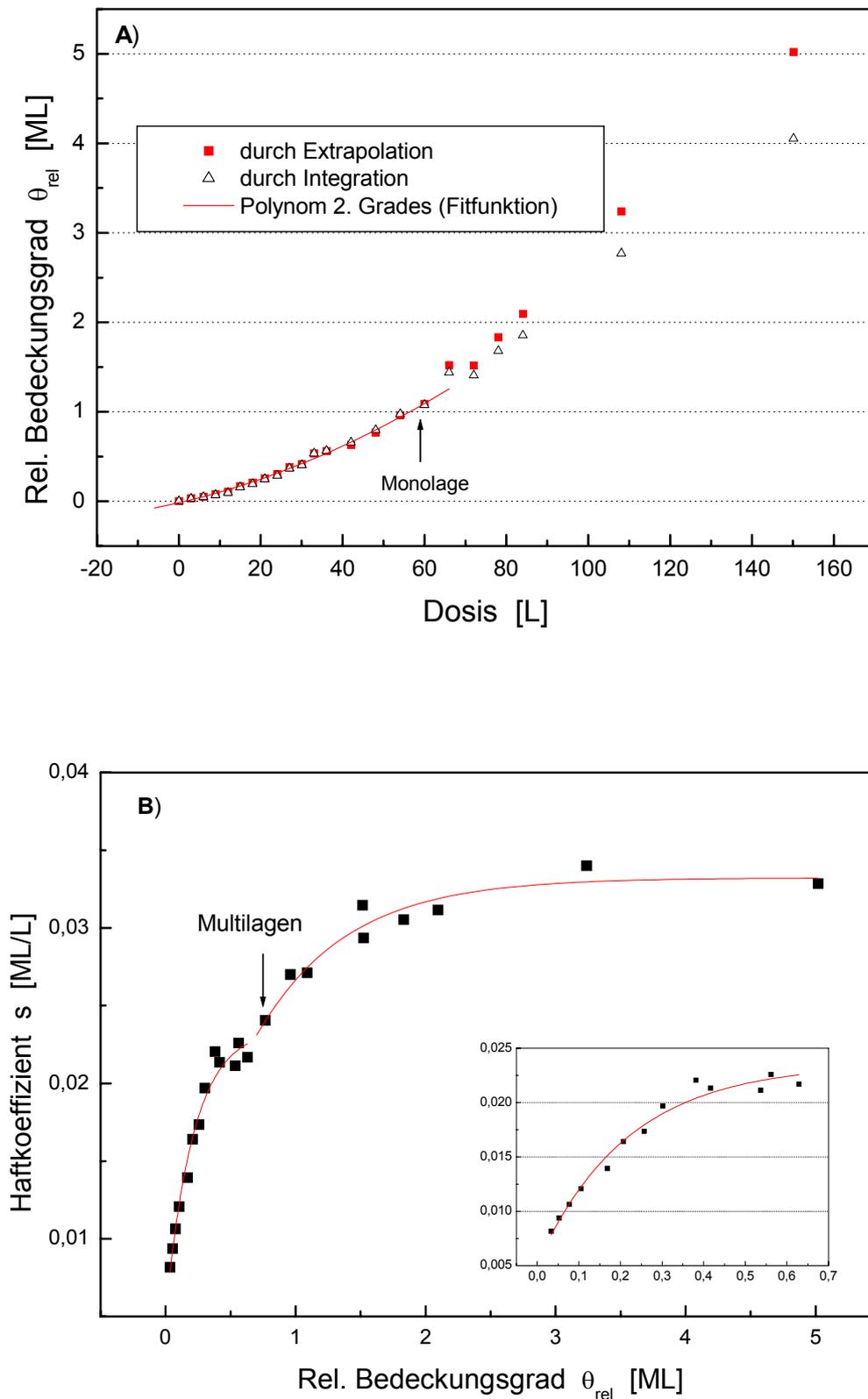
Abb. 6.8 Auftragung der Restbedeckung über der Temperatur für den Bereich 3 – 108 L.

Eine Auftragung der relativen Bedeckung über der Dosis kann Auskunft über den Verlauf der Adsorption geben. Aus Abbildung 6.9 A) ist zu erkennen, daß die Bedeckung der Oberfläche zu Beginn der Adsorption relativ langsam ansteigt, d.h. die Haftwahrscheinlichkeit gering ist. Mit steigender Dosis steigt sie dann stärker an, um dann bis zum Abschluß der Monolage nahezu linear mit der Dosis zuzunehmen. Die Besetzung der Monolage kann durch ein Polynom zweiten Grades beschrieben werden. Nach Abschluß der Monolage ändert sich die Steigung des Graphen etwa um den Faktor 1,5. Es kommt zur Kondensation des Trioxans.

Noch deutlicher zeigt sich das Wachstumsverhalten in einer Auftragung des Haftkoeffizienten (entsprechend der Steigung der Funktion in Abb. 6.9 A) über den relativen Bedeckungsgrad (Abb. 6.9 B). Die Haftwahrscheinlichkeit nimmt mit steigender Bedeckung bis ca. 0,35 ML zu, um dann bis zum Abschluß der Monolage konstant etwa 0,02 ML/L zu betragen. Mit Besetzung der Multilagen steigt sie dann wieder an. Die Adsorption im Bereich der Monolage als auch der Multilagen kann jeweils durch eine exponentielle Funktion beschrieben werden.

Ein ähnliches Wachstumsverhalten wurde bereits beim 1,4-Dioxan beobachtet. In beiden Fällen findet die Besetzung der Multilagen bereits *vor* Abschluß der Monolage statt. Die Haftwahrscheinlichkeit der ersten auftreffenden Teilchen ist eher gering. Sie steigt mit der Besetzung der Oberfläche, was auf einen Keimbildungsmechanismus schließen läßt, d.h. die weitere Adsorption findet bevorzugt an den Rändern bereits adsorbierter Teilchen statt. Es entstehen wahrscheinlich erst zweidimensionale Inseln. Bevor die Monolage vollständig gefüllt ist, kommt es zur Ausbildung kleiner Cluster. Es liegt also bei beiden Adsorptionssystemen ein Volmer-Weber-Wachstum vor.

Beim Trioxan ist jedoch der *sehr kleine* Haftkoeffizient im Verhältnis zur angebotenen Dosis auffällig. Hier müssen mehrere Umstände in Betracht gezogen werden: Erstens handelt es sich bei den Dosen um unkorrigierte Werte. Auf die Einführung eines Faktors, in dem die Sensitivität des Trioxans eingeht, wurde nämlich verzichtet, da die entsprechende Literatur [113] zum Trioxan keine Angaben macht und die Abschätzung auf der Grundlage ähnlicher chemischer Verbindungen relativ willkürlich wäre (er könnte etwa bei 6 liegen). Daher sind die hier gemachten Angaben zum Druck und damit zur Dosis auf die Ionisationswahrscheinlichkeit vom Stickstoff normiert. Da andere Arbeiten zum Adsorptionsverhalten von Trioxan ebenfalls auf die Einführung des Empfindlichkeitsfaktors verzichtet haben, ist es möglich, die dort angegebenen Dosen direkt zu vergleichen.



**Abb. 6.9** A) Auftragung des relativen Bedeckungsgrades  $\theta_{rel}$  über der Dosis; B) Auftragung des Haftkoeffizienten  $s$  über dem relativen Bedeckungsgrad  $\theta_{rel}$ .

Zweitens reduziert sich die angebotene Dosis Trioxan um den Anteil der Zerfallsprodukte, was ebenfalls zu einer geringeren Bedeckung mit Trioxan führt. Diese Zerfallsprodukte können unter Umständen zu einer Vergiftung der Oberfläche führen, so daß eine weitere Adsorption von Trioxan erschwert ist.

Drittens könnte man vermuten, daß das bei dem relativ kompakten Molekül nur bestimmte Orientierungen zur Oberfläche zu einer erfolgreichen Adsorption führen. Denkbar wäre, daß die nahezu parallele Ausrichtung, bei der möglichst viele Sauerstoffatome mit der Oberfläche wechselwirken können, besonders bevorzugt ist, da die Affinität des Silbers zum Sauerstoff sehr groß ist.

Unter Berücksichtigung der letzten beiden Faktoren ist auch der Anstieg des Haftkoeffizienten um den Faktor 1,5 bei der Ausbildung der Multilagen erklärlich: Zum einen bleibt der Zerfall des Trioxans auf die Monolage beschränkt (Kap. 6.2.1.2), so daß ab der Besetzung der zweiten Lage kein Trioxan mehr "verloren" geht. Zum anderen könnte die Orientierung des Moleküls bei der Adsorption auf bereits kondensierten Trioxan nicht so vorgegeben sein wie bei der Adsorption auf der reinen Silberoberfläche.

Die zwei Adsorptionsphasen sowohl für die Monolage ( $\beta_1, \beta_2$ ) als auch für die Multilagen ( $\alpha_1, \alpha_2$ ) sind vermutlich auf die intermolekularen Wechselwirkungen des Trioxans mit den Fragmenten zurückzuführen. Die Trioxanmoleküle, die aufgrund ihrer räumlichen Nähe zu bestimmten Fragmenten stärkeren attraktiven Kräften ausgesetzt sind, weisen auch eine höhere Aktivierungsenergie der Desorption auf ( $\beta_2$ -Phase). Dieser Effekt ist so stark, daß er sich auch in den Multilagen bemerkbar macht. Besonders betroffen sollten Moleküle der zweiten Lage sein, die in der Nähe der Fragmente adsorbieren. Dies zeigt sich auch darin, daß der  $\alpha_2$ -Zustand gerade bei kleinen Dosen besonders gut in den Spektren sichtbar ist. Der Aufbau weiterer Lagen ( $\alpha_1$ ) sollte unbeeinflusst von der Oberfläche und den adsorbierten Molekülen der Monolage erfolgen.

Auch die unterschiedliche Position des Desorptionsmaximums in den TD-Spektren belegt sehr gut die Natur der verschiedenen Wechselwirkungen. Im Bereich von 3 – 18 L zeigt eine Desorptionskinetik nahezu erster Ordnung, daß die Desorption der Trioxanmoleküle unabhängig voneinander mit einer konstanten Aktivierungsenergie erfolgt. Lediglich die leichte

Verschiebung von 2 K zu niedrigeren Temperaturen weist auf repulsive Kräfte zwischen den Trioxanmolekülen hin, die aber bei kleinen Bedeckungen kaum wirksam werden.

Mit zunehmender Bedeckung des Trioxans und damit auch seiner Fragmente nehmen die Maximaltemperatur und die Intensität des  $\beta_2$ -Signals zu. Die Anwesenheit der Fragmente beeinflusst auch den Hauptteil der Trioxanmoleküle, der in der  $\beta_1$ -Phase adsorbiert, da sich sein Signal ebenfalls bis 48 L zu höheren Temperaturen verschiebt. Dies demonstriert die recht starke laterale Wechselwirkung der Teilchen untereinander, auch wenn sie sich nicht in unmittelbarer Nachbarschaft befinden. Trioxanmoleküle in der  $\beta_2$ -Phase könnten durch die geladenen Oberflächenfragmente polarisiert werden und so auf die Polarisierung weiterer Moleküle einwirken.

Ab 48 L zeigt das  $\beta_1$ -Signal eine nochmalige Änderung seiner Lage im Spektrum. Die Verschiebung nun zu niedrigeren Temperaturen weist auf repulsive Kräfte innerhalb der Adsorptionsschicht hin, die vermutlich durch das Auffüllen freier Adsorptionsplätze innerhalb der Monolage und der damit erfolgten dichteren Packung der Trioxanmoleküle induziert werden. Gleichzeitig deutet das Signal der Multilagen vor Abschluß der Monolage ab 48 L ein ungeordnetes Wachstum an. Dies könnte durch die Anwesenheit geladener Zerfallsprodukte unterstützt werden, die durch die attraktiven Wechselwirkungen mit dem Trioxan der zweiten Lage einen Platzwechsel des Trioxans zur Monolage hemmen.

Für die ab 48 L beobachtete Sättigung des  $\beta_2$ -Zustandes ist folgende Ursache denkbar. Die Trioxanmoleküle des  $\beta_2$ -Zustandes besetzen Adsorptionsplätze, die denen der Fragmente benachbart sind. Kommt die Zersetzung und damit die Bildung weiterer Fragmente zum Erliegen (Kap. 6.2.1.2), können nur noch Plätze in der Umgebung bereits vorhandener Fragmente besetzt werden, und das  $\beta_2$ -Signal geht in die Sättigung. Eine Zersetzung des cyclischen Ethers wäre z.B. gehemmt, wenn bestimmte Oberflächengeometrien, die für den Zerfall evident wären, nicht mehr zur Verfügung ständen.

Die für Multilagen eher atypische Desorptionsordnung läßt darauf schließen, daß auch in der kondensierten Phase repulsive Kräfte zwischen den Trioxanmolekülen wirksam sind.

Aus einer Serie von TD-Spektren werden Wertepaare von Restbedeckung und Rate bei konstanter Temperatur entnommen und gegeneinander aufgetragen, die entsprechenden Isothermen sind in Abbildung 6.10 dargestellt.

Bei Isothermen unterhalb von 200 K (Abb. 6.10 A) ist erwartungsgemäß ein starker linearer Anstieg der Desorptionsrate erst mit Bedeckungen oberhalb der Monolage zu beobachten, der auf die Desorption der Multilagen zurückzuführen ist.

Für Temperaturen, die zwischen den beiden nicht vollständig aufgelösten Signalen von Monolage und Multilagen liegen ( $\sim 200$  K, Abb. 6.10 B), steigt schon bei kleinen Bedeckungen die Rate leicht an, bleibt dann bis ca. 0,6 Monolagen konstant, um mit der Besetzung der Multilagen wieder zuzunehmen.

Im Desorptionsbereich der Monolage von etwa 200 – 280 K (Abb. 6.10 B) verhält sich die Funktion nicht eindeutig, d.h. zu einer gegebenen Bedeckung existieren verschiedene Desorptionsraten. Dies ist auf die stetige Änderung der Desorptionsenergien der beiden Monolagenzustände zurückzuführen, die durch die jeweils vorherrschenden attraktiven bzw. repulsiven Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle auf der Oberfläche beeinflusst werden. Je nach betrachteter Isotherme tragen mal nur der  $\beta_1$ -Zustand bzw. der  $\beta_2$ -Zustand und mal auch beide gemeinsam zur Restbedeckung und zur Desorptionsrate bei. Bis ca. 225 K macht sich auch die Überlagerung von Monolagen- und Multilagenpeak bemerkbar.

Bei Isothermen um 220 K kommt es erst zu einem leichten Anstieg der Desorptionsrate, da bei kleinen Restbedeckungen das Maximum des  $\beta_1$ -Zustandes in diesem Temperaturbereich liegt. Aufgrund einer Verschiebung der Signale  $\beta_1$  und  $\beta_2$  zu höheren Temperaturen nimmt sie im weiteren Verlauf mit steigender Restbedeckung wieder ab, um dann bei einer Restbedeckung von ca. 0,9 senkrecht anzusteigen. Da das Desorptionsmaximum des  $\beta_1$ -Signals bei Dosen ab 48 L wieder bei niedrigeren Temperaturen liegt, ist die Restbedeckung des  $\beta_1$ -Zustandes geringer und die Desorptionsrate höher. Gleichzeitig führt die Ausbildung der Multilagen und die Überlagerung mit dem  $\beta_1$ -Zustand zu einer Erhöhung der Restbedeckung, so daß sie in der Konsequenz konstant bleibt, sowie zu einer Erhöhung der Desorptionsrate.

Ab 280 K, bei dem die Desorption nur aus dem  $\beta_2$ -Zustand erfolgt, ist ein linearer Anstieg der Desorptionsrate mit der Restbedeckung zu beobachten.

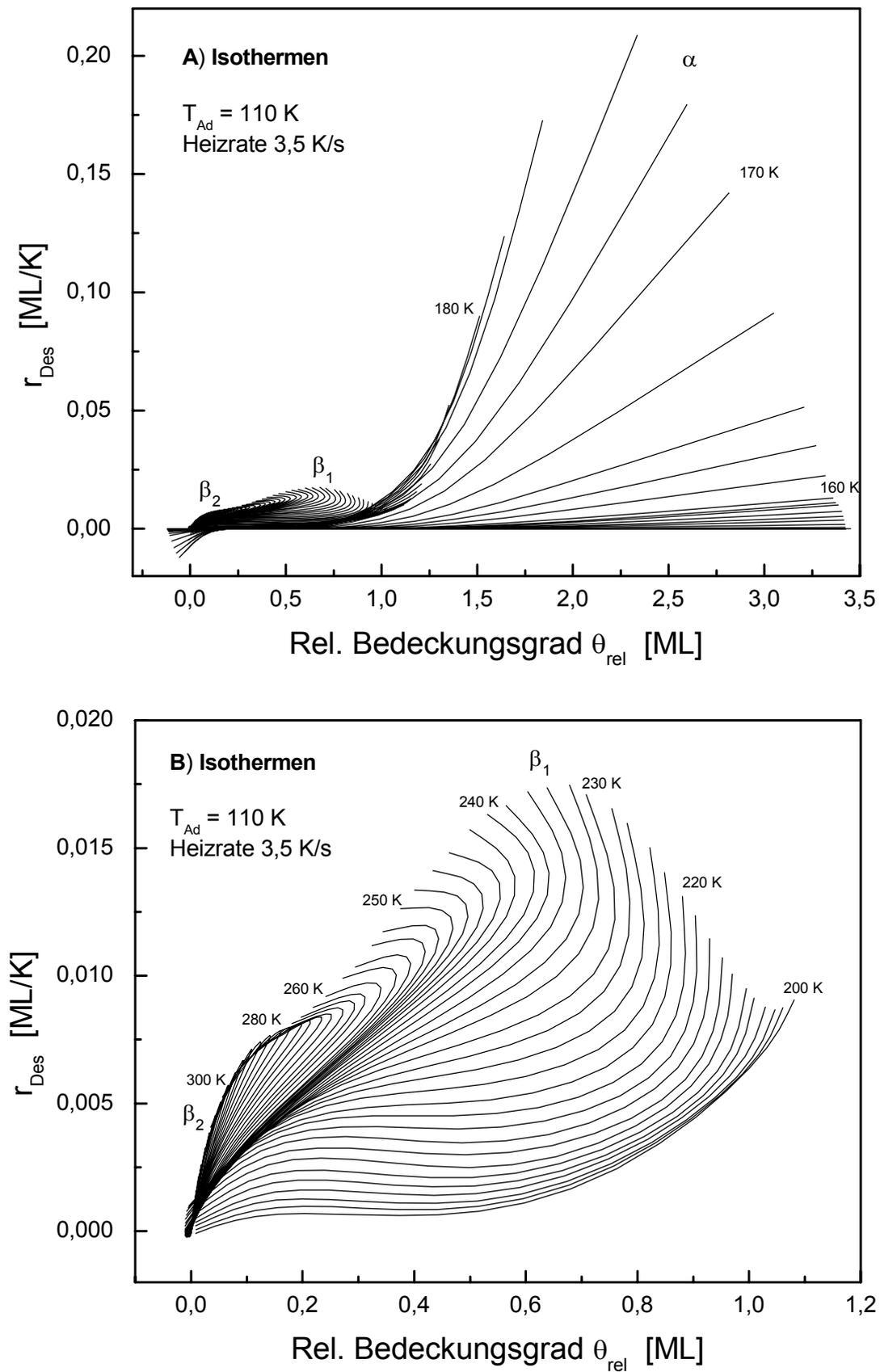


Abb. 6.10 Isothermen. A) ab 100 K, B) ab 200 K.

---

Für die Bestimmung der *Aktivierungsenergie der Desorption*  $\Delta E_{Des}^*$  von Trioxan wurden unterschiedliche Auswertemethoden bemüht. Leider nur mit unbefriedigenden Erfolg.

Bei dem hier vorliegenden sehr komplexen Adsorptionssystem beeinflussen die lateralen Wechselwirkungen der verschiedenen Fragmente die Desorption des Trioxans. Dies zeigt sich im TD-Spektrum an der Lage und Form der TD-Signale. So existieren sowohl für die Monolage als auch für die Multilagen *zwei* verschiedene Adsorptionsphasen als direkte Folge dieser Wechselwirkungen. Die ständig sich ändernde Lage des Peakmaximums innerhalb der Monolage macht die Bestimmung einer einheitlichen Desorptionsordnung unmöglich.

Auch die sogenannten vollständigen Methoden (King, Bauer), die die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Bedeckung berücksichtigen, führen bei sehr komplexen Systemen nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. Neben einer starken Streuung der Aktivierungsenergien mit der Bedeckung sind die berechneten Werte mit maximalen 30 kJ/mol viel zu niedrig und daher physikalisch unsinnig. Für den  $\beta_2$ -Zustand finden sich teilweise sogar negative "Desorptionsenergien".

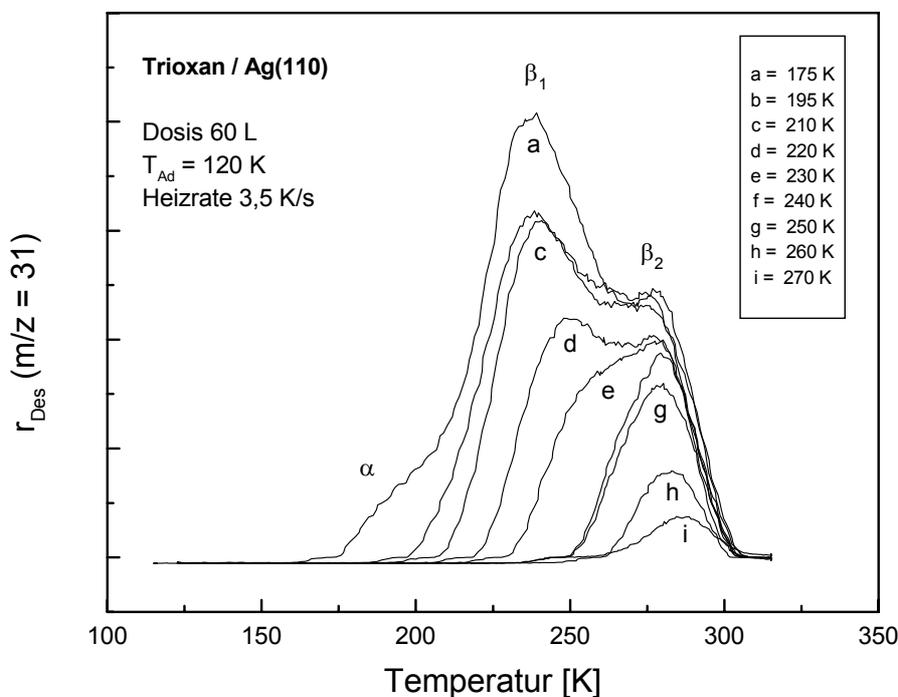
Die Bestimmung der Aktivierungsenergie nach Redhead bzw. die Anwendung der "Variation der Heizrate" erfordert eine Desorptionskinetik erster Ordnung. Diese ist nur für niedrige Bedeckungen bis ca. 18 L gegeben, weil dort die Wechselwirkungen mit koadsorbierten Fragmenten nur eine geringfügige Rolle spielen.

So ergibt sich nach Redhead für den Dosisbereich von 3 – 18 L und einem Desorptionsmaximum bei 220 K eine Aktivierungsenergie für den  $\beta_1$ -Zustand von ca. 56 kJ/mol. Die Desorption des Trioxans aus dem  $\beta_2$ -Zustand wird in noch stärkeren Maße von den Fragmenten beeinflusst. Die Abweichung zum "unbeeinflussten" Trioxan der  $\beta_1$ -Phase beträgt ca. 8 kJ/mol. Für die Multilagen ergibt sich nach Redhead eine Desorptionsenergie von 44 kJ/mol. Verglichen mit der Sublimationsenthalpie von 61 kJ/mol [54], entspricht sie eher der Desorptionsenergie der Monolage. Wenn jedoch die Verdampfungswärme von 40,7 kJ/mol [63] zugrunde gelegt wird, ist die Übereinstimmung wesentlich besser. Damit sollte das Trioxan der Multilagen relativ mobil sein.

### 6.1.1.3 Temperaturabhängige Effekte bei der thermischen Desorption

Bei den dosisabhängigen TD-Messungen zeigte sich, daß der energetisch stabilere  $\beta_2$ -Zustand erst *nach* dem  $\beta_1$ -Zustand besetzt wurde. Um kinetische Effekte auszuschließen und um den Einfluß thermischer Energie auf die beiden Adsorptionsphasen des Trioxans der Monolage zu studieren, wurde folgendes Experiment durchgeführt: Der Silberkristall wurde mit 60 L Trioxan bei 120 K belegt, bis zu einer bestimmten Temperatur im Bereich von 175 – 270 K erwärmt und dann wieder auf die ursprüngliche Temperatur abgekühlt. Im Anschluß daran wurde das TD-Spektrum für das Fragment 31 mit einer Heizrate von 3,5 K/s bis zu einer Temperatur von 700 K aufgenommen.

Die sukzessive Erhöhung der Kristalltemperatur gibt den Molekülen die Möglichkeit, sich gegebenenfalls auf der Oberfläche neu zu ordnen und je nach Mobilität andere Adsorptionsplätze einzunehmen. Sollte die Zufuhr thermischer Energie die Fragmentierung des Trioxans induzieren, so könnte sich die Konzentration der Fragmente auf der Oberfläche erhöhen und Einfluß auf die Desorptionsenergie des Trioxans nehmen. Dies würde sich z.B. in einer verstärkten Besetzung des  $\beta_2$ -Zustandes bemerkbar machen, wobei das adsorbierte Trioxan den gleichen Adsorptionsplatz beibehalten könnte.



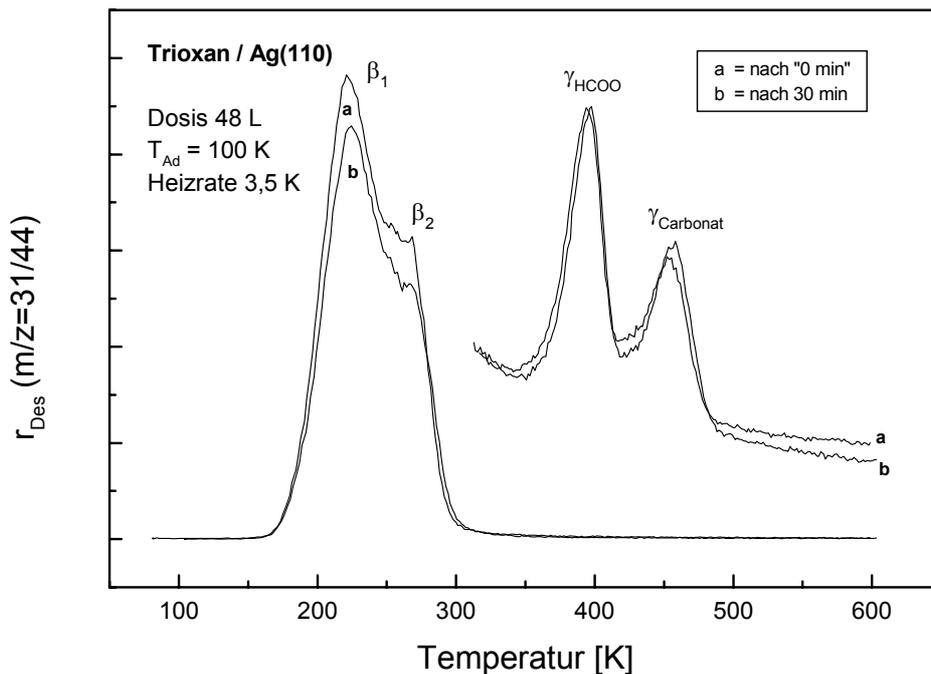
**Abb. 6.11** TD-Spektren für 60 L nach Tempern und anschließenden Abkühlen der Probe auf die ursprüngliche Adsorptionstemperatur von 120 K.

Aus Abbildung 6.11 wird ersichtlich, daß solche Effekte nicht auftreten. Die verschiedenen Zustände können in Abhängigkeit ihrer Bindungsstärke durch thermische Desorption restlos von der Oberfläche entfernt werden. Die Form und Lage des stabileren  $\beta_2$ -Zustandes werden durch das vorherige Tempern des Kristalls nicht beeinflusst, solange die Kristalltemperatur beim Tempern unterhalb der Desorptionstemperatur des Trioxans der  $\beta_2$ -Phase liegt. Es sind keine Platzwechselforgänge zwischen verschiedenen Phasen zu beobachten.

#### 6.1.1.4 Zeitabhängige TD-Messungen

Auch zeitabhängige Messungen, bei denen nach der Dosierung unterschiedlich lange gewartet wird, bis das Desorptionsexperiment durchgeführt wird, können Hinweise auf kinetische Effekte während der Adsorption liefern. Abbildung 6.12 zeigt TD-Spektren für die Fragmente 31 und 44 bei einer Dosis von 48 L und einer Heizrate von 3,5 K/s, die einmal unmittelbar und einmal 30 Minuten nach der Dosierung von Trioxan aufgenommen wurden.

Grundsätzlich scheint sich die zeitliche Verzögerung nicht auf die Desorption von Trioxan und seinen Fragmenten auszuwirken. Es ist lediglich eine leichte Desorption aus dem  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Zustand zu beobachten. Um aber Restgasadsorption zu vermeiden, wurden die Messungen ansonsten jeweils unverzüglich im Anschluß an die Dosierung durchgeführt.

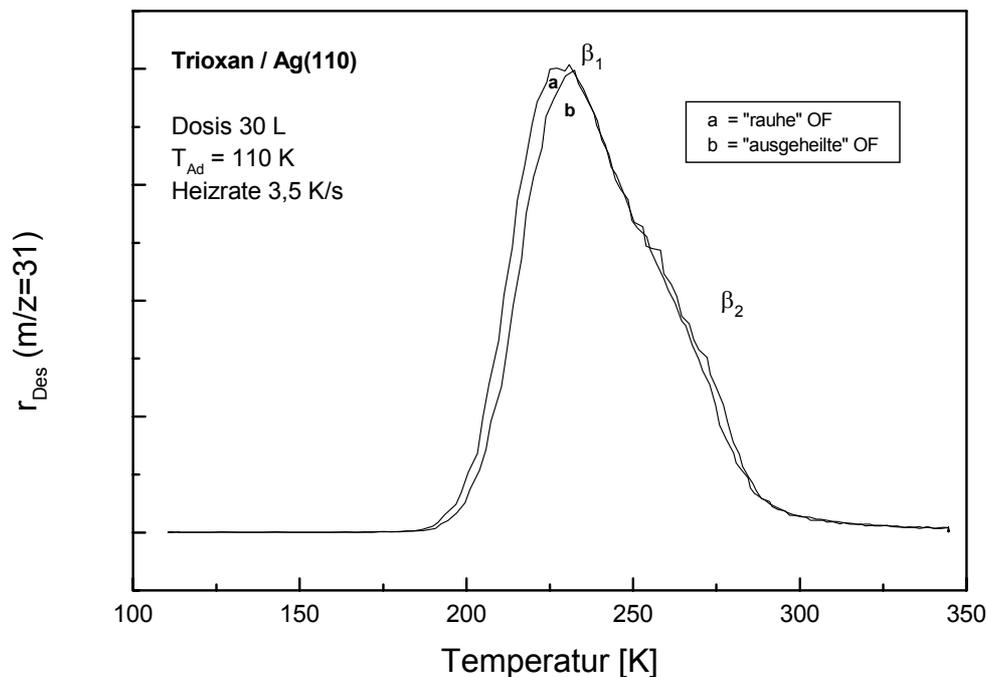


**Abb. 6.12** TD-Spektren in Abhängigkeit von der Zeit zwischen Adsorption und Desorption.

## 6.1.1.5 TD-Messungen zur Beschaffenheit der Oberfläche

Um den Einfluß der Beschaffenheit der Oberfläche auf die Fragmentierung des adsorbierenden Trioxans zu untersuchen, wurde die Rauigkeit der Oberfläche gezielt variiert. Dazu wurden TD-Spektren nach Dosierung von 30 L Trioxan auf einer frisch gesputterten Oberfläche mit denen verglichen, die nach Ausheilen durch Tempern des Kristalls aufgenommen wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.13 dargestellt.

Eine aufgeraute Oberflächenstruktur bedingt nur eine leichte Verbreiterung der Signale. Da eine erhöhte Konzentration von Fragmenten sich auf die Intensität und Lage besonders beim  $\beta_2$ -Zustand bemerkbar macht, ist ein Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Fragmentierung auszuschließen.



**Abb. 6.13** Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Adsorption.

### 6.1.2 Messungen zur Austrittsarbetsänderung

Die Messungen zur Austrittsarbetsänderung wurden mit Hilfe eines Kelvin-Schwingers bei der Adsorption und bei der thermischen Desorption für verschiedene Dosen durchgeführt. Während es sich bei letzterem wieder um eine destruktive Methode zur Datenerfassung handelt, war zumindest für die Adsorption ein zerstörungsfreies Experimentieren gewährleistet. Die Eichung des Bedeckungsgrades, die dadurch notwendig wurde, daß die Probe beim Dosieren nicht vor dem Doser positioniert werden konnte, erfolgte mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie. Aufgrund der viel größeren Dosen, die eingestellt werden mußten, um etwa gleiche Bedeckungen zu erreichen, war eine Nachadsorption von Trioxan nach Schließen des Dosierventils bis zur Einstellung des Basisdrucks unvermeidbar.

$\Delta\Phi$ -Messungen geben Hinweise auf das Oberflächenpotential und seine Änderung bei Adsorption bzw. Desorption. Sollte die Fragmentierung des Adsorbats erst durch die Energiezufuhr bei der thermischen Desorption erfolgen, so wäre die Änderung der Austrittsarbeit während der Adsorption allein durch das Trioxan bedingt. Im Falle einer unmittelbaren Zersetzung schon bei der Adsorption gehen in die Änderung der Austrittsarbeit die spezifischen Änderungen aller gebildeten Spezies ein, d.h. man erhält unter Berücksichtigung des Vorzeichens die Summe aller Austrittsarbetsänderungen, sofern nicht gegenseitige Depolarisationen eintreten.

Abbildung 6.14 zeigt exemplarisch einige  $\Delta\Phi$ -Messungen für die Adsorption in Abhängigkeit von der Dosis. Es zeigt sich, daß die Austrittsarbeit ,wie schon beim 1,4-Dioxan beobachtet, einen S-förmigen Verlauf aufweist. Mit Beginn der Dosierung nimmt  $\Delta\Phi$  erst langsam ab, ändert sich dann nahezu linear, um dann einen Grenzwert von ca.  $-420$  mV anzustreben. Damit ist der positiv polarisierte Anteil der auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle dominierend. Der genaue Betrag der Austrittsarbetsänderung ist allerdings für eine bestimmte Dosis von der gewählten Adsorptionstemperatur abhängig. Nähere Ausführungen dazu finden sich im Kapitel 6.2.2.

Bei den *temperaturabhängigen*  $\Delta\Phi$ -Messungen (Abb. 6.15 und Abb. 6.30 in Kap. 6.2.2) wurde bei 110 K die Oberfläche mit Adsorbat belegt und dann linear (Heizrate 3,5 K/s) geheizt, während simultan die Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde gemessen wurde.

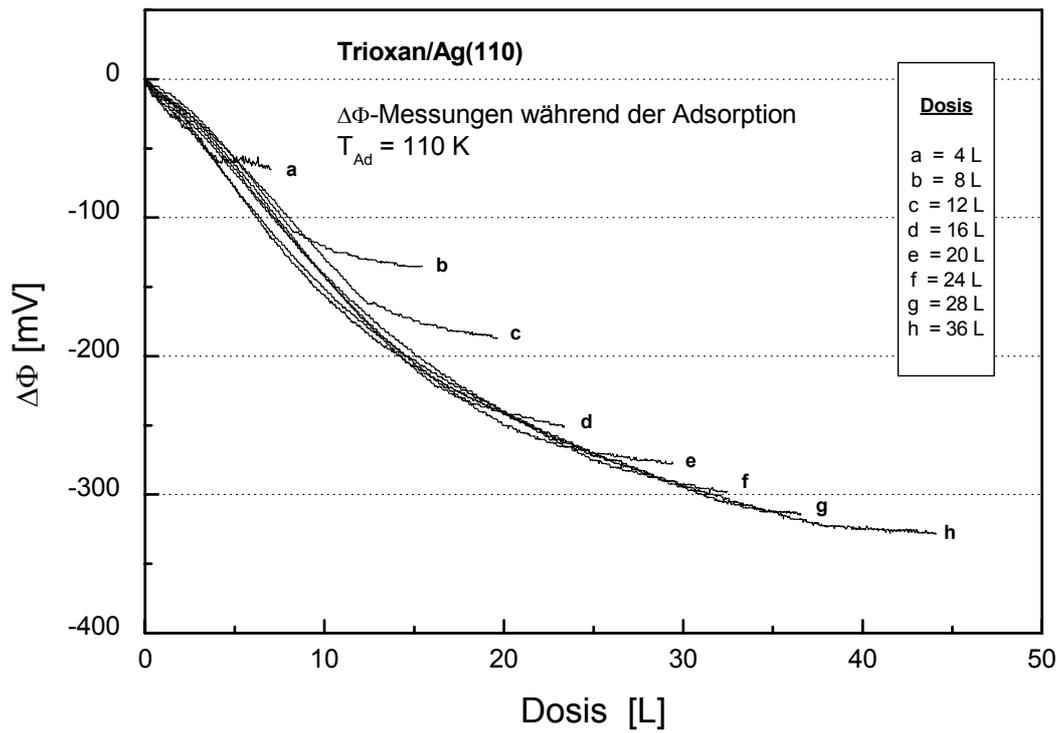


Abb. 6.14  $\Delta\Phi$ -Messungen während der Adsorption.

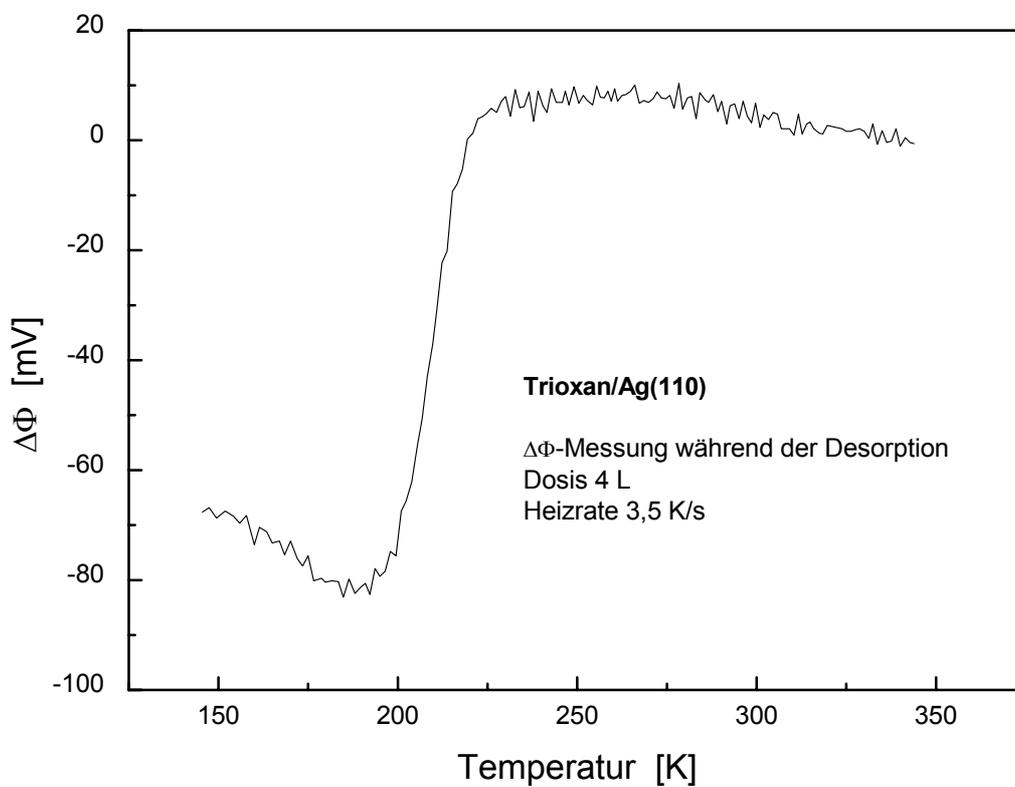
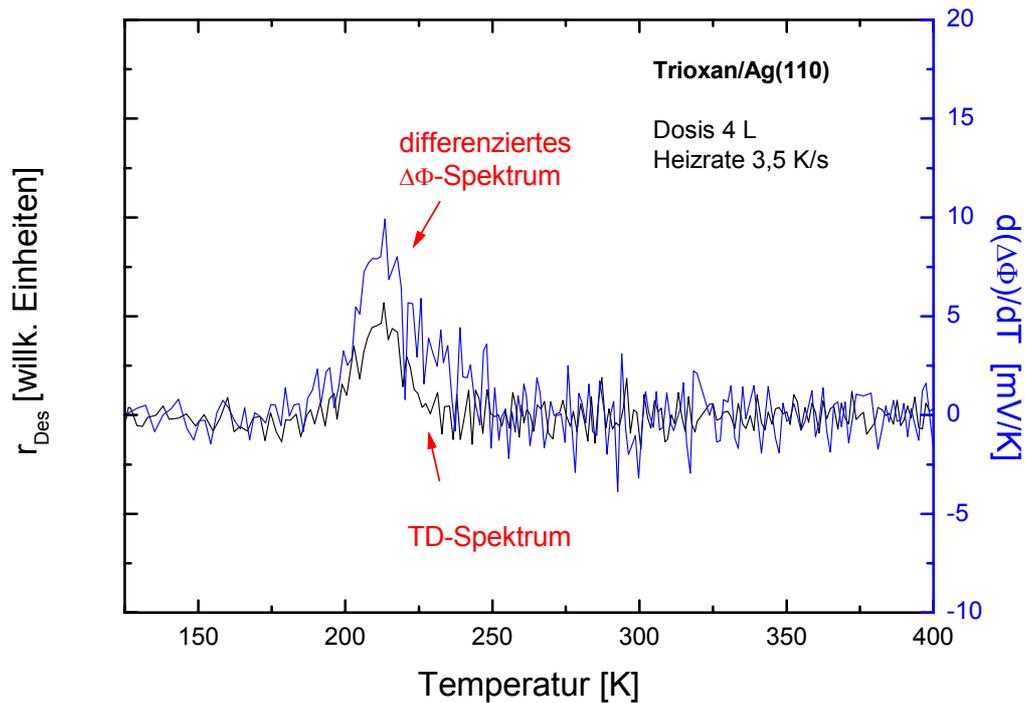


Abb. 6.15  $\Delta\Phi$ -Messungen während der Desorption für eine Dosis von 4 L.



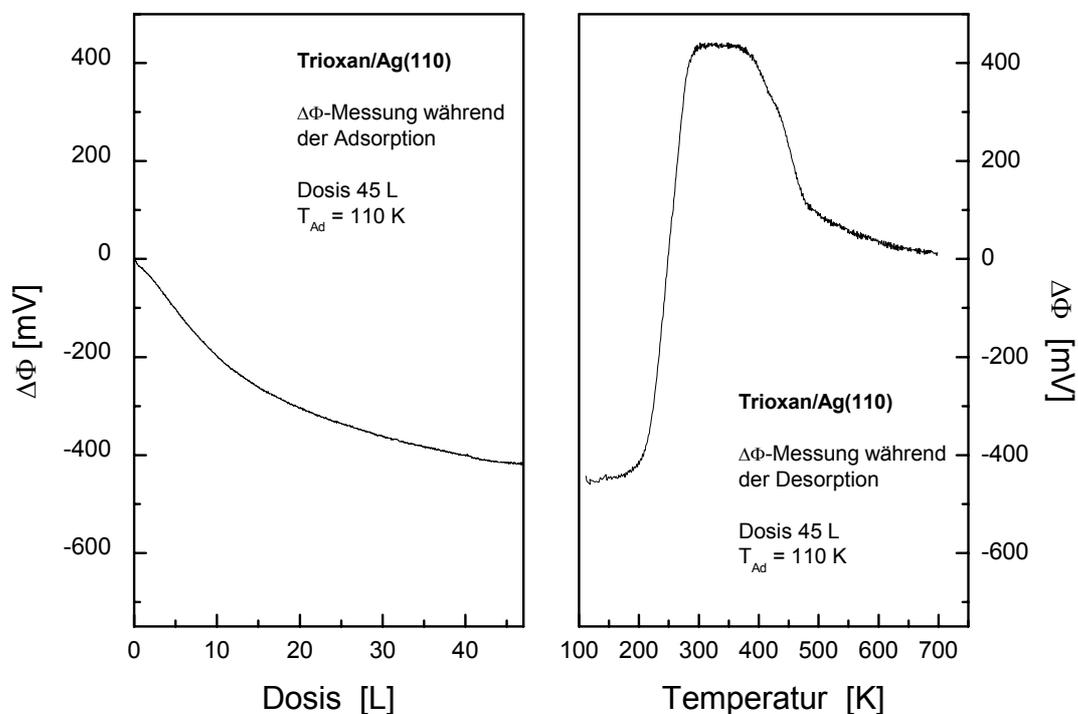
**Abb. 6.16** Differenziertes  $\Delta\Phi$ -Spektrum während der Desorption von 4 L mit dem entsprechenden TD-Spektrum bei gleicher Dosis.

Nach Belegung mit 4 L ist nur ein einzelner Zustand erkennbar, der sich in einer Erhöhung der Austrittsarbeit um 90 mV bemerkbar macht (Abb. 6.15) und damit der Änderung bei der Adsorption mit umgekehrten Vorzeichen entspricht. Der Wendepunkt liegt bei 210 K und stimmt hinsichtlich der Desorptionstemperatur, die bei kleinen Dosen Trioxan in den TD-Spektren gemessen wurde, überein. Abbildung 6.16 zeigt das differenzierte  $\Delta\Phi$ -Spektrum zusammen mit dem entsprechenden TD-Spektrum der Masse 31 bei gleicher Dosis. Bei höheren Dosen weisen die  $\Delta\Phi$ -Spektren weitere Desorptionszustände auf.

Vergleicht man den Betrag der Austrittsarbeitsänderung für das Trioxan bei Adsorption und Desorption (Abb. 6.14, Abb. 6.30 sowie Abb. 6.17), so erkennt man, daß schon ab einer Dosis von 8 L die Änderung bei der Adsorption viel kleiner ist als die vom unzersetzten Trioxan bei der Desorption. Für eine Dosis von 45 L beträgt z.B. die Austrittsarbeitsänderung bei der Adsorption -410 mV, die Desorption des *unzersetzten* Trioxans führt dagegen zu einer Austrittsarbeitsänderung von +900 mV.

Die Änderung der Austrittsarbeit während der Desorption in Abhängigkeit von der Dosis (Abb. 6.32) zeigt, daß sie für das Trioxan bis 30 L linear um ca. 700 mV zunimmt und für die

fast gefüllte Monolage (60 L) einen Wert von ca. 1 V erreicht. Das auf der Oberfläche adsorbierte Trioxan ist damit positiv polarisiert. Da die Messungen zur Austrittsarbeit gerade in Hinblick auf die gebildeten Fragmente signifikant sind, werden die Ergebnisse in Kapitel 6.2.2 unter diesen Gesichtspunkt näher betrachtet.



**Abb. 6.17** Verlauf der Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption und Desorption für eine Dosis von 45 L.

### 6.1.3 Die HREELS-Messungen

Die HREELS-Messungen wurden an der in Kapitel 4.2 beschriebenen UHV-Kammer bei einem Basisdruck von  $10^{-10}$  mbar durchgeführt. Die Adsorptionstemperatur betrug, wenn nicht anders vermerkt, 100 K. Die Eichung der Bedeckung erfolgte wieder mit Hilfe der Thermodesorptionsspektroskopie. Die Messungen wurden spekulär entlang der [001]-Richtung des Kristalls in Abhängigkeit von der Dosis und der Temperatur (Kap. 6.2.3) durchgeführt. Daneben wurden durch Variation des Elektronendetektionswinkels auch Spektren in nicht-spekulärer Richtung aufgenommen, die lediglich eine gleichmäßige Abnahme in der Intensität aller angeregten Schwingungsmoden zeigten.

### 6.1.3.1 Dosisabhängige HREELS-Messungen

Um die Entwicklung der Energieverluste in Abhängigkeit von der Bedeckung zu untersuchen, wurden HREELS-Messungen für verschiedene Dosen durchgeführt (Abb. 6.18). Die Primärenergie der eingestrahlten Elektronen lag bei ca. 3 eV. Aus der Halbwertsbreite der elastisch gestreuten Elektronen wird die Auflösung ermittelt. Sie liegt bei den hier präsentierten Spektren zwischen 13 – 15 meV ( $105 - 120 \text{ cm}^{-1}$ ).

Bei einer Dosis von 4,5 L zeigen sich im Spektrum drei Verluste bei 510, 710 und  $960 \text{ cm}^{-1}$ . Mit steigender Dosis nimmt besonders der Verlust bei  $960 \text{ cm}^{-1}$  schnell an Intensität zu. Auch das Signal bei  $510 \text{ cm}^{-1}$  gewinnt an Stärke, während das energetisch dazwischen liegende mit steigender Dosis keinerlei Veränderungen zeigt. Ab 9 L sind noch zwei weitere Schwingungsmoden bei 1170 und  $1465 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar. Die erste nimmt schnell mit steigender Bedeckung an Intensität zu und ist mit Ausbildung der Multilagen im Spektrum dominierend. Ab 13,5 L sind zwei weitere Schwingungsanregungen bei höheren Wellenzahlen – nämlich bei 2860 und  $3020 \text{ cm}^{-1}$  – zu erkennen. Ein Energieverlust bei  $250 \text{ cm}^{-1}$  wird als Schulter des elastischen Peaks ab etwa 22,5 L sichtbar. Hier zeigt sich ebenfalls erstmalig, allerdings nur undeutlich, eine Mode bei  $1685 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Multilagen sind eine Reihe von weiteren, relativ schwachen Energieverlusten ausgebildet. Ihrer Breite ist zu entnehmen, daß es sich um die Überlagerung mehrerer Schwingungsmoden handelt. Frequenzverschiebungen konnten in Abhängigkeit von der Bedeckung nicht beobachtet werden.

Laut Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  besteht das Trioxan aus 12 Atomen und besitzt gemäß der Relation  $f_{\text{vib}} = (3N-6)$  30 Schwingungsfreiheitsgrade. Daneben können noch Ober- und Kombinationsschwingungen existieren, die in der Regel aber sehr schwach sind. In Tabelle 6.2 sind die Normalschwingungen ( $n$  = Anzahl der Normalschwingungen) bezüglich ihrer Symmetrieklasse für ein freies Molekül mit einer Punktsymmetrie  $\text{C}_{3\text{v}}$  angegeben. Die Darstellung der Schwingungsmoden des Ringes ist der Abbildung 6.19 zu entnehmen.

Für die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie gelten die in Kapitel 3.4 beschriebenen Auswahlregeln der Dipol- und der Stoßstreuung. Zusätzlich zu den internen Schwingungsmoden des Moleküls können weitere durch die Adsorption bedingte Molekül-Substrat-Schwingungen angeregt werden.

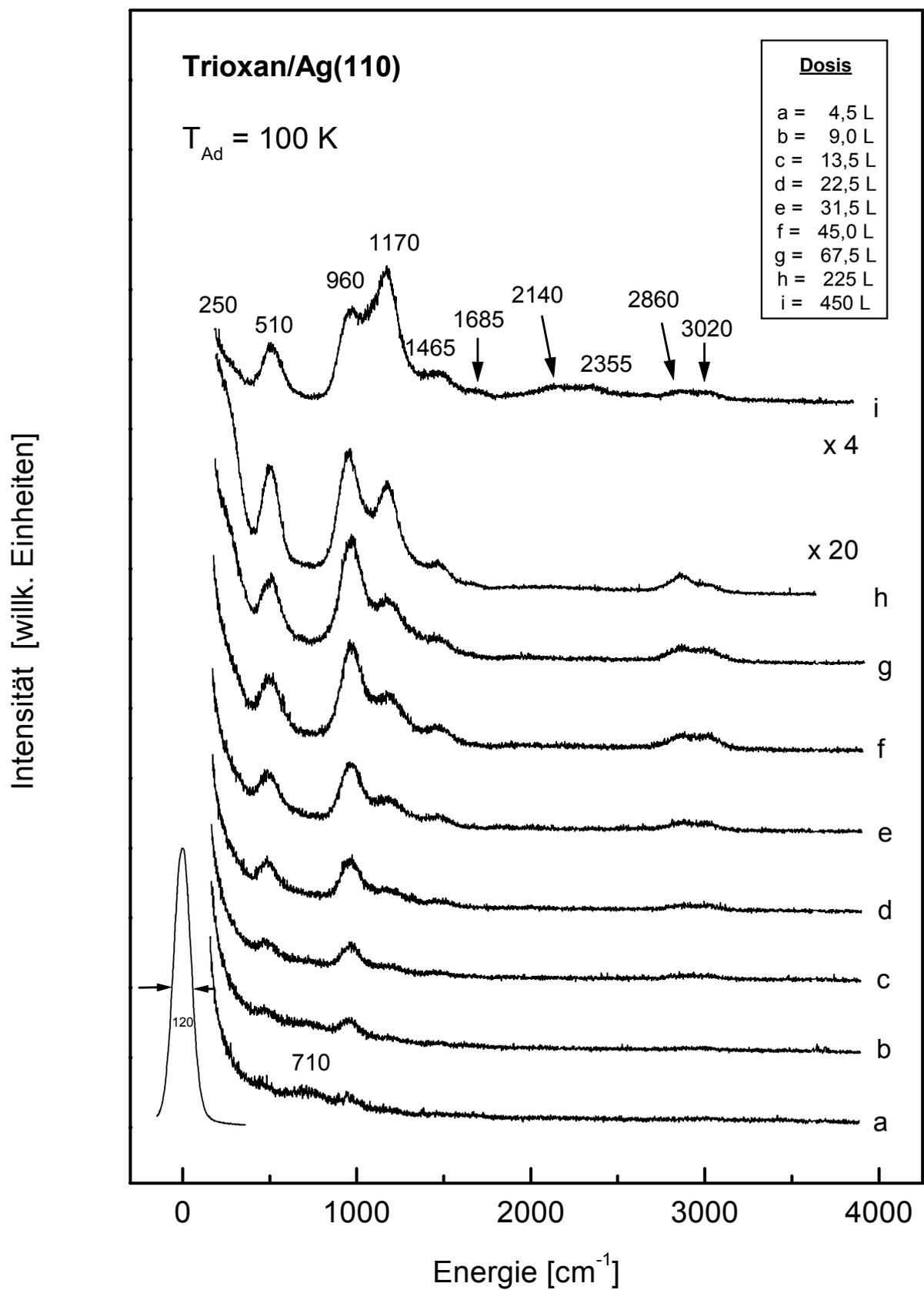


Abb. 6.18 Dosisabhängige HREELS-Messungen mit einer Auflösung von  $120 \text{ cm}^{-1}$ .

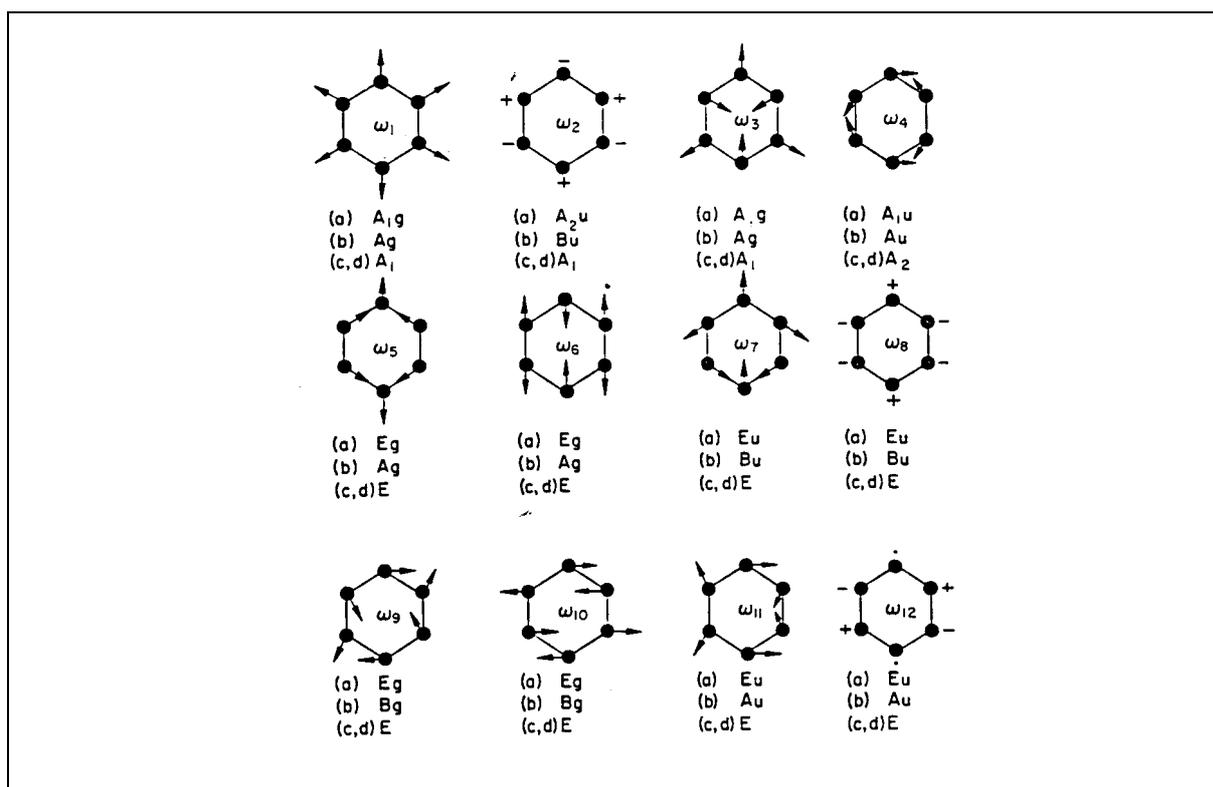
$C_{3v}$	$A_1$	$A_2$	E
n	8-1 ( $T_z$ )	4-1 ( $R_z$ )	12-2 ( $T_x, R_x$ ) 12-2 ( $T_y, R_y$ )
IR	aktiv	inaktiv	aktiv
Raman	aktiv	inaktiv	aktiv
Schwingungs- mode	sym. CH-stretch asym. CH-stretch  CH <sub>2</sub> -rock ring $\omega_1$ ring $\omega_2$ ring $\omega_3$	CH <sub>2</sub> -wag CH <sub>2</sub> -twist  ring $\omega_4$	sym. CH-stretch asym. CH-stretch CH <sub>2</sub> -wag CH <sub>2</sub> -twist CH <sub>2</sub> -rock ring $\omega_5, \omega_9$ ring $\omega_6, \omega_{10}$ ring $\omega_7, \omega_{11}$ ring $\omega_8, \omega_{12}$

**Tab. 6.2** Normalschwingungen des Trioxans [114].

Die beobachteten Energieverluste werden in Tabelle 6.3 den Wellenzahlen der Schwingungsmoden aus IR-Spektren des gasförmigen, flüssigen und kristallinen Trioxans von Ward [114] und Kobayashi et al. [115] gegenübergestellt. Die Zuordnung der Schwingungsanregungen erfolgte nach Ward (Abb. 6.19).

Die stärkeren Moden in den HREEL-Spektren bei 510, 960, 1170, 1465, 2860 und 3020  $\text{cm}^{-1}$  können den starken Banden des Trioxans im IR-Spektrum zugeordnet werden. Die zu diesen in direkter Nachbarschaft befindlichen Signale konnten mit diesem HREEL-Spektrometer leider nicht aufgelöst werden. Die Breite der einzelnen Verluste läßt aber darauf schließen, daß auch diese Schwingungsmoden angeregt wurden.

Durch die chemische Verwandtschaft des Trioxans mit seinen Fragmenten sind Überlagerungen der Schwingungsanregungen wahrscheinlich. Jedoch sollten die Moden des Trioxans dominieren.



**Abb. 6.19** Schwingungsmoden von (a) Cyclohexan, (b) 1,4-Dioxan, (c) Trioxan und (d) Paraldehyd nach Ward [114].

Der sehr schwache Verlust bei  $710\text{ cm}^{-1}$  wird wahrscheinlich durch Spuren von Wasser verursacht, ebenso die Mode bei  $1685\text{ cm}^{-1}$ . Die für Wasser ebenfalls typische Anregung bei  $3410\text{ cm}^{-1}$  ist im Spektrum allerdings nicht zu beobachten. Auch die Verluste des Wasserstoffs sind nicht auflösbar, da in diesem Bereich die wesentlich stärkere AgO-Streckschwingung in Erscheinung tritt. Diese wird anscheinend durch das Fragment Formiat oder Carbonat bewirkt, die beide sehr fest auf der Silberoberfläche gebunden sind. Die Bindungsstärke des Trioxans zur Oberfläche ist eher gering und vergleichbar mit der des Dioxans. Da die AgO-Streckschwingung für auf der Ag(110)-Oberfläche adsorbiertes Dioxan im HREEL-Spektrum nicht beobachtet werden konnte, ist dies auch beim Trioxan nicht zu erwarten. Damit liefern auch die HREELS-Messungen Indizien für eine spontane Zersetzung des Trioxans bereits bei der Adsorption.

Mit Ausbildung der Multilagenn nehmen bestimmte Schwingungen – wie schon beim Dioxan beobachtet – stark in ihrer Intensität zu. So entwickelt sich der Verlust bei  $1170\text{ cm}^{-1}$ , der einer Deformation des Trioxanringes zugeordnet ist (Tab. 6.3, Abb. 6.19), zum intensivsten Signal.

Zuordnung (Abb. 5.20)		diese Arbeit [cm <sup>-1</sup> ]	Trioxan [cm <sup>-1</sup> ]		
			gasf. [115]	flüssig [114, 115]	kristallin [115]
$\nu$ (AgO)		250	–	–	–
$\omega_2$	A <sub>1</sub>	510	525 s	524 s / –	521 s
		710	–	–	–
$\rho$ (CH <sub>2</sub> )	A <sub>1</sub>	960	944 s	935 vs / 929 vs	918 vvs
$\omega_1$	A <sub>1</sub>		978 vs	970 vs / 966 vs	951 vvs
$\omega_7, \omega_{11}$	E	1170	1173 vvs P 1183 vvs R	1168 s / 1159 vvs	1152 vvs
$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	E	1465	1481 m	1477 m / 1473 m	1483 s
		1685	–	–	–
		2140	2150 w	2130 w / 2131 w	2126 w
		2355	2345 vw	2355 w / 2325 w	2307 w
$\nu$ (CH <sub>2</sub> )	A <sub>1</sub>	2860	2852 s	2869 m / 2868 s	2883 vs
$\nu$ (CH <sub>2</sub> )	E	3020	3030 s	3018 m / 3016 s	3031 s

$\nu$  = stretching,  $\delta$  = scissoring,  $\rho$  = rocking,  $\tau$  = twisting,  $\gamma$  = wagging,  $\omega$  = Ringschwingung (Abb. 6.19);  
s = strong, m = medium, w = weak, v = very.

**Tab. 6.3** Zuordnung der in den HREEL-Spektren beobachteten Schwingungsbanden.

#### 6.1.4 LEED-Messungen

Neben der routinemäßigen Überprüfung der Qualität der Grundgitterreflexe des gereinigten und auf ca. 100 K abgekühlten Silberkristalls wurde auch kontrolliert, ob sich LEED-Überstrukturen bei der Adsorption von Trioxan ausbilden. Dabei wurde unterschiedlich vorgegangen:

Zum einen wurden dem Silberkristall bei einer Temperatur von 100 K verschiedene Dosen an Trioxan angeboten. Durch Tempern bei  $T \approx 180$  K, also einer Temperatur unterhalb der Desorptionstemperatur der Monolage, sollte wie beim System 1,4-Dioxan/Ag(110) eine Phase

höherer Ordnung hergestellt werden. Dies führte jedoch nicht zum Erfolg. Auch ein permanenter Einlaß von Trioxan und Variation der Proben­temperatur erzeugte keine LEED-Überstruktur.

Die LEED-Messungen zeigen also, daß keine geordnete Adsorbatstruktur vorliegt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit dem in den TD-Spektren dokumentierten ungeordneten Wachstum des Trioxans auf der Oberfläche. Ferner lassen die verschiedenen experimentellen Ergebnisse auf eine spontane Zersetzung des Trioxans schließen. Die Anwesenheit verschiedener Fragmente kann ebenfalls der Ausbildung einer geordneten Adsorbatstruktur "entgegenarbeiten".

## 6.2 Die Zersetzung von Trioxan – Ergebnisse und Diskussion

Die bisherigen Untersuchungen zeigen klar, daß es zu einer Zersetzung des Trioxans auf der Oberfläche kommt. In diesem Kapitel werden die dabei gebildeten Fragmente bezüglich ihrer chemischen Struktur, ihren Wechselwirkungen zur Oberfläche und gegebenenfalls mit benachbarten adsorbierten Molekülen und anschließenden möglichen chemischen Reaktionen beschrieben.

Wichtig ist die Frage nach den zu erwartenden Fragmenten. Prinzipiell sind drei verschiedene Zerfallswege denkbar: (A) eine Öffnung des Ringes zu einem langkettigen Molekül:  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-O-}$  ( $M = 90$ ), (B) ein asymmetrischer Bruch in zwei Fragmente:  $-\text{O-CH}_2\text{-O-}$  ( $M = 46$ ) und  $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$  ( $M = 44$ ) oder (C) in Umkehrung der Trimerisierung von Formaldehyd zu Trioxan die Spaltung in drei  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ -Moleküle ( $M = 30$ ).

Diese Moleküle könnten sich weiter in kleinere Fragmente wie  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{HCO}$  bis zu den Atomen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bzw. in thermodynamisch stabile Produkte wie Kohlendioxid und Wasser zersetzen. Denkbar ist, daß der bei der Fragmentierung gebildete atomare Sauerstoff auf der Ag(110)-Oberfläche die bereits eingangs erwähnten Oxidationsprozesse auslöst und z.B. autokatalytisch die Spaltung weiterer Trioxanmoleküle induziert. Ein mögliches derartiges Schema ist in Abbildung 6.20 dargestellt.

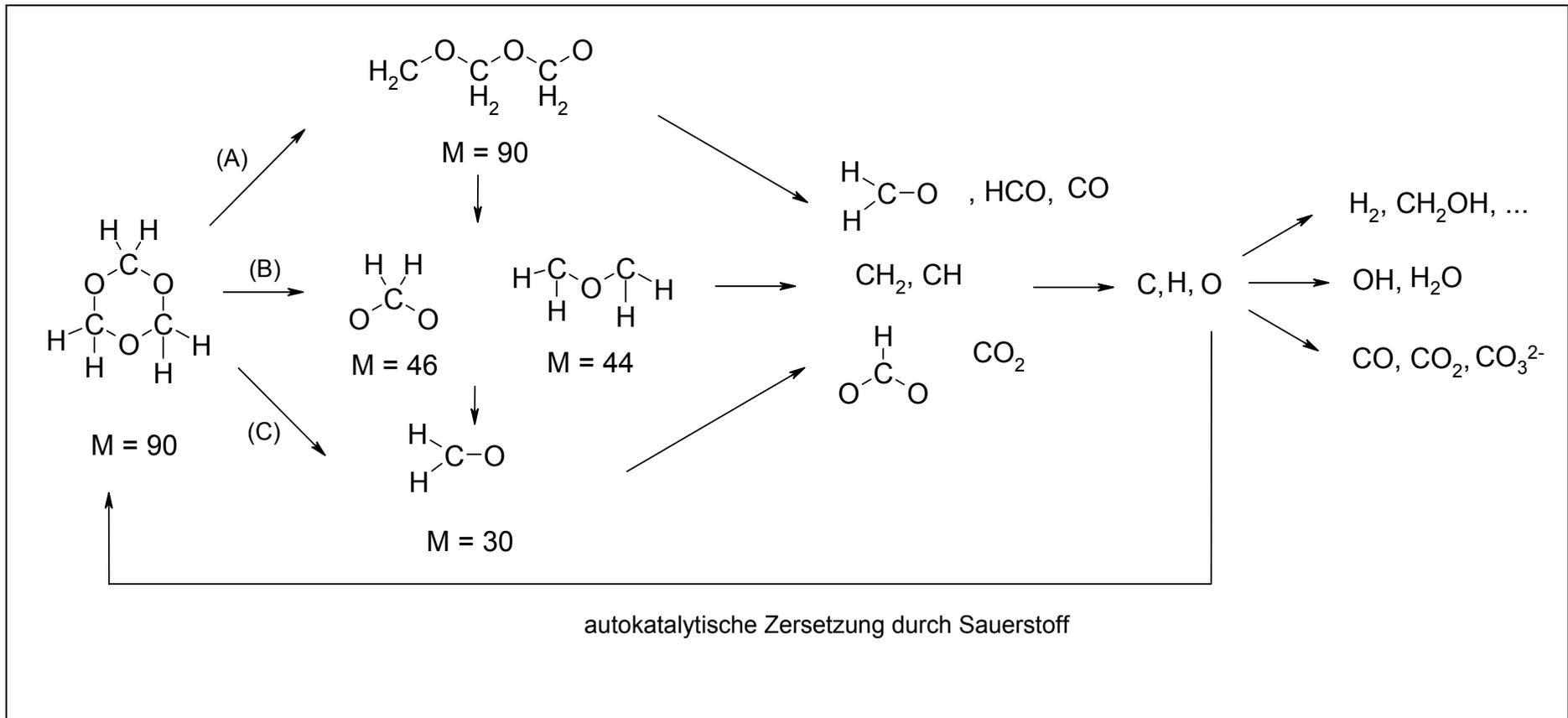


Abb. 6.20 Darstellung möglicher Reaktionsprodukte bei der Zersetzung von Trioxan.

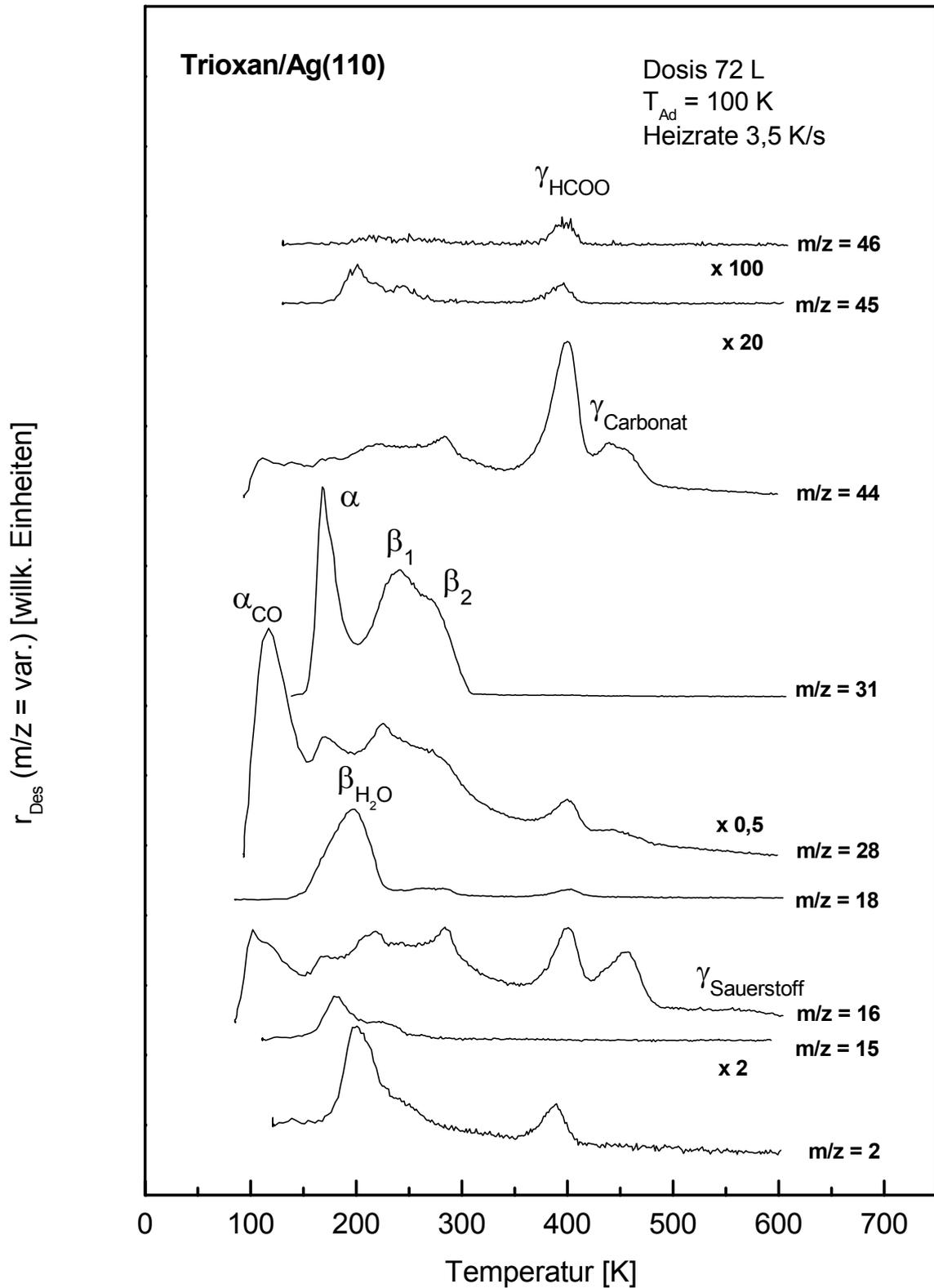
## 6.2.1 Die Thermodesorptionsspektroskopie

### 6.2.1.1 TD-Serien verschiedener Fragmente

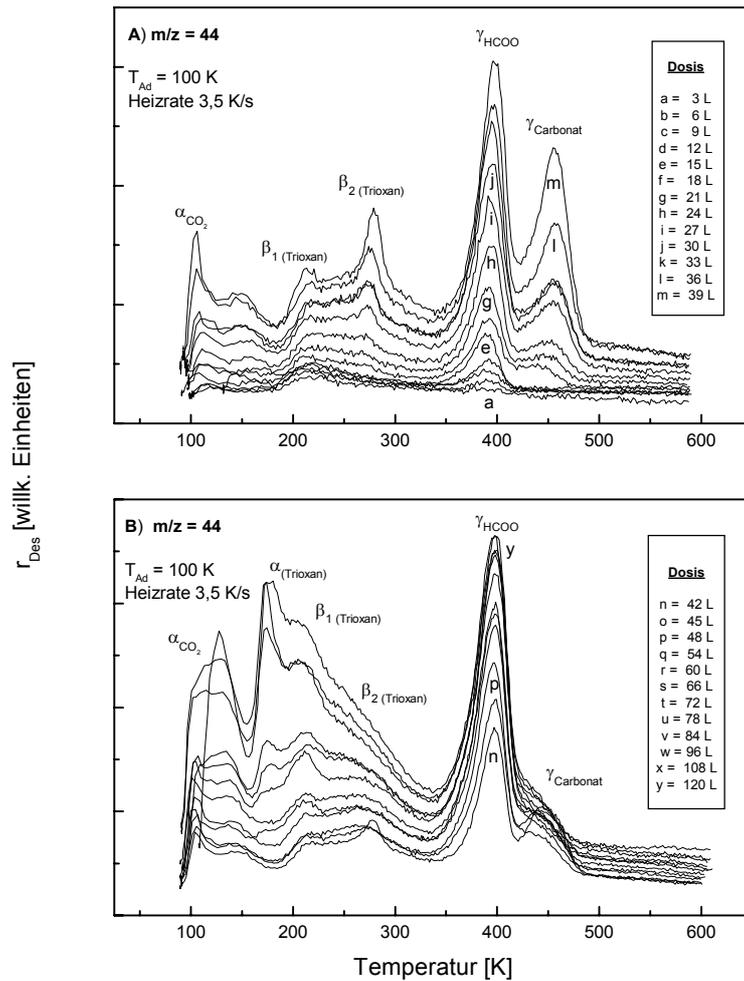
Die TD-Spektren zeigen in Abhängigkeit vom detektierten Masse-Ladungs- ( $m/z$ -) Verhältnis neben den Signalen des Trioxans weitere Desorptionspeaks bei unterschiedlichen Desorptionstemperaturen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß durch eine partielle Zersetzung des Trioxans auf der Oberfläche neben dem intakten Trioxan weitere Oberflächenspezies vorhanden sind. Diese Moleküle sind unterschiedlich stark auf der Oberfläche gebunden und weisen bei der Desorption im Massenspektrometer für sie typische Fragmentierungsmuster auf, mit deren Hilfe ihre chemische Natur identifiziert werden kann.

Die TD-Spektren in Abbildung 6.21 – 6.23 wurden bei verschiedenen  $m/z$ -Verhältnissen aufgenommen. Es sind neben den Trioxan sieben weitere Signale bei unterschiedlichen Desorptionstemperaturen zu beobachten, die den Molekülen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Wasser, Formiat, Carbonat und Sauerstoff zugeordnet werden. Die TD-Signale werden gemäß der zugehörigen Spezies bezeichnet. Die Identifizierung der Oberflächenspezies erfolgt aufgrund der folgenden Überlegungen:

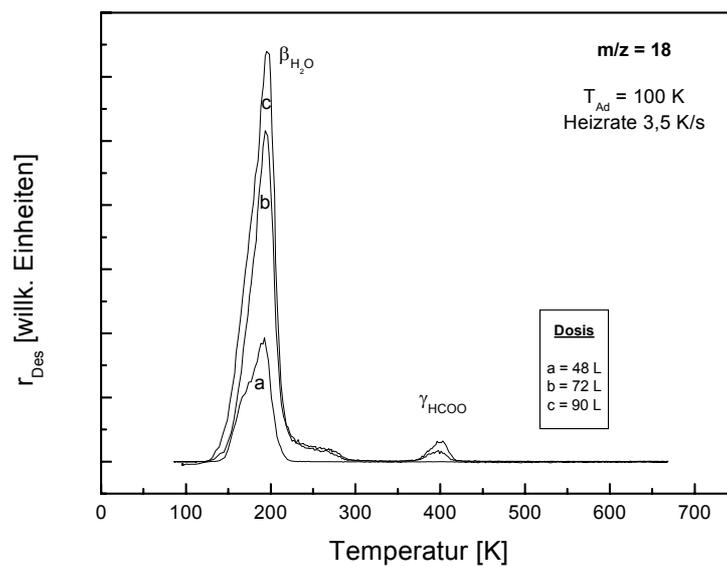
Als erstes muß das Fragmentierungsmuster für einen bestimmten Desorptionszustand, d.h. für TD-Signale, die bei verschiedenen  $m/z$ -Verhältnissen aber gleicher Temperatur auftreten, analysiert werden. In Tabelle 6.4 sind den  $m/z$ -Verhältnissen verschiedene chemisch sinnvolle Fragmente zugeordnet, z.B. könnte es sich bei  $m/z = 16$  um Sauerstoff und/oder Methan handeln. Die Tabelle liefert ebenfalls eine kurze Beschreibung und einen Vergleich der Spektren untereinander. Dadurch ist bereits bei vielen Fragmenten, die im Massenspektrometer gebildet werden, eine relativ eindeutige Identifizierung möglich, z.B. handelt es sich bei dem Fragment 16, das bei ca. 400 K in Erscheinung tritt, um Sauerstoff. Wäre es Methan, so sollte gemäß seines Fragmentierungsmusters bei 400 K auch die Methylgruppe bei  $m/z = 15$  auftreten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Indem die Massenspektrometer-Fragmente definierten chemischen Verbindungen zugeordnet werden können, kann mit Hilfe des Fragmentierungsmusters und des größten beobachtbaren Molekülfragments auf die eigentliche Oberflächenspezies geschlossen werden. Die Schlußfolgerungen werden in Tabelle 6.5 zusammengefaßt. Danach erfolgt die Diskussion mit Beispielen aus der Literatur.



**Abb. 6.21** Überblick über die TD-Spektren der Zerfallsprodukte bzw. ihrer Fragmente im Massenspektrometer.



**Abb. 6.22** TD-Spektren des Fragments  $m/z = 44$  (Kohlendioxid) für verschiedene Dosen: A) 3 – 39 L, B) 42 – 120 L.



**Abb. 6.23** TD-Spektren des Fragments  $m/z = 18$  (Wasser) für verschiedene Dosen.

m/z	Mögl. Fragmente im MS	Beschreibung der TD-Spektren
46	$\text{CH}_2\text{O}_2^+$ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$	<p>Abb. 6.21: Als größtes Fragment eines Zersetzungsproduktes des Trioxans wurde das Fragment 46 in sehr geringer Konzentration mit einer Desorptionstemperatur von ca. 400 K gefunden. Die Summenformel <math>\text{CH}_2\text{O}_2^+</math> entspricht dem Strukturelement  des Trioxans und wird daher auch als wahrscheinlich angenommen.</p>
45	$\text{CHO}_2^+$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	<p>Abb. 6.21: Das TD-Spektrum des Fragments 45 stimmt im Desorptionsbereich um 400 K qualitativ mit dem des Fragments 46 überein, weist jedoch eine höhere Signalintensität auf. Formal sind durch Abstraktion eines Wasserstoffs beide Strukturvorschläge des Fragments 46 in die des Fragments 45 überführbar. Zusätzlich weist das Spektrum die Signale des unzerstört desorbierenden Trioxans auf.</p>
44	$\text{CO}_2^+$ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$	<p>Abb. 6.22: Die TD-Spektren des Fragments 44 zeigen den Desorptionszustand bei 400 K sowie weitere Signale bei 450 K und unterhalb von 100 K, die auf Zersetzungsprodukte des Trioxans zurückzuführen sind.</p>
28	$\text{CO}^+$ $\text{C}_2\text{H}_4^+$	<p>Abb. 6.21: Das TD-Spektrum des Fragments 28 weist neben den Desorptionszuständen des Trioxans ebenfalls Signale bei 400 K und 450 K sowie einen schwach gebundenen Zustand bei ca. 117 K auf, der vermutlich dem Kohlenmonoxid (<math>\alpha_{\text{CO}}</math>) zuzuordnen ist.</p>

m/z	Mögl. Fragmente im MS	Beschreibung der TD-Spektren
18	$\text{H}_2\text{O}^+$	Abb. 6.23: Im TD-Spektrum des Fragments 18 ist bei 48 L ein Desorptionsmaximum ( $\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ ) bei ca. 197 K mit einer leichten Schulter auf der Tieftemperaturseite zu beobachten. Bei 72 L zeigt sich ein breites Signal im Bereich von 240 – 300 K und ein weiteres Signal bei ca. 400 K.
16	$\text{O}^+$ $\text{CH}_4^+$	Abb. 6.21: Die Form der Desorptionskurve des Fragments 16 stimmt qualitativ mit der des Fragments 28 überein. Zusätzlich ist eine sehr schwache Desorption im Bereich von 580 K zu verzeichnen. Die unterschiedliche Besetzung der beiden Zustände bei 400 K bzw. 450 K wird durch minimale Änderungen der experimentellen Parameter beeinflusst, auf die im weiteren noch näher eingegangen wird. Bei dem Fragment 16 handelt es sich um Sauerstoff. Methan, dessen Molmasse ebenfalls 16 beträgt, scheidet aus, da ein entsprechendes Signal der Methylgruppe bei $m/z = 15$ fehlt.
2	$\text{H}_2^+$	Abb. 6.21: Bei dem Spektrum zeigen sich insgesamt drei Zustände bei 200 K, 240 K und 400 K. Das relativ breite und in seiner Intensität schwache Signal bei ca. 240 K wird durch die Desorption von Trioxan verursacht (s. Massenspektrum von Trioxan). Ein Signal bei ca. 200 K könnte entsprechend seiner Lage und Form sowohl durch Fragmentierung des desorbierenden Wassers als auch durch Desorption von Wasserstoff verursacht sein. Beide Effekte und damit eine Überlagerung beider Desorptionsmaxima ist ebenfalls denkbar, da sie im ähnlichen Temperaturintervall desorbieren.

**Tab. 6.4** Beschreibung der TD-Spektren beginnend mit dem größten m/z-Verhältnis, das für ein Zersetzungsprodukt des Trioxans gefunden wurde und Diskussion möglicher Fragmente. Bei mehreren Möglichkeiten wird das favorisierte Fragment hervorgehoben.

TD-Signal	T <sub>Des</sub> ( $\beta = 3,5$ K/s)	m/z im MS detektiert	Fragmentierungsmuster im MS	Vermutl. OF-Spezies
$\alpha_{\text{CO}_2}$	90 K	44 16 + 28 12 + 16 + 16	CO <sub>2</sub> O + CO C + O + O	CO <sub>2</sub>
$\alpha_{\text{CO}}$	117 K	28 12 + 16	CO C + O	CO
$\beta_{\text{H}_2\text{O}}$	197 K	18 1 + 17 1 + 1 + 16 2	H <sub>2</sub> O H + OH H + H + O H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
$\beta_{\text{H}_{\text{at}}}$	189 K	2	H <sub>2</sub>	H <sub>at</sub>
$\gamma_{\text{HCOO}}$	400 K	46 1 + 45 1 + 1 + 44 1 + 1 + 16 + 28 18 + 28 1 + 1 + 12 + 16 + 16 2	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H + CHO <sub>2</sub> H + H + CO <sub>2</sub> H + H + O + CO H <sub>2</sub> O + CO H + H + C + O + O H <sub>2</sub>	Formiat
$\gamma_{\text{Carbonat}}$	450 K	44 16 + 28 12 + 16 + 16	CO <sub>2</sub> O + CO C + O + O	Carbonat
$\gamma_{\text{Sauerstoff}}$	580 K	16	O	Sauerstoff

**Tab. 6.5** Identifizierung der verschiedenen Oberflächenspezies mit Hilfe des Fragmentierungsmusters im Massenspektrometer.

### Die verschiedenen Oberflächenspezies auf der Ag(110)-Oberfläche

Bei der Aufnahme der TD-Spektren konnte neben dem Trioxan eine Reihe von Fragmenten detektiert werden, die auf unterschiedliche Moleküle zurückgeführt werden können. Die Moleküle der Trioxan-Zersetzung werden in folgenden nach steigender Aktivierungsenergie der Desorption diskutiert (Tab. 6.5).

**Der  $\alpha_{CO_2}$ -Zustand:** Die bei ca. 90 K beobachteten Fragmente 44, 28 und 16 werden dem Kohlendioxid zugeordnet. Da Kohlendioxid auf der Ag(110)-Oberfläche nur schwach gebunden ist ( $\sim 16$  kJ/mol [116]) und die UHV-Kammer nicht über eine Helium-Kühlung verfügt, um die komplette Aufzeichnung dieses Signals zu ermöglichen, mußte auf eine ausführliche Charakterisierung dieses Zustandes im Rahmen dieser Arbeit leider verzichtet werden.

Aus zeitaufgelösten EELS-Studien zur Wechselwirkung von Kohlendioxid mit der Ag(110)-Oberfläche folgerten Elliott et al. [116], daß zweidimensionale Gas- und zweidimensionale kondensierte Phasen koexistieren, was zu einer Kinetik pseudo-nullter-Ordnung führt. Wie für ein physisorbiertes System zu erwarten, entsprechen die Energieverluste sehr gut denen des freien Moleküls. Das Kohlendioxid ist mit seiner Achse nahezu parallel zur Oberfläche orientiert.

Das Kohlendioxid ist ein Produkt bei der Zersetzung des Trioxans. Wie weiter unten noch ausführlich dargelegt wird, reagiert es in einer Folgereaktion weiter zum Carbonat, was ebenfalls seine Existenz beweist. Durch die Koadsorption mit anderen Teilchen erhöht sich die Adsorptionsenergie von Kohlendioxid auf der Silberoberfläche. Dieses Phänomen, daß sich Koadsorbate gegenseitig stabilisieren können, nutzten Stuve et al. [117] aus, um durch partielle Oxidation von Kohlendioxid zu Carbonat sowohl dieses als auch noch verbleibendes Kohlendioxid mittels EELS zu untersuchen.

**Der  $\alpha_{CO}$ -Zustand:** Kohlenmonoxid physisorbiert ebenfalls auf der Ag(110)-Oberfläche – die Aktivierungsenergie der Desorption wird in der Literatur mit ca. 21,6 kJ/mol [118] bzw. 23,1 kJ/mol [119] angegeben – und ist damit etwas fester gebunden als Kohlendioxid. Auch hier wird durch die Anwesenheit weiterer Adsorbate eine Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen beobachtet. Eine partielle Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid ist recht wahrscheinlich, da die Reaktion bereits bei 95 K [120, 121] einsetzt.

Peterson et al. [118] diskutieren eine parallele Orientierung des Moleküls zur Oberfläche, die nach Krause et al. [105] als ungeordnete Adsorptionsphase vorliegt. Überraschenderweise interpretierten Sandell et al. [122] ihre UPS-Ergebnisse in der Weise, daß das Kohlenmonoxid sowohl auf der Ag(110)- als auch auf der Au(110)-Oberfläche chemisorbiert. Ihre Meßergebnisse sind jedoch nicht konsistent mit den vor kurzem erfolgten Messungen von M. Gottfried [123].

**Der  $\beta_{H_2O}$ -Zustand:** Ein Desorptionsmaximum bei ca. 197 K, das ansonsten nur noch für das Fragment  $m/z = 2$  zu beobachten ist, weist auf adsorbiertes Wasser hin. Sowohl Stuve et al. [124] als auch Bange et al. [30, 125] beobachteten bei Adsorption von Wasser auf einer reinen Ag(110)-Oberfläche unabhängig von der Bedeckung lediglich ein einziges Signal im TD-Spektrum bei 170 K. Wird dagegen die Oberfläche vorher mit Sauerstoff belegt, kommt es zur Ausbildung mehrerer Zustände: neben dem Maximum bei 170 K sind drei weitere Peaks bei ca. 200 K, 240 K sowie bei 320 K zu beobachten. Anhand der EEL-Spektren vermuten Stuve et al., daß es im Temperaturbereich von 205 – 255 K zur Reaktion des Wassers mit prä-adsorbiertem Sauerstoff unter Bildung von adsorbierten Hydroxylgruppen kommt, die dann bei ca. 320 K wieder rekombinieren. Bange et al. dagegen interpretieren ihre ESDIAD<sup>7</sup>-Daten dahingehend, daß die Bildung von Hydroxylgruppen bereits bei 80 K eintritt. Für die genaue Charakterisierung der verschiedenen sauerstoffinduzierten Desorptionszustände sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [125, 126, 127, 128, 129].

Die vorliegenden Spektren zeigen, daß durch die Zersetzung des Trioxans das thermodynamisch stabile Produkt Wasser gebildet wird. Obwohl die Bildung von Sauerstoff sehr wahrscheinlich ist (s. Carbonatbildung), kann keine Reaktion des Wassers mit dem Sauerstoff beobachtet werden. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Sauerstoffkonzentration zurückzuführen, die durch konkurrierende Reaktionen wie der Carbonatbildung gemäß  $CO_{2\text{ ad}} + O_{\text{ad}} \rightarrow CO_{3\text{ ad}}$  weiter reduziert wird.

**Der  $\beta_{H_2}$ -Zustand:** Molekularer Wasserstoff haftet in dem hier betrachteten Temperaturbereich nicht auf der reinen Ag(110)-Oberfläche. Atomar adsorbierter Wasserstoff desorbiert dagegen bei ca. 180 K [130] bzw. 189 K [131] als Molekül. Damit würde sich sein TD-Signal mit dem des Wassers überlagern. Obwohl der Peak im TD-Spektrum relativ stark ausgeprägt

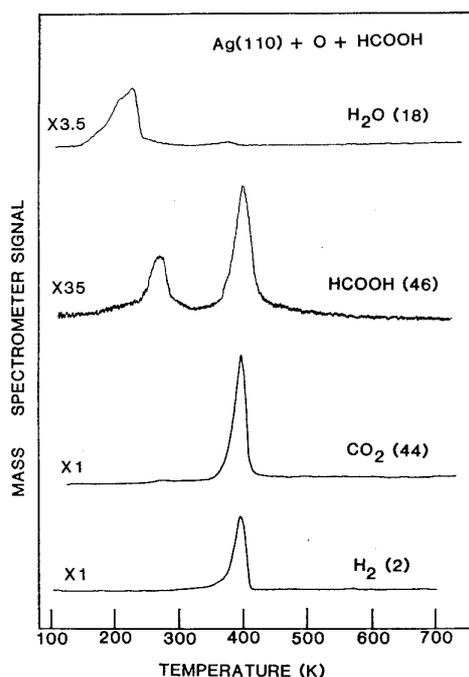
---

<sup>7</sup> Electron stimulated desorption ion angular distribution

ist, kann sein Ursprung nicht zweifelsfrei auf die Desorption von Wasserstoff zurückgeführt werden. Die Anwesenheit von atomar adsorbiertem Wasserstoff ist jedoch nicht auszuschließen, da die Zersetzung des Trioxanmoleküls bis zu den einzelnen Atomen führen kann.

**Der  $\gamma_{\text{HCOO}}$ -Zustand:** Der Desorptionszustand bei 400 K weist als größtes Fragment  $m/z = 46$  auf und zersetzt sich durch Elektronenstoß im Massenspektrometer in folgende Fragmente: 46, 45, 44, 28, 18, 16 und 2. Damit ergeben sich formal zwei mögliche Summenformeln:  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (z.B. Ameisensäure, Methylendioxid) und  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (z.B. Dimethylether).

Das gleiche Fragmentierungsmuster wird auch bei der Adsorption von Ameisensäure  $\text{HCOOH}$  ( $M = 46 \text{ g/mol}$ ) auf der  $\text{Ag}(110)$ -Oberfläche in Anwesenheit von Sauerstoff beobachtet [132, 133, 134]. Untersuchungen zur Adsorption auf der reinen  $\text{Ag}(110)$ -Oberfläche zeigen, daß das Molekül bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K unzersetzt adsorbiert, und daß die Multilagen bei 170 K sowie die Monolage bei 190 K unzersetzt desorbieren. Wird die Silberoberfläche jedoch vorher mit Sauerstoff belegt, so kommt es zu einer Deprotonierung der Ameisensäure unter Bildung von Wasser gemäß einer Brönsted-Säure-Base-Reaktion, und auf der Oberfläche verbleibt das bis 410 K stabile Formiat, das bei dieser Temperatur spontan in Kohlendioxid, Wasserstoff und geringe Mengen von Ameisensäure (ca. 5 %) zerfällt (Abb. 6.24). Die Desorption folgt einer Kinetik erster Ordnung.



**Abb. 6.24** TD-Spektren zur Adsorption von Ameisensäure auf einer sauerstoffbedeckten  $\text{Ag}(110)$ -Oberfläche nach [132].

Die Gegenüberstellung der TD-Daten des gefundenen Fragments  $\gamma_{\text{HCOO}}$  (Abb. 6.21) bezüglich Desorptionstemperatur und Kinetik mit den in der Literatur dargestellten Ergebnissen zur Desorption von Formiat (Abb. 6.24, Tab. 6.4) zeigt eine gute Übereinstimmung. In der Asymmetrie der TD-Signale – nämlich dem schlagartigen Abfall nach Erreichen des Maximums – dokumentiert sich die spontane Zersetzung der deprotonierten Ameisensäure. Das Fragment  $\gamma_{\text{HCOO}}$  wird daher dem Formiat zugeordnet.

Auch andere Moleküle wie das Formaldehyd  $\text{H}_2\text{CO}$  und der Ester  $\text{HCOOCH}_3$  zerfallen auf der  $\text{Ag}(110)$ -Oberfläche in Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von Formiat.

Die Adsorption von Formaldehyd  $\text{H}_2\text{CO}$  [134, 135] auf einer reinen  $\text{Ag}(110)$ -Oberfläche bei 100 K führt im TD-Spektrum zur Ausbildung zweier Desorptionsmaxima bei 118 K (Multilagen) und bei 135 K (Monolage). Hier bewirkt eine Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff die Oxidation zu  $\text{H}_2\text{CO}_2$ . Diese Spezies ist nur bis 240 K stabil. Dann zerfällt sie unter Abspaltung von Wasserstoff zu Formiat, das die gleiche Desorptionscharakteristik und die gleichen Energieverluste in den HREEL-Spektren wie das aus der Ameisensäure gebildete Formiat aufweist.

Im Falle des Esters  $\text{HCOOCH}_3$  [133] zeigt sich die starke Nucleophilie (Lewis-Base) des Sauerstoffs, indem er das Kohlenstoffatom der funktionellen Gruppe ebenfalls unter Bildung von Formiat und Methoxid angreift.

Es wäre daher denkbar, daß das auch bei der Zersetzung des Trioxans auf der Oberfläche zuerst eine  $\text{O-CH}_2\text{-O}$ -Spezies (Methylendioxid) entsteht, die – analog zu den oben beschriebenen Beobachtungen aus der Literatur – bei höheren Probertemperaturen unter Abspaltung von Wasserstoff in die  $\text{O-CH-O}$ -Spezies (Formiat) übergeht, um dann bei ca. 400 K unter Desorption von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser und Wasserstoff sowie geringen Mengen Ameisensäure zu zerfallen. Methylendioxid kann mit einer Struktur in Einklang gebracht werden, wie sie bei einem asymmetrischen Bruch des Trioxanringes in zwei Hälften zu erwarten wäre. Dabei würde nämlich das Fragment  $\text{O-CH}_2\text{-O}$  (bzw.  $\text{H}_2\text{C-O-CH}_2$ ) entstehen. Es gibt jedoch keine eindeutigen experimentellen Beweise für die Existenz des Methylendioxids.

Die zweite denkbare Summenformel  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , die z.B. mit der Struktur des Dimethylethers in Einklang steht, kann aus folgenden Gründen ausgeschlossen werden: Bei der Fragmentierung

von  $C_2H_6O$  sollte die Methylgruppe als Bruchstück auftreten. Ein entsprechendes Signal bei  $m/z = 15$  fehlt aber. Damit kann Methan als Zersetzungsprodukt ausgeschlossen und das Fragment 16 eindeutig dem Sauerstoff zugewiesen werden. Die Desorptionsmaxima bei 2 und 18 weisen auf die Anwesenheit von Wasserstoff im Molekül hin. Es handelt sich allerdings um eine wasserstoffarme Spezies, da Methylfragmente nicht gebildet werden.

**Der  $\gamma_{Carbonat}$ -Zustand:** Das TD-Signal bei 450 K tritt in den Spektren  $m/z = 44, 28$  und 16 in Erscheinung und kann der Desorption von Kohlendioxid zugeordnet werden. Da Kohlendioxid auf der Silberoberfläche nur schwach adsorbiert, muß das gebildete  $CO_2$  von der spontanen Zersetzung einer adsorbierten Spezies herrühren, die erst bei 450 K einsetzt. Da keine weiteren Fragmente beobachtet wurden, ist das Vorhandensein von Carbonat als Ausgangsspezies sehr wahrscheinlich.

Carbonat wurde durch Oxidation von Kohlendioxid auf einer mit Sauerstoff vorbedeckten Ag(110)-Oberfläche bereits in den achtziger Jahren gezielt hergestellt und mit verschiedenen Methoden systematisch untersucht. Bowker et al. [28] haben über die beobachtete Desorptionstemperatur von 485 K (für eine Heizrate  $\beta = 20$  K/s) die Aktivierungsenergie der Desorption zu 115 kJ/mol bestimmt. Zu ähnlichen Ergebnissen – nämlich 113 kJ/mol – kamen auch Backx et al. [29] mit einer Maximaltemperatur von 420 K (für  $\beta = 5$  K/s). Barteau und Madix [136] beobachteten, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit des Kohlendioxids zu Carbonat von der Struktur der Sauerstoffadsorptionsschicht abhängt. Die (2x2)-Überstruktur im LEED-Bild interpretierten sie als Überlagerung der p(2x1)-Phase nicht abreagierter Sauerstoffatome mit einer p(1x2)-Struktur der Carbonatspezies. Backx et al. [29] diskutieren dagegen eine Umlagerung der Sauerstoffatome in der Weise, daß jedes zweite derartige Atom einer Reihe in einen benachbarten Graben entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung der Ag(110)-Oberfläche verschoben wird. Für die Carbonatanionen wird dann eine willkürliche Verteilung über die (2x2)-Struktur angenommen. In einer späteren Arbeit berichten Madix et al. [31] über eine vollständig ablaufende Reaktion des Kohlendioxids mit einer 1/3 Monolage adsorbierter Sauerstoffatome in einer (3x1)-Phase, die im LEED-Bild zur Ausbildung einer (1x2)-Überstruktur bei 300 K führt. Mit Hilfe von NEXAFS-Messungen [31] wurde die parallele Orientierung des Carbonatanions zur Oberfläche belegt. Vorherige Untersuchungen mit HREELS [117, 29] und UPS<sup>8</sup> [137], die noch von einer Bindung des Carbonats über nur

---

<sup>8</sup> UV-Photoelectron Spectroscopy

ein Sauerstoffatom ausgingen, wurden in der Weise neu interpretiert, daß die  $D_{3h}$ -Symmetrie aufgrund der Anisotropie der Ag(110)-Oberfläche in eine  $C_s$ -Symmetrie überführt wurde.

Die Oberflächenkonzentration des Carbonats ist unter den gegebenen Bedingungen wesentlich kleiner als die des Formiats. Sie reagiert empfindlich auf kleinste Änderungen der experimentellen Parameter insbesondere der Adsorptionstemperatur (Kap. 6.2.1.3). Vermutlich kommt es im Verlauf des Trioxan-Zerfalls zu einer Oberflächen-Carbonat-Komplexbildung, die zum Beispiel über eine sehr reaktive – nur intermediär vorkommende – Sauerstoffspezies ablaufen könnte. Die Thermodesorptionsspektren zeigen eine schwache Desorption von Sauerstoff bei ca. 580 K an, die aus der Zersetzung des Carbonats bei 450 K herrührt.

Würde der Trioxanring in zwei Hälften zerbrechen, so sollte neben dem schon diskutierten Fragment O-CH<sub>2</sub>-O auch die Spezies H<sub>2</sub>C-O-CH<sub>2</sub> entstehen. Deren Struktur weist Ähnlichkeiten mit der vom Ethylenoxid auf, wobei auch ein Ringschluß des H<sub>2</sub>C-O-CH<sub>2</sub> zum Ethylenoxid denkbar wäre. Ebenso wäre eine weitere Zersetzung in Ethylen und Sauerstoff oder in thermodynamisch stabile Produkte wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid möglich.

Aufgrund der katalytischen Aktivität von Silber bei der Epoxidierung existieren zahlreiche Publikationen zur Adsorption von Ethylen bzw. Ethylen und Sauerstoff und Ethylenoxid auf der Ag(110)-Oberfläche (s. Einleitung). So haben Krüger und Benndorf [6] das System Ethylen/Ag(110) und Ethylenoxid/Ag(110) mit TDS,  $\Delta\Phi$ , LEED und UPS untersucht.

Die Bildung von Ethylen ( $M = 28$  g/mol) bei der Fragmentierung des Trioxans kann ausgeschlossen werden, da kein Signal im TD-Spektrum ( $m/z = 28$ ) in dem entsprechenden Temperaturbereich beobachtet werden konnte. Schwieriger gestaltet sich die Frage nach eventuell auftretendem Ethylenoxid ( $M = 44$  g/mol), da eine Überlagerung der Desorptionssignale von Ethylenoxid und Trioxan nicht auszuschließen ist.

Ethylenoxid [6] weist in dem untersuchten Temperaturintervall von 100 – 300 K drei verschiedene Desorptionsmaxima auf: bei 170 K (mit einer Verschiebung von 10 K zu niedrigeren Temperaturen), bei 140 K und bei 133 K. Die ersten beiden Zustände werden der Monolage zugeordnet, bei dem dritten handelt es sich um die Desorption aus den Multilagen. Die Besetzung des energetisch stabilsten Adsorptionsplatzes (bis  $\theta \sim 0,5$ ) geht einher mit der Ausbildung einer  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur und einer starken linearen Abnahme der Austrittsarbeit,

die dann beim Auffüllen der beiden anderen Zustände ein Minimum durchläuft. Die  $\Delta\Phi$ - (-1,44 eV) und UPS-Messungen weisen darauf hin, daß die Bindung zur Oberfläche durch den Sauerstoff erfolgt, so daß das Molekül nahezu senkrecht zur Oberfläche orientiert ist.

Schaut man sich die Produkte des Trioxan-Zerfalls – Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser, Formiat, Carbonat und wahrscheinlich Wasserstoff – an, so fällt auf, daß das ursprüngliche Atomverhältnis zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff von 1:1 nicht gewahrt ist. Bei den Zersetzungsprodukten Kohlendioxid, Formiat und Carbonat beträgt das Verhältnis Kohlenstoff zu Sauerstoff 1:2 bzw. 1:3. Der "fehlende" Kohlenstoff könnte sich beispielsweise auf der Kristalloberfläche ansammeln. Es würde auch erklären, warum bei der Zersetzung des Carbonats nur eine sehr schwache Desorption von Sauerstoff zu beobachten ist, da der Sauerstoff z.B. mit dem auf der Oberfläche haftendem Kohlenstoff zu Kohlendioxid reagieren könnte. Eine andere Möglichkeit wäre die Diffusion von Sauerstoff in das Volumen des Silberkristalls.

Weiterhin ist auffällig, daß die Desorptionstemperaturen der einzelnen Zersetzungsprodukte teilweise von denen der isoliert auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle abweichen. So weisen die Moleküle, die sonst auf der Silberoberfläche nur schwach gebunden sind, um ca. 10 kJ/mol größere Desorptionsenergien auf. Der Vergleich mit den Daten der Literatur liefert die Tabelle 6.6.

Der Gedanke liegt nahe, daß dieses Verhalten durch attraktive intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den einzelnen adsorbierten Molekülen bedingt wird. Mit dem Formiat und dem Carbonat existieren auf der Oberfläche zwei Spezies mit negativer Ladung. Diese könnten zur Polarisierung benachbarter adsorbierter Teilchen führen.

Die verschiedenartigen Wechselwirkungen beeinflussen auch die Form der TD-Spektren des Trioxans (Abb. 6.7). Diese sind insofern ungewöhnlich, als der stärker gebundene  $\beta_2$ -Zustand erst *nach* dem Auftreten des  $\beta_1$ -Zustandes besetzt wird. Normalerweise wird der energetisch stabilste Adsorptionsplatz immer zuerst eingenommen.

Oberflächenspezies	Diese Arbeit			Literatur				
	$T_{\max}$ [K]	$\Delta E_{\text{Des}}^*$ [kJ/mol]	Kinetik	$T_{\max}$ [K]	$\beta$ [K/s]	$\Delta E_{\text{Des}}^*$ [kJ/mol]	Kinetik	
	$\beta = 3,5$ K/s							
CO <sub>2</sub>	~90	~22	–	~80	(–)	16	Pseudo-0. Ord.	[116]
CO	~117	~30	–	77	–	21,6	Pseudo-1. Ord.	[118]
				–	–	23,1	–	[119]
H <sub>2</sub> O	197	50	1. Ord.	170	10	–	–	[124]
				160	–	40	0. Ord.	[125]
H <sub>at</sub>	~200	~50	–	180	1	41	2. Ord.	[130]
				189	6	47	"1. Ord."	[131]
HCOO	400	103	1. Ord.	410	–	125	1. Ord.	[133]
Carbonat	450	117	"1. Ord."	485	20	115	1. Ord.	[28]
				420	5	113	–	[29]
Sauerstoff	~580	~150	–	~590	25	173	"1. Ord."	[28, 12]
						167	0. – 3. Ord.	[11]

**Tab. 6.6** Vergleich der Desorptionstemperaturen und -energien berechnet nach Redhead mit den Daten der Literatur.

Kristall- temperatur	<u>Adsorbierte Spezies</u>		<u>Desorbierende Spezies</u>
$T_{Ad} = 90 \text{ K}$	Trioxan, CO, CO <sub>2</sub> , Carbonat, Formiat, Wasser, H <sub>at</sub> , C, [O]	<b>90 K</b> →	CO <sub>2</sub>
100 K	↓		
	Trioxan, CO, Carbonat, Formiat, Wasser, H <sub>at</sub> , C, [O]	<b>117 K</b> →	CO
150 K	↓		
	Trioxan, Carbonat, Formiat, Wasser, H <sub>at</sub> , C, [O]	<b>200 K</b> →	Wasser, H <sub>2</sub>
250 K	↓		
	Trioxan, Carbonat, Formiat, C, [O]	<b>300 K</b> →	Trioxan
350 K	↓		
	Carbonat, Formiat, C, [O]	<b>400 K</b> →	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , HCOOH
420 K	↓		
	Carbonat, C, O	<b>450 K</b> →	CO <sub>2</sub>
500 K	↓		
	C, O	<b>580 K</b> →	O
700 K	↓		
	C, O <sub>bulk</sub> (?)		

**Abb. 6.25** Zusammenfassende Darstellung aller adsorbierten und desorbierenden Spezies als Funktion der Proben temperatur im Bereich von 90 – 700 K.

### 6.2.1.2 Der Einfluß des Formiats auf die Desorption von Trioxan

Um die Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten und unzerstört adsorbiertem Trioxan und ihre Auswirkungen auf die Gestalt der TD-Spektren des Trioxans zu studieren, wurde im folgenden Experiment die Oberfläche hauptsächlich mit Formiat angereichert, bevor die TD-Spektren der Fragmente 31 und 44 auf die übliche Weise aufgenommen wurden. Die Adsorptionstemperatur betrug 140 K, da damit die Bildung von Carbonat unterdrückt werden konnte. Diese tritt nämlich erst dann auf, wenn die Adsorptionstemperatur unter 130 K liegt und das bei der Zersetzung von Trioxan gebildete Kohlendioxid auf der Oberfläche zur Reaktion mit Sauerstoff unter Bildung von Carbonat verbleibt (s. auch Kap. 6.2.1.3).

Die Spektren a der Abbildung 6.26 A) – D) zeigen die Vergleichsspektren für die Fragmente 31 und 44, bei der die Probe bei 140 K mit einer bestimmten Menge Trioxan ((A) 6 L, (B) 18 L (C) 48 L bzw. (D) 72 L) belegt und wie üblich mit einer Heizrate von 3,5 K/s bis 700 K erhitzt wurde. Dann wurde der Kristall nach Dosieren von 48 L Trioxan auf 300 K – statt wie sonst immer auf 700 K – erwärmt (Spektrum b der Abb. 6.26). Damit desorbierte zwar das Trioxan, die HCOO-Spezies verblieb jedoch auf der Oberfläche. Nach Abkühlen des Kristalls auf wiederum 140 K wurde erneut dosiert und die thermische Desorption dann bis 700 K gemessen (Spektrum c der Abb. 6.26).

Wird dem Silberkristall eine Dosis von 6 L Trioxan angeboten (Abb. 6.26 A) und anschließend auf 700 K erwärmt, so erscheint für  $m/z = 31$  ein einzelnes Signal  $\beta_1$  bei ca. 210 K, während für  $m/z = 44$  eine Desorption kaum wahrnehmbar ist. Bei einer Trioxan-Dosis von 48 L sind schon beide Desorptionszustände  $\beta_1$  bei ca. 210 K und  $\beta_2$  bei ca. 250 K ausgebildet. Beim Heizen des Kristalls auf 300 K verbleibt nur das HCOO auf der Oberfläche. Wird nun das anfängliche TD-Experiment wiederholt, nämlich Adsorption von 6 L und Heizen des Kristalls auf 700 K, so zeigt sich, daß wieder nur ein einzelner Desorptionszustand ausgebildet wird – diesmal aber bei einer Desorptionstemperatur von ca. 250 K, die dem  $\beta_2$ -Zustand entspricht. Der  $\beta_2$ -Zustand wird also offensichtlich durch die Anwesenheit des Formiats induziert. Daß dies auch für die Carbonatspezies gilt, zeigt das Kapitel 6.2.1.3. Die Erhöhung der Desorptionstemperatur um 40 K weist auf stark attraktive Wechselwirkungen zwischen dem Trioxan und den Fragmenten hin.

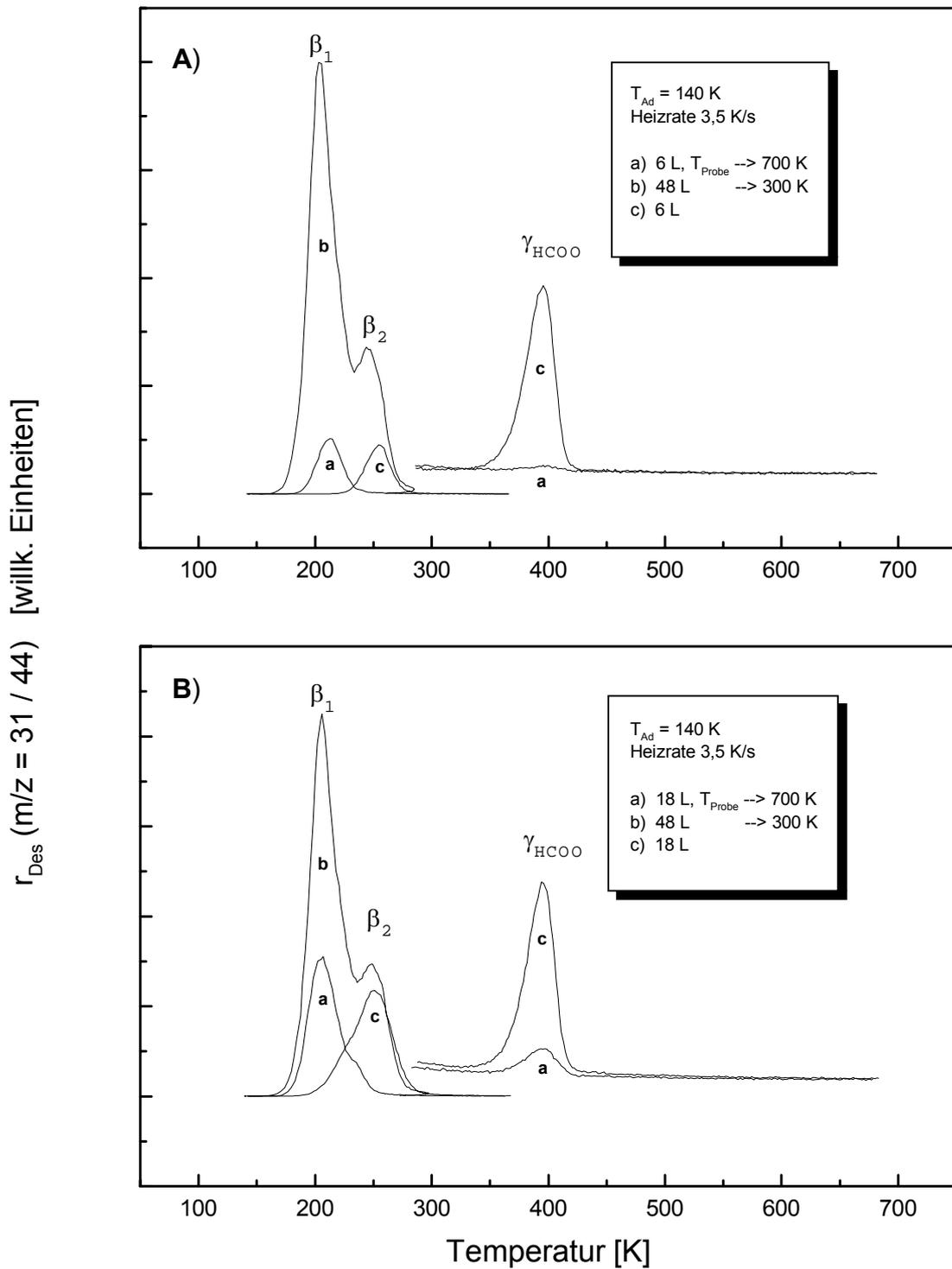
Aus dem Vergleichsspektrum der Abbildung 6.26 B wird ersichtlich, daß bei einer Dosis von 18 L, mit dem Auftreten des  $\beta_2$ -Zustandes (als Schulter des  $\beta_1$ -Signals) auch die Zersetzung des Formiats bei der Desorption zu beobachten ist. Nach Anreicherung des Formiats auf der Oberfläche besetzt das Trioxan bei erneuter Adsorption nicht nur den  $\beta_2$ -Zustand, sondern auch schon geringfügig den  $\beta_1$ -Zustand, der wiederum als Schulter an der Tieftemperaturflanke des  $\beta_2$ -Zustandes erscheint. Damit könnten auf der Silberoberfläche Regionen existieren, wo das Trioxan schwächer gebunden ist, d.h. keinen direkten Wechselwirkungen mit den Zersetzungsprodukten ausgesetzt ist.

Bei einer Dosis von 48 L ist die Oberfläche mit knapp einer Monolage Trioxan bedeckt. Nach Anreicherung von HCOO entspricht nach erneuter Adsorption von 48 L Trioxan die Desorptionsrate des Trioxans in etwa der Desorptionsrate ohne vorherige Anreicherung mit HCOO, d.h. die Oberflächenkonzentration an Trioxan ist in etwa gleich. Für das Fragment 44 ist sie geringfügig höher.

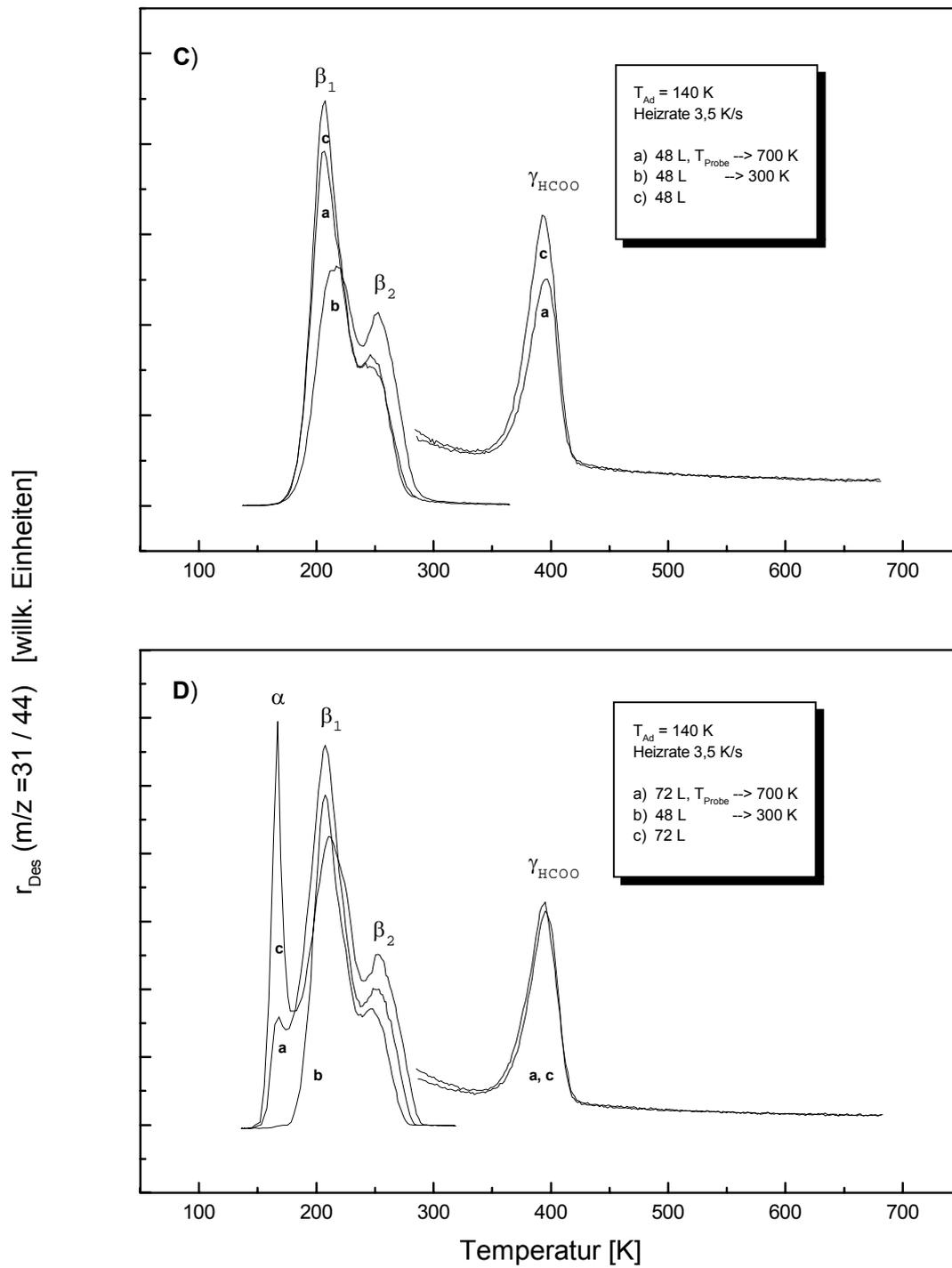
Wie zu erwarten nehmen mit steigender Trioxan-Belegung und -Fragmentierung die möglichen Adsorptionsplätze ab. Bei 72 L besetzen die Trioxanmoleküle auch die Multilagen. Ist die Oberfläche bereits mit Formiat belegt, so besetzen bei anschließender Dosierung von 72 L Trioxan erwartungsgemäß mehr Trioxanmoleküle die Multilagen, da die Monolage bereits gefüllt ist. Auffällig ist aber, daß das Signal des Formiats in die Sättigung geht, d.h. es kann nicht in beliebiger Konzentration auf der Oberfläche angereichert werden.

Die Fragmentierung des Trioxans beschränkt sich also auf die Monolage. Sie kann durch spezifische Adsorptionsplätze z.B. Stufen bedingt sein. Der Einfluß von kleineren Defekten auf die Zersetzung des Trioxans, wie sie durch Sputtern der Oberfläche erzeugt werden, konnte durch Vergleich von TD-Experimenten, die mit einer frisch gesputterten und einer ausgeheilten Oberfläche durchgeführt wurden, ausgeschlossen werden.

Mit dem oben beschriebenen Experiment konnte ferner gezeigt werden, daß die Anwesenheit des Formiats Einfluß auf die Desorptionsenergie des Trioxans nimmt. Das gleiche gilt, wie im folgenden Kapitel dokumentiert, auch für das Carbonat. Es ist anzunehmen, daß die Wechselwirkungen dieser beiden partiell geladenen Fragmente (Kap. 6.2.2) mit den weiteren, schwächer gebundenen Bruchstücken wie dem Kohlendioxid, dem Kohlenmonoxid und dem Wasser zu den beobachteten erhöhten Desorptionsenergien führen (Tab. 6.6).



**Abb. 6.26** Anreicherung der chemisorbierten Spezies  $HCOO$  durch Dosierung von 48 L Trioxan und Erhitzen der Probe auf 300 K. Anschließend wurden A) 6 L, B) 18 L Trioxan dosiert.



**Abb. 6.26** (Fortsetzung). Anreicherung der chemisorbierten Oberflächenspezies HCOO durch Dosierung von 48 L Trioxan und Erhitzen der Probe auf 300 K. Anschließend wurden C) 48 L, D) 72 L Trioxan dosiert.

### 6.2.1.3 TD-Messungen in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur

Ein wichtiger Parameter bei den TD-Experimenten ist die Wahl der Adsorptionstemperatur. Entstehen bei der Zersetzung des Trioxans Moleküle, die nur eine schwache Bindung zur Oberfläche aufweisen, würden diese bei zu hoch gewählter Kristalltemperatur sofort desorbieren und an anschließenden chemischen Reaktionen nicht teilnehmen können. Oder umgekehrt: Ist die Adsorptionstemperatur niedrig genug, so daß auch die schwach gebundenen Teilchen auf der Oberfläche verbleiben, könnten im weiteren Speziees entstehen, die man sonst nicht beobachten würde. Denkbar ist auch, daß die Fragmentierung des Trioxans von der Proben temperatur abhängig ist.

Die Adsorptionstemperaturen für die TD-Spektren der beiden Fragmente 31 und 44 – dargestellt in Abbildung 6.27 – wurden im Bereich von 86 bis 264 K variiert. Der Kristall wurde jeweils mit einer Dosis von 60 L Trioxan belegt, bei der alle Desorptionszustände des Trioxans besetzt werden, und dann mit einer Heizrate von 3,5 K/s auf 700 K erwärmt.

Beim Betrachten der Spektren wird deutlich, daß Form und Temperatur der Desorptionszustände ganz entscheidend von der Adsorptionstemperatur abhängen und schon relativ kleine Änderungen dieses Parameters sich in den Spektren bemerkbar machen.

**Adsorptionstemperatur von 86 K (Abb. 6.27 A und B):** Die Adsorption bei 86 K ist gleich in mehrerer Hinsicht bemerkenswert. Im Spektrum ist nämlich die Desorption von Kohlendioxid zu beobachten. Allerdings ist es nicht möglich, wie an der Form des  $\alpha_{\text{CO}_2}$ -Signals erkennbar, das komplette Signal aufzuzeichnen, da die Desorptionstemperatur bereits der Adsorptionstemperatur sehr nahe ist. Auch der  $\gamma_{\text{Carbonat}}$ -Zustand ist bei dieser Temperatur sehr gut besetzt, was zeigt, daß die Reaktion des Kohlendioxids mit dem Sauerstoff schon bei diesen tiefen Temperaturen möglich ist. Die Anwesenheit der Zersetzungsprodukte wirkt sich auf die Adsorption des Trioxans aus, was an der Form und Intensität des  $\beta_2$ -Zustandes erkennbar wird.

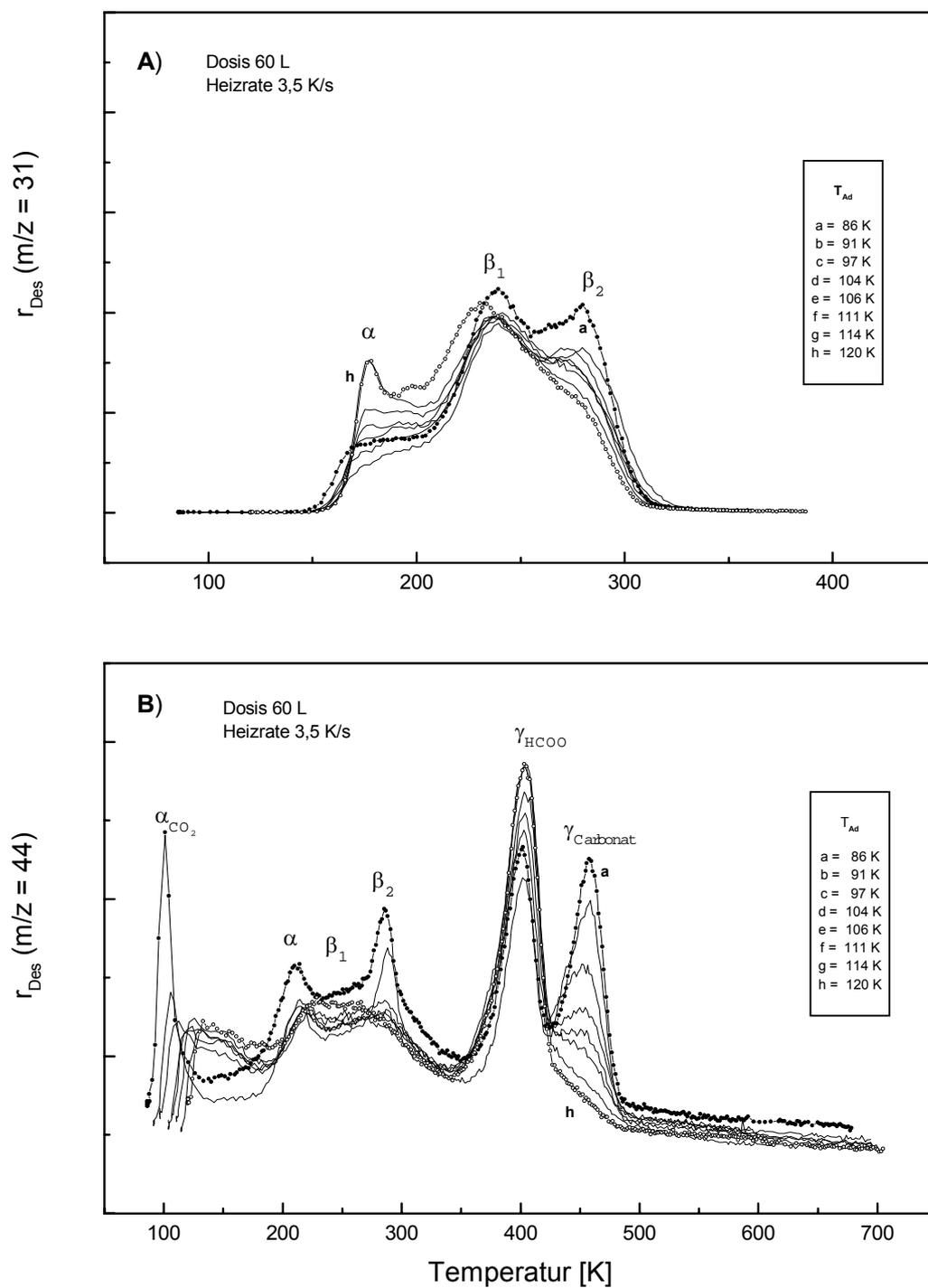
**Adsorptionstemperatur von 86 – 120 K (Abb. 6.27 A und B):** Wird die Adsorptionstemperatur nun langsam erhöht, so ist eine Intensitätsabnahme des  $\alpha_{\text{CO}_2}$ - und des  $\gamma_{\text{Carbonat}}$ -Zustandes zu beobachten. Ferner erscheinen die Spektren des Fragments 31 wieder in ihrer vertrauten

Form: Der gut besetzte  $\beta_1$ -Zustand weist bei höheren Temperaturen einen als Schulter ausgebildeten  $\beta_2$ -Zustand auf.

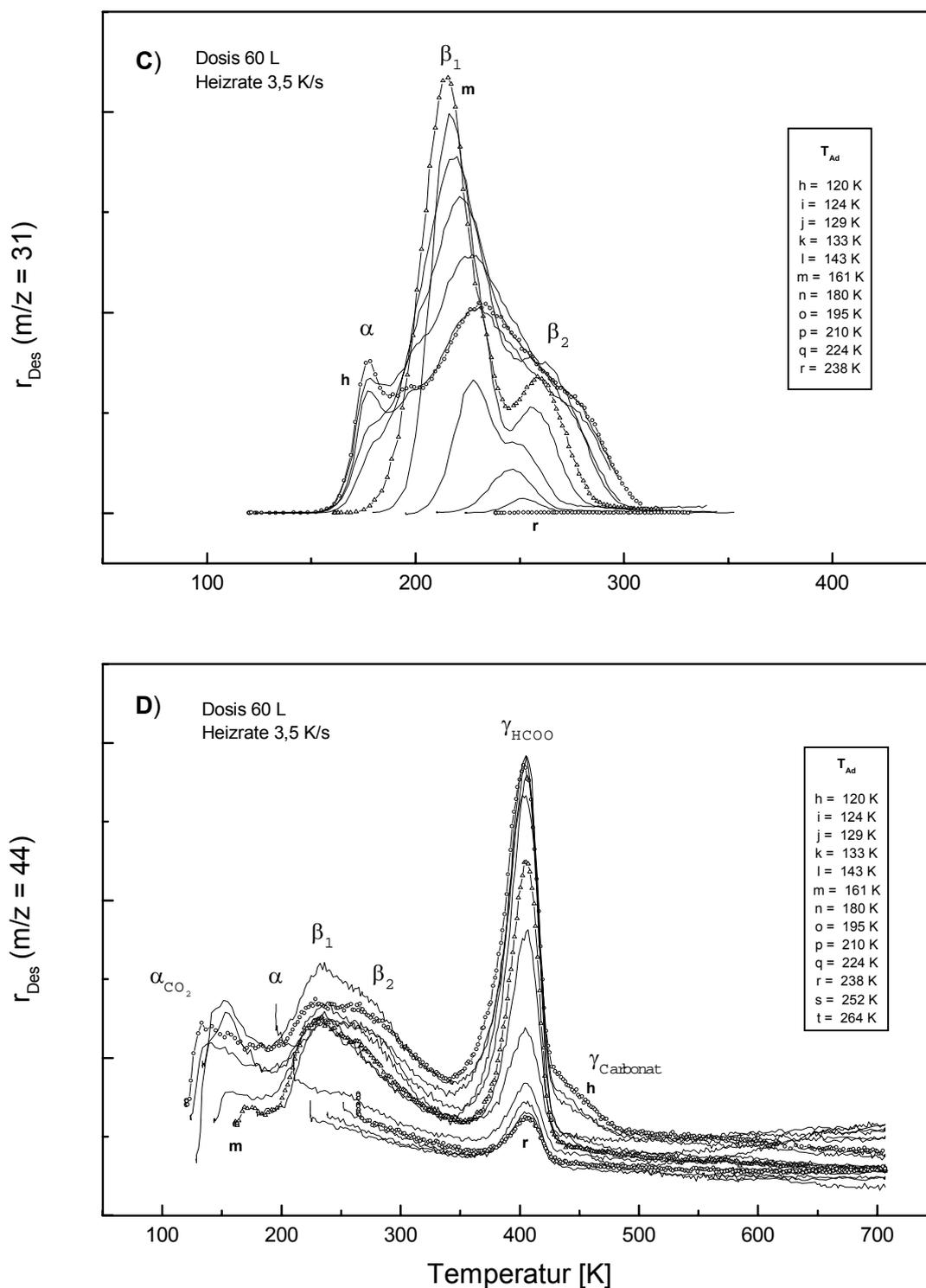
**Adsorptionstemperatur von 120 – 161 K (Abb. 6.27 C und D):** Ab einer Adsorptionstemperatur von etwa 120 K ist in den Spektren des Fragments 31 eine deutliche Verschiebung des  $\beta_1$ -Zustandes zu niedrigeren Temperaturen bei gleichzeitiger Zunahme von Intensität und Abnahme von Halbwertsbreite zu beobachten. Parallel dazu erscheint im Spektrum erstmalig eine leichte Schulter auf der Tieftemperaturseite. Sie könnte – ähnlich wie beim Dioxan – durch die Auflösung der zweiten Lage bedingt sein. Die Lage des  $\beta_2$ -Zustandes verändert sich in dem Temperaturbereich nicht. Für die Besetzung der Multilagen und für die beiden chemisorbierten Zerfallsprodukte ist eine stetige Intensitätsabnahme ihrer Peaks zu bemerken. Obwohl das gebildete Kohlendioxid bei Adsorptionstemperaturen oberhalb 90 K sofort desorbiert, ist bis 129 K – wenn auch in geringen Mengen – seine Existenz über den Zerfall des Carbonats nachweisbar.

**Adsorptionstemperatur von 161 – 238 K (Abb. 6.27 C und D):** Bei 161 K hat die Intensitätszunahme des  $\beta_1$ -Zustandes ihr Maximum erreicht. Die Multilagen können nicht mehr besetzt werden. Eine weitere Erhöhung der Kristalltemperatur bei der Adsorption hat zur Folge, daß auch die Menge des Trioxans in der Monolage abnimmt, was in der Intensitätsabnahme der beiden Signale  $\beta_1$  und  $\beta_2$  sichtbar wird. Die Abnahme geht beim  $\beta_1$ -Zustand wieder mit einer Verschiebung des Maximums diesmal zu höheren, beim  $\beta_2$ -Zustandes zu niedrigeren Temperaturen einher, wobei eine deutliche Trennung in zwei verschiedene Bindungszustände kaum möglich ist. Bei 238 K ist keine Desorption von Trioxan mehr nachweisbar. Für die HCOO-Spezies ist in diesem Temperaturbereich lediglich eine Abnahme in der Intensität wahrzunehmen.

**Adsorptionstemperatur von 238 – 264 K (Abb. 6.27 D):** Obwohl die Temperatur oberhalb der Adsorptionstemperatur vom Trioxan liegt, desorbiert eine relativ konstante Menge des Bruchstückes HCOO.



**Abb. 6.27** TD-Spektren für Adsorptionstemperaturen von 86–120 K und einer Dosis von 60 L: A)  $m/z = 31$ , B)  $m/z = 44$ .



**Abb. 6.27** (Fortsetzung). TD-Spektren für Adsorptionstemperaturen von 120–264 K und einer Dosis von 60 L: C)  $m/z = 31$ , D)  $m/z = 44$ .

Das Desorptionsverhalten der Fragmente 31 und 44 in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur liefert uns folgende Erkenntnisse:

Wir haben bereits mehrfach betont, daß bei der Zersetzung von Trioxan Kohlendioxid entsteht, das in einer Folgereaktion mit Sauerstoff zu Carbonat gemäß  $\text{CO}_{2\text{ad}} + \text{O}_{\text{ad}} \rightarrow \text{CO}_{3\text{ad}}^{\delta-}$  reagiert. Die gebildete Carbonatkonzentration ist dabei abhängig von der Adsorptionstemperatur, da nur bei hinreichend gekühltem Kristall das Kohlendioxid auf der Oberfläche verbleibt und damit für die anschließende Reaktion mit adsorbiertem Sauerstoff zur Verfügung steht. Dies zeigt sich daran, daß die Intensität sowohl des  $\alpha_{\text{CO}_2}$ - als auch des  $\gamma_{\text{Carbonat}}$ -Signals abnimmt, wenn die Adsorptionstemperatur erhöht wird. Ein kleiner Teil der Carbonatspezies muß allerdings auch sofort bei der Zersetzung von Trioxan gebildet werden, da die Desorption aus dem  $\gamma_{\text{Carbonat}}$ -Zustand noch bis zu Adsorptionstemperaturen von 129 K nachweisbar ist.

Die Spektren bei 86 K weisen darauf hin, daß die Zersetzung *nicht allein durch die Zufuhr thermischer Energie* induziert wird, sondern *spontan* bei der Adsorption des Trioxans erfolgt. So wurden mit dem Kohlendioxid und dem Kohlenmonoxid (Kap. 6.2.1) zwei Fragmentierungsprodukte mit sehr geringer Haftung zur Oberfläche und mit entsprechend sehr niedrigen Desorptionstemperaturen detektiert. Würde die Zersetzung des Trioxans erst durch das Heizen des Kristalls während der Aufnahme des Desorptionsspektrums entstehen, sollte das gebildete Kohlendioxid sofort in die Gasphase entweichen, da die Proben temperatur über der Adsorptionstemperatur von Kohlendioxid läge. Ferner ist die Existenz des Kohlendioxids evident für die Ausbildung der Carbonatspezies, d.h. bei einer Temperatur von 86 K wird durch Weiterreaktion des Kohlendioxids mit gleichfalls durch Zersetzung entstandenen Sauerstoff eine Spezies gebildet, die so stabil ist, daß sie erst bei 450 K wieder zerfällt.

Ein weiterer Hinweis für die spontane Zersetzung des Ethers ist die Beobachtung, daß das Zerfallsprodukt HCOO auch oberhalb der Adsorptionstemperatur von Trioxan zu detektieren ist, d.h. das Trioxan zerfällt unmittelbar beim Auftreffen auf die Oberfläche.

Die Anwesenheit von Carbonat (Abb. 6.27 A und B) führt im Vergleich zum Formiat zu einer stärkeren Besetzung des  $\beta_2$ -Zustandes bei gleichzeitiger Verschiebung des Desorptionsmaximums zu höheren Temperaturen. Dies kann auf die stärkeren Wechselwirkungen mit adsor-

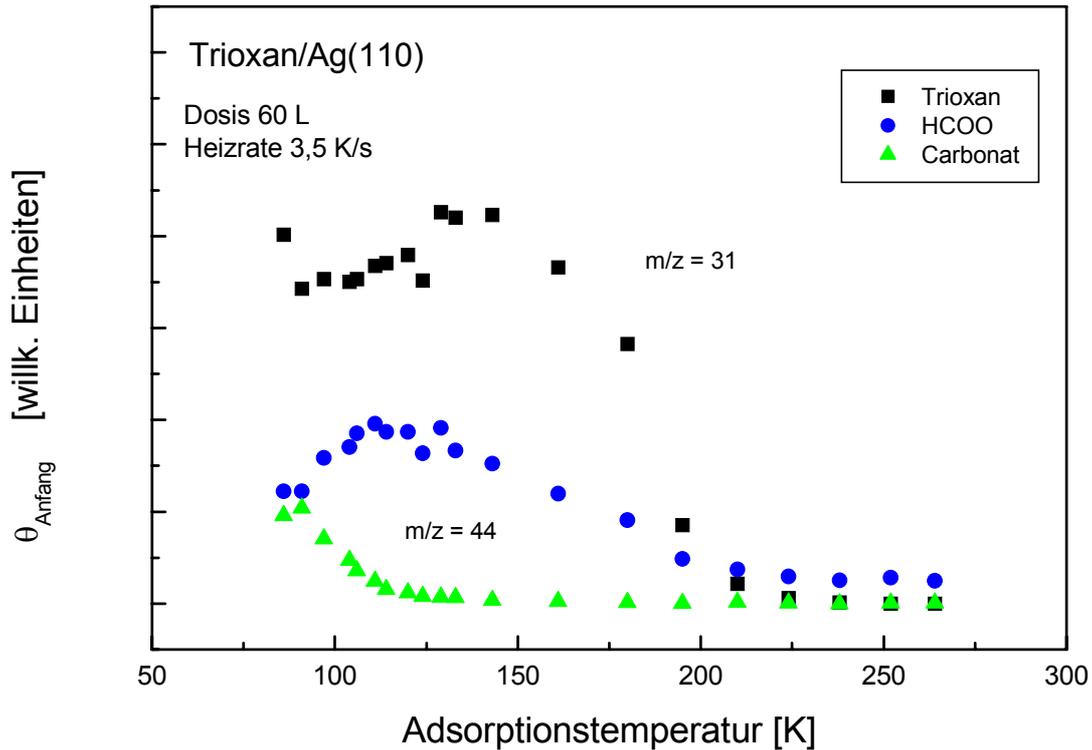
biertem Trioxan bedingt durch die größere negative Ladung des Carbonats zurückgeführt werden.

Während sich der  $\beta_2$ -Zustand als Folge direkter Wechselwirkungen ausbildet, ist auch die Lage des Desorptionsmaximums des  $\beta_1$ -Zustandes von der Adsorptionstemperatur und damit von den Konzentrationen der Zerfallsprodukte auf der Oberfläche abhängig. Die Wechselwirkungen zwischen den Fragmenten und Trioxan betreffen offenbar nicht nur unmittelbar benachbarte Teilchen, sondern sind von größerer Reichweite.

Quasi als Quintessenz des zuvor Gesagten zeigt die Tabelle 6.7 den Zusammenhang zwischen der Adsorptionstemperatur und den auf der Oberfläche beobachteten Teilchen. Die Oberflächenkonzentrationen von Trioxan und den beiden wichtigsten Fragmenten Carbonat und Formiat ist als Funktion der Adsorptionstemperatur in Abbildung 6.28 dargestellt.

Kristalltemperatur	Adsorbierte Spezies
100 K	Trioxan CO, CO <sub>2</sub> , Carbonat Formiat H <sub>2</sub> O H, C, [O]
130 K	Trioxan Formiat H <sub>2</sub> O H, C, [O]
200 K	Trioxan Formiat C, [O]
260 K	Formiat C, [O]

**Tab. 6.7** Adsorbierte Moleküle auf der Ag(110)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur.



**Abb. 6.28** Auftragung der TD-Integralfläche in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur.

Die TD-Integralflächen für das Trioxan wurden den Spektren des Fragments 31, die für das Carbonat und der Formiat Spezies den des Fragments 44 der Abbildung 6.27 entnommen. Bei den letzteren war es nötig, einen konstanten Untergrund abzuziehen, da sich Kohlendioxid in größeren Mengen auch im Restgas befindet. Dann konnten die TD-Spektren mit Hilfe der Gauss-Funktion als Fit-Funktion dargestellt und ihre Signalfäche bestimmt werden. Die Vorgehensweise war dabei die gleiche wie schon bei der Bestimmung des relativen Bedeckungsgrades (Kap. 5.1.1 und Kap. 6.1.1.2).

Die Menge des auf der Oberfläche vorhandenen Carbonats nimmt mit Erhöhung der Adsorptionstemperatur kontinuierlich ab. Dies führt gleichzeitig zu einer Zunahme der Formiat Spezies, die bei ca. 120 K ein Maximum durchläuft, um dann ebenfalls in ihrer Intensität abzufallen. Im Temperaturbereich von ungefähr 220 – 265 K ist immer noch eine konstante, wenn auch geringe Menge der deprotonierten Ameisensäure detektierbar. Es scheint sich bei der Bildung der Fragmente Formiat und Carbonat um zwei konkurrierende Reaktionen zu handeln, bei der Kristalltemperatur und Sauerstoffkonzentration den Reaktionsablauf bestimmen. Ist die Temperatur der Probe so niedrig, daß das bei der Fragmentierung entstehende Kohlendioxid auf der Oberfläche haften bleibt, bildet sich bevorzugt das relativ inerte Carbo-

nat unter "Verbrauch" des Sauerstoffs. Bei höheren Adsorptionstemperaturen, bei denen deutlich weniger Carbonat entsteht, könnte dieser Sauerstoff die weitere Zersetzung des Trioxans initiieren, so daß andere Moleküle wie das Formiat bevorzugt gebildet werden.

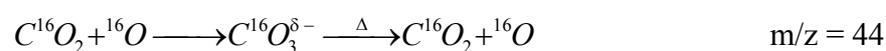
Auch die Oberflächenkonzentration des unzersetzten Trioxans erreicht ein flaches Maximum bei ca. 140 K. Bei dieser Temperatur bleibt weder das Kohlendioxid noch das Kohlenmonoxid auf der Oberfläche haften, was sich auch in einer geringen Menge adsorbierten Carbonats zeigt. Dies scheint dem Trioxan weitere Adsorptionsplätze zu ermöglichen.

Ab ca. 150 K kommt es jedoch zu einer drastischen Abnahme der Trioxankonzentration, da die Multilagen nicht mehr besetzt werden können. Trioxan ist ab ca. 210 K – also kurz unterhalb der eigentlichen Desorptionstemperatur – nicht mehr auf der Oberfläche nachweisbar.

#### 6.2.1.4 Koadsorption von Trioxan mit $C^{18}O_2$

Bei den hier diskutierten Zerfallsreaktionen des Trioxans und den anschließenden Umsetzungen z.B. zum Carbonat sprachen mehrere Indizien für die aktive Beteiligung einer intermediär vorkommenden Sauerstoffspezies. Um weitere Erkenntnisse insbesondere zur Carbonatbildung zu gewinnen, wurde die Koadsorption von Trioxan mit isotoopenmarkiertem Kohlendioxid durchgeführt (Abb. 6.29). Es handelt sich dabei um  $C^{18}O_2$ . Ein Überschußangebot dieses Moleküls sollte, wenn der oben vorgeschlagene Reaktionsablauf gilt, die Reaktion zum Carbonat begünstigen und auch eventuelle Konkurrenzreaktionen um den Sauerstoff beeinflussen. Ferner kann durch dieses Experiment die Austauschfähigkeit des Sauerstoffs bei den Fragmenten Carbonat und Formiat untersucht werden. Im TD-Experiment wurden simultan die Fragmente 44, 46 und 48 aufgezeichnet.

Da alle Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen im Carbonat als äquivalent angesehen werden können, sind folgende Signale im Spektrum zu erwarten:



Unbekannt ist der Anteil des Kohlendioxids, der durch die Zersetzung des Trioxans entsteht, und damit auch die genaue Stöchiometrie aller Reaktionsprodukte. Sind – wie in vorherigen Untersuchungen zum Carbonat gefunden – alle drei Bindungen äquivalent [31], dann sollte das Verhältnis von  $C^{16}O^{18}O$  zu  $C^{18}O_2$  2:1 betragen.

Eine Analyse der Spektren in Abbildung 6.29 gibt folgende Hinweise:

Zum Vergleich wurde das TD-Spektrum von 60 L Trioxan, was ungefähr der Besetzung der Monolage entspricht, für die Fragmente 44, 46 und 48 aufgezeichnet. Es wurden keine Desorptionszustände für  $m/z = 46$  und  $m/z = 48$  beobachtet.

Gleichfalls führt die Adsorption von 22 L Kohlendioxid  $C^{18}O_2$  nur zu einem einzigen schwach gebundenen Zustand für  $m/z = 48$ . Die Adsorptionstemperatur konnte aus den oben bereits genannten Gründen nicht weiter abgesenkt werden, so daß sich das Signal nicht vollständig aufzeichnen ließ. Jedoch ist ersichtlich, daß die Adsorption von Kohlendioxid bei den gewählten Proben Temperaturen schon teilweise möglich ist.

Die Koadsorption von Trioxan und Kohlendioxid führt im Vergleich zur alleinigen Adsorption von Trioxan zur Abnahme der Signalintensität der HCOO-Spezies bei gleichzeitiger Zunahme des Carbonats. Das Auftreten von isotopenmarkiertem Kohlendioxid mit  $m/z = 46$  und 48, das in Umkehrung seiner Bildung bei der Zersetzung des Carbonats wieder freigesetzt wird, belegt das obige Reaktionsschema, d.h. auch extern angebotenes Kohlendioxid kann an der Reaktion teilnehmen und zumindest teilweise die Bildung von Formiat zurückdrängen.

Die erwartete Stöchiometrie der Fragmente 46 und 48 von 2:1 konnte jedoch nicht beobachtet werden; die Desorptionsrate des Fragments 46 ( $C^{16}O^{18}O$ ) ist im Vergleich zum Fragment 48 ( $C^{18}O_2$ ) größer als das Verhältnis 2:1. Ein Austausch von Sauerstoff im Carbonat ( $^{18}O$  gegen  $^{16}O$  im  $C^{18}O_2$ ) würde die Oberflächenkonzentration von  $C^{16}O^{18}O$  erhöhen.

Interessant ist auch die deutliche Desorption des Formiats für das Fragment  $m/z = 46$  und geringfügig auch für  $m/z = 48$ , was *formal* auf einen Sauerstofftransfer zwischen dem Kohlendioxid und dem Formiat deutet. Es könnte aber ebenfalls eine Reaktion mit dem bei der Trioxan-Zersetzung entstehenden Wasserstoff mit dem Kohlendioxid zu diesen Fragmenten führen.

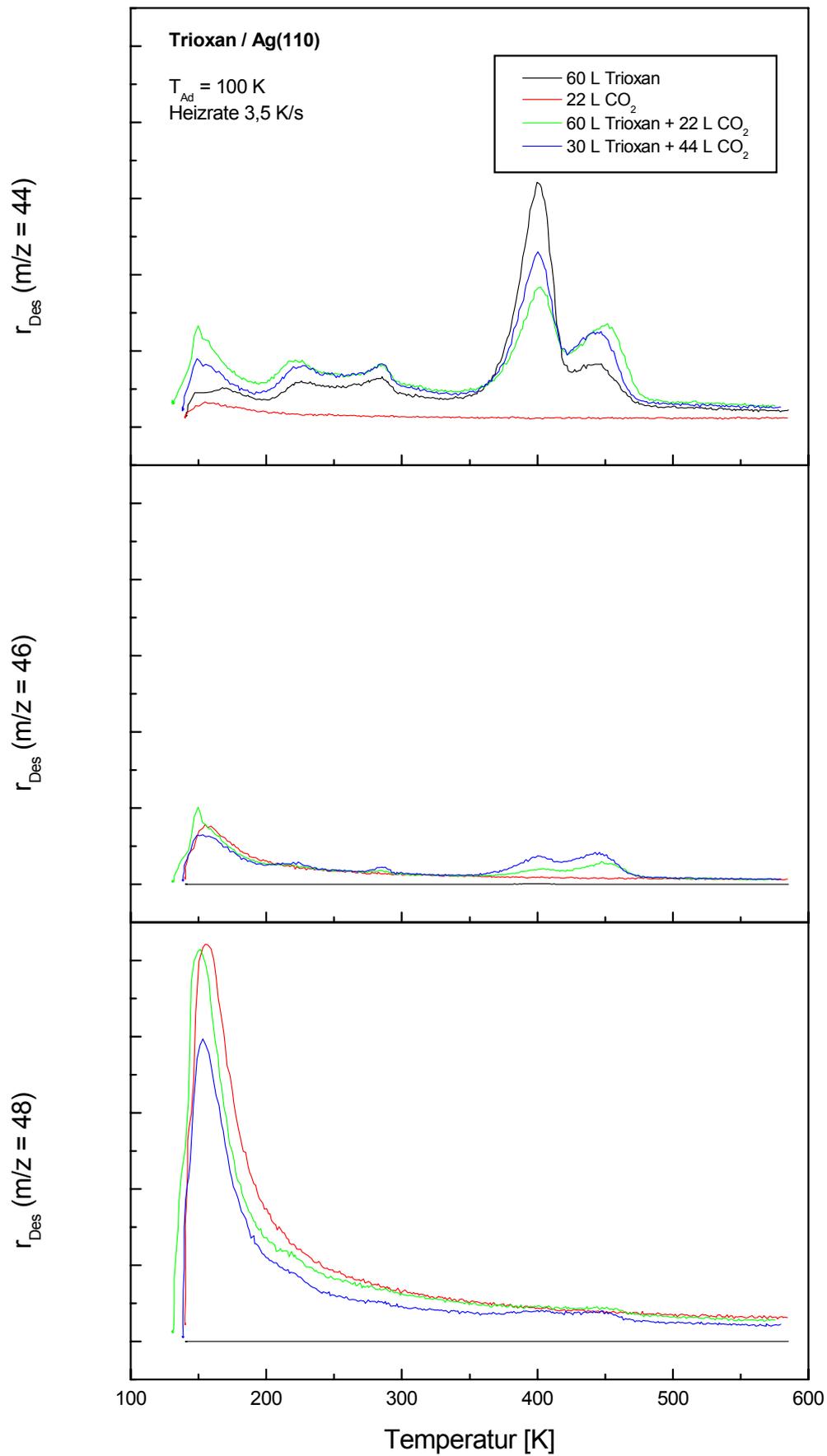


Abb. 6.29 TD-Messungen zur Koadsorption von Trioxan mit  $C^{18}O_2$ .

### 6.2.2 Messungen zur Austrittsarbetsänderung

In Kapitel 6.1.2 wurden bereits die  $\Delta\Phi$ -Messungen für die Adsorption von Trioxan bei verschiedenen Dosen (Abb. 6.14) und  $\Delta\Phi$ -Desorptionsspektren für 4 L und 45 L Trioxan (Abb. 6.15 und Abb. 6.17) vorgestellt. Die Abbildung 6.30 zeigt nun die Desorptionsspektren größer 4 L, die unter den selben experimentellen Bedingungen aufgenommen wurden, d.h. nach Adsorption bei 110 K erfolgte die Messung der Austrittsarbeit mit der Kelvin-Sonde während der linearen Erwärmung (Heizrate 3,5 K/s) des Kristalls bis 700 K.

Ein Problem stellte die Messung der Austrittsarbeit bei höheren Kristalltemperaturen dar. Bei einer Temperatur von etwa 500 K mußte das Experiment oft abgebrochen werden, da es zum Kontakt zwischen Kelvin-Schwinger und Probe kam. Der Kristall wurde jedoch weiter geheizt, um die adsorbierten Teilchen vollständig von der Oberfläche zu entfernen.

Wie schon bei den TD-Spektren sind in Abhängigkeit von der Dosis mehrere Desorptionszustände zu beobachten. In Abbildung 6.31 werden die Desorptionsraten der Fragmente 31 und 44 und die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Temperatur zusammen dargestellt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der TD-Signalpositionen mit den Wendepunkten der  $\Delta\Phi$ -Messungen. Auch das Vorzeichen der Austrittsarbetsänderung für die verschiedenen Zustände korreliert mit der Zuordnung der Moleküle zu den TD-Signalen.

So nimmt im Temperaturbereich der Trioxan-Desorption die Austrittsarbeit zu, d.h. daß das Molekül im adsorbierten Zustand positiv polarisiert ist. Trioxan wird vermutlich mit seinen Sauerstoffatomen in Wechselwirkung mit der Oberfläche treten. Dadurch kommt es, wie schon beim 1,4-Dioxan beobachtet, zu einer positiven Polarisierung des Adsorbats.

Ab ca. 24 L ( $\theta_{rel} = 0,4$ ) sind nicht nur die beiden Signale des Trioxans  $\beta_1$  und  $\beta_2$  gut zu erkennen, auch die Anwesenheit weiterer Spezies mit negativer Austrittsarbeit und Wendepunkten bei 400 K und 450 K ist auszumachen. Die TD-Signale des Fragments 44 bei 400 K und 450 K wurden im Kapitel 6.2.1 den Spezies Formiat und Carbonat zugeordnet, die beide negativ polarisiert sind. Damit korreliert die Erniedrigung der Austrittsarbeit bei der thermischen Desorption mit der Existenz negativ polarisierter Moleküle auf der Oberfläche.

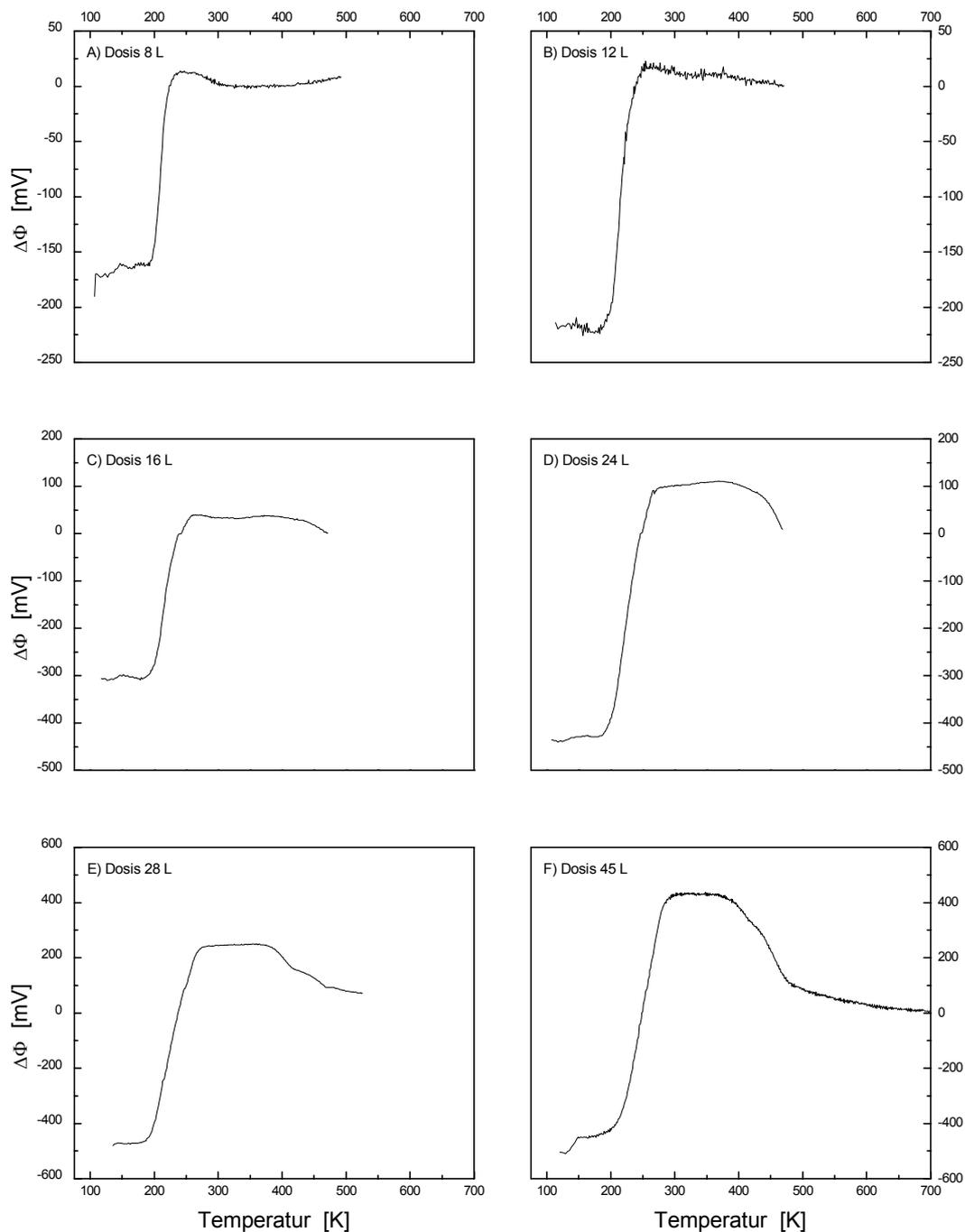
Die Austrittsarbeit nimmt bei kleinen Dosen (bis 12 L), bei denen sich im Spektrum noch keine Hinweise auf die Anwesenheit von Fragmenten zeigen, schnell wieder auf den Wert der reinen Oberfläche ab. Mit Auftreten der beiden Hauptfragmente Carbonat und Formiat ab ca. 16 L ( $\theta_{rel} = 0,27$ ), ist nach der spontan bei 450 K einsetzenden Zersetzung des Carbonats eine weitere Abnahme der Austrittsarbeit bis zum Ausgangswert der reinen Oberfläche bei 700 K zu beobachten. Dies könnte durch die schon im TD-Spektrum beobachtete Desorption von Sauerstoff, die mit einer Abnahme der Austrittsarbeit verbunden ist [11], hervorgerufen werden. In Abbildung 6.17 wird dokumentiert, daß nach Heizen auf 700 K und Abkühlen des Kristalls der Ursprungswert der Austrittsarbeit der reinen Oberfläche wieder erreicht wird.

In Abbildung 6.30 B) – D) treten zwei weitere sehr schwach ausgeprägte Desorptionszustände um 180 K auf. Dabei folgt der leichten Zunahme der Austrittsarbeit eine ebenfalls nur geringfügige Abnahme. In den TD-Spektren wurden Hinweise auf die Adsorption sowohl von Wasserstoff als auch von Wasser gefunden. Eine Auflösung der Signale bereitet allerdings Schwierigkeiten. Die Adsorption von Wasserstoff ist mit einer Erhöhung der Austrittsarbeit [130, 131] verbunden, die von Wasser mit einer Erniedrigung [125].

In Abbildung 6.32 ist die Austrittsarbeitsänderung für die Adsorption und für die Desorption der verschiedenen Spezies in Abhängigkeit von der Dosis aufgetragen. Bis ca. 4 L entspricht der Betrag der Austrittsarbeitsänderung der Adsorption dem der Desorption durch Trioxan. Ab Dosen größer 4 L ist die Austrittsarbeitsänderung bei Adsorption *kleiner* als die Änderung bei Desorption des Trioxans. Die Fragmente können zum einen auf die Polarisation des Trioxans einwirken, zum anderen beeinflussen die bei Adsorption von Trioxan spontan gebildeten Fragmente ebenfalls die Austrittsarbeit bei Adsorption.

Carbonat, das bei alleiniger Adsorption auf der Ag(110)-Oberfläche eine negative Ladung von 1,5 [138] aufweist, dominiert im Spektrum auch schon bei kleinen Oberflächenkonzentrationen. Da die gebildeten Produkte vorwiegend negativ polarisiert sind, flacht mit fortschreitendem Zerfall die  $\Delta\Phi$ -Kurve der Adsorption sehr schnell ab und strebt einen Grenzwert von ca. -420 mV an. Trotz konstant gehaltener Meßparameter ist das Verhältnis der  $\Delta\Phi$ -Werte der beiden Hauptzerfallsprodukte Formiat und Carbonat nicht streng reproduzierbar. Dies kann sowohl durch geringfügige Konzentrationsänderungen als auch durch unterschiedliche Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche bedingt sein.

Nach Desorption des Trioxans ist im Temperaturbereich von 250 – 300 K eine leichte Abnahme der Austrittsarbeit um ca. -10 mV zu beobachten. Auch die temperaturabhängigen HREELS-Messungen (s. unten) weisen in diesem Temperaturintervall einige Veränderungen auf, die im Zusammenhang mit einer möglichen Bildung des Formiats aus Methylendioxid im Kapitel 6.3 diskutiert werden.



**Abb. 6.30** Temperaturverlauf der  $\Delta\Phi$ -Messungen bei der Desorption.

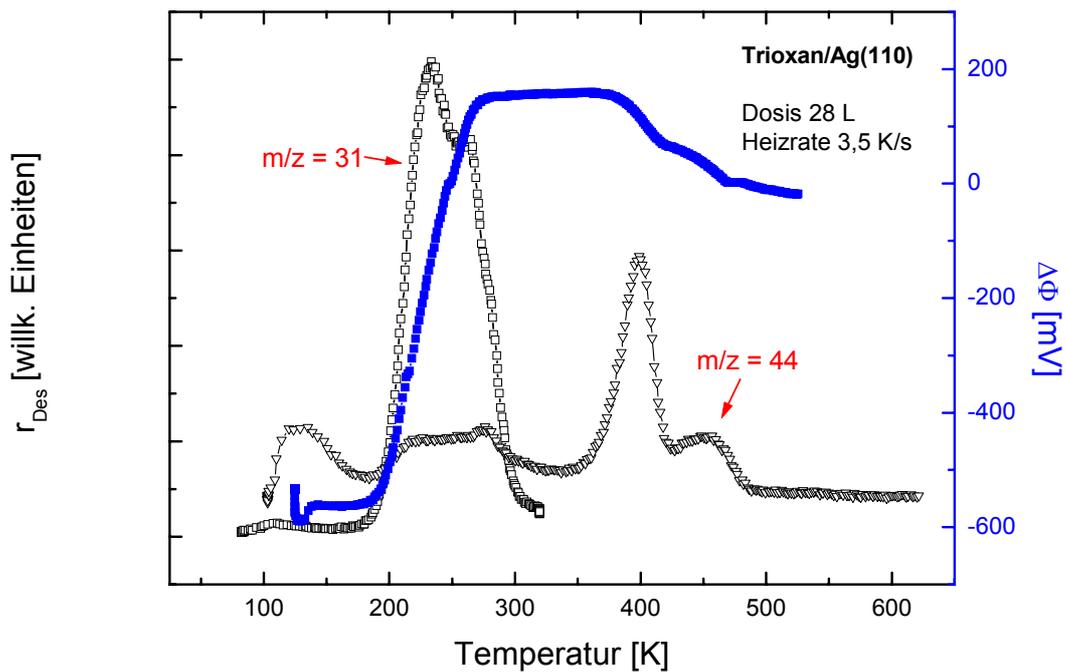


Abb. 6.31 Korrelation der  $\Delta\Phi$ - und TD-Daten ( $m/z = 31, 44$ ).

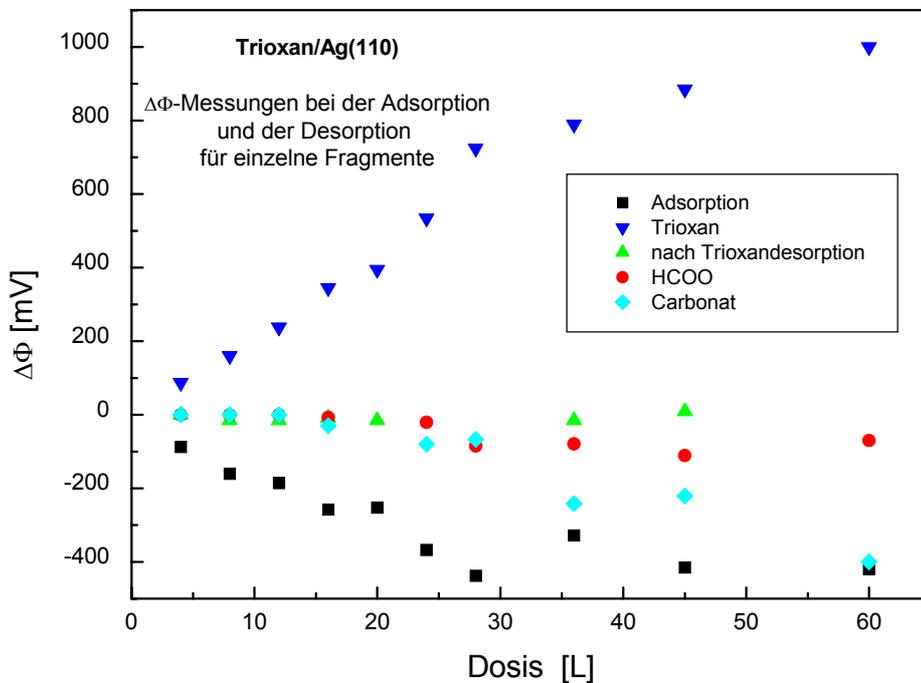


Abb. 6.32 Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption und für die einzelnen Fragmente bei der Desorption in Abhängigkeit von der Dosis.

In den TD-Spektren zeigte sich bereits der Einfluß der Adsorptionstemperatur auf die Konzentrationen der Zerfallsprodukte in der Weise, daß bei höheren Adsorptionstemperaturen bevorzugt Formiat bei gleichzeitiger Abnahme der Carbonatkonzentration gebildet wird. Das gleiche läßt sich bei den  $\Delta\Phi$ -Messungen für Adsorption und Desorption beobachten. Mit steigender Adsorptionstemperatur nimmt die Austrittsarbeit bei Adsorption gleicher Dosen ab. Bei einer Adsorptionstemperatur beispielsweise von 100 K beträgt  $\Delta\Phi$  für 36 L -330 mV, bei einer Adsorptionstemperatur von 140 K dagegen schon -390 mV.

Die Abnahme der Austrittsarbeit mit steigender Kristalltemperatur wird wahrscheinlich von der abnehmenden Carbonatkonzentration hervorgerufen. Zwar wird dann bei höheren Adsorptionstemperaturen bevorzugt Formiat gebildet, jedoch ist die negative Ladung des Carbonats im Vergleich zum Formiat größer und beeinflußt damit in stärkerem Maße die Austrittsarbeit.

### 6.2.3 Die HREELS-Messungen

Ein Problem der HREELS-Messungen für das System Trioxan/Ag(110) besteht darin, daß das Trioxan alleine schon 30 Normalschwingungen aufweist, zu denen noch die Schwingungsanregungen seiner Fragmente kommen. Die Fragmente weisen ähnliche chemische Bindungen auf wie das Trioxan. Dadurch erscheinen die Moden im Spektrum bei ähnlichen Wellenzahlen und überlagern sich teilweise. Die Auflösung des hier eingesetzten HREEL-Spektrometers von  $108 \text{ cm}^{-1}$  reichte für die Trennung der Verluste nicht aus.

In Tabelle 6.8 sind die HREELS-Daten der Literatur für die Adsorptionssysteme Methylendioxyd, Formiat, Carbonat, Wasser und Wasserstoff auf der Ag(110)-Oberfläche und die HREELS-Moden des Trioxans/Ag(110)-Systems dieser Arbeit zusammengestellt.

Bei den dosisabhängigen Messungen weist nur die AgO-Streckschwingung auf die Anwesenheit von Fragmenten hin, die sich durch eine hohe Bindungsfestigkeit zur Oberfläche auszeichnen. Um weitere Informationen zu den Zersetzungsprodukten des Trioxans zu erhalten, wurden analog zu den TD-Experimenten HREELS-Messungen in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur durchgeführt, um den Einfluß der Konzentrationen von Fragmenten und Trioxan auf die Spektren zu studieren. Es wurde weiterhin der Versuch unternommen, möglichst hohe Formiatkonzentrationen zu erzeugen und zu messen. Durch Adsorption von

Trioxan bei 100 K und anschließendes Tempnern der Probe sollte anhand der HREEL-Spektren geklärt werden, ob das Formiat aus anderen Oberflächenspezies z.B. durch Abspaltung von Wasserstoff aus dem Methylendioxid hervorgeht oder ob es direkt bei der Zersetzung des Trioxans entsteht.

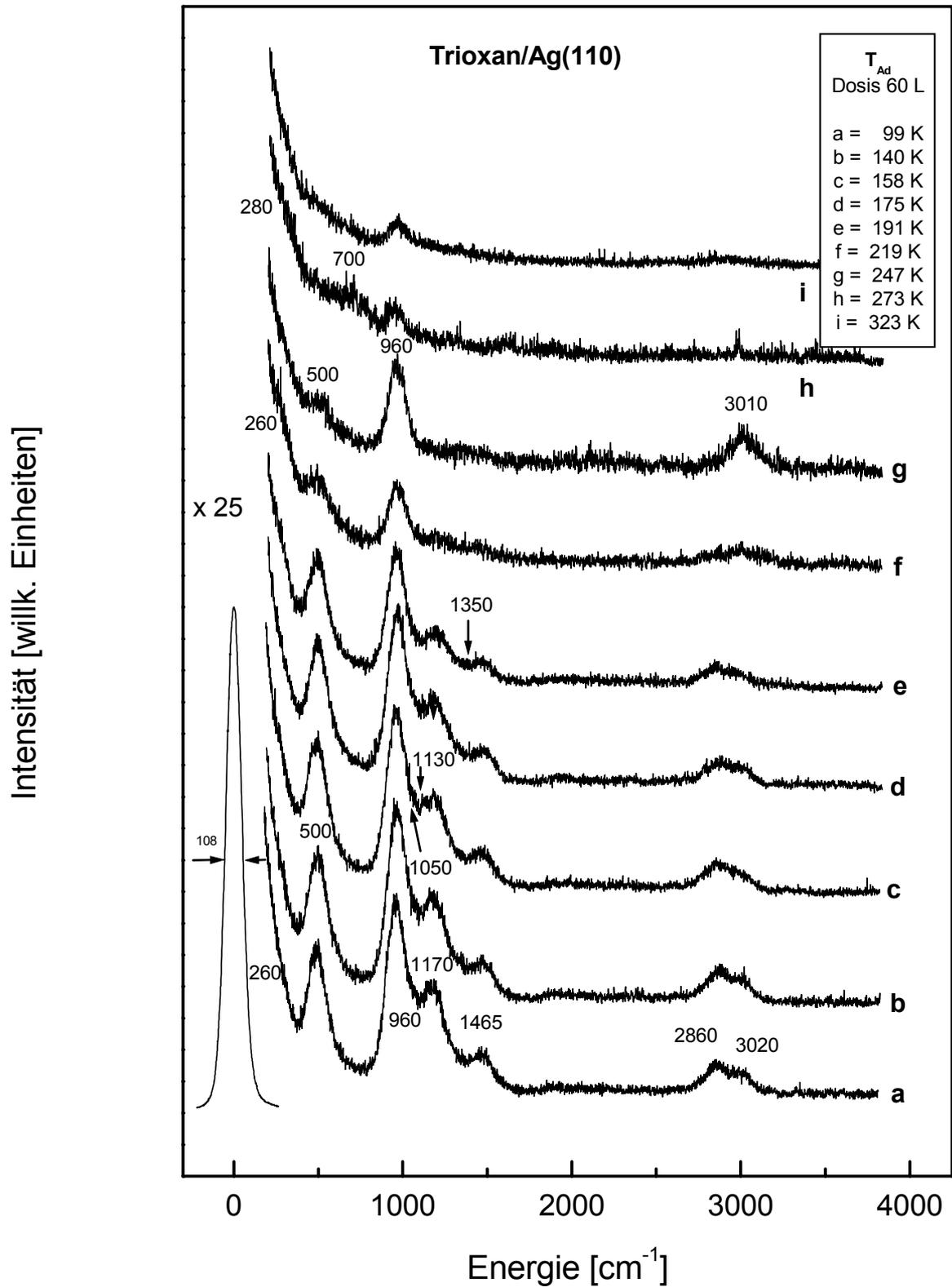
Trioxan [cm <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	HCOO [cm <sup>-1</sup> ]	CO <sub>3</sub> <sup>δ-</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> O [cm <sup>-1</sup> ]	H [cm <sup>-1</sup> ]
[diese Arbeit]	[135]	[132]	[31]	[124]	[130, 131]
–	250 ν(AgO)	280 ν(AgO)	260 ν(AgO)	200 T <sub>z</sub>	–
510 (Ring)	620 δ(OCO)	770 δ(OCO)		740 R <sub>x,y,z</sub>	484/557
960 ρ(CH <sub>2</sub> )/(Ring)	960 ν <sub>s</sub> (OCO)	–	–	–	–
1170 (Ring)	1100 ν <sub>as</sub> (OCO)	1050 γ(CH)	1050 ν <sub>s</sub> (OCO)	–	–
		1340 ν <sub>s</sub> (OCO)	1360 ν <sub>as</sub> (OCO)	–	–
1465 δ(CH <sub>2</sub> )	1430 δ(CH <sub>2</sub> )	–	–	–	–
–	–	1640 ν <sub>s</sub> (OCO)	–	1660 δ(HOH)	–
2860/3020 ν(CH <sub>2</sub> )	2960 ν(CH <sub>2</sub> )	2900 ν(CH)	–	–	–

ν = stretching, δ = scissoring, ρ = rocking, τ = twisting, γ = wagging.

**Tab. 6.8** Zusammenstellung von HREELS-Schwingungsanregungen des Trioxans (diese Arbeit) und verschiedener Moleküle (Literatur) auf der Ag(110)-Oberfläche.

### 6.2.3.1 HREELS-Messungen in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur

In den TD-Spektren hatte sich gezeigt, daß die Adsorptionstemperatur entscheidend für die auf der Oberfläche vorhandenen Fragmente ist. So konnte ab ca. 120 K kein Carbonat und ab ca. 240 K kein Trioxan mehr detektiert werden. Um die Zuordnung der Verluste zu sichern, wurde bei den in Abbildung 6.33 dargestellten Spektren die Adsorptionstemperatur für eine Dosis von 60 L (nahezu besetzte Monolage, Multilagen) im Bereich von 100 – 323 K variiert.



**Abb. 6.33** HREELS-Messungen für Adsorptionstemperaturen im Bereich von 100 – 323 K mit einer Auflösung von  $108 \text{ cm}^{-1}$ .

In einem Temperaturbereich von 100 – 190 K sind alle Moden, wie sie schon bei den dosisabhängigen HREEL-Spektren für die Monolage Trioxan gefunden wurden, angeregt. Eine weitere Erhöhung der Adsorptionstemperatur auf 219 K hat eine Abnahme der Signalintensität nahezu aller Verluste zur Folge, da unter diesen Bedingungen das Trioxan nur noch in geringen Mengen auf der Oberfläche adsorbiert. Die Ausnahme bildet die AgO-Streckschwingung.

Ab einer Adsorptionstemperatur von 247 K ist im *TD-Spektrum* nur noch die Existenz von Formiat nachzuweisen. Im HREEL-Spektrum erscheinen bei dieser Adsorptionstemperatur lediglich vier Signale: die AgO-Streckschwingung bei ca.  $280\text{ cm}^{-1}$ , die breite Mode bei  $500\text{ cm}^{-1}$ , die Mode bei  $960\text{ cm}^{-1}$ , die im Vergleich zum HREEL-Spektrum bei 219 K wieder an Intensität zugenommen hat, und die CH-Streckschwingung, die nun bei ungefähr  $3010\text{ cm}^{-1}$  erscheint. Bei Raumtemperatur zeigt sich im unteren Wellenzahlenbereich eine sehr breite Mode bei ca.  $700\text{ cm}^{-1}$ . Bei 323 K sind nur noch sehr schwache Verluste bei ca. 300, 560 und  $960\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum sichtbar. Obwohl das Formiat in den TD-Spektren als konzentrationsstärkstes Fragment auftritt, sind die beobachteten Verluste im HREEL-Spektrum eher klein, was darauf hinweisen könnte, daß die Konzentration der Fragmente im Vergleich zum Trioxan relativ gering ist.

Aus den Erfahrungen der Thermodesorptionsspektroskopie sollten alle Signale des Spektrums bei 323 K dem Formiat zugeordnet werden können. Die intensivsten Moden des Formiats sind die AgO-Streckschwingung bei  $280\text{ cm}^{-1}$  sowie die OCO-Streckschwingung bei  $1340\text{ cm}^{-1}$  [132]. Die OCO-Streckschwingung konnte bei diesem Experiment allerdings nicht beobachtet werden. Es wäre daher denkbar, daß sich das thermodynamisch stabile Formiat erst aus einem anderen Trioxanfragment bildet.

Untersuchungen von Barteau et al. [133] und Stuve et al. [135] haben gezeigt, daß bei der Oxidation von Formaldehyd das Formiat durch Zufuhr thermischer Energie bei ca. 240 K aus dem Methylendioxyd hervorgeht. Die HREEL-Spektren von Stuve et al. weisen für das  $\text{H}_2\text{CO}_2$ -Molekül zwei starke Banden bei  $960\text{ cm}^{-1}$  und  $1100\text{ cm}^{-1}$  auf, die der symmetrischen und der asymmetrischen OCO-Streckschwingung zugeordnet werden. Alle übrigen Verluste sind vergleichsweise schwach ausgeprägt. Das auch bei einer Adsorptionstemperatur von 247 K, bei der kein Trioxan mehr auf der Oberfläche adsorbieren sollte, gut sichtbare Signal bei  $960\text{ cm}^{-1}$  könnte also durch die symmetrische OCO-Streckschwingung des Methylendioxyds herrühren. Allerdings ist das Signal der asymmetrischen OCO-Streckschwingung bei

1100  $\text{cm}^{-1}$  nicht eindeutig identifizierbar. Die Spektren, die bei Adsorptionstemperaturen bis 175 K aufgenommen wurden, weisen einen kleinen Verlust bei 1130  $\text{cm}^{-1}$  auf. In diesem Temperaturbereich dominieren jedoch die Moden des Trioxans. Durch Erhöhung der Adsorptionstemperatur zur Vermeidung der Trioxanadsorption verschwindet das Signal. Dieses Verhalten ist allerdings auch konsistent mit den Beobachtungen von Stuve et al. [135]. Sie begründen dies mit einer veränderten Orientierung des Methylendioxids zur Oberfläche und mutmaßen, daß nun die beiden Sauerstoffatome in der Ebene der Oberfläche liegen. Auch für die asymmetrische OCO-Streckschwingung des Formiat wurde die Abnahme der Signalintensität mit steigender Temperatur beobachtet [132]. Die CH-Streckschwingung des Methylendioxids wurde von den Autoren zu 2960  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. In unseren Spektren konnte in diesen Wellenzahlenbereich eine breite Bande bei 3010  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Die sehr charakteristische Mode bei 960  $\text{cm}^{-1}$ , die sich durch die Anwesenheit von Methylendioxid plausibel erklärt, läßt mutmaßen, daß sich das Formiat zumindest teilweise aus dem Methylendioxid bildet. Das Auftreten der neuen Mode bei 700  $\text{cm}^{-1}$  und die beschriebenen Experimente der Literatur lassen darauf schließen, daß die vom Sauerstoff induzierte Abspaltung des Wasserstoffs zur Bildung von Wasser führt, der die Oberfläche nicht sofort verläßt, sondern wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen mit den adsorbierten Fragmenten assoziiert ist. Im TD-Spektrum (Abb. 6.21) ist ein breites Signal mit dem Masse/Ladungsverhältnis  $m/z = 18$  im Bereich von 240 – 300 K zu beobachten. Es kann sich allerdings bei diesem Signal auch um ein Fragment des Trioxans handeln, daß sich erst im Massenspektrometer bildet. Aufgrund der kleinen Intensität des TD-Peaks kann hier keine Unterscheidung getroffen werden. Interessanterweise zeigt sich im gleichen Temperaturbereich eine Abnahme der Austrittsarbeit um -10 mV. Sollte das Methylendioxid in dieser Form auf der Oberfläche vorliegen, so wäre es im Vergleich zum Formiat stärker negativ geladen, d.h. die Umwandlung zu Formiat könnte zu einer Abnahme der Austrittsarbeit führen.

Nun wurden hier durch die Adsorption von Trioxan andere experimentelle Rahmenbedingungen geschaffen, als sie bei der direkten Oxidation von Formaldehyd zu Methylendioxid vorliegen. Dies könnte sich auf die chemische Umgebung der Oberflächenspezies z.B. durch Wasserstoffbrückenbindungen auswirken und auf die Lage der Verlustenergien im Spektrum Einfluß nehmen. Anhand der CH-Streckschwingung soll daher in Tabelle 6.9 die Anregungsenergie für verschiedene adsorbierte organische Moleküle auf der Ag(110)- bzw. auf anderen Oberflächen verfolgt werden.

Während die Anregungsenergie der CH-Streckschwingung für organische Verbindungen mit einer intakten OH-Gruppe (Ameisensäure:  $2950\text{ cm}^{-1}$ , Methanol:  $2970\text{ cm}^{-1}$ ) im ähnlichen Energiebereich liegen, führt die Deprotonierung durch koadsorbierten Sauerstoff zu einer Erniedrigung der Wellenzahl (Formiat:  $2900\text{ cm}^{-1}$ , Methoxid:  $2915\text{ cm}^{-1}$ ). Gleichzeitig wird die Bindungsfestigkeit zur Oberfläche, die in der Regel über die Sauerstoffatome erfolgt, erhöht. Zum Vergleich: Auf der Ag(110)-Oberfläche erfolgt die Desorption der Ameisensäure bereits bei 190 K, während das Formiat erst bei 410 K unter Fragmentierung die Oberfläche verläßt [132]. Da bei der Adsorption ein Transfer von Elektronen vom Sauerstoff zur Oberfläche stattfindet, werden auch die Bindungen der Nachbaratome gelockert, so daß die Anregung der CH-Streckschwingung bei kleineren Frequenzen erfolgt. Ein Vergleich der Verlustenergie für die CH-Streckschwingung von Methanol, Ethanol und Propanol mit der deprotonierten Spezies zeigt, daß dieser Effekt mit der Kettenlänge abnimmt.

Eine Anregung der CH-Streckschwingung bei  $2850\text{ cm}^{-1}$  und somit bei eher kleineren Frequenzen ist auch bei der Adsorption von Formaldehyd auf der Ag(110)-Oberfläche zu beobachten. Obwohl Formaldehyd bei ca. 230 K desorbiert und damit im Vergleich zum Formiat schwach gebunden ist, verfügt es über  $\pi$ -Elektronen, die über den Sauerstoff mit der Oberfläche wechselwirken und so zur Bindungsschwächung der Methylengruppe führen.

Bei den Münzmetallen zeigt die Wahl der Oberfläche keine Auswirkung auf die CH-Streckschwingung, auch wenn das unterschiedliche Adsorptionsgeometrien zur Folge hat. Die CH-Streckschwingung erscheint im HREEL-Spektrum bei der Adsorption von Formiat auf Ag(110), Cu(110) und Cu(100) bei  $2900\text{ cm}^{-1}$ .

Eine Lockerung der CH-Bindung und damit eine Schwingungsanregung bei niedrigeren Energien wird augenscheinlich durch eine Polarisierung des Moleküls erreicht, sei es durch Deprotonierung oder durch  $\pi$ -Elektronen.

Die Anregungsenergie der intensitätsschwachen CH-Streckschwingung des Formiats liegt lediglich  $60\text{ cm}^{-1}$  unter der des Methylendioxyds. Um etwaige Verschiebung dieser Größenordnung zu studieren, war die Auflösung des hier verwendeten HREEL-Spektrometers leider nicht ausreichend.

Da schon das konzentrationsstärkste Fragment nur sehr kleine Verlustintensitäten aufweist, ist davon auszugehen, daß das bei niedrigen Kristalltemperaturen in geringem Maße gebildete Carbonat sowie die anderen ebenfalls in wesentlich geringeren Mengen vorhandenen Fragmente vollständig von den Banden des Trioxans verdeckt werden.

System	OF-Spezies	$\nu_s(\text{CH})$	$\nu_{as}(\text{CH})$
Trioxan/Ag(110) (diese Arbeit)	Trioxan	2860	3020
1,4-Dioxan/Ag(110) [102, 103]	1,4-Dioxan	2870	2970
Ethylenoxid/Ag(110) [29]	Ethylenoxid		3040
Ethylenoxid/Pt(111) [139]	Ethylenoxid		2955
Ameisensäure/Ag(110) [132]	Ameisensäure		2950
Ameisensäure/O/Ag(110) [132, 135]	Formiat		2900
Ameisensäure/O/Cu(110) [140]	Formiat		2900
Ameisensäure/O/Cu(100) [140]	Formiat		2900
Formaldehyd/Ag(110) [135]	Formaldehyd		2850
Formaldehyd/O/Ag(110) [135]	Methylenoxid		2960
Methanol/Ag(110) [141]	Methanol		2970
Methanol/O/Ag(110) [141]	Methoxid		2915
Ethanol/Ag(110) [141]	Ethanol		2980
Ethanol/O/Ag(110) [141]	Ethoxid		2915
Propanol/Ag(110) [141]	Propanol		2960
Propanol/O/Ag(110) [141]	Propoxid		2950
Ethylenglycol/O/Ag(110) [142]	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O		2860

**Tab. 6.9** Anregungsenergie der CH-Streckschwingung für verschiedene organische Moleküle.

### 6.2.3.2 HREELS-Messungen zum Formiat

Die Umwandlung des Methylendioxids  $\text{H}_2\text{CO}_2$  zu Formiat  $\text{HCOO}$  wurde von Stuve et al. durch Tempern des Kristalls auf 240 K erreicht und mit HREELS nachgewiesen [135]. Um auch hier eventuelle Veränderungen im HREEL-Spektrum zu erfassen, wurden dem Kristall bei 100 K 300 L (Ausbildung der Multilagen) angeboten, dann bis zur angegebenen Temperatur geheizt und wieder auf die ursprüngliche Adsorptionstemperatur abgekühlt (Abb. 6.34). Durch dieses Experiment können auch, wie schon bei der Adsorption von Dioxan auf der Ag(110)-Oberfläche geschehen, Ordnungseffekte auf der Oberfläche, die durch die Zufuhr thermischer Energie ausgelöst werden, untersucht werden.

Die Adsorption von 300 L bei 100 K zeigt im HREEL-Spektrum die Anregung aller für die Monolage bekannten Schwingungsmoden bei den entsprechenden Wellenzahlen. Eine Erhöhung der Temperatur nach dem Dosieren auf 158 K bzw. auf 175 K bewirkt eine Verstärkung der Signalintensitäten. Jetzt sind auch die Moden im Bereich von  $1500 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ , die bei den dosisabhängigen Spektren in Abbildung 6.18 erst bei Adsorption von 450 L auftreten, beobachtbar. Die TD-Spektren zeigen, daß durch das Tempern der Probe auf 175 K (Abb. 6.11) die Multilagen kaum noch besetzt sind. Wird der Kristall weiter getempert, kommt es auch zur Desorption des Trioxans aus dem  $\beta_1$ -Zustand der Monolage. Dies bewirkt im HREEL-Spektrum wiederum eine Abnahme der meisten Verluste (Abb. 6.34 e). Lediglich die AgO-Streckschwingung gewinnt an Intensität, was auf eine Konzentrationszunahme des Formiats schließen läßt. Gleichzeitig erscheint eine neue Mode bei ca.  $700 \text{ cm}^{-1}$  (s. unten).

Eine weitere Temperaturerhöhung führt zum Verschwinden der  $\text{CH}_2$ -Streckschwingung bei  $3020 \text{ cm}^{-1}$ , was wahrscheinlich auf die fortschreitende Desorption des Trioxans zurückzuführen ist. Die Verluste bei  $1170 \text{ cm}^{-1}$  und  $1465 \text{ cm}^{-1}$  verschieben sich in den Spektren zu höheren Wellenzahlen. Die AgO-Streckschwingung gewinnt weiter an Intensität, während alle anderen Schwingungsanregungen in ihrer Ausprägung bis 248 K konstant bleiben. Bei dieser Temperatur ist gemäß dem TD-Spektrum nur noch Trioxan der  $\beta_2$ -Phase vorhanden.

Bei Raumtemperatur sind nur noch geringe Oberflächenkonzentrationen des Trioxans sowohl im TD- als auch im HREEL-Spektrum beobachtbar. Durch die Erhöhung der Kristalltemperatur auf 313 K desorbiert auch das restliche Trioxan. Zurück bleiben die fester gebundenen Fragmente, die bei 400 K bzw. 450 K als Zerfall des Formiats bzw. des Carbonats im TD-

Spektrum nachweisbar sind. Im HREEL-Spektrum zeigt sich allerdings nur die Anregung der AgO-Streckschwingung. Weitere Moden sind nicht sichtbar.

Die Verschiebung der Wellenzahlen der beiden Verluste bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1465\text{ cm}^{-1}$  zu  $1230\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1530\text{ cm}^{-1}$  korreliert mit der Desorption des Trioxans aus dem  $\beta_1$ -Zustand. Ab einer Temperatur von 240 K ist gemäß den TD-Spektren nur noch das Trioxan der  $\beta_2$ -Phase adsorbiert. Bei den betroffenen Moden handelt es sich um eine Ringbiegeschwingung und die  $\text{CH}_2$ -Scherenschwingung des Ethers. In dem gleichen Wellenzahlenbereich erscheinen auch Schwingungsanregungen des  $\text{H}_2\text{CO}_2$ -Moleküls und des Formiats. Für die durch den Tempervorgang verursachte Erhöhung der Verlustenergie der beiden Schwingungsmoden sind folgende Deutungen denkbar: Das Trioxan der  $\beta_2$ -Phase ist direkt mit den Fragmenten benachbart und wechselwirkt mit ihnen. Dies könnte zu lockeren Aggregaten führen (Abb. 6.37), bei der die Ringbiegeschwingung und die  $\text{CH}_2$ -Scherenschwingung sterisch behindert sind, was sich in einer Erhöhung ihrer Verlustenergien dokumentiert. Auch der durch den Tempervorgang induzierte weitere Zerfall von Trioxan wirkt sich auf seine chemische Umgebung aus. Es könnte sich aber ebenfalls um die chemische Reaktion von Intermediaten der Trioxan-Zersetzung in thermodynamisch stabile Fragmente, als die sie letztendlich nachgewiesen werden, handeln. Ein Beispiel wäre die bereits oben erwähnte Bildung des Formiats aus Methylendioxid.

Die Intensitätszunahme der AgO-Streckschwingung kann auf den weiteren Zerfall des Trioxans zurückzuführen sein, der durch die Zufuhr thermischer Energie begünstigt wird. Damit steigt die Konzentration der Fragmente auf der Oberfläche. Die HREEL-Spektren des Formiats zeigen beispielsweise eine sehr intensive AgO-Streckschwingung. Die NEXAFS-Untersuchungen von Stevens et al. [140] zu diesem System sind nur unter der Annahme mit den HREELS-Daten von Sexton et al. [132] konsistent, daß *beide* Sauerstoffatome eine Bindung zur Oberfläche eingehen. Bei 300 K konnten Sexton et al. eine Mode bei  $760\text{ cm}^{-1}$  beobachten, die sie der OCO-Deformationsschwingung zuordneten. Diese könnte u.a. auch für die hier gefundene breite Mode bei  $700\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich sein. Auch das noch Spuren von Wasser ( $\text{R}_{x,y,z}$ :  $740\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{HOH})$ :  $1660\text{ cm}^{-1}$ ) auf der Oberfläche vorhanden sind, ist nicht auszuschließen.

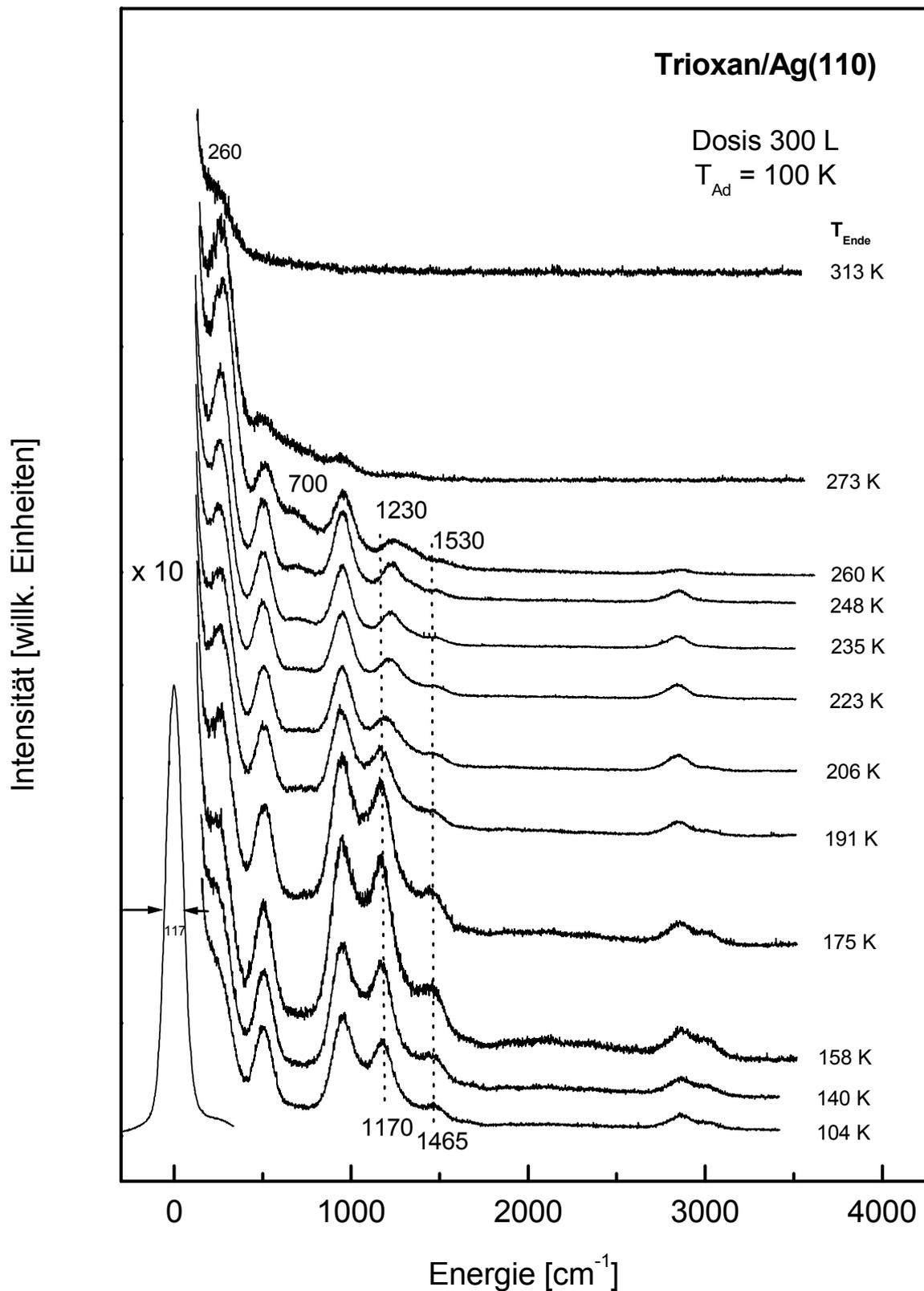


Abb. 6.34 HREEL-Spektren nach Dosieren von 300 L und Tempern bis zur angegebenen Temperatur (Auflösung  $117 \text{ cm}^{-1}$ ).

Um die Schwingungsmoden der chemisorbierten Fragmente im HREEL-Spektrum noch besser identifizieren zu können, wurde der Versuch unternommen, dieses durch mehrmaliges Dosieren von 300 L bei 100 K und anschließendes Tempern des Kristalls bis 300 K auf der Oberfläche anzureichern. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.35 dargestellt.

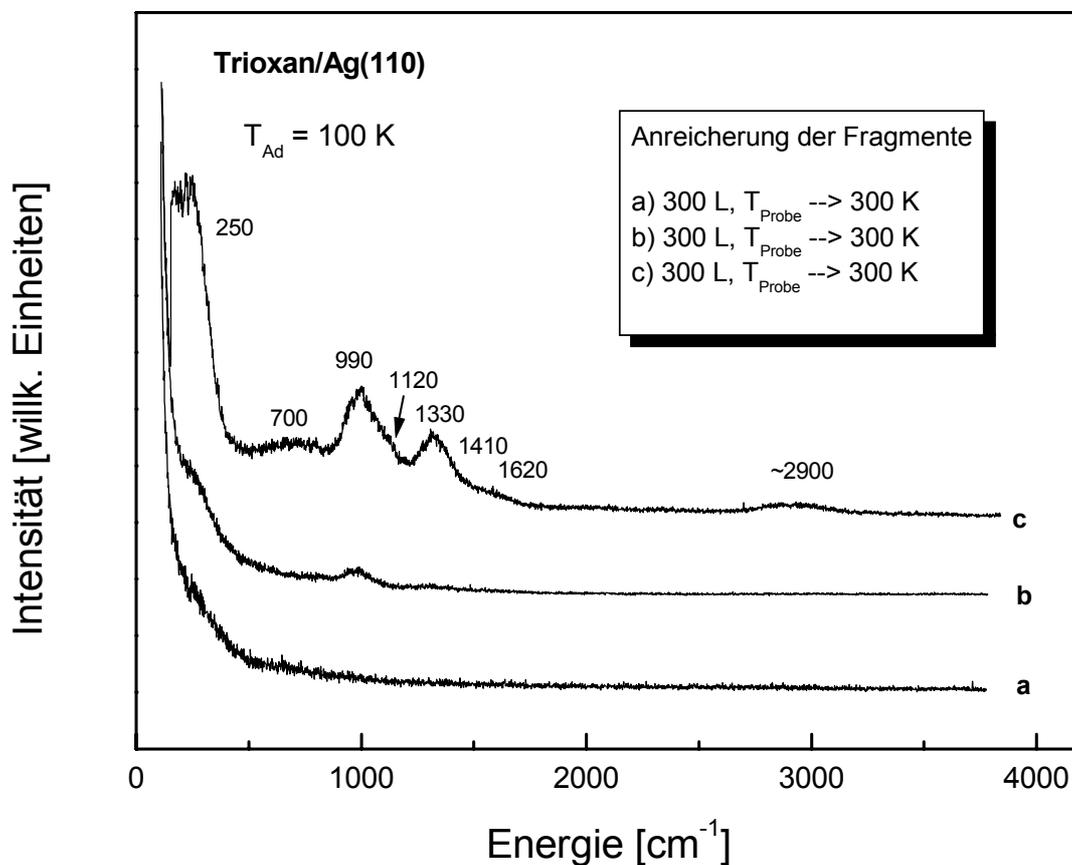
Nach dem ersten Dosieren ist lediglich die AgO-Streckschwingung und eine breite Mode bei ca.  $700\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum zu beobachten. Beide Moden sind von sehr geringer Intensität, was darauf schließen läßt, daß die Oberflächenkonzentration der Fragmente sehr gering ist. Die Wiederholung des Dosier- und Tempervorganges führt lediglich zu einem weiteren Verlust bei  $990\text{ cm}^{-1}$ . Erst durch die dritte Wiederholung der Probenpräparation erscheinen im HREEL-Spektrum deutlich sichtbar weitere Schwingungsmoden bei folgenden Wellenzahlen: 250, 700, 990 mit einer Schulter bei 1120, 1330 mit einer Schulter bei 1410, 1620 und eine sehr breite Bande um  $2900\text{ cm}^{-1}$  von geringer Intensität.

Durch den Präparationsvorgang wurden offensichtlich Spezies in geringer Konzentration gebildet, die bei der erneuten Dosierung von Trioxan als Reaktionszentren für die weitere Zersetzung dienen. Wahrscheinlich ist eine dieser Spezies adsorbierter Sauerstoff.

Ein Vergleich mit dem HREEL-Spektren der Literatur zeigt, daß die intensivsten Moden des Formiats bzw. des Carbonats vertreten sind (die Angaben in den Klammern beziehen sich auf die Werte in der Literatur [132, 31]): die AgO-Streckschwingung bei  $250\text{ cm}^{-1}$  ( $280$  bzw.  $260\text{ cm}^{-1}$ ), bei  $990\text{ cm}^{-1}$  die CH-Torsionsschwingung des Formiats ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. die symmetrische OCO-Streckschwingung des Carbonats ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ), die OCO-Streckschwingungen bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  ( $1340$  bzw.  $1360\text{ cm}^{-1}$ ) und die asymmetrische OCO-Streckschwingung des Formiats bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ). Unsicher bleibt die Zuordnung der Verluste bei  $1120$  und  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Sie könnten durch Methylendioxid verursacht sein, das sich trotz der Wärmezufuhr noch nicht zu Formiat umgewandelt hat. Wie bereits mehrfach betont kann die Ausbildung von Aggregaten (Abb. 3.37) dazu führen, daß einzelne Moleküle, die normalerweise bei diesen Probertemperaturen nicht mehr auf der Oberfläche adsorbiert sind, durch die stärker gebundene Spezies auf der Oberfläche stabilisiert werden. Ferner kann die Anregungsenergie der Verluste durch diese Wechselwirkungen beeinflußt sein.

Obwohl die Zersetzung des Trioxans bereits spontan beim Auftreffen auf die Oberfläche einsetzt, zeigte dieses Experiment, daß die Schaffung von Reaktionszentren, durch die der wei-

tere Zerfall des Moleküls beschleunigt wird, entscheidend auf die Konzentration der Fragmente einwirkt. Die Bildung von Reaktionskeimen gelang durch die Zufuhr thermischer Energie nach der Adsorption von Trioxan. Aufgrund der im Vergleich zu den übrigen Verlusten starken AgO-Streckschwingung ist zu vermuten, daß es sich dabei um Sauerstoff handelt. Der Verlust der AgO-Streckschwingung liegt bei  $315\text{ cm}^{-1}$  [14]. Die Signalbreite des AgO-Verlustes des Spektrums a der Abbildung 6.25 scheint auf seine Anwesenheit hinzuweisen. Die weitere Präparation führt zum Verbrauch des atomaren Sauerstoffs und zur verstärkten Fragmentierung des Trioxans.

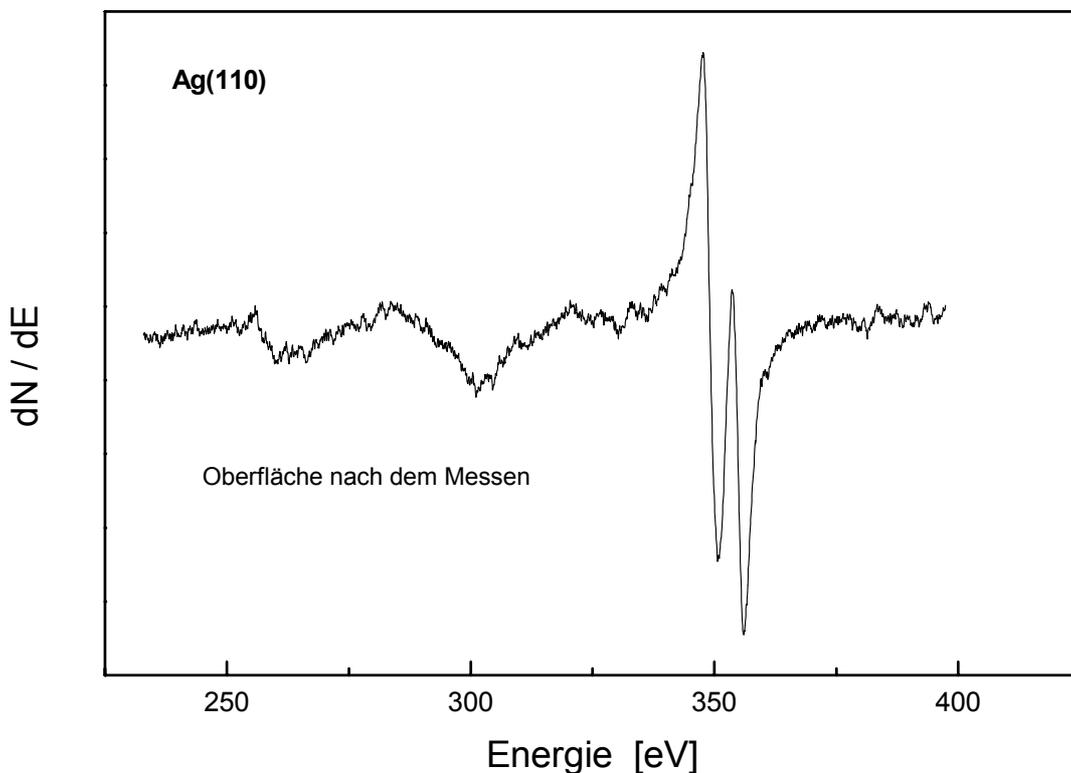


**Abb. 6.35** HREELS-Messungen: Anreicherung der Zerfallsprodukte von Trioxan durch mehrmaliges Adsorbieren und anschließendes Heizen des Kristalls (Auflösung  $117\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 6.2.4 AES-Messungen

Beim Betrachten der verschiedenen Zerfallsprodukte zeigte sich bereits, daß die Stöchiometrie zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, die im Trioxan 1:1 beträgt, nicht gewahrt bleibt. Mit Kohlendioxid, der deprotonierten Ameisensäure und dem Carbonat haben wir es mit sauerstoffreichen Molekülen zu tun. So scheint der "fehlende" Kohlenstoff sich während des Experimentierens auf der Oberfläche anzusammeln.

Um dieser Frage nachzugehen, wurden Auger-Spektren einmal von der frisch gereinigten Oberfläche *vor* und einmal von der mehrfach mit Trioxan exponierten Probe *nach* den üblichen Messungen aufgenommen. Eine experimentelle Schwierigkeit ergab sich dadurch, daß die Auger-Linie des Kohlenstoffs bei 272 eV von der des Silbers bei 266 eV überlagert wird. Es wird angenommen, daß die Silberoberfläche frei von Kohlenstoff ist, wenn das Intensitätsverhältnis der Auger-Linien von 266 eV zu 304 eV – gemessen im dN/dE-Modus – zwischen 0,4 und 0,5 liegt [143].



**Abb. 6.36** Auger-Messungen der Ag(110)-Oberfläche nach mehrmaliger Exposition von Trioxan.

Für die frisch präparierte Oberfläche wurde ein Verhältnis von 0,5 gefunden. Wurde auf der Probe im Laufe eines Tages im Rahmen der üblichen Experimente mehrmals Trioxan adsorbiert, verschlechterte sich der Wert auf 0,6 (Abb. 6.36). Daher wird davon ausgegangen, daß sich Kohlenstoff während der Messungen auf der Oberfläche anreichert, sich aber durch die routinemäßige Reinigungsprozedur ohne Probleme auch wieder entfernen läßt. Andere Verunreinigungen wie z.B. Sauerstoff wurden nicht gefunden.

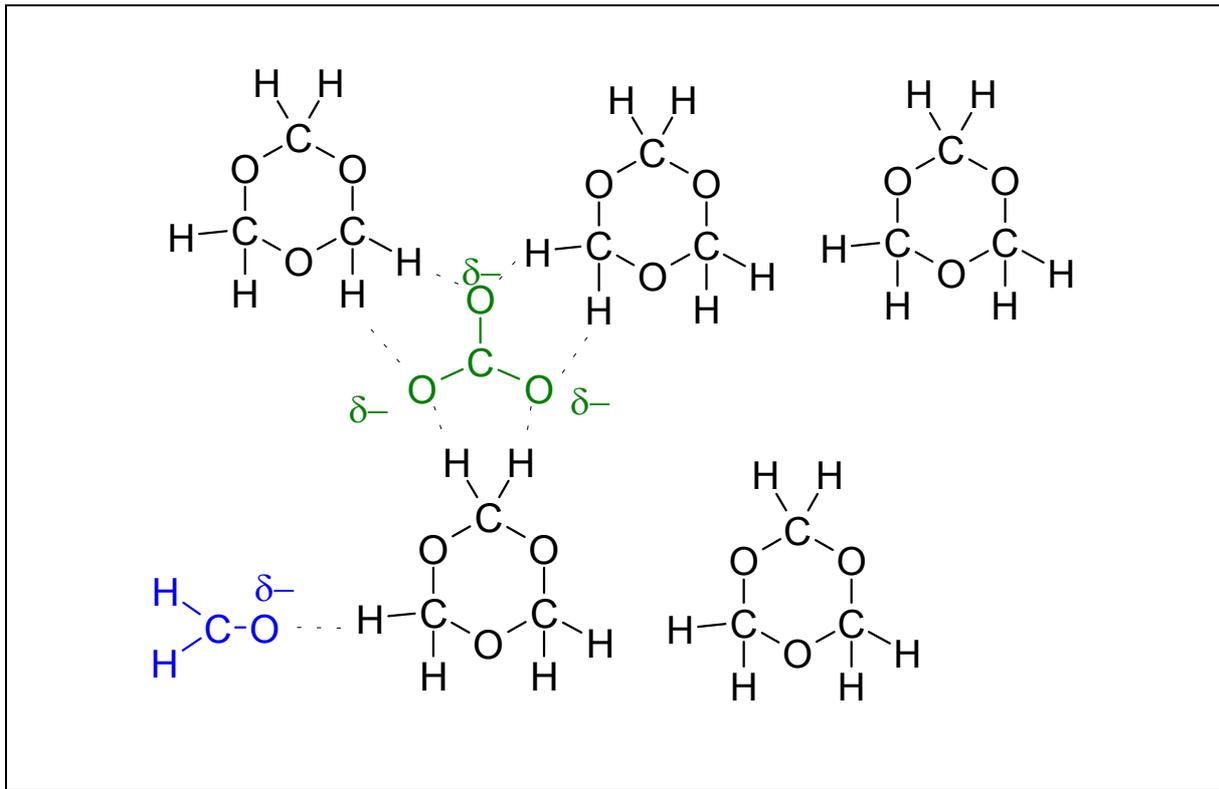
### 6.2.5 LEED-Messungen

Eine Präparation der beiden fester gebundenen Fragmente erzeugte leider keine Überstruktur im LEED-Bild. Alle Bemühungen, durch Anreicherung der Fragmente auf der Oberfläche, Temperexperimente bzw. Variation der Adsorptionstemperatur eine Überstruktur zu erzeugen, waren erfolglos. Bei den Untersuchungen konnte nur eine Abschwächung in der Intensität der Grundgitterreflexe registriert werden.

## 6.3 Zusammenfassung

Bei der Adsorption von 1,3,5-Trioxan auf der Ag(110)-Oberfläche adsorbiert und desorbiert ein Großteil des Trioxans unter Beibehaltung seiner Sesselkonformation ohne einer Zersetzung zu unterliegen. Weiterhin wurde auch die spontane Fragmentierung des Ethers beobachtet sowie daran anschließende Umsetzungen der Moleküle auf der Oberfläche.

Zwischen den adsorbierten Teilchen herrschen laterale, zumeist attraktive Wechselwirkungen. Als Folge dieser Wechselwirkungen bildet Trioxan für die Monolage zwei Adsorptionsphasen aus: Die Moleküle, die unmittelbar den attraktiven Kräften ausgesetzt sind (Abb. 6.37), desorbieren mit einer Aktivierungsenergie von 64 kJ/mol, die Moleküle, die nur wenig von diesen Kräften beeinflußt werden, mit einer Aktivierungsenergie von 56 kJ/mol. Die Sublimationsenthalpie des reinen Trioxans liegt mit 61 kJ/mol zwischen diesen beiden Werten. Die Größenordnung zeigt, daß für die Bindung zur Oberfläche in erster Linie nur schwache van der Waals-Kräfte verantwortlich sind. Für die Desorption aus den Multilagen findet sich nach Redhead eine Aktivierungsenergie der Desorption von 44 kJ/mol, die mit 3 kJ/mol nur geringfügig größer ist als die Verdampfungsenthalpie des reinen Trioxans.



**Abb. 6.37** Modell für die Anordnung der verschiedenen auf der Oberfläche adsorbierten Spezies.

Die schwache Bindungsenergie zur Oberfläche und die Anwesenheit anderer Moleküle weisen darauf hin, daß das Trioxan relativ ungeordnet auf der Oberfläche vorliegt. Durch Tempern einer mit Multilagen bedeckten Oberfläche bis 160 K kann ein ordnender Effekt beobachtet werden, der zur Erhöhung aller Verluste im HREEL-Spektrum führt, jedoch wird im LEED-Bild keine Überstruktur sichtbar. Auch liegt kein strenges Lagenwachstum vor. So erfolgt die Ausbildung der Multilagen bereits vor dem Abschluß der Monolage. Die Sättigung der Monolage ist bei einer Dosis von ca. 85 L erreicht, was auf einen relativ kleinen Haftkoeffizienten hinweist. Dies gilt insbesondere für die ersten adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche. Mit steigender Besetzung kommt es dann zu einem Anstieg des Haftkoeffizienten, ab einem relativen Bedeckungsgrad von  $\theta_{rel} = 0,35$  ist er für den Monolagenbereich konstant. Die Besetzung der Multilagen führt zu einem weiteren Anstieg des Haftkoeffizienten auf einen konstanten, 1,5fach größeren Wert.

Diese Beobachtungen weisen auf ein Volmer-Weber-Wachstum hin. Die ersten adsorbierten Trioxanmoleküle dienen als Keime, an denen bevorzugt die weitere Adsorption

stattfindet. Es entstehen zweidimensionale Inseln und schließlich dreidimensionale Cluster, bevor noch die Monolage vollständig gefüllt ist.

Die Messungen zur Austrittsarbeitsänderung zeigen, daß das Trioxan positiv polarisiert vorliegt. Dabei beträgt die Änderung für die Monolage ca. 1 V. Sollte die Polarisierung mit einem Ladungstransfer vom Ether zur Oberfläche verbunden sein, so würde er aller Wahrscheinlichkeit nach über die Sauerstoffatome erfolgen.

➤ **1,3,5-Trioxan adsorbiert ungeordnet nach einem Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus auf der Ag(110)-Oberfläche, wobei die Verschiebung von Elektronen in Richtung Oberfläche nur eine schwache Bindung bedingt.**

*Die Fragmentierungsprodukte des Trioxans wurden den Molekülen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Carbonat, Formiat, Wasser, Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff zugewiesen. Leider ist es mit den hier zum Einsatz gekommenen Methoden durch die Komplexität des Systems nicht möglich, Aussagen über die Konzentrationen der verschiedenen Oberflächenspezies zu machen.*

Die Zuordnung erfolgte aufgrund folgender Beobachtungen:

- ◆ In den TD-Spektren können zwei physisorbierte Zustände mit Einsetzen der Kristallheizung für die Fragmente 44, 28 und 16 bzw. 28 und 16 ausgemacht werden. Die leicht unterschiedlichen Desorptionstemperaturen legen nahe, daß es sich bei den Fragmenten sowohl um Kohlendioxid als auch um Kohlenmonoxid handelt. Ein weiterer Beleg für die Existenz des Kohlendioxids ist seine Umsetzung zum Carbonat. Sie ist abhängig von der gewählten Adsorptionstemperatur, da nur bei sehr tiefen Temperaturen genügend Kohlendioxid für die Reaktion zur Verfügung steht. Jedoch sind die gemessenen Carbonatkonzentrationen relativ gering. Bietet man extern Kohlendioxid an, wie bei den TD-Messungen mit  $C^{18}O_2$  geschehen, so wird sein Anteil an den Produkten auf der Oberfläche erhöht. Trotzdem kann seine Anwesenheit im HREEL-Spektrum nicht verfolgt werden, da seine Schwingungsbanden durch die anderer Moleküle überlagert werden. Bei 450 K erfolgt in Umkehrung seiner Bildung die spontane Zersetzung des Carbonats in Kohlendioxid und Sauerstoff, wobei das Kohlendioxid sofort desorbiert und die Fragmente 44, 28 und 16 mit Hilfe des Massenspektrometers nachgewiesen werden

können, während der Sauerstoff erst allmählich im Bereich um 580 K die Oberfläche verläßt. Die Austrittsarbeit nimmt dabei ab.

- ◆ Bei 400 K sind in den TD-Spektren Signale bei den  $m/z$ -Verhältnissen 46, 45, 44, 28, 18, 16 und 2 vorhanden. Ihre Desorptionscharakteristik entspricht der deprotonierten Ameisensäure. Die  $\Delta\Phi$ -Messungen belegen, daß das Molekül negativ polarisiert auf der Oberfläche vorliegt. Eine Anreicherung des Fragments auf der Oberfläche bei gleichzeitiger Abwesenheit des Trioxans ermöglicht die Zuordnung der Schwingungsverluste. Die Intensitätszunahme der AgO-Streckschwingung und die OCO-Streckschwingung bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  sind typische Merkmale des Formiats. Diese finden sich allerdings nur für die auf 300 K getemperten Proben.

Das eigentliche Produkt bei dem Zerfall des Ethers könnte das Methylendioxid sein, das z.B. durch einen zweifachen Bruch des Trioxanringes entsteht. Durch Tempern des Kristalls bis ca. 300 K kommt es zur Abspaltung von Wasserstoff und Bildung des Formiats. In dem Temperaturbereich von 250 – 300 K, in dem im TD-Spektrum keine Desorption zu beobachten ist, nimmt die Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Temperatur um ca. 10 mV ab. In den HREEL-Spektrum bei einer Adsorptionstemperatur von 247 K weist die OCO-Streckschwingung bei  $960\text{ cm}^{-1}$  auf adsorbiertes Methylendioxid hin.

- ◆ Die wichtigsten Hinweise für die Präsenz von Wasser auf der Oberfläche liefern wieder die Ergebnisse der thermischen Desorptionsspektroskopie. Es zeigen sich im Spektrum die Fragmente 18, 16 und 2 im Bereich der Desorptionstemperatur, die auch für die reine Oberfläche beobachtet wurden. Die  $\Delta\Phi$ -Messungen für die Desorption weisen in diesem Bereich eine leichte Erhöhung der Austrittsarbeit auf. In den HREEL-Spektren zeigen sich zwei Moden bei  $700$  und  $1685\text{ cm}^{-1}$ , die dem Wasser zugeordnet werden können.
- ◆ Schwieriger gestaltet sich die Frage nach vorhandenem Wasserstoff, da auch er in etwa dem gleichen Temperaturbereich wie das Wasser desorbiert. Eine vollständige Auflösung der Signale ist nicht erreicht worden. Seine Desorption ist im Vergleich zum Wasser bei etwas höheren Temperaturen zu finden. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen zur Austrittsleistungsänderung für die Desorption, die nach der leichten Zunahme ebenfalls eine leichte Abnahme in diesem Bereich verzeichnet.

- ◆ Als Zwischenprodukt der Zerfallsreaktionen liefert auch der Sauerstoff einen entscheidenden Beitrag. Bereits durch geringe Konzentrationen, kann er die weitere Zersetzung des Ethers bewirken. Als Brönsted-Base kommt es aufgrund seiner Affinität zu Wasserstoff zur Bildung des thermodynamisch stabilen Wassers. Andererseits setzt er sich mit Kohlendioxid zum Carbonat um, was seiner katalytischen Aktivität Grenzen setzt. Bildung und Zerfall des Carbonats stellen den wichtigsten Beleg für eine aktive Beteiligung des Sauerstoffs an den Prozessen auf der Oberfläche dar.
- ◆ Die Auger-Spektren zeigen, daß es während der Messungen zur Akkumulation von Kohlenstoff kommt. Er kann durch die normale Probenpräparation wieder von der Ag(110)-Oberfläche entfernt werden.
- **Bei der Zersetzung des Trioxans entstehen geringe Mengen Sauerstoff, die eine weitere autokatalytische Zersetzung des Ethers bewirken. Es konnten ferner die Moleküle Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Carbonat, Formiat, Wasser, Wasserstoff und Kohlenstoff detektiert werden. Als konkurrierende Reaktion um den Sauerstoff setzt die Umsetzung mit Kohlendioxid zum Carbonat der Fragmentierung Grenzen. Die Experimente zur Anreicherung der Fragmente insbesondere des Formiats lassen darauf schließen, daß die Zersetzung auf die Monolage beschränkt bleibt und die Fragmente nicht beliebig auf der Oberfläche angereichert werden können. Das zeigt, daß auf dem Kristall bestimmte Regionen (z.B. Stufen) für die Fragmentierung bevorzugt werden und die Adsorptionsplätze der dabei entstandenen Bruchstücke darstellen.**

Der Nachweis von Zersetzungsprodukten warf die Frage auf, ob der Zerfall spontan während der Adsorption erfolgt oder erst durch die Messung induziert wird. Folgende Beobachtungen sprechen dafür, daß die Zersetzung auf der Oberfläche bereits spontan einsetzt:

- ◆ Die AgO-Streckschwingung, die bei allen HREEL-Spektren zu beobachten ist, wird aller Wahrscheinlichkeit nach von dem konzentrationsstärksten Fragment, dem Formiat und bei genügend großen Mengen auch vom Carbonat, induziert, da aufgrund der eher schwachen chemischen Wechselwirkungen des Trioxans zur Oberfläche eine ausreichend hohe Elektronendichte zwischen den Sauerstoffatomen und der Oberfläche nicht vorhanden ist.

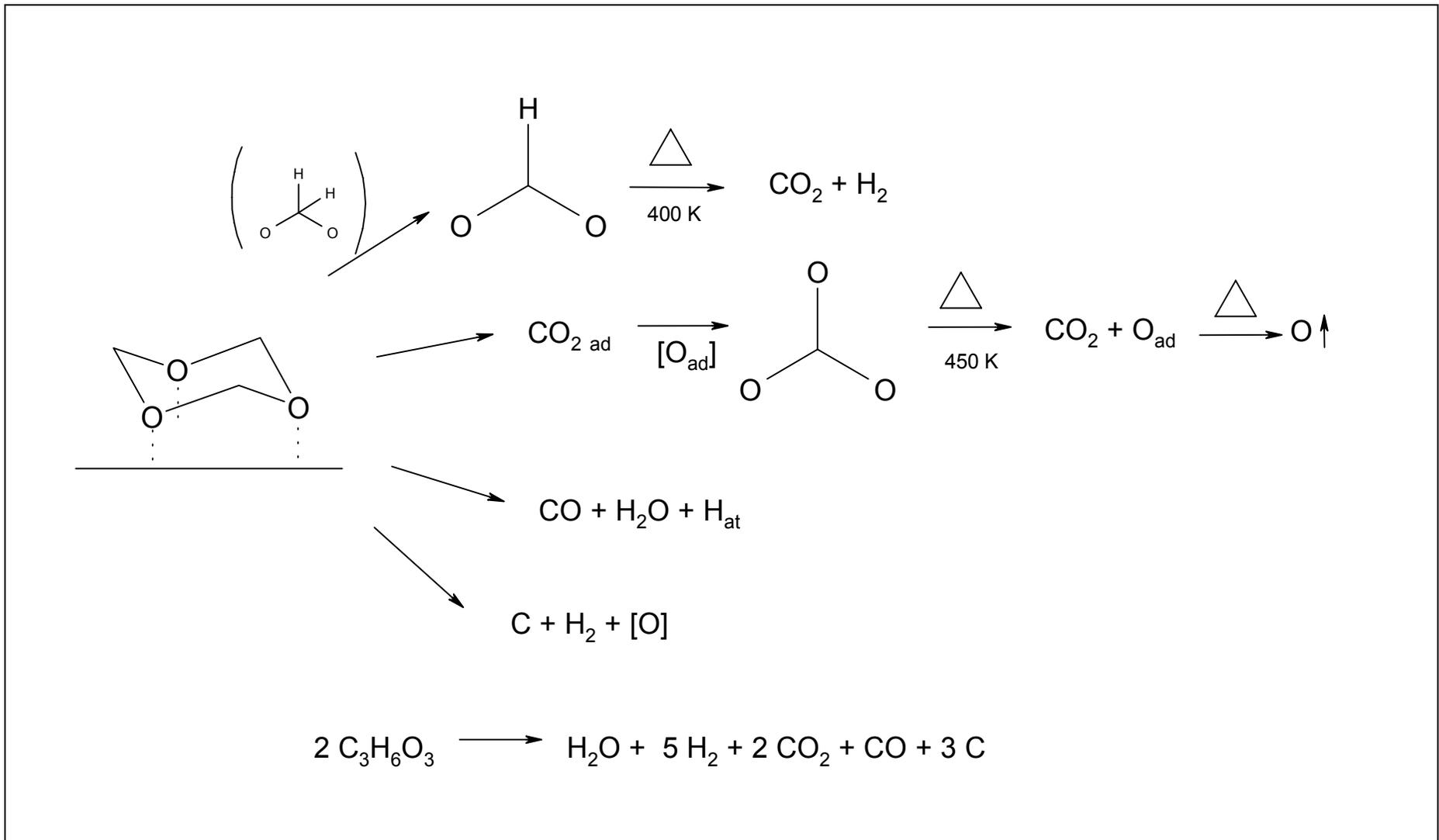
- 
- ◆ Auch das 1,4-Dioxan, dessen Bindungsenergie mit der des Trioxans vergleichbar ist, weist im HREEL-Spektrum keine AgO-Mode auf.
  
  - ◆ Die  $\Delta\Phi$ -Messungen *bei der Adsorption* von Trioxan zeigen, daß die Austrittsarbeit erheblich von der des *unzersetzten* Trioxans *bei der Desorption* abweicht. Dies kann nicht alleine auf Polarisierungseffekte, die durch die bei der *thermischen* Zersetzung entstehenden Fragmente zurückgeführt werden, den schon geringfügige Temperaturänderungen der Probe bei der Adsorption führen zu unterschiedlichen Austrittsarbeiten. Es konnte gezeigt werden, daß die Adsorptionstemperatur aber entscheidend die Fragmentkonzentration auf der Oberfläche beeinflusst, die damit unterschiedliche Beiträge zur Gesamtänderung der Austrittsarbeit bereits bei der Adsorption leisten.
  
  - ◆ Es konnten auf der Oberfläche auch Moleküle wie Kohlendioxid und Kohlenmonoxid nachgewiesen werden, die nur schwach physisorbiert sind. Damit sind Produkte entstanden, die nur bei einer Kristalltemperatur nahe der Adsorptionstemperatur von ca. 100 K auf der Oberfläche haften bleiben. Intermolekulare Wechselwirkungen der verschiedenen adsorbierten Moleküle führen zu erhöhten Desorptionsenergien, durch die ihre Detektion ermöglicht wurde. Auch die Ausbildung zweier Desorptionszustände des Trioxans der Monolage weist auf die Anwesenheit der negativ geladenen Fragmente Formiat und Carbonat bei Temperaturen um 250 K hin. Die relativ große Ladung des Carbonats beeinflusst in hohem Maße die weiteren adsorbierten Moleküle, was die Gestalt des  $\beta_2$ -Signals des Trioxans im TD-Spektrum und die im Verhältnis zur Konzentration große Änderung der Austrittsarbeit dokumentieren.
  
  - ◆ Ab Adsorptionstemperaturen von 240 K, bei denen kein Trioxan mehr auf der Oberfläche haften bleibt, kommt es trotzdem zur Fragmentierung des Ethers, was der Nachweis von Formiat im TD-Spektrum zeigt. Damit scheint die Zersetzung gleich mit dem Auftreffen des Trioxans auf der Oberfläche einzusetzen.
  
  - **Die Fragmentierung des Trioxans setzt bereits spontan bei der Adsorption ein. Die Bruchstücke unterliegen auf der Oberfläche weiteren Zersetzungsprozessen bzw. reagieren miteinander. So entsteht z.B. durch die Umsetzung von Kohlendioxid mit Sauerstoff das Carbonat. Die Zufuhr thermischer Energie induziert weitere Reaktionen. So ist bei der Bildung des Formiats folgender Zersetzungsweg denkbar:**

**Durch den Bruch des Trioxanringes entsteht Methylendioxid, das durch Zufuhr von Wärme unter Bildung von Wasser in Formiat übergeführt wird. Dieses unterliegt bei 400 K der spontanen Zersetzung.**

- **Bei der Desorption des Formiats zeigen die Produkte Wasserstoff und Kohlendioxid die gleiche Form und Maximumtemperatur im TD-Spektrum, da die Geschwindigkeit von Zerfall und Desorption gleich ist. Dies ist bei reaktionskontrollierten Umsetzungen der Fall. Bei der Zersetzung des Carbonats ist diese schnell im Vergleich zur Desorption des Kohlendioxids und des Sauerstoffs. Diese Fragmente verlassen bei unterschiedlichen Kristalltemperaturen die Oberfläche. Es handelt sich hier um ein Beispiel für eine desorptionskontrollierte Reaktion.**

Eine Frage konnte aufgrund der Komplexität des hier vorliegenden Adsorptionssystems und der bei der Untersuchung eingesetzten experimentellen Methoden nicht geklärt werden – nämlich die Frage nach dem Anteil des sich zersetzenden Trioxans. Da die HREELS-Verluste der Fragmente im Vergleich zum Trioxan sehr klein sind, läßt sich nur mutmaßen, das sich lediglich ein geringer Prozentsatz des Trioxans *spontan* beim Auftreffen auf die Oberfläche zersetzt. Die Zufuhr thermischer Energie begünstigt die Ausbildung von Reaktionskeimen auf der Oberfläche, was einen stärkeren Zerfall des Trioxans initiiert. Dabei scheint Sauerstoff eine Schlüsselrolle der autokatalytischen Zersetzung zu spielen.

Abbildung 6.38 stellt zusammenfassend die verschiedenen Reaktionsabläufe auf der Ag(110)-Oberfläche dar.



**Abb. 6.38** Reaktionsschema des Trioxan-Zerfalls auf der Ag(110)-Oberfläche.