

7 Vergleich mit ähnlichen Systemen

7.1 Die Adsorption von 1,4-Dioxan und 1,3,5-Trioxan auf verschiedenen Oberflächen

Die Adsorption von 1,4-Dioxan wurde ebenfalls auf der Pd(111)- [45] und der Ru(001)-Oberfläche [43, 44] untersucht. Eine Zusammenstellung der Meßergebnisse zur Adsorption auf den Oberflächen Ag(110), Pd(111) und Ru (001) zeigt die Tabelle 7.1.

Auf der Pd(111)-Oberfläche desorbiert das Dioxan der Monolage nach einer Kinetik erster Ordnung bei 268 K, was nach Redhead einer Aktivierungsenergie von 16 kcal/mol entspricht und damit im Vergleich zur Ag(110)-Oberfläche um ca. 10 kJ/mol höher liegt. Auch bei diesem Adsorptionssystem erfolgt die Besetzung weiterer Lagen bevor die Sättigung der Monolage mit ca. 4 L erreicht ist. Das Dioxan der Multilagen desorbiert in guter Übereinstimmung mit dem Dioxan/Ag(110)-System bei ca. 160 K. Die RAIRS⁹-Messungen zeigen, daß auch hier durch Tempern der Probe der Ordnungsgrad erhöht wird. Ferner zeigen die Daten, daß die Signale des kondensierten Dioxans mit den Signalen des gasförmigen Dioxans übereinstimmen. Jedoch treten weitere, schwache Resonanzen auf, die mit einer Konfigurationsumkehr des Dioxans von der Sessel- in die Wannenform erklärt werden. Im Gegensatz zu den Beobachtungen auf der Ag(110)-Oberfläche setzt bei ca. 300 K die Zersetzung in Ethylen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid ein.

Eine Zersetzung des Dioxans wurde auch bei der Adsorption auf der Ru(001)-Oberfläche beobachtet. Dabei entstanden neben Kohlendioxid und Wasserstoff eine Reihe weiterer Zersetzungsprodukte. Die Ergebnisse der thermischen Desorption unterscheiden sich in sofern grundlegend von denen der Ag(110)- und der Pd(111)-Oberfläche, daß neben dem Signal der Multilagen bei ca. 160 K drei weitere Signale im Bereich von 175 – 250 K, die unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien innerhalb der Monolage zugeordnet werden, im Spektrum auf-

⁹ Reflection-absorption infrared spectroscopy

treten. Für eine genauere Zuordnung ist laut Aussage der Autoren der Einsatz weiterer Meßmethoden notwendig.

Neben unseren Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von 1,3,5-Trioxan auf der Ag(110)-Oberfläche finden sich in der Literatur Veröffentlichungen zur Adsorption auf der Cu(111) [46] und der Ru(001)-Oberfläche [43, 44]. Die Tabelle 7.2 liefert einen Überblick über die Meßergebnisse im Vergleich zur Adsorption auf der Ag(110)-Oberfläche.

Das Adsorptionsverhalten des Trioxans auf der Ru(001)-Oberfläche ist ähnlich dem des Dioxans derselben Oberfläche. Es zeigen sich mehrere TD-Signale im Bereich der Monolagenbedeckung. Die fester gebundenen Zustände zeigen auffällig große Halbwertsbreiten von FMHW = 40 – 50 K. Bei der Interpretation der Spektren folgerten die Autoren analog zum Dioxan/Ru(001)-System, nämlich daß hier verschiedene Adsorptionsgeometrien für die verschiedenen TD-Signale verantwortlich sind und daß eine Konformationsumkehr in die Wannenform wahrscheinlich ist. Es kommt auch hier zu einer Fragmentierung des Moleküls.

Anders verhält es sich mit der Adsorption auf der Cu(111)-Oberfläche. Hier wurden keine Zerfallsreaktionen beobachtet. Bei sehr kleinen Bedeckungen (< 0,6 L, was etwa einer Bedeckung von einem Trioxanmolekül auf 55 Oberflächenatomen entspricht) wird aufgrund der RAIRS-Messungen von einer parallelen Orientierung der Kohlenstoffebene des Moleküls zur Oberfläche geschlossen. Mit steigender Bedeckung erfolgt dann eher eine ungeordnete Adsorption, wobei nach Sättigung der Monolage das Trioxan auf der Oberfläche kondensiert.

	1,4-Dioxan/Ag(110)	1,4-Dioxan/Pd(111) [45]	1,4-Dioxan/Ru(001) [43]
TDS	<p>α_1 (Multilagen, ab 5,4 L): $T_{\max} = 165$ K.</p> <p>α_2 (2. Lage): 1. Ord., $T_{\max} = 180$ K ($\Delta E_{Des}^* = 45$ kJ/mol).</p> <p>β (Monolage): 1. Ord., $T_{\max} = 215$ K ($\Delta E_{Des}^* = 54$ kJ/mol), Sättigung der ML bei ca. 7 L</p> <p>($\beta = 4,3$ K/s)</p> <p>Keine Hinweise auf Zersetzung.</p>	<p>α (Multilagen, ab 2 L): $T_{\max} = 144 - 158$ K.</p> <p>β (Monolage): $T_{\max} = 268$ K ($\Delta E_{Des}^* = 67$ kJ/mol) mit einem Schweif bis 450 K, 1. Ord., Sättigung der ML bei ca. 4 L.</p> <p>($\beta = 7$ K/s)</p> <p>Ab 300 K Zersetzung in Ethylen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid.</p>	<p>δ (instabil), γ (Multilagen, ab 0,68 L): 0. Ord., $T_{\max} = 160$ K ($\Delta E_{Des}^* = 50$ kJ/mol¹⁾)</p> <p>α_3 (Monolage): $T_{\max} = 175 - 181$ K, FWHM = 20 K, Population: 37 % .</p> <p>α_2 (Monolage): $T_{\max} = 200 - 204$ K, FWHM = 20 K, Population: 32 %.</p> <p>α_1 (Monolage): $T_{\max} = 247 - 255$ K, FWHM = 40 - 50 K, Population: 31 %.</p> <p>($\beta = 2,3$ K/s); div. Zersetzungsprodukte.</p>
Schwingungsspektroskopie	<p>HREELS: Sämtliche Resonanzen können den IR-Banden des gasförmigen Dioxans zugeordnet werden.</p> <p>Dosisabhängig: Ring-Biegeschwingung tritt erst bei Ausbildung der Multilagen auf.</p> <p>T-abhängig: Die Intensität der Ring-Streckschwingung wird bei gleichzeitigem Intensitätsverlust der Ring-Biegeschwingung verstärkt.</p>	<p>RAIRS: Sämtliche Resonanzen des kondensierten Dioxans können den Resonanzen des gasförmigen Dioxans zugeordnet werden.</p> <p>T-abhängig: Erhöhung auf 200 K führt zur Erhöhung der Signalintensitäten und damit zur besseren Auflösung des Spektrums.</p> <p>Durch thermische Desorption der Multilagen (heizen bis 250 K) sind die vorher nur als Schulter der Signale der Multilagen erkennbaren Resonanzen deutlich sichtbar. Sie werden dem Dioxan der Monolage zugeordnet.</p> <p>Ab 300 K weist eine Resonanz bei 1830 cm^{-1} auf adsorbiertes CO hin.</p>	

	1,4-Dioxan/Ag(110)	1,4-Dioxan/Pd(111) [45]	1,4-Dioxan/Ru(001) [43]
$\Delta\Phi$	Die Austrittsarbeit nimmt bei der Adsorption ab (ca. -700 mV für die vollständig ausgebildete Monolage).		
LEED	Streifenbildung durch Tempern in der $[1\bar{1}0]$ -Richtung.		
NEXAFS	Dioxan scheint bei geringer Bedeckung eine <i>nahezu</i> parallele Orientierung der C-Ebene zur Oberfläche zu bevorzugen.		
Folgerungen	<p>Das adsorbierte Dioxan behält seine Sesselkonformation bei.</p> <p>Das adsorbierte Dioxan liegt positiv polarisiert vor.</p> <p>Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus. Bevorzugt senkrecht zur Grabenstruktur orientiert. Der Ordnungszustand kann durch Tempern erhöht werden.</p> <p>Keine Hinweise auf Fragmentierungsprozesse.</p>	<p>Dioxan der Multilagen liegt in der Sesselkonformation vor.</p> <p>Die Dipolauswahlregeln lassen zwei mögliche Adsorptionsgeometrien für die Monolage zu: Eine senkrechte Ausrichtung des Sessels zur OF bzw. eine nahezu parallele in der Wannenförmigkeit.</p> <p>Der Ordnungszustand kann durch Tempern erhöht werden.</p> <p>Ab 300 K setzt die Zersetzung in Ethylen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid ein.</p>	<p>Die Signale der verschiedenen α-Zustände werden unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien des Dioxans auf der Ru(001)-Oberfläche zugeordnet. Ihre Bindungsenergie ist abhängig von der Anzahl der beteiligten O-Atome.</p>

¹⁾Arrhenius

Tab. 7.1 Zusammenstellung der Meßergebnisse der Adsorptionssysteme 1,4-Dioxan/Ag(110), 1,4-Dioxan/Pd(111), 1,4-Dioxan/Ru(001). (Die Aktivierungsenergien der Desorption wurden – falls nicht anders vermerkt – nach der Formel von Redhead berechnet. Sie liefern daher nur eine ungefähre Größenordnung der Bindungsenergien.)

	1,3,5-Trioxan/Ag(110)	1,3,5-Trioxan/Cu(111) [46]	1,3,5-Trioxan/Ru(001) [43]
TDS	<p>α_1 (Multilagen, ab 48 L): $T_{\max} = 175 - 170 \text{ K}$ ($\Delta E_{Des}^* = 44 \text{ kJ/mol}$).</p> <p>$\alpha_2$ (Multilagen, von Zersetzungsprodukten direkt beeinflusst): $T_{\max} = 184 \text{ K}$.</p> <p>β_1 (Monolage): 3 – 18 L: 1. Ord., $T_{\max} = 220 \text{ K}$ ($\Delta E_{Des}^* = 56 \text{ kJ/mol}$); > 18 L: $T_{\max} = 220 - 240 \text{ K}$.</p> <p>$\beta_2$ (Monolage, von Zersetzungsprodukten direkt beeinflusst, ab 12 L beobachtbar): $T_{\max} = 245 - 280 \text{ K}$ ($\sim 64 \text{ kJ/mol}$); Sättigung der ML bei ca. 85 L.</p> <p>($\beta = 3,5 \text{ K/s}$)</p> <p>Der Haftkoeffizient ist deutlich kleiner als bei vergleichbaren Systemen.</p> <p>Diverse Zersetzungsprodukte.</p>	<p>α (Multilagen, ab 6 L): 0. Ord., $\sim 155 \text{ K}$, ($\Delta E_{Des}^* = 49 \text{ kJ/mol}^1$),</p> <p>$\beta$ (Monolage): < 2 L: Verschiebung des Desorptionsmaximums zu kleineren T, $T_{\max} = 195 - 169 \text{ K}$ ($\Delta E_{Des}^* = 55,3 \text{ kJ/mol}$); 2 – 6 L: 1. Ord. $T_{\max} = 169 \text{ K}$ ($\Delta E_{Des}^* = 48 \text{ kJ/mol}$); Sättigung der ML bei ca. 6 L.</p> <p>($\beta = 7,6 \text{ K/s}$)</p> <p>Keine Hinweise auf Zersetzung.</p>	<p>δ (instabil)</p> <p>γ (Multilagen, ab 1,7 L): 0. Ord., $T_{\max} = 175 \text{ K}$ ($\Delta E_{Des}^* = 55 \text{ kJ/mol}^1$)</p> <p>$\alpha_3$ (Monolage): $T_{\max} = 190 - 196 \text{ K}$, FWHM = 20 K, Population: 48 %.</p> <p>α_2 (Monolage): $T_{\max} = 210 - 224 \text{ K}$, FWHM = 20 K, Population: 38 %.</p> <p>α_1 (Monolage): $T_{\max} = 254 - 267 \text{ K}$</p> <p>$\alpha_1$ (Monolage): $T_{\max} = 297 - 307 \text{ K}$, FWHM = 40 – 50 K, Population: 14 %.</p> <p>($\beta = 2,3 \text{ K/s}$)</p> <p>Linearer Haftkoeffizient für die Mono- und Multilagen, wobei letzterer um 1,25 größer ist.</p> <p>Diverse Zersetzungsprodukte.</p>
HREELS	<p>Die meisten Resonanzen können den IR-Banden des gasförmigen Trioxans in der Sesselkonformation zugeordnet werden. Daneben ist z.B. die AgO-Streckschwingung zu beobachten, die wahrscheinlich durch die starke Bindung eines der Fragmente (Formiat bzw. Carbonat) zur Oberfläche angeregt wird.</p>		

	1,3,5-Trioxan/Ag(110)	1,3,5-Trioxan/Cu(111) [46]	1,3,5-Trioxan/Ru(001) [43]
$\Delta\Phi$	Die Austrittsarbeit nimmt bei der Adsorption bis -420 mV ab. Die Desorption des unzersetzten Trioxans erhöht die Austrittsarbeit dagegen um ca. 1 V für die Monolage.		
LEED	Keine Überstruktur	Keine Überstruktur	
XPS/UPS		<p>XPS: ML: 532,8 eV (O 1s); 287,8 eV (C 1s). Multilagen: 533,3 eV (O 1s); 288,9 eV (C 1s). Keine Hinweise auf Zersetzung.</p> <p>UPS: Gasphasen-Spektrum ist im Vergleich zum Multilagen-Spektrum um 5,3 eV zu niedrigeren Energien verschoben.</p> <p>< 0,6 L: 5A₁- und 6A₁-Signale sind im Vergleich zum Multilagen- bzw. Gasphasen-Spektrum intensiver. Dies wird mit einer parallelen Orientierung der C-C-C-Ebene zur Oberfläche erklärt.</p> <p>> 0,6 L: Intensitätszunahme der Orbitale mit E-Symmetrie läßt auf nunmehr ungeordnete Adsorption schließen.</p> <p>Abnahme der Austrittsarbeit bis 0,6 L (Sättigung) um -0,21 eV. Dies entspricht nach der Topping-Gleichung einer Bedeckung von $2,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ bzw. einem Trioxanmolekül auf 55 Oberflächenatome.</p>	

	1,3,5-Trioxan/Ag(110)	1,3,5-Trioxan/Cu(111) [46]	1,3,5-Trioxan/Ru(001) [43]
Folgerungen	<p>Das adsorbierte Trioxan behält – sofern es nicht zerfällt – seine Sesselkonformation bei.</p> <p>Es liegt positiv polarisiert auf der Oberfläche vor.</p> <p>Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus. Der Ordnungszustand der Multilagen kann durch Tempern erhöht werden, was sich in einer Intensitätszunahme der Resonanzen im HREEL-Spektrum zeigt.</p> <p>Es kommt ferner zu einer spontanen Zersetzung des Moleküls.</p>	<p>Es können drei verschiedene Phasen, die unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien zugeordnet werden, unterschieden werden.</p> <p>< 0,6 L: Die C-C-C-Ringebene liegt parallel zur Oberfläche ohne eine laterale Ordnung aufzuweisen. Der mittlere Abstand beträgt bei 0,6 L (10 % der ML) ca. 15 Å, die zunehmende Bedekung führt aufgrund repulsiver Kräfte zwischen dem adsorbierten Trioxan zur Abnahme der Bindungsenergie.</p> <p>0,6 – 6 L: Das Trioxan adsorbiert ungeordnet und weist im TD-Spektrum ein einheitliches T_{\max} auf.</p> <p>> 6 L: Die Monolage ist gesättigt. Die Dicke der Adsorptionsschicht von ca. 8 Å ist nicht mit einer parallelen Ausrichtung der Moleküle vereinbar.</p>	<p>Die TD-Spektren weisen starke Ähnlichkeiten mit den Ergebnissen zum Dioxan/Ru(001)-System auf. Daher zogen die Autoren bei der Zuordnung der Signale die gleichen Schlußfolgerungen und wiesen den Signalen der verschiedenen α-Zustände unterschiedliche Adsorptionsgeometrien in Abhängigkeit von der Anzahl der O-Atome zu.</p>

¹⁾Arrhenius

Tab. 7.2 Zusammenstellung der Meßergebnisse der Adsorptionssysteme 1,3,5-Trioxan/Ag(110), 1,3,5-Trioxan/Pd(111), 1,3,5-Trioxan/Ru(001). (Die Aktivierungsenergien der Desorption wurden – falls nicht anders vermerkt – nach der Formel von Redhead berechnet. Sie liefern daher nur eine ungefähre Größenordnung der Bindungsenergien.)

7.2 Die Eigenschaften ähnlicher Adsorptionssysteme

Auch das 1,3-Dioxan bildet – wie schon das 1,4-Dioxan – drei verschiedene Zustände der Monolage auf der Ru(001)-Oberfläche aus [43]. Die Halbwertsbreiten der Signale sind vergleichsweise klein und liegen bezüglich ihrer Desorptionstemperaturen 10 K höher im Spektrum. Auch hier wurde wieder die Fragmentierung des Moleküls beobachtet, wobei hauptsächlich Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet werden. Daneben wurden diverse weitere Fragmentierungsprodukte beobachtet.

Ein anderes Molekül, das in der Sesselform stabil ist, ist das Cyclohexan. Sein Adsorptionsverhalten ist auf einer Reihe von Oberflächen untersucht worden. Die Messungen zur Adsorption von Cyclohexan auf einer Kupfer(111)-Oberfläche [144] mit RAIRS, EELS und LEED zeigen, daß das Molekül seine Konformation beibehält und sich "parallel" zur Oberfläche orientiert. Für die Bindung ist die C-H...M-Wechselwirkung verantwortlich, die als eine Art Wasserstoffbrückenbindung zum Substrat angesehen werden kann. Die gleichen Beobachtungen bezüglich Orientierung und Konformation werden auch für die Adsorption von Cyclohexan auf einer Platin(111)-Oberfläche gemacht [145].

Die Wechselwirkung von Cyclopentanen mit einer Nickel(775)-Oberfläche führt im Gegensatz zur Adsorption auf einer Nickel(111)-Oberfläche zum Zerfall in Kohlenmonoxid und Wasserstoff, was mittels TDS beobachtet wurde [146].

Das 2,5-Dihydrofuran adsorbiert auf der Ag(110)-Oberfläche molekular und verläßt diese intakt in einem Temperaturbereich von 205 K (kleine Bedeckungen) bis 175 K (Sättigungsbedeckung der Monolage). Ferner zeigen die Experimente (NEXAFS, XPS), daß das Molekül durch die Adsorption in die planare Konformation übergeht und mit einem Winkel von 22° zur Oberfläche orientiert ist [111].

Krüger et al. [6] folgerten aus ihren Untersuchungen, das Ethylenoxid auf der Ag(110)-Oberfläche über den Sauerstoff gebunden ist, wobei die Molekülachse senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist.

7.3 Vergleichende Betrachtungen von 1,4-Dioxan/Ag(110) und 1,3,5-Trioxan/Ag(110) unter Einbeziehung ähnlicher Adsorptionssysteme

Ob ein cyclischer Ether wie 1,4-Dioxan oder 1,3,5-Trioxan auf der Oberfläche einer Zersetzung unterliegt bzw. diese intakt wieder verläßt, scheint in erster Linie von der Adsorptionsgeometrie des entsprechenden cyclischen Ethers auf der Oberfläche abzuhängen. Die räumliche Orientierung auf der Oberfläche, die Gitterkonstante des Metalls und die Wahl der Oberfläche ermöglichen bzw. unterbinden die optimale Wechselwirkung der Sauerstoffatome, über die die Bindung hauptsächlich erfolgt, zur Oberfläche.

Während Dioxan auf der Ag(110)-Oberfläche die Sesselform beibehält und diese wieder ohne Fragmentierung verläßt, treten bei einem Teil des adsorbierten Trioxans Ringspannungen auf, die schließlich zum Bruch des Moleküls führen und so eine Kette weiterer Reaktionen in Gang setzen. Der dabei gebildete Sauerstoff führt den Prozeß autokatalytisch fort.

Bei den gleich indizierten Pd(111)- bzw. Cu(111)-Oberflächen, die eine ähnliche Gitterkonstante aufweisen (Pd: $a_0 = 3,89 \text{ \AA}$, Cu: $a_0 = 3,61 \text{ \AA}$ [147]) verhält es sich genau umgekehrt. Das Dioxan, das anscheinend in der Wannenform adsorbiert, unterliegt auf der Pd(111)-Oberfläche der Zersetzung, während das Trioxan die Cu(111)-Oberfläche intakt wieder verläßt.

In den Abbildungen 7.1 – 7.3 werden unterschiedliche Adsorptionsgeometrien für das Trioxan auf einer Ag(110) bzw. auf der Cu(111)-Oberfläche dargestellt. Untersuchungen zum Trioxan/Cu(111)-System lassen auf eine parallele Anordnung der Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffebene des Moleküls zur Oberfläche schließen, was zu einem Neigungswinkel von ca. 20° der Sesselkonformation führt. Sie bietet dem Sauerstoff damit eine optimale Möglichkeit, mit der Oberfläche wechselzuwirken. Die NEXAFS-Untersuchungen zum Dioxan/Ag(110)-System lassen auf einen ähnlichen Neigungswinkel schließen. Daher wird angenommen, daß auch das Trioxan auf der Ag(110)-Oberfläche bei kleinen Bedeckungen bevorzugt diese Orientierung einnimmt.

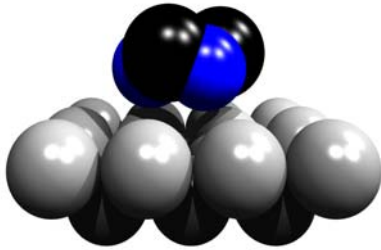
Da im Gegensatz zum Dioxan keine Vorzugsrichtung des Trioxans auf der Ag(110)-Oberfläche beobachtet werden konnte, werden die beiden geometrischen Grenzfälle, nämlich eine Anordnung einer der drei Spiegelebenen des Moleküls entlang der Gräben (Abb. 7.1) bzw.

senkrecht dazu (Abb. 7.2), zur Diskussion herangezogen und mit dem Trioxan/Cu(111)-System (Abb. 7.3) verglichen. Bei allen drei Abbildungen wurde ein Sauerstoffatom des Ethers "on top" zum Metallatom der Oberfläche positioniert. Bei der Darstellung des Trioxans wurde der van der Waals-Radius vom Sauerstoff mit 1,5 Å und vom Kohlenstoff mit 1,7 Å [104] berücksichtigt. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit und aufgrund ihrer geringen Größe vernachlässigt.

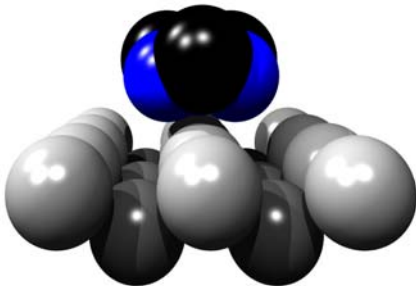
Die Abbildungen 7.1 und 7.2 machen deutlich, daß bei beiden Orientierungen des Trioxans auf der Ag(110)-Oberfläche eine größtmögliche Wechselwirkung mit den Silberatomen der Oberfläche nur mit *einem* Sauerstoffatom des Moleküls bewerkstelligt werden kann. Die daraus resultierende räumliche Anordnung der beiden übrigen Sauerstoffatome kann nur zu einem geringen Bindungsbeitrag führen, da keine optimale Interaktion mit dem Silber möglich ist. Um diese zu erreichen, müßte es zu einer Verzerrung des Moleküls kommen, die unter Umständen die beobachtete partielle Zersetzung des Moleküls auslöst.

Anders verhält es sich beim Trioxan/Cu(111)-System. Die Cu(111)-Oberfläche mit der kleineren Gitterkonstante von 3,61 Å ermöglicht allen drei Sauerstoffatomen eine günstige Anordnung zu den Oberflächenatomen. Der Abstand der Sauerstoffatome im Trioxanmolekül von 2,3 Å entspricht in etwa dem Durchmesser der Kupferatome von 2,55 Å und damit dem Abstand zweier benachbarter Kupferatome. Die bessere Wechselwirkung dokumentiert sich auch in einer etwas höheren Bindungsenergie von ca. 67 kJ/mol für das Trioxan/Cu(111)-System im Vergleich zum Trioxan/Ag(110)-System, für das eine Bindungsenergie von ca. 56 kJ/mol ermittelt wurde.

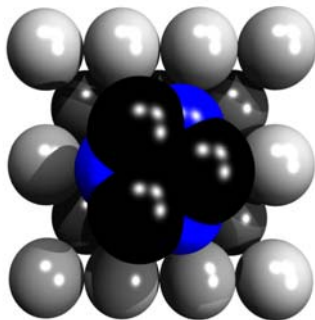
Die Größenordnung der Bindungsenergie des Trioxans auf der Ag(110)-Oberfläche von 56 kJ/mol entspricht dem Wert von 54 kJ/mol für das 1,4-Dioxan. Die Abbildung 5.15 verdeutlicht das gleiche geometrische "Problem" einer größtmöglichen Wechselwirkung zu den Silberatomen der Oberfläche. Auch hier erfolgt die Bindung in erster Linie über *ein* Sauerstoffatom. Da aber beim 1,4-Dioxan die beiden Sauerstoffatome nicht in der gleichen Ebene liegen und eine Konformationsumkehr ebenfalls ausgeschlossen werden konnte, ist eine Ringverzerrung nicht zu erwarten. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß das Molekül auf der Ag(110)-Oberfläche keiner Zersetzung unterliegt.

1,3,5-Trioxan/Ag(110)

A) Frontalansicht senkrecht zu den Gräben.



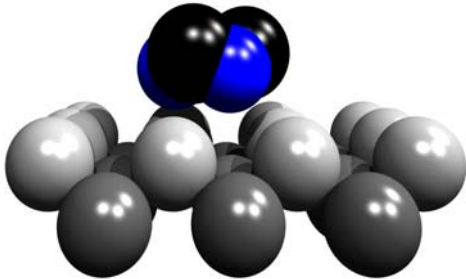
B) Frontalansicht entlang der Gräben. Es zeigt sich, daß die übrigen Methylengruppen und die beiden Sauerstoffatome nur unzureichend mit der Oberfläche wechselwirken können.



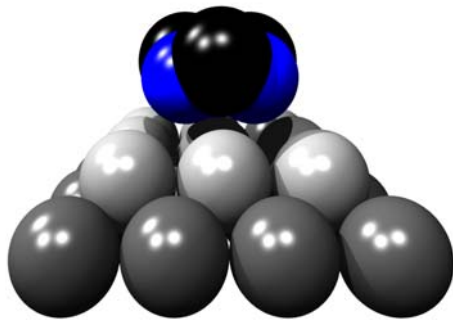
C) Aufsicht.

Abb. 7.1 Strukturmodell zur Adsorptionsgeometrie des Trioxans auf einer Ag(110)-Oberfläche. Unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome wurde das Molekül in einem Winkel von ca. 20° zur Oberfläche angeordnet, so daß sich alle Sauerstoffatome (blau) bzw. alle Kohlenstoffatome (schwarz) in einer Ebene befinden. Dabei wurde ein Sauerstoff "on top" zum Silberatom (grau) gesetzt. Das Trioxan ist so angeordnet, daß eine der drei Spiegelebenen des Moleküls entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung verläuft.

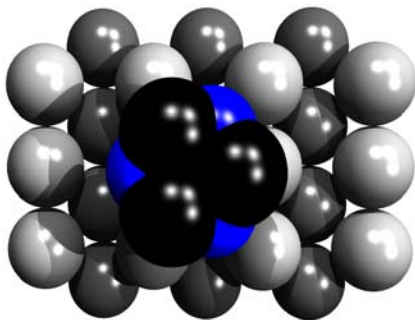
1,3,5-Trioxan/Ag(110)



A) Frontalansicht. Während ein Sauerstoff "on top" mit dem Silberatom wechselwirken kann, ist dies für die weiteren Sauerstoffatome nur durch eine Ringverzerrung möglich.

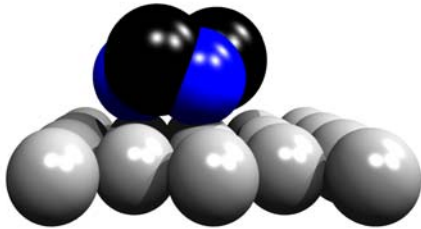


B) Frontalansicht. Die kurze Distanz von $2,89 \text{ \AA}$ zwischen den Atomen einer Rille ist größer als der Abstand von $2,3 \text{ \AA}$ zwischen den Sauerstoffatomen bzw. Kohlenstoffatomen innerhalb des Moleküls, so daß auch keine optimale Wechselwirkung mit benachbarten Silberatomen möglich ist.

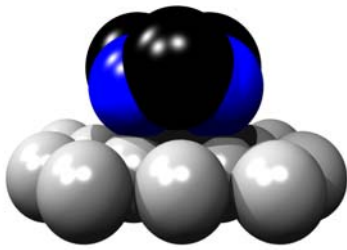


C) Aufsicht.

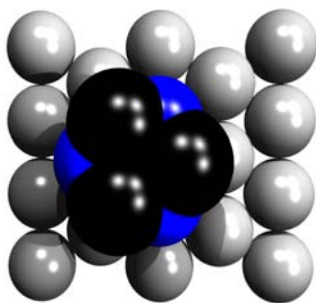
Abb. 7.2 Strukturmodell zur Adsorptionsgeometrie des Trioxans auf einer Ag(110)-Oberfläche. Unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome wurde das Molekül in einem Winkel von ca. 20° zur Oberfläche angeordnet, so daß sich alle Sauerstoffatome (blau) bzw. alle Kohlenstoffatome (schwarz) in einer Ebene befinden. Dabei wurde ein Sauerstoff "on top" zum Silberatom (grau) gesetzt. Das Trioxan ist so angeordnet, daß eine der drei Spiegelebenen des Moleküls entlang der [001]-Richtung verläuft.

1,3,5-Trioxan/Cu(111)

A) Frontalansicht. Positioniert man ein Sauerstoff "on top" zum Kupferatom der Oberfläche, ist es auch den beiden anderen Sauerstoffatomen möglich, mit den Kupferatomen der nächsten Reihe wechselzuwirken.



B) Frontalansicht. Der Abstand der Kupferatome von 2.55 \AA entspricht mit $2,3 \text{ \AA}$ in etwa dem Abstand der Sauerstoffatome innerhalb des Moleküls.



C) Aufsicht.

Abb. 7.3 Strukturmodell zur Adsorptionsgeometrie des Trioxans auf einer Cu(111)-Oberfläche. Unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome wurde das Molekül in einem Winkel von ca. 20° zur Oberfläche angeordnet, so daß sich alle Sauerstoffatome (blau) bzw. alle Kohlenstoffatome (schwarz) in einer Ebene befinden. Dabei wurde ein Sauerstoff "on top" zum Kupferatom (grau) gesetzt.

Auf der Ru(001)-Oberfläche wurde die partielle Zersetzung des 1,3-Dioxans, des 1,4-Dioxans und des 1,3,5-Trioxans beobachtet. Als Produkte werden hauptsächlich Kohlenmonoxid und Wasserstoff gebildet. Daneben wurden aber auch andere Spezies wie Methan, Ethan, Ethylen, Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol und Ethanol gefunden. Die CO- und H₂-Entwicklung bei der Desorption von 1,4-Dioxan ist größer als die bei den anderen beiden cyclischen Ethern. Dies scheint plausibel, wenn man bedenkt, daß es beim 1,4-Dioxan die Konformationsumkehr in die Wannenform *beiden* Sauerstoffatomen ermöglicht, mit der Oberfläche in Wechselwirkung zu treten. Die dann vergleichsweise starke Bindung zur Oberfläche könnte zu Spannungen im Ring und damit zum Zerfall des Moleküls führen.

Auch auf der Pd(111)-Oberfläche wurde die Fragmentierung des 1,4-Dioxans beobachtet. Auch hier wurde die Umkehr in die Wannenform diskutiert. Die Konformationsumkehr des Dioxans bedingt anscheinend die Zersetzung des Moleküls.