

Untersuchungen zur Wechselwirkung
von zyklischen Kohlenwasserstoffen
mit $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ -Oberflächen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jürgen Breitbach

aus Rheinbach

Bonn 2002

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. K. Wandelt
2. Referent: Prof. Dr. M. Sokolowski

Tag der Promotion: 16. Juli 2002

Meiner lieben Oma in tiefer Dankbarkeit, ...



...meiner Freundin Daisy



Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Experimenteller Aufbau	3
2.1 Die HREELS-Kammer	3
2.2 Die UPS-Kammer	6
3 Meßmethoden	9
3.1 Die Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)	9
3.2 Die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)	14
3.3 Die Augerelektronenspektroskopie (AES)	16
3.4 Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	18
3.5 Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	20
4 Charakterisierung und Präparation der Oberflächen	23
4.1 Die Elemente Platin und Zinn	23
4.2 Die Pt(111)-Oberfläche	24
4.3 Die Pt _x Sn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen	25
5 Die Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffen mit Übergangsmetallen ..	29
6 Cyclopentenadsorption	33
6.1 Literaturübersicht	33
6.2 Die Cyclopentenadsorption auf Pt(111)	34
6.3 Die Cyclopentenadsorption auf Pt ₃ Sn/Pt(111) und Pt ₂ Sn/Pt(111)	50
6.4 Die Cyclopentenadsorption im Überblick	59
7 Die Cyclohexenadsorption	61
7.1 Literaturübersicht	61
7.2 Die Cyclohexenadsorption auf Pt(111)	63

7.3 Die Cyclohexenadsorption auf Pt ₃ Sn/Pt(111) und Pt ₂ Sn/Pt(111)	81
7.4 Die Cyclohexenadsorption in der Übersicht	90
8 Die Benzoladsorption	91
8.1 Literaturübersicht	91
8.2 Die Benzoladsorption auf Pt(111)	93
8.3 Die Benzoladsorption auf Pt ₃ Sn/Pt(111) und Pt ₂ Sn/Pt(111)	102
8.4 Die Benzoladsorption in der Übersicht	108
9 Ursachen der geringen Reaktivität von Pt_xSn/Pt(111)	109
10 Zusammenfassung	113

1

Einleitung

Unterscheiden sich zwei Metalle in ihrer elektronischen Struktur, so sind für ihre Verbindungen von den Reinmetallen abweichende Adsorptionseigenschaften zu erwarten. Im einfachsten Fall, der Dotierung eines katalytisch aktiven Metalls mit einem inaktiven Metall, sollte sich dies primär in einer sterisch bedingten Verringerung von Adsorptionskapazität und Reaktivität äußern. Werden für die Elementarschritte einer Reaktion verschieden große katalytisch aktive Zentren benötigt, so ist gegebenenfalls eine erhöhte Selektivität eines einzelnen End- oder Zwischenproduktes denkbar. Als Beispiel sei hier die durch KOEL et. al. nachgewiesene erhöhte Selektivität von $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierungen bei der Trimerisierung von Acetylen zu Benzol genannt [XU93].

Neben sterischen Effekten zieht die Modifikation eines Metalls mit Fremdatomen auch eine mehr oder minder ausgeprägte Änderung seiner elektronischen Eigenschaften nach sich, die sich z.B. in einer Änderung der Desorptionsenergie äußert.

Eine Zuweisung diskreter Eigenschaften zu diesen sogenannten Ensemble- bzw. Ligandeneffekten ist im Einzelfall nur selten mit letzter Sicherheit möglich.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist das Adsorptionsverhalten von Cyclopenten, Cyclohexen und Benzol auf zwei geordneten $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ -Oberflächenlegierungen, für die ein nur geringer Einfluß der Zinnatome auf die elektronische Struktur der Platinmatrix dokumentiert ist [TSA97a;PIC99]. Die Wahl der beiden cyclischen Olefine wurde durch Untersuchungen von KOEL et al. zur Adsorption von Ethen auf $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ motiviert [TSA97a]. Die Experimente zur Benzoladsorption dienen vor allem als Referenzmessung zum Dehydrierungsverhalten von Cyclohexen und wurden bereits ausführlich durch Franke diskutiert [FRA01].

Sowohl für Cyclopenten und Cyclohexen, als auch für Benzol lassen sich aus den Ergebnissen zur Adsorption auf den Oberflächenlegierungen Erkenntnisse für die bislang noch ungeklärte Frage nach den Adsorptionsplätzen auf der reinen Pt(111)-Oberfläche gewinnen.

Vor Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse werden in den beiden folgenden Kapiteln die in den vorliegenden Untersuchungen verwendeten Meßmethoden erläutert. Kapitel 4 ist der Charakterisierung der untersuchten Oberflächen gewidmet. Der experimentelle Teil ist nach den Adsorbaten gegliedert: Die Adsorption von Cyclopenten und Cyclohexen ist Gegenstand der Kapitel 5 und 6, die Benzoladsorption wird in Kapitel 7 vorgestellt. Kapitel 8 ist einem wesentlichen Aspekt dieser Arbeit, nämlich der Rolle der Zinnatome für das Ausbleiben der Dehydrierungsreaktion auf den Legierungen, vorbehalten. Eine Zusammenfassung der wichtigsten Punkte in Kapitel 9 schließt die vorliegende Arbeit ab.

2

Experimenteller Aufbau

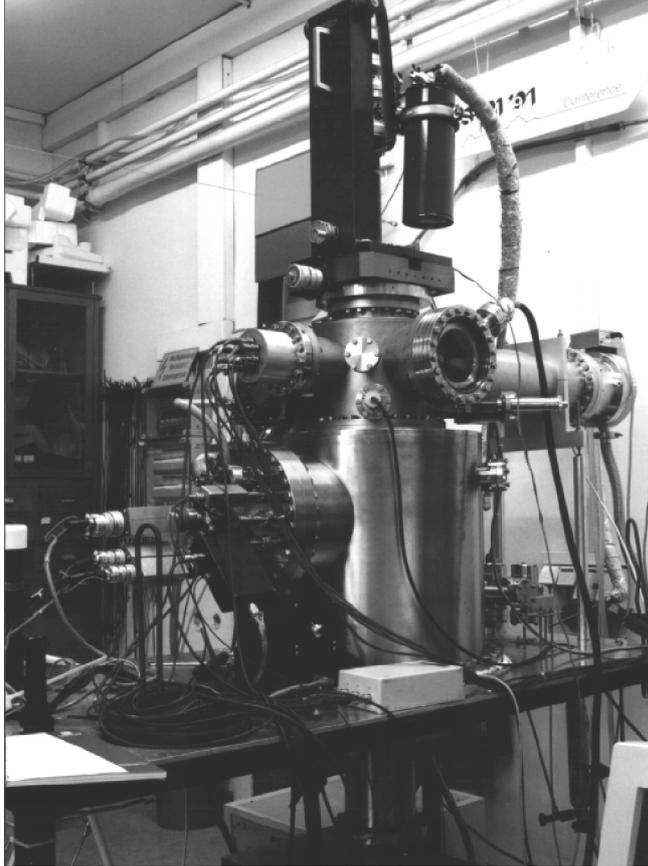
2.1 Die HREELS-Kammer

Der überwiegende Teil der vorliegenden Messungen wurde an einer UHV-Kammer (Abb. 2-1) durchgeführt, deren Meßanalytik in drei Ebenen angeordnet ist.

In der oberen Ebene sind eine 3-Gitter-LEED-Optik (Fa. Fisons) und ein Auger-Elektronenspektrometer (Fa. Perkin Elmer) angebracht, dessen Anwendung sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Überprüfung der Probenreinheit und der stöchiometrischen Zusammensetzung der oberflächennahen Regionen erschöpft. Die mittlere Ebene enthält neben einer Kelvinsonde und einer Argonionenkanone zur Probenpräparation ein differentiell gepumptes Quadrupolmassenspektrometer (Fa. Balzers), das bei der Restgasanalyse und der Thermischen Desorptionsspektroskopie Anwendung findet. Letztere wird durch eine Edelstahlblende gefödert, deren Eintrittsöffnung kleiner als der Probendurchmesser ist. Das direkte Abpumpen des QMS-Inneren ist erforderlich, um einen ausreichend raschen Abtransport der desorbierten Moleküle zu gewährleisten. Eine unzureichende Saugleistung über der Probe hat im TDS-Spektrum zu höheren Bedeckungen hin eine Verbreiterung der Abstiegsflanken zur Konsequenz. In der unteren Ebene befindet sich mit einem hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektrometer (IB 2000, Fa. VSW) das Herzstück der Apparatur, auf das in Kapitel 3 näher eingegangen wird. Zur Vakuumerzeugung dient eine drehzahlgeregelte Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 530 l/s, deren Vorvakuumteil von einer zweistufigen Drehschieberpumpe der Saugleistung 8 m³/h gebildet wird. Weiterhin ist die Kammer mit einer Ionengetterpumpe (400 l/s) mit integrierter Titansublimationspumpe ausgestattet. Der erreichbare Basis-

druck des Rezipienten liegt nach eintägigem Ausheizen in der Größenordnung von $2 \cdot 10^{-8}$ Pa. Die Druckmessung erfolgt mittels eines Ionisationsmanometers. Zusätzlich gestattet ein Piranimanometer die Kontrolle des Vorvakuums. Abb. 2-2 zeigt eine schematische Darstellung des UHV-Systems.

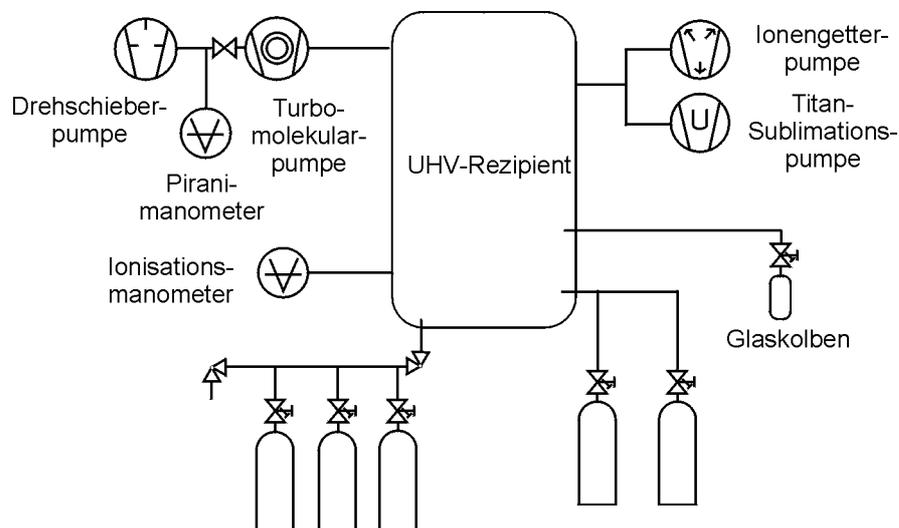
Abb. 2-1:
Die HREELS-Apparatur.



Zur Kühlung der Probe dient ein Stickstoffkryostat, durch den sich Proben-temperaturen von 90 K erreichen lassen. Ein- und Auslaß des Kühlsystems sind im Manipulator (Fa. Fisons) eingelassen, welcher die Bewegung der Probe in drei Raumrichtungen sowie eine Drehung um die Kammerachse erlaubt. Die Probe ist durch zwei verdrehte Tantaldrähte (Durchmesser 0.25 mm) fixiert, deren Enden an zwei Wolframstäben durch Punktschweißung befestigt sind. Letztere sind isoliert voneinander an einen Kupferblock

montiert. Die Probenheizung erfolgt direkt, wobei als Stromquelle ein Gleichspannungsnetzgerät fungiert, das über einen Temperaturregler (Fa. Eurotherm) gesteuert wird.

Abb. 2-2:
Schematische Darstellung des Gassystems.



Zur Messung der Proben­temperatur dient ein Konstantan-Isostan-Thermoelement (Typ E), das an der Kristallrückseite fest­gepunktet ist.

Die Dosierung der Adsorbate - Cyclopenten, Cyclohexen und Benzol sind bei Raumtemperatur flüssig - erfolgt aus einem Glaskolben, der an einem Feindosierventil angebracht ist.

2.1.1 Der Verdampfer

Das Zinn wurde mit Hilfe einer Knudsenzelle verdampft. Diese besteht aus einem Al_2O_3 -Tiegel (Außendurchmesser 5 mm), der durch eine Zwischenwand in zwei Kammern unterteilt ist. Eine dieser Kammern dient als Vorratsvolumen für das Verdampfungsgut und wird von einer Zweilochkeramik (Lochdurchmesser 0.8 mm) verschlossen. In die zweite Kammer ist ein Thermoelement (Typ K) eingelassen. Der Tiegel ist in ein Wolframfilament (Drahtdurchmesser 0.3 mm) eingewickelt, das gleichzeitig die Zweilochkeramik auf dem Vorratsvolumen fixiert. Seine beiden Enden sind an elektrischen Durchführungen des Verdampferflansches durch Punktschweißung befestigt. Die gesamte Anordnung ist von einer wassergekühlten Kupferspirale umgeben und wird vorn von einem Kupferblech („Shutter“) abgeschlossen, welches an einer Drehdurchführung auf dem Verdampferflansch angebracht ist. Eine schematische Darstellung des Verdampfers ist Abb. 2-3 zu entnehmen.

Die Verdampfungsrate wurde in den vorliegenden Experimenten über den Filamentstrom geregelt. Bei einem Strom von 6.0 A, was einer Verdampfungstemperatur von ca. 1300 K entspricht, betrug diese ca. 1 ML pro 15 Minuten.

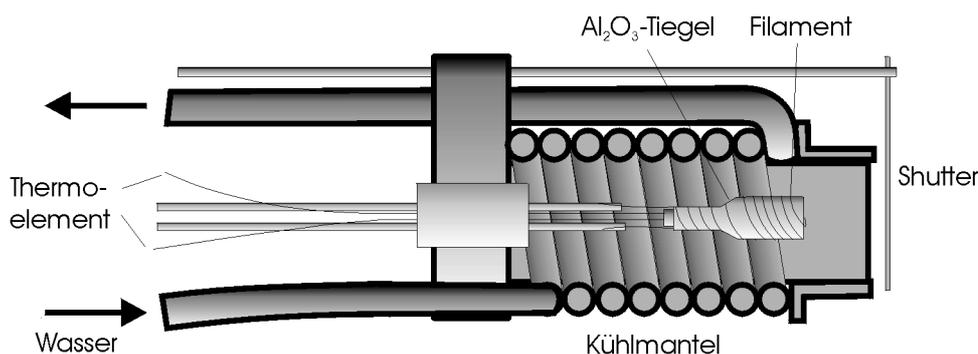
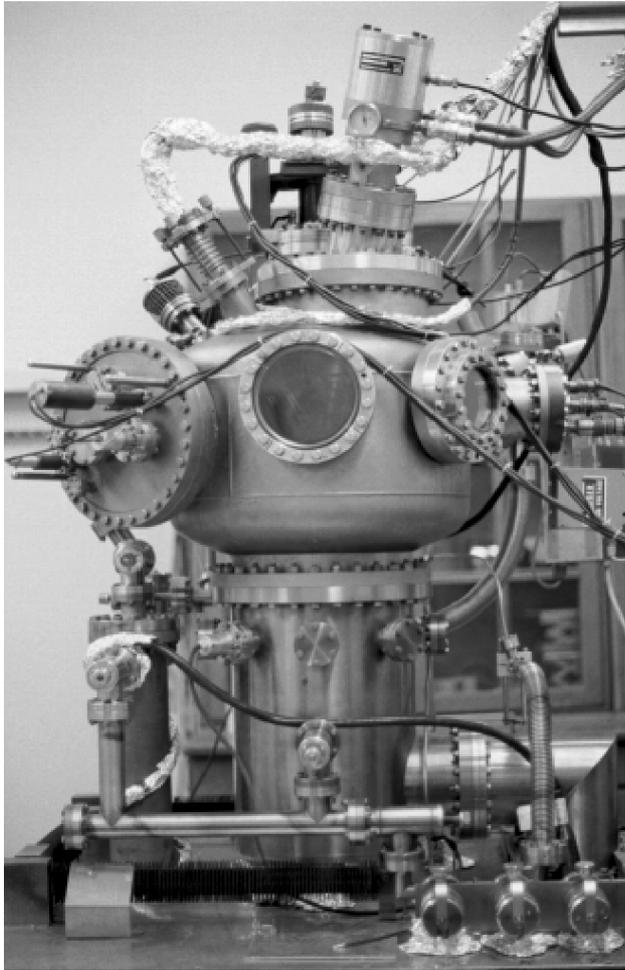


Abb. 2-3:
Schematische Darstellung des Zinnverdampfers.

2.2 Die UPS-Kammer

Abb. 2-4:
Die UPS-Apparatur.

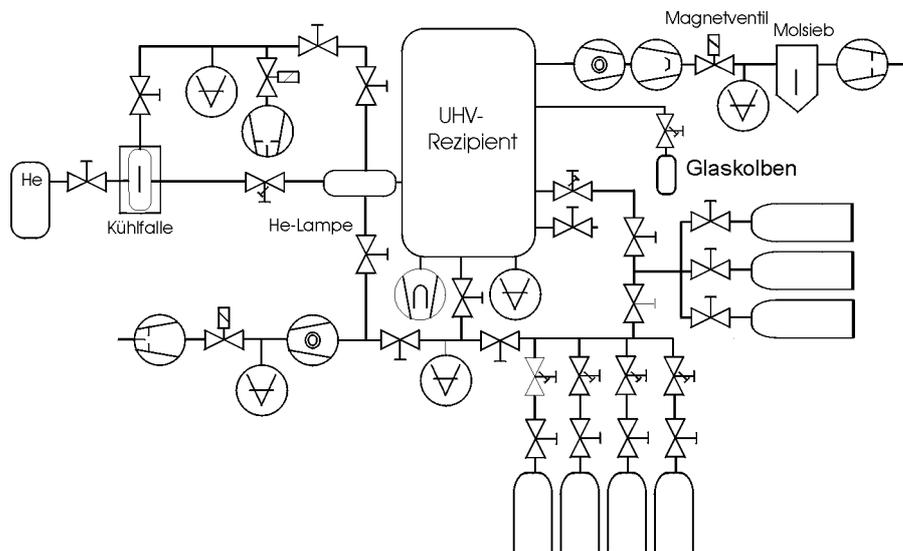


Zusätzliche UPS-Messungen wurden in einer weiteren UHV-Kammer durchgeführt, die mittels einer Turbomolekularpumpe (500 l/s) mit einer vorgeschalteten Drehschieberpumpe, einer hier zwischengeschalteten Öldiffusionspumpe sowie einer Titan-Sublimationspumpe evakuiert wurde. Nach Ausheizen der Kammer wird ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ Pa erreicht.

Die Druckmessung erfolgt mittels eines Heißkathoden-Ionisations-Manometers in der Hauptkammer und eines Kaltkathoden-Ionisations-Manometers im Gaseinlaßsystem. Anders als im Falle der HREELS-Kammer sind die Meß- und Präparationsgeräte in einer einzelnen Ebene angeordnet.

Dies sind im Einzelnen: Eine Argonionenkanonen, ein Auger-Elektronenspektrometer, eine Drei-Gitter-LEED-Optik, ein Quadrupolmassenspektrometer und ein winkelintegrierendes UP-Spektrometer .

Abb. 2-5:
Schematische Darstellung des Gassystems.



Weiterhin ist in der Meßebeine ein Verdampfer zur Zinndeponition angebracht. Dieser ist in seinem Aufbau im wesentlichen mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen identisch. Oberhalb der Meßebeine ist eine He-Entladungslampe zur Erzeugung der UV-Strahlung angebracht. Das zum Betrieb der Lampe benötigte, differentielle Pumpsystem besitzt an einem Ende eine Drehschieberpumpe, am anderen Ende eine weitere Turbomolekularpumpe (150 l/s) und eine vorgelagerte Drehschieberpumpe.

Die Kühlung der Probe erfolgt hier mittels eines He-Refrigerators, der minimale Probenemperaturen von ca. 50 K erreicht.

Die Probe ist durch zwei verdrehte Tantaldrähte fixiert auf zwei U-förmigen Molybdänbügeln festgeschweißt, die ihrerseits voneinander elektrisch isoliert auf zwei Kupferblöcken befestigt sind. Der Probenhalter befindet sich am Ende eines Manipulators mit einem drehbaren, L-förmigen Ausleger und ist über eine breite Kupferlitze mit dem Refrigerator verbunden. Die Messung der Proben-temperatur erfolgt mit einem Nickelchrom-Nickel-Thermoelement (Typ K), das an der Kristallrückseite durch Punktschweißung befestigt ist.

Eine schematische Darstellung dieses UHV-Systems zeigt Abb. 2-5, eine ausführlichere Beschreibung findet sich z.B. in [DRA98].

3

Meßmethoden

3.1 Die Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS)

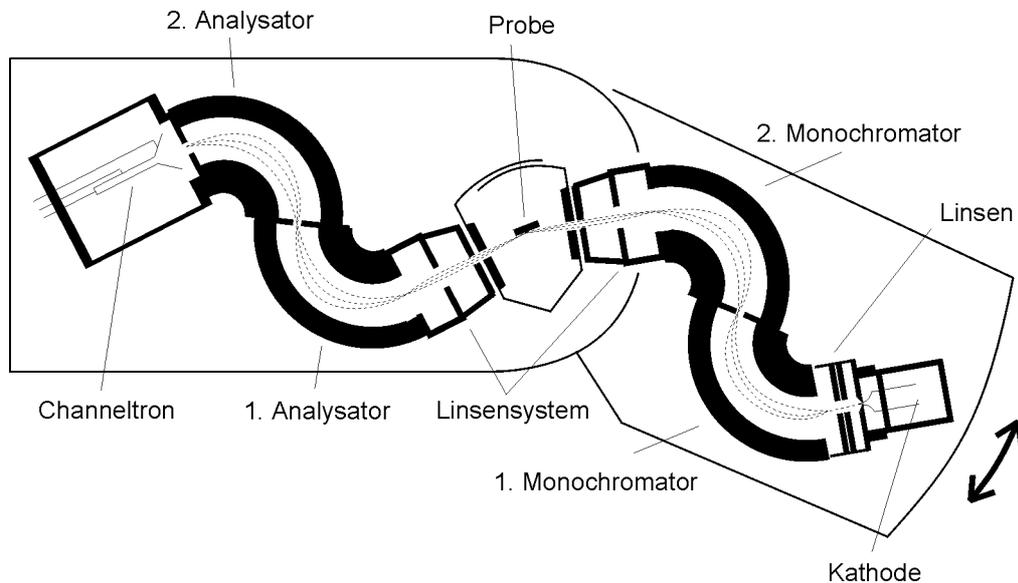
Im Vergleich zur Infrarotabsorptionsspektroskopie (IRAS) besitzt die hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) den Nachteil des geringeren Auflösungsvermögens. Liegt dieses bei IRAS im Bereich von 0.1 meV, so muß man sich bei HREELS mit 1-2 meV begnügen. Zum Ausgleich bietet HREELS einen größeren Meßbereich und besitzt überdies mit der Stoßstreuung einen Wechselwirkungsmechanismus, der in der Lage ist, auch dipol-inaktive Schwingungsmodi anzuregen.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Spektrometer ist einem separaten Zylinder untergebracht, der zur Unterdrückung magnetischer Störfelder mit einer Abschirmung aus Mu-Metall ausgelegt ist. In Abb. 3-1 findet sich eine schematische Darstellung. Der von einer LaB₆-Kathode durch Glühemission freigesetzte Elektronenstrahl wird mit zwei hintereinandergeschalteten 127°-Analysatoren monochromatisiert und über ein System elektrostatischer Linsen auf die Probe fokussiert. Die Energieselektion der gestreuten Elektronen erfolgt wiederum durch zwei 127°-Analysatoren. Als Detektor dient ein Channeltron. Die Monochromatorseite ist gegenüber der Analysatorseite drehbar angeordnet.

Um eine gute Auflösung zu erreichen, wird das Spektrometer bei einer sehr geringen Passenergie betrieben, die in der Größenordnung der Austrittsarbeit verschiedener Metalle liegt. Damit ist die Notwendigkeit gegeben, alle Bauteile des Spektrometers, die dem Elektronenstrahl ausgesetzt sind, mit einem einheitlichen, gut leitenden Material zu überziehen, das nur eine geringe Ten-

denz zur Verunreinigung und Oxidbildung aufweist. Erstere hat Austrittsarbeitsinhomogenitäten zur Konsequenz, letztere erzeugt nicht- oder halbleitende Bereiche, die durch auftreffende Elektronen elektrostatisch aufgeladen werden können. Im vorliegenden Fall wird die gestellte Aufgabe durch eine Graphitbeschichtung erfüllt. Nichtsdestotrotz muß die Grundeinstellung des Spektrometers aufgrund der oben genannten Effekte laufend angepaßt werden.

Abb. 3-1:
Aufbau des
HREEL-Spektro-
meters.



Von besonderer Bedeutung für die Reinheit des Spektrometers ist der Ausheizvorgang. Eine separate Heizung gestattet es, das Spektrometer bei einer gegenüber der Meßkammer erhöhten Temperatur auszuheizen. Um zu gewährleisten, daß die HREELS-Komponenten auch während des Ausgasens wärmer als ihre Umgebung sind, ist die Ausheizdauer des Spektrometers länger zu bemessen als die der Kammer.

Eine detaillierte Diskussion des Aufbaus und der Eigenschaften von hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektrometern findet sich in [IBA82].

3.1.1 Wechselwirkungsmechanismen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind zwei Anregungsmechanismen von Relevanz:

Die *Dipolstreuung* und die *Stoßstreuung*. Erfolgt der Streuprozess in einer gegenüber dem interatomaren Abstand der Oberflächenatome großen Entfernung, so läßt er sich durch einen Mechanismus beschreiben, der als *Dipolstreuung* bezeichnet wird. Findet der Streuprozess hingegen in einer Entfernung statt, in der das Projektil die Korrogation der Oberfläche wahrnimmt, so bedarf es eines mikroskopischen Ansatzes. Dieser Prozess führt die Bezeichnung *Stoßstreuung*. Im folgenden soll auf diese beiden Mechanismen etwas näher eingegangen werden.

Das Modell der Dipolstreuung beruht auf der Vorstellung, daß das einfallende Elektron und die von ihm induzierte Bildladung ein senkrecht auf der Oberfläche stehendes und zeitlich veränderliches elektrisches Feld E erzeugen, das mit dem

dynamischen Dipolmoment μ der Adsorbatmoleküle in Wechselwirkung tritt [ERT85].

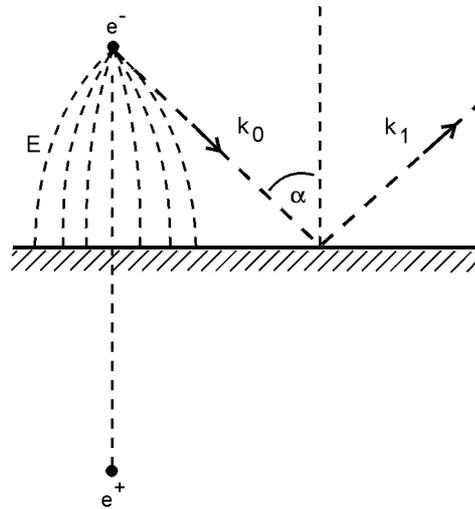


Abb. 3-2:
Wechselwirkung im
Modell der Dipol-
streuung.

Der entsprechende Störoperator lautet:

$$\hat{H} = \mu E$$

Eine Darstellung des Mechanismus findet sich in Abb. 3-2.

Die der Vorstellung der Bildladung zugrundeliegende Annahme einer glatten, unstrukturierten Oberfläche verliert bei kleinen Projektil-Target-Abständen ihre Gültigkeit. Dies zieht die eingangs erwähnte Beschränkung des Modells der Dipolstreuung auf Streuprozesse nach sich, die in einer großen Entfernung zur Oberfläche - typischerweise 6 nm - vonstattan gehen.

Eine geschlossene theoretische Abhandlung der Dipolstreuung ist Persson zu verdanken [PER80]. Den Ausgangspunkt seiner Überlegungen bildet Fermis Goldene Regel. Demnach lautet die Übergangsrate für einen Prozeß, infolgedessen ein adsorbiertes Molekül vom Grundzustand $|A\rangle$ in den angeregten Zustand $|B\rangle$ und gleichzeitig das gestreute Elektron vom Zustand $|\psi_{k_0}\rangle$ in den Zustand $|\psi_{k_1}\rangle$ übergeht, wie folgt:

$$w = \frac{8\pi^3}{h^2} |\langle B\psi_{k_1} | \hat{H} | A\psi_{k_0} \rangle|^2 \delta(\Omega + \omega_1 - \omega_0)$$

Hierbei bezeichnen ω_0 und ω_1 die Kreisfrequenzen des ein- bzw. auslaufenden Elektrons, sowie Ω die Kreisfrequenz der am Streuprozess beteiligten Normalschwingung. Integration über den Radialanteil von k_1 liefert einen Ausdruck für den Streuquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{16\pi^3 \tilde{\mu} e}{h^2} \right)^2 \frac{v_1}{v_0 \cos \alpha} \tilde{E}^2$$

mit

$$\tilde{\mu} = |\langle B | \mu_z | A \rangle| \quad \text{und} \quad \tilde{E} = 2\pi^2 \left| \langle \psi_{k_1} | \frac{z}{|x|^3} | \psi_{k_0} \rangle \right|$$

v_0 und v_1 bezeichnen die Geschwindigkeit des einlaufenden bzw. auslaufenden Elektrons. Die Entkopplung der Produktzustände entspricht der experimentellen Beobachtung, daß die relativen Intensitäten der Verlustpeaks in erster Näherung unabhängig von der Energie der einlaufenden Elektronen sind.

Eine eingehendere Diskussion des Skalarprodukts \tilde{E} liefert als wesentliche Eigenschaft der Dipolwechselwirkung, daß die gestreuten Projektile stark in *spiegelnder Richtung fokussiert* sind.

Die Abweichung Θ_s zwischen Intensitätsmaximum und spiegelnder Richtung ist gemäß [IBA82] durch die Beziehung

$$\Theta_s = \frac{h\omega_0}{4\pi E_0}$$

gegeben. Bei der Beobachtung in spiegelnder Richtung tritt somit mit zunehmender Verlustenergie Dämpfung auf.

Das im Ausdruck für den Streuquerschnitt enthaltene Skalarprodukt μ führt zur *Oberflächenauswahlregel*. Symmetrieargumente und die Forderung $\mu \neq 0$ ergeben, daß *nur diejenigen Schwingungen meßbare Intensitäten aufweisen, die der total symmetrischen Darstellung A_1, A_1' oder A angehören* [IBA82].

Allein auf Grundlage der Kernbewegung eine Aussage über die Dipolaktivität einer Schwingungsmode zu treffen, ist nicht möglich. Auch eine Schwingung, bei der sich die Kerne nur parallel zur Oberfläche bewegen, kann durch die Verlagerung des Ladungsschwerpunktes der Molekülorbitale ein zur Oberfläche senkrecht orientiertes, veränderliches Dipolmoment zur Folge haben. Ein Beispiel für dieses Verhalten bildet die *CC-Schwingung* von Ethen. Die entscheidende Größe ist nicht die Kernbewegung, sondern das dynamische Dipolmoment μ , das neben der Kernbewegung auch das Verhalten der negativen Molekülhülle berücksichtigt.

Schwingungsmodi, mit denen nur parallel zur Oberfläche ausgerichtete Dipolmomente einhergehen, erzeugen wie in Abb. 3-3 dargestellt ist, einen antiparallelen Bilddipol, dessen Dipolfeld sich in hinreichend großer Entfernung mit dem Dipolfeld der Molekülschwingung zu null addiert. Das verbleibende schwache Quadrupolfeld bewirkt keine meßbaren Intensitäten.

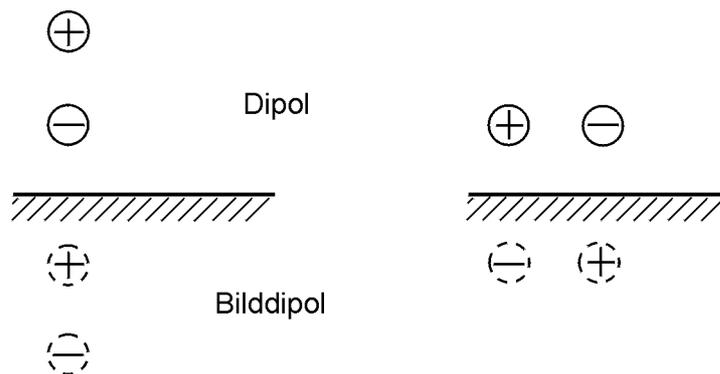


Abb. 3-3:
Schematische Darstellung eines Dipols und seines Bilddipols.

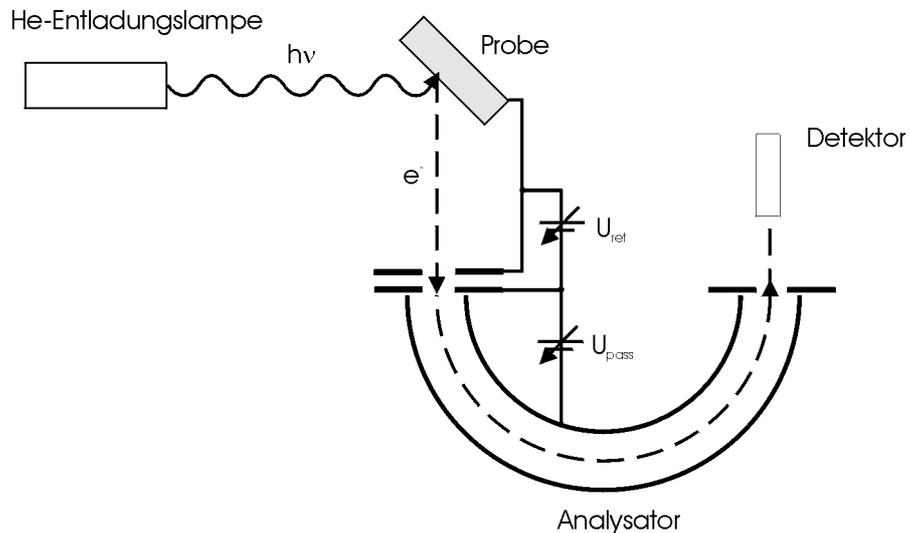
Für die Stoßstreuung, welche anders als die Dipolstreuung eine breite Winkelverteilung der gestreuten Elektronen aufweist, läßt sich ab initio kein expliziter Störoperator angeben wie dies bei der Dipolstreuung der Fall ist. In theoretischen Überlegungen bezieht man sich zumeist auf ein von den Kernkoordinaten abhängiges Potential $V(R_i)$, das bei numerischen Berechnungen an experimentelle Daten angefügt werden muß. Da die Molekülhülle bei diesem Ansatz außen vor bleibt, lassen sich keine Aussagen über Moleküldipolmomente machen. Das Modell der Stoßstreuung erweist sich somit zur Beschreibung der Dipolstreuung als unzureichend. Zur Zeit existiert noch kein befriedigendes theoretisches Modell, das beide Fälle in sich einschließt. Eine umfassende Darstellung der theoretischen Grundlagen der Stoßstreuung findet sich in [IBA82] und [MIL75].

Durch Vergleich von Messungen in spiegelnder und außerhalb spiegelnder Richtung läßt sich aufgrund der unterschiedlichen Winkelverteilung von Dipol- und Stoßstreuung eine Unterscheidung zwischen dipolaktiven und rein stoßstreuaktiven Moden treffen, was eine Aussage über die Symmetriegruppe des Adsorbat-Oberflächen-Komplexes zuläßt.

Der Vollständigkeit halber ist als weiterer Wechselwirkungsmechanismus die *Resonanzstreuung* zu nennen, bei der das einfallende Elektron kurzzeitig in einen resonanten Zustand des Moleküls eingefangen wird. Bei der Rückkehr in den Grundzustand kann es zur Anregung von Schwingungen kommen, was eine Überhöhung der entsprechenden Intensitäten im Spektrum nach sich zieht.

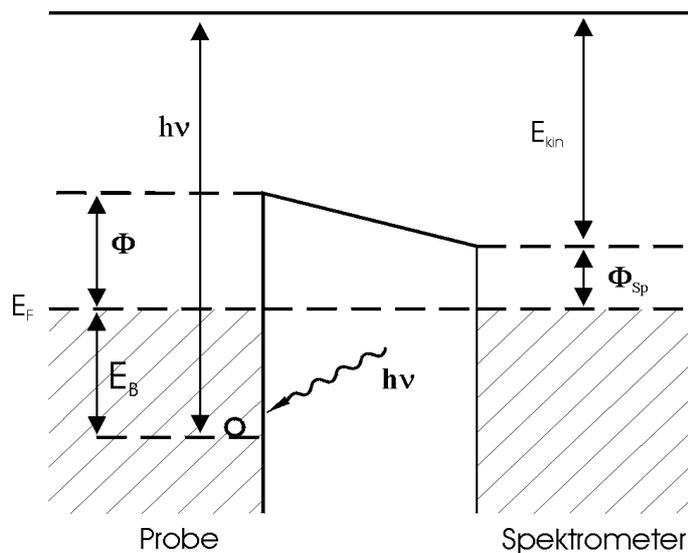
3.2 Die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Abb. 3-4:
Schematische Darstellung des verwendeten UP-Spektrometers.



Die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie gestattet die Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpergrenzflächen und Adsorbaten. Hierbei wird die Probe monochromatischer UV-Strahlung ausgesetzt und die winkelinintegrierte Häufigkeitsverteilung der Photoelektronen, die die Zustandsdichte an der Oberfläche der Probe widerspiegelt, in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie aufgezeichnet. Als Strahlungsquelle dient im vorliegenden Fall eine He-Entladungslampe, die, je nach He-Partialdruck, vornehmlich Photonen der Energie 21.21 eV (HeI) bzw. 40.82 eV (HeII) liefert. Die Energieselektion der Photoelektronen erfolgt durch einen Halbkugelanalysator, welcher bei einer konstanten Passenergie betrieben wird. Abb. 3-4 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Spektrometers.

Abb. 3-5:
UPS-Energieschema.



Für die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen gilt bei Vernachlässigung von Relaxationseffekten nach Abb. 3-5:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}}^{\text{F}} - \Phi_{\text{Sp}}$$

Hierbei bezeichnen E_{B}^{F} die Bindungsenergie (Differenz von Anfangs- und Endzustand) bezogen auf das Ferminiveau und Φ_{Sp} die Austrittsarbeit des Spektrometers. Ist die Relaxationszeit des Systems groß gegenüber der Dauer des Emissionsprozesses, so läßt sich die Bindungsenergie nach Koopman's Theorem der Orbitalenergie gleichsetzen.

Falls die Austrittsarbeit des Spektrometers kleiner als die der Probe ist, läßt sich letztere gemäß

$$\Phi = h\nu - \Delta E$$

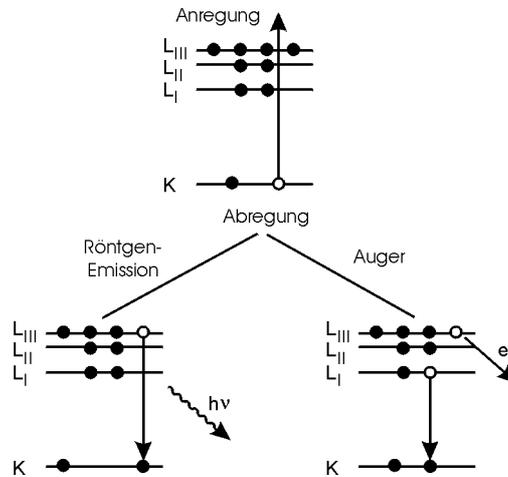
bestimmen. Hierbei bezeichnet $\Delta E = E_{\text{kin, max}} - E_{\text{kin, min}}$ die Breite des Spektrums bzw. den Abstand zwischen der Fermikante $E_{\text{F}} = E_{\text{kin, max}}$ und der sogenannten Abrißkante $E_{\text{kin, min}}$, die der maximal nachweisbaren Bindungsenergie entspricht und an der die Intensität des Spektrums auf Null abfällt. Insbesondere erlaubt die Verschiebung der Abrißkante bei Adsorption die Bestimmung der adsorbatinduzierten Austrittsarbeitsänderung.

Die Ermittlung der Abrißkante wird durch einen Sekundärelektronenuntergrund erschwert. Eine Trennung von Untergrund und Abrißkante wird durch Nachbeschleunigung der emittierten Photoelektronen um einen festen Betrag, typischerweise 2 eV, erreicht.

Bei der Untersuchung von Adsorbaten wird der winkelintegrierten UP-Spektroskopie nach Möglichkeit die winkelaufgelöste UP-Spektroskopie (ARUPS) vorgezogen. Unter Verwendung von polarisiertem Licht gestattet diese eine Unterscheidung von Orbitalen unterschiedlicher Symmetrien, was zum einen die Identifizierung und Zuordnung der Orbitale entscheidend vereinfacht, und zum anderen bei bekannter Zuordnung eine Bestimmung der Adsorptionsgeometrie ermöglicht.

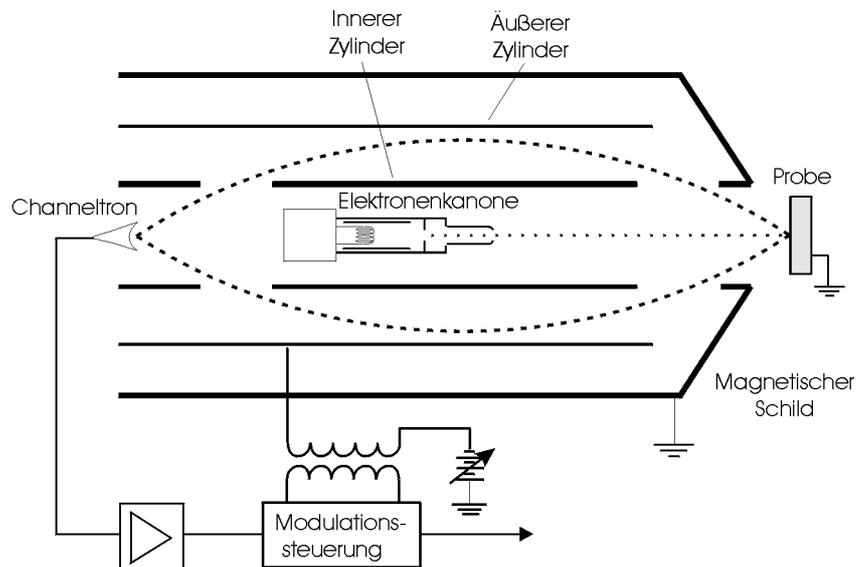
3.3 Die Augerelektronenspektroskopie (AES)

Abb. 3-6:
Mögliche Abregungsmechanismen nach einer K-Ionisation.



Entfernt man Elektronen aus einer der inneren Schalen eines Atoms, so kann dieses durch Aussendung von Röntgenlicht oder über einen strahlungslosen Konkurrenzprozeß, den Auger-Effekt, in den Grundzustand zurückkehren [ERT85]. Beim Auger-Effekt wird die bei der Relaxation der Atomhülle freiwerdende Energie strahlungslos an ein weiteres Elektron abgegeben, welches mit einer für das Element charakteristischen Energie aus dem Atom entweicht (Abb. 3-6). Auger-Übergänge werden durch ein Buchstabentripel beschrieben, das die beteiligten Energieniveaus kennzeichnet. Beispielsweise beschreibt das Tripel KLM die Ionisation eines Atoms in der K-Schale, welche durch ein Elektron aus der L-Schale wieder aufgefüllt wird; als Auger-Elektron wird ein M-Schalen-Elektron freigesetzt. Die Berücksichtigung von Unterschalen geschieht durch angehängte Indizes (s. Abb. 3-6).

Abb. 3-7:
Schematische Darstellung des Augerelektronenspektrometers.



Bezeichnet man mit φ die Austrittsarbeit des Substrats, so gilt für den in Abb. 3-6 dargestellten Fall:

$$E_{kin} = E_K - E_{LI} - (E_{LIII} + e\varphi) + E_R$$

E_R bezeichnet einen Korrekturterm, der z.B. die Änderung der Kernabschirmung nach Entfernen des ersten Elektrons und Matrix-Effekte beinhaltet.

Zur Energieselektion dient zumeist ein Zylinderspiegelanalysator; der Nachweis geschieht mittels eines Channeltrons (Abb. 3-7).

Die Ausdringtiefe von Auger-Elektronen mit typischerweise $E_{kin} \leq 2\text{keV}$ beträgt lediglich wenige Atomlagen. Die hieraus resultierende hohe Oberflächensensitivität prädestiniert die Auger-Elektronenspektroskopie zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von oberflächennahen Regionen. Qualitative Betrachtungen werden durch die Vielzahl an Faktoren, die in die Signalintensität einfließen, erschwert. Neben der Elementkonzentration sind dies Ionisationsquerschnitt, Auger-Ausbeute, Austrittstiefe der Elektronen und Matrixeffekte [HAE78].

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erfolgt die Aufnahme von Auger-Spektren zumeist in ihrer differenzierten Form. Hierzu wird die Energierampe am Zylinderspiegelanalysator mit einer Sinusspannung ($A \sin \omega t$) moduliert und das Ausgangssignal (I) mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers frequenz- und phasensensitiv verstärkt.

Die Entwicklung in eine Taylorreihe zeigt, daß dieses Verfahren unmittelbar das differenzierte Signal liefert:

$$I(E + A \sin \omega t) = \sum \frac{1}{n!} \frac{d^n I(E)}{dE^n} A^n (\sin \omega t)^n$$

Die Wahl der Modulationsamplitude beeinflusst das Ausgangssignal: Mit einer höheren Amplitude geht eine höhere Intensität und eine Verschlechterung des Auflösungsvermögens einher.

3.4 Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Abb. 3-8:
Schematische Darstellung der LEED-Optik.

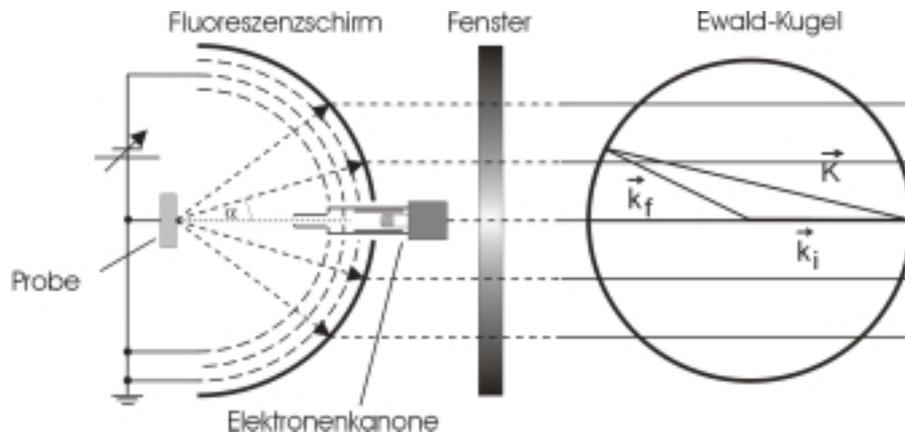


Abb. 3-8. ist eine schematische Darstellung der verwendeten LEED-Optik zu entnehmen. Ein monoenergetischer Elektronenstrahl wird auf die Probe gerichtet und die an der Oberfläche gebeugten Materiewellen auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Zwischen Probe und Schirm befinden sich drei Gitter: Das innerste und das äußerste Gitter liegen auf Probenpotential, am zweiten Gitter ist ein Retardierungspotential angelegt. Durch diese Anordnung lassen sich inelastisch gestreute Elektronen herausfiltern.

Als notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Intensitätsmaxima müssen in Analogie zur Behandlung der Röntgenbeugung am Kristallgitter [ASH76] die beiden ersten *Laue-Bedingungen* erfüllt sein, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

Am Beobachtungsort kommt es nur dann zu konstruktiver Interferenz, wenn die Differenz der Wellenzahlvektoren der ein- und ausfallenden Materiewellen einem Vektor des reziproken Oberflächengitters entspricht:

$$\vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{K}$$

\vec{K} = Vektor des reziproken Gitters.

Das LEED-Bild läßt sich somit als eine *Abbildung des reziproken Gitters* auffassen. Graphisch läßt sich der obige Sachverhalt folgendermaßen darstellen (Abb. 3-8):

Von einem Gitterstab des reziproken Oberflächengitters trägt man den Vektor $-\vec{k}_i$ ab. Den Endpunkt dieses Vektors wählt man als Mittelpunkt einer Kugel mit Radius $k = (2\pi)/\lambda$. Dieses ist die sogenannte *Ewald-Kugel*. Ein Beugungsreflex kann nur in denjenigen Richtungen auftreten, in denen ein Gitterstab des reziproken Gitters die Ewald-Kugel schneidet.

Die Beugung niederenergetischer Elektronen gestattet die Untersuchung von Strukturen mit einer langreichweitigen, periodischen Ordnung, wobei der

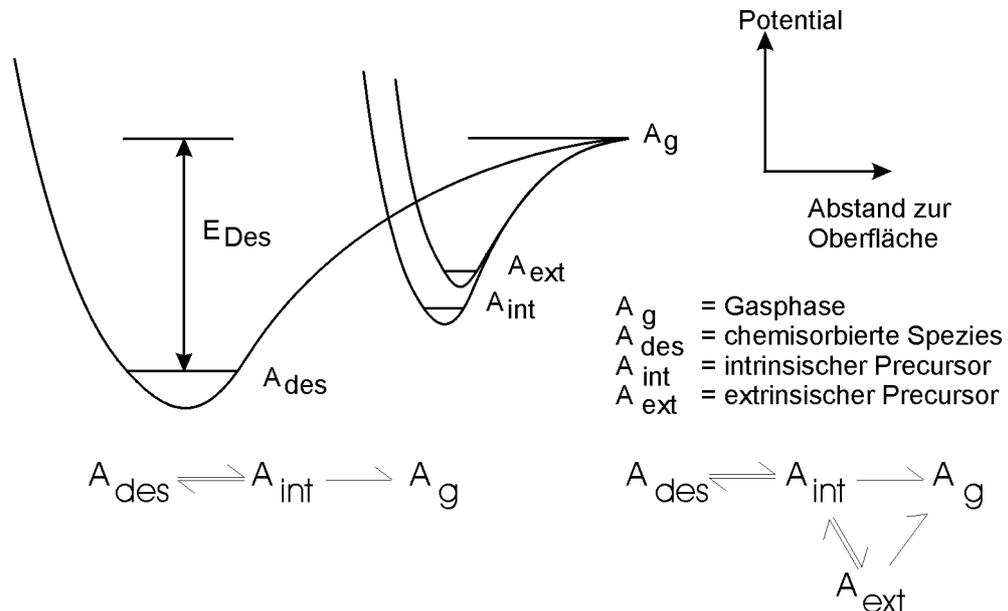
Durchmesser der Reflexe mit zunehmender Größe des periodischen Gebietes abnimmt und damit ein direktes Maß für den Ordnungsgrad bildet.

Aus Adsorbatüberstrukturen lassen sich absolute Bedeckungen gewinnen. Die Bestimmung von Adsorptionsplätzen ist wegen der Translationsinvarianz jedoch nur schwer möglich.

Aufgrund der endlichen Eindringtiefe der Elektronen ist das LEED-Bild durch die dreidimensionale Kristallstruktur moduliert. Die Analyse (und Simulation) der Intensitäten liefert Informationen über die dritte Dimension (I/V-LEED). Durch genaue Untersuchung der Reflexform (SPA-LEED) sind Informationen über die Ordnung der Oberfläche wie Inselgrößen zugänglich. Durch Analyse der diffusen Intensität zwischen den Reflexen lassen sich lokale Strukturen wie z.B. Adsorbatkonfigurationen bestimmen [HOV86].

3.5 Die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Abb. 3-9:
Energiediagramm für die Desorption über einen/zwei Precursor und Beispiele für kinetische Modelle.



Im Zuge eines typischen TDS-Experimentes wird der Probe zunächst eine definierte Dosis eines Adsorbats angeboten. Anschließend wird die Probe kontrolliert aufgeheizt und so die thermische Desorption eingeleitet. Ein Quadrupol-Massenspektrometer mißt den Partialdruck der desorbierenden Spezies, der bei hinreichend hoher Pumpleistung proportional zur Desorptionsrate ist. Durchläuft man diesen Vorgang für verschiedene Anfangsbedeckungen, so lassen sich aus den so gewonnenen Daten zum Beispiel Informationen über die Anzahl der Bindungszustände und deren Aktivierungsenergien für Desorption, sowie die formale Ordnung der Desorption und die Haftwahrscheinlichkeit gewinnen. Ein Vergleich mit simulierten TDS-Spektren gestattet es in einigen Fällen zudem, Aussagen über die Desorptionskinetik oder die Wechselwirkungsenergie zwischen den adsorbierten Molekülen zu machen.

Im Folgenden sollen die gängigsten Desorptionsmodelle kurz angesprochen werden. Eine eingehendere Diskussion der genannten Modelle, sowie Referenzen auf die Originalliteratur finden sich in [BEC93].

Unter der Einschränkung, daß die *Desorption direkt* erfolgt und daß das Adsorbat *keine laterale Wechselwirkung* aufweist, läßt sich die Desorption durch die Polanyi-Wigner-Gleichung beschreiben:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = \nu \cdot \Theta^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}}{RT}\right)$$

Hierbei bezeichnen Θ die Bedeckung, $\frac{d\Theta}{dt}$ die Desorptionsrate, ν den Frequenzfaktor und n die formale Ordnung der Desorption. Der Frequenzfaktor und die Desorptionsenergie können bedeckungsabhängig sein.

Komplizierter gestaltet sich die Beschreibung der Desorption für den Fall, daß ein oder mehrere Vorläuferzustände, sogenannte *Precursor*, vorliegen (s. Energiediagramm in Abb. 3-9). Eine Möglichkeit, sich diesen Systemen zu nähern, bieten kinetische Modelle. Abb. 3-9 zeigt ein Modell für einen einzelnen Precursor, sowie für ein System, bei welchem zwischen einem extrinsischen und einem intrinsischen Precursor zu unterscheiden ist. Unter einem intrinsischen Precursor versteht man einen Vorläuferzustand über einem freien Adsorptionsplatz, unter einem extrinsischen Precursor einen Vorläuferzustand über einem besetzten Adsorptionsplatz.

Bei vielen für die Praxis relevanten Systemen muß *die laterale Adsorbatwechselwirkung* berücksichtigt werden. Als Beispiel für ein solches Modell sei hier nur das in [BEC93] angewendete Gittergasmodell nach ZHDANOV [ZHD8x] erwähnt.

Eine grobe Abschätzung der Desorptionsenergien liefert das Auswerteverfahren nach Redhead [RED62]:

Unter der Annahme der Bedeckungsunabhängigkeit des Frequenzfaktors und der Desorptionsenergie erhält man durch Differentiation der Polanyi-Wigner-Gleichung folgenden Zusammenhang zwischen Desorptionsmaximum und Desorptionsenergie:

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT} = \ln\left(\frac{n\nu\theta^{n-1}}{\beta}T\right) - \ln\left(\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right)$$

Für eine Desorption erster Ordnung ($n=1$) vereinfacht sich diese Beziehung für $10^{13} > \nu/\beta > 10^8$ nach REDHEAD mit einem Fehler von $\pm 1,5\%$ zu

$$\frac{E_{\text{des}}}{RT} = \ln\left(\frac{\nu T}{\beta}\right) - 3,64$$

Für eine ausführliche Diskussion der verschiedenen Auswerteverfahren sei auf [SCH90] bzw. die Originalliteratur [KIN75;FAL77;HAB84] verwiesen.

4

Charakterisierung und Präparation der Oberflächen

4.1 Die Elemente Platin und Zinn

Platin (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$) wurde erstmals 1750 von R. Watson als neues Metall beschrieben. Es ist ein grauweißes, dehnbares Metall, das an Luft beständig ist. Von einigen Elementen wie Schwefel, Phosphor, Blei und Arsen wird es bei höheren Temperaturen angegriffen, bei Raumtemperatur von Salpetersäure und Königswasser. Feinverteiltes Platin (Platinschwamm) absorbiert in großen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff. In dieser Form bildet Platin einen Katalysator für viele technische Prozesse wie z.B. zur Herstellung der Salpeter- und Schwefelsäure. Aufgrund seiner chemischen Reaktionsträgheit und seines hohen Schmelzpunkts findet es auch häufig bei der Herstellung von Laboratoriumsgeräten, sowie elektrischen Kontakten, Elektroden und korrosionsbeständigen Apparateteilen Verwendung. Um eine größere Härte zu erzielen, wird dem Platin zumeist eine geringe Menge Iridium zugesetzt.

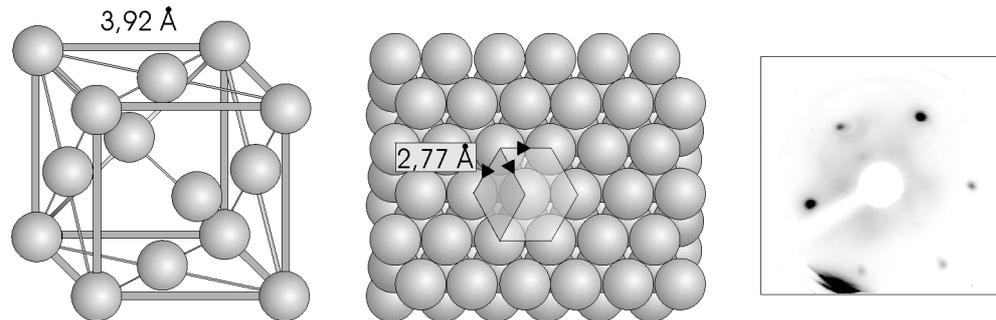
Das sp-Element Zinn (Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2p^2$) ist ein weiches, silberweißglänzendes Metall und kommt in zwei Modifikationen vor: β -Zinn bildet beim Erstarren tetragonale Kristalle; unterhalb von 13,2 °C wandelt es sich in eine nichtmetallische, kubische Modifikation, α -Zinn, um, die gewöhnlich als graues Pulver auftritt. Bei höheren Temperaturen verbrennt Zinn zu weißem Zinndioxid. Starke Säuren und Basen greifen es an. Zinn dient vor allem zur Herstellung von Weißblech, Loten, Legierungen und Stanniolen. Der Atomradius ist mit 3,01 Å um 9% größer als der des Platins (2,77 Å). Die Oberflächen-

energie fällt mit $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ gegenüber Platin ($18,1 \cdot 10^{-5} \text{ J/cm}^2$) deutlich geringer aus.

4.2 Die Pt(111)-Oberfläche

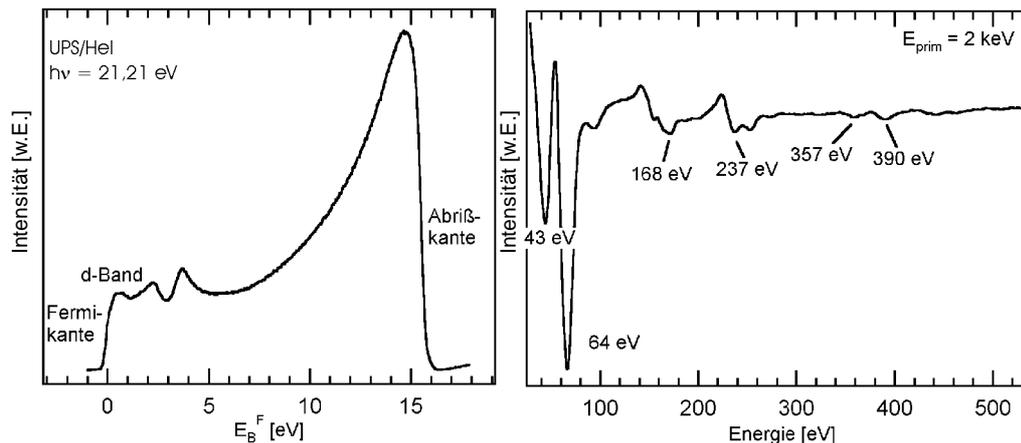
Platin kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten (fcc) Struktur mit einer Gitterkonstanten von $3,92 \text{ \AA}$. Der Abstand nächster Nachbarn in der (111)-Ebene beläuft sich auf $2,77 \text{ \AA}$ [SCH44]. Aufgrund der Stapelfolge zeigt das LEED-Bild der (111)-Oberfläche eine dreizählige Symmetrie (Abb. 4-1).

Abb. 4-1:
Die (111)-Oberfläche von Platin.



In Abb. 4-2 sind das Auger- und das UP-Spektrum der reinen Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Das fast vollständig besetzte d-Band wird von der Fermikante geschnitten. Bei $2,2 \text{ eV}$ und $3,7 \text{ eV}$ finden sich zwei resonanzartige Intensitätsüberhöhungen, die auch in der Literatur Erwähnung finden [LES84;WER85]. Die Austrittsarbeit wurde zu $6,2 \pm 0,1 \text{ eV}$ ermittelt, was im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Literatur übereinstimmt [GUM90].

Abb. 4-2:
Auger- und Hel-UP-Spektrum der reinen Pt(111)-Oberfläche.



Zur Präparation einer sauberen und glatten Oberfläche wurde der Platinkristall 10 min bei einer Probertemperatur von 900 K mit Argonionen der Energie 1 keV und einem Ionenstrom von $2,5 \mu\text{A}$ gesputtert und nachfolgend zur Ausheilung der Sputterschäden 2 min auf 1150 K geheizt. Das in der Literatur häufig erwähnte Rösten, d.h. die Oxidation von Verunreinigungen in einer Sauerstoffatmosphäre, erwies sich als unnötig.

4.3 Die Pt_xSn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen

Nach PAFFETT et al. wächst Zinn bei Depositionstemperaturen unterhalb von 320 K Zinn auf der Pt(111)-Oberfläche im Stranski-Krastanov-Modus auf [PAF89b]. Die Monolagenbedeckung beträgt 0,6 Zinnatome pro Platinatom [PAF89b]. Bei 0,33 ML und 0,5 ML finden sich eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - bzw. eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur. Abb. 4-3 ist die Auger-Temperserie für eine Anfangsbedeckung von 0,8 ML zu entnehmen. Zwischen 700 und 850 K sowie 980 und 1050 K zeigen sich zwei metastabile Phasen, denen die in Abb. 4-4 dargestellten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - bzw. $p(2 \times 2)$ -LEED-Strukturen zugeordnet sind.

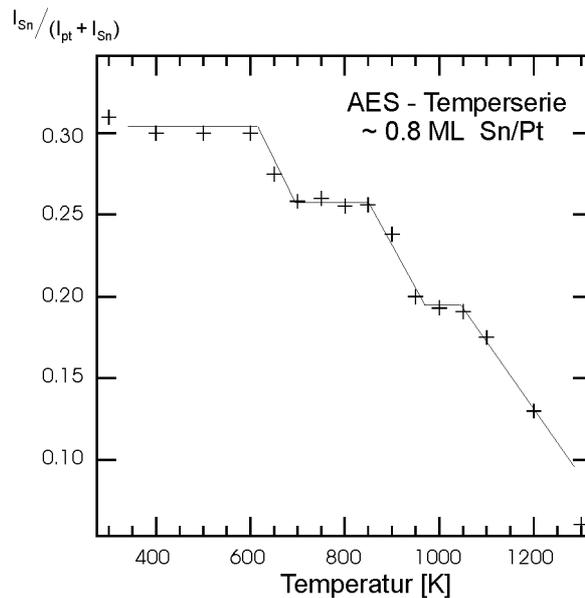


Abb. 4-3: Auger-Temperserie von Sn auf Pt(111).

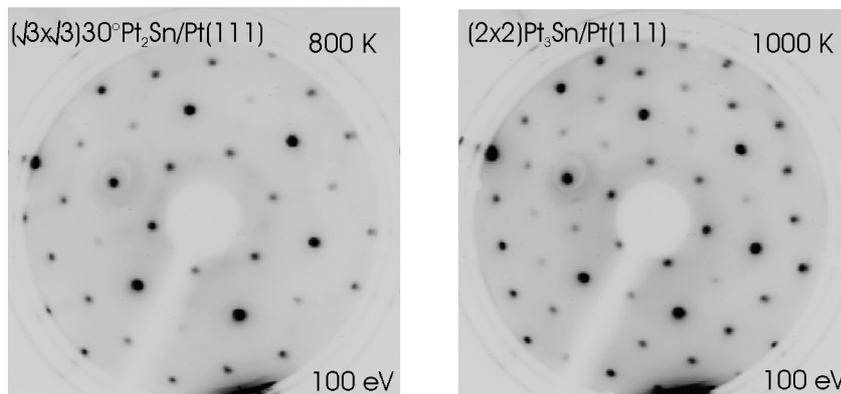


Abb. 4-4: LEED-Aufnahmen der beiden Pt_xSn/Pt(111) - Oberflächenlegierungen.

Die beiden Phasen entsprechen zwei von PAFFETT et al. als Oberflächenlegierungen der Stöchiometrien Pt₂Sn bzw. Pt₃Sn identifizierten Phasen, zu denen sie durch Heizen einer mit Anfangsbedeckungen oberhalb von 0,60 ML bzw. zwischen 0,25 und 0,60 ML vorbelegten Oberfläche auf 1000 K gelangten. Die Kugelmodelle der beiden Legierungen sind in Abb. 4-5 dargestellt. Abb. 4-6 zeigt STM-Aufnahmen von BATZILL [BAT00], in denen die Pt-Atome als helle Punkte abgebildet werden. Im linken Teil der Aufnahme ist eine $p(2 \times 2)$ -Domäne, im rechten Teil eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Domäne auszumachen. Zur Verdeutlichung sind die jeweiligen Einheitszellen eingezeichnet.

Zumindest im Falle der $p(2 \times 2)$ -Oberfläche zeichnet sich - wie Adsorptionsexperimente für Cyclopenten zeigen - die gemäß der hier gewählten Vorschrift hergestellte Legierung im Vergleich zu der nach PAFFETTS Vorgehensweise präparierten Oberfläche durch eine größere Homogenität aus.

Abb. 4-5:
Kugelmodelle der
Legierungsflächen.

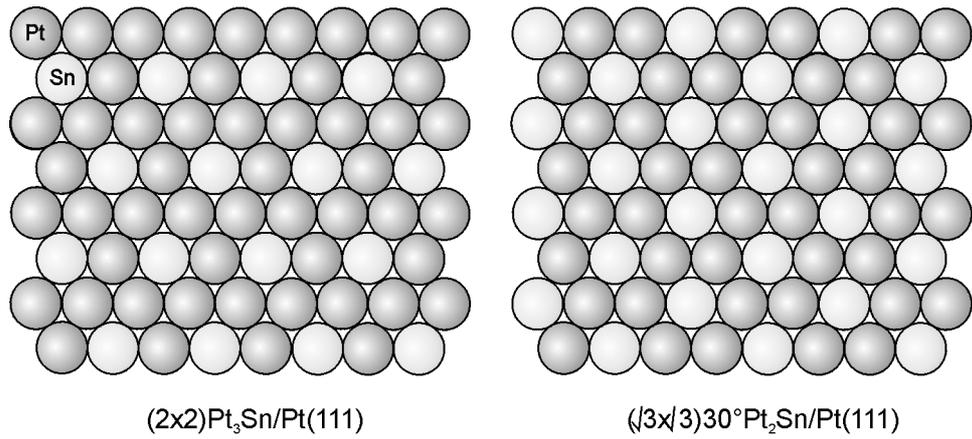
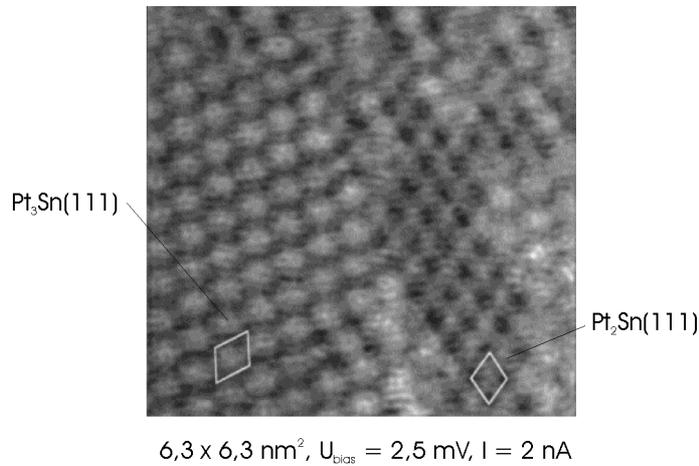
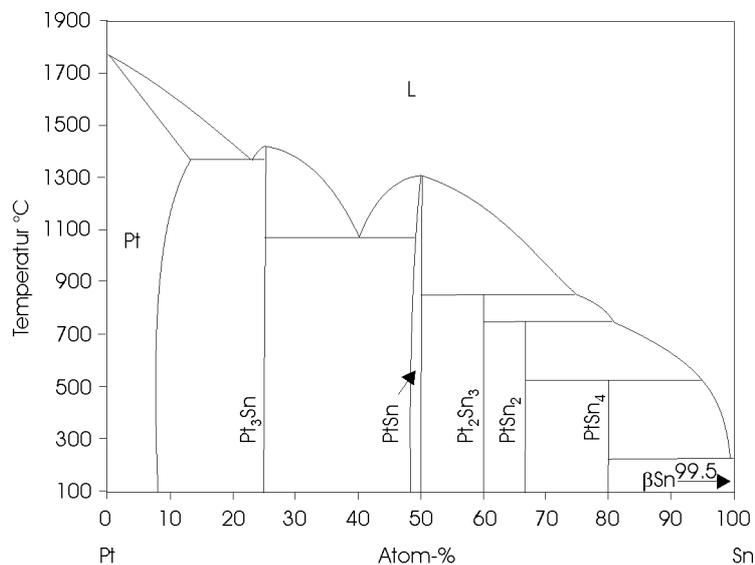


Abb. 4-6:
STM-Aufnahmen
der Legierungs-
oberflächen. Aus
[BAT00].



Anders als die Pt₂Sn-Oberflächenlegierung findet die Pt₃Sn-Oberflächenlegierung ihre Entsprechung als intermetallische Verbindung im Volumen (Abb. 4-7), deren (111)-Ebene durch ATREI mittels IV-LEED untersucht wurde [ATR92]. Sowohl die Oberflächenlegierung als auch die (111)-Oberfläche der Volumenlegierung zeigen eine Korrugation der Sn-Atome um +0,2 Å [OVE91;ATR92].

Abb. 4-7:
Phasendiagramm
des binären
Systems Sn/Pt. Aus
[MAS90].



OVERBURYs Arbeit erbrachte den Nachweis, daß es sich bei beiden Oberflächenphasen um Monolagenlegierungen handelt wie man sie auch im Falle der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Legierungen von Sn mit Cu(111), Ni(111) und Pd(111) findet [OVE91; LEE97]. Im Unterschied hierzu postuliert GALEOTTI, basierend auf XPD-Untersuchungen, für die $p(2 \times 2)$ -Pt₃Sn/Pt(111)-Phase eine Multilagenlegierung, wie sie auch von LEE für die $p(2 \times 2)$ -Pd₃Sn/Pd(111)-Legierung vermutet wird [GAL94; LEE97]. GALEOTTIs hohe Anfangsbedeckung (4-5 ML) und die niedrige Übergangstemperatur von 400 K, unter der die beobachtete Legierung auftritt, lassen jedoch vermuten, daß ihre und die von PAFFETT nachgewiesene Legierung nicht identisch sind. Hierfür spricht auch, daß es nach längeren Meßperioden in Folge der Anreicherung der oberflächennahen Regionen durch eindiffundiertes Zinn auch bei den vorliegenden Untersuchungen bereits unterhalb von 600 K zur Ausbildung einer $p(2 \times 2)$ -Struktur kommt, wohingegen der Temperaturbereich, in dem die $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung stabil ist, mit zunehmendem Sn-Gehalt der oberflächennahen Regionen schmaler ausfällt. Die größere Stabilität der Pt₂Sn/Pt(111)-Legierung gegenüber der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche wird auch durch theoretische Untersuchungen von TERAOKA gestützt [TER90].

In der Literatur wird der Einfluß der Zinnatome überwiegend als „Site-Bloking“-Effekt verstanden [PAF89a]. Die in den UP-Spektren aus Abb. 4-8 ersichtliche Dämpfung des d-Bandes und die Absenkung seines Schwerpunktes um ca. 0,2 eV zu höheren Bindungsenergien lassen jedoch darüber hinaus auf eine Modifikation der elektronischen Eigenschaften der Pt-Matrix schließen, welche sich auch in der Verringerung der Desorptionsenergie von Ethen auf Pt_xSn/Pt(111) [TSA97a] und der in BATZILLS STM-Untersuchungen aufgezeigten Verringerung der Ladungsdichte am Fermi-niveau äußert [BAT00].

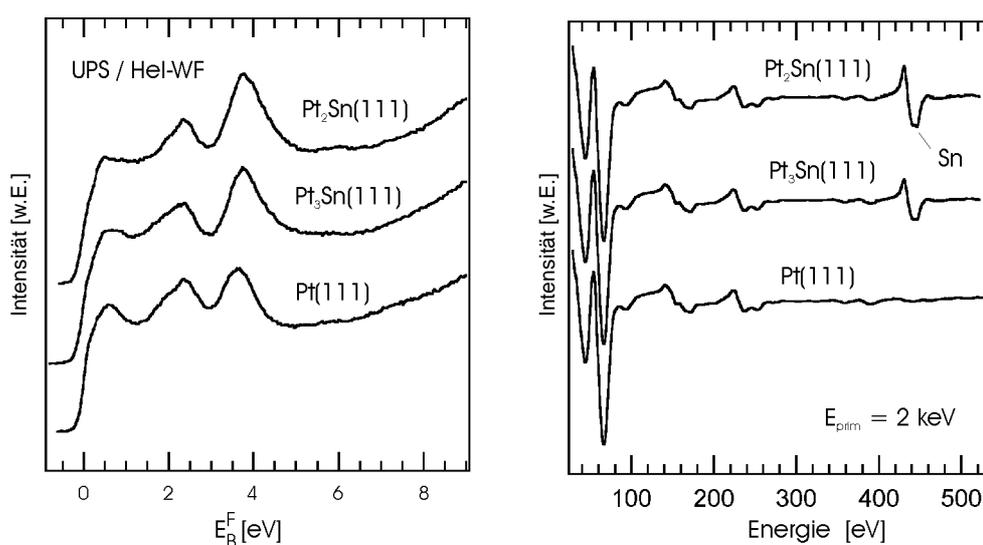


Abb. 4-8:
Auger- und UP-Spektren der Pt_xSn/Pt(111)-Legierungen.

Das Einlegieren der Zinnatome zieht einen geringeren Überlapp der Pt-d-Orbitale untereinander nach sich. Da dies nach NORSKOV et al. unter der Annahme einer gleichbleibenden Bandpopulation eine Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes zu niedrigeren Bindungsenergien zur Folge haben sollte [RUB97], muß von einer Wechselwirkung des Pt-d-Bandes mit Sn-sp-Elektronen und einem Elektronentransfer vom Zinn zum Platin ausgegangen werden. Bestätigung findet diese Vermutung in einer theoretischen Studie durch PICK [PIC99], welche eine Hybridisierung von Pt-d- und Sn-p-Zuständen und eine hieraus resultierende Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes zu höheren Bindungsenergien vorhersagt.

Hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften erweisen sich jedoch die $p(2 \times 2)$ -Oberflächenlegierung und die Multilagenlegierung als identisch.

Die Austrittsarbeit beträgt im Falle beider Legierungsoberflächen $5,6 \pm 0,1$ eV, was gegenüber Pt(111) eine Absenkung um 0,6 eV bedeutet.

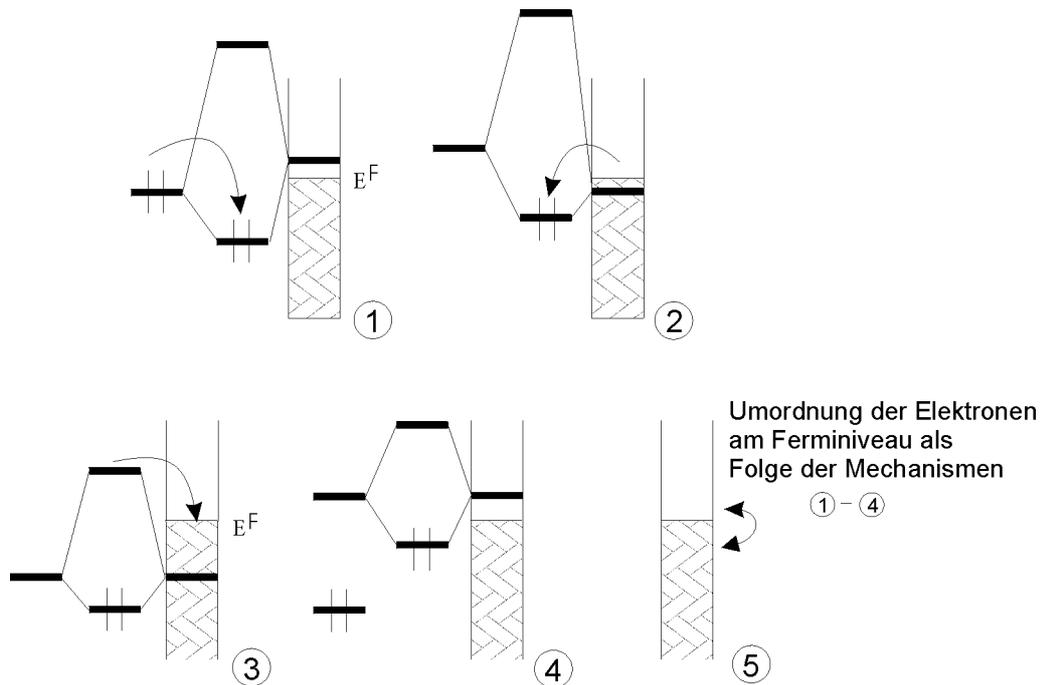
5

Die Wechselwirkung von Kohlenwasserstoffen mit Übergangsmetallen

Nach HOFFMANN tragen zur Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung vier Mechanismen bei, die in Abb. 5-1 schematisch dargestellt sind [HOF87]. An den ersten beiden Mechanismen sind je ein besetztes Molekülorbital und ein unbesetzter Substratzustand bzw. ein unbesetztes Molekülorbital und ein besetzter Substratzustand beteiligt. Es kommt zur Ausbildung eines neuen oberhalb des Fermi-Niveaus liegenden antibindenden Orbitals und eines unterhalb des Fermi-Niveaus befindlichen bindenden Orbitals, das von Elektronen besetzt wird. Hierbei entspricht Mechanismus 1 der von der Molekülorbital-Theorie (MO-Theorie) der Metallcarbonyle her bekannten Hinbindung, Mechanismus 2 der Rückbindung. In beiden Fällen wird Ladung aus ursprünglich bindenden in ursprünglich antibindende Orbitale verschoben. Somit führt die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche sowohl zu einer Schwächung der intramolekularen Bindungen des Adsorbats als auch zu einer Schwächung der Bindungen zwischen den Substratomen. Im Zuge des dritten Mechanismus wechselwirken zwei besetzte Orbitale und es werden zunächst sowohl das bindende, als auch das antibindende Orbital besetzt. Bei Annäherung des Moleküls an die Oberfläche verschiebt das antibindende Orbital über das Fermi-Niveau hinaus, seine Elektronen werden an Zustände am Fermi-Niveau abgegeben. Dieser Prozeß ist für die aktivierte Adsorption maßgeblich. Ist der Überlapp zwischen Substrat und Adsorbat zu gering, um das antibindende Orbital über das Fermi-Niveau anzuheben, so bewirkt dies eine Destabilisierung der Bindung (Pauli-Repulsion). Am

vierten Mechanismus nehmen schließlich zwei unbesetzte Zustände teil, wobei das bindende Orbital Elektronen vom Fermi-Niveau aufnehmen kann.

Abb. 5-1:
Die Wechselwirkung zwischen Metalloberfläche und Adsorbatmolekül nach HOFFMANN [HOF87].



Die Wechselwirkungen 3 und 4 beschreiben qualitativ Mechanismen, welche nur auf Festkörperoberflächen möglich sind. Dasselbe gilt für die Wechselwirkung 5, die eine Umordnung der Zustände am Fermi-Niveau als Folge der Mechanismen 1 bis 4 beinhaltet. Dies kann so verstanden werden, daß Elektronen, wie z.B. bei 3, nicht wirklich über das Fermi-Niveau angehoben werden, sondern am Fermi-Niveau ins Innere des Festkörpers verschoben werden.

Da die räumliche Struktur der d-Orbitale beim Einbau eines Atoms in ein Kristallgitter weitestgehend erhalten bleibt, werden die d-Band-Zustände von Übergangsmetallen bei qualitativen Betrachtungen zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen durch Atomorbitale approximiert. Dies erklärt auch die lokale Natur der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung und ihre Analogie zur Organometallchemie wie sie häufig in der Literatur für qualitative Aussagen herangezogen wird.

Unter den Olefinen ist das Adsorptionsverhalten am umfassendsten für das Ethenmolekül untersucht. Auf zahlreichen Oberflächen wie z.B. Cu(111), Pd(111) und Rh(111) läßt sich die Ethen-Substrat-Wechselwirkung analog zum Dewar-Chatt-Duncanson-Modell [CHA51] der π -Bindung des Ethens in Übergangsmetallkomplexen als Hinbindung aus dem $\pi_{C=C}$ -Orbital des Ethens in einen unbesetzten Metall-Zustand (d_{z^2}) und der Rückbindung eines besetzten Metall-Zustandes (d_{xz}, d_{yz}) in das $\pi^*_{C=C}$ -Orbital beschreiben [TUR97; GAT82; BEN88]. In Abb. 5-2 ist dieser Bindungsmechanismus schematisch dargestellt. Er entspricht im wesentlichen HOFFMANNs Modell unter Beschränkung auf die beiden Grenzorbitale, für die die stärkste Wechselwirkung erwartet werden kann [BEN88].

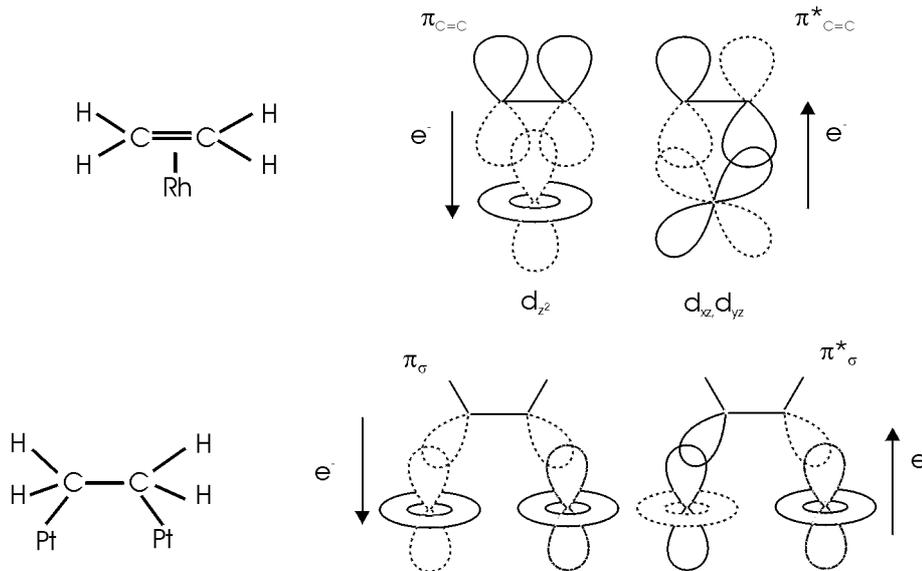


Abb. 5-2:
Die π - und die $di\text{-}\sigma$ -
Bindung von Olefinen
am Beispiel
des Ethens.

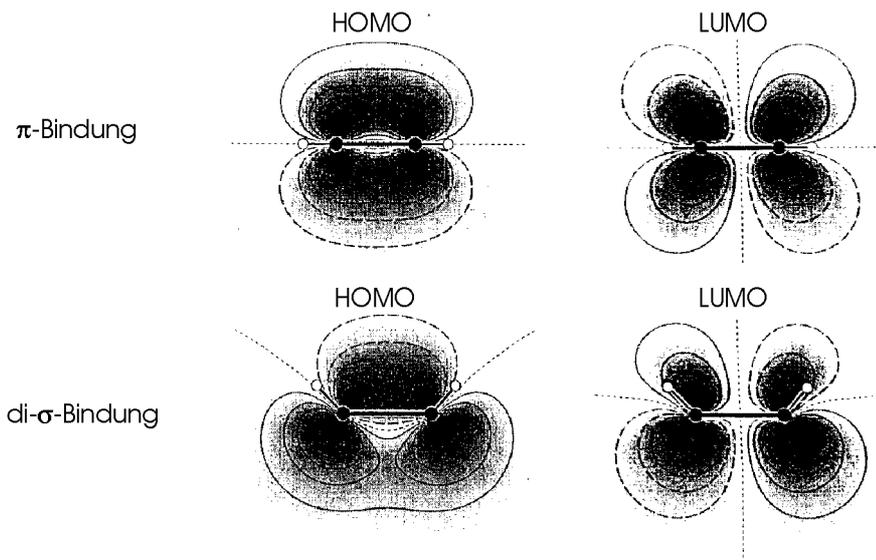


Abb. 5-3:
Isolinienrepräsentation
der Grenzorbitale von π -
und σ -
gebundenem Ethen
nach NEUMANN.
Aus [NEU96].

Infolge des Ladungsabtransports aus dem bindenden $\pi_{C=C}$ -Orbital und der partiellen Besetzung des antibindenden $\pi^*_{C=C}$ -Orbitals kommt es bei der Adsorption zu einer Verringerung der Bindungsordnung, die z.B. von BENT für Rh(111) mit 1,5 angegeben wird [BEN88].

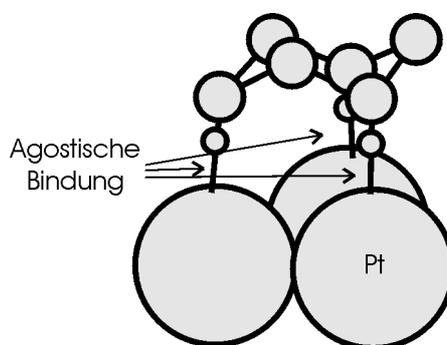
Bei einigen Oberflächen wie z.B. Ni(111), Ru(0001) und Pt(111) fällt die Bindungsordnung auf Werte unterhalb von 1,4 ab; zudem kommt es zu einer deutlichen Abwinkelung der CH-Äste. Die Bindungsverhältnisse ähneln hier denen im Dibromoethan, d.h. die olefinischen Kohlenstoffatome des isolierten Ethenmoleküls sind sp^3 -hybridisiert und die Bindung zur Oberfläche besitzt vorwiegend $di\text{-}\sigma$ -Charakter. Abb. 5-2 zeigt eine schematische Darstellung für $di\text{-}\sigma$ -gebundenes Ethen auf Pt(111), wie sie nach HOFFMANNs Konzept verstanden werden kann. Das π_{σ} - und das π^*_{σ} -Orbital des rehybridisierten Ethenmoleküls

wechselwirkt mit den beiden aus den d_{z^2} -Orbitalen des Platins erzeugten Substratzuständen gemäß den Mechanismen 2 und 3.

Eine Isoliniendarstellung der Grenzorbitale von π - und di- σ -gebundenem Ethen zeigt Abb. 5-3.

Die hier geführte Diskussion und die genannten Extremfälle - namentlich die π - und di- σ -Bindung - sind auf größere Alkene übertragbar. Aufgrund ihrer räumlichen Ausdehnung ist neben einer Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung über die Doppelbindung auch eine Bindung über Wasserstoffatome zu erwarten, wie man sie auf Übergangsmetallkomplexen vorfindet und die für die Adsorption gesättigter Kohlenwasserstoffe wie z.B. die beiden zyklischen Alkane Cyclopentan und Cyclohexan maßgeblich ist [AVE85; LAN93; HOF80; LAM94]. In der Literatur wird diese Mehrzentrenbindung als *agostische Bindung* bezeichnet.

Abb. 5-4:
Cyclohexan auf
Pt(111).



Eine Beschränkung auf die Grenzorbitale ist im Gegensatz zu den Olefinen bei der Adsorption von Aromaten auf Übergangsmetallen nicht mehr zulässig. Aus UPS-Studien zur Adsorption von Benzol auf einer Reihe von Übergangsmetallen wie z.B. Pt(111) [SOM87], Ni(111) [KOS99] und Pd(111) [NET83] geht neben einer deutlichen Stabilisierung des HOMO's weiterhin eine Beteiligung des nächst tieferliegenden π -Orbitals an der Bindung zum Substrat hervor. Dem Benzolmolekül wird gemeinhin die Rolle eines reinen Elektronendonors zugesprochen, der Rückbindung wird hier keine größere Bedeutung beigemessen [AND84a; JIN91].

6

Cyclopentenadsorption

6.1 Literaturübersicht

Die umfassende Charakterisierung der Cyclopentenadsorption auf Pt(111) war in der Vergangenheit bereits Gegenstand von HREELS- und TDS-Studien durch AVERY sowie XPS- und TDS-Untersuchungen durch HENN [AVE84a,b; HEN89]. Demnach chemisorbiert Cyclopenten bei 100 K unter Ausbildung einer di- σ -Bindung. Die Sättigungsbedeckung wird mit 0,24 Cyclopentenmolekülen pro Platinatom angegeben. Im Widerspruch zu den experimentellen Erkenntnissen beschreiben Extended-Hückel-Rechnungen durch BRIZUELA die Wechselwirkung zwischen Cyclopenten und Pt(111) als Physisorption, wobei das Molekül auf einem Dreifachmuldenplatz zu liegen kommt [BRI98a]. Eine experimentelle Bestimmung des Adsorptionsplatzes steht bislang aus.

Oberhalb von 250 K dehydrieren die Cyclopentenmoleküle zu aromatischen C₅-Ring (Cyclopentadienyl), für den AVERY eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^0$ -Struktur entsprechend einer Bedeckung von 0,14 C₅H₅-Molekülen pro Platinatom vorschlägt [AVE84a,b]. HENNS Untersuchungen konnten diesen Wert bestätigen. Zudem konnte er zeigen, daß bei Sättigung 40% dehydrieren, während die verbleibenden Adsorbatmoleküle intakt desorbieren [HEN89].

Nach BRIZUELA erfolgt der Dehydrierungsprozeß unter sequentieller Abspaltung der Wasserstoffatome, die einer simultanen Spaltung der CH-Bindungen vorgezogen wird [BRI99].

Dem reaktiv geformten Aromaten kommt bei der Bindung die Rolle eines reinen Elektronendonors zu, die Rückbindung ist nur von untergeordneter Bedeutung. Am stärksten unterliegt nach BRIZUELA auf Seiten des Platins das 5d_{z²}-Orbital der Wechselwirkung mit dem auf einem Dreifachmuldenplatz adsorbierten Intermediat [BRI98b], das oberhalb von 450 K seinerseits vollständig dehy-

driert und eine Graphitschicht auf der Oberfläche zurückläßt [AVE84a,b; HEN89].

Intermediäres Cyclopentadienyl konnte auch bei der Dehydrierung von Cyclopenten auf Rh(111) [NET88a], von Cyclopentadien auf Pt(111) [AVE86; MAN98], Rh(111) [NET88b] und Cu(100) [SUN97] sowie Cyclopentan auf Pt(111) [AVE85; CAM89c] nachgewiesen werden.

Neben Pt(111) ist die Cyclopentenadsorption bislang lediglich auf Rh(111) untersucht. NETZER konnte mittels UPS und TDS zeigen, daß die Dehydrierung von Cyclopenten hier erst bei Adsorptionstemperaturen ab 290 K unter Bildung intermediären Cyclopentadienyls erfolgt [NET88a]. Bei niedrigeren Temperaturen tritt an die Stelle des C₅-Ringes nach NETZER η^4 -Cyclopentan.

6.2 Die Cyclopentenadsorption auf Pt(111)

Die in Abb. 6-1 dargestellten TD-Spektren von molekular desorbierendem Cyclopenten und reaktiv geformten Wasserstoff reproduzieren ältere durch AVERY und HENN veröffentlichte Messungen [AVE84a,b; HEN89]. Weitere Produkte konnten in Einklang mit der Literatur nicht detektiert werden.

Oberhalb einer Dosis von 1,5 L zeigt sich in den TD-Spektren von molekularem Cyclopenten ein einzelner Desorptionszustand bei 286 K, der mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und bei Sättigung 280 K erreicht. Unter der Annahme eines Frequenzfaktors von 10^{13} s^{-1} und einer Desorption erster Ordnung entspricht dies nach REDHEAD Desorptionsenergien von 80 kJ/mol bzw. 79 kJ/mol [RED62], was in guter Übereinstimmung zur Desorption von Ethen auf Pt(111) steht [PEL00; STE82] und als erster Hinweis auf ähnlich geartete Bindungsverhältnisse von Cyclopenten und Ethen gewertet werden kann. Die Angabe einer Desorptionsenergie ist von daher gerechtfertigt, da HENN in TDS-Untersuchungen mit koadsorbiertem Bismut die desorptionslimitierte Natur dieses Zustandes nachweisen konnte [HEN89]. Bei einer Dosis von 3,0 L geht die Desorption molekularen Cyclopentens aus der ersten Lage in Sättigung. HENNS XPS-Messungen ergeben für die Monolage eine Bedeckung von 0,24 Cyclopentenmolekülen pro Platinatom, was $3,6 \cdot 10^{14}$ Molekülen pro cm^2 entspricht. Gleichzeitig bildet sich ein weiterer Desorptionszustand bei 136 K aus, welcher der Multilage zugeordnet werden kann und dessen Desorptionsenergie von 37 kJ/mol mit dem in der Literatur für die Verdampfungsenthalpie angegebenen Wert von 35 kJ/mol [PED86] in Einklang steht.

Das Fehlen nachweisbarer Mengen desorbierenden Cyclopentens für niedrige Bedeckungen (<1,8 L) deutet auf die Dehydrierung des Adsorbats hin, was durch die in Abb. 6-1 dargestellten H₂-TD-Spektren belegt wird. Bei niedrigen Belegungen sind zwei Zustände bei 334 K und 508 K auszumachen, die für hohe Bedeckungen nach 295 K bzw. 496 K verschieben, sowie ein breiter

Desorptionsbereich, der sich von 530 K bis 750 K erstreckt. Die Wasserstoffentwicklung geht bei 2,0 L in Sättigung.

Für hohe Cyclopentenbelegungen beobachtet AVERY das gleichzeitige Einsetzen der Cyclopenten- und Wasserstoffdesorption und wertet dies als Beleg für die reaktionslimitierte Desorption im ersten H_2 -Desorptionszustand für hohe Belegungen [AVE84a,b], was allerdings weder bei HENN noch in den vorliegenden Untersuchungen Bestätigung findet.

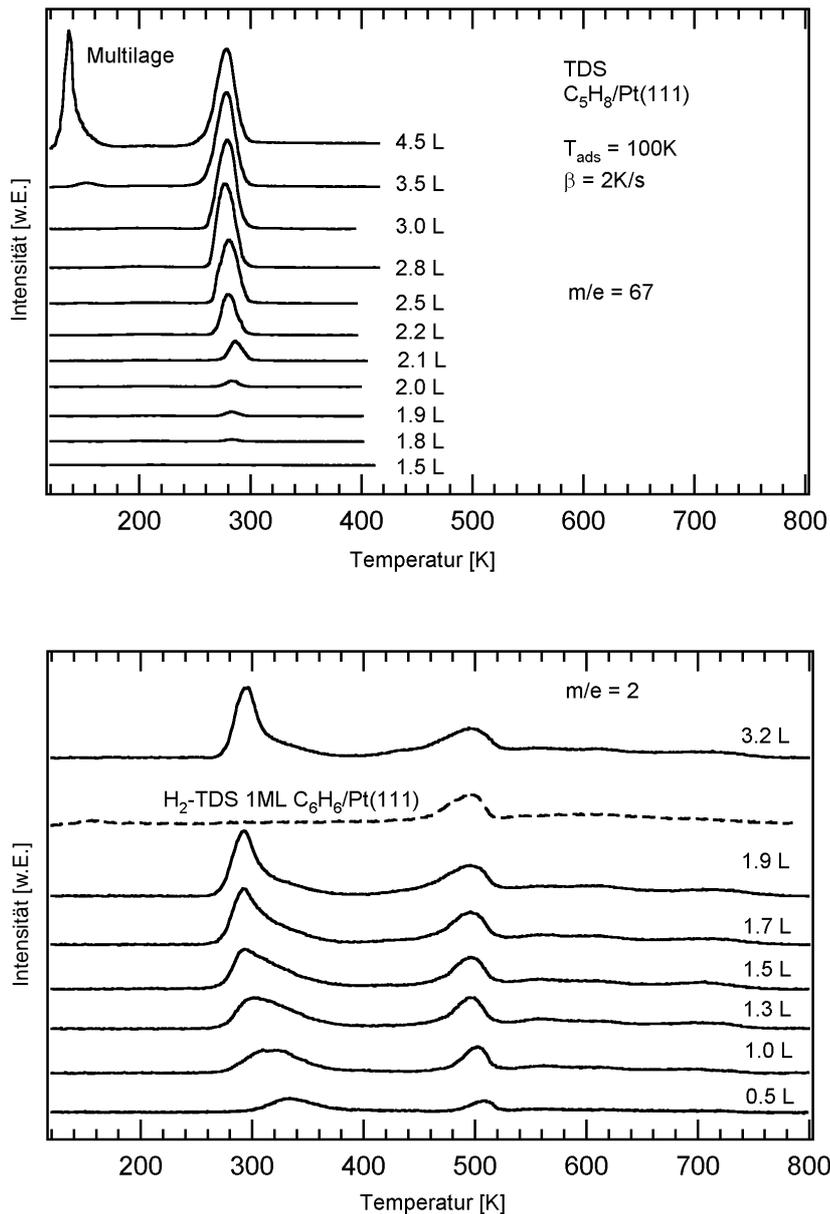


Abb. 6-1:
TD-Spektren von
molekular desorbie-
rendem Cyclopenten-
und reaktiv
geformtem Wasser-
stoff.

Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß das Massenspektrometer den Teilchenfluß durch die Ionisationsquelle mißt und sich die Empfindlichkeit folglich umgekehrt proportional zur mittleren Molekülgeschwindigkeit verhält, wurden die Spektren zur quantitativen Auswertung mit \sqrt{T} multipliziert.

Es zeigt sich, daß im ersten Desorptionszustand pro adsorbiertem Cyclopentenmolekül $3,0 \pm 0,2$ Wasserstoffatome desorbieren, d.h. das Adsorbat unter Abspaltung von drei Wasserstoffatomen zu einer C_5H_5 -Spezies dehydriert, die ihrerseits oberhalb von 495 K vollständig unter Freisetzung der verbleibenden Wasserstoffatome zerfällt und auf der Oberfläche eine Graphitschicht zurückläßt. Letztere konnte mittels AES nachgewiesen werden. Der hier angegebene Fehler entspricht der Standardabweichung des über die Spektren aus Abb. 6-1 errechneten Mittelwertes. Bei 430 K läßt sich im H_2 -Spektrum eine weitere Schulter erkennen, die von HENN auf die Dehydrierung der reaktiv geformten C_5H_5 -Spezies an Defekten zurückgeführt wird [HEN89]. Zwar läßt sich diese auch in AVERYS TD-Spektren ausmachen, bleibt dort allerdings unerwähnt [AVE84a,b].

Mittels eines einfachen kinetischen Modells eines konkurrierenden Desorptions- und Reaktionspfades konnten HENN et al. für die Dehydrierung von Cyclopenten zu C_5H_5 eine Aktivierungsbarriere von 60 kJ/mol bestimmen, die damit um 20 kJ/mol unterhalb der Desorptionsenergie liegt.

Die Ähnlichkeit der H_2 -Entwicklung oberhalb von 450 K mit der H_2 -Desorption in Zuge der Dehydrierung von Benzol auf Pt(111) (Abb. 6-1) läßt bereits vermuten, daß es sich bei der C_5H_5 -Spezies um einen aromatischen C_5 -Ring (Cyclopentadienyl) handelt. Diese Vermutung werden die im Folgenden dargestellten HREELS- und UPS-Messungen in Einklang mit der Literatur belegen.

Basierend auf einer Abschätzung des Van-der-Waals-Radius des Cyclopentadienylanions postuliert AVERY eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^0$ -Struktur, was einer Bedeckung von $2,1 \cdot 10^{14}$ Molekülen pro cm^2 bzw. 0,14 C_5H_5 Molekülen pro Substratom entspricht und mit seiner durch Flächenvergleich der H_2 -Entwicklung nach Adsorption von Cyclopenten und Wasserstoff auf Pt(111) ermittelten C_5H_5 -Bedeckung von $(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{14}$ Molekülen pro cm^2 näherungsweise übereinstimmt. HENNS XPS-Untersuchungen reproduzieren den obigen Wert. Eine LEED-Überstruktur zur Verifizierung von AVERYS Annahme konnte in den vorliegenden Untersuchungen nicht gefunden werden.

In Abb. 6-2 sind die HREEL-Spektren einer Multi- und einer Monolage Cyclopenten einander gegenübergestellt. Letztere wurde durch Heizen der kondensierten Phase auf 200 K präpariert. Eine vergrößerte Darstellung der CH-Streckschwingungen zeigt Abb. 6-3. Die Primärenergie des einfallenden Elektronenstrahls beträgt wie auch im Folgenden 5 eV, die Halbwertsbreite liegt unterhalb von 4,0 meV. Beide Spektren stimmen, abgesehen von dem deutlich besseren Auflösungsvermögen, mit den Messungen AVERYS überein [AVE84a,b]. Eine Normalmodenzuordnung gestaltet sich aufgrund der großen Anzahl an Freiheitsgraden als schwierig. Das Ergebnis ist für die Multilage in Tab. 6-1 zusammengefaßt.

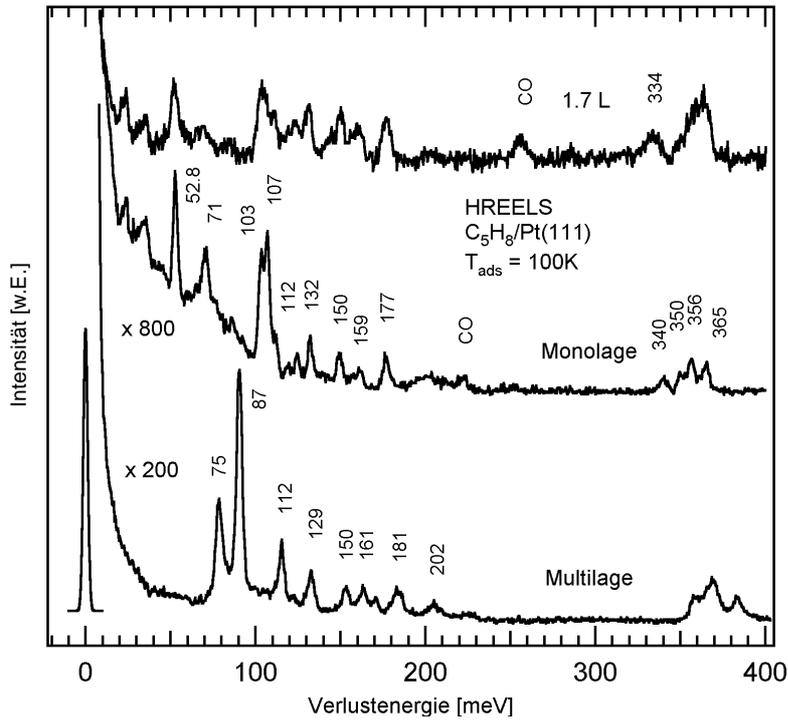


Abb. 6-2: HREEL-Spektren der kondensierten Phase, sowie einer Mono- und einer Submonolage Cyclopenten auf Pt(111).

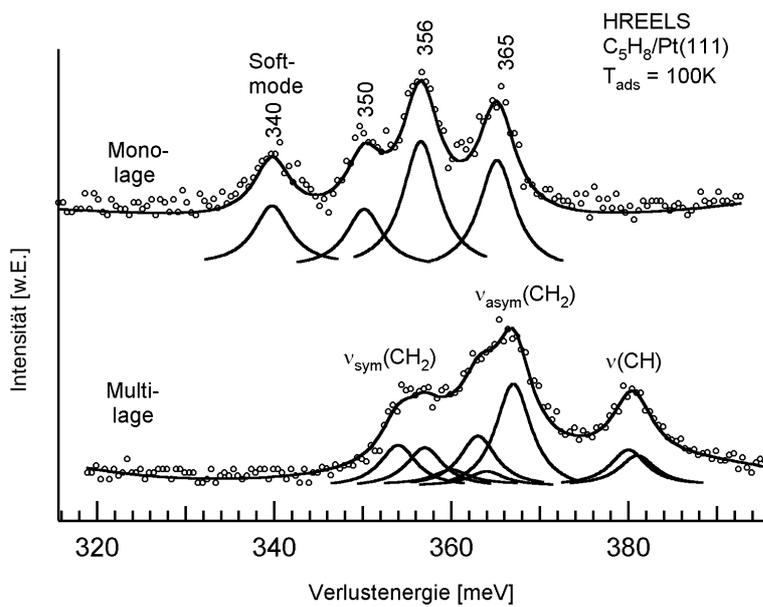


Abb. 6-3: CH-Streckschwingungen von Cyclopenten auf Pt(111).

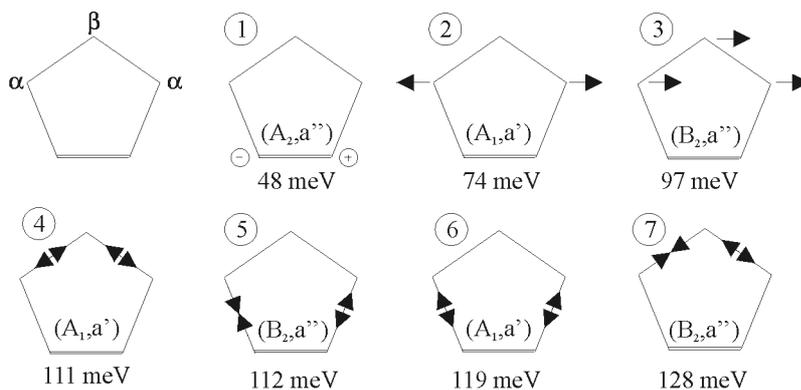


Abb. 6-4: In Tab. 6-1 und Tab. 6-2 aufgeführte Gerüstschwingungen von Cyclopenten; Energien nach [VIL79].

Mode	(C _{2v} , C _s)	Gasphase [VIL79] [meV]	SCF [ALL92] [meV]	Multilage <i>eigene Messung</i> [meV]	Multilage [AVE84a] [meV]
$\delta(\text{CCC})$ 2	(A ₁ , a')	74	74	75	77
$\omega(\text{CH})$	(B ₁ , a')	86	87	87	87
$\nu(\text{C-C})$ 4 $\nu(\text{C-C})$ 5	(A ₁ , a') (B ₂ , a'')	111 112	112 113	112	112
$\nu(\text{C-C})$ 6	(A ₁ , a')	119	119	119	
$\nu(\text{C-C})$ 7 $\alpha\text{-}\rho(\text{CH}_2)$	(B ₂ , a'') (B ₁ , a')	128 130	128 130	129	130
$\alpha\text{-}\tau(\text{CH}_2)$ $\beta\text{-}\tau(\text{CH}_2)$	(B ₁ , a') (A ₂ , a'')	150 151	149 151	150	152
$\alpha\text{-}\omega(\text{CH}_2)$ $\beta\text{-}\omega(\text{CH}_2)$ $\alpha\text{-}\omega(\text{CH}_2)$	(B ₂ , a'') (B ₂ , a'') (A ₁ , a')	157 160 161	156 160 163	160	162
$\rho(\text{CH})$	(B ₂ , a'')	168	170	168	
$\beta\text{-}\delta(\text{CH}_2)$ $\alpha\text{-}\delta(\text{CH}_2)$ $\alpha\text{-}\delta(\text{CH}_2)$	(A ₁ , a') (B ₂ , a'') (A ₁ , a')	180 181 183	180 182 184	181	182
$\nu(\text{C=C})$	(A ₁ , a')	200	201	202	202
$\nu\text{-CH}_2$ sym	(A ₁ , a') (B ₂ , a'') (A ₁ , a')	354 357 360	359 359 363	355 357 360	
$\nu\text{-CH}_2$ asym	(A ₂ , a'') (B ₁ , a') (B ₁ , a')	363 364 367	364 364 369	363 364 368	369
$\nu\text{-CH}$	(B ₂ , a'') (A ₁ , a')	380 381	378 382	380 381	381

Tab. 6-1: Schwingungsenergien einer Multilage Cyclopenten auf Pt(111). In der linken Spalte sind die für die experimentell ermittelten Verlustenergien in Frage kommenden Moden in ihrer energetischen Abfolge aufgelistet; die Numerierung der Gerüstschwingungen bezieht sich auf Abb. 6-4. In der zweiten Spalte finden sich die Gasphasensymmetrien für die C_{2v}- und die C_s-Symmetrie (s. Text).

Mode	(C _{2v} , C _s)	Gasphase [VIL79] [meV]	SCF [ALL92] [meV]	Monolage [MAN98] [meV]	Monolage <i>eigene Messung</i> [meV]	Monolage [AVE84a] [meV]	Zuordnung nach [AVE84a]
					23		
					35		
v-Pt-C ₅ H ₈					52.8	56	v-Pt-C ₅ H ₈
δ(CCC) 1 ν(C-C) 2	(A ₂ , a'') (A ₁ , a')	48 74	48 74		71	74	
ω(CH) δ(CCC) 3 β-ρ(CH ₂)	(B ₁ , a') (B ₂ , a'') (B ₁ , a')	86 97 99	87 96 99		103		
α-ρ(CH ₂) ν(C-C) 4 ν(C-C) 5	(A ₂ , a'') (A ₁ , a') (B ₂ , a'')	109 111 112	108 112 113		107	109	ν(C-C)
α-ρ(CH ₂) ν(C-C) 4 ν(C-C) 5	(A ₂ , a'') (A ₁ , a') (B ₂ , a'')	109 111 112	108 112 113		112		
ν(C-C) 6	(A ₁ , a')	119	119		119		
ν(C-C) 7	(B ₂ , a'')	128	127		125	125	ν(C-C)
α-ρ(CH ₂)	(B ₁ , a')	130	130		132	135	
α-τ(CH ₂) α-τ(CH ₂) β-τ(CH ₂)	(B ₂ , a'') (B ₁ , a') (A ₂ , a'')	140 150 152	139 149 151		150	152	ω(CH ₂)
α-ω(CH ₂) β-ω(CH ₂) α-ω(CH ₂)	(B ₂ , a'') (B ₂ , a'') (A ₁ , a')	157 160 161	156 161 162		159	161	ω(CH ₂)
β-δ(CH ₂) α-δ(CH ₂) α-δ(CH ₂)	(A ₁ , a') (B ₂ , a'') (A ₁ , a')	180 181 183	184 182 183		177	181	δ(CH ₂)
Soft-Mode				334	340	341	
ν-CH ₂ sym				349	350		
ν-CH ₂ asym				356	356	358	
ν-CH				365	365	368	

Tab. 6-2: Schwingungsenergien einer Monolage Cyclopenten auf Pt(111).

Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der vorliegenden Daten mit SCF-Rechnungen von ALLEN [ALL92] und DFT-Rechnungen von REINHARDT [REI00]. Letztere dienen vor allem zur Normalmodenanalyse der Gerüstschwingungen, deren schematische Darstellung Abb. 6-4 zu entnehmen ist. Zur Leseweise der getroffenen Normalmodenzuordnung ist anzumerken, daß diese nach der Schwingung mit der größten Amplitude benannt sind, was im Einzelfall nicht immer eindeutig ist. Die zu den olefinischen Kohlenstoffatomen benachbarten C-Atome sind mit α , das der Doppelbindung gegenüberliegende Kohlenstoffatom mit β bezeichnet. Dementsprechend ist z.B. unter β - $\rho(\text{CH}_2)$ eine Rockingmode der gegenüber der Doppelbindung befindlichen CH_2 -Gruppe zu verstehen. Kommen für einen Verlustpeak mehrere Schwingungen in Frage, so sind diese in ihrer energetischen Abfolge aufgelistet.

Neben ALLENS berechneten Energien sind die experimentell durch VILLAREAL et al. für die Gasphase mittels IR- und Ramanmessungen ermittelten Werte aufgeführt [VIL79]. Diese dienen auch ALLEN zum Vergleich, wurden jedoch durch ihn hinsichtlich ihrer Zuordnung korrigiert. Neben den irreduziblen Darstellungen der korrekteren C_s -Symmetrie sind zusätzlich diejenigen für die Annahme einer C_{2v} -Symmetrie aufgeführt, durch die die Symmetrie des Moleküls aufgrund der näherungsweise planaren Geometrie in der Literatur üblicherweise angenähert wird. Im Falle der C_{2v} -Symmetrie ist der Index der irreduziblen Darstellungen nicht eindeutig. In der vorliegenden Arbeit bezieht er sich auf die vertikale Spiegelebene, die senkrecht zur Molekülebene steht. Gelegentlich wird in der Literatur die parallel zur Molekülebene orientierte Spiegelebene als maßgebliches Symmetrieelement gewählt.

In der Gasphase gehören die 33 Normalmoden des Cyclopentenmoleküls zur Darstellung $11A_1+6A_2+9B_1+7B_2$. Alle Moden sind Raman-aktiv und mit Ausnahme derjenigen Schwingungen, die zur irreduziblen Darstellung A_2 gehören, auch IR-aktiv.

AVERYS Zuordnung, die auf älteren Untersuchungen von WERTZ basiert [WER73], steht - abgesehen von dem Multilagenverlustpeak bei 150 meV, den er einer $\omega(\text{CH}_2)$ -Mode zuweist - mit der hier getroffenen Zuordnung in Einklang.

Wie Abb. 6-2 zu entnehmen ist, weisen die HREEL-Spektren der Mono- und Multilage deutliche qualitative Unterschiede auf, was übereinstimmend mit der Desorptionsenergie von 80 kJ/mol die Chemisorption von Cyclopenten auf Pt(111) belegt. Das Fehlen der CH-Streckschwingung der olefinischen CH-Bindungen bei 381 meV, der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Streckschwingung bei 205 meV, sowie der Waggingmode bei 87 meV und der Rockingmode bei 167 meV impliziert die sp^3 -Rehybridisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome und ist als Indiz für die di- σ -Bindung von Cyclopenten auf Pt(111) zu verstehen, wie sie z.B. für die Adsorption von Ethen auf Pt(111) [STE82] nachgewiesen werden konnte (s. hierzu auch Kapitel 5). Dem Verlustpeak bei 340 meV im Monolagenspektrum ist eine besondere Bedeutung beizumessen. AVERY sieht hierin eine durch die Wechselwirkung von Adsorbatwasserstoffatomen mit der Oberfläche bedingte zu niedrigeren Energien verschobene CH-Streckschwingung

(„Soft-Mode“). Diese ist für die Adsorption von Kohlenwasserstoffen nicht ungewöhnlich [DEM78a;GAT82] und läßt sich als Analogon zur Metall-C-H-Mehrzentrenbindung - der sogenannten agostischen Bindung - aus der Organometallchemie verstehen [BRO83]. Eine detaillierte Betrachtung der CH-Streckschwingung von Cyclopenten auf Pt(111) war Gegenstand der Untersuchungen von MANNER et al. [MAN98], die in ihren RAIRS-Untersuchungen in Einklang mit den vorliegenden Ergebnissen neben der erwähnten Soft-Mode im Bereich der CH-Streckschwingung drei Banden ausmachen konnten: Die symmetrische und asymmetrische CH-Streckschwingung der CH₂-Gruppen bei 350 meV bzw. 356 meV, sowie eine Bande bei 365 meV, die als Einhüllende der CH-Streckschwingungen an den mit der Oberfläche bindenden Kohlenstoffatomen und den von der Oberfläche wegweisenden CH-Oszillatoren derjenigen CH₂-Gruppen zu verstehen ist, die für die „Soft-Mode“ ursächlich sind.

Abgesehen von der ν -Pt-C₅H₈-Schwingung, den CH-Streckschwingungen und den CH₂-Gruppenschwingungen bei 132, 150, 159 und 177 meV, die in der Monolage nicht wesentlich gegenüber der Gasphase verschoben sollten, ist für die Monolage eine eindeutige Schwingungszuordnung kaum möglich. Insbesondere sind, was die Peaks bei 71, 103 und 112 meV anbelangt, nur Mutmaßungen anzustellen.

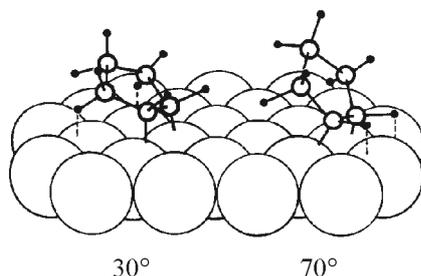


Abb. 6-5:
Das Auftreten der Soft-Mode läßt nach AVERY zwei Neigungswinkel zu. Aus [AVE84a].

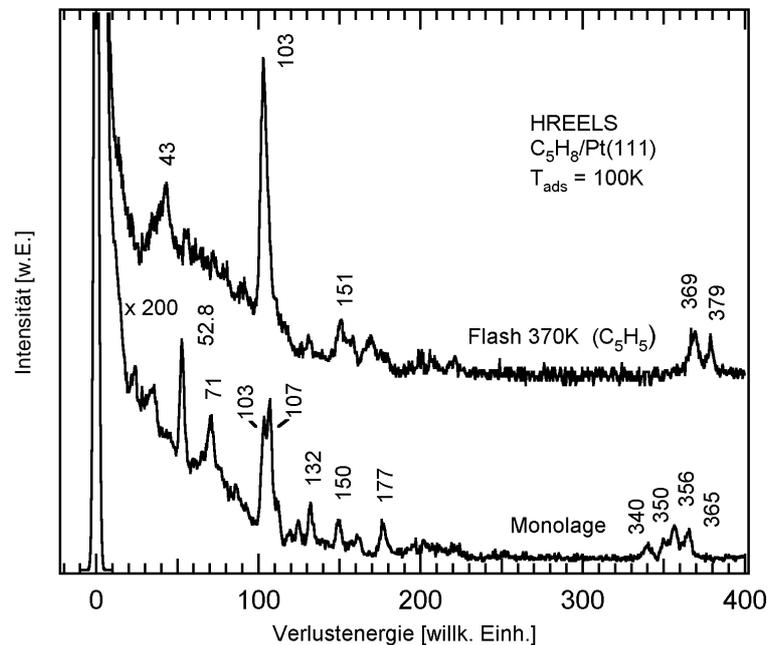
Aus dem Auftreten der Soft-Mode läßt sich eine Aussage über den Neigungswinkel des adsorbierten Moleküls treffen. Die Wechselwirkung von Adsorbat-Wasserstoffatomen mit der Oberfläche ist nach AVERY durch zwei Anordnungen mit Neigungswinkeln von 30° bzw. 70° erklärbar (Abb. 6-5). Im ersten Fall treten die Wasserstoffatome an den zur Oberfläche bindenden Kohlenstoffatomen mit dem Substrat in Wechselwirkung, im zweiten Fall die Wasserstoffatome an den sich anschließenden Kohlenstoffatomen. Eine weitere Möglichkeit, die von AVERY außer acht gelassen wird, berücksichtigt die Abwinkelung des β -Kohlenstoffatoms aus der Molekülebene, welche von FISCHER für die Gasphase auf 24° beziffert wird [FIS99]. Als Folge der Abwinkelung ist bei einem flachen Neigungswinkel auch eine Wechselwirkung der β -CH₂-Gruppe mit der Oberfläche denkbar.

Aufschluß darüber, ob das Molekül eine der beiden Konfigurationen mit einem flachen Neigungswinkel oder die aufrechtere Position einnimmt, gibt der

Vergleich des Monolagenspektrums mit dem ebenfalls in Abb. 6-2 dargestellten Submonolagenspektrum:

Wie aus Abb. 6-2 zu ersehen ist, nehmen mit steigender Bedeckung auch die relativen Intensitäten der Gerüstschwingungen gegenüber den CH-Streckschwingungen zu. Dies deutet auf die Aufrichtung des Moleküls für höhere Bedeckungen hin. Aufgrund der ebenfalls mit zunehmender Bedeckung einhergehenden Verschiebung der Soft-Mode zu höheren Energien, welche mit einer Verringerung der Wechselwirkung der entsprechenden Wasserstoffatome mit der Oberfläche gleichzusetzen ist, kann der größere Neigungswinkel bzw. eine Wechselwirkung der olefinischen Wasserstoffatome mit der Oberfläche ausgeschlossen werden.

Abb. 6-6:
HREEL-Spektrum
der auf 370 K
geheizten Mono-
lage.



Durch Heizen einer Monolage Cyclopenten auf 370 K erhält man das in Abb. 6-6 dargestellte HREEL-Spektrum der C_5H_5 -Spezies, das eine große Ähnlichkeit mit dem HREEL-Spektrum von Benzol auf Pt(111) aufweist [LEH78] und damit den Beweis für ihren aromatischen Charakter erbringt.

Das Cyclopentadienylspektrum in Abb. 6-6 wird durch einen Verlustpeak bei 103 meV geprägt, der auch in den entsprechenden Benzolspektren bei derselben Energie zu finden ist und der symmetrischen Waggingmode der Wasserstoffatome senkrecht zur Oberfläche zugeordnet wird. Aus der hohen relativen Intensität dieses Verlustes gegenüber den CH-Streckschwingungen bei 369 und 379 meV folgt die parallele Ausrichtung des Moleküls zur Oberfläche. Bei 43 meV zeigt sich die Cyclopentadienyl-Metall-Schwingung, die im Falle des Benzols bei 45 meV zu finden ist. In Tab. 6-3 sind wiederum zum Vergleich die von AVERY gefundenen Verlust aufgeführt, sowie die von LIPPINCOTT aus IR- und Ramanmessungen des Ferrocens ermittelten, dem Cyclopentadienylanion zuzuordnen den IR- und Raman-aktiven Moden [LIP58].

Mode	D_{5h}	Flash 370 K <i>eigene Messung</i> [meV]	Flash 370 K [AVE84a] [meV]	FeCp ₂ [LIP58] [meV]
ν -Pt-C ₅ H ₈	A ₁ '	43	43	38
		56		
		91		
ω (CH)	A ₁ '	103	104	101
CH bend in plane	E ₁ '	132		124
CH bend in plane	E ₁ ''	151	154	146
		157		
		169		
ν (C-C)	E ₁ '	178		175
ν -CH ₂	E ₁ '	369	370	382
ν -CH ₂	A ₁ '	379	379	384

Tab. 6-3: Schwingungszuordnung für Cyclopentadienyl.

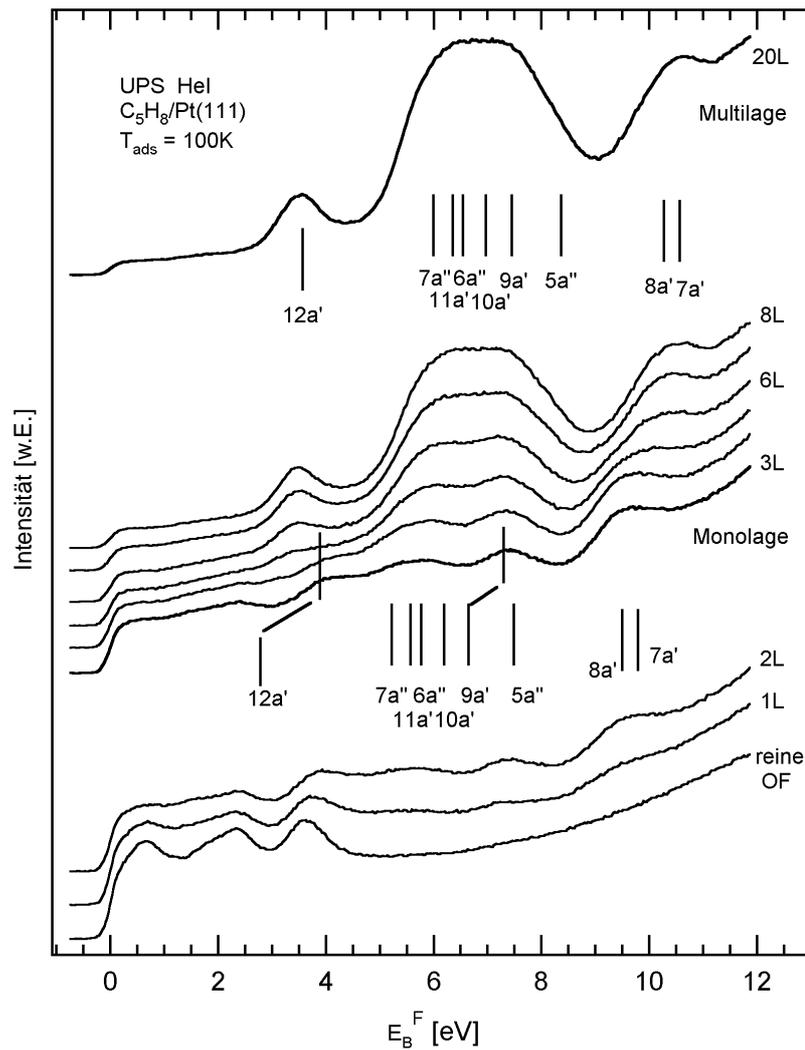
In Abb. 6-7 sind HeI-UP-Spektren einer Dosisserie von Cyclopenten auf Pt(111) zu sehen. Zum Vergleich sind unter der Mono- und der Multilage zusätzlich jeweils die Gasphasenbanden nach [KIM81] eingezeichnet.

Abb. 6-8 zeigt die untergrundkorrigierten Spektren der Mono- und der Multilage, sowie die angefitteten UP-Emissionen und die Resultierende des Fits. Die Amplituden sind in Abhängigkeit des Ausgangsdatensatzes und des gewählten Untergrundabzuges erheblichen Schwankungen unterworfen und damit nur von geringer Aussagekraft, die Ungenauigkeit der Peaklagen ist auf ca. 0,2 eV zu beziffern. Der Vergleich der Spektren untereinander, sowie mit Gasphasenwerten wird weiterhin durch eine in der Literatur angegebene Ungenauigkeit von 0,2 eV [KIM81;BIE77] und durch einen energie- und bedeckungsabhängigen Relaxationsshift erschwert, der ebenfalls im Bereich einiger Dezielektronenvolt liegt.

Eine Gegenüberstellung der Gasphasenenergien, sowie die für die Multi- und Monolage ermittelten Werte sind in Tab. 6-4 aufgeführt.

Um Verschiebungen einzelner Orbitale in der adsorbierten Phase sichtbar zu machen, sind in Tab. 6-5 die auf das 10a'-Orbital normierten Energien dargestellt. Die Wahl des 10a'-Orbitals ist von daher naheliegend, da hier weder die Doppelbindung noch die aliphatischen Wasserstoffatome zur Wellenfunktion beitragen und dementsprechend keine signifikante Wechselwirkung mit der Oberfläche zu erwarten ist.

Abb. 6-7:
HeI-UP-Spektren
einer Dosisserie
von Cyclopenten
auf Pt(111).



Die in Tab. 6-5 für das Multilagenspektrum aufgeführten Werte stimmen mit den entsprechenden Daten der Gasphase im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Die absoluten Lagen weichen um ca. 5,5 eV voneinander ab, was unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit der adsorbatbelegten Oberfläche von 4,7 eV einer Relaxationsverschiebung von näherungsweise 0,8 eV gleichkommt.

Für die Monolage zeigt sich eine deutliche Stabilisierung des HOMOs (12a') gegenüber dem 10a'-Orbital um ca. 1,4 eV. Der Vergleich mit der π -gebundenen Cyclopentenspezies auf Rh(111), wo diese unterhalb von 0,5 eV liegt, betont wiederum die starke Wechselwirkung von Cyclopenten mit der Pt(111)-Oberfläche [NET88a].

Als weitere Tendenz läßt sich eine Absenkung des Molekülorbitals 9a' ($\sigma_{C=C}$) um ca. 0,6 eV ausmachen, was in der Wechselwirkung der Doppelbindung mit der Oberfläche begründet liegt. Die schwache Wechselwirkung der α - oder β -CH₂-Gruppen mit der Oberfläche schlägt sich in der elektronischen Struktur des Adsorbats nicht nieder.

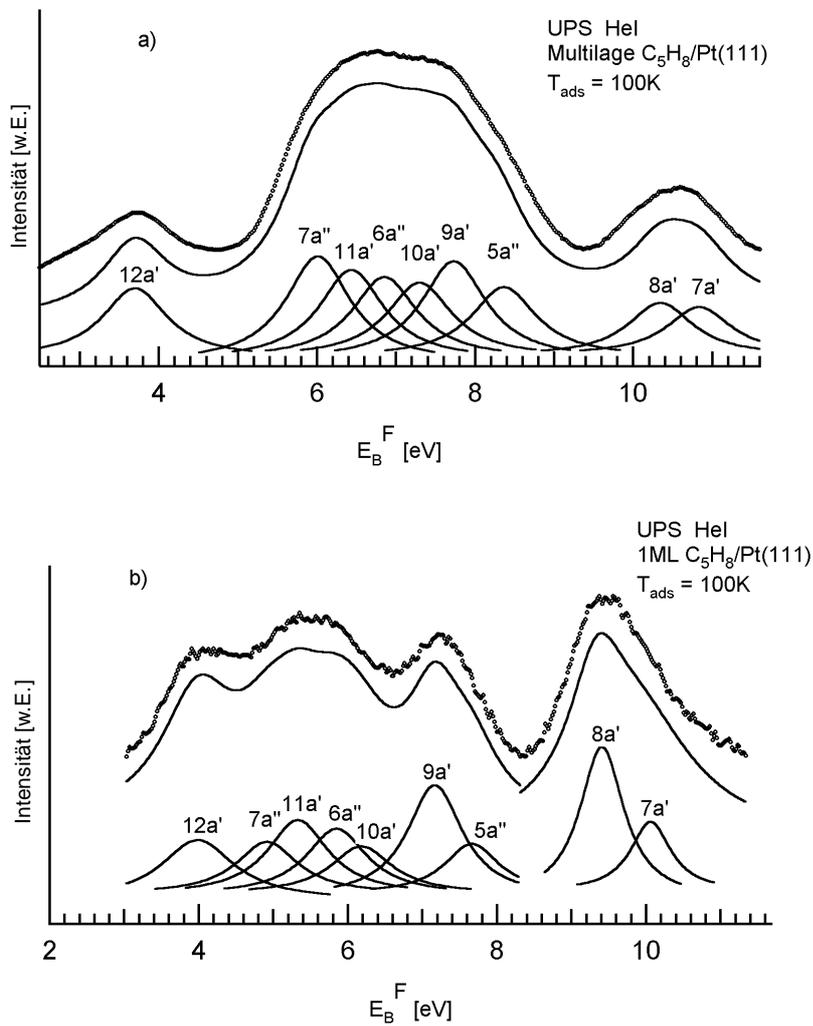


Abb. 6-8: HeI-UPS-Spektren einer Multilage (a) und einer Monolage (b) Cyclopenten auf Pt(111). Neben den gemessenen Spektren sind die angefitzten UP-Emissionen und die Resultierende der Fits dargestellt.

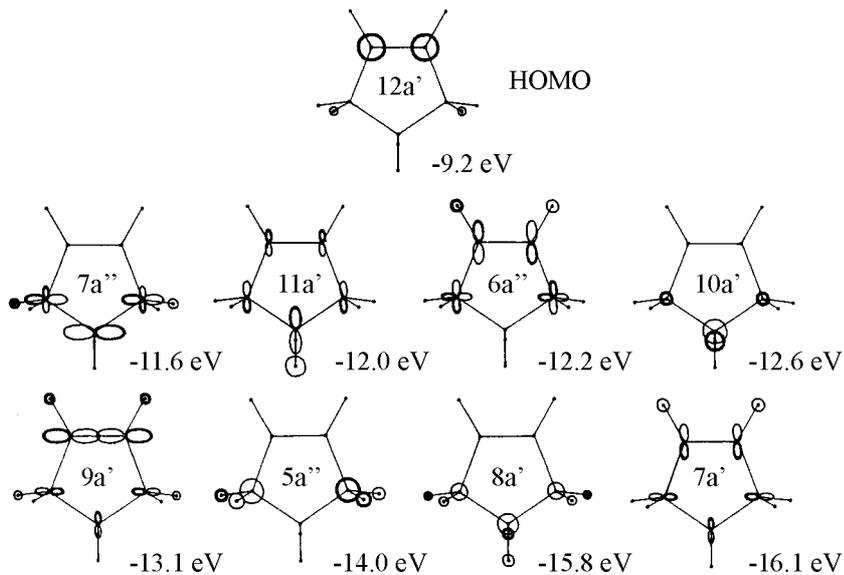


Abb. 6-9: Molekülorbitale von Cyclopenten nach [KIM81].

		Gasphase [KIM81] [eV]	Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage <i>eigene Messung</i> [eV]
12a'	$\pi_{C=C}$	9,2	3,7	4,0
7a''	σ_{C-C}	11,6	6,0	4,9
11a·	σ_{C-C}	12,0	6,4	5,3
6a''	σ_{C-C}	12,2	6,9	5,9
10a'	π_{CH_2}	12,6	7,3	6,2
9a'	σ_{C-C}	13,1	7,7	7,2
5a''	π_{CH_2}	14,0	8,4	7,7
8a'	π_{CH_2}	15,8	10,3	9,4
7a'	σ_{C-C}	16,1	10,8	10,1

Tab. 6-4: UPS von Cyclopenten auf Pt(111).

	Gasphase [KIM81] [eV]	Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage <i>eigene Messung</i> [eV]
12a'-10a'	-3,4	-3,6	-2,2
7a''-10a'	-1,0	-1,3	-1,3
11a'-10a'	-0,6	-0,9	-0,9
6a''-10a'	-0,4	-0,4	-0,3
10a'-10a'	0	0	0
9a'-10a'	0,5	0,4	1,0
5a''-10a'	1,4	1,1	1,5
8a'-10a''	3,2	3,0	3,2
7a'-10a'	3,5	3,5	3,9

Tab. 6-5: UPS von Cyclopenten auf Pt(111). Die angegebenen Werte sind auf das 10a'-Orbital normiert.

Die Austrittsarbeiterniedrigung für die Monolage beträgt übereinstimmend mit AVERY 1,5 eV [AVEa,b], was einen für di- σ -gebundene Kohlenwasserstoffe typischen Wert darstellt: Während die Adsorption von di- σ -gebundenem Ethen auf Pt(111) bei Sättigung eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um 1,4 eV nach sich zieht, findet sich z.B. für π -gebundenes Ethen auf Cu(111) lediglich eine Änderung um 0,7 eV [DEM78b].

In Abb. 6-10 sind die UP-Spektren einer Temperserie von einer Monolage Cyclopenten dargestellt. Bei 300 K erfährt das UP-Spektrum eine merkliche Änderung. Gemäß den obigen Überlegungen handelt es sich hierbei um das Spektrum des Cyclopentadienylringes, welcher in Einklang mit den TD-Daten oberhalb von 450 K weiter zerfällt. Das in Abb. 6-10 eingezeichnete HOMO überschneidet sich mit der Substrat-Emission bei 3,6 eV und ist erst nach Abzug des Spektrums der reinen Oberfläche zu erkennen.

Im wesentlichen sind in den UP-Spektren des Aromaten drei Bande bei 4,0 eV, zwischen 5,5 und 8,6 eV sowie zwischen 9,5 und 11,8 eV zu erkennen. Dies stimmt abgesehen von einer stärkeren Absenkung des $1E_1''$ -Orbitals gegenüber der zweiten Bande um 1,0 eV mit den von NETZER für die Adsorption von Cyclopentadienyl auf Rh(111) erhaltenen Ergebnissen [NET88b] überein.

Abb. 6-11 ist wiederum das nach Abzug des Untergrundes gefittete Spektrum zu entnehmen, in Tab. 6-6 sind die Ergebnisse des Fits, sowie die Literaturwerte für Cyclopentadienyl (Cp) auf Rh(111) [NET88a,b] und die Metallkomplexe $TlCp$ und $HgCp_2$ [CRA78;EGD78] aufgeführt. Eine schematische Darstellung der Molekülorbitale des Cyclopentadienylanions ist in Abb. 6-12 zu sehen.

Die Austrittsarbeitänderung beläuft sich auf -1,5 eV, was ebenfalls mit AVERYS Wert von -1,6 eV im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmt [AVE84a,b].

Über den Anteil einzelner Orbitale an der Bindung des Aromaten zum Substrat sind keine Aussagen zu treffen. Im Falle des analogen Ferrocens, bei dem zwei Cyclopentadienyl-Liganden in einer Sandwich-Anordnung mit einem Eisen-Atom binden, leistet die Wechselwirkung des $1E_1'$ -Orbitals des Ringes mit dem d_{xz} - und d_{yz} -Orbital des Eisenatoms den Hauptbeitrag zur Bindung.

Metallocene mit Platin erweisen sich - wie auch Bisaren-Platin-Komplexe - aufgrund der Verletzung der 18 Elektronenregel als nicht stabil. Hiernach wird für Übergangsmetallkomplexe die größtmögliche Stabilität erreicht, wenn die Summe der Metall-d-Elektronen und den von den Liganden zur Bindung beigegebenen Elektronen 18 beträgt. Auf der Platinoberfläche gestattet jedoch die Umverteilung von Elektronen innerhalb des d-Bandes und die Bindung von „Komplexen“, an denen mehrere benachbarte Platinatome beteiligt sind, die Ausbildung eines stabilen Aromat-Pt(111)-Komplexes.

Abb. 6-10:
UPS-Temperserie-
Serie einer Mono-
lage Cyclopenten
auf Pt(111).

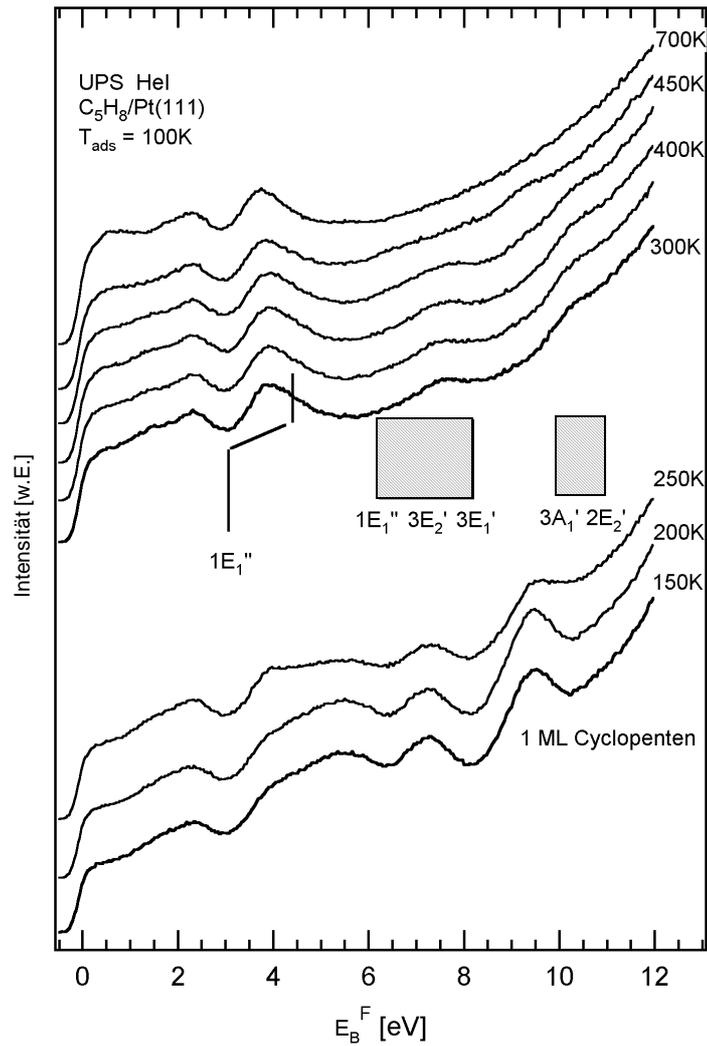
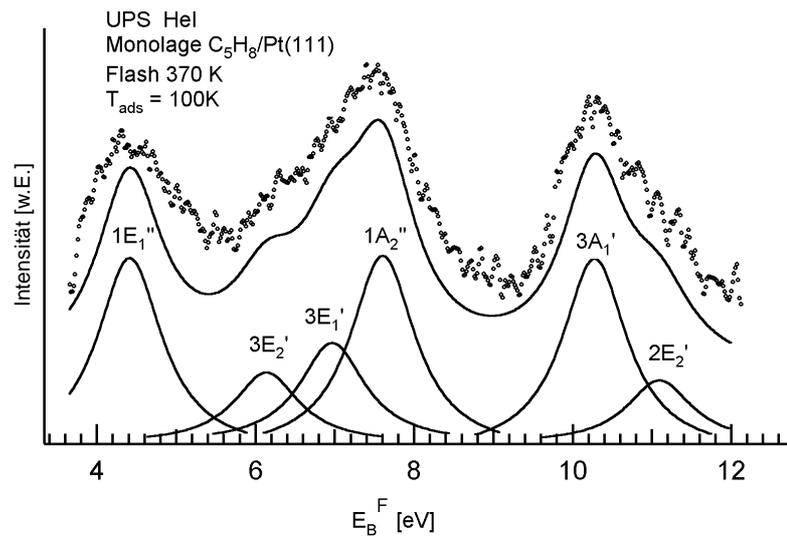


Abb. 6-11:
HeI-UP-Spektrum
der auf 370 K
geheizten Mono-
lage. Neben dem
gemessenen Spek-
trum sind die ange-
fitteten UP-
Emissionen und die
Resultierende des
Fits dargestellt.



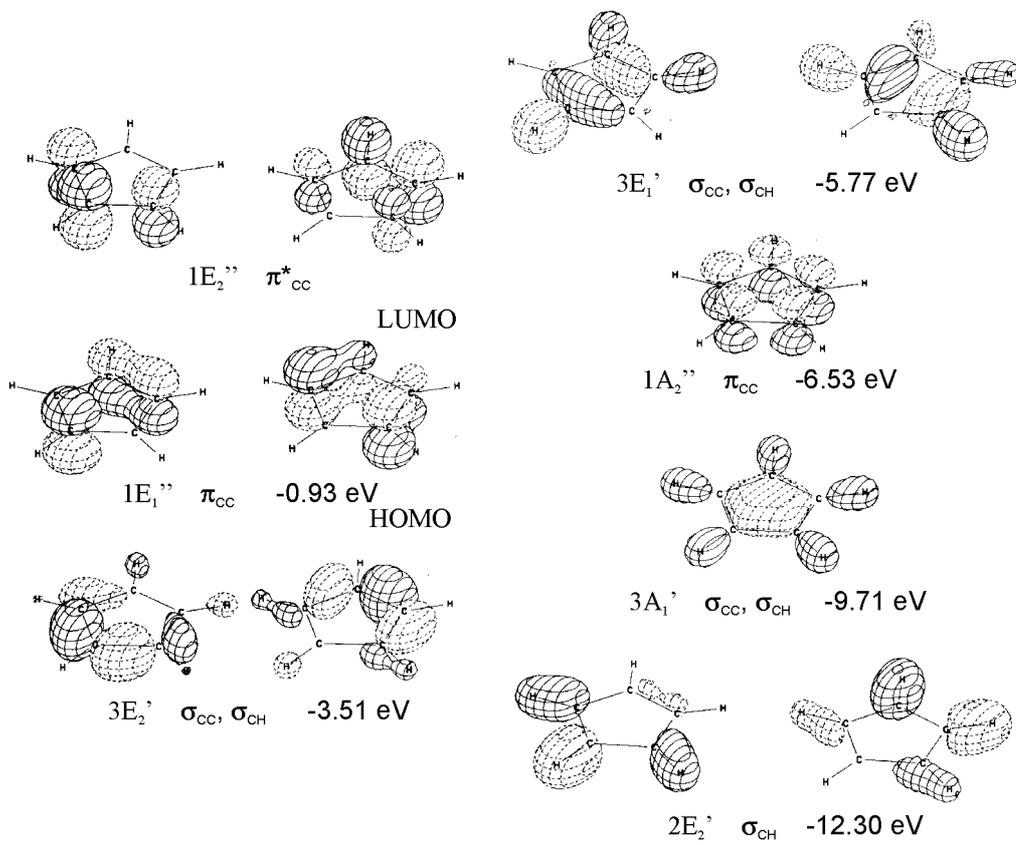


Abb. 6-12: Molekülorbitale des Cyclopentadienyl-Anions nach [JOR73].

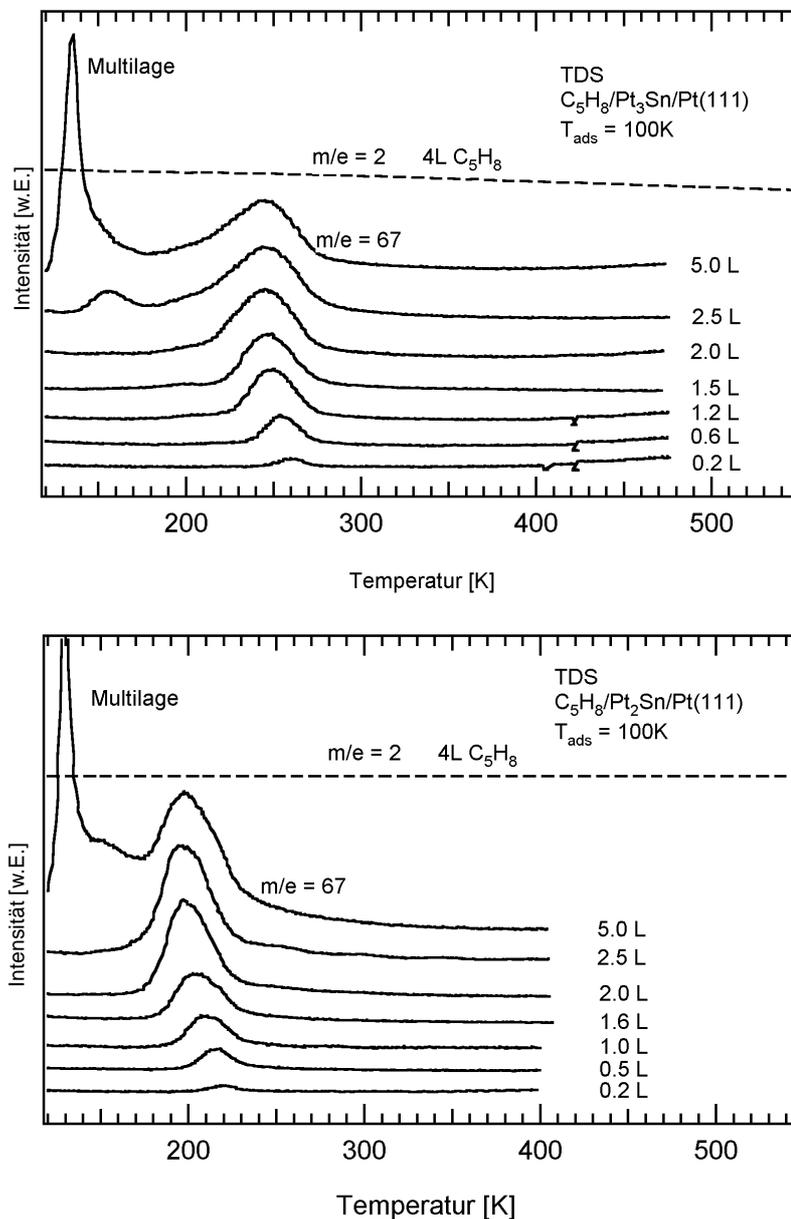
	C ₅ H ₅ Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	C ₅ H ₅ Rh(111) [NET88a,b] [eV]	TiCp [CRA78] [eV]	HgCp ₂ [CRA78] [eV]
1E ₁ ''	4,4	2,5	8,1	8,4
3E ₂ ' 3E ₁ ' 1A ₂ ''	6,1 7,0 7,6	5,5-8,5	12,7	13,4
3A ₁ ' 2E ₂ '	10,3 11,1	9,7-12,0	16,3	16,4

Tab. 6-6: UP-Bande von Cyclopentadienyl auf Pt(111).

6.3 Die Cyclopentenadsorption auf Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111)

In Abb. 6-13 sind die TD-Spektren von Cyclopenten auf Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111) für verschiedene Vorbelegungen dargestellt. Im Unterschied zur reinen Pt(111)-Oberfläche setzt die Desorption auf beiden Legierungen bereits bei niedrigsten Cyclopentenvorbelegungen ein, die Wasserstoffentwicklung bleibt - wie die H₂-TD-Spektren belegen - hingegen aus. Offensichtlich findet die für Pt(111) diskutierte Dehydrierungsreaktion auf den betrachteten Legierungen nicht statt. Dieser Sachverhalt findet sich auch bei Ethen, sowie Propen und Isobuten, die sich, wie Cyclopenten als substituiertes Ethen verstehen lassen [PAF89b;TSA97a].

Abb. 6-13:
TD-Spektren von
Cyclopenten auf
Pt₃Sn/Pt(111) und
Pt₂Sn/Pt(111).



Die TD-Spektren der Adsorption von Cyclopenten auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Legierung zeigen für niedrige Bedeckungen einen einzelnen Desorptionspeak bei 260 K, der mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und bei Sättigung 244 K erreicht. Nach REDHEAD entspricht dies unter Annahme eines Frequenzfaktors von 10^{13} s^{-1} Desorptionsenergien von 72 kJ/mol bzw. 68 kJ/mol.

Die Multilagendesorption findet sich, in Einklang mit dem vorangegangenen Abschnitt, bei 136 K (37 kJ/mol). Sättigung tritt im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmend mit der Adsorption auf Pt(111) bei $2,5 \pm 0,5$ L ein.

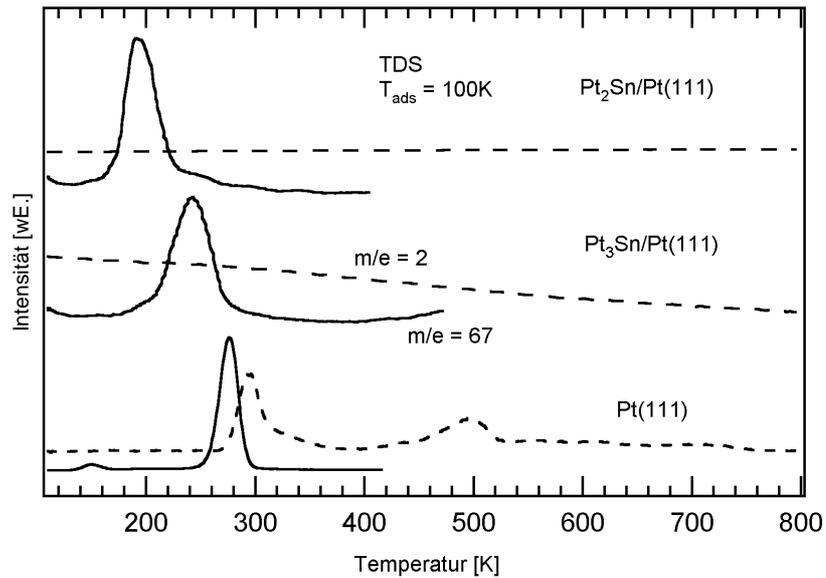
Auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Legierung zeigt sich eine deutlichere Absenkung der Desorptionsenergie als beim Übergang von Pt(111) zu Pt₃Sn/Pt(111). Für niedrige Bedeckung findet sich das Desorptionsmaximum bei 222 K, was nach REDHEAD ($\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$) einer Desorptionsenergie von 61 kJ/mol gleichkommt. Bei Sättigung verschiebt das Maximum nach 195 K. Dies entspricht nach REDHEAD ($\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$) einer Energie von 54 kJ/mol. Die Multilage findet sich bei 131 K (36 kJ/mol), Sättigung tritt wiederum bei $2,5 \pm 0,2$ L ein.

Die quantitative Auswertung der Monolagen-TD-Spektren liefert für das Flächenverhältnis der Monolagenpeaks auf der reinen Pt(111)-Oberfläche (I_{Pt}) gegenüber der Pt₃Sn/Pt(111)- und der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche ($I_{\text{Pt}_3\text{Sn}}$, $I_{\text{Pt}_2\text{Sn}}$) in beiden Fällen einen Wert von $I_{\text{Pt}}/I_{\text{Pt}_2(3)\text{Sn}}=0,45 \pm 0,10$. Berücksichtigt man, daß nach HENN auf reinem Pt(111) bei Sättigung 60% dehydrieren und 40% intakt desorbieren, so liefert dies im Rahmen der Meßgenauigkeit auf den drei untersuchten Oberflächen identische absolute Bedeckungen.

In Abb. 6-14 sind die Monolagen TD-Spektren für Pt(111), Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111) nochmals dargestellt, die entsprechenden Desorptionsmaxima und -energien sind in Tab. 6-7 zusammengefaßt und denen zur Ethendesorption gegenübergestellt. Die Analogie der Cyclopentendesorption zur Ethendesorption wird hier besonders deutlich.

Der Vergleich der HREEL-Spektren für die Monlagendesorption liefert auf den betrachteten Oberflächen ein hohes Maß an Übereinstimmung (Abb. 6-15/Tab. 6-8). Das Fehlen der CH-Streckschwingung der olefinischen CH-Bindungen, der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Streckschwingung, sowie der Wagging- und der Rockingmode der olefinischen Wasserstoffatome belegen auch hier die sp^3 -Rehybridisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome und damit die di- σ -Bindung von Cyclopenten auf den Oberflächenlegierungen. Eine detaillierte Analyse der Metall-Adsorbat-Schwingung liefert einen mit steigendem Sn-Anteil zunehmenden Shift von 52,8 meV auf Pt(111) zu 52,7 meV auf Pt₃Sn/Pt(111) und 52,1 meV auf Pt₂Sn/Pt(111). In Anbetracht der deutlichen Absenkung der Desorptionsenergie fällt die Verschiebung unerwartet gering aus.

Abb. 6-14:
Vergleich der
Monolagen-TD-
Spektren auf
 $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ und
 $\text{Pt}(111)$.



	C_5H_8		C_2H_4	
	T_{des} [K]	E_{des} [kJ/mol]	T_{des} [K]	E_{des} [kJ/mol]
Pt(111)	280	79	284	78
$\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{Pt}(111)$	244	68	236	62
$\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{Pt}(111)$	195	54	183	50

Tab. 6-7: Die Desorption von Cyclopenten und Ethen im Überblick.
Die angegebenen Werte gelten für Monolagenbedeckungen.

Als Ursache für die Verringerung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung muß der Einfluß der Zinn-Atome auf die elektronischen Eigenschaften der Platinmatrix angenommen werden. Diese kann als Folge der durch die Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes zu höheren Bindungsenergien bedingten geringeren Wechselwirkung der besetzten d-Band-Orbitale mit unbesetzten Adsorbatorbitalen verstanden werden.

Weiterhin ist festzuhalten, daß auf $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ im Gegensatz zu $\text{Pt}(111)$ und $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ keine Soft-Mode auszumachen ist. Hierauf wird weiter unten näher eingegangen.

Die mit einem bedeckungsabhängigen Neigungswinkel des Moleküls in Verbindung gebrachte Bedeckungsabhängigkeit der relativen Intensität der Gerüstschwingungen gegenüber den CH-Streckschwingungen konnte auch auf den Legierungsoberflächen (hier nicht dargestellt) beobachtet werden.

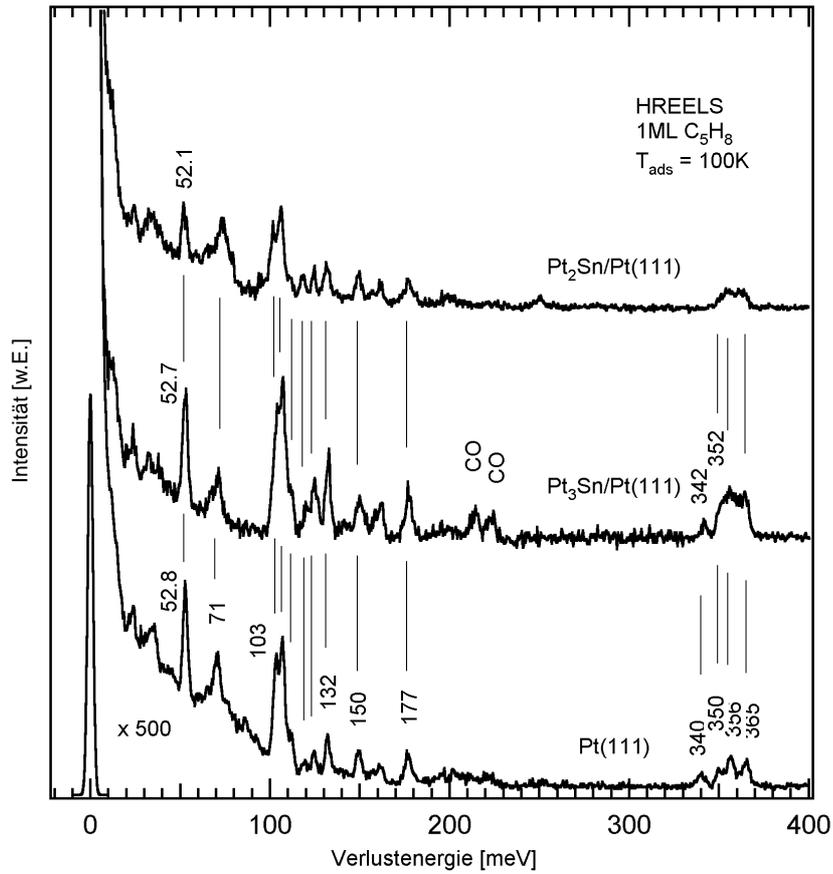


Abb. 6-15:
Monolagen-
HREEL-Spektren
von Cyclopenten
auf $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$
und $\text{Pt}(111)$.

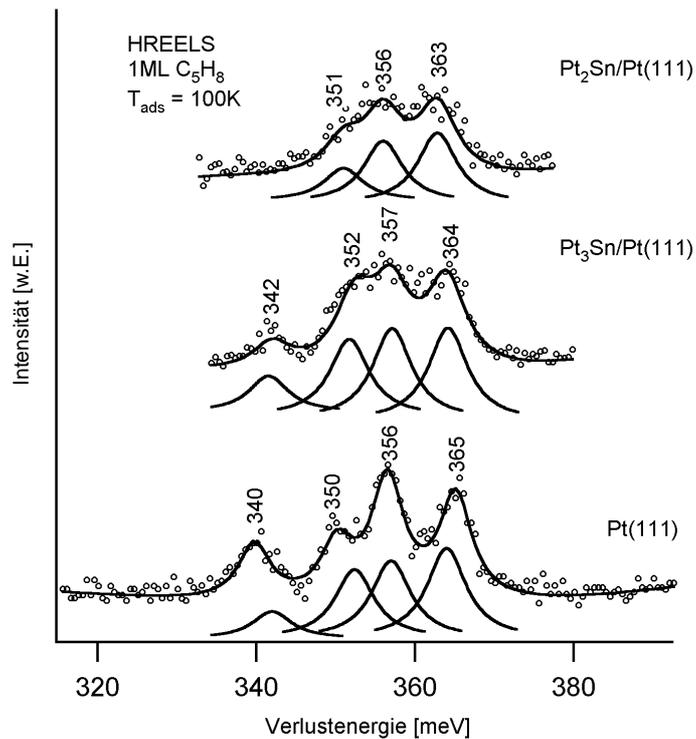


Abb. 6-16:
CH-Streckschwin-
gungen der
HREEL-Spektren
aus Abb. 6-15.

Mode	(C_{2v}, C_s)	Gasphase [VI79] [meV]	Pt(111) <i>eigene Messung</i> [meV]	Pt ₃ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [meV]	Pt ₂ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [meV]
			35	35	35
ν -Pt-C ₅ H ₈			52.8	52.7	52.1
δ (CCC) 1 δ (CCC) 2	(A ₂ ,a'') (A ₁ ,a')	48 74	71	71	74
ω (CH) δ (CCC) 3 β - ρ (CH ₂)	(B ₁ ,a') (B ₂ ,a'') (B ₁ ,a')	86 97 99	103	104	102
α - ρ (CH ₂) ν (C-C) 4 ν (C-C) 5	(A ₂ ,a'') (A ₁ ,a') (B ₂ ,a'')	109 111 112	107	107	102
α - ρ (CH ₂) ν (C-C) 4 ν (C-C) 5	(A ₂ ,a'') (A ₁ ,a') (B ₂ ,a'')	109 111 112	112	112	112
ν (C-C) 6	(A ₁ ,a')	119	119	119	118
ν (C-C) 7	(B ₂ ,a'')	128	125	125	125
α - ρ (CH ₂)	(B ₁ ,a')	130	132	132	132
α - τ (CH ₂) α - τ (CH ₂) β - τ (CH ₂)	(B ₂ ,a'') (B ₁ ,a') (A ₂ ,a'')	140 150 152	150	150	150
α - ω (CH ₂) β - ω (CH ₂) α - ω (CH ₂)	(B ₂ ,a'') (B ₂ ,a'') (A ₁ ,a')	157 160 161	159	161	161
β - δ (CH ₂) α - δ (CH ₂) α - δ (CH ₂)	(A ₁ ,a') (B ₂ ,a'') (A ₁ ,a')	180 181 183	177	177	178
Soft-Mode			340	342	
ν -CH ₂ sym			350	352	351
ν -CH ₂ asym			356	357	356
ν -CH			365	364	363

Tab. 6-8: Schwingungszuordnung von Cyclopenten auf Pt_xSn/Pt(111).

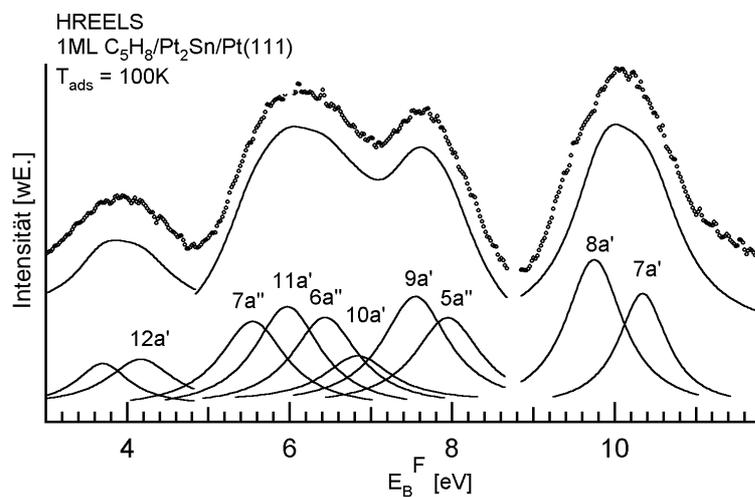
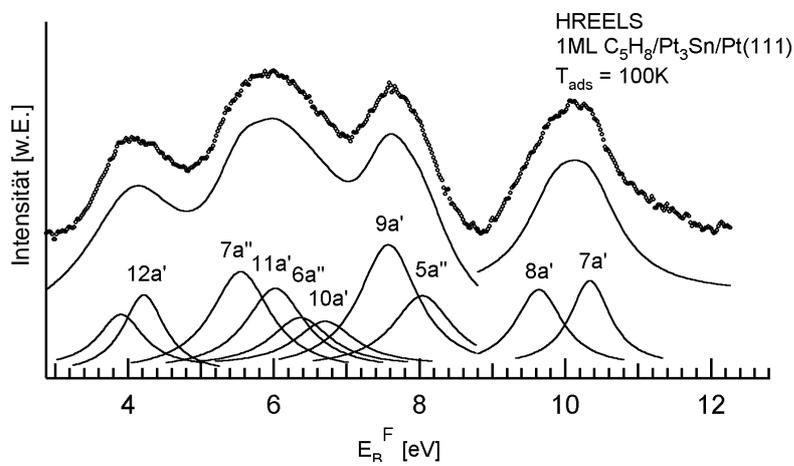
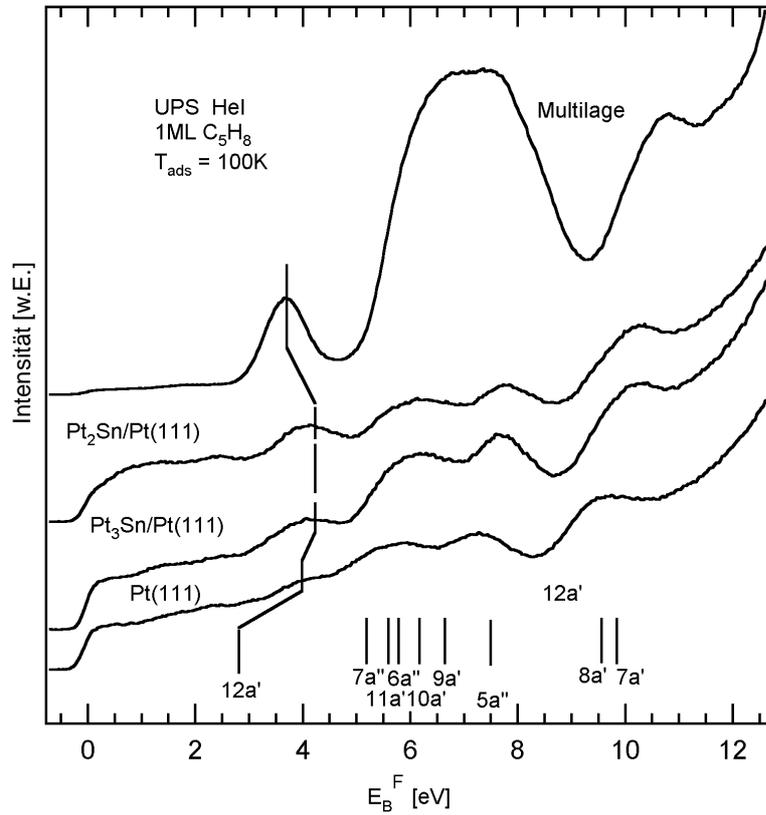


Abb. 6-17: HeI-UP-Spektren einer Monolage Cyclopenten auf $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ und $\text{Pt}(111)$. Die beiden unteren Abbildungen zeigen die angefitzten Monolagen-UP-Spektren auf den Legierungsoberflächen. Neben den gemessenen Spektren sind die angefitzten UP-Emissionen und die Resultierende der Fits dargestellt.

Die Schwächung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung ist auch aus den Monolagen-UP-Spektren in Abb. 6-17 ablesbar. Es zeigt sich, daß der Abstand des HOMOs gegenüber dem $10a'$ -Orbital von 2,2 eV auf Pt(111) zu 2,5 eV bzw. 2,6 eV auf den Legierungen tendenziell anwächst (Tab. 6-10). Eine Gegenüberstellung der absoluten Peaklagen der Gasphase, Multilage sowie Monolagen auf Pt(111), $Pt_3Sn/Pt(111)$ und $Pt_2Sn/Pt(111)$ ist Tab. 6-9 zu entnehmen; die auf das $10a'$ -Orbital normierten Peaklagen finden sich in Tab. 6-10.

Bezüglich der Ungenauigkeiten der in den Abb. 6-17 dargestellten Fits gelten wiederum die im vorangegangenen Abschnitt gemachten Bemerkungen.

Im Vergleich zur Multilage fällt der Abstand des $9a'$ -Orbitals gegenüber dem $10a'$ -Orbital auf den Legierungen wie auf der reinen Pt(111)-Oberfläche größer aus und ist auch hier wiederum mit der Rehybridisierung der olefinischen C-Atome in Verbindung zu bringen.

Die adsorbatinduzierte Austrittsarbeitserniedrigung beträgt auf beiden Legierungsoberflächen 1,3 eV, was um 0,2 eV von der Austrittsarbeitserniedrigung auf der reinen Pt(111) Oberfläche abweicht.

Wie bereits mehrfach angedeutet, weist das Adsorptionsverhalten von Cyclopenten und Ethen auf den $Pt_xSn/Pt(111)$ -Legierungen einige Parallelen auf, die identische Adsorptionsplätze nahelegen. Nach GE populierte Ethen auf Pt(111) unter Ausbildung einer di- σ -Bindung Brückenplätze, wobei die Länge der Doppelbindung von 133 pm auf 148 pm anwächst [GE99]. In Abb. 6-18 ist das auf einem Brückenplatz bindende und um 30° geneigte Cyclopentenmolekül in der Seitenansicht und der Draufsicht dargestellt. Der Molekül-Substrat-Komplex besitzt C_s -Symmetrie.

		Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage $Pt_3Sn/Pt(111)$ <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage $Pt_2Sn/Pt(111)$ <i>eigene Messung</i> [eV]
$12a'$	$\pi_{C=C}$	7,3	4,0	4,2	4,2
$7a''$	σ_{C-C}	6,0	4,9	5,5	5,5
$11a'$	σ_{C-C}	6,4	5,3	6,0	6,0
$6a''$	σ_{C-C}	6,9	5,9	6,4	6,4
$10a'$	π_{CH_2}	7,3	6,2	6,7	6,8
$9a'$	$\sigma_{C=C}$	7,7	7,2	7,7	7,7
$5a''$	π_{CH_2}	8,4	7,7	8,0	8,0
$8a'$	π_{CH_2}	10,3	9,4	9,9	9,9
$7a'$	σ_{C-C}	10,8	10,1	10,5	10,4

Tab. 6-9: UP-Emissionen von Cyclopenten auf $Pt_xSn/Pt(111)$ und Pt(111).

	Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage Pt ₃ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage Pt ₂ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]
12a'-10a'	-3,6	-2,2	-2,5	-2,6
7a'-10a'	-1,3	-1,3	-1,2	-1,3
11a'	-0,9	-0,9	-0,7	-0,8
6a'-10a'	-0,4	-0,3	-0,3	-0,4
10a'-10a'	0	0	0	0
9a'-10a'	0,4	1,0	1,0	0,9
5a'-10a'	1,1	1,5	1,3	1,2
7a'-10a'	3,0	3,2	3,2	3,1
8a'-10a'	3,5	3,9	3,8	3,6

Tab. 6-10: Auf das 10a'-Orbital normierte Lage der UP-Emissionen aus Tab.6-9.

Die vorliegenden Messungen zur Cyclopentenadsorption auf Pt_xSn/Pt(111) geben Aufschluß darüber, welche Wasserstoffatome für das Auftreten der Soft-Mode ursächlich sind. Eine Wechselwirkung des Substrats mit den Wasserstoffatomen an den olefinischen Kohlenstoffatomen konnte bereits durch die Untersuchungen an der reinen Pt(111)-Oberfläche ausgeschlossen werden.

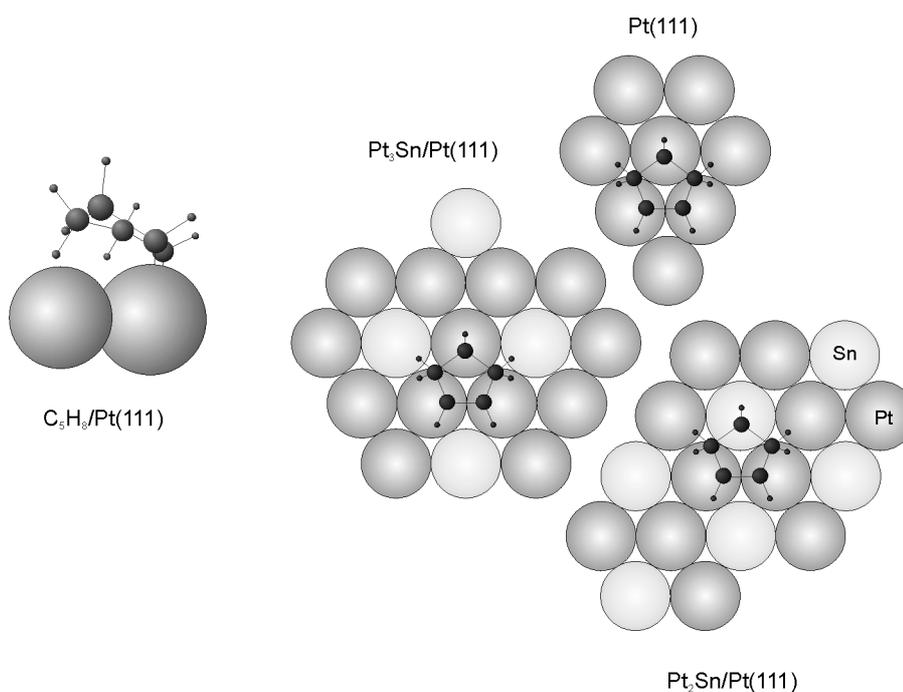


Abb. 6-18: Adsorptionsgeometrie von Cyclopenten auf Pt(111) und Pt_xSn/Pt(111).

Sowohl auf der Pt₃Sn/Pt(111)- als auch auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche können die der Oberfläche zugewandten Wasserstoffatome der α -CH₂-Gruppen in äquivalenter Weise mit Dreifachmuldenplätzen wechselwirken, die von zwei Platinatomen und einem Zinnatom gebildet werden. Unter der Annahme, daß die „Soft-Mode“ das Resultat der Wechselwirkung der α -CH₂-Gruppe mit der Oberfläche ist, ließe sich ihr Fehlen auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche nur durch eine aufrechtere Position des Moleküls erklären, für die die vorliegenden HREEL-Spektren jedoch keine signifikanten Hinweise liefern.

Wahrscheinlicher ist eine Wechselwirkung der β -CH₂-Gruppen: Wie aus Abb. 6-18 zu ersehen ist, kommt die β -CH₂-Gruppe auf reinem Pt(111) und Pt₃Sn/Pt(111) über einem benachbarten Platinatome zu liegen, auf Pt₂Sn/Pt(111) hingegen, wo es keine reinen Platin-Dreifachmuldenplätze gibt, steht kein drittes Platinatom als Wechselwirkungspartner zur Verfügung und eine agostische Bindung findet nicht statt.

Die Beantwortung der Frage nach dem Ausbleiben der Dehydrierung auf beiden Legierungsoberflächen wird einem eigenen Kapitel vorbehalten sein.

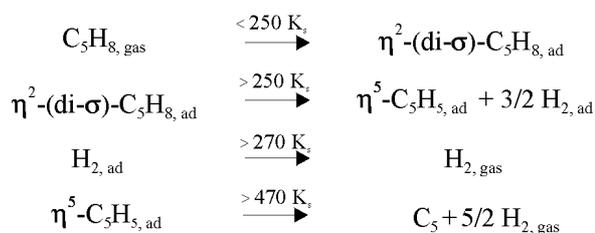
6.4 Die Cyclopentenadsorption im Überblick

- Bei 100 K intakte Adsorption auf Platinbrückenplätzen
- Di- σ -Bindung
- Wechselwirkung der β -CH₂-Gruppe mit einem benachbartem Platinatom auf Pt(111) und Pt₃Sn/Pt(111)
 - „Soft-Mode“ zwischen 330 und 340 meV
- Abnahme der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung mit zunehmendem Sn-Gehalt
 - Verringerung der Desorptionsenergie E_{des}
 - Verschiebung der ν -Metall-C₅H₈-Schwingung zu niedrigeren Energien
 - Destabilisierung des HOMOs

	E_{des} (niedrige Bedeckungen) [kJ/mol]	ν -Metall- C ₅ H ₈ [meV]	$\sigma_{\text{C=C}}-\pi_{\text{C=C}}$ [eV]
Pt(111)	80	52,8	2,2
Pt ₃ Sn/Pt(111)	72	52,7	2,5
Pt ₂ Sn/Pt(111)	61	52,1	2,6

*Grund für die Abnahme der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung:
Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes zu höheren Bindungsenergien
und damit einhergehende geringere Wechselwirkung besetzter d-Band-
Orbitale mit unbesetzten Adsorbatzuständen.*

- Absolute Bedeckungen auf Pt_xSn/Pt(111) und Pt(111) identisch, Bedeckung auf Pt(111) nach HENN 0,24 Cyclopentenmoleküle pro Platinatom [HEN89]
- Pt(111): Oberhalb von 250 K partielle Dehydrierung zu Cyclopentadienyl



- Keine Dehydrierung auf Pt_xSn/Pt(111)

7

Die Cyclohexenadsorption

7.1 Literaturübersicht

Die ersten eingehenderen Untersuchungen zur Wechselwirkung von Cyclohexen mit der Pt(111)-Oberfläche mittels TDS und XPS gehen auf RODRIGUEZ zurück [ROD89a]. Demnach adsorbiert Cyclohexen bei 100 K intakt unter Ausbildung einer di- σ -gebundenen Spezies und einer koadsorbierten agostischen Spezies. HREELS-Messungen durch HENN widerlegen die These einer agostisch gebundenen Spezies und zeigen vielmehr den di- σ -Charakter beider Zustände, die er der Wannen- bzw. der Sesselkonformation zuordnet [HEN92a]. Später äußerten XU et al. in Zusammenhang mit ersten TDS-Experimenten zur Adsorption von Cyclohexen auf Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111) die Vermutung, daß diese Zustände auf cis- und trans-Isomere zurückzuführen seien [XU97].

Bei Sättigung ergibt sich nach RODRIGUEZ eine Bedeckung von 0,23 Cyclohexenmolekülen pro Platinatom, von denen 25% intakt desorbieren und die verbleibenden Adsorbatmoleküle dehydrieren. Einige Jahre zuvor gelang bereits TSAI der Nachweis von reaktiv geformtem Benzol [TSA82a,b]. RODRIGUEZ' Untersuchungen zeigten, daß Cyclohexen bei niedrigen Bedeckungen (<0,16 Cyclohexenmolekülen pro Pt-Atom) unterhalb von 350 K beinahe vollständig (98%) zu Benzol umgewandelt wird, welches oberhalb von 450 K seinerseits zu Graphit dehydriert. Für höhere Bedeckungen belegen seine Messungen die Existenz einer intermediären Spezies der Stöchiometrie C₆H₉, deren direkter Nachweis LITDS/FTMS-Experimente durch PETTIETTE-HALL erbrachten (LITDS: Laser-induced thermal desorption spectroscopy; FTMS: Fourier transform mass spectrometry) [PET91]. Die Entschlüsselung der chemischen Natur dieses Intermediates als Cyclohexenyl erfolgte durch die HREELS-Messungen LANDS zur

Adsorption von Cyclohexan auf Pt(111) [LAN93], wo es ebenfalls zur Bildung dieses Intermediates kommt [PET91;LAN93].

Das Vorliegen zweier Konformere konnte auch bei der Adsorption von Cyclohexen auf der pseudohexagonalen (5x20)Pt(100)-Oberfläche durch LAMONT beobachtet werden.

Während Benzol als Dehydrierungsprodukt verschiedener Adsorbate wie z.B. Cyclohexan [BUS92;ROD93] und Cyclohexadien [HUG92] auf Pt(111) sowie anderen Oberflächen nachgewiesen werden konnte, ist die Bildung von Cyclohexenyl lediglich für die Dehydrierung von Cyclohexen auf Pt(111) [PET91] und Pt(100) [LAM97] sowie Cyclohexan auf Pt(111) belegt [PET91;LAN93].

Analog zu Pt(111) erfolgt die Dehydrierung von Cyclohexen über intermediäres Benzol auch auf Pd(111) [HUN99], sowie Ni(100), Ni(110) und Ni(111) [TSA82a,b]. Für Pd(111) kann die Bildung des Allyls ausgeschlossen werden [HUN99]. Auf reinem Mo(110) zerfällt Cyclohexen unmittelbar zu Graphit, wohingegen die Modifikation der Oberfläche mit Stickstoff π -gebundenes, reversibel adsorbierendes Cyclohexen begünstigt [CHE96]. Im Falle der kohlenstoffmodifizierten Mo(110)-Oberfläche tritt wiederum die partielle Dehydrierung zu Benzol ein. Auf Ag(110) zeigt sich diese erst nach Aktivierung der CH-Bindungen der auch hier π -gebundenen Moleküle durch die Vorbelegung der Oberfläche mit Sauerstoff [ROB90]. Ein gänzlich anderes Verhalten läßt sich für die Ru(0001)-Oberfläche konstatieren. Im Gegensatz zu allen anderen Oberflächen, für die die Dehydrierung von Cyclohexen verbrieft ist, kommt es hier bereits bei ungewöhnlich niedrigen Temperaturen (ca. 150 K) zur Dissoziation von CC-Bindungen. An die Stelle des Benzols tritt hier Ethen als Hauptprodukt [FLY87].

Eine erste Charakterisierung der Wechselwirkung von Cyclohexen mit Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111) mittels TDS war Gegenstand der Untersuchungen von XU et al. [XU97]. Demnach bindet Cyclohexen auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche über die Doppelbindung in Gestalt einer di- σ -gebundenen Spezies und auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche als agostische, d.h. über die Wasserstoffatome gebundene Spezies. Während die Dehydrierung auf Pt₂Sn/Pt(111) vollständig unterdrückt ist, soll auf Pt₃Sn/Pt(111) ebenfalls eine im Vergleich zu Pt(111) deutlich geringere partielle Dehydrierung zu Benzol stattfinden.

7.2 Die Cyclohexenadsorption auf Pt(111)

Die in Abb. 7-1 dargestellten TD-Serien für molekular desorbierendes Cyclohexen und Wasserstoff besitzen eine komplexere Gestalt als die entsprechenden Spektren zur Cyclopentenadsorption, stehen aber in völliger Übereinstimmung zu älteren Messungen [ROD89a].

Nach einer Vorbelegung mit 2 L findet man einen einzelnen Peak bei 270 K, der mit zunehmender Bedeckung geringfügig zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und bei Sättigung 264 K erreicht. Nach REDHEAD entspricht dies unter Annahme eines Frequenzfaktors von 10^{13} s^{-1} Desorptionsenergien von 75 bzw. 73 kJ/mol. In TD-Experimenten mit koadsorbiertem Bismut konnte durch RODRIGUEZ nachgewiesen werden, daß dieser Zustand desorptionslimitiert und damit die Angabe einer Desorptionsenergie sinnvoll ist [ROD89a]. Die Ähnlichkeit zur Desorption von Cyclopenten und Ethen ist augenfällig und legt die Vermutung ähnlicher Bindungsverhältnisse nahe.

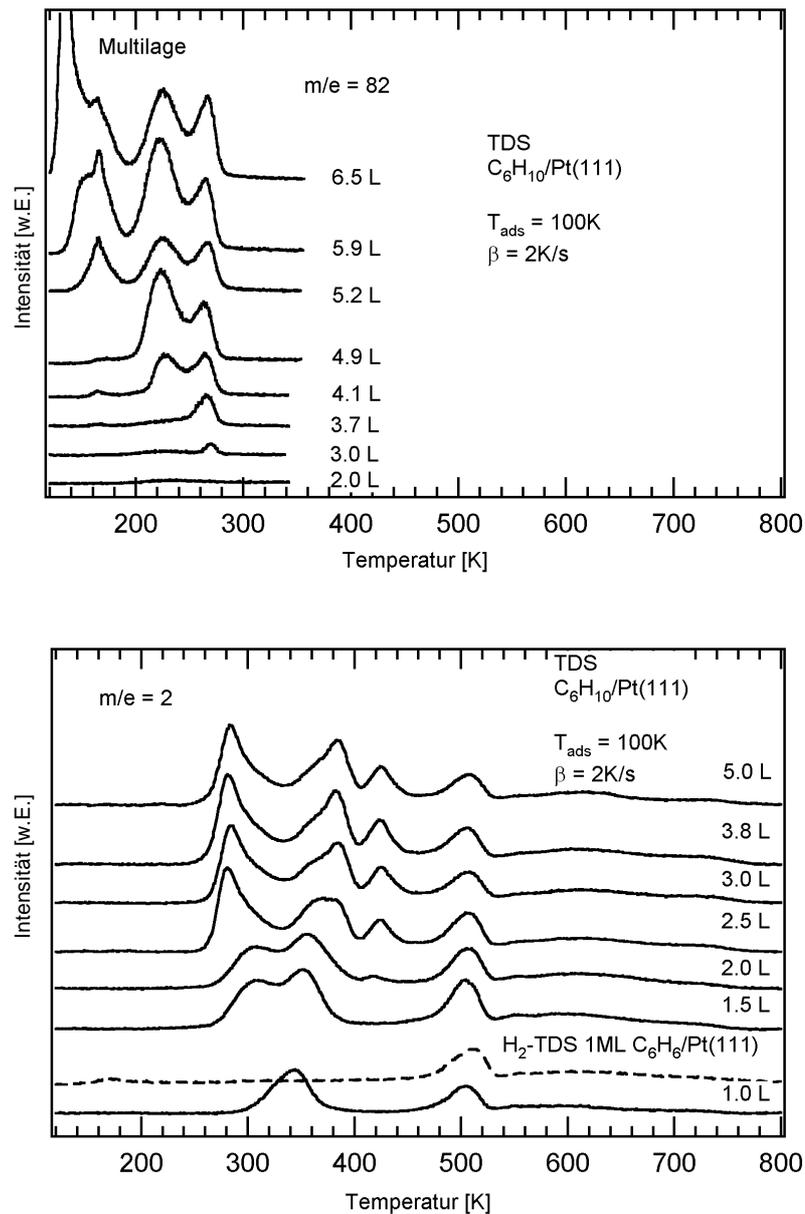
Nach Vorbelegungen mit mehr als 3,5 L ist im Gegensatz zu Ethen und Cyclopenten ein weiterer Monolagenzustand bei 228 K auszumachen, der bei Sättigung zu 223 K verschiebt. Dies entspricht nach REDHEAD ($\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$) Desorptionsenergien von 63 kJ/mol bzw. 62 kJ/mol. Im selben Temperaturbereich findet auch die Desorption von molekularem Cyclohexan auf Pt(111) statt [BUS92;ROD89b], was RODRIGUEZ zur Postulierung einer agostischen, d.h. über die Wasserstoffatome gebundenen Cyclohexenspezies Anlaß gibt. Die im Folgenden dargestellten HREELS-Messungen werden dies in Einklang mit älteren HREELS-Messungen durch HENN jedoch nicht bestätigen [HEN89a].

Sättigung tritt bei $5,0 \pm 0,5$ L ein. Nach RODRIGUEZ beläuft sich die Sättigungsbedeckung auf 0,23 Cyclohexenmoleküle pro Platinatom.

Weiterhin zeigt sich in den TD-Spektren von Cyclohexen ein Peak bei 160 K, dessen Intensität stärker vom Abstand der Probe zum Massenspektrometer abhängt als dies bei den übrigen Desorptionszuständen der Fall ist. Er muß daher der Desorption von der Kristallmantelfläche und der Kristallrückseite zugerechnet werden.

Bei 135 K deutet sich die Desorption aus der Multilage an. Der nach REDHEAD ($\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$) für die Desorptionsenergie ermittelte Wert von 37 kJ/mol stimmt mit dem Literaturwert für die Verdampfungsenthalpie von 36 kJ/mol [PED86] im Rahmen der Meßgenauigkeit überein.

Abb. 7-1:
TD-Serien für molekular desorbieren-
des Cyclohexen
und reaktiv geform-
ten Wasserstoff.



Die TD-Spektren für reaktiv geformten Wasserstoff zeigen bei niedrigen Vorbelegungen eine ähnliche Struktur wie die Wasserstoffentwicklung bei thermischer Behandlung der cyclopentenbelegten Oberfläche. Man erkennt zwei scharfe Peaks bei 394 K und 508 K, sowie einen breiten Desorptionsbereich zwischen 530 K und 750 K. Während der erste Peak desorptionslimitiert ist, ist die Desorption oberhalb von 400 K reaktionslimitiert.

Das Flächenverhältnis der Wasserstoffentwicklung unterhalb von 450 K gegenüber dem Gesamtspektrum beträgt nach Multiplikation der Intensität mit \sqrt{T} ca. 0,42, was der Abspaltung von vier Wasserstoffatomen im ersten Dehydrierungsschritt entspricht.

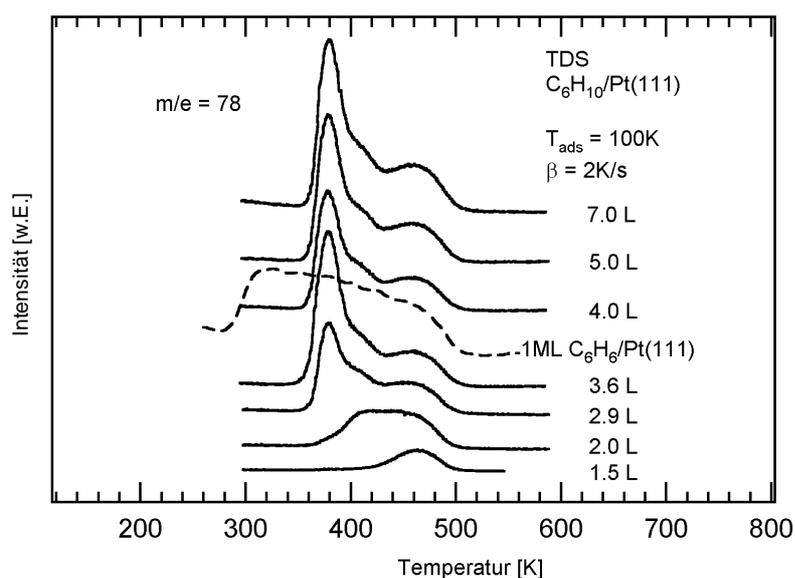


Abb. 7-2:
TD-Serie für reaktiv geformtes Benzol.

Die Analogie zur Cyclopentenadsorption und die Übereinstimmung des H₂-TD-Spektrums oberhalb von 450 K mit dem entsprechenden Spektrum für die Benzoladsorption (s. Abb. 7-1) legen es nahe, die im ersten Reaktionsschritt entstandene C₆H₆-Spezies als Benzol zu interpretieren. Im Gegensatz zu dem radikalischen Cyclopentadienylanion kann die Desorption des reaktiv geformten Aromaten hier für Cyclohexenvorbelegungen oberhalb von 1,5 L beobachtet werden (s. Abb. 7-2).

Bei 1,5 L zeigt sich ein Desorptionszustand bei 464 K, was nach REDHEAD einer Desorptionsenergie von 131 kJ/mol entspricht. Mit zunehmender Vorbelegung kommt es zu einer für Benzol typischen Verbreiterung des Desorptionspeaks und zur Ausbildung eines Peaks bei 380 K. Der Vergleich mit dem Desorptionsspektrum einer Monolage Benzol (Abb. 7-2) auf Pt(111) impliziert, daß dieser Peak auf einen reaktionslimitierten Prozeß zurückzuführen ist.

Mit Einsetzen der Benzoldesorption spaltet der erste Wasserstoffpeak bei 344 K in zwei Peaks auf, wobei der erste gegen Sättigung der Oberfläche mit Cyclohexen auf 283 K zustrebt, der zweite hingegen bereits bei 2,0 L in Sättigung tritt. Gleichzeitig bildet sich an der Hochtemperaturflanke des zweiten Peaks ein weiterer Zustand aus, der bei Sättigung 383 K erreicht, sowie ein Maximum bei 425 K. In der Literatur wird der Zustand bei 383 K mit dem zweiten, durch Aufspaltung des Peaks bei 344 K entstandenen Peak gleichgesetzt [ROD89a].

Die quantitative Auswertung der H₂-TD-Spektren für hohe Vorbelegungen liefert für den ersten, reaktionslimitierten Zustand ein Flächenverhältnis von 0,15±0,02, was auf die Dehydrierung des adsorbierten Cyclohexens zu einer Spezies der Stöchiometrie C₆H₈ oder C₆H₉ hindeutet. Hierbei wurde zusätzlich, zur Geschwindigkeitsverteilung der Ionen im Massenspektrometer, berücksichtigt, daß nach RODRIGUEZ 26% des bei Sättigung gebildeten Benzols intakt desorbieren [ROD89a].

Aufgrund einer nicht auszuschließenden größeren Ungenauigkeit des von RODRIGUEZ angegebenen Werts läßt sich aus den vorliegenden TD-Messungen keine genauere Aussage über die Stöchiometrie der im ersten Dehydrierungsschritt bei hohen Dosen entstandenen Spezies treffen, was auch für die Messungen von RODRIGUEZ selbst gilt. Seine TDS-Untersuchungen ergaben jedoch, daß sich für niedrige Belegungen der Oberfläche mit koadsorbiertem Bismut die Dehydrierung des Benzols unterdrücken läßt, während die des Cyclohexens vollständig abläuft. Damit konnte er - ohne die obige Ungenauigkeit in seine Rechnungen einfließen zu lassen - die Stöchiometrie der bei 283 K gebildeten Spezies zu C_6H_9 abschätzen. Ein direkter Nachweis einer C_6H_9 -Spezies als Intermediat der Dehydrierung von Cyclohexen gelang PETTIETTE-HALL mittels LITD/FTMS-Messungen [PET91]. Bei der folgenden Diskussion der HREELS-Messungen wird auf die chemische Natur dieser Spezies genauer eingegangen.

Insgesamt desorbieren nach RODRIGUEZ bei Sättigung 26% des adsorbierten Cyclohexens intakt, die verbleibenden Moleküle dehydrieren über C_6H_9 zu Benzol. Hiervon desorbieren wiederum 35%, während die restlichen Adsorbatmoleküle weiter zerfallen und eine Graphitschicht zurücklassen.

Eine genaue Vorstellung des Reaktionspfades zwischen 330 K und 450 K, die sich an einer Deutung des Wasserstoff-TD-Spektrums in diesem Temperaturbereich messen lassen muß, ist derzeit nicht bekannt. Auch die vorliegenden Untersuchungen bieten hier keine weiteren Anhaltspunkte.

In der Gasphase ist die Sesselkonformation (C_2 -Symmetrie) energetisch gegenüber der Wannenkongformation (C_s -Symmetrie) um 30 kJ/mol begünstigt [SUA92]. Die 42 Normalmoden der Sesselkonformation gehören zur Darstellung $22A+20B$, und die der Wannenkongformation zur Darstellung $21a'+21a''$. Für beide Konformationen sind alle Moden Raman- und IR-aktiv.

Die HREELS-Spektren der Mono- und der Multilage weisen sowohl hinsichtlich der Peaklagen als auch der Peakpositionen deutliche Unterschiede auf, was die chemisorbierte Natur des Adsorbats belegt (Abb. 7-3). Das Auflösungsvermögen der in diesem Kapitel abgebildeten HREELS-Spektren liegt wiederum unterhalb von 4 meV, die Primärenergie des einfallenden Elektronenstrahls beläuft sich auf 5 eV.

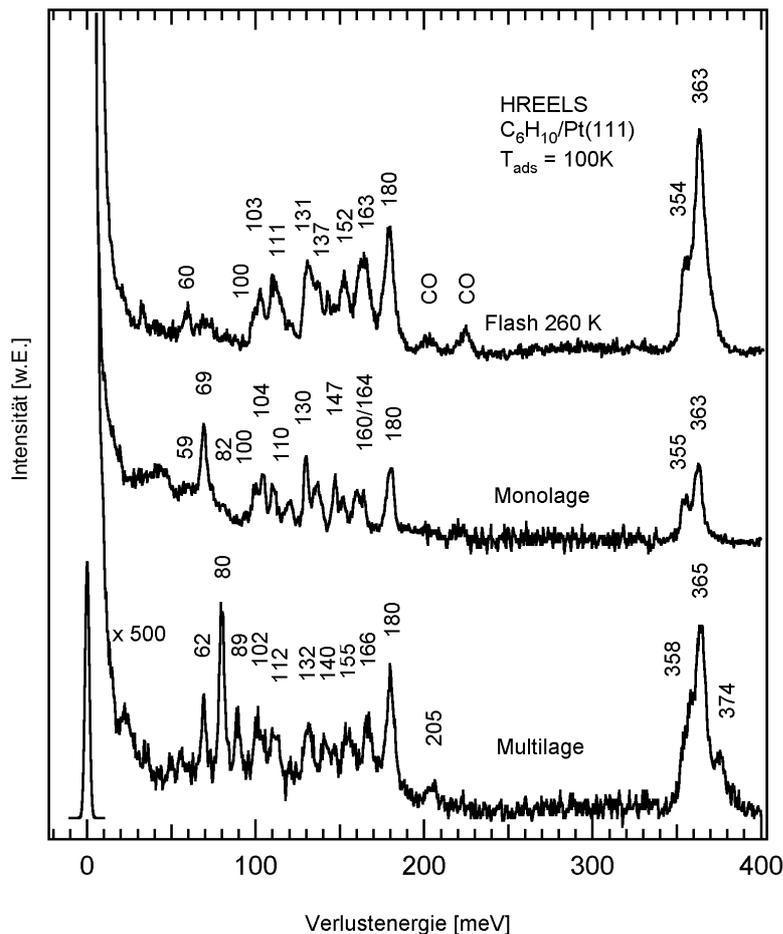


Abb. 7-3:
HREELS-Spektren
der kondensierten
Phase, sowie einer
Monolage Cyclohe-
xen und der auf
260K geheizten
Monolage.

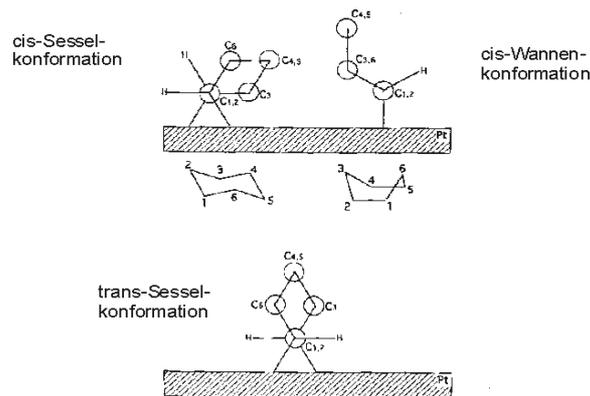
Eine Schwingungszuordnung ist wie im Falle des Cyclopentens vor allem für die Monolage mit großen Unsicherheiten behaftet.

In Tab. 7-1 findet sich zunächst die Schwingungszuordnung für die Multilage. Die Numerierung der Gerüstschwingungen in der ersten Spalte bezieht sich auf Abb. 7-5. Neben den eigenen Messungen sind die Verlustenergien nach HENN [HEN92a], sowie die von EHRENDORFER aus SCF-Rechnungen ermittelten Energien [EHR93] und die von NETO aus IR- und Ramanmessungen gewonnenen Werte aufgeführt [NET67]. Die Zuordnung der Normalmoden des Kohlenstoffgerüsts ermöglichten MP2-Rechnungen von REINHARDT [REI00]. Kommen für einen Energieverlust mehrere Schwingungen in Frage, so sind diese in energetischer Abfolge aufgelistet.

Ein Vergleich des Multi- und des Monolagenspektrums läßt wie im Falle des Cyclopentens das Fehlen der CH-Streckschwingung der olefinischen CH-Bindungen bei 374 meV, der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Streckschwingung bei 205 meV, sowie der Waggingmoden bei 80 und 89 meV erkennen, was wiederum auf die sp^3 -Rehybridisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome und die $\text{d}\sigma$ -Bindung beider in den TD-Spektren ersichtlichen Monolagenspezies nahelegt. Zu dem selben Ergebnis gelangt auch HENN, dessen HREELS-Spektren mit den vorliegenden Messungen in Übereinstimmung stehen [HEN92a].

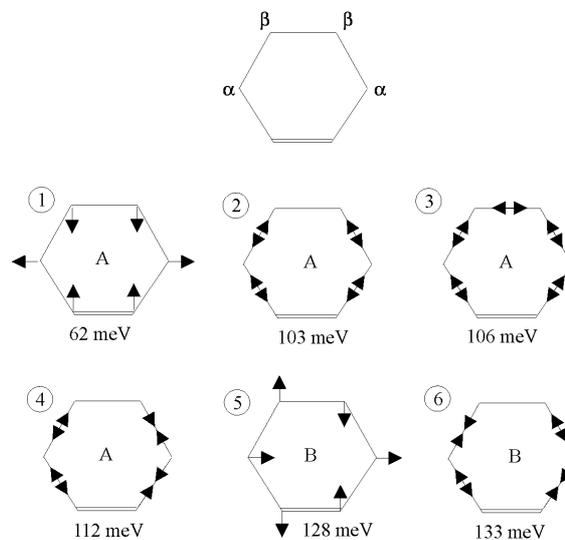
Neben der Molekül-Substrat-Schwingung, die sich bei 59 meV andeutet, den CH₂-Gruppenschwingungen, die sich im Monolagenspektrum bei 147, 152, 160, 164 und 180 meV wiederfinden, sowie den CH-Streckschwingungen oberhalb von 350 meV sind im Monolagenspektrum acht C-C-Streckschwingungen auszumachen. Tab. 7-2 faßt die Schwingungszuordnung für die Monolage zusammen. Neben den gemessenen Energieverlusten sind wiederum die von HENN ermittelten Peakpositionen und die entsprechenden Gasphasenwerte aufgelistet [NET67].

Abb. 7-4:
Die C₆H₁₀-Isomere
nach XU. Aus
[Xu94].



Nach dem oben Gesagten ist die Interpretation des Desorptionszustandes bei 228 K als agostisch gebundenes Cyclohexen [ROD89a] nicht zutreffend. Eine naheliegende Deutung, die auch von HENN favorisiert wird, bietet die Koexistenz der Wannen- und Sesselkonformation in der adsorbierten Phase [HEN92a]. Einen alternativen Vorschlag unterbreiten XU et al. (vgl. Abb. 7-4), wonach es sich bei den beiden Desorptionszuständen um cis- bzw. trans-Isomere handeln könnte [XU94].

Abb. 7-5:
In Tab. 7-1 und Tab.
7-2 aufgeführte
Schwingungsmoden
des Kohlenstoffgerüsts.



Mode	C ₂	SCF [EHR93] [meV]	Gasphase [NET67] [meV]	Multilage <i>eigene Messung</i> [meV]	Multilage [HEN92] [meV]
v(C-C) 1	A	61	61	69	68
$\omega(\text{CH}), \alpha\text{-}\rho(\text{CH}_2)$	B	79	79	80	
$\omega(\text{CH}), \beta\text{-}\rho(\text{CH}_2)$	B	89	89	89	
$\rho(\text{CH}_2)$	A	101	100	102	102
v(C-C) 2	A	102	102		
v(C-C) 3	A	108	109	112	112
v(C-C) 4	A	111	112		
$\alpha\text{-}\rho(\text{CH}_2)$	B	114	114		
v(C-C)5, $\alpha\text{-}\omega(\text{CH}_2)$	B	129	129	132	133
v(C-C)6, $\beta\text{-}\omega(\text{CH}_2)$	A	133	132		
$\rho(\text{CH}_2)$	A	134			
$\tau(\text{CH}_2)$	B	140	141	140	
$\rho(\text{CH}), \beta\text{-}\tau(\text{CH}_2)$	A	141		147	145
$\rho(\text{CH}), \beta\text{-}\tau(\text{CH}_2)$	A	151	152		
$\tau(\text{CH}_2)$	A	154	154	155	158
$\tau(\text{CH}_2)$	B	156	157		
$\omega(\text{CH}_2)$	B	166	164	166	162
$\beta\text{-}\omega(\text{CH}_2), \beta\text{-}\tau(\text{CH}_2)$	B	167	167		
$\omega(\text{CH}_2)$	A	168	167		
$\omega(\text{CH}_2)$	A	169	168		
$\sigma(\text{CH}_2)$	A	178	179	180	180
$\alpha\text{-}\sigma(\text{CH}_2)$	B	179	180		
$\beta\text{-}\sigma(\text{CH}_2)$	B	179	180		
$\sigma(\text{CH}_2)$	A	179			
v(C=C)	A	205	206	205	
v-CH ₂	A	355	352	358	358
sym	B	355	354		
	B	356	357		
	A	357	357		
v-CH ₂	B	361	358	365	
asym	A	361	362		
	A	363	364		
	B	363	365		
v-CH	A	376	377	374	
	B	373	371		

Tab. 7-1: Schwingungsenergien einer Multilage Cyclohexen auf Pt(111).

Mode	C ₂	Gas- phase [NET67] [meV]	Monolage [HEN92a] [meV]	Monolage <i>eigene Messung</i> [meV]	Flash 260K <i>eigene Messung</i> [meV]		C ₆ H ₉ [HEN92] [meV]	Flash 290K <i>eigene Messung</i> [meV]
v-Pt-C ₆ H ₁₀				59	60	v(C-C)	58	60
v(C-C) 1	A	61	68	69	71	v(C-C)	68	70
ρ(CH ₂)	A	100		100	100	v(C-C)	100	100
v(C-C) 2	A	102		104	103	v(C-C)	106	104
v(C-C) 3	A	109	112	110	111	v(C-C)	114	113
v(C-C) 4	A	112						
α-ρ(CH ₂)	B	114		120	120	v(C-C)		122
v(C-C)5,α-ω(CH ₂)	B	129	133	130	131	v(C-C)	134	131
v(C-C)6,β-ω(CH ₂)	A	132						
v(C-C)6,β-ω(CH ₂)	A	132		136	137	v(C-C)		138
ρ(CH ₂)	A	135						
τ(CH ₂)	B	141						
τ(CH ₂)	B	141	148	147	143	τ(CH ₂)	144	143
τ(CH ₂)	A	154		152	152			153
τ(CH ₂)	B	157						
τ(CH ₂)	B	157	160	160	163	ω(CH ₂)	160	164
ω(CH ₂)	B	164	166	164			168	170
ω(CH ₂)	B	167						
β-ω(CH ₂),τ-ω(CH ₂)	A	167						
ω(CH ₂)	A	168						
σ(CH ₂)	A	179	176	180	180	σ(CH ₂)	180	180
α-σ(CH ₂)	B	180						
β-σ(CH ₂)	B	180						
σ(CH ₂)	A	180						
v-CH ₂ sym	A	355	358	355	354	v-CH ₂ sym		356
	B	355						
	B	356						
	A	357						
v-CH ₂ asym	B	361		363	363	v-CH ₂ asym	363	364
	A	361						
	A	363						
	B	363						
						v-CH		373

Tab. 7-2: Schwingungsenergien einer Monolage Cyclohexen auf Pt(111).

Heizen einer Monolage Cyclohexen auf 260 K liefert das obere in Abb. 7-3 dargestellte Spektrum. Aufgrund der TD-Messungen ist dieses Spektrum der stärker gebundenen Monolagenspezies zuzuordnen.

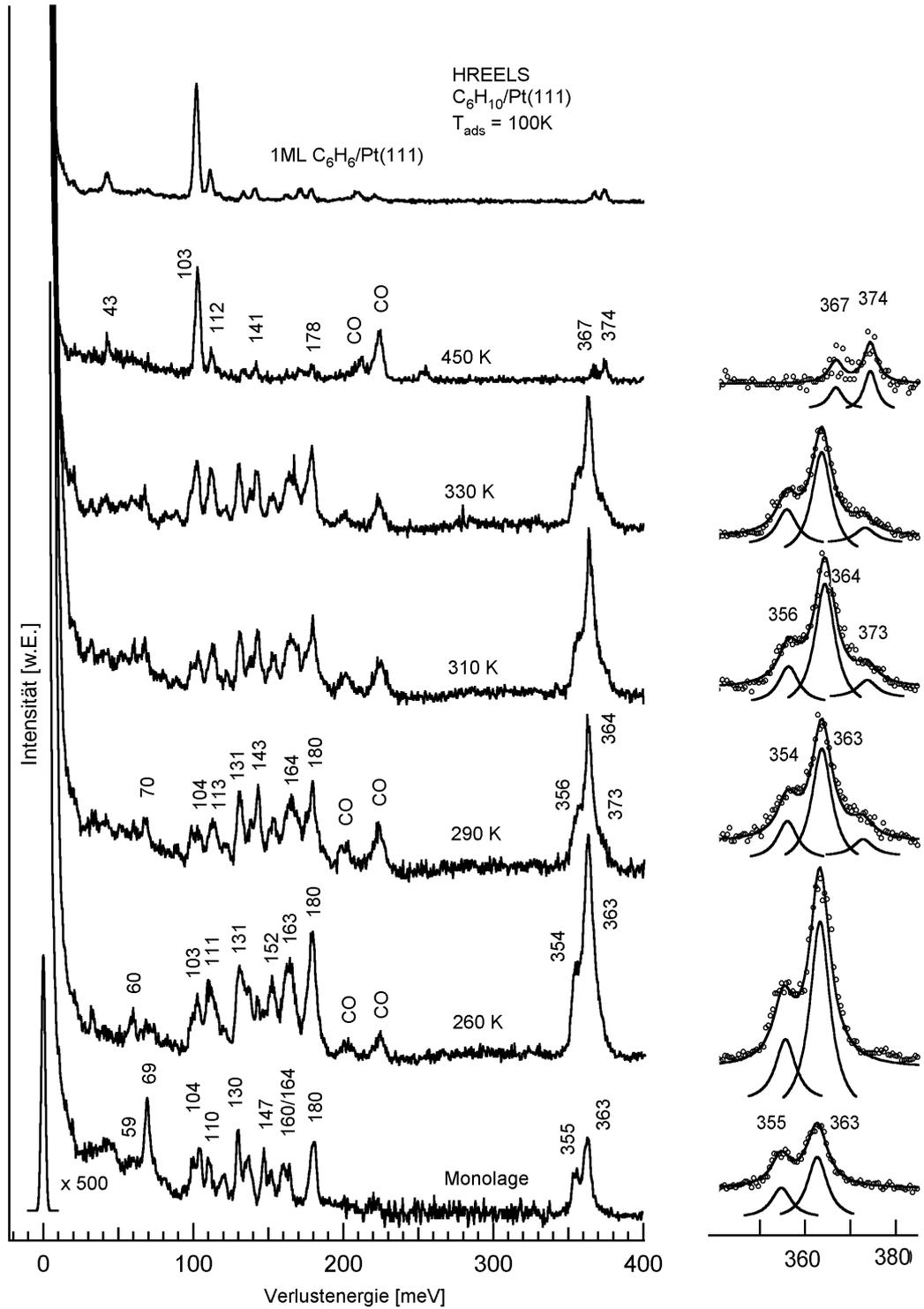
Wie man sieht, nimmt die relative Intensität der CH-Streckschwingungen und der CH₂-Gruppenschwingungen gegenüber den Gerüstschwingungen tendenziell zu, was unmittelbar auf einen geringeren Neigungswinkel im Vergleich zur schwächer gebundenen Spezies gegenüber der Oberfläche hinweist. Die Molekül-Substrat-Schwingung ist wesentlich deutlicher ausgeprägt. Bei genauerem Hinsehen lassen sich im Bereich der CH₂-Gruppenschwingungen zwischen 140 und 170 meV deutliche Unterschiede in den relativen Intensitäten und den Peaklagen erkennen.

Es ist unwahrscheinlich, daß diese Unterschiede durch verschiedene Adsorptionsplätze oder Änderungen des Neigungswinkels bedingt sind.

Vermutlich sind hierfür abweichende Molekülgeometrien ursächlich, was die Vermutung unterschiedlicher Konformationen bestärkt. Dies alleine ist jedoch ohne Annahme einer cis-trans-Isomerie nicht ausreichend, um die beiden Desorptionszustände zu erklären, da sich die cis-Wannen- und die cis-Sesselkonformation aus Abb. 7-4 hinsichtlich ihrer Bindungscharakteristika nicht wesentlich unterscheiden sollten. Zudem erscheint die Existenz einer cis-Sesselkonformation fraglich, da infolge der Wechselwirkung des zur Oberfläche zeigenden Wasserstoffatoms an C3 das HREEL-Spektrum einen Soft-Mode zeigen sollte (s. Abb. 7-4), welcher jedoch nicht nachweisbar ist. Dies legt die Schlußfolgerung nahe, daß die beobachteten Zustände einer cis-Wannenkonformation und einer trans-Sesselkonformation zuzuordnen sind. LAMONT konnte für die Adsorption von Cyclohexen auf der quasihexagonalen (5x20)Pt(100)-Oberfläche nachweisen, daß die Wannenkonformation stabiler als die Sesselkonformation ist. Unter der Annahme, daß dies auch für Pt(111) zutrifft, muß der Desorptionszustand bei 270 K einer cis-Wannenkonformation und der Zustand bei 228 K einer trans-Sesselkonformation zugerechnet werden. Für diese Abfolge spricht auch der Vergleich zur Cyclopentenadsorption, wo die Existenz der Soft-Mode eine cis-Isomere impliziert und die für die Bindungsstärke charakteristische Desorptionsenergie nahe der entsprechenden Energie der stärker gebundenen Cyclohexenspezies liegt.

In Abb. 7-6 sind die HREELS-Temperserie einer Monolage Cyclohexen und die gefitteten CH-Streckschwingungen dargestellt. Zu unterst sind wiederum das Monolagenspektrum und das auf 260 K geheizte Spektrum abgebildet. Bei 290 K erfährt das Spektrum weitere Änderungen hinsichtlich Lage der Peaks und deren Intensitäten. Diese betreffen sowohl die Gerüstschwingungen und die CH₂-Gruppenschwingungen als auch die CH-Streckschwingungen. Aus den beiden ersten Gruppen lassen sich keine weiteren Schlußfolgerungen ziehen. Im Bereich der CH-Streckschwingungen zeigt sich ein neuer Verlustpeak bei 373 meV, der auf sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome hinweist.

Abb. 7-6:
HREELS-Temper-
serie einer Mono-
lage Cyclohexen
auf Pt(111).



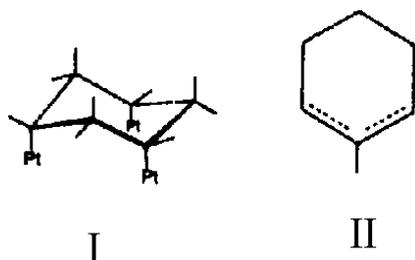


Abb. 7-7:
Die chemische
Natur der C_6H_9 -
Spezies. Aus
[LAN93].

Nach der Diskussion der TD-Experimente sollte bei 290 K die C_6H_9 -Spezies die vorherrschende Oberflächenspezies sein. Im Folgenden soll ihre chemische Natur geklärt werden.

Prinzipiell sind die beiden in Abb. 7-7 dargestellten Isomere denkbar: Die links abgebildete η^3 - C_6H_9 -Spezies und das rechts gezeichnete Cyclohexenylmolekül. Den entscheidenden Hinweis liefern die CH-Streckschwingungen: Im Falle der η^3 - C_6H_9 -Spezies wäre infolge der Wechselwirkung der oberflächennahen Wasserstoffatome und des Substrates eine Soft-Mode im Bereich von 320 bis 340 meV zu erwarten, die jedoch im vorliegenden Spektrum nicht vorzufinden ist. Zudem bietet nur das Cyclohexenylmolekül eine Erklärung für das Auftreten der CH-Streckschwingung bei 373 meV, einer für CH-Streckschwingungen an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen charakteristischen Verlustenergie, die lediglich im Falle der allylischen Spezies zu erwarten ist. Zu den selben Schlußfolgerungen gelangt LAND im Zuge seiner HREELS-Untersuchungen zur Dehydrierung von Cyclohexan auf Pt(111) [LAN93], für die PETTIETTE-HALL et al. ebenfalls eine C_6H_9 -Spezies als Intermediat nachweisen konnten [PET91]. LANDs Symmetriebetrachtungen ergeben für diese Spezies eine C_s -Symmetrie, weshalb die in Abb. 7-7 dargestellte η^3 - C_6H_9 -Spezies ausscheidet und auch LAND das Cyclohexenylmolekül als zutreffende Oberflächenspezies favorisiert. Ein direkter Nachweis der CH-Streckschwingung bei 373 meV war ihm - wie auch HENN - aufgrund des schlechteren Auflösungsvermögens jedoch nicht möglich.

In Tab. 7-2 sind die für das Cyclohexenyl gefundenen Peakpositionen, sowie die von HENN ermittelten Peaklagen einander gegenübergestellt. Eine Zuordnung der einzelnen Gerüstschwingungen ist aufgrund fehlender Literaturdaten nicht möglich.

Der Vergleich der auf 260 K und 290 K geheizten Monolage läßt erkennen, daß die relativen Intensitäten der CH-Streckschwingungen gegenüber den CH_2 -Gruppenschwingungen und den Gerüstschwingungen einander ähnlich sind und damit die Neigungswinkel der stärker gebundenen Cyclohexenspezies und der Cyclohexenylspezies gegenüber der Oberfläche nahe beieinander liegen müssen.

Weiteres Heizen der Probe auf 310 bzw. 330 K läßt das HREEL-Spektrum nahezu unverändert, wohingegen sich bei 450 K ein gänzlich anderes Bild bietet. Die Lage der CH-Streckschwingungen bei 368 und 374 meV deutet auf eine Spezies mit rein sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen hin. Die geringe Anzahl

an Schwingungsverlusten impliziert eine hohe Symmetrie. Der Vergleich des HREEL-Spektrums der auf 450 K geheizten Monolage und dem HREEL-Spektrum von adsorbiertem Benzol beweist, daß es sich bei diesem Intermediat um Benzol handelt. Eine grobe Zuordnung der einzelnen Schwingungen ist Tab. 7-3 zu entnehmen. Die detaillierte Diskussion der Adsorptionseigenschaften von Benzol auf Pt(111) wird Gegenstand des folgenden Kapitels sein.

Mode	$C_6H_6/Pt(111)$ <i>eigene</i> <i>Messung</i> [meV]	Flash 450K <i>eigene</i> <i>Messung</i> [meV]
$\nu-C_6H_6-Pt$	43	43
CH-bending out of plane	102	103
	111	112
	133	133
CH-bending in plane	141	141
CH-bending in plane	162	162
	171	171
$\nu(C-C)$	178	178
$\nu-CH$ sym	367	367
$\nu-CH$ asym	374	374

Tab. 7-3: Verlustenergien der intermediären C_6H_6 -Spezies.

In Abb. 7-8 sind die HeI-UP-Spektren für eine Dosisserie von Cyclohexen auf Pt(111) dargestellt. Den Vergleich zur Gasphase stellen die ebenfalls eingezeichneten Gasphasenbanden her.

Sättigung tritt übereinstimmend mit den TD-Spektren bei $5,0 \pm 0,5$ L ein.

Die Austrittsarbeitserniedrigung für die Monolage beträgt wie im Falle der Cyclopentenadsorption 1,5 eV. Dies steht näherungsweise in Einklang mit älteren Messungen durch GLAND et al. [GLA75], die eine Austrittsarbeitserniedrigung von 1,3 eV liefern, und belegt ein weiteres Mal den di- σ -Charakter der beiden Adsorptionszustände.

Eine genaue Ermittlung einzelner Bandenlagen gestaltet sich wie im vorangegangenen Kapitel auch hier nicht einfach. Die numerische Ungenauigkeit der in den Abb. 7-10 dargestellten gefitteten Peaks beläuft sich wiederum auf ca.

0,2 eV. Für die Orbitale 8b, 9a, 8a und 7b legt eine Variation des abgezogenen Untergrundes und der Wahl der Ausgangsparametersätze sogar höhere Ungenauigkeiten nahe, so daß sich aus den entsprechenden, für die Bindungsenergien ermittelten Werten, keine weiteren Schlüsse ziehen lassen. Als weitere Fehlerquellen sind die in der Literatur angegebene Ungenauigkeit der Gasphasenwerte von 0,2 eV [KIM81;BIE77] und eine energie- und bedeckungsabhängige Relaxationsverschiebung zu benennen.

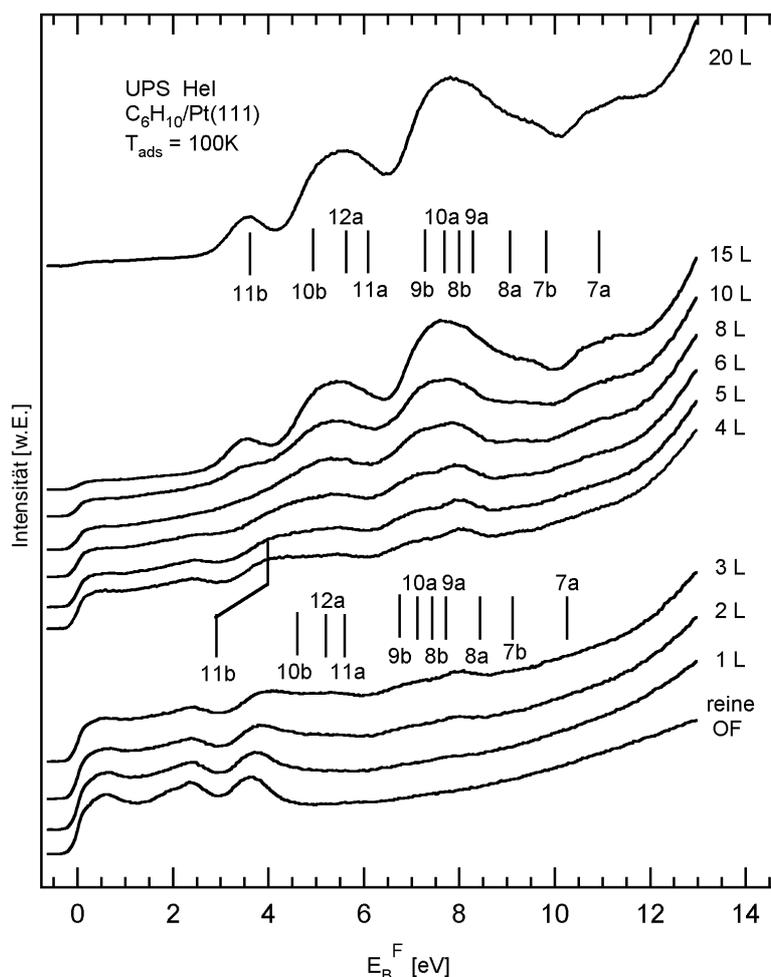


Abb. 7-8:
UP-Spektren einer
Dosisserie von
Cyclohexen auf
Pt(111).

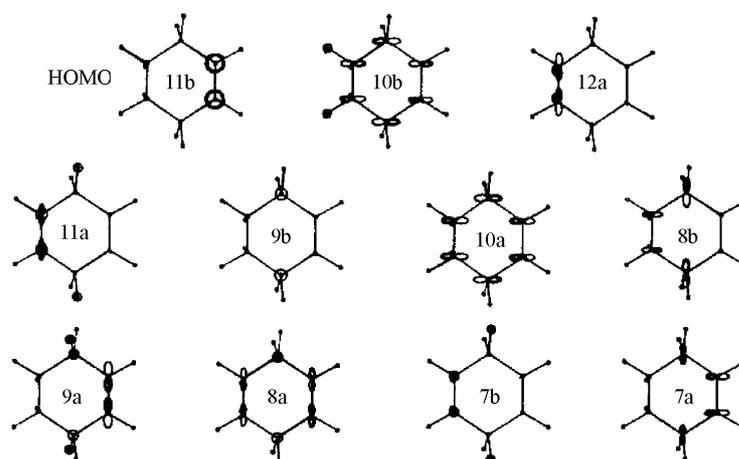
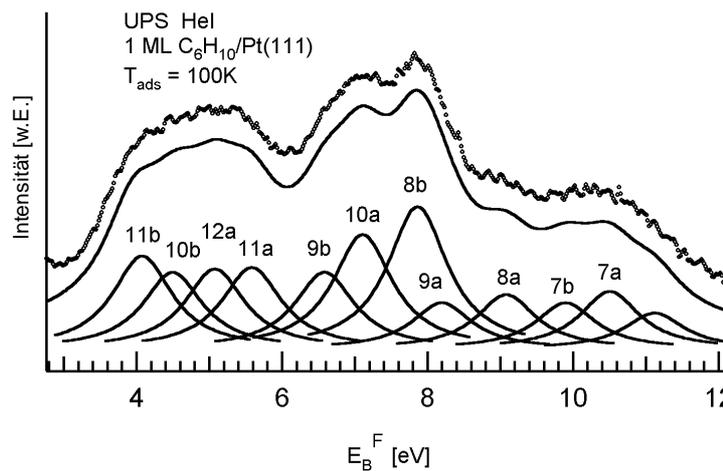
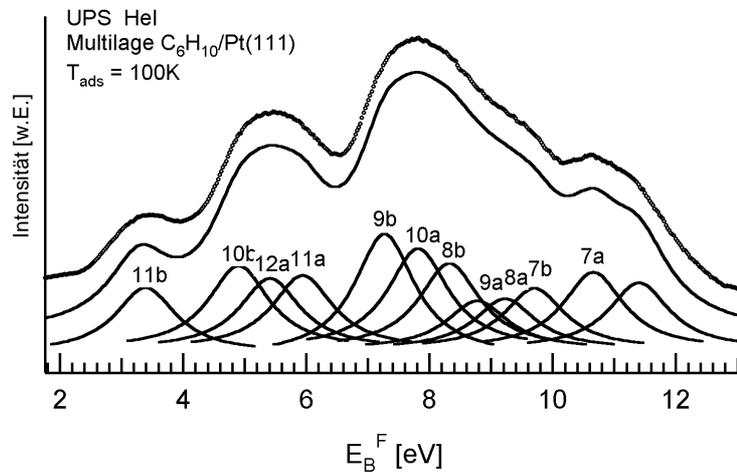


Abb. 7-9:
Molekülorbitale von
Cyclohexen nach
[KIM81].

Abb. 7-10:

Hel-UP-Spektren einer Multi- und einer Monolage Cyclohexen auf Pt(111). Neben den gemessenen Spektren sind die angefitzten UP-Emissionen und die Resultierende der Fits dargestellt.



In Tab. 7-4 sind die Peakpositionen der Multi- und der Monolage aufgeführt. Eine schematische Darstellung der Gasphasenorbitale nach KIMURA findet sich in Abb. 7-9. [KIM81].

Die absoluten Lagen des Gasphasenspektrums und des Multilagenspektrums weichen um ca. 5,7 eV voneinander ab, was in der Austrittsarbeit der adsorbat-belegten Oberfläche von 4,7 eV und einem Relaxationsshift von dementsprechend 1,0 eV bedingt ist.

In Tab. 7-5 finden sich die auf das 9b-Orbital normierten Orbitalenergien. Die Wahl des 9b-Orbitals ist von daher sinnvoll, da die Doppelbindung hier keinen Beitrag zur Wellenfunktion leistet. Wie Tab. 7-5 zu entnehmen ist, weisen die normierten Orbitalenergien des Gasphasen- und des Multilagenspektrums keine Abweichungen auf, die nicht durch die oben genannten Ungenauigkeiten erklärbar sind.

		Gasphase [KIM81] [eV]	Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage <i>eigene Messung</i> [eV]
11b	$\pi_{C=C}$	8,9	3,3	4,0
10b	σ_{C-C}	10,7	4,8	4,5
12a	σ_{C-C}	11,3	5,4	5,1
11a	π_{CH_2}	11,7	6,0	5,6
9b	π_{CH_2}	12,8	7,2	7,1
10a	σ_{C-C}	13,2	7,7	7,9
8b	σ_{C-C}	13,5	8,2	8,2
9a	σ_{C-C}	13,8	8,7	9,1
8a	π_{CH_2}	14,5	9,1	9,9
7b	π_{CH_2}	15,2	9,8	9,9
7a	σ_{C-C}	16,3	10,7	11,1

Tab. 7-4: UP-Emissionen von Cyclohexen auf Pt(111).

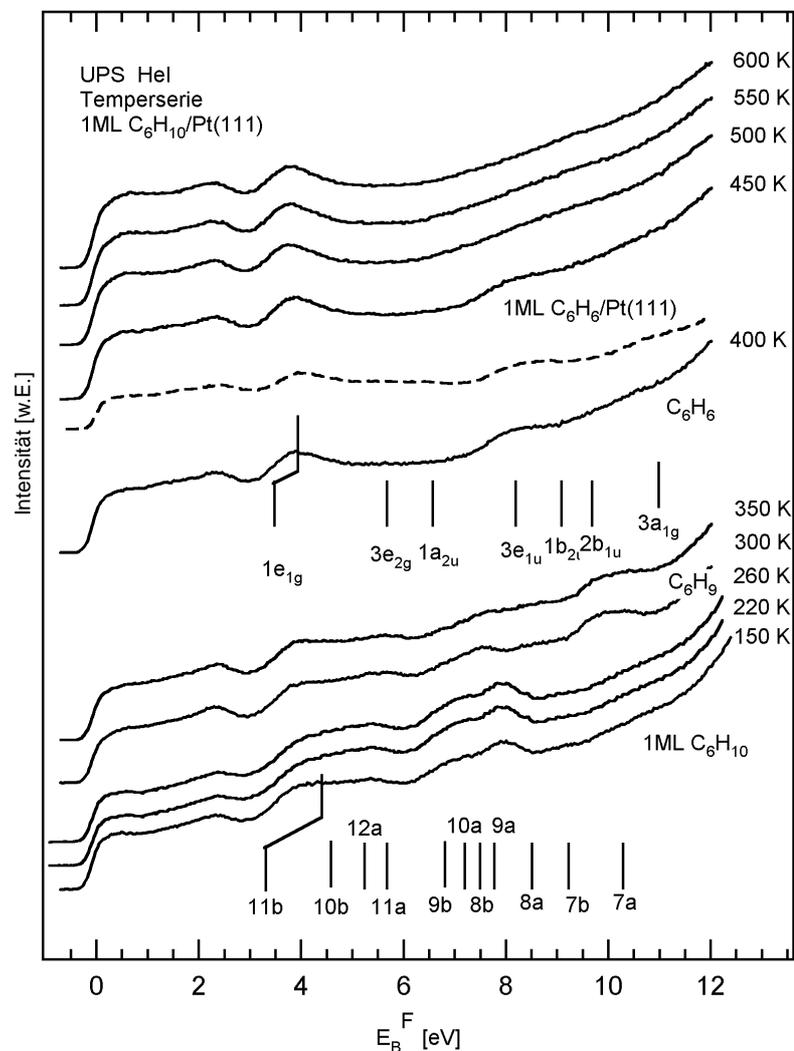
	Gasphase [KIM81] [eV]	Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage <i>eigene Messung</i> [eV]
11b-9b	-3,9	-3,9	-2,6
10b-9b	-2,1	-2,4	-2,1
12a-9b	-1,5	-1,8	-1,5
11a-9b	-1,1	-1,2	-1,0
9b-9b	0	0	0
10a-9b	0,4	0,5	0,5
8b-9b	0,7	1,0	1,3
9a-9b	1,0	1,5	1,6
8a-9b	1,7	2,1	2,5
7b-9b	2,4	2,6	3,3
7a-9b	3,5	3,5	3,9

Tab. 7-5: Auf das 9b-Orbital normierte Lage der UP-Emissionen aus Tab.6-9

Eine Ausnahme bildet die Absenkung des HOMOs im Monolagenspektrum um 1,3 eV gegenüber der Multilage, was in etwa dem entsprechenden Wert der Cyclopentenadsorption (1,4 eV) gleichkommt.

Heizen einer Monolage Cyclohexen auf 250 K liefert im Gegensatz zu den oben diskutierten Schwingungsspektren keine Änderungen (s. Abb. 7-11). Unterschiede der beiden Spezies hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur sind im UPS nicht nachweisbar. Der nächste Tempersschritt der in Abb. 7-11 gezeigten Serie wartet hingegen mit einem sich deutlich von der Monolage differierenden Spektrum auf. Gemäß des oben Gesagten bildet hier Cyclohexenyl die vorherrschende Oberflächenspezies. Seine elektronische Struktur unterscheidet sich deutlich von der des entsprechenden Alkens. Die Austrittsenergieänderung gegenüber der reinen Oberfläche beträgt -1,4 eV.

Abb. 7-11:
UP-Temperserie
einer Monolage
Cyclohexen auf
Pt(111) .



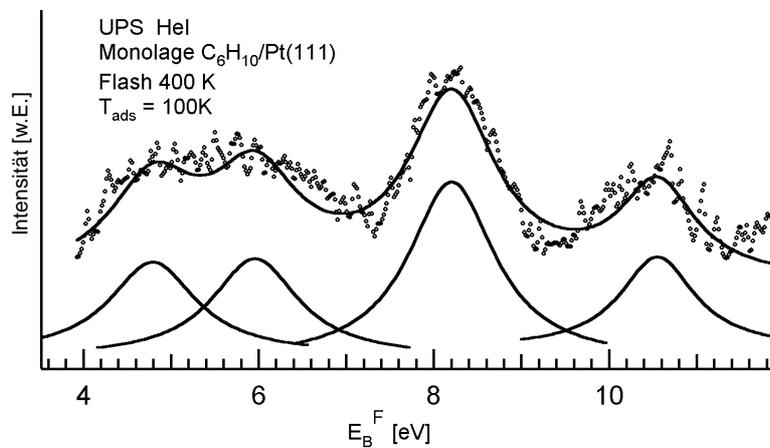


Abb. 7-12: UP-Spektrum der auf 400 K geheizten Monolage. Neben dem gemessenen Spektrum sind die angefitzten UP-Emissionen und die Resultierende dargestellt.

	Gasphase [KIM81] [eV]	C ₆ H ₆ Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	Flash 400K <i>eigene Messung</i> [eV]
1e _{1g}	9.3	4.5	4.8
3e _{2g}	11.5	5.9	6.0
1a _{2u}	12.4		
3e _{1u}	14.0	8.3	8.2
1b _{2u}	14.9		
2b _{1u}	15.5		
3a _{1g}	16.8	10.7	10.4

Tab. 7-6: UP-Emissionen der auf 400 K geheizten Monolage.

Weiteres Tempern auf 400 K liefert eine neue Spezies, die leicht - wie der Vergleich mit dem ebenfalls in Abb. 7-11 dargestellten Benzolspektrum zeigt und dies auch nach der obigen Diskussion zu erwarten ist - als Benzol zu identifizieren ist. Dieses zerfällt seinerseits oberhalb von 450 K. Die Austrittsenergieänderung beträgt -1,3 eV, was in Einklang mit der Austrittsenergieänderung bei der Adsorption von Benzol auf Pt(111) steht, wofür eigene Messungen einen Wert von -1,4 eV liefern.

Abb. 7-12 sind neben dem untergrundkorrigierten Spektrum wiederum die angefitzten Peaks sowie die Resultierende des Fits zu entnehmen, das Ergebnis des Fits ist in Tab. 7-6 zusammengefaßt. Wie aus Tab. 7-6 hervorgeht, stimmen

die Peaklagen des durch Dehydrierung erhaltenen Benzols mit den entsprechenden Daten von adsorbiertem Benzol im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Das HOMO und das $1a_{2u}$ -Orbital sind gegenüber der Gasphase deutlich stabilisiert. Letzteres fällt - wie ARUPS-Messungen durch SOMERS' zur Adsorption von Benzol auf Pt(111) zeigen [SOM87] - mit dem $3e_{1u}$ -Orbital zusammen. Im Bereich von 4 eV bis 7 eV erweist sich die numerische Analyse des Spektrums als sehr ungenau, da die Substrat-Emission bei 3,8 eV einen Abzug des Untergrundes erschwert. Die numerische Anpassung einzelner Orbitale unter der Bande bei 8,2 eV, die die Einhüllende der Orbitale $1a_{2u}$, $3e_{1u}$ und $1b_{2u}$ bildet, wird ebenfalls durch Ungenauigkeiten im Untergrundabzug zwischen 9 eV und 10 eV beeinträchtigt. In SOMERS' Spektren findet sich bei 9,5 eV ein weiterer Peak, der vermutlich dem $2b_{1u}$ -Orbital zugerechnet werden kann.

7.3 Die Cyclohexenadsorption auf Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111)

Analog zur Cyclopentenadsorption ist auch bei der Adsorption von Cyclohexen auf der Pt₃Sn/Pt(111)- und der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche kein reaktiv geformter Wasserstoff nachweisbar. Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Dehydrierung des Adsorbats bleibt damit auf den betrachteten Legierungsoberflächen aus. Die Desorption des vollständig reversibel adsorbierenden Cyclohexens setzt als Folge dessen, im Gegensatz zur reinen Pt(111)-Oberfläche, bereits bei niedrigsten Bedeckungen ein. Weiterhin zeigt der Vergleich der Monolagen-TD-Spektren in Abb. 7-13, daß auf den Oberflächenlegierungen im Unterschied zu Pt(111) lediglich ein Desorptionszustand vorliegt.

Die TD-Spektren der Adsorption von Cyclohexen auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Legierung lassen für niedrige Bedeckungen einen einzelnen Desorptionsspeak bei 236 K erkennen, der mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und bei Sättigung 224 K erreicht. Nach REDHEAD entspricht dies unter Annahme eines Frequenzfaktors von 10^{13} s^{-1} Desorptionsenergien von 65 kJ/mol bzw. 62 kJ/mol. Damit stimmt er hinsichtlich seiner Lage mit den Desorptionsmaxima von Ethen [TSA97a] und Cyclopenten auf Pt₃Sn/Pt(111) überein. Die Schulter bei ~200 K ist vermutlich auf Pt₂Sn/Pt(111)-Bereiche zurückzuführen, deren Herkunft in einer nichtperfekten Legierungsbildung zu sehen ist. Sättigung tritt bei $5,5 \pm 0,5 \text{ L}$ ein. In Einklang mit dem vorangegangenen Abschnitt beginnt die Desorption der Multilage bei 136 K, was einer Energie von 37 kJ/mol entspricht.

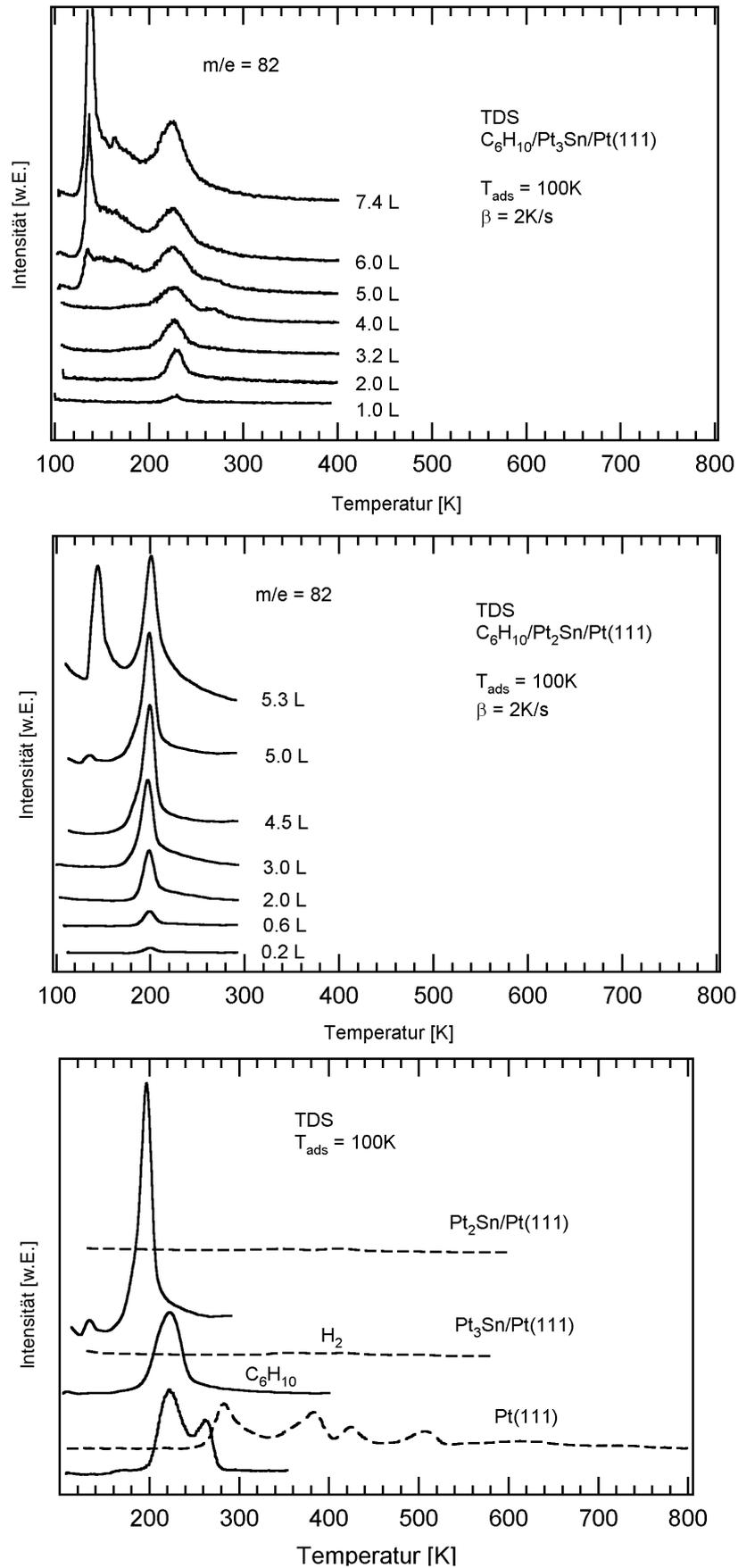
Auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Legierung zeigt sich eine weitere Erniedrigung der Desorptionstemperatur auf 199 K bzw. eine Absenkung der Desorptionsenergie auf 55 kJ/mol. Die Multilage zeigt sich bei 141 K, was nach REDHEAD einer Barriere von 37 kJ/mol gleichkommt. Sättigung tritt auch hier übereinstimmend mit der Adsorption von Cyclohexen auf Pt(111) und Pt₃Sn/Pt(111) bei $5,0 \pm 0,5 \text{ L}$ ein.

Der Flächenvergleich mit Pt(111) liefert im Falle der beiden untersuchten Oberflächenlegierungen für die Monolage einen Faktor von $I_{\text{Pt}_3\text{Sn}}/I_{\text{Pt}}=4,5 \pm 1,0$ bzw. $I_{\text{Pt}_2\text{Sn}}/I_{\text{Pt}}=5,0 \pm 1,0$. Berücksichtigt man, daß nach RODRIGUEZ auf Pt(111) 25% des Adsorbats reversibel desorbieren so folgt, daß die absoluten Bedeckungen auf Pt(111), sowie Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111) im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen.

Wie im vorangegangenen Kapitel ist auch hier tendenziell mit steigendem Sn-Gehalt eine zunehmende Verringerung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung festzuhalten, für die in der obigen Diskussion eine Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes und eine damit einhergehende geringer ausfallende Wechselwirkung besetzter d-Band-Zustände und unbesetzter Adsorbat-Orbitale als mögliche Ursache genannt wurde. Im Unterschied zu den vorliegenden Messungen zeigen TD-Messungen von XU et al. zur Adsorption von Cyclohexen auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberflächenlegierung die Desorption von Wasserstoff und hier-

aus folgernd die Bildung von Benzol und dessen weitere Dehydrierung zu Graphit [XU94a].

Abb. 7-13:
TD-Spektren von
Cyclohexen auf
Pt_xSn/Pt(111).



Übereinstimmend mit Untersuchungen XUs zur Benzoladsorption auf Pt_xSn/Pt(111) werden jedoch auch die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse die Reversibilität der Benzoladsorption beweisen [XU94b]. Es steht daher eher zu vermuten, daß die von XU berichtete Wasserstoffentwicklung auf eine nicht perfekte Legierungsbildung zurückzuführen ist. Einer eingehenderen Diskussion zur geringen Reaktivität der Legierungsoberflächen für die Dehydrierung von Cyclohexen - wie auch Cyclopenten - ist ein eigenes Kapitel gewidmet.

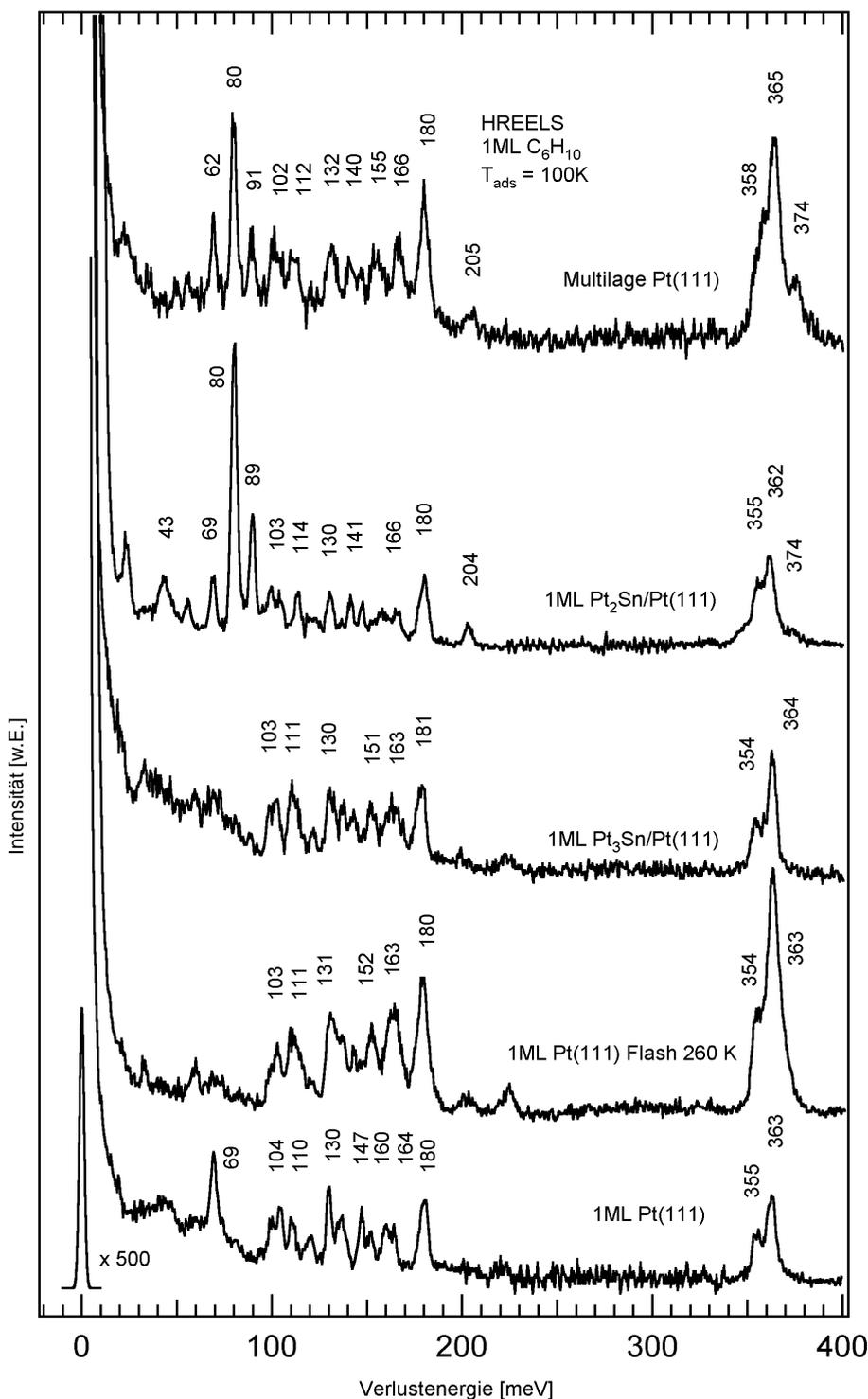


Abb. 7-14:
HREELS von
Cyclohexen auf
Pt_xSn/Pt(111) und
Pt(111).

Mode	C ₂	Gas- phase [NET67] [meV]	Flash 260K <i>eigene Messung</i> [meV]	Monolage Pt ₃ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [meV]
v-Pt-C ₆ H ₁₀			60	59
v(C-C) 1	A	61	71	70
ρ(CH ₂)	A	100	100	100
v(C-C) 2	A	102	103	103
v(C-C) 3	A	109	111	111
v(C-C) 4	A	112		
α-ρ(CH ₂)	B	114	120	120
v(C-C)5,α-ω(CH ₂)	B	129	131	130
v(C-C)6,β-ω(CH ₂)	A	132		
v(C-C)6,β-ω(CH ₂)	A	132	137	137
ρ(CH ₂)	A	135		
τ(CH ₂)	B	141		
τ(CH ₂)	A	154	143	143
τ(CH ₂)	B	157	152	151
τ(CH ₂)	B	157	163	163
ω(CH ₂)	B	164		
ω(CH ₂)	B	167		
β-ω(CH ₂),τ-ω(CH ₂)	A	167		
ω(CH ₂)	A	168		
σ(CH ₂)	A	179	180	181
α-σ(CH ₂)	B	180		
β-σ(CH ₂)	B	180		
σ(CH ₂)	A	180		
v-CH ₂	A	355	354	354
sym	B	355		
	B	356		
	A	357		
v-CH ₂	B	361	363	364
asym	A	361		
	A	363		
	B	363		

Tab. 7-7: Schwingungsenergien der cis-Wannenkonformation auf Pt(111) und einer Monolage Cyclohexen auf Pt₃Sn/Pt(111).

Mode	C ₂	Gasphase [NET67] [meV]	Multilage <i>eigene Messung</i> [meV]	Monolage Pt ₂ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [meV]
v-Pt-C ₆ H ₁₀				43
v(C-C) 1	A	61	69	69
ω(CH),α-ρ(CH ₂)	B	79	80	80
ω(CH),β-ρ(CH ₂)	B	89	89	89
ρ(CH ₂)	A	100	102	103
v(C-C) 2	A	102		
v(C-C) 3	A	109	112	114
v(C-C) 4	A	112		
α-ρ(CH ₂)	B	114		
v(C-C)5,α-ω(CH ₂)	B	129	132	130
v(C-C)6,β-ω(CH ₂)	A	132		
ρ(CH ₂)	A			
τ(CH ₂)	B	141	140	141
ρ(CH),β-τ(CH ₂)	A		147	147
ρ(CH),β-τ(CH ₂)	A	152		
τ(CH ₂)	A	154	155	157
τ(CH ₂)	B	157		
ω(CH ₂)	B	164	166	166
β-ω(CH ₂),β-τ(CH ₂)	B	167		
ω(CH ₂)	A	167		
ω(CH ₂)	A	168		
σ(CH ₂)	A	179	180	180
α-σ(CH ₂)	B	180		
β-σ(CH ₂)	B	180		
σ(CH ₂)	A			
v(C=C)	A	206	205	204
v-CH ₂	A	352	358	355
sym	B	354		
	B	357		
	A	357		
v-CH ₂	B	358	365	362
asym	A	362		
	A	364		
	B	365		
v-CH	A	377	374	374
	B	371		

Tab. 7-8: Schwingungsenergien einer Monolage Cyclohexen auf Pt₂Sn/Pt(111).

In Abb. 7-14 sind die HREEL-Spektren einer Monolage Cyclohexen auf $Pt_xSn/Pt(111)$ dargestellt. Die Spektren der Adsorption auf $Pt(111)$ und $Pt_3Sn/Pt(111)$ sind einander sehr ähnlich. Das Fehlen der CH-Streckschwingung der olefinischen CH-Bindungen bei 374 meV, der $\nu(C=C)$ -Streckschwingung bei 205 meV sowie der Waggingmoden bei 80 und 89 meV belegen auch hier die sp^3 -Rehybridisierung der an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatome und die di- σ -Bindung zur Oberfläche. Der Vergleich der CH_2 -Gruppenschwingungen in den Monolagenspektren für $Pt(111)$, $Pt_3Sn/Pt(111)$ und dem Spektrum der cis-Wannenkonformation auf $Pt(111)$ läßt hinsichtlich der Peaklagen und relativen Intensitäten eine hohe Ähnlichkeit der beiden letztgenannten Spektren erkennen, wohingegen sich beim Vergleich der Monolagenspektren auf $Pt_3Sn/Pt(111)$ und $Pt(111)$ deutliche Unterschiede auf tun. Offensichtlich ist die für $Pt(111)$ nachgewiesene trans-Sesselkonformation auf der $Pt_3Sn/Pt(111)$ -Oberfläche instabil und Cyclohexen adsorbiert hier nur in der cis-Wannenkonformation.

Gänzlich anders liegen die Verhältnisse im Falle der Cyclohexenadsorption auf $Pt_2Sn/Pt(111)$. Während sich das entsprechende Spektrum in Abb. 7-14 maßgeblich von den auf $Pt(111)$ und $Pt_3Sn/Pt(111)$ gemessenen Spektren unterscheidet, weist es eine hohe Ähnlichkeit zum Multilagenspektrum von $Pt(111)$ auf. Offensichtlich handelt es sich bei $Pt_2Sn/Pt(111)$ um π -gebundenes Cyclohexen, womit ein bemerkenswerter Unterschied der Adsorptionscharakteristika von Ethen und Cyclopenten auf der einen und Cyclohexen auf der anderen Seite aufgezeigt ist. Die π -Bindung von Olefinen, für die Ethen auf $Cu(111)$ und $Pd(111)$ bekannte Beispiele darstellen [PEL00;MCC90;KES82], ist durch die Hinbindung des von den p_z -Orbitalen der olefinischen Kohlenstoffatome gebildeten π -Zustandes in leere d-Band-Zustände und die Rückbindung aus dem d-Band in den entsprechenden π^* -Zustand des Moleküls gekennzeichnet. Der Nachweis der π -gebundenen Spezies widerlegt XUs Vermutung, wonach Cyclohexen auf der $Pt_2Sn/Pt(111)$ -Legierung unter Ausbildung einer agostischen Bindung adsorbiert [CU94].

In Tab. 7-7 bzw. Tab. 7-8 sind die für Cyclohexen auf $Pt_xSn/Pt(111)$ ermittelten Schwingungsverluste einander gegenübergestellt. Die in Frage kommenden Normalmoden und ihre Gasphasensymmetrie sind ebenfalls aufgelistet.

Die UP-Spektren in Abb. 7-15 bestätigen obige Aussagen. Beim Übergang von der reinen $Pt(111)$ -Oberfläche zur $Pt_3Sn/Pt(111)$ -Oberfläche bleibt der Abstand des HOMOs gegenüber dem 9b-Orbital mit 0,5 eV unverändert, während er beim Übergang zu $Pt_2Sn/Pt(111)$ auf 1,6 eV anwächst und damit den Multilagenwert erreicht.

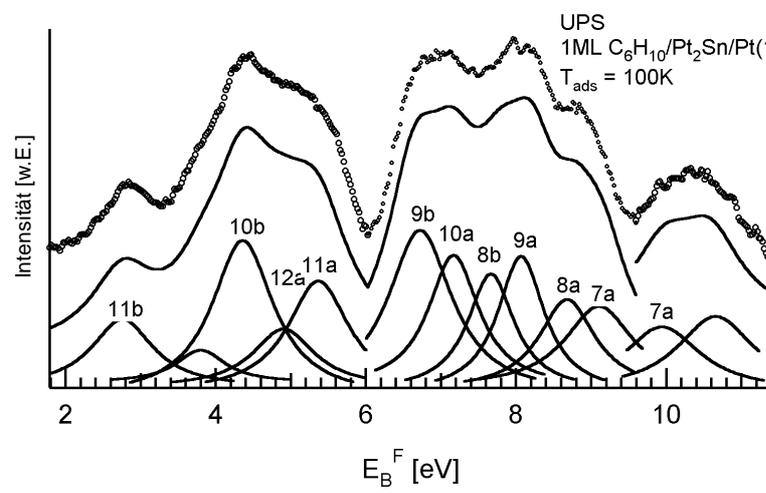
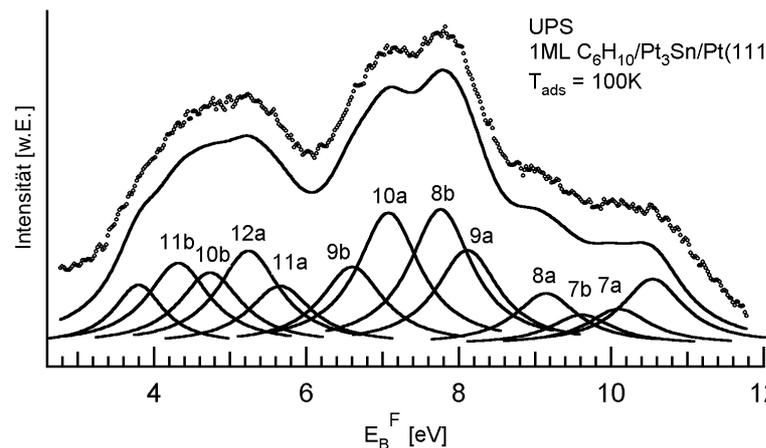
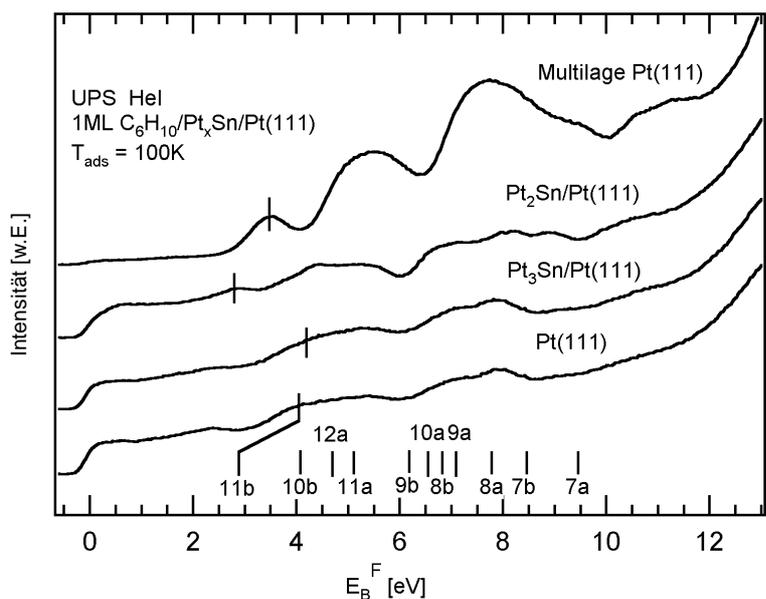


Abb. 7-15: HeI-UP-Spektren von Cyclohexen auf Pt_xSn/Pt(111). Die beiden unteren Abbildungen zeigen wiederum die angefütteten Monolagen-UP-Spektren auf den Legierungsoberflächen. Neben den gemessenen Spektren sind die angefütteten UP-Emissionen und die Resultierende der Fits dargestellt.

Die adsorbatbedingte Austrittsarbeitserniedrigung beträgt für die Adsorption auf Pt₃Sn/Pt(111) 1,1 eV und für Pt₂Sn/Pt(111) 0,8 eV. Letztere stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der von DEMUTH für die Adsorption von Ethen auf Cu(111) ermittelten Austrittsarbeitserniedrigung überein und belegt damit ein weiteres Mal die geringe Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung bzw. die π -Bindung von Cyclohexen zur Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche [DEM78b].

Eine Gegenüberstellung der absoluten Peaklagen der Gasphase, Multilage sowie Monolagen auf Pt(111), Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111) liefert Tab. 7-9. In Tab. 7-10 sind der Vollständigkeit halber die auf das 9b-Orbital (s. Seite 76) normierten Energien aufgeführt.

Aufgrund der Ungenauigkeiten, für die wiederum die bei der Diskussion zur Cyclohexenadsorption auf Pt(111) getroffenen Aussagen gelten, lassen sich aus den UP-Spektren keine weiteren Informationen gewinnen.

Die Beantwortung der Frage nach dem Adsorptionsplatz ist beim Cyclohexen nicht so eindeutig zu beantworten wie im vorangegangenen Kapitel. Zumindest im Falle der stärker gebundenen Cyclohexenspezies läßt die Desorptionsenergie, die um lediglich 5 kJ/mol von der Desorptionsenergie von Cyclopenten auf Pt(111) abweicht, auf identische Bindungsverhältnisse wie bei Ethen und Cyclopenten schließen. Dreifachmuldenplätze scheiden für diese bereits aus sterischen Gründen aus: Wäre Cyclohexen auf Pt(111) dreifachkoordiniert, so sollte auf Pt₂Sn/Pt(111), wo reine Pt-Dreifachmuldenplätze fehlen, eine Konvertierung in physisorbiertes Cyclohexen zu erwarten sein. Über den Adsorptionsplatz der trans-Sesselkonformere läßt sich keine Aussage treffen.

		Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	ML Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	ML Pt ₃ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	ML Pt ₂ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]
11b	$\pi_{C=C}$	3,3	4,0	4,2	2,8
10b	σ_{C-C}	4,8	4,5	4,7	4,4
12a	σ_{C-C}	5,4	5,1	5,2	4,9
11a	π_{CH_2}	6,0	5,6	5,7	5,3
9b	π_{CH_2}	7,2	7,1	6,6	6,7
10a	σ_{C-C}	7,7	7,9	7,1	7,2
8b	σ_{C-C}	8,2	8,2	7,8	7,7
9a	σ_{C-C}	8,7	9,1	8,3	8,1
8a	π_{CH_2}	9,1	9,9	9,1	8,7
7b	π_{CH_2}	9,8	9,9	9,8	9,1
7a	σ_{C-C}	10,7	11,1	10,1	9,8

Tab. 7-9: UP-Emissionen von Cyclohexen auf Pt(111) und Pt_xSn(111).

	Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	Monolage <i>eigene Messung</i> [eV]	ML Pt ₃ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	ML Pt ₂ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]
11b-9b	-3,9	-2,6	-2,4	-3,9
10b-9b	-2,4	-2,1	-1,9	-2,3
12a-9b	-1,8	-1,5	-1,4	-1,8
11a-9b	-1,2	-1,0	-0,9	-1,4
9b-9b	0	0	0	0
10a-9b	0,5	0,5	0,5	0,5
8b-9b	1,0	1,3	1,2	1,0
9a-9b	1,5	1,6	1,7	1,4
8a-9b	2,1	2,5	2,5	2,0
7b-9b	2,6	3,3	3,2	2,4
7a-9b	3,5	3,9	3,5	3,1

Tab. 7-10: Auf das 9b-Orbital normierte Lage der UP-Emissionen aus Tab.6-9.

7.4 Die Cyclohexenadsorption in der Übersicht

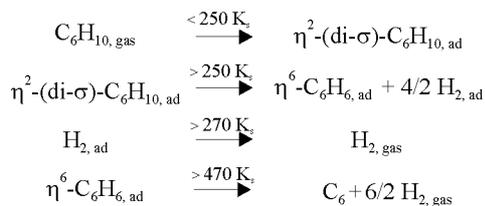
- Bei 100 K intakte Adsorption
- Pt(111): Di- σ -gebunden; trans-Sesselkonformation mit Desorptionsmaximum bei 228 K und cis-Wannenkonformation mit Maximum bei 270 K; für letztere sind Brückenplätze wahrscheinlich
- Pt₃Sn(111): Cis-Wannenkonformation
- Pt₂Sn(111): π -gebundenes Cyclohexen
- Abnahme der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung und hieraus resultierende Verringerung der Desorptionsenergie (s. Tab.) mit zunehmendem Sn-Gehalt

	Desorptionsenergie (niedrige Bedeckungen) [kJ/mol]
Pt(111)	75, 63
Pt ₃ Sn/Pt(111)	65
Pt ₂ Sn/Pt(111)	55

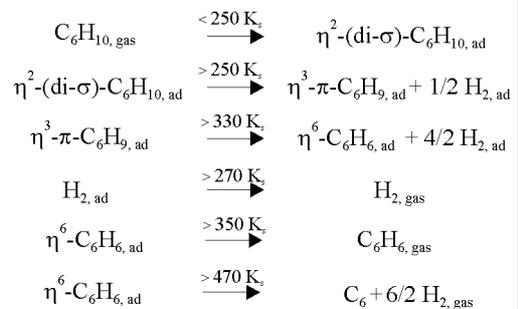
Grund: Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes zu höheren Bindungsenergien und damit einhergehende geringere Wechselwirkung besetzter d-Band-Orbitale mit unbesetzten Adsorbatozuständen.

- Absolute Bedeckungen auf Pt_xSn/Pt(111) mit Pt(111) identisch, Bedeckung auf Pt(111) nach RODRIGUEZ 0,23 Cyclopentenmoleküle pro Platinaatom [ROD89a]
- Pt(111): Für niedrige Dosen (< 1.5 L) oberhalb von 250 K unmittelbare Dehydrierung zu Benzol; ab 1,5 L Bildung von Benzol über intermediäres Cyclohexenyl und Desorption molekularen Benzols

< 1.5 L



> 1.5 L



- Keine Dehydrierung auf Pt_xSn/Pt(111)

8

Die Benzoladsorption

8.1 Literaturübersicht

In den beiden letzten Jahrzehnten wurden zahlreiche Untersuchungen unternommen, um das Adsorptionsverhalten von Benzol auf Pt(111) bei 100 K zu entschlüsseln. Zu den verwendeten Methoden zählen TDS [ABO85;CAM98c;XU94b], HREELS [LEH78;CEM95;DIP96], LEED [MAT85;OGL87;WAN91], ARUPS [SOM87] und NEXAFS [HOR85].

Eine erste umfassende Charakterisierung der Benzoladsorption war Gegenstand der HREELS-Untersuchungen von LEHWALD [LEH78]. Hiernach ist das Molekül unter Besetzung zweier Adsorptionsplätze mit C_{3v} -Symmetrie parallel zur Oberfläche orientiert und π -gebunden. Die Vermutung zweier koexistierender Adsorptionsplätze wurde später durch ABON [ABO85] und CEMIC [CEM95] verworfen. Bestätigung fand durch diese Autoren hingegen die von LEHWALD aus off-specular-Messungen gefolgerte C_{3v} -Symmetrie, welche auch durch ARUPS-Untersuchungen von SOMERS gestützt wird [SOM87]. Darüber hinaus ergaben SOMERS Untersuchungen Anzeichen für eine deutliche Stabilisierung der beiden höchsten π -Orbitale, denen bei der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung die größte Bedeutung zukommt. Ein weiterer Beleg für die starke Wechselwirkung des gesamten π -Systems mit dem Substrat bildet auch die mittels NEXAFS festgestellte deutliche Verbreiterung der π^* -Resonanz gegenüber molekularem Benzol [HOR85].

Abweichend von obigen Untersuchungen favorisieren SOMORJAI et al. eine C_{2v} -Symmetrie des Adsorbat-Substrat-Komplexes [OGL87;WAN91].

Ihre LEED-Messungen weisen auf einen Brückenplatz, wobei das Molekül im Widerspruch zu HORSLEYS NEXAFS-Messungen eine deutliche Deformati-

on hinsichtlich Bindungslängen und Symmetrie erfährt: Zwei Kohlenstoffbindungen sind von 139 pm in der Gasphase auf 163 pm gedehnt, die verbleibenden Bindungen auf 145 pm.

Bezüglich der Frage des Adsorptionsplatzes liefern auch die derzeit veröffentlichten theoretischen Arbeiten ein uneinheitliches Bild. Während ANDERSONS Berechnungen einen Dreifachmuldenplatz nahelegen [AND84a], spricht sich MINOT für Brücken- und Dreifachmuldenplätze mit nahezu identischen Bindungsenergien aus [MIN95]. FUTANABA schließlich favorisiert on-top-adsorbiertes Benzol [FUT99].

Oberhalb von 480 K zerfällt Benzol über eine intermediäre C_2H -Spezies vollständig zu Graphit [CAM89c]. Nach CAMPBELL werden für die Dehydrierung zusätzlich zu den für die Adsorption benötigten sechs Platinatomen weitere sechs Substratome benötigt.

Erste TD-Messungen durch XU et al. zur Adsorption von Benzol auf $Pt_3Sn/Pt(111)$ und $Pt_2Sn/Pt(111)$ zeigen, daß die Dehydrierung auf den beiden Legierungsoberflächen vollständig ausbleibt [XU94b].

Die Adsorption von Benzol war in der Vergangenheit auch auf anderen Übergangsmetallen Gegenstand intensiver Untersuchungen. Wie im vorliegenden Fall zeigt sich hinsichtlich des Adsorptionsplatzes und der Molekülgeometrie ein sehr widersprüchliches Bild. Insbesondere liefern LEED-Studien auf der einen sowie HREELS- und ARUPS-Untersuchungen auf der anderen Seite häufig voneinander abweichende Ergebnisse. Als weiteres Beispiel sei hier Rh(111) genannt, wo LEED-Messungen bei alternierenden Bindungslängen von 160 pm und 125 pm die Adsorption auf einem Dreifachmuldenplatz nahelegen, während ARUPS-Untersuchungen eine C_{6v} -Symmetrie (on-top) ergeben [NET87; HOV83].

Als gesichert kann für die Benzoladsorption auf allen bislang untersuchten Metalloberflächen lediglich die parallele Ausrichtung des Moleküls zur Oberfläche und die Rolle des Benzols als reinem Elektronendonator angesehen werden.

Auch bei anderen Adsorbaten weichen die Erkenntnisse aus IV-LEED-Studien häufig von denen aus anderen spektroskopischen Methoden ab. Verwiesen sei hier z.B. auf die Adsorption von Ethen auf Pt(111), für die IV-LEED-Messungen von DÖLL einen Dreifachmuldenplatz vorhersagen [DOL97], während die meisten Autoren Brückenplätze favorisieren [PEL00]. Zur Vereinfachung der Diskussion wird im Folgenden daher von einer C_{3v} -Symmetrie ausgegangen.

8.2 Die Benzoladsorption auf Pt(111)

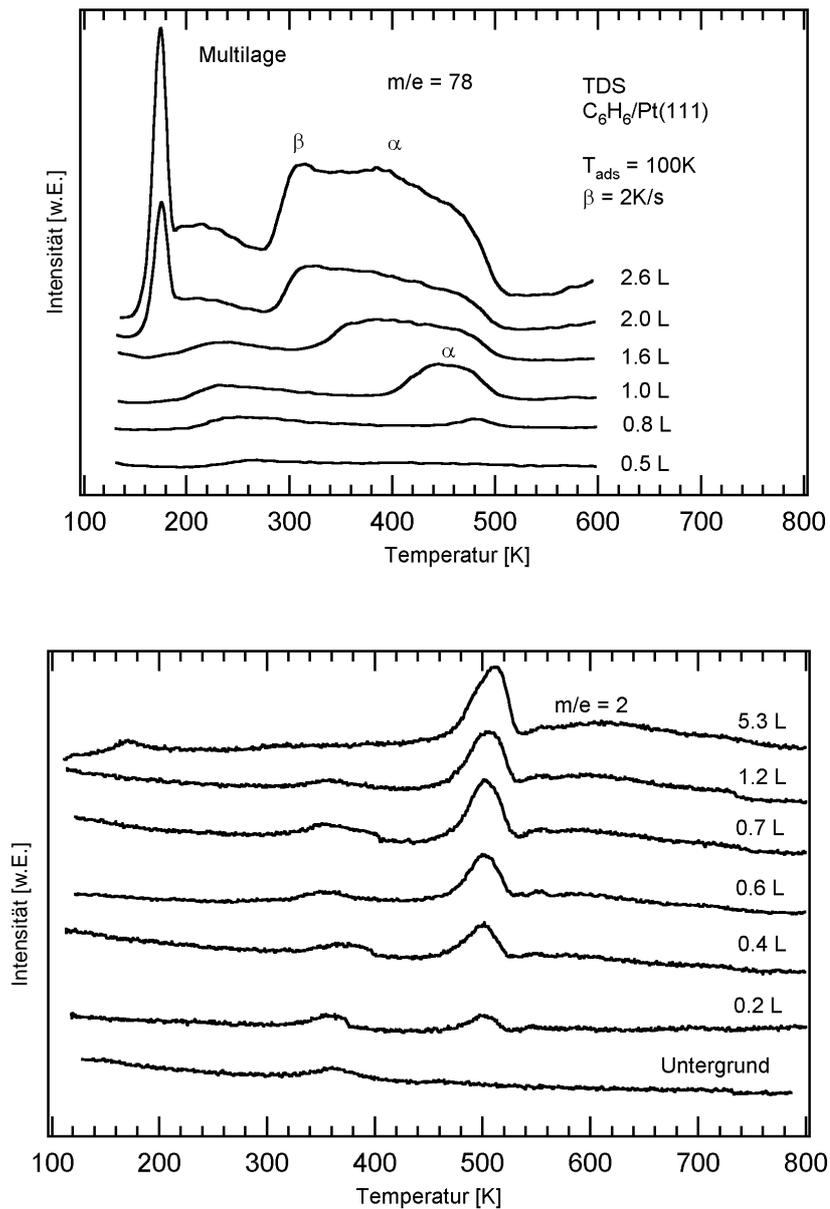
Die in Abb. 8-1 dargestellte TD-Serie für molekular desorbierendes Benzol ist durch eine für die Adsorption von Benzol auf Metalloberflächen charakteristischen Verbreiterung des Desorptionsmaximums geprägt und bestätigt damit ältere TD-Experimente durch ABON [ABO85], CAMPBELL [CAM89c] und KOEL [KOE94]. Für niedrige Bedeckungen findet sich ein einzelner Desorptionspeak bei 480 K, was nach REDHEAD unter Annahme eines Frequenzfaktors von 10^{13} s^{-1} einer Desorptionsenergie von 136 kJ/mol gleichkommt. In Abb. 8-1 ist dieser Zustand mit α bezeichnet. Bei höheren Vorbelegungen wird ein weiterer Zustand (β) populiert, dessen Maximum bei Sättigung bei 312 K liegt. Dies entspricht einer Desorptionsenergie von 87 kJ/mol. Nach CAMPBELL setzt die Populierung dieses Zustandes bei einer Bedeckung von 0,14 Benzolmolekülen pro Platinatomen ein, was gerade mit der maximalen Packungsdichte zusammenfällt, die bei identischen Adsorptionsplätzen realisierbar ist, ohne daß sich die Van-der-Waals-Radien des Benzols überlappen. Dies veranlaßt Campbell zur Postulierung einer Kompressionsphase, in der die Adsorbatmoleküle nicht gleichartige Adsorptionsplätze besetzen. Sättigung tritt in den TD-Spektren aus Abb. 8-1 bei ca. 2,0 L ein, die Sättigungsbedeckung beträgt nach CAMPBELL 0,16 Adsorbatmoleküle pro Platinatom [CAM89a]. Bei 175 K kommt es zur Ausbildung der Multilage.

Eine von CAMPBELL für den α -Zustand vorgeschlagene $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ -Struktur konnte bislang nicht bestätigt werden. Ältere LEED-Studien von GLAND et al., die eine $(2\sqrt{3} \times 4)$ - und eine $(2\sqrt{3} \times 5)$ -Struktur postulieren, [GLA73] konnten durch MATE et al. als Mischphasen von Benzol und koadsorbiertem CO identifiziert werden [MAT85]. Auch die vorliegenden Untersuchungen ergeben keinen Beleg für eine langreichweitige Ordnung.

Diese ist bislang lediglich für die Adsorption von Benzol auf Ni(111) gesichert [STE89], wo sich deutliche Analogien zum Adsorptionsverhalten auf Pt(111) zeigen. Insbesondere die TD-Spektren sind nahezu identisch. STEINRÜCK konnte für hohe Bedeckungen, bei denen es in den TD-Spektren zur Ausbildung eines β -Zustandes kommt, eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ$ -Struktur ausmachen wie sie von Campbell gerade vor Populierung des β -Zustandes zu erwarten ist. Nach STEINRÜCK ist das Auftreten des β -Zustandes in Zusammenhang mit einer Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung zu sehen.

Die Wasserstoffentwicklung findet in einem schmalen und definierten Peak bei ~500 K und einem breiten Desorptionsbereich zwischen 530 K und 780 K statt.

Abb. 8-1:
TD-Serie von Benzol auf Pt(111).



Stöchiometrische Betrachtungen ergeben übereinstimmend mit der Literatur unterhalb von 530 K die Abspaltung von drei Wasserstoffatomen. Hierzu wurde die Intensität wiederum zur Berücksichtigung der Geschwindigkeitsverteilung im Massenspektrometer mit \sqrt{T} multipliziert. Inwieweit bei 530 K auf der Oberfläche eine Spezies der Stöchiometrie C_6H_3 oder C_2H vorherrschend ist, kann direkt nicht beantwortet werden. Aufgrund der Analogie zur Dehydrierung von Benzol auf Rh(111) gibt CAMPBELL letzterer den Vorzug. Hier gehen KOEL et al. von einer Dehydrierung über intermediäres Acetylen zu koexistierenden C_2H - und CH-Spezies aus [KOE86].

XPS-Untersuchungen ergeben, daß bei Sättigung 45% des adsorbierten Benzols intakt desorbieren, während 55% dehydrieren [CAM89c]. Für niedrige Bedeckungen wird die Dissoziationswahrscheinlichkeit in der Literatur zu 92 % angegeben [CAM89b].

In der Gasphase besitzt Benzol D_{6h} -Symmetrie, seine Moden gehören zur Darstellung $1A_{1g}+1A_{2g}+1A_{2u}+2B_{1u}+2B_{2g}+2B_{2u}+1E_{1g}+3E_{1u}+4E_{2g}+2E$.

Hierbei sind die Moden der irreduziblen Darstellungen A_{2u} und E_{1u} IR-aktiv und die der Darstellungen A_{1g} , E_{1g} und E_{2g} Raman-aktiv.

In Abb. 8-2 ist das HREEL-Spektrum einer Monolage Benzol dem einer Multilage gegenübergestellt. Die deutlich zutage tretenden qualitativen Unterschiede deuten wiederum auf den kovalenten Charakter der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung hin. Das Multilagespektrum wird von einem Verlustpeak bei 85 meV dominiert, welcher der symmetrischen Waggingmode zugerechnet werden kann und im Monolagenspektrum bei 102 meV wiederzufinden ist. Aus der hohen relativen Intensität der Waggingmode im Monolagenspektrum gegenüber den CH-Streckschwingungen bei 367 meV und 374 meV folgt die parallele Ausrichtung des Moleküls zur Oberfläche. Die CH-Streckschwingungen sind zwar gegenüber der Gasphase zu niedrigeren Energien verschoben, liegen jedoch deutlich über den für sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome zu erwartenden Werten. Hieraus läßt sich eine nur gering ausfallende Verringerung der Bindungsordnung ableiten, wobei jedoch einschränkend zu bemerken ist, daß die Aussagekraft der energetischen Lage von CH-Streckschwingungen in der Regel von Fermiresonanzen verringert wird. Hierunter sind Eigenmoden zu verstehen, die infolge anharmonischer Störungsglieder im Potential koppeln. Dies hat sowohl Frequenzverschiebungen als auch Veränderungen der Intensitäten zur Konsequenz.

Auf eine Fermiresonanz ist vermutlich auch die im Unterschied zur Multilage deutliche Aufspaltung von symmetrischen und asymmetrischen CH-Streckschwingungen zurückzuführen.

Die detaillierte Zuordnung der Verlustenergien von Benzol auf Pt(111) wurde in der Literatur bereits von LEHWALD [LEH78], ABON [ABO85] und CEMIC [CEM95,DIP96] unternommen und zeigt abgesehen von der Waggingmode bei 102 meV und den CH-Streckschwingungen ein uneinheitliches Bild. Insbesondere die korrekte Zuordnung des Verlustpeaks bei 111 meV im Monolagenspektrum ist in der Literatur Gegenstand reger Diskussionen. LEHWALDs Untersuchungen ergaben eine ausgeprägte Abhängigkeit der relativen Intensitäten dieses Peaks und der Waggingmode bei 102 meV, die er nur durch einen zweiten Adsorptionsplatz bei hohen Bedeckungen für erklärbar hält. Der Verlustpeak bei 111 meV ist nach LEHWALD gerade der symmetrischen Waggingmode der zweiten Spezies zuzuordnen. Die von LEHWALD festgestellte Abhängigkeit der relativen Intensitäten der beiden Peaks bei 102 meV und 111 meV konnte jedoch weder von ABON und CEMIC, noch durch die vorliegenden Experimente bestätigt werden. Sich Force-Field-Rechnungen durch JOBIC [JOB86] zur Adsorption von Benzol auf Nickeloberflächen anschließend ordnen ABON und CEMIC den zweiten Verlustpeak einer asymmetrischen Waggingmode

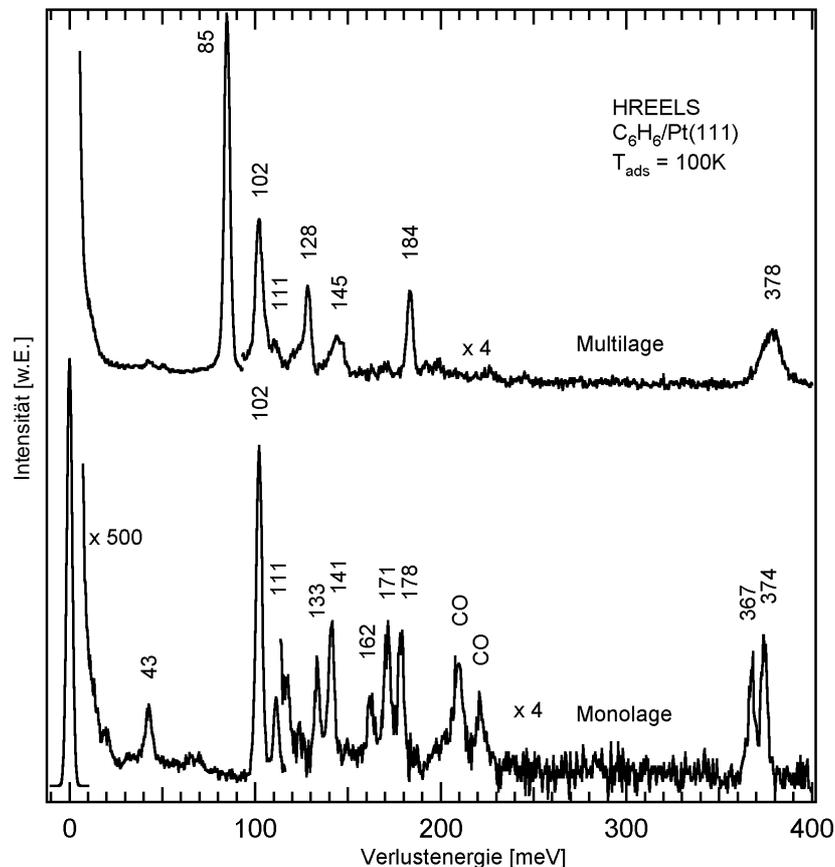
derselben Adsorptionsspezies zu. Beide Peaks finden sich auch im Multilagenspektrum aus Abb. 8-2 wieder, ihre Intensitäten werden mit zunehmender Bedeckung deutlich abgeschwächt.

Allen genannten Autoren gemeinsam ist die Favorisierung einer C_{3v} -Symmetrie, die eine Besetzung von Brückenplätzen ausschließt.

In den Tab. 8-1 und Tab. 8-2 sind die für die Multi- bzw. Monolage ermittelten Peakpositionen, sowie die entsprechenden Werte von LEHWALD und CEMIC für die Monolage aufgeführt, die in der dritten Spalte angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Numerierung in Abb. 8-3. Die Monolagenverlustpeaks bei 132 und 171 meV bleiben aufgrund des zu geringen Auflösungsvermögens bei LEHWALD, ABON und CEMIC unerwähnt. Ersterer ist vermutlich einer Bendingmode zuzuordnen, die nach JOBIC von 123 meV in der Gasphase zu 132 meV in der adsorbierten Phase verschiebt. Für letztere kommen die CC-Schwingung bei 183 meV und die Bendingmode bei 146 meV in Frage.

Die Verlustpeaks bei 207 meV und 222 meV sind - wie sich durch Nachdosieren von CO bestätigen läßt - auf CO-Verunreinigungen zurückzuführen.

Abb. 8-2:
HREEL-Spektren
einer Multi- und
einer Monolage auf
Benzol auf Pt(111).



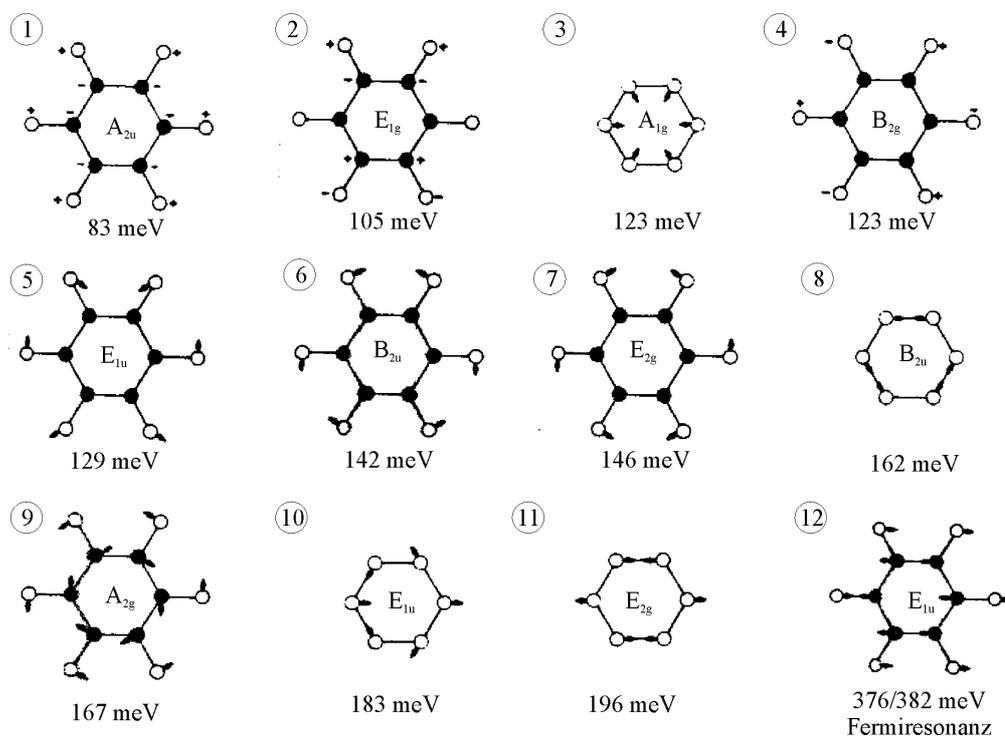


Abb. 8-3:
In Tab. 8-1 und Tab. 8-2 aufgeführte Gerüstschwingungen.

			Gasphase [WEI82] [meV]	Multilage Pt(111) <i>eigene Messung</i> [meV]
CH bend out of plane	A _{2u}	1	83	85
CH bend in plane	E _{1u}	5	129	128
CH bend in plane	E _{2g}	7	146	145
v(C-C)	E _{1u}	10	183	184
v(CH)	E _{1u}	12	376 382	378

Tab. 8-1: Schwingungsenergien einer Multilage Benzol auf Pt(111).

			Gasphase [WEI82] [meV]	ML Pt(111) <i>eigene Messung</i> [meV]	ML Pt(111) [LEH78] [meV]	ML Pt(111) [CEM95] [meV]
v-Pt-C ₆ H ₆				43	45	45
CH bend out of plane	A _{2u}	1	83	102	103	103
CH bend out of plane [LEH78] v(C-C), CH bend in plane [CEM95]	A _{2u} A _{1g} , E _{1g}	1 [LEH78] 3,2 [CEM95]	83 123,105	111	114	114
CH bend out of plane	B _{2g}	4	123	133		
CH bend in plane	B _{2u} E _{2g}	6 [LEH78] 7 [CEM95]	142 146	141	140	140
CH bend in plane	A _{2g}	9	167	162		162
v(C-C)	E _{1u}	10	183	171		
v(C-C)	B _{2u} E _{1u} , E _{2g}	8 [LEH78] 10,11 [CEM95]	162 183,196	178	176	178
v(CH) sym				367		
v(CH) asym				374	372	372

Tab. 8-2: Schwingungsenergien einer Monolage Benzol auf Pt(111).

Übereinstimmend mit den TD-Spektren liefert auch die Serie von HeI-UPS-Spektren einer Dosisserie aus Abb. 8-4 für die Sättigungsdosis einen Wert von $3,0 \pm 0,5$ L. Die Austrittsenergieänderung für die Monolage beträgt $-1,4$ eV, was näherungsweise in Einklang mit dem von Abon ermittelten Wert von $-1,5$ eV steht.

Wie im Falle der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten UPS-Messungen ist eine genaue Ermittlung einzelner Bandenlagen auch hier mit erheblichen Fehlern behaftet. Erschwerend erweist sich insbesondere die Überschneidung der Substrat-Emission bei $3,8$ eV mit dem $1e_{1g}$ -Orbital (HOMO), sowie Ungenauigkeiten im Untergrundabzug zwischen 4 und 7 eV sowie 9 und 10 eV. Analog zur Adsorption von Benzol auf Pd(111) [NET83], Rh(111) [NET87] und Ni(111) [KOS99] ist auch hier bei ~ 5 eV das HOMO auszumachen, für das die numerische Anpassung eine Bindungsenergie von $4,5$ eV ergibt. Aus den Peaklagen weitergehende Schlüsse zu ziehen, ist wiederum nur bedingt möglich. Festzuhalten bleibt an dieser Stelle jedoch die deutliche Absenkung des HOMOs in der Monolage um ca. $1,0$ eV. Darüber hinaus belegen ARUPS-Messungen durch SOMERS auch eine merkliche Absenkung des $1a_{2u}$ -Orbitals um $\sim 1,5$ eV [SOM87].

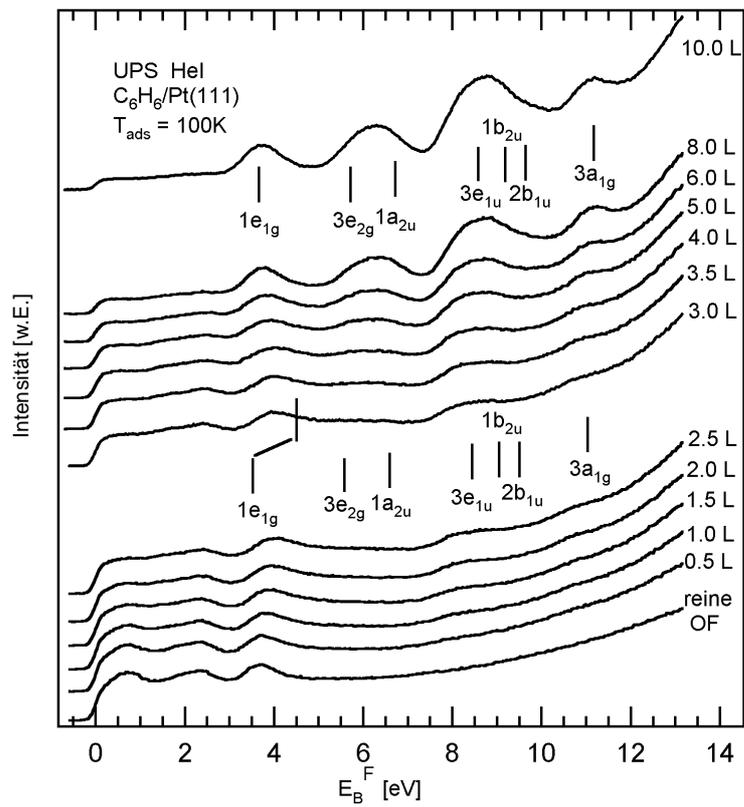
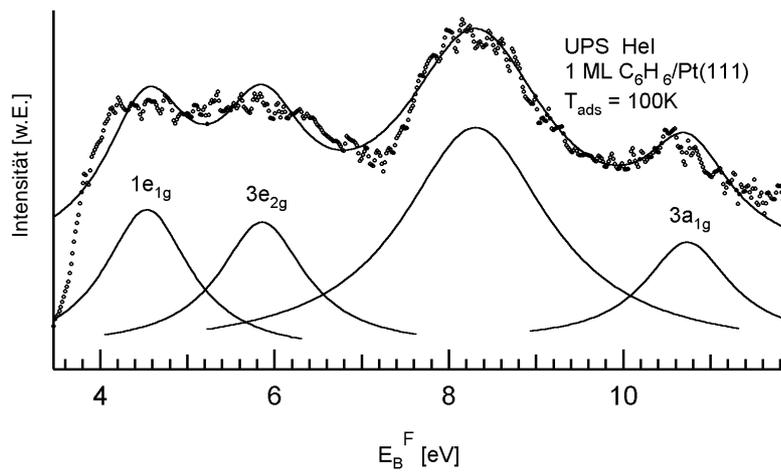


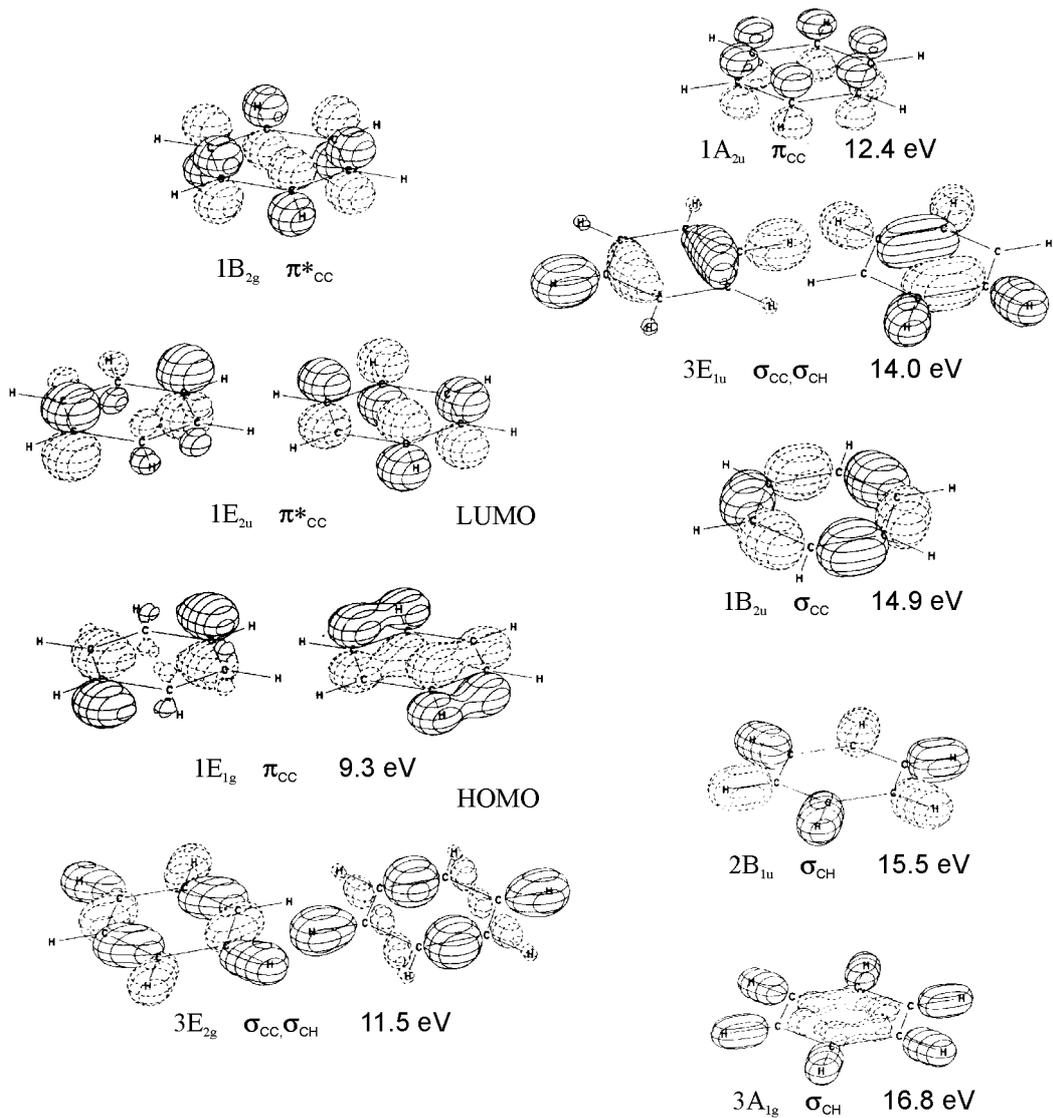
Abb. 8-4:
 UP-Spektren einer
 Dosisserie von
 Benzol auf Pt(111).
 Der untere Teil der
 Abbildung zeigt das
 UP-Spektrum einer
 Monolage Benzol
 sowie die angefitte-
 ten UP-Emissionen
 und die Resultie-
 rende des Fits.



		Gasphase [KIM81] [eV]	Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	ML Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]
$1e_{1g}$	π	9,3	3,6	4,5
$3e_{2g}$	σ	11,5	5,6	5,9
$1a_{2u}$	π	12,4	6,3	
$3e_{1u}$	σ	14,0	8,2	8,3
$1b_{2u}$	σ	14,9	8,8	
$2b_{1u}$	σ	15,5	9,5	
$3a_{1g}$	σ	16,8	10,9	10,7

Tab. 8-3: UP-Emissionen von Benzol auf Pt(111).

Abb. 8-5:
Molekülorbitale von
Benzol nach
[JOR73]; Energien
nach [KIM81].



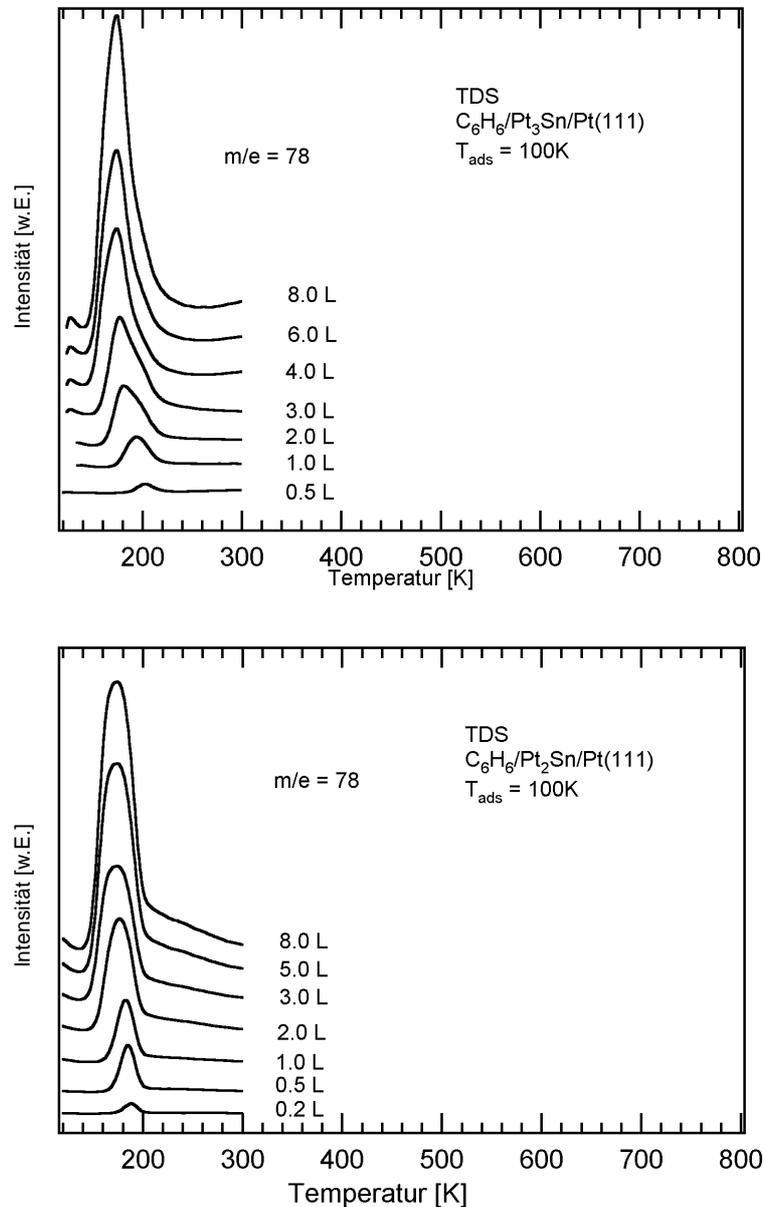
Dies impliziert, daß an der Bindung von Benzol zu Pt(111) im wesentlichen die beiden π -Orbitale $1e_{1g}$ und $1a_{2u}$ beteiligt sind. Den σ -Orbitalen ist für die Bindung eine geringere Bedeutung beizumessen.

In Tab. 8-3 sind die Orbitalpositionen der Multi- und Monolage aufgelistet. Eine schematische Darstellung der Gasphasenorbitale nach JORGENSEN findet sich in Abb. 8-5 [JOR73].

Die absoluten Lagen des Gasphasenspektrums und des Multilagenspektrums weichen um ca. 5,8 eV voneinander ab, was in der Austrittsarbeit der adsorbat-belegten Oberfläche von 4,8 eV und einer Relaxationsverschiebung von dementsprechend 1,0 eV bedingt ist.

8.3 Die Benzoladsorption auf Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111)

Abb. 8-6:
TD-Serien von
C₆H₆ auf
Pt₃Sn/Pt(111) und
Pt₂Sn/Pt(111).



Wie die TD-Spektren Abb. 8-6 belegen, findet sich auf Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111) lediglich physisorbiertes Benzol. Die Wasserstoffentwicklung bleibt erwartungsgemäß aus. Dieser Befund steht in Einklang zu CAMPBELLS quantitativen XPS-Untersuchungen, wonach chemisorbiertes Benzol tendenziell größere Platinensembles verlangt, als dies für Cyclopenten und Cyclohexen der Fall ist: Während für die beiden Olefine Ensembles von vier bis fünf Platinatomen notwendig sind [HEN89;ROD89a], werden für Benzol Ensembles von sechs Pla-

tinatomen benötigt [CAM89c], die auf den beiden Oberflächenlegierungen jedoch nicht vorhanden sind.

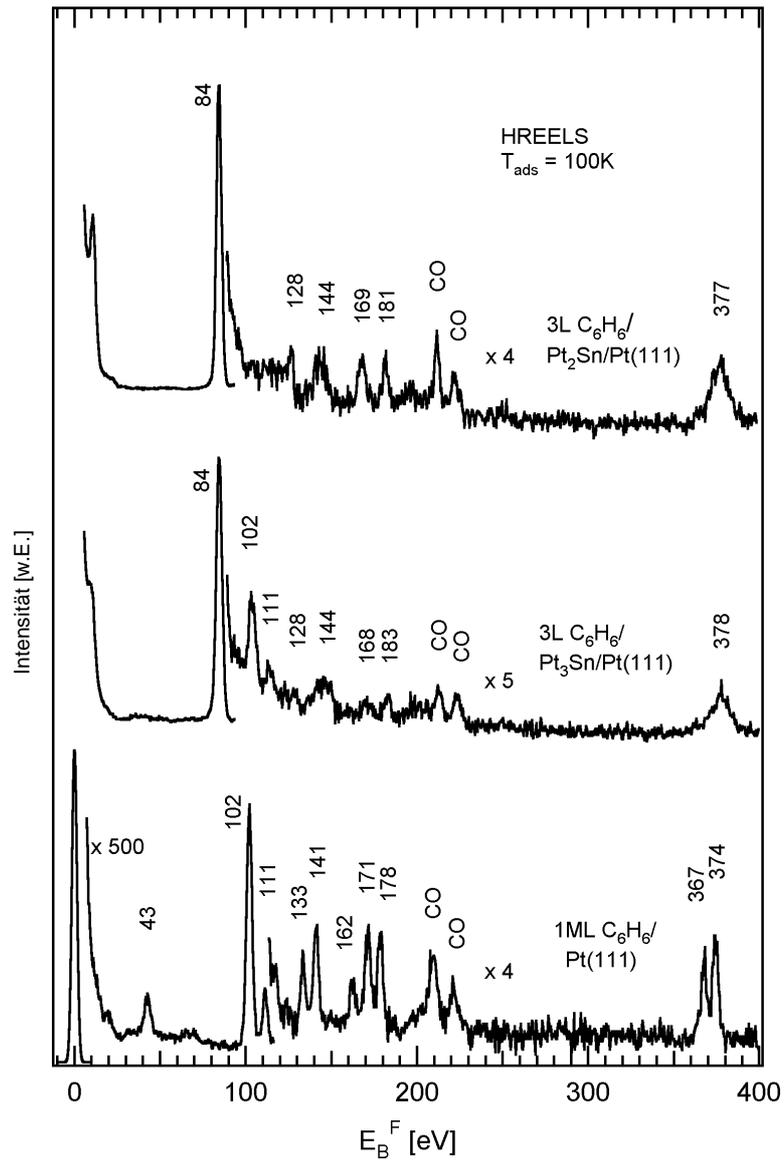
Auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Oberfläche zeigt sich bei 203 K ein einzelner Desorptionsspeak, der mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen verschiebt und bei hohen Bedeckungen 175 K erreicht. Nach REDHEAD entspricht dies unter Annahme eines Frequenzfaktors von 10^{13} s^{-1} Desorptionsenergien von 56 kJ/mol bzw. 48 kJ/mol. Die TD-Spektren für molekular von der Pt₂Sn/Pt(111)-Oberfläche desorbierendes Benzol läßt für niedrigste Bedeckungen einen Desorptionszustand bei 189 K erkennen, der ebenfalls mit steigender Bedeckung kontinuierlich zu 175 K hin verschiebt. Dies kommt Desorptionsenergien von 52 kJ/mol bzw. 48 kJ/mol gleich.

Die vorliegenden Ergebnisse unterscheiden sich wesentlich von XUs Untersuchungen zur Adsorption von Benzol auf Pt₃Sn/Pt(111) und Pt₂Sn/Pt(111) [XUb]. Zwar wird auch hier für den Übergang von Pt(111) zu den Pt_xSn/Pt(111)-Legierungen eine Umwandlung eines Großteils des Adsorbats in physisorbiertes Benzol postuliert, jedoch zeigen XUs TD-Spektren auf Pt₃Sn/Pt(111) zwei chemisorbierte Zustände bei ~300 K bzw. ~400 K und auf Pt₂Sn/Pt(111) einen Zustand bei 300 K. Nach XU ist die Desorption oberhalb von 350 K auf Pt(111) und Pt₃Sn/Pt(111) auf die Desorption von Dreifachmuldenplätzen zurückzuführen, die Benzolentwicklung unterhalb von 350 K hingegen auf on-top-Plätze, die auf der Pt₂Sn/Pt(111)-Legierung fehlen.

Die HREELS-Spektren in Abb. 8-7 bestätigen die Vermutung, daß Benzol auf beiden Oberflächenlegierungen physisorbiert. Die energetische Lage der Schwingungen zeigt ein hohes Maß an Übereinstimmung mit der Multilage (Tab. 8-4). Als Beispiel sei hier die symmetrische Waggingmode genannt, die auf Pt(111) bei 102 meV auszumachen ist und sich auf den Legierungen bei 85 meV wiederfindet, was mit der Verlustenergie in der kondensierten Phase von 84 meV sehr gut übereinstimmt. Auch die auf Pt(111) ersichtliche deutliche Aufspaltung der CH-Streckschwingungen in zwei Verlustpeaks bleibt auf den Legierungen analog zur Multilage aus.

In Abb. 8-8 sind die UP-Spektren einer Monolage Benzol auf Pt(111) und die 3L-UP-Spektren für die beiden Oberflächenlegierungen einem Multilagenspektrum gegenübergestellt. Auch hier zeigt sich bereits qualitativ ein hohes Maß an Übereinstimmung zwischen den Legierungsspektren und dem Multilagenspektrum, was auf eine nur schwach gebundene Spezies hindeutet. Die gefitteten Legierungsspektren sind ebenfalls Abb. 8-8 zu entnehmen, die Peakpositionen sind in Tab. 8-5 aufgeführt.

Abb. 8-7:
HREEL-Spektren
von Benzol auf
 $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ und
 $\text{Pt}(111)$.



			Gasphase [WEI82] [meV]	Multilage $\text{Pt}(111)$ <i>eigene</i> <i>Messung</i> [meV]	Multilage $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ <i>eigene</i> <i>Messung</i> [meV]	Multilage $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ <i>eigene</i> <i>Messung</i> [meV]
CH bend out of plane	A_{2u}	1	83	85	84	84
CH bend in plane	E_{1u}	5	129	128	128	128
CH bend in plane	E_{2g}	7	146	145	144	144
					168	169
v(C-C)	E_{1u}	10	183	184	183	181
v(CH)	E_{1u}	12	376 382	378	378	377

Tab. 8-4: Schwingungsenergien von Benzol auf $\text{Pt}_x\text{Sn}(111)$ und $\text{Pt}(111)$.

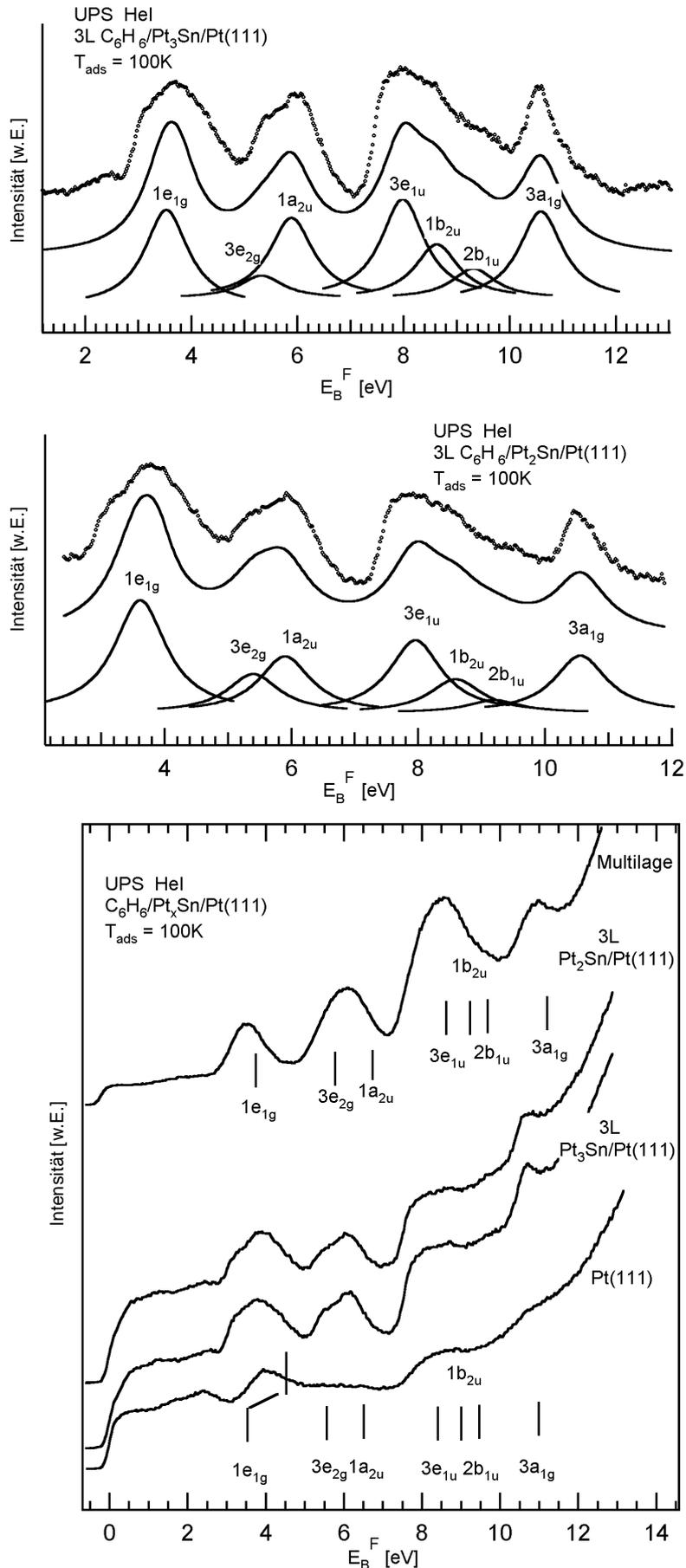


Abb. 8-8: UP-Spektren von Benzol auf $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ und $\text{Pt}(111)$. Der obere Teil der Abbildung zeigt die untergrundkorrigierten UP-Spektren von 3 L Benzol auf den Legierungsoberflächen. Neben den gemessenen Spektren sind die angefitzten UP-Emissionen und die Resultierende der Fits dargestellt. Im unteren Teil sind die UP-Spektren von 3 L Benzol auf $\text{Pt}_x\text{Sn}(111)$ und das Monolagen-Spektrum auf $\text{Pt}(111)$ dem Spektrum einer Multilage gegenübergestellt.

		Multilage <i>eigene Messung</i> [eV]	ML Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	3L Pt ₃ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]	3L Pt ₂ Sn/Pt(111) <i>eigene Messung</i> [eV]
1e _{1g}	π	3,6	4,0	3,6	3,5
3e _{2g}	σ	5,6	5,1	5,4	5,4
1a _{2u}	π	6,3	5,9	5,9	5,9
3e _{1u}	σ	8,2	8,2	7,9	8,0
1b _{2u}	σ	8,8	8,7	8,5	8,6
2b _{1u}	σ	9,5	9,8	9,3	9,2
3a _{1g}	σ	10,9	10,7	10,5	10,6

Tab. 8-5: UP-Emissionen von Benzol auf Pt_xSn/Pt(111).

Die vorliegenden Ergebnisse zur Wechselwirkung von Benzol mit Pt_xSn/Pt(111) ermöglichen die Bestimmung des Adsorptionsplatzes von Benzol auf der reinen Pt(111)-Oberfläche. In Abb. 8-9 ist das Benzolmolekül für beide Oberflächenlegierungen auf einem on-top- und einem Platin-Dreifachmuldenplatz dargestellt. Da mit Ausnahme von IV-LEED-Untersuchungen durch SOMORJAI [OGL87;WAN91] keine experimentellen Hinweise auf Brückenplätze vorliegen, bleiben diese im Folgenden unberücksichtigt. Wie man sieht, sind sowohl die Pt-Dreifachmuldenplätze auf der Pt₃Sn/Pt(111)-Legierung nahezu ungestört, während das π -System von on-top-adsorbiertem Benzol in Wechselwirkung mit benachbarten Zinnatomen tritt. Es ist unwahrscheinlich, daß der elektronische Einfluß des Zinns ausreicht, um die Dreifachmuldenplätze derart zu modifizieren, daß die Wechselwirkung der Benzolmoleküle mit dem Substrat so drastisch verringert wird wie dies durch das Experiment aufgezeigt wird. Eine überzeugendere Erklärung bietet die Annahme von on-top auf Pt(111) adsorbiertem Benzol, was in Einklang mit neueren theoretischen Untersuchungen durch FUTANABA steht [FUT99].

Zu beantworten bleibt die Frage nach der spektroskopisch nachgewiesenen C_{3v}-Symmetrie, die nach ZAERA gegen on-top-adsorbiertes Benzol spricht, für welches eine C_{6v}-Symmetrie zu erwarten wäre [ZAE95]. Nicht auszuschließen ist jedoch eine Störung der Molekülsymmetrie aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche und der Einnahme einer geringeren Symmetrie, die die spektroskopischen Erkenntnisse erklärt.

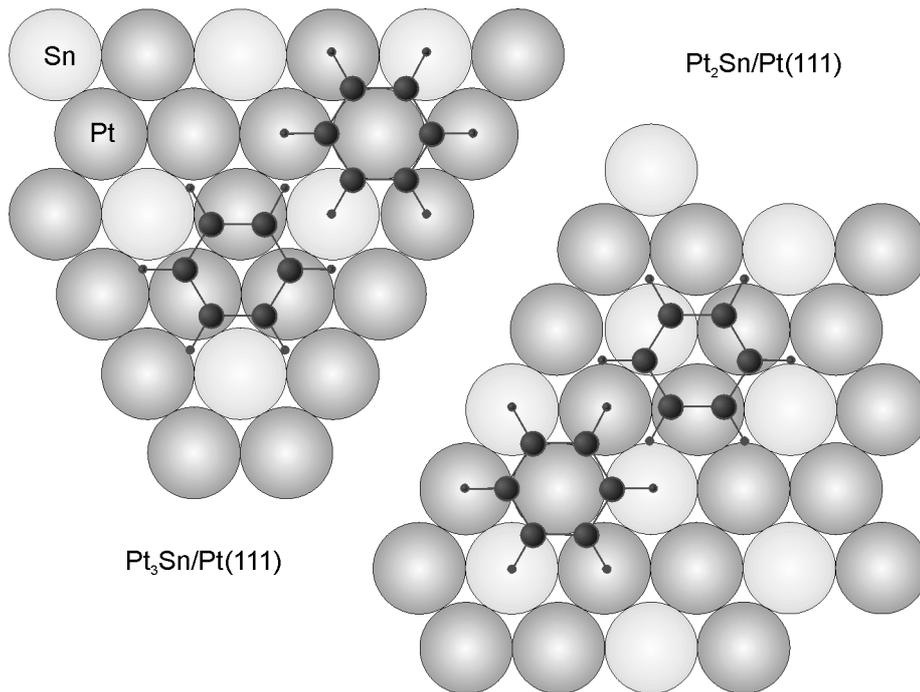
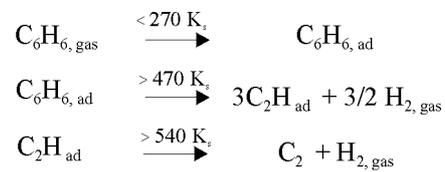


Abb. 8-9:
Mögliche Adsorptionsplätze von C_6H_6 auf $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$,

8.4 Die Benzoladsorption in der Übersicht

- Bei 100 K intakte Adsorption auf Pt-on-top-Plätzen
- Bindung erfolgt auf Pt(111) über π -System; parallel zur Oberfläche orientiert
- Auf $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ physisorbiert
Grund: Sterische Blockierung einer stärkeren Adsorbat-Substrat-Bindung durch die Wechselwirkung des Kohlenstoffgerüsts mit benachbarten Zinnatomen
- Pt(111): Oberhalb von 470 K vollständige Dehydrierung zu Graphit über intermediäre C_2H -Spezies.



- Keine Dehydrierung auf $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$

9

Ursachen der geringen Reaktivität von $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ von $\text{Pt}_3\text{Sn}/\text{Pt}(111)$

In diesem Kapitel soll der Frage nach den Gründen für die geringe Reaktivität der $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ -Legierungen bei der Dehydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe nachgegangen werden, die von KOEL et al. auch für n-Butan, Isobutan, verschiedene Butenisomere, Propen, Isobuten, Ethen und Ethin nachgewiesen werden konnte [TSA97a,b;XU93,94c]. Prinzipiell können hierfür drei Faktoren ursächlich sein:

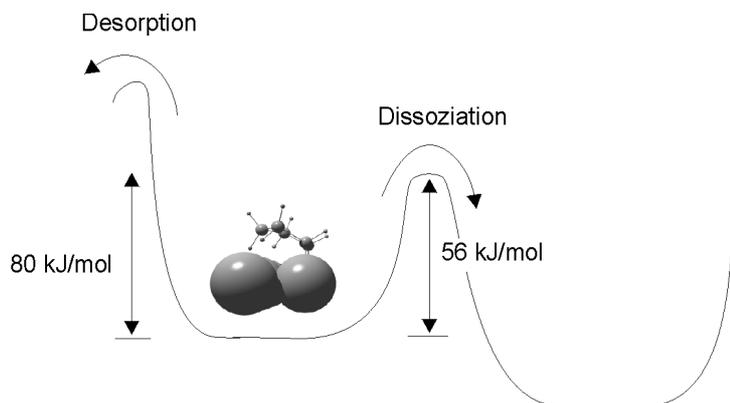
Die kinetische Hemmung der Reaktion, das Fehlen geeigneter Endzustände und das Fehlen eines Übergangszustandes.

Im Folgenden sollen diese Aspekte eingehender diskutiert werden.

Für ein adsorbiertes Kohlenwasserstoffmolekül stellen die Desorption und die Dissoziation parallel ablaufende Konkurrenzprozesse dar, deren Effizienz durch die Differenz der entsprechenden Aktivierungsbarrieren bestimmt ist. Dies ist in Abb. 9-1 am Beispiel des Cyclopentens dargestellt, für das HENN auf Pt(111) eine Dissoziationsbarriere von 56 kJ/mol angibt [HEN89]; die Desorptionsbarriere beträgt 80 kJ/mol (Kapitel 6). Eine Absenkung bzw. Anhebung einer dieser Barrieren durch die Dotierung der Pt(111)-Oberfläche mit Fremdatomen kann zu einem deutlichen Anstieg der Desorptionswahrscheinlichkeit und einer nahezu vollständigen Unterdrückung der Dissoziation führen. Wäre die ausbleibende

Dehydrierung des adsorbierten Kohlenwasserstoffs auf den $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ -Legierungen auf eine kinetische Hemmung zurückzuführen, so sollte bei hinreichend hoher Proben temperatur dennoch eine dissoziative Adsorption der auf die Oberfläche treffenden Moleküle zu erwarten sein. Hierfür liefern entsprechende Experimente für Cyclopenten und Cyclohexen auf $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ jedoch keine Anhaltspunkte.

Abb. 9-1:
Die kinetische Hemmung als Ursache für die Inreaktivität von $\text{Pt}_x\text{Sn}/\text{Pt}(111)$.



Das als zweiter möglicher Grund genannte Fehlen der Endzustände bietet zumindest im Falle der Adsorption von Cyclohexen eine hinreichende Erklärung. Wie im vorangegangenen Kapitel aufgeführt, ist Benzol aufgrund des Fehlens adäquater Platinensembles, für die CAMPBELL eine Mindestgröße von sechs Platinatomen angibt [CAM89c], auf den Oberflächenlegierungen nur physisorbiert. Zweifelt man BRIZUELAS These an, wonach die auf reinem Platin durch thermische Behandlung der Oberfläche geformte Cyclopentadienylspezies einen Dreifachmuldenplatz populiert, sondern vielmehr ähnliche Bindungsverhältnisse wie bei Benzol vorherrschen, so läßt sich dieses Argument auch auf das reaktive Verhalten von Cyclopenten übertragen.

Fragwürdig hingegen erscheint die Anwendung dieses Arguments jedoch bei der Adsorption von Ethen auf $\text{Pt}_2\text{Sn}/\text{Pt}(111)$ zu sein, wo die Dehydrierung ebenfalls ausbleibt und das Molekül intakt desorbiert [TSA97a]. TSAI führt als Erklärung das Fehlen benachbarter Dreifachmuldenplätze zur Aufnahme des auf der reinen Pt(111)-oberfläche reaktivgeformten Ethylidyns und des in Zuge der Dehydrierung abgespaltenen Wasserstoffatoms an.

Die hohe Mobilität des Wasserstoffatoms läßt die Notwendigkeit zweier benachbarter Adsorptionsplätze für die Produkte zweifelhaft erscheinen. Eine elektronische Modifikation der Dreifachmuldenplätze, die die Bindung des Ethylidyns wesentlich deutlich stärker destabilisiert als die des ebenfalls σ -gebundenen Ethens, erscheint ebenfalls wenig plausibel. Zudem eröffnet sich hier durch Bildung von Ethin ein alternativer Reaktionskanal, der jedoch nicht angenommen wird.

Vielmehr muß zumindest im Falle der Adsorption von Ethen und vielleicht auch der des Cyclopentens der Rolle des Übergangszustandes größere Beachtung geschenkt werden. Dieser ist durch die Wechselwirkung einer CH-Bindung

des Adsorbatmoleküls mit der Oberfläche charakterisiert. Die Bedeutung der Stärke der CH-Bindung als limitierende Größe für die Dissoziation auf Oberflächen wird durch Vergleich der Dissoziationsbarrieren für Cyclopenten, Cyclohexen und Benzol auf Pt(111) deutlich, die im Falle der beiden Olefine durch HENN auf 60 kJ/mol beziffert wird [HEN89,92a] und für Benzol durch CAMPBELL auf 120 kJ/mol abgeschätzt wurde [CAM89a]. Die Differenz entspricht gerade der Differenz der Dissoziationsenergien für gasförmiges Benzol und Cyclohexan von 480 bzw. 420 kJ/mol [MCM82].

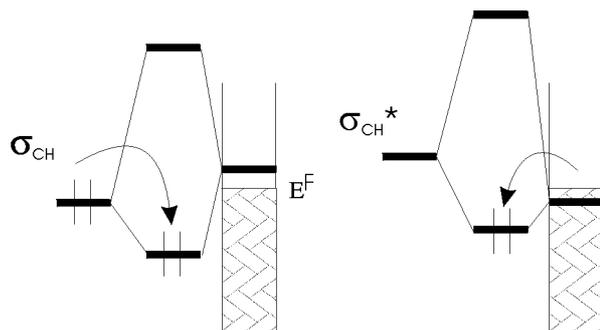


Abb. 9-2:
Die Aktivierung einer CH-Bindung kann durch die Hinbindung aus bindenden Orbitalen des Adsorbats in das Substrat und der Rückbindung aus der Oberfläche in antibindende Molekülorbitale erfolgen.

Die Aktivierung der CH-Bindung kann durch zwei Mechanismen erfolgen:

Dem Transfer bindender Ladungsdichte von der beteiligten CH-Bindung in die Oberfläche und der Rückbindung der Metallzustände in ein antibindendes Molekülorbital [JOH85]. Abb. 9-2 zeigt die beiden Mechanismen. Ersterer wird von ANDERSON eine entscheidende Bedeutung bei der Wasserstoffabstraktion von Propen auf Platinoberflächen beigemessen, letzterer wird von SAILLARD für die Aktivierung der CH-Bindung von Methan auf Nickeloberflächen als maßgeblich erachtet [AND84b,85;SAI84]. Inwieweit die Arbeiten von ANDERSON und SAILLARD die korrekte Gewichtung von Hin- und Rückbindung liefern, ist nicht zu sagen.

Zumindestens erscheint es vorstellbar, daß diese Mechanismen infolge des Ladungstransfers zwischen Pt-d-Band und Sn-p-Band auf reinen Pt-Ensembles ineffizient sind und auf Adsorptionsplätzen, an denen Sn-Atome beteiligt sind, nicht stattfinden. Letzteres könnte z.B. für die Wasserstoffatome des Ethens und die α -Wasserstoffatome bei Cyclopenten zutreffen. Im Falle des β -Wasserstoffatoms des Cyclopentens erfolgt auf Pt₂Sn/Pt(111) sogar eine direkte Wechselwirkung mit einem einzelnen Sn-Atom. Die Ausbildung eines Übergangszustandes ist hier sterisch blockiert.

Mit letzter Sicherheit ist nicht zu sagen, ob die geringe Reaktivität der Pt_xSn/Pt(111)-Legierungen bei der Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen eine alleinige Folge fehlender Endzustände oder fehlender Übergangszustände darstellt. Die obige Diskussion macht jedoch deutlich, daß eine Reduzierung der Betrachtung auf den Aspekt der Endzustände vermutlich nicht ausreicht und die Rolle des Übergangszustandes in der Diskussion nicht vernachlässigt werden darf.

Festzuhalten ist zudem, daß die ausbleibende Dehydrierung unter Bemühung sterischer Argumente hinreichend erklärbar ist, wenngleich die Verringerung der Stärke der Wechselwirkung von Cyclopenten und Cyclohexen mit Pt_xSn/Pt(111) gegenüber der Pt(111)-Oberfläche den elektronischen Einfluß des Zinns verdeutlicht. Dieser wird auch in STM-Untersuchungen der Legierungsoberflächen durch BATZILL [BAT00] und theoretischen Untersuchungen durch PICK bestätigt [PIC99]. Nach Pick führt die Hybridisierung von Pt-d-Elektronen und Sn-p-Elektronen in Einklang mit den vorliegenden Untersuchungen zu einer Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes um 0,3 eV zu höheren Bindungsenergien. Die hiermit einhergehende verringerte Wechselwirkung der besetzten d-Band-Zustände und unbesetzten Adsorbatorbitale wird von PICK als mögliche Ursache für die geringere Reaktivität kleinerer Adsorbatmoleküle wie CO angesehen.

10

Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen geben einen Einblick in den Einfluß der Dotierung der Pt(111)-Oberfläche mit Sn-Atomen auf das Adsorptionsverhalten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die zur Präparation der Legierungen befolgte Vorschrift liefert reproduzierbare $Pt_xSn/Pt(111)$ -Oberflächen mit einem höheren Ordnungsgrad als diese in den Untersuchungen von KOEL et al. Verwendung fanden. Hieraus ergeben sich im Falle der Cyclohexen- und Benzoladsorption einige Abweichungen: So konnte z.B. XUs Behauptung widerlegt werden, wonach Benzol auf den $Pt_xSn/Pt(111)$ -Legierungen wenigstens teilweise chemisorbiert [XU93] und auch die partielle Dehydrierung von Cyclohexen auf der $Pt_3Sn/Pt(111)$ -Legierung, woraus sich nach XU ein Maximum hinsichtlich der Selektivität für die Benzolbildung ergibt [XU94a], findet in den vorliegenden Ergebnissen keine Bestätigung.

Im Einzelnen lassen sich die Ergebnisse für das Adsorptionsverhalten der drei untersuchten Adsorbate wie folgt zusammenfassen:

Die Cyclopentenadsorption

Bei 100 K adsorbiert Cyclopenten auf Pt(111) und $Pt_xSn/Pt(111)$ intakt unter Ausbildung einer di- σ -Bindung. Die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung nimmt - wie die Verringerung der Desorptionsenergie von 80 kJ/mol auf Pt(111) zu 72 kJ/mol auf $Pt_3Sn/Pt(111)$ bzw. 61 kJ/mol auf $Pt_2Sn/Pt(111)$, sowie die Verschiebung der Adsorbat-Substrat-Schwingung zu niedrigeren Energien und die Destabilisierung des HOMOs belegen - mit zunehmendem Sn-Anteil ab. Ursächlich hierfür ist vermutlich die Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes zu hö-

heren Bindungsenergien und die damit einhergehende geringer ausfallende Wechselwirkung besetzter d-Band-Zustände mit unbesetzten Adsorbat-Zuständen. Die Sättigungsbedeckung, welche von HENN auf Pt(111) zu 0,24 Cyclopentenmolekülen pro Platinatom angegeben wird [HEN89], stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit auf den betrachteten Oberflächen überein. Die Analogie zum Adsorptionsverhalten von Ethen auf $Pt_xSn/Pt(111)$ legt die Vermutung nahe, daß Cyclopenten wie Ethen auf Brückenplätzen adsorbiert, wobei die der Oberfläche zugewandte CH-Bindung des β -Kohlenstoffatoms auf Pt(111) und $Pt_3Sn/Pt(111)$ mit einem benachbarten Pt-Atom wechselwirkt, was sich in den HREELS-Spektren durch eine zu niedrigeren Energien verschobene CH-Streckschwingung („Soft-Mode“) äußert. Auf der $Pt_2Sn/Pt(111)$ -Oberfläche, wo das β -Kohlenstoffatom über einem Sn-Atom zu liegen kommt, bleibt diese Wechselwirkung aus.

Oberhalb von 250 K kommt es auf Pt(111) zur Dehydrierung des adsorbierten Cyclopentens zu intermediärem Cyclopentadienyl, welches oberhalb von 450 K seinerseits vollständig zu Graphit zerfällt. Auf den Legierungen ist die Dehydrierung hingegen vollständig unterdrückt. Als mögliche Ursachen kommen eine starke Destabilisierung der Cyclopentadienyl-Substrat-Bindung, wie man sie z.B. auch für Benzol auf $Pt_xSn/Pt(111)$ vorfindet, sowie das Fehlen eines Übergangszustandes in Betracht: Die Abstraktion der α -Wasserstoffatome ist auf den Legierungsoberflächen durch die eindotierten Sn-Atome sterisch blockiert.

Die Cyclohexenadsorption

Anders als bei der Adsorption von Cyclopenten finden sich auf Pt(111) zwei Cyclohexenspezies, die in den vorliegenden Untersuchungen als cis-Wannenkonformation mit einer Desorptionsenergie von 75 kJ/mol und trans-Sesselkonformation mit einer Desorptionsenergie von 63 kJ/mol identifiziert werden konnten. Beide Spezies sind di- σ -gebunden. Auf der $Pt_3Sn/Pt(111)$ -Oberfläche findet sich lediglich eine cis-Wannenkonformation. Die $Pt_2Sn/Pt(111)$ -Oberfläche läßt nur π -gebundenes Cyclohexen zu. Insgesamt legen auch hier die TD-Experimente eine zunehmende Verringerung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung mit zunehmendem Sn-Gehalt nahe. So beläuft sich die Desorptionsenergie auf $Pt_3Sn/Pt(111)$ zu 65 kJ/mol und auf $Pt_2Sn/Pt(111)$ zu 55 kJ/mol. Die absoluten Bedeckungen auf den Pt-Sn-Legierungen stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem für die reine Oberfläche durch RODRIGUEZ ermittelten Wert von 0,23 Cyclohexenmolekülen pro Platinatom überein [ROD89a]. Als Adsorptionsplatz ist für die trans-Sesselisomere wiederum ein Brückenplatz am wahrscheinlichsten. Eine direkte Wechselwirkung des Alkytringes mit der Oberfläche ist nicht nachweisbar.

Unterhalb einer Cyclohexenvorbelegung von 1,5 L dehydriert das Olefin unmittelbar zu Benzol, welches bei weiterem Heizen der Oberfläche vollständig zerfällt. Für höhere Dosen erfolgt die Reaktion über intermediäres Cyclohexenyl. Gleichzeitig setzt die Desorption molekularen Benzols ein. Auf den beiden

Oberflächenlegierungen bleibt die Dehydrierung des Adsorbates hingegen wiederum aus, wofür das Fehlen eines stark gebundenen Reaktionsendzustandes eine hinreichende Erklärung bietet. Unabhängig davon erscheint auch hier aus sterischen Gründen die Existenz eines für die Dehydrierung notwendigen Übergangszustandes als unwahrscheinlich.

Einige Fragen müssen unbeantwortet bleiben: Hierzu gehören die genauen Zusammenhänge, die zu der komplexen Struktur der Wasserstoffentwicklung zwischen 350 K und 450 K für hohe Belegungen führen und der Grund, weshalb Cyclohexen anders als Cyclopenten und Ethen auf Pt₂Sn/Pt(111) π -gebunden ist.

Die Benzoladsorption

Im Gegensatz zur Pt(111)-Oberfläche, für die in Einklang mit der Literatur die Chemisorption des parallel zur Oberfläche orientierten Benzolmoleküls nachgewiesen werden konnte, findet sich auf den beiden Pt_xSn/Pt(111)-Legierungen lediglich physisorbiertes Benzol. Hieraus läßt sich bei Gültigkeit der in der Literatur in spektroskopischen Untersuchungen belegten C_{3v}-Symmetrie [LEW78;SOM87] für Pt(111) auf die Adsorption auf on-top-Plätzen schließen. Die Ausbildung einer stärkeren Adsorbat-Substrat-Bindung wird auf den Pt_xSn/Pt(111)-Legierungen durch die Wechselwirkung des Kohlenstoffgerüsts mit den umgebenden Zinnatomen blockiert. Der auf Pt(111) oberhalb von 480 K vonstatten gehende Zerfall des Kohlenstoffgerüsts wird auf den Legierungen aufgrund der geringen Wechselwirkung nicht festgestellt.

Nicht geklärt konnte die Frage nach der Natur des β -Zustandes, der von CAMPBELL mit einer Kompressionsphase in Verbindung gebracht wird [CYM89a], auf Ni(111) nach STEINRÜCK eine Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung anzeigt [STE89].

Die Rolle der Zinnatome

Inwieweit die Rolle der Zinnatome für die Dehydrierung der Olefine auf den untersuchten Oberflächen rein sterischer Natur ist, oder ihr elektronischer Einfluß auf die Platin-Matrix von entscheidender Bedeutung ist, läßt sich allein aufgrund der experimentellen Daten nicht zweifelsfrei klären. Dasselbe gilt für die derzeit aktuellen theoretischen Studien zur elektronischen Struktur der Pt_xSn/Pt(111)-Oberflächen. Um in dieser Frage Aufschluß zu gewinnen, bedarf es weiterer Anstrengungen der theoretischen Seite, insbesondere was die Bedeutung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung für die Reaktivität der CH-Bindung, die Wechselwirkung der Reaktionsprodukte mit den Pt_xSn/Pt(111)-Oberflächen und die Eigenschaften der Übergangszustände anbelangt.

Literaturverzeichnis

- [ABO85] M. Abon, J.C. Bertolini, J. Billy, J. Massardier, B. Tardy, Surf. Sci. **162** (1985) 395
- [ALL92] W.D. Allen, A.G. Csaszar, D.A. Horner, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 6834
- [AND84a] A.B. Anderson, M.R. McDevitt, F.L. Urbach, Surf. Sci. **146** (1984) 80
- [AND84b] A.B. Anderson, D.B. Kang, Y. Kim, J. Am. Chem. Soc. **106** (1984) 6597
- [AND85] A.B. Anderson, N.K. Ray, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 253
- [ASH76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976
- [ATR92] A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, E. Zanazzi, Phys. Rev. B **46** Nr.3 (1992) 46
- [AVE84a] N.E. Avery, Surf. Sci. **146** (1984) 363
- [AVE84b] N.E. Avery, Surf. Sci. **137** (1984) L109
- [AVE85] N.R. Avery, Surf. Sci. **163** (1985) 357
- [AVE86] N.R. Avery, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **39** (1986) 1
- [BAT00] M. Batzill, D.E. Beck, B.E. Koel, Surf. Sci. **466** (2000) L821
- [BEC93] C. Becker, *Dissertation*, Universität Bonn, 1993
- [BIE77] G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner, J. Maier, Helv. Chim. Acta **60** (1977) 223
- [BRI98a] G. Brizuela, N. Castellani, Surf. Sci. **401** (1998) 297
- [BRI98b] G. Brizuela, R. Hoffmann, J. Phys. Chem. A **102** (1998) 9618
- [BRI99] G. Brizuela, N. Castellani, J. Mol. Cat. A **139** (1999) 209
- [BRO83] M. Brookhart, M.L.H. Green, J. Organomet. Chemistry **250** (1983) 395
- [BUS92] M.E. Bussell, F.C. Henn, C.T. Campbell, J. Phys. Chem. **96** (1992) 5979
- [CAM89c] J.M. Campbell, S. Seimanides, C.T. Campbell, J. Phys. Chem. **93** (1989) 815
- [CAM89d] J.M. Campbell, C.T. Campbell, Surf. Sci. **210** (1989) 46
- [CHE86] M.A. Chesters, S.F. Parker, R. Raval, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **39** (1986) 155
- [CHE96] J.G. Chen, B. Frühberger, Surf. Sci. **367** (1996) L102
- [CRA78] S. Cradock, W.Duncan, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2 **74** (1978) 1179
- [CEM95] F. Cemic, O. Dippel, E. Hasselbrink, Surf. Sci. **342** (1995) 161
- [DEM78a] J.E. Demuth, H. Ibach, S. Lehwald, Phys. Rev. Lett. **40** (1978) 1044
- [DEM78b] J.E. Demuth, IBM J. Res. Develop. **22** (1978) 265
- [DIP96] O. Dippel, F. Cemic, E. Hasselbrink, Surf. Sci. **357** (1996) 190
- [DOL97] R.. Döll, C.R. Gerken, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **374** (1997) 151
- [DRA98] M. Dräger, *Dissertation*, Universität Bonn, 1998
- [EDG78] R.G. Egdell, I. Fragala, A.F. Orchard, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **14** (1978) 467
- [EHR93] Ch. Ehrendorfer, A. Karpfen, P. Bäuerle, H. Neugebauer, A. Neckel, J. Mol. Struct. **298** (1993) 65
- [ERT85] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Weinheim, 1985
- [FAL77] J.L. Falconer, R.J. Madix, J. Catalysis **48** (1977) 262

-
- [FLY87] D.K. Flynn, J.A. Polta, P.A. Thiel, Surf. Sci. **185** (1987) L497
- [FRA01] D. Franke, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 2001
- [FUT99] D.N. Futaba, S. Chiang, Jpn. J. Appl. Phys. **38** (1999) 3809
- [GAL94] M. Galeotti, A. Atrei, U. Bardi, G. Rovida, M. Torrini, Surf. Sci. **313** (1994) 349
- [GAT82] J.A. Gates, L.L. Kesmodel, Surf. Sci. **120** (1982) 273
- [GE99] Q. Ge, D.A. King, J. Chem. Phys. **110** (1999) 4699
- [GLA73] J.L. Gland, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **38** (1973) 157
- [GLA75] J.L. Gland, K. Baron, G.A. Somorjai, J. Catalysis **36** (1975) 305
- [GUM90] B. Gumhalter, G.R. Castro, K. Wandelt, J.W. Niemantsverdriet, Phys. Rev. B **49** Nr. 20 (1994) 14599
- [HAB84] E. Habenschaden, J. Küppers, Surf. Sci. **138** (1984) L147
- [HAE78] *Handbook of Electron Spectroscopy*, Physical Electronic Industries, Minnesota, 1978
- [HEN92] F.C. Henn, A.L. Diaz, M.E. Bussell, M.B. Hugenschmidt, M.E. Domagala, C.T. Campbell, J. Phys. Chem. **96** (1992) 5965
- [HEN89] F.C. Henn, J.D. Dalton, C.T. Campbell, J. Phys. Chem. **93** (1989) 836
- [HOF80] F.M. Hoffmann, T.E. Felter, P.A. Thiel, W.H. Weinberg, Surf. Sci. **130** (1983) 173
- [HOF87] R. Hoffmann, Angewandte Chemie **99** (1987) 871
- [HOR85] J.A. Horsley, J. Stöhr, A.P. Hitchcock, D.C. Newbury, A.L. Johnson, F.J. Sette, J. Chem. Phys. **83** (1985) 6099
- [HOV83] M.A. Van Hove, R. Lin, G.A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. **51** (1983) 778
- [HOV86] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.-H. Chan, *Low Energy Electron Diffraction*, Springer Series in Surface Science **2** (1986), Springer Verlag, Berlin
- [HUG92] M.B. Hugenschmidt, A.L. Diaz, C.T. Campbell, J. Phys. Chem. **96** (1992) 5974
- [HUN99] D.E. Hunka, T. Picciotto, D.M. Jaramillo, D.P. Land, Surf. Sci. **421** (1999) L166
- [IBA82] H. Ibach, D.L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, 1982
- [JOB86] H. Jobic, B. Tardy, J.C. Bertolini, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **38** (1986) 55
- [JOH85] C.E. Johnson, R.J. Eisenberg, J. Am. Chem. Soc. **102** (1985) 3148
- [JOR74] W.L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale Organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
- [KIM81] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of Hel Photoelektron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halsted, New York, 1981
- [KIN75] D.A. King, Surf. Sci. **47** (1975) 384
- [KOE86] B.E. Koel, J.E. Crowell, B.E. Bent, C.M. Mate, G.A. Somorjai, J. Phys. Chem. **90** (1986) 2049
- [KOS99] H. Koschel, G. Held, P. Trischberger, W. Widdra, H.-P. Steinrück Surf. Sci. **437** (1999) 125
- [KU92] Y.-S. Ku, S.H. Overbury, Surf. Sci. **273** (1992) 341

- [LAM94] C.L.A. Lamont, M. Borbach, W. Stenzel, H. Conrad, A.M. Bradshaw
Chem. Phys. Lett. **230** (1994) 265
- [LAM97] C.L.A. Lamont, M. Borbach, R. Martin, P. Gardner, T.S. Jones,
H. Conrad, A.M. Bradshaw, Surf. Sci. **374** (1997) 218
- [LAN93] D.P. Land, W. Erley, H. Ibach, Surf. Sci. **289** (1993) 237
- [LEE97] A.F. Lee, C.J. Baddeley, M.S. Tikhov, R.M. Lambert, Surf. Sci. **373** (1997) 195
- [LEH78] S. Lehwald, H. Ibach, J.E. Demuth, Surf. Sci. **78** (1978) 577
- [LES84] G. Leschik, R. Courths, H. Wern, S. Hüfner, H. Eckardt, J. Noffke,
Solid State Commun. **52** (1984) 221
- [LIP58] E.R. Lippincott, R.D. Nelson, Spectrochim. Acta **10** (1958) 307
- [MAN98] W.L. Manner, G.S. Girolami, R.G. Nuzzo, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 10295
- [MAS90] T.B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed. ASM International,
Materials Park, OH, 1990
- [MAT85] C.M. Mate, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **160** (1985) 542
- [MCC90] E.M. McCash, Vacuum **40** (1990) 423
- [MCM82] D.F. McMillan, D.M. Golden, Ann. Rev. Phys. Chem. **33** (1982) 493
- [MIL75] D.L. Mills, Surf. Sci. **48** (1975) 59
- [MIN85] C. Minot, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, Surf. Rev. Lett. **2** (1995) 285
- [NET67] N. Neto, C. Dr. Lauro, E. Castelucci, S. Calfano,
Spectrochim. Acta. A **23** (1967) 1763
- [NET83] F.P. Netzer, G. Rosina, E. Bertel, H. Saalfeld, Surf. Sci. **184** (1987) L397
- [NET88a] F.P. Netzer, A. Goldmann, G. Rosina, E. Bertel, Surf. Sci. **204** (1988) 387
- [NET88b] F.P. Netzer, G. Rosina, E. Bertel,
J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **46** (1988) 373
- [NEU96] K. Hermann, M. Witko, A. Michalak,
Zeitschr. f. Physik. Chemie **197** (1996) 219
- [OGL87] D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **183** (1987) 1
- [OVE91] S.H. Overbury, D.R. Mullins, Surf. Sci. **254** (1991) 45
- [OVE92] S.H. Overbury, Y.-S. Ku, Phys. Rev. B **46** Nr. 12 (1992) 7868
- [PAF89a] M.T. Paffett, R.G. Windham, Surf. Sci. **208** (1989) 35
- [PAF89b] M.T. Paffett, S.C. Gebhard, R.G. Windham, B.E. Koel,
Surf. Sci. **223** (1989) 449
- [PED86] J.B. Pedley, R.D. Naylor, R.D. Kirby, *Thermochemical Data of Organic
Compound*, Chapman and Hall, New York, 1986
- [PEL00] T. Pelster, *Dissertation*, Universität Bonn, 2000
- [PER80] B.N.J. Perrson, Surf. Sci. **92** (1980) 265
- [PET91] C.L. Pettiette-Hall, D.P. Land, M.T. McIver, J.C. Hemminger,
J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 2755
- [PIC99] S. Pick, Surf. Sci. **436** (1999) 220
- [RED62] P.A. Redhead, Vacuum **12** (1962) 203
- [REI00] S. Reinhardt, *Private Mitteilungen*, Universität Bonn, 2000
- [ROB90] J.T. Roberts, R.J. Madix, Surf. Sci. Lett. **226** (1990) L71
- [ROD89a] J.A. Rodriguez, C.T. Campbell, J. Catalysis **115** (1989) 500
- [ROD89b] J.A. Rodriguez, C.T. Campbell, J. Phys. Chem. **93** (1989) 826

-
- [RUB97] A. Ruban, B. Hammer, P. Stolke, H.L. Schriver, J.R. Norskov, *J. Mol. Cat. A* **115** (1997) 421
- [SAI84] J.-Y. Saillard, R.J. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2006
- [SCH44] A. Schneider, U. Esch, *Zeitschr. f. Elektrochemie* **50** Nr. 11/12 (1994) 290
- [SCH90] U. Schröder, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1990
- [SOM87] J. Somers, M.F. Bridge, D.R. Lloyd, T. McCabe, *Surf. Sci.* **181** (1987) L167
- [STE82] H. Steininger, H. Ibach, S. Lehwald, *Surf. Sci.* **117** (1982) 685
- [STE89] H.-P. Steinrück, W. Huber, T. Pache, D. Menzel, *Surf. Sci.* **218** (1989) 293
- [SUA92] C. Suarez, M. Tafazzoli, *J. Mol. Struct.* **271** (1992) 89
- [SUN97] D.-H. Sun, B.E. Bent, J.G. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997) 357
- [TER90] Y. Teraoka, *Surf. Sci.* **235** (1990) 249
- [TSA82a] M.-C. Tsai, C.M. Friend, E.L. Muttterties, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2539
- [TSA82b] M.-C. Tsai, C.M. Friend, E.L. Muttterties, *J. Vac. Sci. Technol.* **20** (1982) 533
- [TSA97a] Y.-L. Tsai, C. Xu, B.E. Koel, *Surf. Sci.* **385** (1997) 37
- [TSA97b] Y.-L. Tsai, B.E. Koel, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 2895
- [TUR97] S. Turton, R.G. Jones, *Surf. Sci.* **377** (1997) 719
- [VIL79] J.R. Villareal, J. Laane, S.F. Bush, W.C. Harris, *Spectrochim. Acta A* **35** (1979) 331
- [WAN91] A. Wander, G. Held, R.Q. Hwang, G.S. Blackman, M.L. Xu, P. de Andres, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **249** (1991) 21
- [WEI82] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie. Eine Einführung*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1982
- [WER73] D.W. Wertz, D.F. Bocian, M.J. Hazouri, *Spectrochim. Acta A* **29** (1973) 1439
- [WER85] H. Wern, R. Courths, G. Leschik, S. Hüfner, *Z. Phys. B* **60** (1985) 293
- [WON90] Y.-T. Wong, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86**, 1990, 4083
- [XU93] C. Xu, J.W. Peck, B.E. Koel, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 751
- [XU94a] C. Xu, B.E. Koel, *Surf. Sci.* **304** (1994) 249
- [XU94b] C. Xu, Y.-L. Tsai, B.E. Koel, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 585
- [XU94c] C. Xu, B.E. Koel, M.T. Paffett, *Langmuir* **10** (1994) 166
- [ZHD81a] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.* **102** (1981) L35
- [ZHD81b] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.* **111** (1981) L662
- [ZHD81c] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.* **111** (1981) 63
- [ZHD81d] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.* **133** (1981) 469
- [ZHD87] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.* **179** (1981) L57
- [ZHD88] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.* **194** (1981) 1
- [ZHD89] V.P. Zhdanov, *Surf. Sci.* **209** (1981) 523