

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von 1,4-Dioxan und 1,3,5-Trioxan auf einer Ag(110)-Oberfläche untersucht. Bei beiden Molekülen konnte bei der Adsorption keine Umkehr von der stabilen Sessel- in z.B. die Wannenkonformation beobachtet werden. Die HREELS-Verluste sind konsistent mit den Gasphasen-IR-Schwingungen.

Während das 1,4-Dioxan unzerstört adsorbiert und die Oberfläche bei der Desorption auch wieder intakt verläßt, führt die Adsorption von 1,3,5-Trioxan zu einer partiellen Zersetzung des Moleküls. Aus den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungsmethoden kann davon ausgegangen werden, daß der Zerfall *nicht* allein durch die Zufuhr thermischer Energie induziert wird, sondern auch spontan beim Auftreffen auf die Oberfläche erfolgt. Es konnten als Produkte Kohlenstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser, Wasserstoff, Formiat und Carbonat nachgewiesen werden. Formiat und Carbonat werden dabei nicht *direkt* durch die Fragmentierung des Trioxans gebildet, sondern sind die Produkte anschließender Umsetzungen der Fragmente auf der Oberfläche. Das Formiat bildet sich wahrscheinlich durch Zufuhr thermischer Energie aus dem H_2CO_2 -Molekül durch Wasserstoffabspaltung; das Carbonat ist das Ergebnis der Umsetzung von Kohlendioxid mit Sauerstoff.

Atomarer Sauerstoff scheint auch bei den 1,3,5-Trioxan/Ag(110)-System die bereits vielfach beobachtete katalytische Aktivität gegenüber organischen Molekülen auf der ansonsten eher als inert bekannten Silberoberfläche auszulösen. Seine Konzentration auf der Oberfläche ist allerdings sehr gering, da er spontan mit den adsorbierten Molekülen weiter reagiert. Indirekt konnte er z.B. über die Bildung des Carbonats nachgewiesen werden. Die HREELS-Experimente deuten in Zusammenhang mit der Zufuhr thermischer Energie auf die Bildung von (Sauerstoff-) Reaktionszentren, die beim erneuten Dosieren von Trioxan zu einer *verstärkten* Fragmentierung und damit im HREEL-Spektrum zum Erscheinen weiterer Verluste führt.

Zwischen den verschiedenen adsorbierten Molekülen herrschen starke intermolekulare Wechselwirkungen, die insbesondere durch das stark polarisierte Formiat und Carbonat hervorgerufen werden. Dies dokumentiert sich in den erhöhten Aktivierungsenergien der Desorption

aller adsorbierter Teilchen. So bildet auch das Trioxan der Monolagen zwei verschiedene Phasen aus: Der Großteil der Trioxanmoleküle desorbiert mit einer Aktivierungsenergie von 56 kJ/mol; die zu den Fragmenten benachbarten Trioxanmoleküle desorbieren jedoch mit einer Aktivierungsenergie von ca. 64 kJ/mol.

Die Aktivierungsenergie der Desorption für das 1,4-Dioxan/Ag(110)-System beträgt im Vergleich 54 kJ/mol. Die Bindung ist bei beiden Molekülen auf van der Waals-Kräfte mit nur schwachen chemischen Anteilen zurückzuführen. Wahrscheinlich erfolgt die Wechselwirkung zur Oberfläche über die Sauerstoffatome, da beide Ether positiv polarisiert vorliegen.

In beiden Fällen wurde auch beobachtet, daß die Adsorption relativ ungeordnet erfolgt. Die Ergebnisse lassen für beide Systeme auf ein Volmer-Weber-Wachstumsmechanismus schließen. Die NEXAFS-Untersuchungen vom 1,4-Dioxan in Submonolagenbereich weisen auf eine bevorzugte parallele Orientierung des Moleküls hin. Der Haftkoeffizient des Trioxan/Ag(110)-Systems ist im Vergleich zur Adsorption anderer cyclischer Ether relativ klein: die Sättigung der Monolage wird erst bei einer Dosis von ca. 85 L erreicht; beim Trioxan/Cu(111)-System ist die Monolage dagegen bei 6 L, beim 1,4-Dioxan/Ag(110)-System bei 7 L und beim 1,4-Dioxan/Pd(111)-System bei 4 L gesättigt. Es scheint eine bestimmte Orientierung des Trioxans zur Oberfläche für eine erfolgreiche Adsorption maßgeblich zu sein. Dies gilt insbesondere für die ersten auftreffenden Moleküle, da erst mit Besetzung der Oberfläche die Haftwahrscheinlichkeit zunimmt. Durch die Vielzahl der verschiedenen Fragmente ist das System allerdings für Untersuchungen mit der NEXAFS-Spektroskopie nicht geeignet.