

Untersuchungen zur Wechselwirkung  
ungesättigter Kohlenwasserstoffe  
mit Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen  
auf Pd(111)

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Guido Hamm**

aus

Kestert

Bonn 2002



*„Phantasie ist wichtiger als Wissen, denn  
Wissen ist begrenzt.“*

Albert Einstein



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>3</b>
2.1	Die UPS-Kammer	3
2.1.1	Der Zinn-Verdampfer	6
2.2	Die HREELS-Kammer	7
<b>3</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>9</b>
3.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	10
3.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	12
3.3	Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)	14
3.4	Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS)	16
3.5	Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)	19
3.5.1	Photoelektronen-Spektroskopie an adsorbiertem Xenon (PAX)	22
<b>4</b>	<b>Präparation und Charakterisierung der Oberflächen</b>	<b>25</b>
4.1	Die Elemente Palladium und Zinn	25
4.2	Die Pd(111)-Oberfläche	26
4.2.1	Probenpräparation	26
4.2.2	Charakterisierung der Pd(111)-Oberfläche	27
4.3	Die Pd <sub>x</sub> Sn-Oberflächenlegierungen auf Pd(111)	31
<b>5</b>	<b>Die Ethen-Adsorption</b>	<b>37</b>
5.1	Die Bindung von Ethen an Übergangsmetalle	37
5.2	Literaturübersicht	40

5.3	Die Ethen-Adsorption auf Pd(111).....	42
5.3.1	TDS-Untersuchungen .....	42
5.3.2	LEED-Untersuchungen .....	44
5.3.3	UPS-Untersuchungen .....	45
5.3.4	HREELS-Untersuchungen .....	49
5.4	Die Ethen-Adsorption auf den Pd <sub>x</sub> Sn-Oberflächenlegierungen.....	55
5.4.1	TDS-Untersuchungen .....	55
5.4.2	UPS-Untersuchungen .....	57
5.4.3	HREELS-Untersuchungen .....	59
5.4.4	Diskussion.....	61
5.5	Die Ethen-Adsorption im Überblick.....	64
<b>6</b>	<b>Die Acetylen-Adsorption .....</b>	<b>65</b>
6.1	Die Bindung von Acetylen an Übergangsmetalle .....	65
6.2	Literaturübersicht .....	67
6.3	Die Acetylen-Adsorption auf Pd(111) .....	70
6.3.1	TDS-Untersuchungen .....	70
6.3.2	LEED-Untersuchungen .....	71
6.3.3	UPS-Untersuchungen .....	72
6.3.4	HREELS-Untersuchungen .....	78
6.4	Die Acetylen-Adsorption auf den Pd <sub>x</sub> Sn-Oberflächenlegierungen .....	83
6.4.1	TDS-Untersuchungen .....	83
6.4.2	UPS-Untersuchungen .....	84
6.4.3	HREELS-Untersuchungen .....	86
6.4.4	Diskussion.....	88
6.5	Die Acetylen-Adsorption im Überblick .....	91
<b>7</b>	<b>Die Benzol-Adsorption .....</b>	<b>93</b>
7.1	Die Bindung von Benzol an Übergangsmetalle .....	93
7.2	Literaturübersicht .....	94
7.3	Die Benzol-Adsorption auf Pd(111) .....	96
7.3.1	TDS-Untersuchungen .....	96

---

7.3.2	LEED-Untersuchungen.....	98
7.3.3	UPS-Untersuchungen.....	99
7.3.4	HREELS-Untersuchungen.....	103
7.4	Die Benzol-Adsorption auf den Pd <sub>x</sub> Sn-Oberflächenlegierungen.....	108
7.4.1	TDS-Untersuchungen.....	108
7.4.2	UPS-Untersuchungen.....	109
7.4.3	HREELS-Untersuchungen.....	111
7.4.4	Diskussion .....	113
7.5	Die Benzol-Adsorption im Überblick.....	115
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>117</b>





---

# 1

## Einleitung

Im Laufe der Evolution hat der Mensch gelernt sich spezielle Eigenschaften von Materialien zunutze zu machen, um sich das tägliche Leben und Überleben zu erleichtern. Die Entwicklung von primitiven Gegenständen der Frühzeit wie beispielsweise Holz- und Steinwerkzeugen zu den hochtechnisierten Produkten der Neuzeit, blieb dabei nicht ohne Auswirkungen auf die Lebenserwartung, Bevölkerungsdichte und Umweltbedingungen, deren Einflüsse angesichts begrenzter, natürlicher Ressourcen neue Strategien erfordern. Wurden Materialien bisher vorwiegend nach dem „trial and error“-Verfahren entwickelt, so wird heute eine systematische Modellierung angestrebt, für die ein Verständnis der Prozesse auf atomarer Ebene eine unabdingbare Voraussetzung bildet.

Volumeneigenschaften sind dabei von gleich großem Interesse wie die Eigenschaften der Oberfläche, über die der Festkörper in Wechselwirkung mit seiner Umgebung tritt. Die konsequente Untersuchung letzterer stellt einen noch relativ jungen Forschungszweig dar, der mit der Entwicklung oberflächensensitiver Methoden und der Vakuumtechnik initiiert wurde. Nichtsdestotrotz weisen die in den letzten Jahrzehnten gemachten Fortschritte vor allen Dingen im Bereich der Mikroelektronik, Sensorik und der heterogenen Katalyse auf dessen eminente Bedeutung hin.

Reale Katalysatoren bestehen zur Erhöhung der Selektivität und Aktivität meist aus Mehrkomponentensystemen mit komplexen Oberflächenstrukturen, die ein detailliertes Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen erschweren. Zur Verringerung der Komplexität werden die Untersuchungen daher meist an einkristallinen Modellkatalysatoren unter UHV-Bedingungen vorgenommen, während Clusteruntersuchungen unter variablen Temperatur- und Druckbedingungen die Brücke zu den realen Verhältnissen schlagen. Binäre Legierungen, vor allen Dingen intermetallische Verbindungen, gestatten infolge definier-

ter Oberflächenstrukturen und Stöchiometrien zudem die Untersuchung struktureller (Ensemble-Effekte) als auch elektronischer Einflüsse (Liganden-Effekte).

In der vorliegenden Arbeit wurden durch Aufdampfen von Zinn auf einen Pd(111)-Einkristall und anschließendes Tempern geordnete Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen präpariert, die bei der methodischen Untersuchung der Adsorption von Acetylen, Ethen und Benzol, Anwendung fanden. Motiviert wurde dies durch die ungewöhnliche Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol auf Pd(111), die Eröffnung dieses Reaktionskanals auf geordneten Pt<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen, sowie die gesteigerte Selektivität und Aktivität der geordneten Pd<sub>2</sub>Au-Oberflächenlegierung [Xu93, Sza95, Bad96]. Die Untersuchungen zur Adsorption von Ethen und Benzol dienten einerseits als Referenz-Messungen und andererseits aufgrund der verschiedenen Molekülausdehnungen und intramolekularen Bindungsverhältnisse der Untersuchung von Ensemble- und Liganden-Effekten. Während für das Zinn nur ein geringfügiger Einfluss auf die elektronische Struktur des Platins dokumentiert ist, treten im Falle des Palladiums deutlichere Modifikationen in der elektronischen Zustandsdichte hervor. Als ursächlich wird ein Ladungstransfer vom Zinn zu den Übergangsmetallen angesehen, der mit der mehr oder weniger ausgeprägten Verschiebung des d-Band-Schwerpunktes zu höheren Bindungsenergien einhergeht.

Nach der Einleitung wird in Kapitel 2 ein kurzer Überblick über die verwendeten Messapparaturen gegeben, an den sich eine Beschreibung der relevanten spektroskopischen Analyseverfahren in Kapitel 3 anschließt. Kapitel 4 befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung der reinen Oberfläche sowie den beiden verwendeten Oberflächenlegierungen. Darauf folgen die experimentellen Ergebnisse zu den drei untersuchten Adsorbaten, die jeweils in eigenen Kapiteln abgehandelt werden. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 8.

---

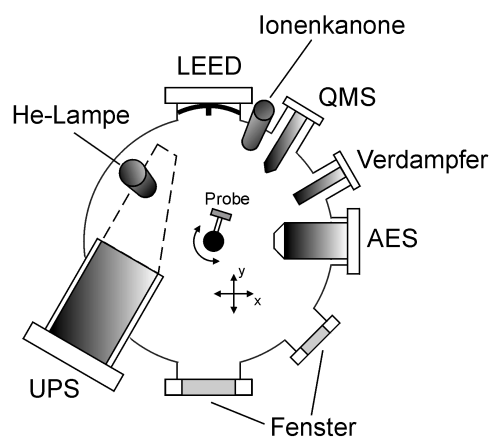
# 2

## Experimenteller Aufbau

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an zwei Ultrahochvakuum (UHV)-Kammern durchgeführt, die im folgenden vorgestellt werden sollen. Während die eine Apparatur schwingungsspektroskopische Untersuchungen mit Hilfe der hochauflösenden Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) erlaubte, wurden an der zweiten, sogenannten UPS-Kammer, Messungen mit Hilfe von Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS) durchgeführt.

### 2.1 Die UPS-Kammer

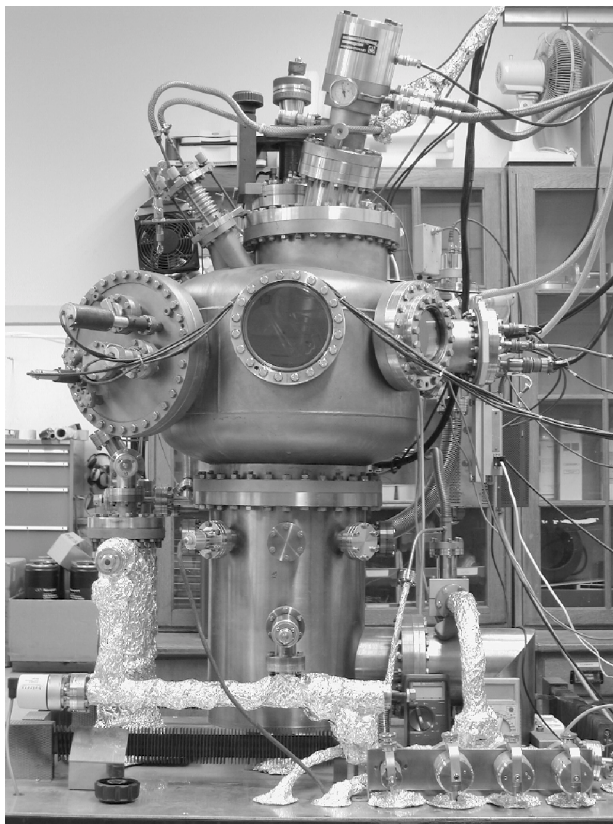
Bei der vorliegenden Kammer handelt es sich um eine Ganz-Metall-UHV-Kammer in der, von der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) abgesehen, ausschließlich spektroskopische Analysemethoden implementiert sind. Mit Ausnahme einer Ionenkanone zur Probenpräparation sind dabei alle Mess- und Präparationsvorrichtungen in einer Ebene angeordnet. Ein Auger-Elektronen-Spektrometer mit zylindrischem Spiegelanalysator (cylindrical mirror analyzer, CMA) und axial angeordneter Elektronenquelle wurde zur Überprüfung der Probenreinheit und Bestimmung der stöchiometrischen Oberflächenzusammensetzung verwendet. Das differentiell gepumpte Quadrupol-Massenspektrometer fand Anwendung bei der Restgasanalyse und der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS). LEED-Mes-



**Abb. 2-1:**  
Schematische  
Darstellung der  
Messebene.

sungen wurden mit einer 3-Gitter-Elektronenoptik und einer axial in den Fluoreszenzschirm integrierten Elektronenquelle durchgeführt. Auf den in der Messebene befindlichen Zinn-Verdampfer, wird in Kapitel 2.1.1 näher eingegangen. Das Herzstück der Kammer bildet schließlich das UP-Spektrometer, welches mit einer differentiell (Drehschieberpumpe und Turbomolekularpumpe) gepumpten Entladungslampe und einem sphärischen 180°-Analysator betrieben wird. Durch Variation des Helium-Partialdrucks in der Lampe kann das Verhältnis von HeI- (21,21 eV) zu HeII-Strahlung (40,82 eV) verändert und somit der gewünschten Messung angepasst werden. Da die Entladungslampe kammerseitig offen ist, gelangt während des Betriebs Helium in die Hauptkammer. Um eine Kontamination der Probe mit den im Helium enthaltenen Restgasen zu vermeiden, wird das Helium vor dem Einlaß in die Entladungslampe zusätzlich in einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfalle gereinigt.

**Abb. 2-2:**  
Die UPS-Kammer  
mit Gaseinlass im  
Vordergrund.



Die Positionierung der Probe vor den verschiedenen Spektrometern erfolgt durch einen L-förmigen Manipulator an dessen Ende der Probenhalter befestigt ist. Dieser erlaubt die Bewegung in drei Raumrichtungen, Drehung um die Kammer-Achse und ein Verkippen des unteren Endes um eine horizontale Achse. Der Probenhalter besteht aus einem zentralen Kupferblock mit zwei weiteren über ein Saphirplättchen isolierten Kupferblöcken, wobei jeweils zwischen Kupfer und Saphir gespannte Goldfolien die Wärmeleitfähigkeit erhöhen. In

die beiden kleineren Kupferblöcke sind schließlich U-förmige Molybdänbügel eingeschrumpft, an denen die durch zwei verdrehte Tantaldrähte (Durchmesser 0,25 mm) fixierte Probe angepunktet wird. Die Probenheizung erfolgt ohmsch durch Anlegen einer Gleichspannung an die beiden isolierten Kupferblöcke und kann über einen Temperaturregler (Fa. Eurotherm) gesteuert werden. Die Temperatur wird durch ein an die Probenrückseite angepunktetes Thermoelement vom Typ K (NiAl/NiCr) gemessen.

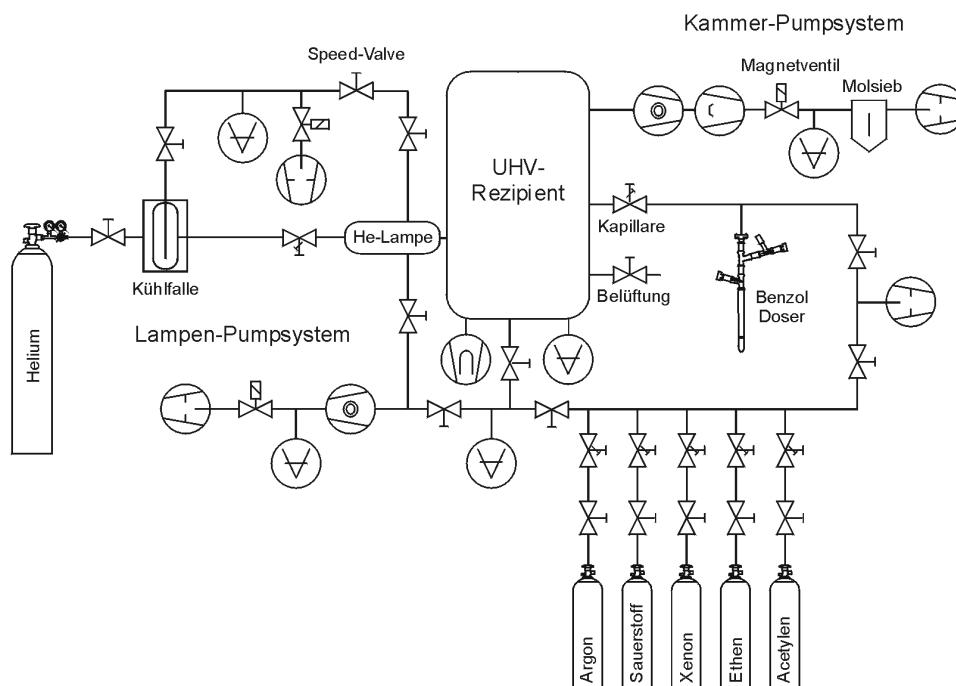
Zur Probenkühlung dient ein Helium-Refrigerator, der nach einem zweistufigen Gifford-McMahon-Prozess [Gif60] arbeitet. Um die Beweglichkeit des Manipulators nicht einzuschränken ist in den zentralen Kupferblock des Probenhalters eine dicke flexible Kupferlitze eingeschmiedet, die mit dem Kühlfinger des Re-

frigerators in Verbindung steht. Wegen Wärmestrahlung und Wärmezufuhr über den Manipulator ist die minimal erreichbare Probentemperatur auf 50 K begrenzt.

Der Rezipient wird durch eine Turbomolekularpumpe (Saugleistung 500 l/s) evakuiert, der eine Öldiffusionspumpe zur Erhöhung der Pumpleistung für Wasserstoff, sowie eine zweistufige Drehschieberpumpe vorgelagert sind. Die Druckmessung in der Hauptkammer erfolgt durch ein Heißkathoden-Ionisationsmanometer. Zweitägiges Ausheizen der Kammer bei 140 °C ermöglicht einen Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-8}$  Pa, der unter Verwendung des Helium-Refrigerators als Krypumppe auf  $5 \cdot 10^{-9}$  Pa reduziert werden kann.

Ein separat pumpbares, direkt mit der Hauptkammer verbundenes Gassystem gestattet es Gase, mittels Feintrieb-Dosierventilen in den Rezipienten zu entlassen. Abgesehen von Acetylen und Benzol wurden alle verwendeten Gase in Druckdosen von der Firma Messer Griesheim bezogen und über Steigleitungen an die Dosierventile angeschlossen. Aufgrund seiner Reaktivität konnte das Acetylen nicht als Reingas verwendet, sondern mußte aus einem speziell von der Firma Linde hergestellten Acetylen-Helium-Gemisch (Verhältnis 3/2; Fülldruck  $2 \cdot 10^5$  Pa) dosiert werden. Die Steigleitung wurde in regelmäßigen Abständen mit frischem Gas gespült und die Gemisch-Zusammensetzung massenspektroskopisch analysiert.

Bei der Dosierung des bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegenden Benzols, fand eine Glasvorrichtung Anwendung, die im wesentlichen aus einem Flüssigkeitsreservoir und einem durch ein Teflon-Ventil getrennten Gasreservoir besteht. Das Gasreservoir kann mit einer Drehschieberpumpe evakuiert werden und ist über ein Dosierventil direkt an die Hauptkammer angeschlossen. Nach mehrmaligem Spülen des evakuierten Gasreservoirs mit Benzol-Dampf des



**Abb. 2-3:**  
Schematische  
Darstellung des  
Gas/Pump-  
Systems.

Flüssigkeitsreservoirs erhält man hochreines Benzol-Gas, dessen Zusammensetzung ebenfalls massenspektroskopisch analysiert wurde.

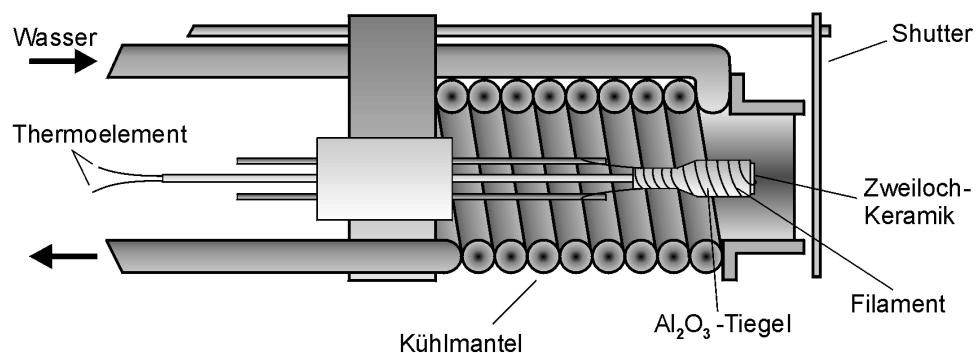
Eine ausführlichere Beschreibung des apparativen Aufbaus findet sich in [Drä98].

### 2.1.1 Der Zinn-Verdampfer

Die gerichtete Verdampfung von Zinn ist bei der verwendeten Verdampferausführung durch eine Knudsenzelle realisiert worden. Diese besteht aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel (Außendurchmesser 5 mm), der durch eine Trennwand in zwei Kammern unterteilt ist. In der vorderen, durch eine Zweilochkeramik (Durchmesser 3,7 mm) verschlossenen Kammer, befindet sich das Verdampfungsgut, während in der hinteren Kammer die Temperaturmessung durch ein Thermoelement vom Typ K erfolgt. Ein spiralförmig um den gesamten Tiegel gewickelter Wolframdraht dient gleichzeitig der Zellenheizung und der Fixierung der Zweilochkeramik. Der passgenau in die hintere Kammer eingeschobene Keramikstab, durch den das Thermoelement geführt ist, trägt die Zelle, deren Fixierung schließlich durch das Anpunkten der beiden Heizdrahtenden an zwei Durchführungen des Verdampferflansches unterstützt wird. Die gesamte Anordnung ist von einem wassergekühlten Kupfermantel umgeben und kann zur exakten Bemessung der Aufdampfmenge durch ein an einer Drehdurchführung befestigtes Kupferblech (Shutter) für definierte Zeiten geöffnet werden.

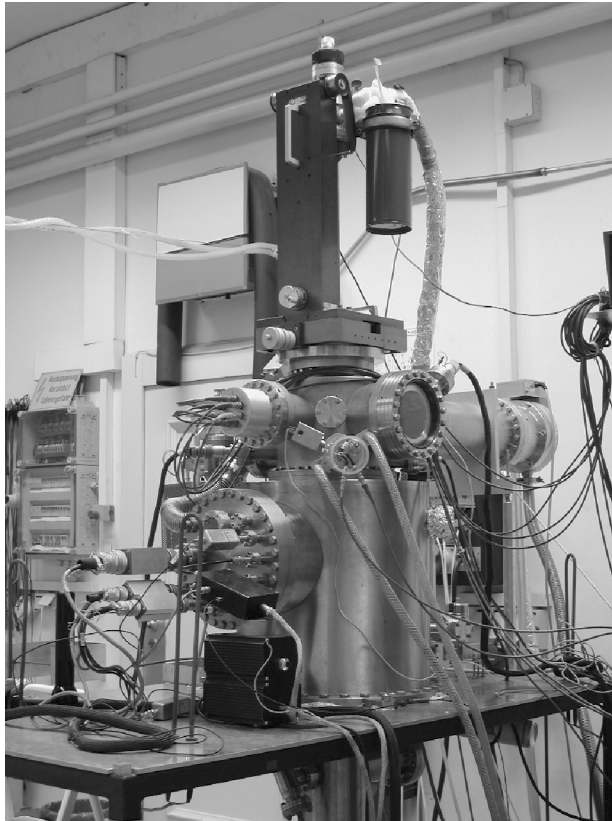
Die Temperatur des Verdampfungstiegels und somit die Zinn-Sublimationsrate wurde über den Heizstrom reguliert. Ein Strom von 5,6 A heizte den Tiegel auf ca. 1150 K, woraus bei der gegebenen Aufdampfgeometrie eine Aufdampfrate von ca. 1 ML pro 20 min resultierte.

**Abb. 2-4:**  
Schematische  
Darstellung des  
Zinn-Verdampfers.



## 2.2 Die HREELS-Kammer

Die HREELS-Kammer ist bereits ausführlich in [Lin97] beschrieben worden. Im Gegensatz zur UPS-Kammer ist die Messanalytik bei dieser aus zwei zylindrischen Teilen bestehenden Kammer in drei Ebenen angeordnet. In der oberen Ebene befindet sich ein Auger-Elektronen-Spektrometer sowie eine 3-Gitter-LEED-Optik, während in der mittleren Ebene eine Ionenkanone und ein differentiell gepumptes Quadrupolmassenspektrometer enthalten sind. Beide Ebenen sind im oberen Kammerzylinder angesiedelt. Der untere Zylinder



**Abb. 2-5:**  
Die HREELS-Kammer.

beherbergt schließlich das hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektrometer, das zur Unterdrückung magnetischer Störfelder mit einer doppelwandigen Abschirmung aus hochpermeablem Metall geschützt ist.

Zur Positionierung der Probe wird ein Manipulator verwendet, der Bewegungen in die drei Raumrichtungen sowie eine Drehung um die Kammerachse erlaubt. Als Probenhalter dienen elektrisch isolierte, in einem Kupferblock befestigte Wolframstäbe, an denen die über zwei Tantaldrähte aufgenommene Probe angepunktet wird. Die Probenheizung erfolgt ohmsch über die beiden Wolframstäbe, während die Kühlung durch ein am Probenhalter befestigtes Kältereservoir geschieht, durch das flüssiger Stickstoff gezogen wird. Mit dieser Anordnung konnte eine minimale Proben temperatur von 100 K erreicht werden, zu deren Messung ein NiCr-Konstantan-Thermoelement (Typ E) an die Probenrückseite angepunktet wurde.

Die Kammer wird durch eine Turbomolekularpumpe (Saugleistung 500 l/s) mit vorgelagerter Drehschieberpumpe, sowie einer kombinierten Anordnung aus Ionen-Getter- und Titan-Sublimations-Pumpe evakuiert. Der mit Hilfe eines Ionsationsmanometers gemessene Kammerdruck erreichte nach eintägigem Ausheizen einen Basiswert von  $1 \cdot 10^{-8}$  Pa. Der Gaseinlass erfolgte analog zu dem in Kapitel 2.1 beschriebenen.



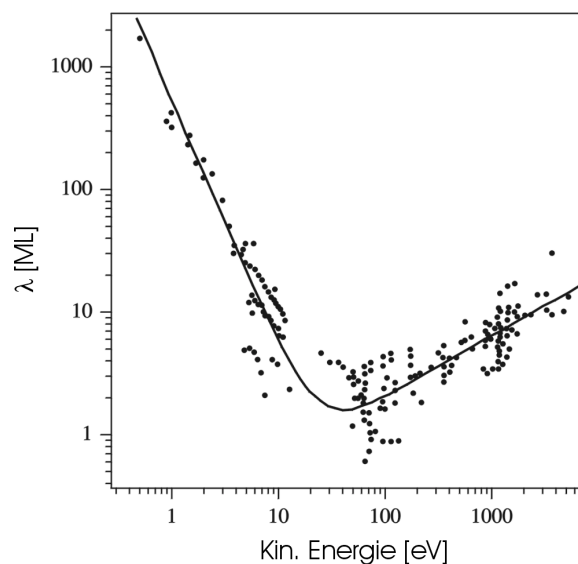


# 3

## Messmethoden

Im folgenden werden die Untersuchungsmethoden vorgestellt, die bei der Oberflächenanalyse Anwendung fanden. Abgesehen von der Thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) kamen ausschließlich Verfahren zum Einsatz, die dem Anspruch auf Oberflächensensitivität durch die Verwendung von Elektronen als Oberflächensonden gerecht werden. Aufgrund der starken Wechsel-

wirkung zwischen Elektronen mit Materie besitzen diese in Festkörpern sehr geringe mittlere freie Weglängen, die bei kinetischen Energien im Bereich zwischen 10 eV und 1000 eV in der Größenordnung weniger Atomlagen liegen. Die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge von Elektronen ist für eine Vielzahl von Elementen ermittelt worden und weist in erster Näherung universalen Charakter auf. Genauere Analysen zeigen jedoch eine gewisse Materialabhängigkeit [Tan90, Pow99]. Gleiche Oberflächenempfindlichkeit ist für Elektronen verschiedener kinetischer Energie stets durch entsprechende Änderungen im Eintritts- bzw. Austrittswinkel zu erreichen.

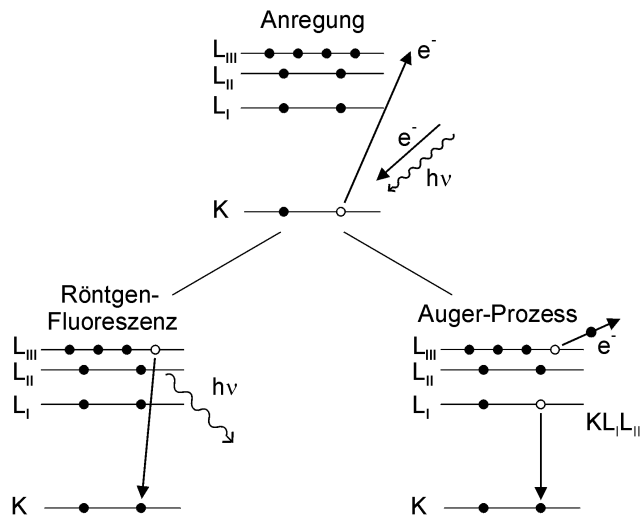


**Abb. 3-1:**  
Mittlere freie Weglänge  $\lambda$  von Elektronen in Festkörpern nach [Ert85].

### 3.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) stellt heute eines der Standardwerkzeuge der modernen Oberflächenforschung dar. Ihre Entstehung geht auf P. Auger [Aug25] zurück, der im Jahre 1925 Elektronenspuren auf Photoplaten bemerkte, die er zuvor harter Röntgenstrahlung ausgesetzt hatte. Er deutete diesen Effekt als strahlungslosen Übergang in einem durch die Röntgenstrahlen ionisierten Atom.

**Abb. 3-2:**  
Relaxationsprozesse nach Verlust eines Rumpfelektrons.



Wird ein Elektron aus einer der inneren Schalen eines Atoms entfernt, kann dieses durch zwei konkurrierende Prozesse relaxieren. Im ersten Prozess wird die beim Auffüllen des Lochs freiwerdende Relaxationsenergie in Form eines Röntgenquants emittiert und im zweiten Prozess strahlungslos an ein weiteres Elektron abgegeben,

welches das Atom mit einer für das Element charakteristischen Energie verlässt. Die naheliegende Vermutung, den Energietransfer auf das Auger-Elektron durch einen „inneren-Photoeffekt“ zu beschreiben, ist mit den Beobachtungen unverträglich, da die Auger-Prozesse nicht den Auswahlregeln optischer Übergänge folgen [Ert85].

Auger-Übergänge werden durch ein Buchstabentripel beschrieben, das sich auf die beteiligten Energieniveaus bezieht. So beschreibt beispielsweise die Notation KLM die Ionisation eines Atoms in der K-Schale, den Übergang eines Elektrons aus der L- in die K-Schale gekoppelt mit der Emission eines Elektrons aus der M-Schale. Unterschalen werden durch entsprechend angehängte Indizes kenntlich gemacht. Einen Spezialfall stellen die sogenannten *Coster-Kronig-Übergänge* mit gleicher Hauptquantenzahl für den ersten und zweiten Teilprozess dar (z.B. L<sub>q</sub>L<sub>p</sub>M<sub>s</sub>). Diese Übergänge besitzen eine sehr kurze Lebensdauer und damit nach der Unschärferelation eine große Energieunschärfe. Grundsätzlich besitzen Auger-Elektronen größere Energieunschärfen, da in den eigentlichen Prozess drei Elektronenübergänge involviert sind.

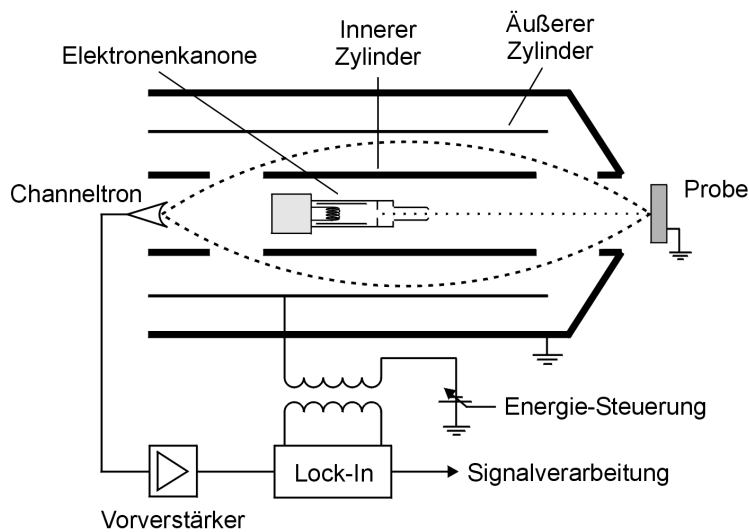
Stellt man im Falle eines Festkörpers die Energiebilanz auf, ergibt sich die kinetische Energie des Auger-Elektrons am Beispiel von Abb. 3-2 zu:

$$E_{\text{kin}} = (E_{\text{K}} - E_{\text{L(I)}}) - E_{\text{L(III)}} + E_{\text{R}} - \phi$$

$\phi$  bezeichnet die Austrittsarbeit und  $E_{\text{R}}$  einen Korrekturterm, der eine Vielzahl zu berücksichtigender Effekte erfasst, die zu einer Änderung der beteiligten Ener-

gien führen. Als Beispiele seien hier die Loch-Loch-Wechselwirkung des Endzustandes, die Änderung der Kernabschirmung, eventuelle Beteiligung von Energiebändern und Ligandeneffekte genannt. Die Energie der Auger-Elektronen ist unabhängig von der Energie der Primärpartikel. Deren Energie beeinflusst allerdings die Ausbeute, welche bei Verwendung von Elektronen ein Optimum (maximaler Ionisationsquerschnitt) beim 2-3 fachen der Ionisationsenergie erreicht [Ert85]. Typische Auger-Energien liegen im Bereich von 1 keV, was mit einer geringen Ausdringtiefe von wenigen Atomlagen korreliert ist. Die daraus resultierende Oberflächensensitivität gepaart mit der Elementspezifität machen aus der Auger-Elektronen-Spektroskopie ein nützliches Werkzeug zur qualitativen und quantitativen Oberflächenanalyse.

Zur Primärionisation wird in der Regel ein Elektronenstrahl verwendet, der sich im UHV sehr leicht erzeugen und manipulieren lässt. Die verwendete Elektronen-Kanone liefert Elektronen mit einer Maximalenergie



**Abb. 3-3:** Schematische Darstellung des Auger-Spektrometers.

von 3 keV und ist axial in einen zylindrischen Spiegelanalysator (cylindrical mirror analyzer, CMA) integriert, welcher der Energieselektion dient. Der Nachweis der Augerelektronen erfolgt mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers (Channeltron) dessen Ausgangssignal unmittelbar vorverstärkt wird.

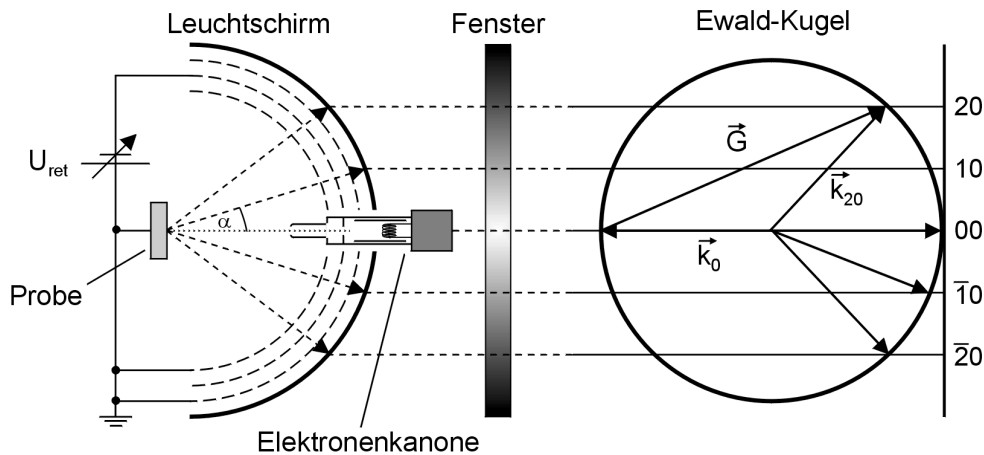
Da Auger-Signale geringe Intensität haben und auf einem langsam variierenden Untergrund sitzen, werden die Spektren häufig in differenzierter Form aufgenommen. Hierzu wird die Energierampe des CMA mit einer Sinusspannung ( $A \cdot \sin(\omega t)$ ) moduliert und das Ausgangssignal ( $I(E)$ ) mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers frequenz- und phasensensitiv verstärkt. Die Entwicklung des modulierten Signals in einer Taylorreihe zeigt, dass dieses Verfahren die differenzierte Form liefert.

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

Es bleiben die Auswirkungen der Modulationsamplitude auf das Ausgangssignal zu beachten, da eine Intensitätszunahme durch Verwendung einer höheren Amplitude auf Kosten des Auflösungsvermögens erkaufte wird. Eine Modulationsamplitude von 5 V stellte sich bei den vorgenommenen Messungen als guter Kompromiss zwischen Intensität und Auflösungsvermögen heraus.

### 3.2 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

**Abb. 3-4:**  
Schematischer  
Aufbau der  
LEED-Optik.  
Beziehung des  
Beugungsbildes  
zum reziproken  
Raum.



Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) ist eine Methode zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen fester Körper mit langreichweitiger, periodischer Ordnung. Elektronen mit geringen kinetischen Energien  $E_{\text{kin}}$  (20–500 eV) besitzen nach de-Broglie eine Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{\text{kin}}}},$$

die im Bereich interatomarer Abstände liegt, und erfüllen Dank ihrer geringen Eindringtiefe in diesem Energiebereich gleichzeitig die Forderung nach Oberflächen sensitivität.

Der prinzipielle Aufbau einer LEED-Optik ist in Abb. 3-4 dargestellt. Eine Elektronenkanone erzeugt einen monoenergetischen, parallelen Elektronenstrahl, der senkrecht auf die Probenoberfläche trifft. Die an der Oberfläche gebeugten Elektronen durchlaufen ein elektrostatisches 3-Gittersystem und werden auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Das Gittersystem dient als Filter für alle inelastisch gestreuten Elektronen und zur Nachbeschleunigung der elastisch gebeugten Elektronen.

Die Entstehung des LEED-Bildes lässt sich durch Beugung einer ebenen Welle mit Wellenvektor  $\vec{k}_0$  an einer zweidimensionalen Struktur beschreiben. Konstruktive Interferenz tritt nur in den Richtungen auf, in denen die Differenz zwischen dem Wellenvektor  $\vec{k}_0$  der einlaufenden und dem Wellenvektor  $\vec{k}_f$  der auslaufenden Welle einem Vektor  $\vec{G}$  des reziproken Gitters entspricht:

$$\vec{k}_0 - \vec{k}_f = \vec{G}$$

Dieser Sachverhalt lässt sich am einfachsten durch die sogenannte *Ewald-Konstruktion* veranschaulichen. Trägt man von einem Punkt des reziproken Raums den Vektor  $\vec{k}_0$  ab und konstruiert um dessen Anfang eine Kugel mit Radius  $|\vec{k}_0|$ , ergeben sich die Richtungen der Beugungsreflexe als Schnittpunkte der Ewald-

Kugel mit den Gitterstäben des reziproken Gitters. Das beobachtbare LEED-Bild lässt sich demnach als eine Abbildung des reziproken Gitters auffassen.

Die Winkel bei denen Beugungsreflexe auftreten, können auch durch das Bragg'sche Reflexionsgesetz beschrieben werden:

$$n \cdot \lambda = d_{hk} \cdot \sin(\alpha)$$

$\alpha$  ist der Winkel zwischen dem Beugungsreflex und der Oberflächennormalen,  $n$  entspricht der Beugungsordnung,  $\lambda$  der Wellenlänge des Primärstrahls und  $d_{hk}$  ist gleich dem Abstand der Gitterlinien im Realraum. Ersetzen der Wellenlänge  $\lambda$  durch die Energie  $E$  gemäß der de-Broglie Beziehung liefert:

$$\sin(\alpha) = \frac{n}{d_{hk}[\text{nm}]} \sqrt{\frac{1,5\text{eV}}{E}} = \frac{r}{l}$$

Bei bekannter Entfernung  $l$  zwischen Probe und Schirm, lässt sich aus dem Abstand  $r$  des (00)-Reflexes zu einem weiteren Reflex die Gitterkonstante ermitteln. Aufgrund der endlichen Eindringtiefe der Elektronen tragen alle Ebenen des Eindringvolumens zum Beugungsbild bei. In erster Näherung setzt sich das Beugungsbild aus der unabhängigen Überlagerung einzelner Gitter zusammen. Häufig beobachtet man aber bei bestimmten Energien die Auslöschung von Reflexen und zusätzliche Reflexe, die durch Mehrfachstreuung entstehen und sich aus der Linearkombination von Gittervektoren der sich überlagernden Gitter ergeben. LEED-Bilder sollten daher immer über einen größeren Energiebereich aufgenommen werden. Die Analyse der Intensität in Abhängigkeit der Energie (I/V-LEED) liefert Informationen über die dritte Dimension.

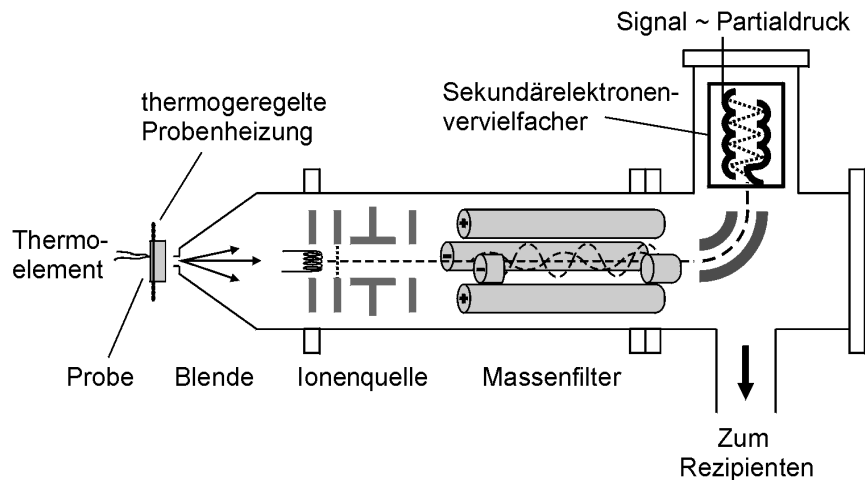
Zur Beschreibung von Überstrukturen haben sich zwei gängige Notationen herausgebildet. Nach der Notation von Wood [Woo64] wird die Beziehung zwischen dem Überstrukturgitter ( $a_z, b_z$ ) und dem Substratgitter ( $a_s, b_s$ ) durch das Verhältnis der Beträge der Basisvektoren ( $|a_z|/|a_s|, |b_z|/|b_s|$ ) ausgedrückt. Sind beide Gitter gegeneinander verdreht muß zusätzlich der Rotationswinkel angegeben werden. Die Notation von Wood unterliegt allerdings der Einschränkung, dass sie nur kommensurable Gitter beschreiben kann und die zwischen den Basisvektoren des jeweiligen Gitters eingeschlossenen Winkel nicht voneinander abweichen dürfen. Eine allgemeingültigere Bezeichnungsweise stammt von Park und Madden [Par68], welche die Beziehung zwischen Überstrukturgitter und Substratgitter in Form einer Matrix herstellen:

$$\begin{bmatrix} a_z \\ b_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_s \\ b_s \end{bmatrix}$$

Sind die Koeffizienten der Matrix ganze Zahlen, sitzen alle Atome oder Moleküle auf identischen Adsorptionsplätzen. Im Falle rationaler Koeffizienten handelt es sich um eine kommensurable und bei irrationalen Koeffizienten um eine inkommensurable Überstruktur.

### 3.3 Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)

**Abb. 3-5:**  
Schematischer  
Aufbau des TDS-  
Experiments.



Die Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS) stellt eine vom experimentellen Gesichtspunkt her gesehen recht einfache Untersuchungsmethode dar. Die Substratoberfläche wird mit einem Adsorbat belegt und anschließend mit konstanter Heizrate ( $dT/dt = \text{konst.}$ ) aufgeheizt, wobei der Partialdruck der desorbierenden Teilchen mit einem Massenspektrometer zeitgleich mit der Proben temperatur erfasst wird. Bei hinreichend großer Pumprate des Vakuumsystems wird die Readsorption vermieden und es lässt sich zeigen, dass die Desorptionsrate ( $d\Theta/dt$ ), d.h. die Zahl der pro Zeiteinheit desorbierenden Teilchen, proportional zum Partialdruck ist. Teilchen die von den Probenrändern, vom Probenhalter oder eventuell vom Kaltkopf desorbieren, führen zu einer Verfälschung der Messung und müssen unterdrückt werden. Die Probe wird daher sehr nahe vor einer Blende positioniert, welche die Eintrittsöffnung des Massenspektrometers verschließt und deren Durchmesser kleiner als der Probendurchmesser gehalten ist. Differentielles Pumpen des Massenspektrometers gewährleistet die erforderliche hohe Pumprate und eine weitere Reduzierung des Untergrundes. Bei einem TDS-Experiment werden die Anfangsbedeckungen variiert und, sofern Indizien für auftretende Oberflächenreaktionen vorliegen, die entsprechenden Massen detektiert. Aus den Daten lassen sich beispielsweise Informationen über Haftwahrscheinlichkeiten, Adsorptionszustände, Grenzbedeckungen für Oberflächenreaktionen, sowie über Adsorbat-Substrat und Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen gewinnen. Da keine vollständige mikroskopische Beschreibung der Desorption möglich ist, gehen alle Analyseverfahren von einer rein phänomenologischen Beschreibung der Desorption in Form eines Arrhenius-Ansatzes aus:

$$-\frac{d\Theta}{dt} = v(\Theta) \cdot \Theta^m \cdot \exp\left(\frac{-E(\Theta)}{RT}\right)$$

Hierbei bezeichnet  $\Theta$  die Bedeckung,  $d\Theta/dt$  die Desorptionsrate,  $v(\Theta)$  den Frequenzfaktor,  $E(\Theta)$  die Desorptionsenergie und  $m$  die Desorptionsordnung. In der

Literatur ist eine Vielzahl von Auswerteverfahren beschrieben, welche die einzelnen Parameter unter gewissen Annahmen zugänglich machen [Fal77, Hab84, Kin75]. Die rein konzeptionelle Separation lässt auf den ersten Blick eine recht anschauliche Interpretation der Parameter zu, führt aber nicht notwendigerweise zu einem tieferen Verständnis der mikroskopisch-mechanistischen Zusammenhänge. Trotz gewisser Einschränkungen und Annahmen denen dieser Ansatz unterliegt, vermag er doch häufig zumindest den Mechanismus des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zu erklären. Die Möglichkeit, Vorläuferzustände (precursor), Wechselwirkungen von Adsorbaten untereinander und mehrere Elementarprozesse mit einzubeziehen, bieten letztenendes nur Simulationen. Als Beispiel sei an dieser Stelle nur das zweidimensionale Gittergasmodell nach Zhdanov erwähnt [Zhd81, Bec93].

Die TDS-Daten wurden in der vorliegenden Arbeit lediglich in Zusammenhang mit LEED-, UPS- und HREELS-Daten interpretiert. Dennoch wurde eine grobe Abschätzung der Desorptionsenergien nach dem Auswerteverfahren von Redhead [Red62] vorgenommen, bei dem der Frequenzfaktor und die Desorptionsenergie als bedeckungsunabhängig angenommen werden. Zur Auswertung sind lediglich die Heizrate  $\beta$  und die Lage des Desorptionsmaximums  $T_{\max}$  nötig. Differentiation des als Polanyi-Wigner-Gleichung bekannten Arrhenius-Ansatzes führt im Falle des Desorptionsmaximums zu einer Gleichung für die Desorptionsenergie, die nach Redhead für eine Desorption erster Ordnung und Werte für  $\nu/\beta$  zwischen  $1 \cdot 10^8 \text{ K}^{-1}$  und  $1 \cdot 10^{13} \text{ K}^{-1}$  durch folgenden Ausdruck angenähert werden kann:

$$E_{\text{Des}} = RT_{\max} \cdot \left[ \ln\left(\frac{\nu T_{\max}}{\beta}\right) - 3,46 \right]$$

Der kritische Punkt bei diesem Verfahren ist die Wahl eines geeigneten Frequenzfaktors. Häufig wird ein Wert von  $\nu = 1 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$  angenommen, der im Bereich typischer Molekülschwingungen liegt.

### 3.4 Hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS)

Die hochauflösende Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (HREELS) ist eine schwingungsspektroskopische Untersuchungsmethode, mit der sich Informationen zur Wechselwirkung von Adsorbaten mit Festkörperoberflächen und zur Oberflächenbeschaffenheit von Festkörpern gewinnen lassen. Bei Adsorbaten können durch Vergleiche mit der Gasphase adsorbierte Spezies identifiziert und Aussagen über die Art und Stärke der Wechselwirkung zur Oberfläche getroffen werden. Unter günstigen Voraussetzungen besteht sogar die Möglichkeit Rückschlüsse auf Adsorptionsplätze und Orientierungen zu ziehen. Struktur und Ordnung der Oberfläche sind hingegen durch die Analyse von Oberflächenphononen zugänglich.

Grundlage der Methode ist die Streuung monoenergetischer Elektronen mit Primärenergien, die typischerweise in einem Bereich von 1-5 eV liegen und deren Energieverluste im wesentlichen auf Schwingungsanregungen zurückzuführen sind.

**Abb. 3-6:**  
Schematische Darstellung des HREEL-Spektrometers.

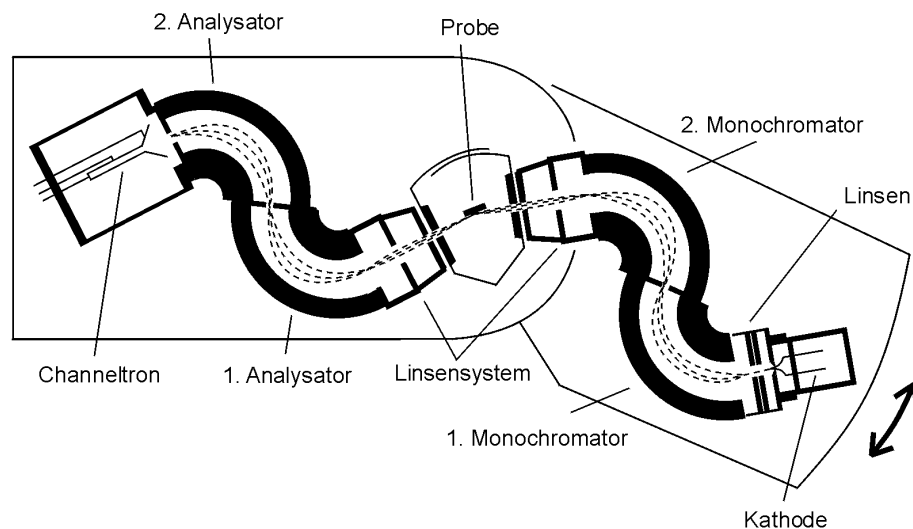
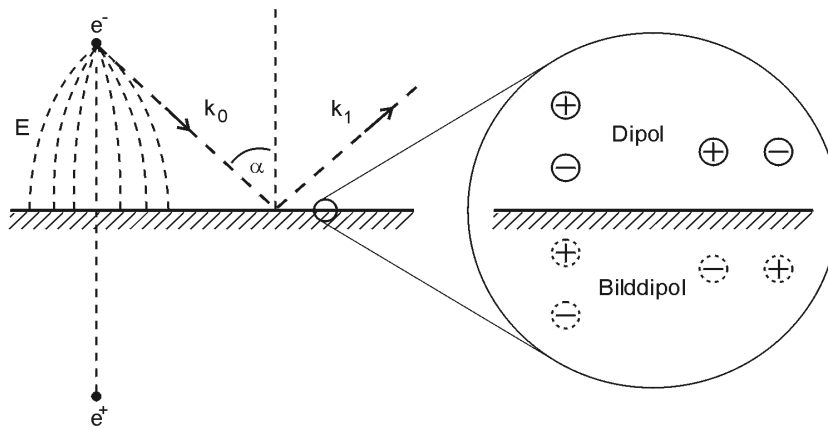


Abb. 3-6 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Spektrometers. Die von einer  $\text{LaB}_6$ -Kathode durch Glühemission freigesetzten Elektronen werden durch zwei  $127^\circ$ -Zylinderanalysatoren monochromatisiert und über ein Linsensystem auf die Probenoberfläche fokussiert. Ein zweites Linsensystem lenkt die Elektronen in eine energieselektive Anordnung von zwei weiteren  $127^\circ$ -Zylinderanalysatoren, bevor sie schließlich mit Hilfe eines Channeltrons nachgewiesen werden. Der Monochromatorteil des Spektrometers ist drehbar gegenüber dem Analysatorteil ausgeführt. Bei spiegelnder Symmetrie schließen ein- und ausfallender Strahl jeweils einen Winkel von  $60^\circ$  mit der Oberflächennormalen der Probe ein. Das Spektrometer erreicht eine maximale Energieauflösung von 1 meV, was im direkten Vergleich zur Infrarot-Absorptions-Spektroskopie (IRAS) mit Auflösungen von 0,1 meV als eher nachteilig angesehen werden kann. Demgegenüber steht ein größerer Messbereich und eine grö-





**Abb. 3-7:**  
Darstellung der Wechselwirkung im Modell der Dipolstreuung.

ßere Vielseitigkeit durch verschiedene Wechselwirkungsmechanismen, die im folgenden beschrieben werden.

Bei der sogenannten *Dipolstreuung* findet die Wechselwirkung über das Dipolfeld statt, welches das mit konstanter Geschwindigkeit einfallende Elektron mit seiner in der Oberfläche induzierten Spiegelladung ausbildet. Das elektrische Feld  $\vec{E}$  durchstößt die Oberfläche dabei stets im rechten Winkel und unterliegt aufgrund der Elektronenbewegung einer zeitlichen Änderung, die sich durch eine Fouriertransformation des Frequenzraumes darstellen lässt:

$$\vec{E}(t) = \int \vec{E}(\nu) \cdot \exp(-i2\pi\nu t) \cdot d\nu$$

Schwingungszustände die über ein dynamisches Dipolmoment  $\vec{\mu}$  verfügen, können mit geeigneten Frequenzen  $\nu$  des elektrischen Feldes koppeln und angeregt werden. Formal lässt sich die Wechselwirkung durch folgenden Hamiltonoperator beschreiben:

$$H = \vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

Da das elektrische Feld die Oberfläche stets senkrecht durchstößt, können somit nur Schwingungen angeregt werden, die eine Dipolkomponente senkrecht zur Oberfläche besitzen. Anschaulich kann dieser Sachverhalt mit dem Modell des Bilddipols (Abb. 3-7) erklärt werden, in dem sich senkrecht zur Oberfläche orientierte Dipole mit ihrem Bildipol verstärken, während das resultierende Dipolfeld bei paralleler Ausrichtung in einiger Entfernung zur Oberfläche verschwindet. Die Folgerung, dass keine parallel zur Oberfläche orientierten Schwingungen angeregt werden können ist aber nur richtig, solange damit keine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte senkrecht zur Oberfläche verbunden ist. Aufgrund der Langreichweitigkeit des elektrischen Feldes findet die Wechselwirkung zwischen Elektron und Adsorbat bereits in Abständen von etwa 60 Å statt. Der geringe Impulsübertrag im Vergleich zum Gesamtimpuls des einfallenden Elektrons hat nun zur Folge, dass sich die Intensität des gestreuten Strahls in spiegelnder Richtung konzentriert. Die Abweichung  $\Theta_S$  zwischen Intensitätsma-

ximum und spiegelnder Richtung ist bei der Verlustenergie  $h\nu$  und der Primärenergie  $E_{\text{Prim}}$  gemäß [Iba82] durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$\Theta_s = \frac{h\nu}{2E_{\text{Prim}}}$$

Als Konsequenz tritt bei Beobachtung in spiegelnder Richtung und fester Primärenergie, eine Verminderung der Signalintensitäten mit zunehmender Verlustenergie auf. Da in der vorliegenden Arbeit kein Gebrauch von der quantitativen Analyse dipolaktiver Verlustzustände gemacht worden ist, sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur [Iba82] verwiesen. Die Intensitäten sämtlicher in dieser Arbeit vorgestellten Spektren sind auf die Fläche des Signals der elastisch gestreuten Elektronen normiert.

Neben der Notwendigkeit einer dynamischen Dipolkomponente senkrecht zur Oberfläche existiert im Modell der Dipolstreuung noch eine weitere Auswahlregel, die sich aus Symmetriebetrachtungen ableitet. Demnach können nur diejenigen Schwingungen eines Adsorptionskomplexes angeregt werden, die einer *totalsymmetrischen Darstellung* angehören [Iba82].

Zusätzlich zur langreichweitigen *Dipolstreuung* tritt als weiterer Streumechanismus die sogenannte *Stoßstreuung* auf, die einer kurzreichweitigen Wechselwirkung des einfallenden Elektrons mit adsorbierten Molekülen unterliegt. Die Beschränkung der Wechselwirkungsreichweite auf interatomare Abstände kommt einer direkten Kollision gleich und ist mit einer breiten Winkelverteilung der gestreuten Elektronen korreliert. Die Auswahlregeln der Dipolstreuung gelten nicht und machen somit im Prinzip alle Schwingungszustände der Untersuchung zugänglich. Die Unterscheidung zwischen dipol- und stoßstreuaktiven Schwingungen durch Messung inner- und außerhalb spiegelnder Geometrie gibt Auskunft über die Symmetrie des Oberflächen-Adsorbat-Komplexes.

Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle noch die sogenannte *Resonanzstreuung* erwähnt, bei der das einfallende Elektron kurzzeitig in einem resonanten Adsorbatzustand gefangen wird. Als Folge kommt es in Abhängigkeit der Primärelektronenenergie zu ausgeprägten Intensitätsüberhöhungen.

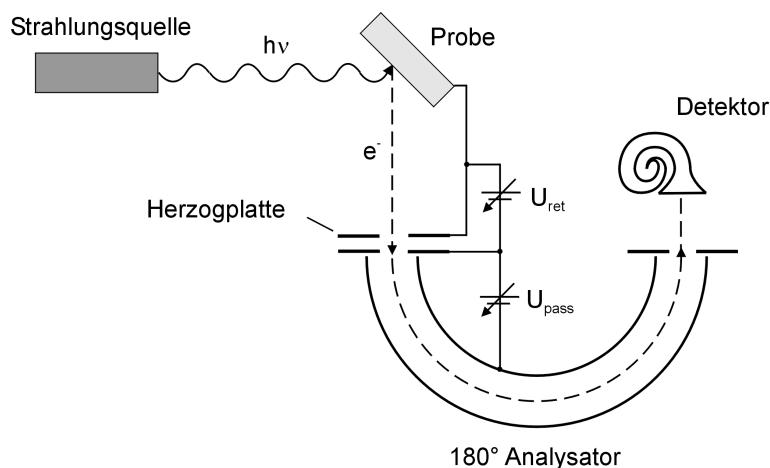
Wenn ein Oberton oder ein Kombinationston eine ähnliche Frequenz wie eine andere Grundschwingung besitzt kann es auch zur Schwingungskopplung kommen. Bei diesen sogenannten *Fermi-Resonanzen* bezieht die frequenzhöhere Schwingung Energie von der frequenzniedrigeren Schwingung und in der Folge rücken die Frequenzwerte der beiden gekoppelten Schwingungen auseinander. Fermi-Resonanzen ergeben sich jedoch nur wenn der Oberton oder Kombinationston derselben irreduziblen Darstellung wie der Grundton angehört.

### 3.5 Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Grundlage der Photoelektronen-Spektroskopie ist der von H. Hertz und W. Hallwachs im Jahre 1887 entdeckte äußere Photoeffekt [Her1887], bei dem Elektronen aus einer Probe mit Hilfe elektromagnetischer Strahlung ausgelöst werden. Nach der von A. Einstein [Ein05] postulierten Quantisierung elektromagnetischer Strahlung, lässt sich die Wechselwirkung dabei als klassischer Stoß zwischen Lichtquanten (Photonen) und Elektronen betrachten. Das Photon wird bei diesem Prozess vernichtet und es ergibt sich im Falle einer Einelektronenanregung folgende Energiebilanz:

$$h\nu = E_{\text{kin}} + E_{\text{B}}^{\text{V}}$$

$h\nu$  entspricht der Photonenenergie,  $E_{\text{kin}}$  der kinetischen Energie des Elektrons nach Emission und  $E_{\text{B}}^{\text{V}}$  der auf das Vakuumniveau bezogenen Bindungsenergie. Die Messung der Intensitätsverteilung der ausgelösten Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie kann demnach zur Untersuchung der elektronischen Struktur einer Probe verwendet werden. Nach Höhe der Photonenenergie wird dabei zwischen der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS;  $h\nu < 100 \text{ eV}$ ) im Bereich der Valenzelektronen und der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS;  $h\nu > 100 \text{ eV}$ ) im Rumpfelektronenbereich unterschieden. Die Gültigkeit des Impulserhaltungssatzes bietet durch die Verwendung von polarisiertem Licht und winkelaufgelösten Messungen (ARUPS, XPD) zudem die Möglichkeit, elektronische Strukturen in bestimmte Richtungen (Bandstrukturen) zu vermessen und Symmetrien zu untersuchen. Letzteres erlaubt bei bekannter Adsorptionsgeometrie von Molekülen eine Zuordnung der Molekülorbitale oder alternativ dazu wird durch Zuordnung von Molekülorbitalen eine Bestimmung der Adsorptionsgeometrie ermöglicht. Die gemessenen Bindungsenergien sind aufgrund von Relaxationseffekten des Endzustandes von den Ionisationsenergien verschieden. Als Beispiele seien hier die Abschirmung des Photo Lochs und Mehrelektronenanregungen, sogenannte shake-up oder shake-off Prozesse genannt, bei denen weitere Elektronen in gebundene Zustände oder ins Ionisationskontinuum angeregt werden.



**Abb. 3-8:**  
Schematischer  
Aufbau des Pho-  
toelektronen-  
Experiments.

In der vorliegenden Arbeit wurde die kinetische Energie der ausgelösten Elektronen winkelintegrierend mit Hilfe eines Halbkugelanalysators gemessen, der, mit konstanter Transmissionsenergie betrieben, eine konstante Energieauflösung über den gesamten Spektralbereich ermöglichte. Die Energieselektion der Elektronen erfolgte durch ein Retardierungsfeld am Eintrittsspalt des Analysators, der mit dem Photonenstrahl einen Winkel von  $90^\circ$  einschloss und in dessen Winkelhalbierende sich die Oberflächennormale der Probe befand. Eine vor dem Analysator gelegene Herzogplatte schaffte dabei einen feldfreien Raum zwischen Probe und Analysator. Der Nachweis der aus dem Analysator austretenden Elektronen erfolgte mit einem Channeltron. Zur Strahlungserzeugung wurde eine mit Helium betriebene Gasentladungslampe verwendet, die Photonen der Energie 21,21 eV (HeI-Strahlung) und 40,82 eV (HeII-Strahlung) lieferte. HeI-Strahlung entsteht beim Übergang eines angeregten neutralen Atoms in den Grundzustand und HeII-Strahlung durch diesen Übergang in einem einfach ionisierten Heliumatom. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieser Prozesse hängt bei konstanter Entladungsspannung von der mittleren freien Weglänge der Heliumatome ab und kann über den Heliumpartialdruck in der Lampe reguliert werden. Die verwendeten Energien reichen aus, um Elektronen aus den äußeren Schalen von Atomen, Molekülen und dem Valenzband von Festkörpern zu entfernen.

Im allgemeinen wird die Bindungsenergie der Elektronen von Festkörpern nicht auf das Vakuumniveau  $E_B^V$ , sondern auf das Fermi-niveau  $E_F$  bezogen, welches direkt mit dem Begriff der Austrittsarbeit  $\phi$  korreliert ist. Die Austrittsarbeit ist demnach als die Minimalenergie definiert, die am absoluten Temperaturnullpunkt benötigt wird, um ein Elektron vom Fermi-Niveau eines Festkörpers ins Vakuum zu bringen [Ash76]. Die Forderung nach minimaler Energie ist dabei mit einem Endzustand gleichzusetzen, in dem das ausgelöste Elektron keine kinetische Energie mehr besitzt. Die Austrittsarbeit setzt sich aus einem Volumenanteil, der dem chemischen Potential entspricht, und einem Oberflächenanteil zusammen. Letzterer entspricht der Arbeit, welche die Elektronen beim Oberflächendurchtritt im Feld des Oberflächendipols verrichten müssen. Das Zustandekommen der Oberflächendipole erklärt man sich nach dem Jellium-Modell [Bar36] durch das „Herauslecken“ der Elektronendichte aus der Oberfläche, was mit einer negativen Partialladung außerhalb und einer positiven Partialladung innerhalb der Oberfläche korreliert ist.

Die kinetische Energie eines Photoelektrons lässt sich mit der Fermienergie als Referenzniveau ( $E_F = 0$ ) in folgender Form schreiben:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B^F - \phi$$

In der Realität wird die gemessene kinetische Energie durch Kontaktpotentiale zwischen der Probe und den Spektrometermaterialien verändert, so dass die Aus-

trittsarbeit  $\phi_{\text{Sp}}$  des Spektrometers eingeht. Die gemessene kinetische Energie  $E_{\text{kin}}(\text{Sp})$  ergibt sich demnach zu:

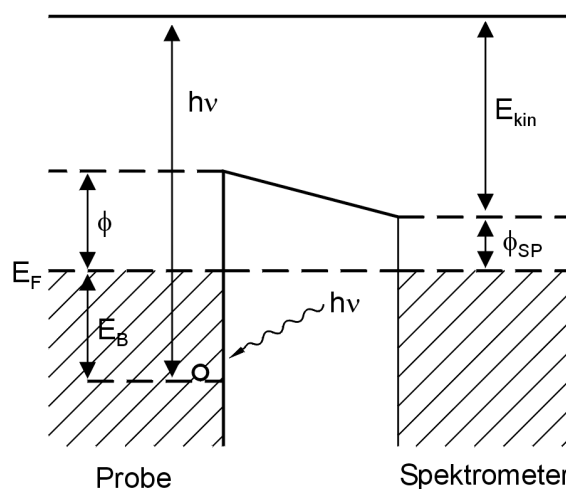
$$E_{\text{kin}}(\text{Sp}) = h\nu - E_{\text{B}}^{\text{F}} - \phi_{\text{Sp}}$$

Solange die Austrittsarbeit der Probe größer als die des Spektrometers ist, können alle aus der Probe ausgelösten Elektronen nachgewiesen werden. Im umgekehrten Falle, wenn also die Austrittsarbeit des Spektrometers überwiegt, werden die langsamen Elektronen von der resultierenden Potentialbarriere reflektiert. Um dennoch alle kinetischen Energien zu erfassen, müssen die Elektronen durch zusätzliche Beschleunigung energetisch angehoben werden. Abb. 3-9 gibt einen Überblick über die im UPS-Experiment involvierten Energieniveaus.

Die Tatsache, dass Elektronen nur bis zu einer von der Primärenergie abhängigen Bindungsenergie  $E_{\text{B}, \text{max}}^{\text{F}}(h\nu)$  ausgelöst werden, wird zur Bestimmung der Austrittsarbeit verwendet. Wenn man wiederum das Fermi-niveau als Bezugspunkt der Bindungsenergien ( $E_{\text{F}} = 0$ ) wählt, ergibt sich die Austrittsarbeit mit Hilfe der maximalen Bindungsenergie bzw. der Abrisskante des Spektrums zu:

$$\phi = h\nu - E_{\text{B}, \text{max}}^{\text{F}}(h\nu)$$

In der Praxis ist die Abrisskante von Sekundärelektronen des Spektrometers überlagert. So treten Elektronen selbst in dem Energiebereich auf, der jenseits der theoretischen Nachweisgrenze liegt. Um die Abrisskante dennoch mit zufriedenstellender Genauigkeit bestimmen zu können, werden die von der Probe emittierten Elektronen vor dem Eintritt in das Spektrometer um einen festen Betrag  $E^{\text{WF}}$  nachbeschleunigt (WF-Modus; Work-Funktion-Modus). Das ganze Spektrum bis zur theoretischen Abrisskante wird auf diese Weise zu höheren kinetischen Energien verschoben und somit eine Trennung von den Sekundärelektronen des Spektrometers ermöglicht. Im Hinblick auf das nächste Unterkapitel sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass sich die Abrisskante in komplizierter Weise aus den Beiträgen verschiedener Oberflächenbereiche (Stufen, Terrassen, etc.) zusammensetzt und demnach eine *globale* Austrittsarbeit resultiert. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit im HeI-Modus ermittelt, da HeII-Strahlung stets von HeI-Strahlung begleitet wird, woraus eine Überlagerung im Bereich niedriger kinetischer Elektronenenergien resultiert.



**Abb. 3-9:**  
Energie-Niveau-  
Diagramm für die  
Photoionisation.

UP-Spektren geben in erster Näherung die Zustandsdichte der Valenzelektronen wieder. Sie sind von einem Untergrund von Sekundärelektronen überlagert, der mit steigender Bindungsenergie, beziehungsweise fallender kinetischer Energie, anwächst. Bei der Adsorption kommt es zur Wechselwirkung der Adsorbatorbitale mit den Bändern im Valenzbandbereich des Substrats. Diese Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen machen sich in den UP-Spektren durch Veränderungen im Valenzbandbereich des Substrats, zusätzlichen adsorbatinduzierten Emissionen und Änderungen der Austrittsarbeit bemerkbar.

### 3.5.1 Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie an adsorbiertem Xenon (PAX)

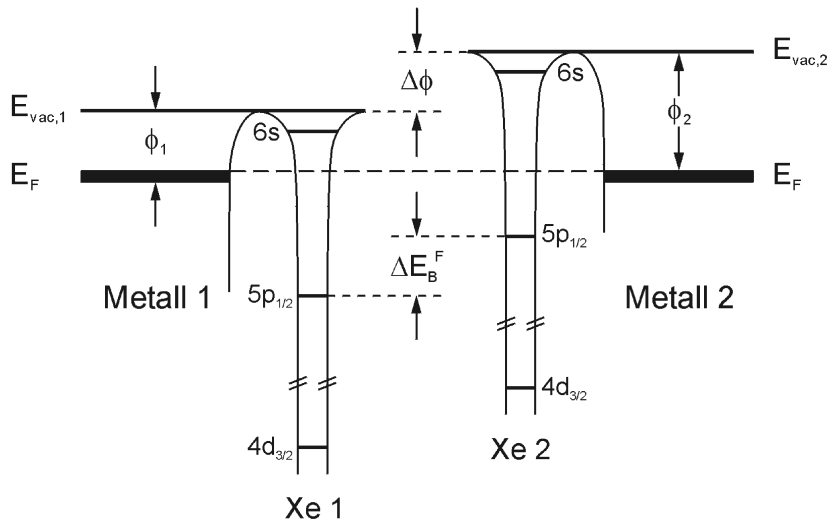
Die Verwendung von Xenon als Adsorbat weist einige Besonderheiten auf, die zur methodischen Untersuchung von Festkörperoberflächen geeignet sind [Wan87, Wan90]. In den UP-Spektren adsorbierten Xenons treten im Bereich von 4 bis 10 eV zwei adsorbatinduzierte Emissionen auf, die den  $\text{Xe}5p_{1/2}$ - und  $\text{Xe}5p_{3/2}$ -Zuständen zugeordnet werden können und deren Aufspaltung aus der Spin-Bahn-Kopplung resultiert. Zusätzlich kann eine Aufspaltung des  $5p_{3/2}$ -Signals durch Aufhebung der Entartung der Zustände mit den magnetischen Quantenzahlen  $m_j = \pm 1/2$  und  $m_j = \pm 3/2$  beobachtet werden. Diese rührt von der Wechselwirkung zum Substrat und von der lateralen Wechselwirkung der Xenon-Atome her [Sch79]. Aufgrund der letztgenannten Aufspaltung wird in den meisten Fällen nur das  $5p_{1/2}$ -Signal zur Auswertung herangezogen.

Die Verwendung als Untersuchungsmethode verdankt die Xenonadsorption an Oberflächen der Tatsache, dass viele Bindungsenergien der Elektronenzustände bezogen auf das Vakuumniveau annähernd substratunabhängig sind [Wan87, Wan90]. Dies lässt sich einerseits durch die schwache Bindung des Xenons zum Substrat erklären, welche sich in den geringen Adsorptionsenergien äußert, die je nach Substrat Werte zwischen 20 und 35 KJ/mol annehmen, und zu einer absoluten Verschiebung der Anfangszustände von weniger als 0,3 eV führen. Andererseits befindet sich das Zentrum des Xenatoms aufgrund seiner schwachen Bindung und seines relativ großen Atomdurchmessers außerhalb des Oberflächendipols des Substrats.

Der  $\text{Xe}5p_{1/2}$ -Zustand besitzt im adsorbierten Fall eine Ionisierungsenergie von

$$E_B^V(5p_{1/2})_{\text{ads}} = 12,3 \pm 0,1 \text{ eV} = E_B^V(5p_{1/2})_{\text{gas}} - 1,1 \text{ eV},$$

was einer Energiedifferenz von 1,1 eV im Vergleich zur Ionisierungsenergie in gasförmigem Xenon (13,4 eV) entspricht. Diese Energiedifferenz ist auf extratomare Relaxationseffekte zurückzuführen. Nach Ionisation des Xenatoms wird das zurückbleibende Loch durch Polarisation des Substrats stärker abgeschirmt, wodurch das Elektron eine höhere kinetische Energie erreicht. Damit ist jedoch eine Erniedrigung der Ionisierungsenergie korreliert.



**Abb. 3-10:** Energieschema für adsorbiertes Xenon auf zwei Metallen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten.

Wenn man im adsorbierten Fall die Bindungsenergien der Xenonzustände auf das Fermineveau bezieht, kann man die Ionisierungsenergie (am Beispiel des  $5p_{1/2}$ -Zustandes) in der folgenden Form schreiben:

$$E_B^V(5p_{1/2})_{\text{ads}} = E_B^F(5p_{1/2})_{\text{ads}} + \phi \approx 12,3 \text{ eV}$$

Aufgrund der Substratunabhängigkeit der Ionisierungsenergie erhält man für den Fall zweier verschiedener Metalle eine Differenz der Bindungsenergien

$$E_B^F(5p_{1/2})_{\text{ads}}[1] - E_B^F(5p_{1/2})_{\text{ads}}[2] = -(\phi[1] - \phi[2]),$$

welche gleich dem Negativen ihrer Austrittsarbeitsdifferenz ist. Das entsprechende Potentialschema ist in Abb. 3-10 gezeigt. Da die Xenonatome lediglich das lokale Oberflächenpotential an ihrem Adsorptionsplatz („lokale Austrittsarbeit“) spüren, lassen sich bezüglich der lokalen Austrittsarbeit verschiedene Bereiche einer heterogenen Oberfläche unterscheiden [Wan87, Wan90]. Die laterale „Auflösung“ beträgt dabei dem Atomdurchmesser entsprechend etwa  $5 \text{ \AA}$ .

Verschiedene Adsorptionsplätze werden mit zunehmender Xenonbedeckung in der Reihenfolge ihrer Adsorptionsenergien populiert und können bei Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage Xenon sowie entsprechender spektraler Auflösung quantifiziert werden. Dabei müssen unterschiedliche Packungsdichten berücksichtigt werden, die sich aus Referenzmessungen bestimmen lassen.





---

# 4

## Präparation und Charakterisierung der Oberflächen

### 4.1 Die Elemente Palladium und Zinn

**Palladium.** Palladium (chem. Symbol Pd) wurde 1803 von dem englischen Chemiker William Henry Wollaston entdeckt und ist nach dem 1802 gefundenen Asteroiden Pallas benannt. In reinem Zustand ist es ein weiches, duktiles, silberweiß glänzendes Metall mit der Ordnungszahl 46 und der Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]4d^{10}$ . Es kristallisiert in der kubisch-dichtesten Kugelpackung (fcc) mit einer Gitterkonstanten von 389 pm und besitzt eine Dichte von  $12,0 \text{ g/cm}^3$ . Der Schmelzpunkt liegt bei 1825 K und der Siedepunkt bei 3413 K. Es wird bereits in kompakter Form von Salpetersäure angegriffen und löst sich leicht in Königswasser. Als relativ seltenes Element kommt es in der Natur in Verbindungen mit Platin und Nickel vor.

Eine Besonderheit des Palladiums ist es, große Mengen an Wasserstoff zu absorbieren, was in kolloidaler Lösung ein 1000faches des Eigenvolumens betragen kann. Aufgrund dessen wird Palladium großtechnisch in Katalysatoren für Hydrierungsreaktionen und zur Wasserstoff-Reinigung eingesetzt. Des Weiteren wird Palladium in der Kommunikationselektronik zur Beschichtung elektrischer Kontakte, in chirurgischen Instrumenten, Uhrenfedern und speziellen Spiegelbeschichtungen verwendet. In Legierungen mit Platin, Silber und Gold benutzt man Palladium zur Schmuckherstellung (Weißgold) und in der Zahnmedizin.

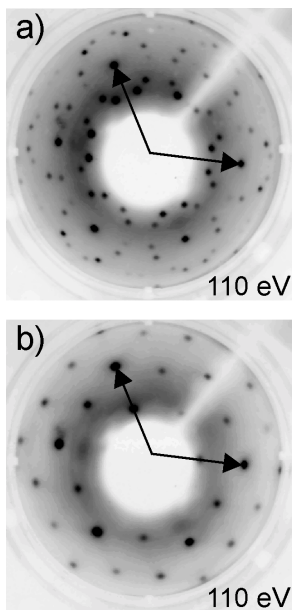
**Zinn.** Zinn, chem. Symbol Sn (von lateinisch „stannum“), ist ein Metall der vierten Hauptgruppe des Periodensystems mit der Ordnungszahl 50 und der Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ . Der Atomradius liegt mit  $1,41 \text{ \AA}$  um 8 % über dem Atomradius des Palladiums ( $1,31 \text{ \AA}$ ). Gewöhnlich tritt Zinn in der  $\beta$ -Modifikation als weiches, silberweißes Metall mit tetragonaler Kristallstruktur und einer Dichte von  $7,29 \text{ g/cm}^3$  auf. Bei Temperaturen unterhalb von  $13,2 \text{ }^\circ\text{C}$  wandelt sich das  $\beta$ -Zinn in eine nichtmetallische  $\alpha$ -Modifikation (graues Pulver) mit einer kubischen Diamantgitterstruktur und einer Dichte von  $5,77 \text{ g/cm}^3$  um. Zinn schmilzt bei  $505 \text{ K}$  und siedet bei  $2543 \text{ K}$ . Es wird durch zahlreiche Säuren und Basen angegriffen und verbrennt in Luft zu wasserunlöslichem, weißem Zinnoxid (Kassiterit), dem wichtigsten in der Natur vorkommenden Zinnerz.

Zinn bildet an der Luft eine korrosionsbeständige Oxidschicht, weshalb es als Überzugsmaterial für leicht korrodierende Metalle verwendet wird (z. B. Weißblech). Des Weiteren findet Zinn in Legierungen wie z. B. Bronze (Sn/Cu) und Loten (Sn/Pb) Verwendung. Zinn-organische Verbindungen kommen in der Landwirtschaft als Pflanzenschutzmittel zum Einsatz.

## 4.2 Die Pd(111)-Oberfläche

### 4.2.1 Probenpräparation

**Abb. 4-1:**  
Schwefel-Überstrukturen (LEED) auf Pd(111):  
a)  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$   
b)  $p(2 \times 2)$ .  
Die Pfeile sind reziproke Basisvektoren des Pd-Substrats.



In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuer Pd(111)-Kristall mit einem Durchmesser von  $7,0 \text{ mm}$ , einer Dicke von  $2,0 \text{ mm}$  und einer Fehlorientierung von weniger als  $0,5 \%$  verwendet. Nach dem ersten Einbau ins UHV erfolgte die Reinigung der Kristalloberfläche durch Zyklen, bestehend aus Zerstäubung mittels Argonionen ( $800 \text{ eV}$ ,  $2 \mu\text{A}$ ) bei  $600 \text{ K}$  und anschließendem Ausheilen bei  $1150 \text{ K}$ . Die mittels AES eindeutig festgestellten Hauptverunreinigungen in diesem Stadium waren Schwefel ( $\text{S(LVV)} = 152 \text{ eV}$ ) und Calcium ( $\text{Ca(LMM)} = 291 \text{ eV}$ ), welche durch Segregation aus dem Kristallvolumen an die Oberfläche gelangten. Je nach Schwefelgehalt bildeten sich geordnete Phasen aus, die in Abb. 4-1 dargestellt und Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen sind

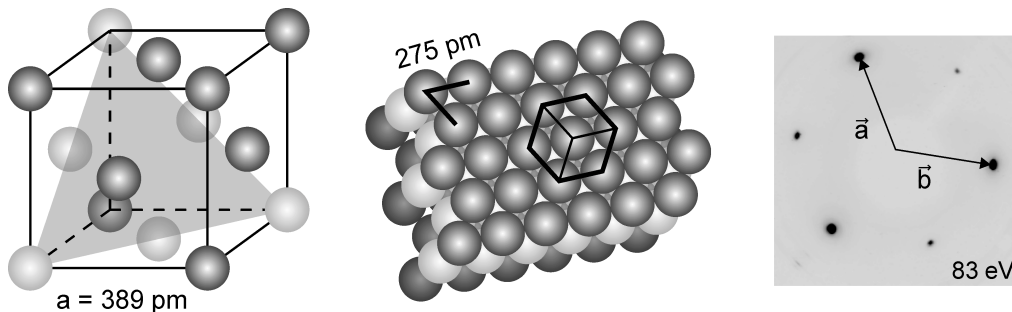
[Böm96, Liu97, Dha98, Spe99, Spe00]. Eine Steigerung der Temperzeiten auf mehrere Stunden führte schließlich zu einer von Schwefel und Calcium befreiten Oberfläche, die lediglich durch Kohlenstoff verunreinigt war. Dieser wurde durch „Rösten“ in Sauerstoff ( $p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ ) bei  $750 \text{ K}$  entfernt, wobei die anschließende Desorption des überschüssigen Sauerstoffs durch kurzes Erhitzen auf  $1140 \text{ K}$  erfolgte. Kohlenstoff ( $\text{C(KLL)} = 272 \text{ eV}$ ) konnte mittels AES nur durch Differenzbildung normierter Spektren nachgewiesen werden, da dessen Hauptsignal von einem Palladiumsignal ( $\text{Pd(MNN)} = 279 \text{ eV}$ ) überlagert ist.

Eine andere Möglichkeit, Kohlenstoffkontamination festzustellen, bot die Beobachtung der thermischen Desorption von  $O_2$ , CO oder  $CO_2$  von der zuvor mit Sauerstoff belegten Oberfläche.

Nach der Grundreinigung des Kristalls erfolgte die Standardpräparation nach Experimenten zur Kohlenwasserstoffadsorption durch 5 min Argonionenbeschuss (800 eV, 2  $\mu A$ ) bei 600 K, 30 min Tempern bei 1050 K, anschließendes Rösten in Sauerstoff ( $1 \cdot 10^{-5}$  Pa) bei 750 K, sowie kurzes Erhitzen auf 1140 K. Nach der Deposition von Zinn mit anschließender Legierungsbildung waren hingegen mehrere Präparationszyklen mit längeren Sputter- und Temperzeiten notwendig, um eine reine und wohlgeordnete Pd-Oberfläche wiederherzustellen.

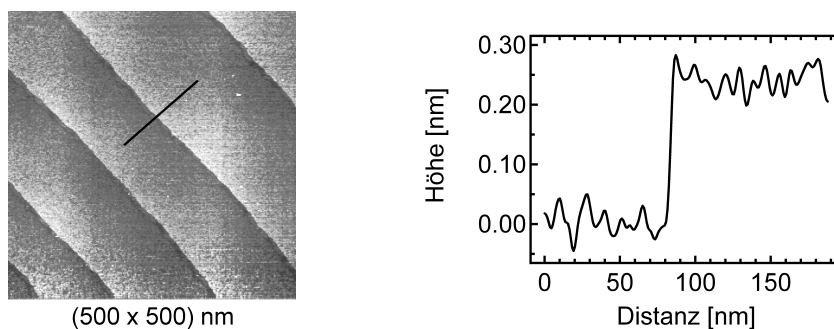
#### 4.2.2 Charakterisierung der Pd(111)-Oberfläche

Wie bereits erwähnt, kristallisiert Palladium in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur mit einer Gitterkonstanten von 389 pm. Die Pd(111)-Ebene entspricht einem raumdiagonalen Schnitt durch die Elementarzelle und weist eine hexagonale Anordnung der Atome auf. Unter allen niedrigindizierten Palladiumoberflächen besitzt sie die größte Packungsdichte mit einem Abstand zwischen Nachbaratomen von 275 pm. Verursacht durch die Stapelfolge (ABC) besitzt die Oberfläche jedoch keine hexagonale, sondern eine trigonale Symmetrie, was sich mit der in Abb. 4-2 gezeigten LEED-Aufnahme leicht verifizieren lässt. Scharfe Beugungsreflexe mit hoher Intensität und ein geringer diffuser Untergrund deuten auf eine saubere, wohlgeordnete Oberfläche hin.



**Abb. 4-2:** Elementarzelle und Schnitt entlang der [111]-Netzebene eines Pd-Kristalls. LEED-Aufnahme der Pd(111).

Abb. 4-3 zeigt eine STM-Aufnahme (Rastertunnel-Mikroskopie) der Pd(111)-Oberfläche, die im Rahmen einer nicht abgeschlossenen Untersuchung zur Pd/Sn-Oberflächenlegierungsbildung aufgenommen wurde. Monoatomare, parallel zueinander verlaufende Stufen mit glattem Saum und eine geringe Stufendichte geben auch hier Hinweise auf eine gut präparierte Oberfläche.



**Abb. 4-3:** STM-Bild und Höhenprofil an einer Stufenkante der reinen Pd(111)-Oberfläche.

**Abb. 4-4:**  
Auger-Spektrum  
der reinen Pd(111)-  
Oberfläche.

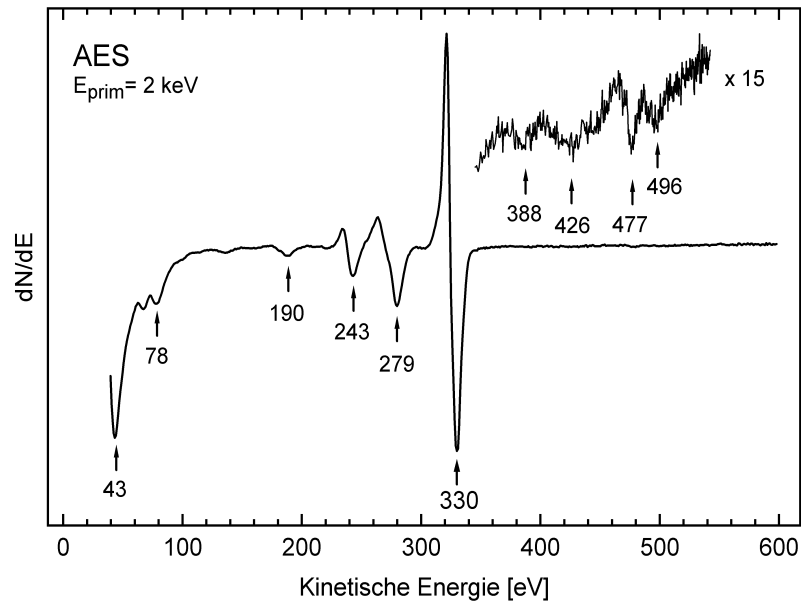
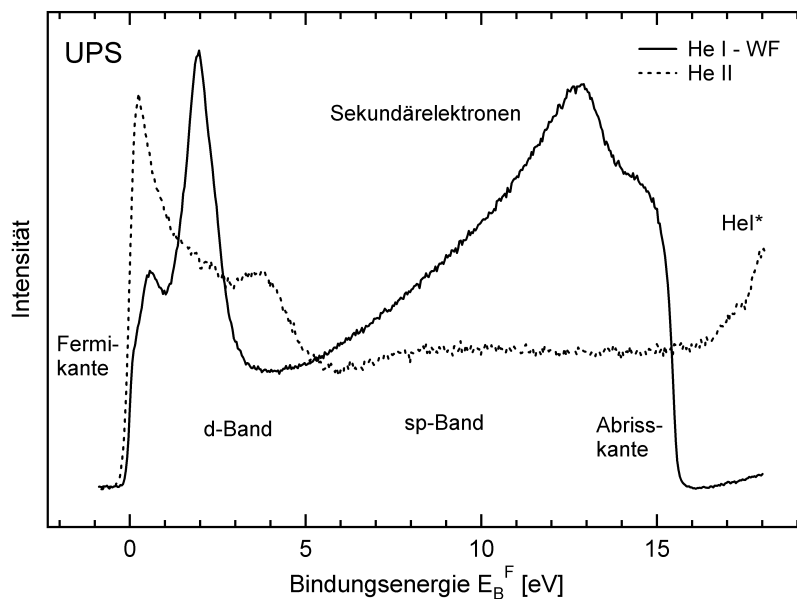


Abb. 4-4 zeigt ein Auger-Spektrum der reinen Pd(111)-Oberfläche, welches ein charakteristisches Peaktripllett im Energiebereich zwischen 200 eV und 350 eV besitzt. Die auf Verunreinigungen hinweisenden Signale für Kohlenstoff (272 eV), Schwefel (152 eV), Calcium (291 eV) und Sauerstoff (510 eV) sind nicht zu erkennen.

**Abb. 4-5:**  
UP-Spektren der  
reinen Pd(111)-  
Oberfläche.

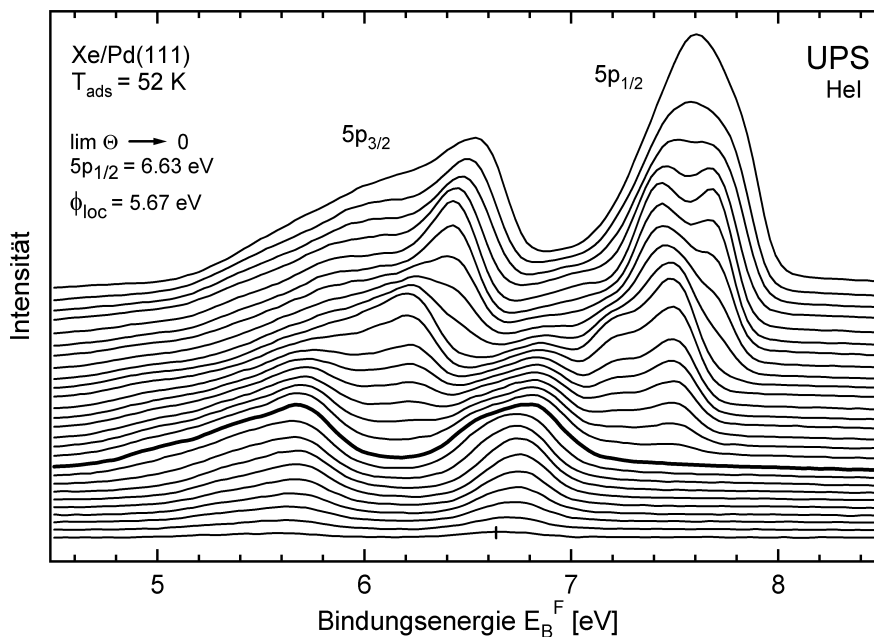


UP-Spektren geben die elektronische Struktur einer Oberfläche wieder und können ebenfalls zur Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit herangezogen werden. Abb. 4-5 zeigt die mit HeI und HeII-Strahlung aufgenommenen Spektren der reinen Pd(111)-Oberfläche. Das Fermi-niveau schneidet bei Palladium das nahezu vollständig besetzte d-Band, dass aufgrund des geringen Überlappintegrals relativ schmal ausfällt und eine hohe Zustandsdichte besitzt [Kan97]. In den UP-Spektren macht sich dies durch ausgeprägte Emissionen im Energiebe-

reich zwischen 0 und 5 eV bemerkbar. Daran schließen Emissionen aus einem breiten sp-Band an, die in HeI-Spektren mit zunehmender Bindungsenergie durch Sekundärelektronen überlagert werden. HeI-Spektren werden schließlich durch die Abrisskante begrenzt, mit deren Hilfe die Austrittsarbeit zu  $\phi = (5,8 \pm 0,1)$  eV bestimmt wurde, was im Rahmen der Messgenauigkeit mit Literaturangaben übereinstimmt [Lou78, Wan84, Kan97].

Elektronische Oberflächenzustände, die äußerst sensitiv auf Verunreinigungen sind, konnten aufgrund der winkelintegrierenden Messtechnik unter festem Raumwinkel und der eingeschränkten Primärenergievariation nicht identifiziert werden. Deren prinzipielle Existenz wurde aber, sowohl theoretisch als auch experimentell, nachgewiesen und ist in der Literatur dokumentiert [Lou78, Ebe83, Hei98]. Oberflächendefekte, Verunreinigungen und Adsorbate ( $O_2$ , CO) führen, wenn auch in weniger ausgeprägtem Maße, zu Änderungen der Bandstruktur, Zusatzemissionen, sowie Austrittsarbeitänderungen, die sich sehr leicht identifizieren lassen und der Charakterisierung dienen können.

Neben LEED, STM, AES und UPS sind schließlich noch PAX-Messungen an der reinen Oberfläche durchgeführt worden. In Abb. 4-6 ist eine Serie von Photoemissionsspektren dargestellt, die mit zunehmender Xe-Bedeckung aufgenommen und durch Abzug des Spektrums der reinen Oberfläche untergrundbereinigt wurden.

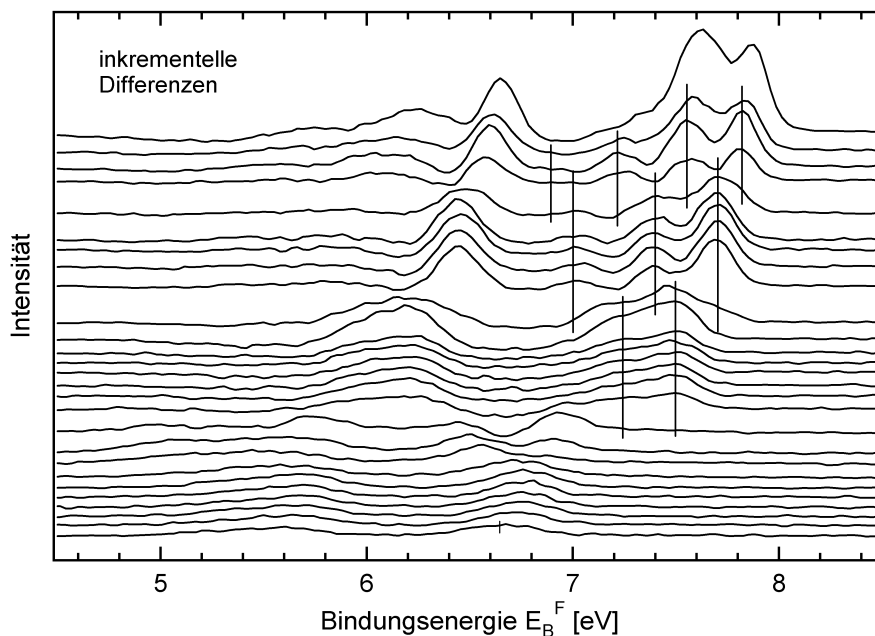


**Abb. 4-6:**  
PAX-Serie der  
reinen Pd(111)-  
Oberfläche.

Wie aus Abschnitt 3.5.1 bereits bekannt, werden die Spektren bei kleinen Bedeckungen durch zwei Emissionen dominiert, die dem niederenergetischen Xe $5p_{3/2}$ - und dem höherenergetischen Xe $5p_{1/2}$ -Zustand zugeordnet werden können. Die Peakverbreiterung des  $5p_{3/2}$ -Zustandes, die selbst bei kleinsten Bedeckungen auftritt, rührt von der Aufspaltung bezüglich der magnetischen Quantenzahlen her und ist auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung sowie laterale Xe-Xe-Wechselwirkung zurückzuführen. Diese Wechselwirkungen sind auch für die leichte Verschiebung des Peaksystems mit zunehmender Xe-Bedeckung verant-

wortlich. Eine Entfaltung der Spektren durch Anpassen von drei Lorentzfunktionen mit Halbwertsbreiten von 0,22 eV liefert eine, mit der Gasphase (1,30 eV) vergleichbare Spin-Bahn-Aufspaltung von  $\sim 1,33$  eV und eine Separation bezüglich der magnetischen Quantenzahlen von  $\sim 0,34$  eV [Tur70]. Extrapolation des  $5p_{1/2}$ -Signals auf die Bedeckung Null ergibt einen Wert von  $\phi_{\text{loc}} = 5,67$  eV für die lokale Austrittsarbeit der reinen Oberfläche, der im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem aus der Abrisskante ermittelten Wert von 5,8 eV übereinstimmt. Kurz vor Sättigung der ersten Monolage tritt eine weitere Aufspaltung beider Zustände auf, die sich am leichtesten anhand des  $5p_{1/2}$ -Zustandes beobachten lässt. Unter der Annahme einer Spektrometerauflösung, die in etwa mit der ermittelten Halbwertsbreite übereinstimmt, lässt sich eine Entfaltung des  $5p_{1/2}$ -Signals mittels zweier Lorentzfunktionen vornehmen, die Zustände bei 6,57 eV und 6,83 eV liefert. Beide Zustände sind auf die Population neuer Adsorptionsplätze zurückzuführen und resultieren vermutlich aus Phasenumwandlungen der Xenon-Adlage [Wan84, Vog91, Hil93, Hil95]. In Analogie zum System Xe/Pt(111), bei dem einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur die höchste geordnete Oberflächenbedeckung zukommt, könnte die Besetzung weiterer Adsorptionsplätze dabei möglicherweise aus einer kommensurabel-inkommensurabel-Umwandlung unter Ausbildung von Domänenwänden hervorgehen [Zep88]. Zusammen mit der fehlenden Population von Stufenkanten, die in der Regel zuerst dekoriert werden, und ein um 0,5 eV zu höheren Bindungsenergien verschobenes Peakssystem besitzen, weisen die Messungen eine glatte und homogene Oberfläche aus [Wan90].

**Abb. 4-7:**  
Inkrementelle Differenzspektren der PAX-Serie aus Abb. 4-6.



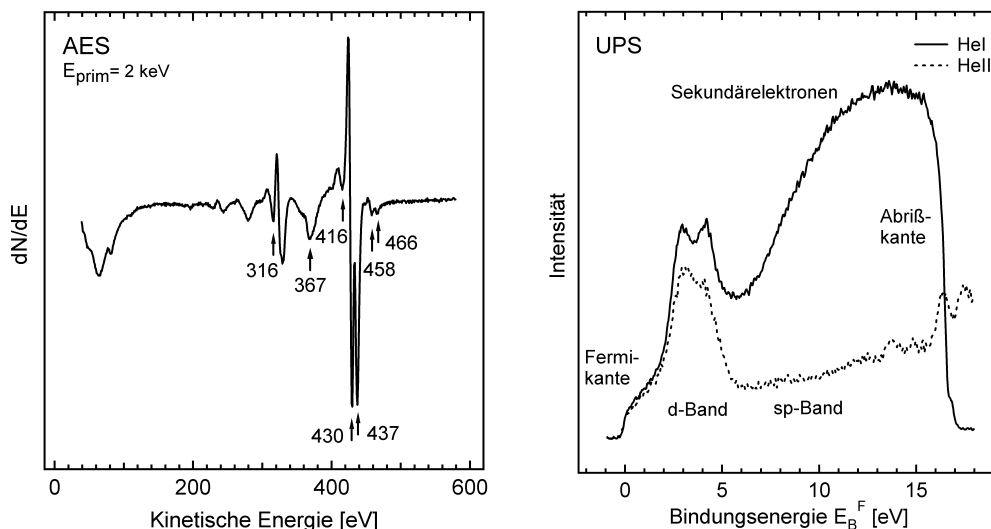
Bei der Population höherer Xenonlagen tritt eine Besonderheit auf, die zuerst von Wandelt et al. auf Pt(100)-hex und Goldmann et al. auf Ag(111) gefunden und durch Quantentrogzustände gedeutet wurde [Sch95, Pan95, Grü99]. Bei lagenweisem Wachstum von Xenon treten von der 2. Xenonlage an Multipletts

auf, deren Peakanzahl sich mit der Population jeder neuen Lage um eins erhöht, und deren Mittelpunkt nicht mit der Xe-Bedeckung variiert. Parallel zum Wachstum der neuen Lage verschwindet dabei das Peakssystem der letzten Lage wieder. Die Multipletts entsprechen nicht den Emissionen aus einer unabhängigen zweiten, dritten usw. Lage, sondern stellen vielmehr delokalisierte Multilagenzustände dar, was sich anschaulich durch ein freies Elektron innerhalb eines Modellpotentials darstellen lässt, dessen Tiefe mit der Anzahl der Xe-Lagen variiert. Durch Anpassen der Modellparameter an die Messwerte lassen sich daraus die Potentialtopftiefe, effektive Elektronenmasse, sowie die  $\Gamma$ -Bandbreite bestimmen.

Quantentrogzustände konnten am System Xe/Pd(111) eindeutig lediglich bis zur dritten Xenonlage beobachtet werden, wobei die in Abb. 4-7 dargestellten inkrementellen Differenzspektren eine genauere Zuordnung ermöglichen. Die Voraussetzung lagenweisen Wachstums zur Beobachtung von Quantentrogzuständen ist ein weiteres Indiz für eine defektfreie, gut präparierte Oberfläche.

### 4.3 Die Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen auf Pd(111)

Durch thermisch aktivierte Inkorporation von zuvor auf der Oberfläche deponiertem Zinn lassen sich geordnete Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen herstellen, deren Ordnung und Zusammensetzung sowohl eine Funktion der deponierten Zinn-Menge, als auch der thermischen Behandlung sind. Eine Substrattemperatur von 300 K gewährleistete eine vernachlässigbare Durchmischung während des Aufdampfprozesses und ermöglichte somit eine reproduzierbare Bestimmung der Zinnvorbelegung. Da der Verdampfer lediglich für den Zeitraum eines Aufdampfprozesses stabil war, erfolgte die Bestimmung der Filmdicke mittels AES anhand der Dämpfung des Substratsignals und durch Vergleich der Intensitätsverhältnisse mit einer geeichten Depositionsserie.



**Abb. 4-8:** Auger- und UPS-Spektren eines dicken Sn-Films auf Pd(111).

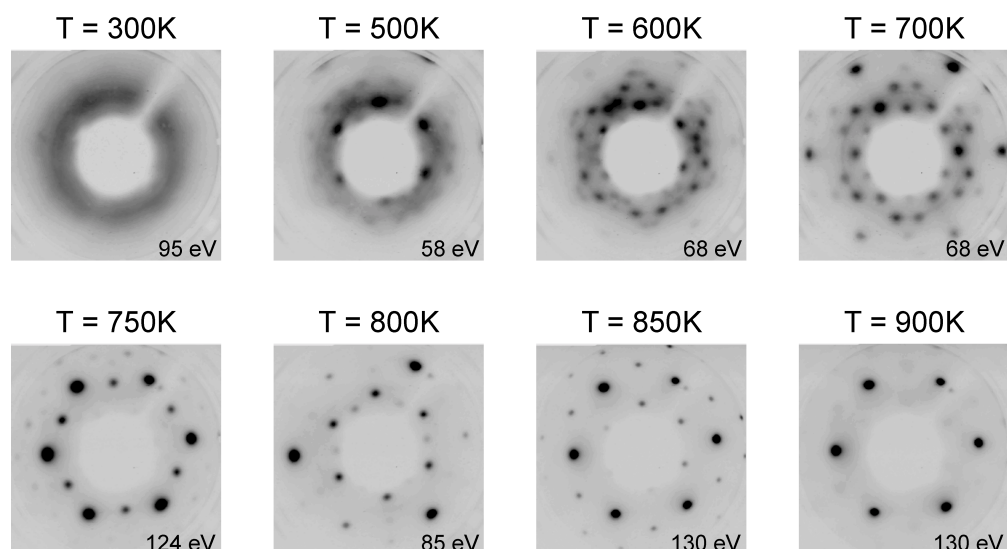
Abb. 4-8 zeigt Auger- und UP-Spektren eines dicken Zinnfilms auf der Pd(111)-Oberfläche. Das Auger-Spektrum weist neben einer Dämpfung der Substratsi-

gnale weitere Peaks auf, die durch Vergleich mit Referenzdaten Auger-Übergängen des Zinns zugeordnet werden können [Dav78]. Auf Verunreinigungen hinweisende Signale sind nicht zu erkennen und lassen somit auf eine äußerst reine Zinn-Verdampfung schließen. Die elektronische Struktur ist durch eine Verschiebung des 4d-Bandes zu höheren Bindungsenergien charakterisiert, die als Folge besetzter 5s- und 5p-Zustände auftritt. Der größere Atomdurchmesser und das damit einhergehende geringere Überlappintegral führt im Vergleich zu Palladium zu einer reduzierten Bandbreite der 4d-Zustände. Die Austrittsarbeit eines dicken Zinns-Films wurde mit Hilfe der Abrisskante zu  $\phi = (4,9 \pm 0,1) \text{ eV}$  bestimmt.

Das Wachstum von Zinn auf der Pd(111)-Oberfläche wurde von Lee et. al für eine Substrattemperatur von 300 K untersucht und als pseudo Stranski-Krastanov Wachstum gedeutet, bei dem dreidimensionales Wachstum erst nach Komplettierung der zweiten Adlage beginnt [Lee97]. Die Sättigungs-Atomdichte beträgt  $\sim 9 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$ , was einer auf die Substratatome bezogenen Bedeckung von  $\sim 0,6 \text{ ML}$  entspricht. Ein vergleichbarer Wert wurde auch für die Zinn-Deposition auf Pt(111) gefunden [Paf89].

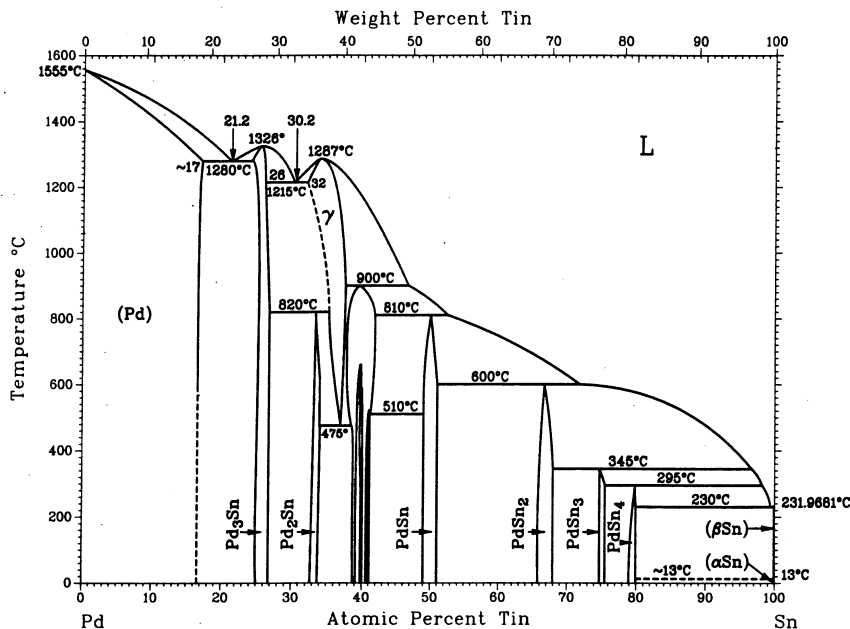
Wie eingangs bereits erwähnt wurde führt das Tempern von Zinnfilmen in Abhängigkeit der Admetallvorbelegung und der thermischen Behandlung zur Ausbildung geordneter Oberflächenlegierungen. Für Zinnfilme  $< 3 \text{ ML}$  konnte mittels LEED im Einklang mit Lee et al. die Ausbildung einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beobachtet werden, die für Admetallbelegungen im Monolagenbereich bereits ab 600 K auftrat und bei 850 K maximale Ordnung erreichte. Höhere Temperaturen führten schließlich zum Verschwinden der Struktur, was mit der nahezu vollständigen Lösung von Zinn im Kristallvolumen korreliert ist. Die Herstellung der geordneten Oberflächenlegierung erfolgte jeweils durch kurzes Hochheizen, da dies bei kleinen Admetallbelegungen eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistete.

**Abb. 4-9:** LEED-Aufnahmen einer Temper-Serie nach Deposition von 3,5 ML Zinn auf Pd(111). Temperaturdauer jeweils 5 min.





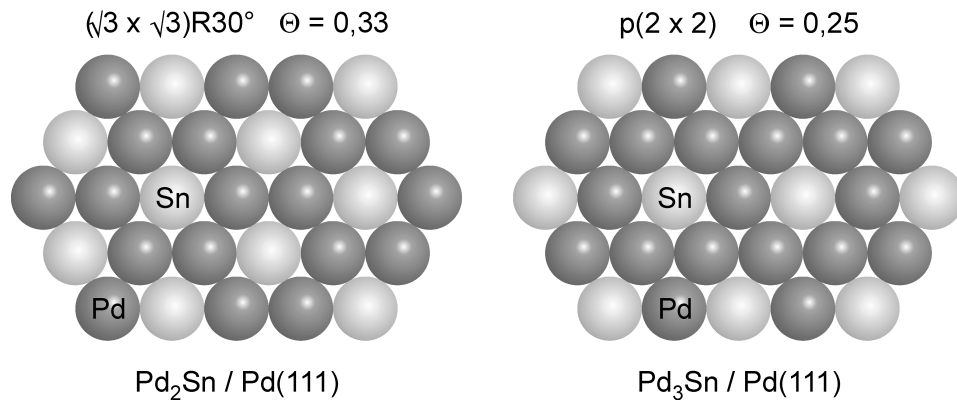
Dicke Filme (> 3 ML) wurden jeweils 5 min getempert und weisen eine ungleich kompliziertere Abfolge geordneter Strukturen auf, die in Abb. 4-9 am Beispiel eines 3,5 ML dicken Zinnfilms dargestellt ist. Bei Raumtemperatur ist lediglich ein diffuser Untergrund zu erkennen, der einerseits auf die ungeordnete Struktur des Films, vermutlich infolge fehlenden pseudomorphen Wachstums (Fehlpassung 8 %) und dreidimensionale Clusterbildung zurückgeführt werden kann. Oberhalb 500 K bildet sich eine geordnete Struktur aus, die nicht entschlüsselt werden konnte und bei 600 K maximale Ordnung erreicht. Die starke Dämpfung der Substratspots legt die Vermutung nahe, dass es sich um eine dreidimensionale Zinn-reiche Oberflächenphase handelt. Bei 700 K tritt eine Umwandlung auf, deren Struktur durch Simulation als  $c(4 \times 2)$  bestimmt wurde. Diese wird von der Ausbildung einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur bei 750 K und einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei 850 K gefolgt, bevor schließlich die bereits beschriebene Lösung von Zinn im Kristallvolumen einsetzt.



**Abb. 4-10:**  
Phasendiagramm  
des binären  
Systems Pd/Sn  
aus [Mas90].

Die beiden letztgenannten Strukturen wurden ebenfalls von Lee et al. beim Tempern dicker Zinn-Filme beobachtet, wobei sich die  $p(2 \times 2)$ -Struktur unter Ausbleiben der von uns zusätzlich beobachteten Strukturen bereits oberhalb 500 K ausbildete. In Anbetracht gleicher Atomlagenzusammensetzung ( $\Theta = 0,25$  ML) der  $c(4 \times 2)$ - und der  $p(2 \times 2)$ -Struktur kann zumindest oberhalb 600 K von einer identischen Oberflächenstöchiometrie gesprochen werden, deren strukturelle Entwicklung möglicherweise durch Verunreinigungen oder Defekte in der Kristallstruktur verursacht wird und als diffusionsbedingte Folge unterschiedlicher Zinn-Konzentrationen in tieferliegende Atomlagen auftritt. Abb. 4-10 zeigt das Volumen-Phasendiagramm des binären Systems Pd/Sn, welches eine Vielzahl intermetallischer Verbindungen aufweist, unter denen sich auch die Zusammensetzungen der beiden Oberflächenlegierungen befinden [Mas90]. Diese kristallisieren im Volumen in orthorhombischer Struktur ( $Pd_2Sn$ ) und  $L1_2$ -Struktur ( $Pd_3Sn$ ) [Mas90]. Bei unrekonstruierter Terminierung folgt für die  $Pd_3Sn$ -Volu-

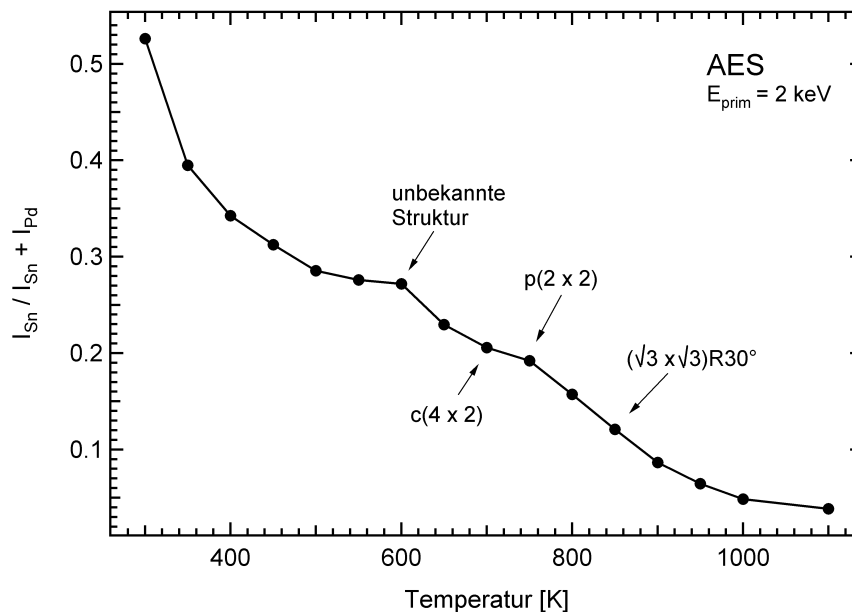
**Abb. 4-11:**  
Schematische Darstellung der beiden verwendeten Oberflächenlegierungen.

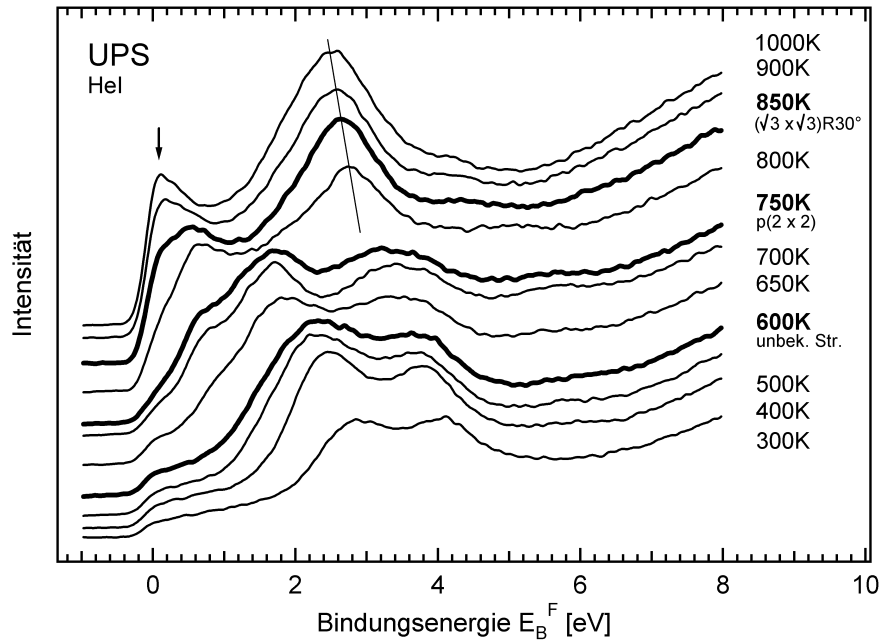


menlegierung in (111)-Orientierung eine  $p(2 \times 2)$ -Überstruktur. In der vorliegenden Arbeit wurden lediglich die Phasen mit  $p(2 \times 2)$ - und  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur verwendet, die schematisch in Abb. 4-11 dargestellt sind.

Zur Klärung der thermischen Abfolge beider Oberflächenlegierungen, in deren Folge die Struktur mit der geringsten Zinn-Terminierung zuerst auftritt, haben Lee et al. im Falle der  $p(2 \times 2)$ -Struktur eine  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ -Multilagenlegierung vorgeschlagen, während es sich bei der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur lediglich um eine reine Monolagenlegierung der Zusammensetzung  $\text{Pd}_2\text{Sn}$  handeln soll. Letztere Annahme wird durch die Tatsache gestützt, dass sich die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bereits bei Zinn-Vorbelegungen von  $\Theta = 0,33$  ML ausbildet [Lee97]. Die Stabilität beider Phasen wird durch das Zusammenspiel der Oberflächenenergien von Sn und Pd ( $0,62 \text{ J/m}^2$ ;  $1,92 \text{ J/m}^2$ ), sowie der offensichtlichen Tendenz, intermetallische Verbindungen zu bilden, und der Minimierung von Oberflächenstress aufgrund der unterschiedlichen Atomradien begünstigt [Vit98]. Theoretische Untersuchungen von Teraoka zeigen, dass die  $p(2 \times 2)$ -Phase zur Stabilisierung einen gewissen Zinn-Anteil in den darunterliegenden Phasen benötigt, während die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase bereits bei sehr geringen Mengen ausreichende Stabilität erreicht [Ter90].

**Abb. 4-12:**  
AES-Temperserie nach Deposition eines 3,5 ML Zinn-Films auf Pd(111); Temperaturdauer jeweils 5 min.





**Abb. 4-13:**  
UPS-Temperserie nach Deposition eines 3,5 ML Zinn-Films auf Pd(111); Temperaturdauer jeweils 5 min.

Weitere Systeme, bei denen die beiden beschriebenen Oberflächenphasen beobachtet wurden, sind Oberflächenlegierungen von Sn mit Pt(111), Cu(111) und Ni(111) [Paf89, Ove92]. Untersuchungen zur Oberflächenbeschaffenheit dieser Systeme ergaben eine aus der Fehlanpassung der Konstituenten resultierende Oberflächenkorugation, deren Ausmaß linear mit der Fehlanpassung beziehungsweise den Atomradien korreliert ist. Für die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur am System Pt/Sn wurde ein Wert von 0,2 Å ermittelt, der für das vorliegende System Pd/Sn einen entsprechenden Wert annehmen sollte.

Weitere Aufschlüsse zum Prozess der Legierungsbildung liefern AES und UPS Untersuchungen die in Abb. 4-12 und Abb. 4-13 gezeigt und mit den LEED-Untersuchungen unmittelbar in Verbindung gebracht werden können. Am erstaunlichsten ist der mittels AES beobachtete starke Abfall des Zinn-Anteils für Temperaturen oberhalb 300 K, der mit zunehmender Temperatur stagniert und einem bei 600 K gelegenen Grenzwert entgegenstrebt. Die Änderungen in der Valenzbandstruktur sind mit diesen Beobachtungen verträglich und weisen die Ausbildung einer zinnreichen, metastabilen Phase bei 600 K aus. Untersuchungen zur Interdiffusion zeigen, dass die Diffusion in Sn-reichen intermetallischen Phasen am schnellsten voranschreitet, und geben Hinweise darauf, dass die Zwischenraumdiffusion von Substratatomten in den Zinn-Film den dominierenden Mechanismus darstellt [Chr96]. Oberhalb 600 K wiederholt sich dieses Verhalten, wobei der nun eingenommene Grenzwert mit der Ausbildung der  $p(2 \times 2)$ -Struktur bei 750 K korreliert ist. Die Valenzbandstruktur dieser Phase lässt weder auf einen dominierenden Zinn- noch dominierenden Palladium-Anteil im oberflächennahen Bereich schließen. Mit zunehmender Temperatur ist mit Hilfe von AES eine stetige Abnahme des Zinn-Gehalts im oberflächennahen Bereich zu beobachten, bis bei  $\sim 1000$  K kaum noch Zinn-Bestandteile nachweisbar sind. Angesichts des geringeren Zinn-Anteils in der obersten Substratlage der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - gegenüber der  $p(2 \times 2)$ -Phase belegen die AES-Daten in

Übereinstimmung mit der Literatur eindeutig den höheren Zinn-Gehalt in den tieferliegenden Atomlagen der  $p(2 \times 2)$ - gegenüber der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase [Lee97]. Dabei muß es sich jedoch nicht zwingend um eine Multilagenlegierung der Zusammensetzung  $\text{Pd}_3\text{Sn}$  handeln. Die elektronische Struktur der Oberfläche folgt dem mittels AES beobachteten Trend und nimmt mit zunehmender Temperatur oberhalb 750 K immer größere Ähnlichkeit mit der Valenzbandstruktur der reinen Pd(111)-Oberfläche an. Im Falle der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase bei 850 K ist die Ähnlichkeit bereits sehr groß und lässt in Anlehnung an die Literatur vermuten, dass in dieser Phase im wesentlichen nur noch Zinn in der obersten Substratlage vorhanden ist [Lee97]. Für beide Oberflächenlegierungen wurden anhand der Abrisskanten Austrittsarbeiten ermittelt, die mit einem Wert von  $\phi = (5,5 \pm 0,1)$  eV im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen.

Neben den offensichtlich geometrischen Einflüssen im Hinblick auf die Adsorption der Kohlenwasserstoffe, soll an dieser Stelle noch auf die elektronische Modifikation des Substrats eingegangen werden. Wie anhand der Spektren in Abb. 4-13 offensichtlich wird, handelt es sich nicht um eine blosse Überlagerung anteilsgewichteter Zustandsdichten reinen Palladiums und Zinns, sondern es treten vielmehr Veränderungen in den Zustandsdichten auf, die einerseits aus den Abstandsänderungen und andererseits aus gegenseitiger elektronischer Wechselwirkung zwischen Pd und Sn resultieren. Am leichtesten lassen sich diese Faktoren anhand der Spektren oberhalb 800 K diskutieren, die in erster Näherung nur durch die Zinn-Konzentration in der obersten Substratlage beeinflusst werden. Mit zunehmendem Zinn-Gehalt ist in diesen Spektren eine offensichtliche Verschiebung des Pd-d-Bandes zu höheren Bindungsenergien zu erkennen, die von einer allgemeinen Dämpfung des Substratsignals und einer ausgeprägten Dämpfung der Intensität an der Fermikante begleitet wird. Geometrischen Überlegungen zufolge müsste der reduzierte d-Band-Überlapp zu einer Verschmälerung des Pd-d-Bandes führen, das unter der Annahme gleichbleibender Bandpopulation zu niedrigeren Bindungsenergien verschiebt, wie dies am Beispiel von  $\text{Cu}_3\text{Pt}$ -Legierungen nahegelegt wurde [Sch94, Ham00]. Die gegenteiligen Beobachtungen lassen einen Ladungstransfer vom Zinn zum Palladium vermuten, der nach Lee mit der Rehybridisierung von Pd 4d in 5s,p Zustände gekoppelt ist [Lee98]. Anlass dazu gibt auch die von Lee et al. am System Pd/Sn beobachtete Destabilisierung kernnaher Pd-Zustände, die nach Hammer et al. mit der Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes korreliert ist [Lee97, Ham00]. Die Lage des Pd-d-Band-Schwerpunktes stellt eine wichtige Größe bei der Betrachtung von Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen dar. Hammer und Nørskov zufolge ist durch die Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes zu höheren Bindungsenergien eine geringere Wechselwirkung unbesetzter Molekülzustände mit besetzten Pd-d-Band-Zuständen zu erwarten, die eine verminderte Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung und Rehybridisierung bedingt [Ham00]. Adsorptions-Experimente (nicht dargestellt) an dicken Zinn-Filmen lassen vermuten, dass die untersuchten Moleküle keine chemische Bindung mit den Zinn-Atomen eingehen.

---

# 5

## Die Ethen-Adsorption

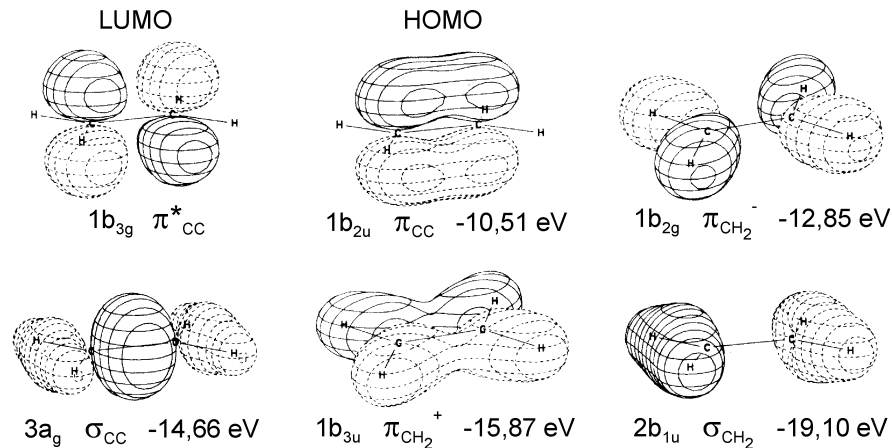
Die Adsorption von Ethen dient als klassisches Modell zum Verständnis der Bindung und des Reaktionsverhaltens von Alkenen auf Metalloberflächen, wobei den Übergangsmetallen, insbesondere Palladium, aufgrund ihrer ausgeprägten katalytischen Aktivität und Selektivität besondere Bedeutung zukommt. Im Hinblick darauf werden im folgenden die Ergebnisse der Ethen-Adsorption an reinem Pd(111) und den Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen vorgestellt.

### 5.1 Die Bindung von Ethen an Übergangsmetalle

Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ist der einfachste Vertreter ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einer C=C-Doppelbindung, die aus der Überlappung zweier sp<sup>2</sup>-Hybridorbitale, sowie den nicht hybridisierten p<sub>z</sub>-Orbitalen beider Kohlenstoffatome resultiert. Eine gegenseitige Verdrehung der CH<sub>2</sub>-Gruppen wird durch die parallele Ausrichtung der p<sub>z</sub>-Orbitale unterbunden und bedingt die planare Molekül-Geometrie (xy-Ebene). Der Überlapp der p<sub>z</sub>-Orbitale führt im Vergleich zu den sp<sup>2</sup>-Hybridorbitalen zu einer geringeren energetischen Aufspaltung in ein bindendes π<sub>CC</sub>-Orbital sowie ein antibindendes π<sub>CC</sub>\*-Orbital, die somit das höchste besetzte (HOMO, highest occupied molecular orbital) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) bilden. Eine Darstellung der Molekülorbitale mit den dazugehörigen Energien und Charakteren ist Abb. 5-1 zu entnehmen.

Bei der Adsorption von Ethen kommt es zur Wechselwirkung der Molekülorbitale mit den Elektronenbändern des Substrats, welche sich nach Hoffmann, unter Beschränkung auf die Grenzorbitale (HOMO, LUMO) und das bei Übergangs-

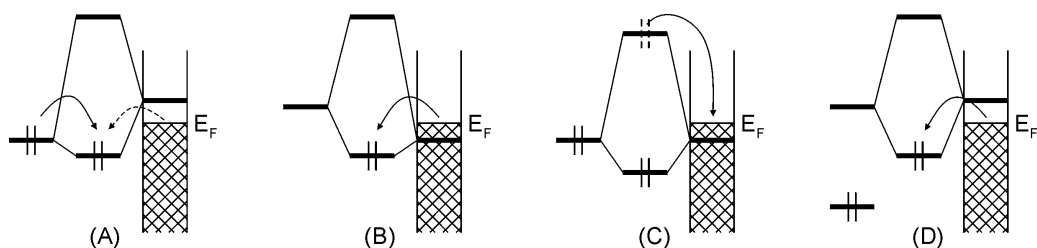
**Abb. 5-1:**  
Darstellung der  
Ethen-Orbitale  
nach [Jor74].  
Energien nach  
[Nie76, Fre98].



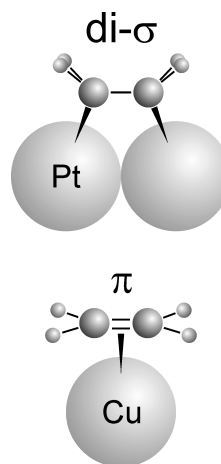
metallen teilweise besetzte d-Band, durch vier Wechselwirkungsmechanismen (siehe Abb. 5-2) beschreiben lässt [Hof87].

Die beiden ersten Mechanismen beruhen auf der Zweielektronen-Wechselwirkung zwischen jeweils einem besetzten bzw. unbesetzten Molekülorbital und einem unbesetzten bzw. besetzten Metallorbital. In Folge dieser Wechselwirkung kommt es zur bindungsbildenden Population eines neuen unterhalb des Fermi-niveaus des Metalls gelegenen bindenden Adsorbat-Substrat-Orbitals, während das neu entstandene antibindende Orbital, welches sich in der Regel oberhalb des Fermi-niveaus befindet, unbesetzt bleibt. Während die bereits beschriebenen Mechanismen auch bei der Beschreibung der Bindung in Metallcarbonylen Anwendung finden, liegen den beiden anderen Mechanismen Wechselwirkungen zugrunde, die nur auf Festkörperoberflächen möglich sind. Die Vierelektronen-Wechselwirkung zwischen einem besetzten Molekülorbital und einem besetzten Metallorbital, welche in einem Metallcarbonyl destabilisierend wirkt, kann bei Annäherung an einen Festkörper durch Abgabe der antibindenden Elektronen in eine stabilisierende Zweielektronen-Bindung umgewandelt werden. Umgekehrt verhält es sich bei der Wechselwirkung zweier unbesetzter Zustände, bei der es zur Population des unter E<sub>F</sub> gelegenen, bindenden Orbitals durch Elektronen von der Fermikante des Festkörpers kommen kann. In jedem Falle bewirken alle Mechanismen eine Stabilisierung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung und eine Destabilisierung der internen Molekülbindung, die in der Besetzung vormals antibindender Molekülorbitale und der Depopulation vormals bindender Molekülorbitale begründet liegt.

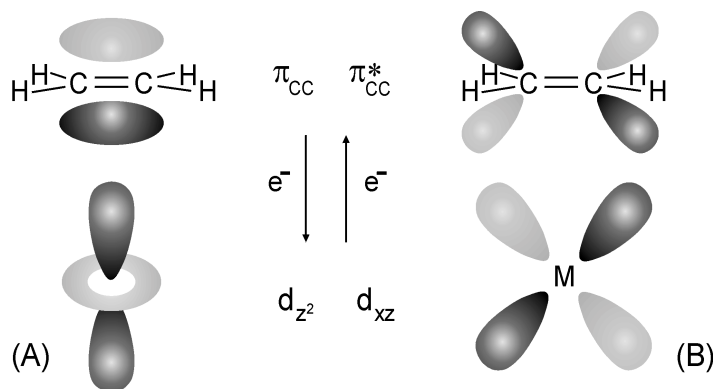
**Abb. 5-2:**  
Wechselwirkungs-  
mechanismen der  
Adsorbat-Substrat-  
Bindung nach  
[Hof87].



Die geringe räumliche Ausdehnung der d-Orbitale des Substrats und das kleine resultierende Überlappintegral, welches sich in der schmalen Bandbreite des d-Bandes niederschlägt, gestattet es, die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung mit Modellen organometallischer Komplexe zu beschreiben. Die Vernachlässigung des dritten und vierten Mechanismus nach Hoffmann ist dabei insofern zu rechtfertigen, als sie ohnehin den geringeren Anteil zur Gesamtbindung beitragen. Grundsätzlich wird nach der Bindungsordnung zwischen  $\pi$ - und di- $\sigma$ -gebundenem Ethen unterschieden, deren charakteristische Vertreter sich beispielsweise auf Cu(111) und Pt(111), beziehungsweise in den entsprechenden Organometallkomplexen Zeises-Salz ( $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ ) und  $\text{Os}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{H}_4)$  wiederfinden [She88, She96]. Die  $\pi$ -gebundene Spezies (Bindungsordnung 1,5 - 2,0) ist einfach koordiniert und ähnelt in der Struktur gasförmigem Ethen, mit einer nahezu erhaltenen  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoffatome. Bei di- $\sigma$  gebundenem Ethen (Bindungsordnung 1,0 - 1,5) erfolgt die Bindung hingegen verbrückend, unter Ausbildung zweier  $\sigma$ -Metall-Kohlenstoff-Bindungen (Rehybridisierung in Richtung  $\text{sp}^3$ ) und einer daraus resultierenden starken Abwinklung der CH-Bindungen. In der Literatur sind allerdings auch Spezies dokumentiert, die sich nicht in eine der beiden Klassen einteilen lassen und in ihrer Struktur einem Metallacyclopropan ähneln, bei dem die Bindung durch zwei an ein zentrales Substratatom koppelnde  $\sigma$ -Orbitale erfolgt [She88].



**Abb. 5-3:**  
Die di- $\sigma$ - und  $\pi$ -  
Bindung von  
Ethen.



**Abb. 5-4:**  
Schematische  
Darstellung des  
Hin- und Rück-  
bindungsmecha-  
nismus der  
Ethen-Adsorp-  
tion.

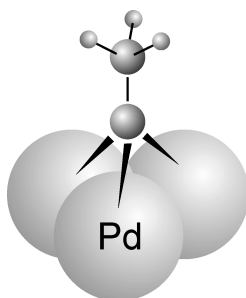
Abb. 5-4 zeigt eine schematische Darstellung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung für  $\pi$ -gebundenes Ethen, wie man sie sich gemäß dem Modell nach Dewar, Chatt und Duncanson in Analogie zu den beiden ersten Mechanismen von Hoffmann vorstellen kann [Dew69, Cha53]. Die Hinbindung (A) erfolgt durch Ladungstransfer aus dem besetzten  $\pi_{\text{CC}}$ -Orbital des Ethens in ein geeignetes, unbesetztes Metall-Orbital ( $d_{z^2}$ ), während die Rückbindung (B) aus einem besetzten Metall-Orbital ( $d_{xz}$ ) geeigneter Symmetrie in das unbesetzte  $\pi^*_{\text{CC}}$  resultiert. Im Hinblick auf die Verwendung von Palladium sei an dieser Stelle noch an die Elektronenkonfiguration des isolierten Atoms mit einer vollständigen Besetzung

aller 4d-Zustände erinnert. Damit geht an isolierten Pd-Atomen eine verminderte Fähigkeit zur Hinbindung einher, die im Falle des Festkörpers durch Depopulation von 4d- in 5s-Zustände (d-Band-Füllung 96 %) hingegen möglich ist [Pal00]. Hoffmann und Silvestre haben gezeigt, dass dieses klassische Modell der Hin- und Rückbindung, welches streng genommen nur für die Bindung zu einem Metallatom gilt, auch auf die di- $\sigma$ -gebundene Konfiguration angewandt werden kann [Hof85].

## 5.2 Literaturübersicht

Die Adsorption von Ethen auf Pd(111) ist bislang nur Gegenstand weniger experimenteller, dafür aber einer gleichgroßen Zahl theoretischer Untersuchungen gewesen und zeichnet sich durch eine wenig klare Entwicklung aus. HREELS-Untersuchungen von Gates et al. zufolge findet bei 150 K eine nicht dissoziative Adsorption in Form einer  $\pi$ -gebundenen Spezies, mit einer zur Oberflächennormalen geneigten C-C-Achse, statt [Gat82]. Tysoe et al. schließen aufgrund von ARUPS-Untersuchungen ebenfalls auf eine  $\pi$ -gebundene Spezies, allerdings in parallel zur Oberfläche ausgerichteter Adsorptionsgeometrie [Tys84]. Ihre Molekularstrahlexperimente weisen eine aktivierte Adsorptionskinetik mit einem anfänglichen Haftkoeffizienten von 0,8 und eine auf das Substrat bezogene Sättigungsbedeckung von 0,33 ML aus. Wang et al. bestätigen mittels UPS das für tiefe Temperaturen existierende Bild  $\pi$ -gebundenen Ethens und demonstrieren mittels NEXAFS die parallele Ausrichtung der C-C-Bindung bezüglich der Oberfläche [Wan90]. Ihren XPS-Untersuchungen zufolge beträgt die Sättigungsbedeckung bei 100 K etwa 0,42 ML. An diese experimentellen Arbeiten anknüpfend, erfolgten theoretische Untersuchungen mit dem Ergebnis einer leichten energetischen Favorisierung der verbrückend adsorbierenden di- $\sigma$ -Spezies [Sau91, Fah96, Neu00]. Stacchiola et al. glauben durch in jüngerer Zeit vorgenommene RAIRS-Experimente einen Beweis für die Existenz dieser Spezies gefunden zu haben und zeigen weiterhin, dass eine Vorbelegung mit Wasserstoff die Bindung zum Substrat schwächt [Sta01]. Eine Schwächung der Adsorbat-Substrat-Bindung kann, wie Untersuchungen von Gravil et al. zeigen, aber auch durch Schwefelverunreinigungen verursacht werden [Gra99].

**Abb. 5-5:**  
Schematische  
Darstellung der  
Ethylidin-Metall-  
Bindung.



Bei höheren Temperaturen tritt im wesentlichen Ethen-Desorption bei  $\sim 300$  K und eine partielle Dehydrierung von Ethen zu Ethylidin ( $\equiv\text{CCH}_3$ ) auf [Gen83, Gat83, Tys84]. Das mit senkrecht zur Oberfläche stehender C-C-Achse über einen Muldenplatz dreifach koordinierte Ethylidin kann zu maximal 16 % aus der Ethen-Vorbelegung gebildet werden und dehydriert oberhalb 400 K weiter zu Ethynyl ( $\text{C}_2\text{H}$ ) bevor die bei 550 K einsetzende, vollständige Dehydrierung zu Graphit stattfindet [Llo83, Gat83, Kes84, Jun01]. Höhere Ethylidin-Bedeckungen bilden sich durch Ethen-Adsorption bei Raumtemperatur, werden



mit zunehmender Bedeckung jedoch durch koadsorbiertes Ethen blockiert [Alb87, Kal97]. Eine Fernordnung konnte bisher weder für die Ethen-Spezies noch für die aus ihr hervorgehende Ethylidin-Spezies nachgewiesen werden. Andererseits konnte für eine gesättigte Ethylidinlage, welche sich durch thermische Behandlung von Acetylen mit koadsorbiertem Wasserstoff herstellen lässt, aber eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur nachgewiesen werden [San98]. Die Untersuchung der Ethen-Dehydrierung mittels Dichtefunktionaltheorie durch Pallassana et al. legt einen möglichen Reaktionspfad über intermediäres Vinyl ( $\text{HCCH}_2$ ) und Ethyliden ( $\text{HCCH}_3$ ) nahe. Für deren ausbleibenden experimentellen Nachweis wird die um 67 KJ/mol höhere Vinyl-Bildungsenergie (151 KJ/mol) im Vergleich zur Barriere für die Konvertierung von Vinyl zu Ethylidin (84 KJ/mol) angesehen [Pal02]. Azad et al. haben die thermische Entwicklung von Vinyl-Fragmenten, welche sich durch Dekomposition von Vinyl-Iodid bilden, verfolgt und die Konvertierung zu Ethylidin bereits bei Temperaturen von 160 K beobachtet [Aza00].

Die Vorbelegung der Oberfläche mit Wasserstoff führt nach Stacchiola et al. neben der geschwächten Ethen-Substrat-Bindung zu einer Reduzierung der Ethylidin-Bildung sowie Ethanentstehung ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), welches bei 270 K desorbiert und über ein mögliches Ethyl-Intermediat ( $\text{H}_2\text{CCH}_3$ ) gebildet wird [Sta01]. Die Ethen-Desorption stellt jedoch den dominierenden Prozess dar, der sich im Vergleich zur nicht mit Wasserstoff vorbelegten Oberfläche, in einem zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Desorptionsspeak äußert. In Anlehnung an Beobachtungen auf der Pt(111) Oberfläche schreiben die Autoren der  $\pi$ -Spezies die Rolle des Ethanbildners zu, während die di- $\sigma$ -Spezies für die Ethylidinbildung verantwortlich sein soll [Sta01, Neu00].

Außer an der Pd(111)-Oberfläche ist die Ethen-Adsorption auf weiteren dichtgepackten Oberflächen sowie den beiden niedrigindizierten Pd-Oberflächen untersucht worden. Di- $\sigma$ -gebundenes Ethen wird auf Pt(111) über ein Ethyliden ( $\text{HCCH}_3$ ) Intermediat teilweise zu Ethylidin konvertiert, während dieselbe Spezies auf der Ni(111)-Oberfläche zu Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) und koadsorbiertem Wasserstoff umgewandelt wird [New98, She88]. Im Gegensatz dazu findet auf der Rh(111)-Oberfläche eine nahezu vollständige Dehydrierung von  $\pi$ -gebundenem Ethen in Ethylidin statt [Dub80]. Die Ethylidin-Bildung wird auf den niedrigindizierten Pd-Oberflächen aufgrund ungeeigneter Substratsymmetrien hingegen nicht beobachtet, wo Ethen als  $\pi$ -gebundene Spezies (Pd(110)) beziehungsweise di- $\sigma/\pi$ -Spezies (Pd(100)) vorliegt [Nis89, Stu85]. Auf den offeneren Oberflächen sind, sofern keine adsorbatinduzierte Rekonstruktion der Oberfläche vorliegt, vinyliche Spezies favorisiert [Pal02]. Trends in der Flächenabhängigkeit und der elektronischen Struktur können den Übersichtsartikeln von Yagasaki, Masel und Sheppard entnommen werden [Yag94, Mas96, She88, She96].

Zur Ethen-Adsorption auf Pd/Sn-Oberflächenlegierungen existieren derzeit lediglich Untersuchungen an solchen Legierungsclustern auf  $\text{SiO}_2$ , zu denen ergänzende DFT-Rechnungen durchgeführt wurden [Hil00]. Aufgrund der undefinierten Oberflächenstrukturen der Pd-Cluster koexistieren bei 233 K und

263 K sowohl  $\pi$ - als auch di- $\sigma$ -gebundenes Ethen, zu denen sich bei 300 K zusätzlich Ethylidin gesellt. Sowohl die Messungen, als auch die Berechnungen belegen eine Schwächung der Bindungsstärke von  $\pi$ - und di- $\sigma$ -gebundenem Ethen durch Zulegieren von Zinn, als auch eine Unterdrückung der Ethylidinentstehung.

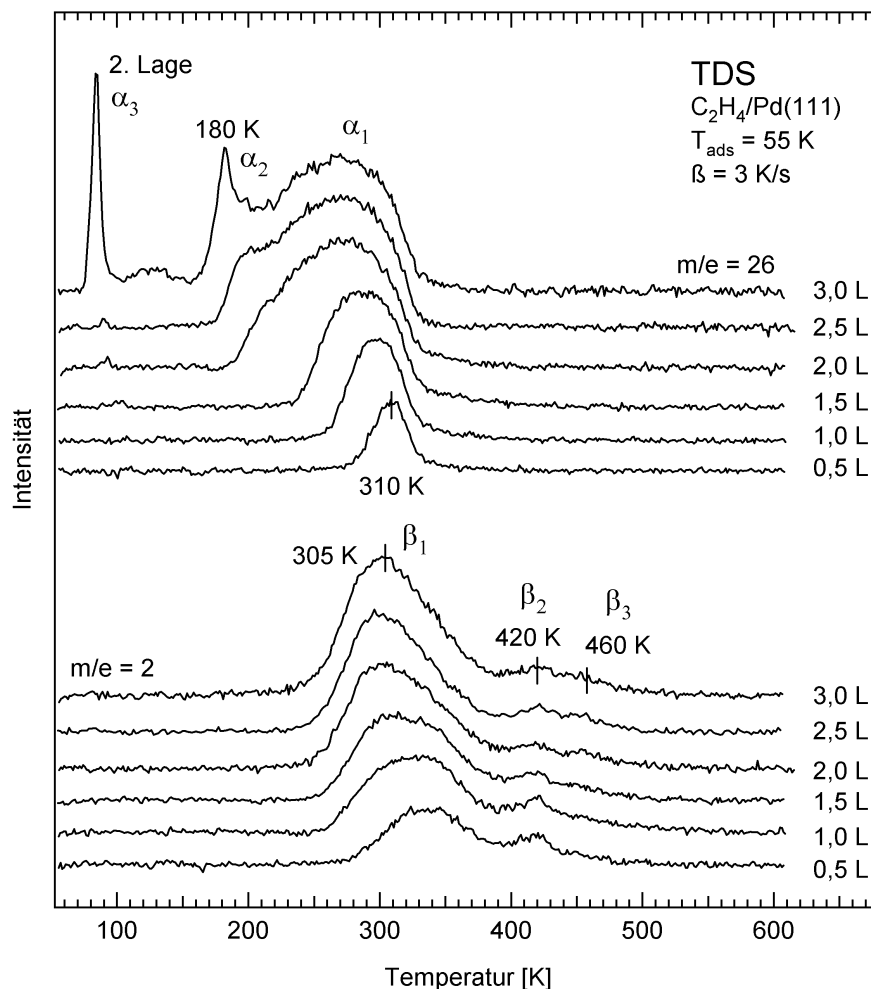
## 5.3 Die Ethen-Adsorption auf Pd(111)

### 5.3.1 TDS-Untersuchungen

Abb. 5-6 zeigt Serien von TD-Spektren, die in Abhängigkeit der Ethen-Vorbelegung mit einer Heizrate von 3 K/s und gleichzeitiger Detektion der Massen 2 u und 26 u aufgenommen wurden. Die Vorbelegung erfolgte jeweils bei einer Adsorptionstemperatur von 55 K auf der frisch präparierten Oberfläche und wird durch die jeweils angegebene Dosis (L = Langmuir) bemessen. Detektion höherer Massen (27 u, 28 u, 30 u) ergab im Einklang mit der Literatur keine Hinweise auf die intakte Desorption eventueller Hydrierungs- bzw. Dehydrierungsprodukte, wie Ethan oder Acetylen.

Die Spektren molekular desorbierenden Ethens sind bei niedrigen Bedeckungen (0,5 L) durch einen einzelnen Desorptionszustand  $\alpha_1$  bei 310 K charakterisiert.

**Abb. 5-6:**  
TD-Spektren der Massen 2 u und 26 u nach Adsorption von Ethen auf Pd(111) bei 55 K.



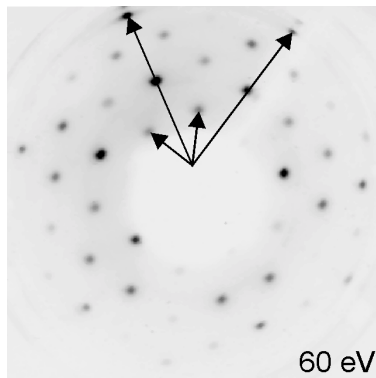
Mit zunehmender Anfangsbedeckung gewinnt dieser Peak unter symmetrischer Verbreiterung an Intensität und das Peakmaximum verschiebt zu niedrigeren Temperaturen. Oberhalb 2,0 L tritt eine asymmetrische Verbreiterung des Desorptionpeaks durch die Ausbildung einer Niedertemperaturschulter auf, welche sich zu einem eigenständigen, schmalbandigen Desorptionspeak  $\alpha_2$  entwickelt. Die Sättigung dieses Desorptionszustandes bei  $\sim 2,75$  L fällt mit dem Auftreten eines neuen Desorptionszustandes  $\alpha_3$  bei 80 K zusammen, welcher der Desorption aus der 2. Lage zugeordnet werden kann. Abgesehen von der Multilagendesorption ( $\alpha_3$ ) und dem Desorptionszustand  $\alpha_2$  bei 180 K sind die Messungen in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten von Tysøe et al., wobei die Diskrepanz auf deren höhere Adsorptionstemperatur von 175 K zurückzuführen ist [Tys84]. In Anlehnung an diese Messungen wird die Verschiebung und Verbreiterung des Desorptionspeaks  $\alpha_1$  als das Resultat repulsiver Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung interpretiert. Eine Analyse der TDS-Daten von Tysøe et al. ergab für niedrige Bedeckungen eine Adsorptionsenergie von 54 kJ/mol, die mit 59 kJ/mol auch annähernd im Falle der vorliegenden Messungen erhalten wird, wenn man der Analyse nach Readhead ebenfalls einen Frequenzfaktor von  $\nu = 3 \cdot 10^{-9}$  Hz zugrundelegt. Theoretische Berechnungen sagen für di- $\sigma$ -gebundenes Ethen einen Wert von  $E_{\text{ads}} = 62$  kJ/mol voraus ( $E_{\text{ads}}(\pi) = 27$  kJ/mol) und geben somit, wie weiter unten zu sehen sein wird, einen ersten Hinweis auf eine stärker gebundene Ethen-Spezies [Neu00]. Tysøes et al. von diesem Bild abweichende UPS-Daten sind, mit Blick auf den im Restgas stets enthaltenen Wasserstoff, vermutlich auf die verschiedenen experimentellen Vorgehensweisen bei ihren UPS- und TDS-Messungen zurückzuführen [Tys84].

Die parallel zur Ethen-Desorption beobachtete  $\text{H}_2$ -Desorption weist mehrere Desorptionspeaks auf, die unmittelbar mit Dehydrierungsreaktionen in Verbindung gebracht werden können. Durch Vergleich mit Referenzmessungen (nicht dargestellt), bei denen Wasserstoff molekular adsorbiert wurde, kann der bei 335 K und mit zunehmender Ethen-Vorbelegung zu 305 K schiebende Peak  $\beta_1$  desorptionslimitierter Wasserstoffbildung zugeordnet werden. Der bei 420 K gelegene Zustand  $\beta_2$  ist hingegen reaktionslimitiert und geht, in Einklang mit der Literatur, aus der Dehydrierung des Ethylidins unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome hervor. Der Ursprung des verbleibenden Zustandes  $\beta_3$  bei 460 K ist nicht zweifelsfrei geklärt. Nach Tysøe et al. liegt er in der Desorption des im Substrat gelösten Wasserstoffs begründet [Tys84]. Wie bereits ein einfacher Peakflächenvergleich unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Ionisationswahrscheinlichkeit (Teilchenfluss im QMS  $\sim T^{1/2}$ ) zeigt, ist der Desorptionszustand  $\beta_1$  nicht nur das Resultat des bei der Ethylidinentstehung abgespaltenen Wasserstoffs, der ungefähr die Hälfte der Peakfläche des  $\beta_2$ -Peaks ausmachen sollte, sondern wird vielmehr von koadsorbiertem Wasserstoff aus dem Restgas getragen. Die anhand der Peakfläche des  $\beta_2$ -Zustandes zu ersiehende minimale Variation der Ethylidinentstehung mit zunehmender Ethen-Vorbelegung ist teils auf eine sterische Blockierung, aber auch eine kinetische Hemmung der Produktion zurückzuführen. Letzteres lässt sich leicht mit der selbst bei kleinsten Vor-

belegungen auftretenden Desorption molekularen Ethens verifizieren. Würden die Ethen-Desorption und die Ethen-Dehydrierung nicht in Konkurrenz stehen (kinetische Hemmung), sollte bei kleinen Bedeckungen durch Aufhebung der sterischen Blockierung, das gesamte adsorbierte Ethen dehydrieren.

### 5.3.2 LEED-Untersuchungen

**Abb. 5-7:**  
LEED-Aufnahme  
(bei 55 K) einer  
 $C_2H_4$ -Sättigungsvorbelegung  
nach Flash auf 175 K.  
Die längeren  
Pfeile sind die  
reziproken Basis-  
vektoren des Pd-  
Substrats.

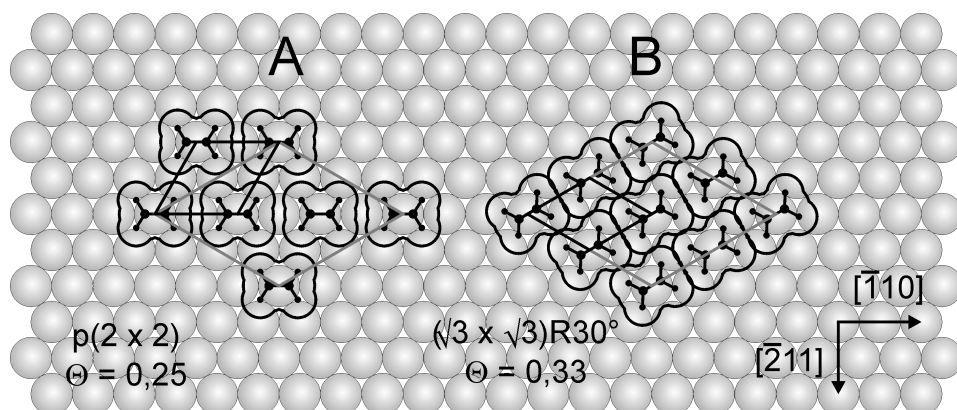


LEED-Untersuchungen mit Sättigungsvorbelegung zeigen die Ausbildung einer geordneten Struktur oberhalb 125 K, die bei 175 K maximale Ordnung erreicht, und lassen somit eine Interpretation des Ethen-Desorptionspeaks  $\alpha_2$  bei 180 K in Form einer Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung zu. Abb. 5-7 zeigt eine LEED-Aufnahme (bei 55 K) der geordneten Struktur nach einem Flash auf 175 K. Durch Ausmessen und Simulation wird diese in Form einer

$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase interpretiert. Die relativ starke Intensität der Spots auf den für eine  $p(2 \times 2)$ -Struktur charakteristischen Positionen könnte allerdings auch ein Beleg für die Existenz weiterer Ordnungsphasen sein. Auf Van-der-Waals-Radien basierende Strukturmodelle für unterschiedlich stark populierte Einheitszellen der  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase sind unter der vorweggenommenen Annahme (siehe 5.3.4) einfach koordinierter Spezies unter Minimierung der lateralen Wechselwirkung in Abb. 5-8 dargestellt.

Für eine Einheitszelle, bestehend aus drei Molekülen ergibt sich Struktur A, welche sich bei gleicher Adsorptionsgeometrie und identischer Orientierung aller Moleküle zu einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur reduziert. Modell B mit 4 Molekülen pro Einheitszelle stellt hingegen eine vollständig gesättigte Oberfläche dar. Die Einheitszelle lässt sich hier bei gleicher Adsorptionsgeometrie aller Moleküle ebenfalls weiter zu einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur reduzieren. Da die LEED-Beobachtungen von den reduzierten Strukturen abweichen, liegt die Vermutung nahe, dass unterschiedliche Komplexgeometrien vorliegen. Diese können zum einen aus der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung oder der Wechselwirkung mit dem zweifelsohne koadsorbierten Wasserstoff hervorgehen. Simple Fehlalignierungen der Moleküle durch Rotation sind bei gleicher Adsorptionsgeometrie ver-

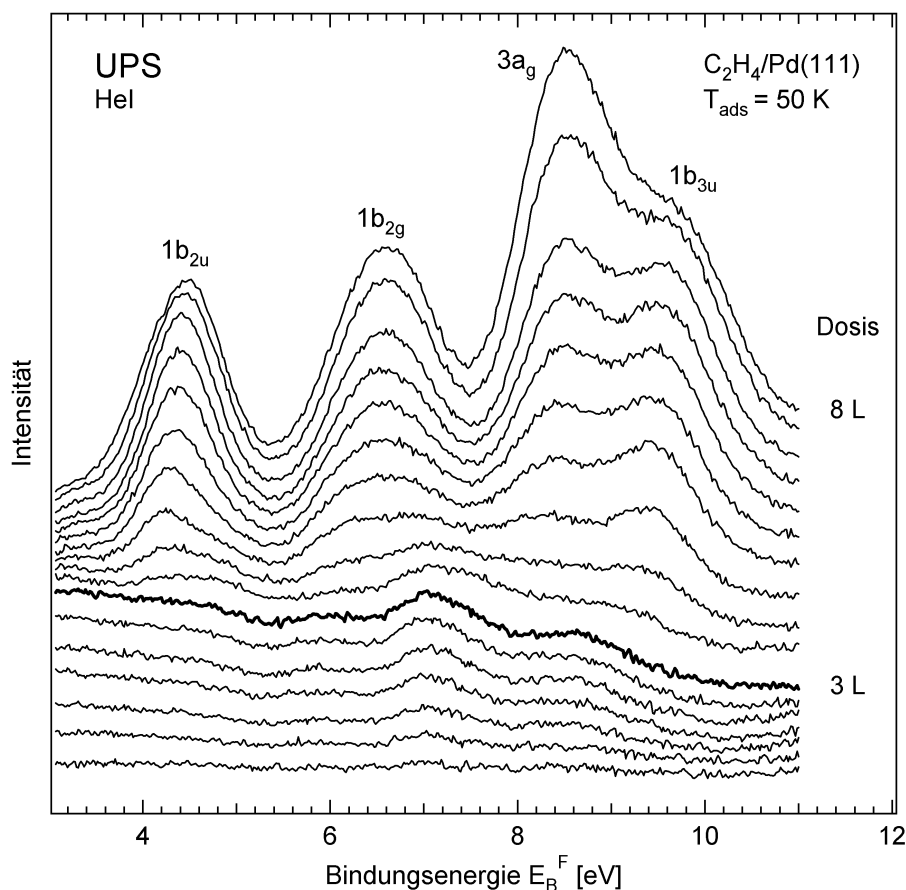
**Abb. 5-8:**  
Reduzierung der Einheitszelle einer  
 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -  
Struktur für unter-  
schiedliche Populati-  
onsdichten unter der  
Annahme lediglich  
eines einfach koordinierten Ethen-Ad-  
sorptionszustandes.



mutlich auszuschließen. Eine Sättigungsbedeckung von  $\Theta = 0,33$  ML wäre zwar in Übereinstimmung mit dem von Tysoe ermittelten Wert, kann angesichts der LEED-Intensitätsverhältnisse aber nicht zweifelsfrei bestätigt werden [Tys84].

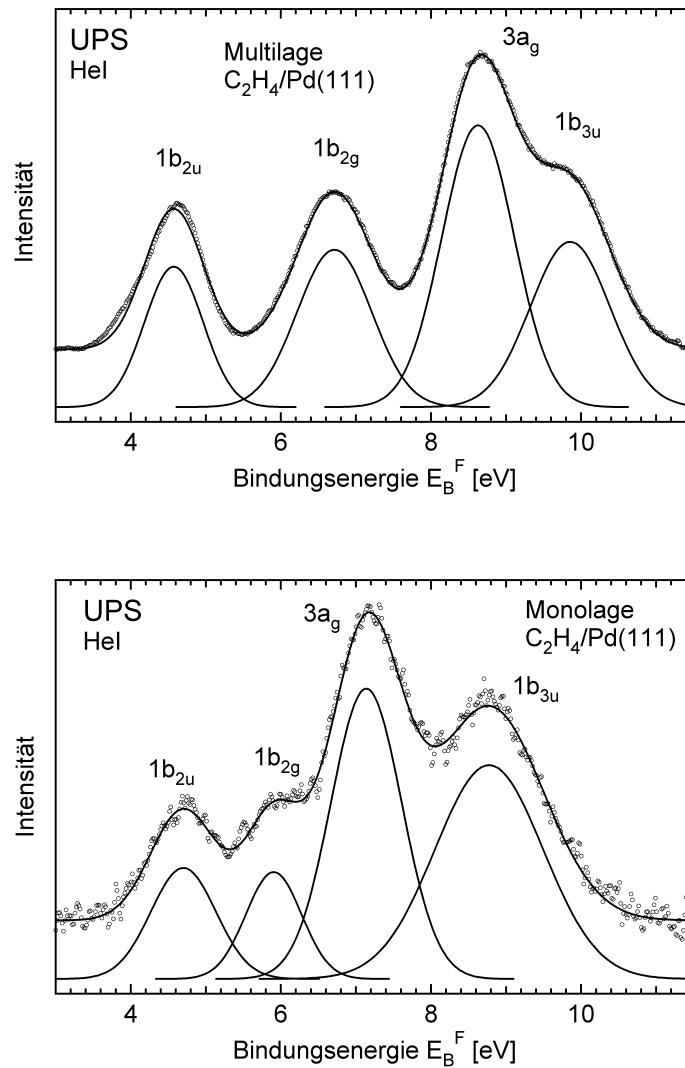
### 5.3.3 UPS-Untersuchungen

Im folgenden werden die UPS-Untersuchungen zur Ethen-Adsorption diskutiert. Dabei werden lediglich die mittels HeI-Strahlung aufgenommenen Messungen vorgestellt, da sie aufgrund der höheren Strahlungsintensität bei gleicher Messdauer ein besseres Signal-/Rauschverhältnis besitzen. In Abb. 5-9 ist der mittlere Energiebereich einer Ethen-Dosisserie dargestellt, der nach Untergrundabzug eine Reihe von Zusatzemissionen aufweist. Diese sind den Orbitalen des Ethens beziehungsweise Ethen-Metall-Orbitalen zuzuschreiben und können durch Vergleich mit Gasphasenwerten zugeordnet werden. Die anhand der Multilagenpopulation leicht auszumachende Sättigung der ersten Lage bei 3 L wird im Submonolagenbereich von keinen auffälligen Peakverschiebungen oder Verbreiterungen begleitet, die mit einer Umorientierung, der Population weiterer Adsorptionszustände oder der Ausbildung eines stark dispersiven Bandes korreliert sind. Eine Entfaltung des Multi- und Monolagenspektrums ist in Abb. 5-10 dargestellt, während in Tab. 5-1 und Tab. 5-2 eine Gegenüberstellung der ermittelten absoluten und relativen Orbitalenergien mit Literatur- und Gasphasenwerten aufgeführt ist. Zur Betrachtung relativer Orbitallagen wurde das  $3a_g$ -Orbital



**Abb. 5-9:**  
Hel-UPS-Dosis-  
serie von Ethen  
auf Pd(111) für  
 $T_{\text{ads}} = 50$  K.

**Abb. 5-10:**  
Entfaltung der  
UP-Spektren von  
Multi- und Mono-  
lage Ethen auf  
Pd(111).



als Referenz gewählt, da es bei der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung den geringsten Veränderungen unterliegt. Die Genauigkeit der ermittelten Werte beläuft sich auf etwa 0,1 eV.

**Tab. 5-1:**  
Orbitalenergien  
von Ethen auf  
Pd(111).

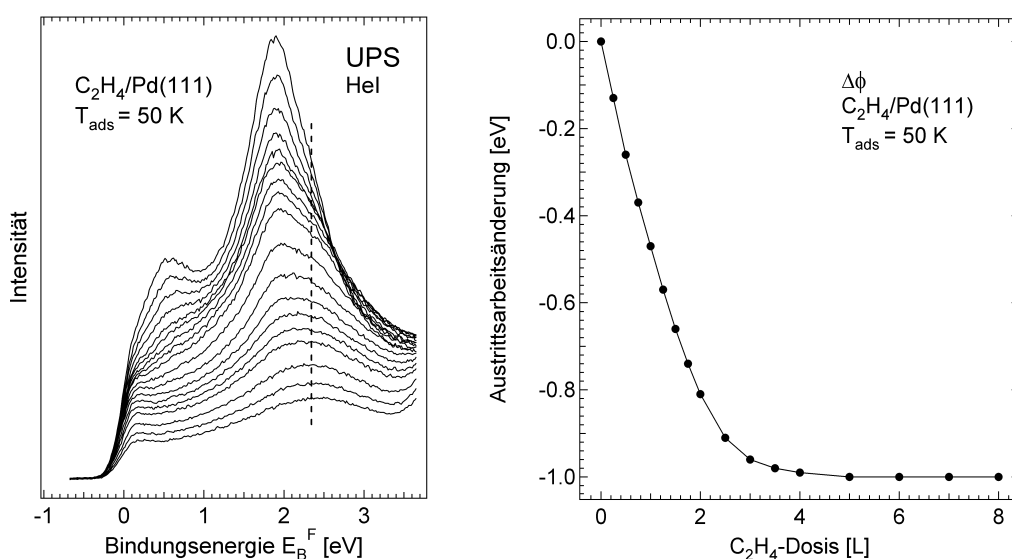
Bindung	Symmetrie	Gasphase $E_B^V$ [eV] [Nie76]	<b>Multilage</b> $E_B^F$ [eV]	<b>Monolage</b> $E_B^F$ [eV]
$\pi_{CC}$	$1b_{2u}$	10,51	<b>4,6</b>	<b>4,7</b>
$\pi_{CH_2^-}$	$1b_{2g}$	12,85	<b>6,7</b>	<b>5,9</b>
$\sigma_{CC}$	$3a_g$	14,66	<b>8,6</b>	<b>7,1</b>
$\pi_{CH_2^+}$	$1b_{3u}$	15,87	<b>9,9</b>	<b>8,8</b>

	Gasphase [eV] [Nie76]	Multilage [eV]	Monolage [eV]	Monolage [Tys84 / Wan90]
$3a_g-1b_{2u}$	4,15	<b>4,0</b>	<b>2,4</b>	3,5 / 3,4
$3a_g-1b_{2g}$	1,81	<b>1,9</b>	<b>1,2</b>	1,9 / 1,8
$1b_{3u}-3a_g$	1,21	<b>1,3</b>	<b>1,7</b>	1,2 / 1,3

**Tab. 5-2:**  
Auf das  $3a_g$ -Orbital bezogene, relative Orbitalabstände von Ethen auf Pd(111).

Wie aus Tab. 5-2 hervorgeht, stimmen die relativen Orbitalenergien des Multilagenspektrums im Rahmen der Messgenauigkeit mit den entsprechenden Werten der Gasphase überein. Die absoluten Lagen weichen hingegen im Mittel um 6,0 eV von den entsprechenden Gasphasenwerten ab, was einerseits auf die verschiedenen Referenzniveaus ( $E_V$  vs.  $E_F$ ), sowie Relaxationseffekte zurückzuführen ist. Unter der Annahme einer einheitlichen Relaxationsverschiebung aller beobachteten Orbitale ergibt sich mit der Austrittsarbeit der adsorbatbelegten Oberfläche ( $\phi = 4,8$  eV) eine Relaxationsverschiebung von  $\sim 1,2$  eV.

Für die Monolage liegen im Vergleich zur Gasphase starke Abweichungen in den relativen Orbitallagen vor, die sich nicht wie bei der von Tysoe und Wang beobachteten Spezies durch Stabilisierung des  $1b_{2u}$ -Orbitals (siehe Tab. 5-2) im Sinne einer  $\pi$ -Bindung erklären lassen [Tys84, Wan90]. Eine  $\pi$ -Bindung, wie sie im Rahmen des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells verstanden werden kann, sollte im wesentlichen zu einer Absenkung des HOMO's führen, wobei es in Einzelfällen aufgrund unterschiedlicher Relaxationsenergien der Orbitale auch zu relativen Verschiebungen der übrigen Orbitallagen kommen kann [Ste96]. Die dabei auftretenden Relaxationsshifts liegen jedoch im Bereich weniger Dezielektronen-volt und lassen eine Interpretation der vorliegenden Daten nur im Sinne einer stärkeren Rehybridisierung der Kohlenstoffatome zu.



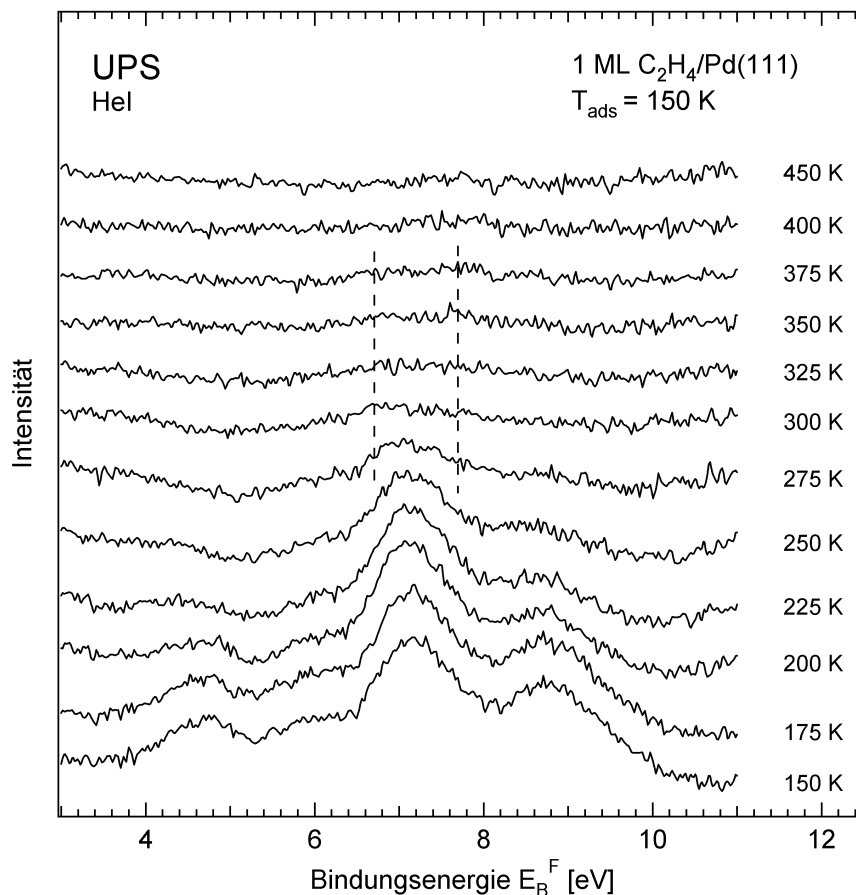
**Abb. 5-11:**  
Änderung des d-Band-Bereichs und der Austrittsarbeit bei Adsorption von Ethen auf Pd(111) für  $T_{\text{ads}} = 50$  K.

Neben dem bereits behandelten mittleren Energiebereich der Spektren sind in Abb. 5-11 zusätzlich der d-Band-Bereich und die aus den Abrisskanten ermittel-

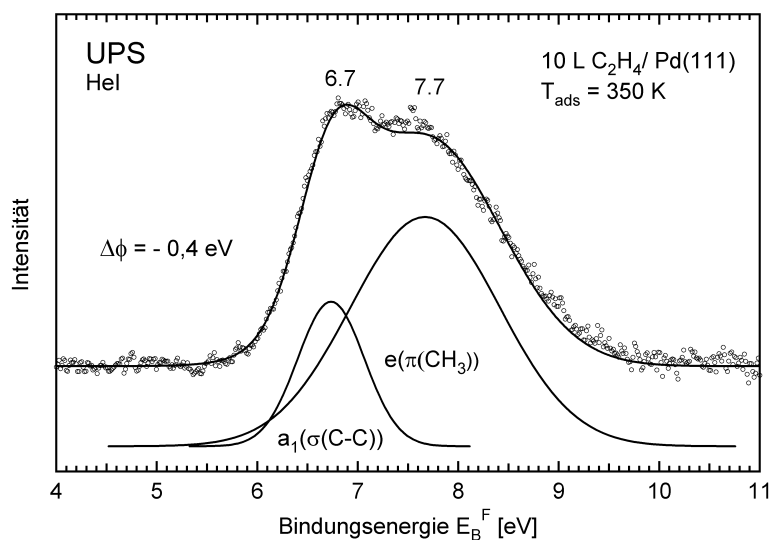
te Änderung der Austrittsarbeit dargestellt. Neben der offensichtlichen Dämpfung des d-Bandes treten adsorbatinduzierte Modifikationen hervor, die sich im Rahmen der Wechselwirkungsmodelle verstehen lassen. Bei  $\sim 2,3$  eV ist eine Zusatzemission zu beobachten, die prinzipiell von dem unter das Fermi-niveau abgesenkten LUMO herrühren könnte. Diese Zusatzemission tritt jedoch bei allen in dieser Arbeit untersuchten Adsorbaten auf und wird in Anlehnung an die Literatur einer adsorbatinduzierten Modifikation der Pd-Zustandsdichte zugeschrieben [Net83, Llo83]. Die Austrittsarbeit fällt im Anfangsbereich monoton ab und erreicht mit der Komplettierung der ersten Lage bei ca. 3 L einen Sättigungswert von  $-1,0$  eV. Trotz einer im vorliegenden Fall stärker gebundenen Ethen-Spezies ist dieser Wert, in Anbetracht des Messfehlers, in Übereinstimmung mit dem von Wang gefundenen Wert von  $\Delta\phi = -1,08$  eV [Wan90]. Eine Trennung in Ladungstransfer- und Polarisierungseffekte ist grundsätzlich nicht möglich, da selbst schwach wechselwirkende Atome wie Xe Austrittsarbeitänderungen von  $\sim 1$  eV verursachen können.

Das thermische Verhalten von Ethen auf Pd(111) wurde ebenfalls mittels UPS verfolgt und ist für eine gesättigte Anfangsbelegung exemplarisch in Abb. 5-12 dargestellt. Oberhalb  $\sim 200$  K erfahren die Ethen-Signale eine Dämpfung, die in Anlehnung an die TDS-Messungen aus intakter Ethen-Desorption hervorgeht. Dieser Prozess findet bei  $\sim 300$  K seinen Abschluß und lässt bei höheren Temperaturen schließlich nur noch zwei äußerst schwache Signale erkennen, die mit der partiellen Konvertierung von Ethen zu Ethylidin korreliert sind. Das Spek-

**Abb. 5-12:**  
UPS-Temperserie nach Ethen-Sättigungsvorbelegung bei 150 K.







**Abb. 5-13:**  
Entfaltung eines  
UP-Spektrums  
nach Ethen  
Adsorption bei  
T<sub>ads</sub> = 350 K.

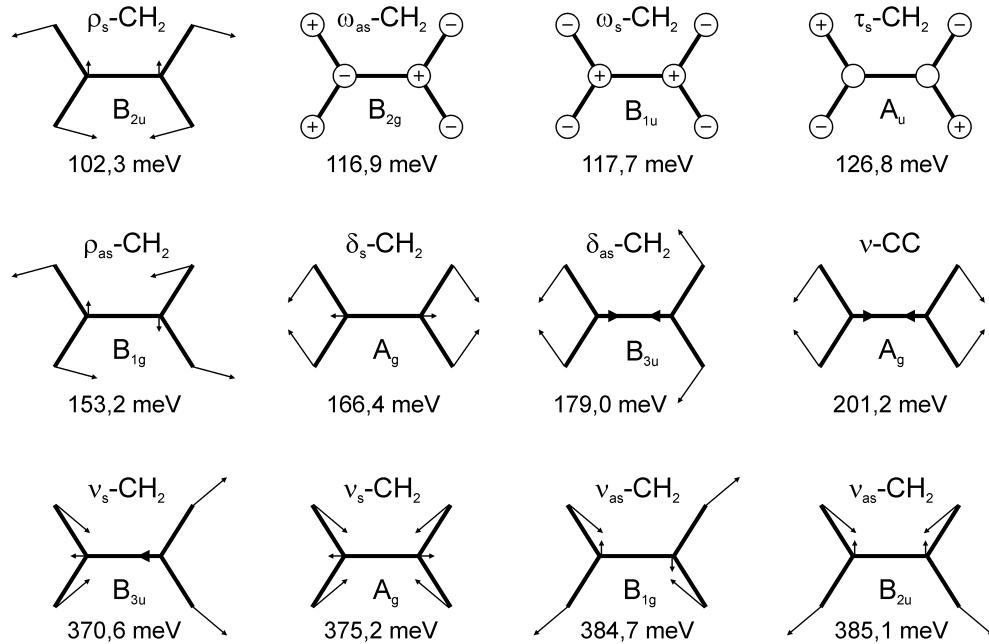
trum einer nahezu vollständig ausgebildeten Ethylidin-Lage, welche durch direkte Adsorption von Ethen bei 350 K erzeugt wurde, zeigt Abb. 5-13. Eine Entfaltung des Spektrums liefert zwei Zustände bei 6,7 eV und 7,7 eV, deren relativer Abstand im Rahmen des Messfehlers mit Messungen von Lloyd und Tysoe übereinstimmt [Tys83, Llo83]. In Anlehnung an Tysoes winkelaufgelöste Messungen erfolgt eine Zuordnung des Zustandes bei 6,7 eV zur  $\sigma_{CC}$ -Bindung des Ethylidins, während der bei 7,7 eV gelegene Zustand aus dem  $\pi_{CH_3}$ -Orbital resultiert. Eine grobe Abschätzung auf Basis der TDS-Messungen und der UPS-Peakflächen liefert hier eine auf die Ethylidin-Sättigungsbedeckung bezogene, durch Tempern einer vorbelegten Oberfläche maximal erreichbare Ethylidinbildung von 0,1 ML. Eine Ordnung der Ethylidin-Lage konnte nach Ethen-Adsorption nicht nachgewiesen werden, lässt sich laut Literatur aber in Form einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur durch Heizen von koadsorbiertem Acetylen und Wasserstoff auf 350 K herstellen [San98].

### 5.3.4 HREELS-Untersuchungen

Die nun folgenden schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einer Primärenergie des einfallenden Elektronenstrahls von 5 eV durchgeführt und sind, sofern nicht gesondert erwähnt, in spiegelnder Geometrie aufgenommen. Für die Beobachtbarkeit der Schwingungen gelten die im Theorieteil beschriebenen Wechselwirkungsmodelle und Auswahlregeln der Dipol- und Stoßstreuung. In der Gasphase besitzt das Ethen aufgrund seiner Zugehörigkeit zur Symmetriegruppe  $D_{2h}$  12 Normalmoden, welche in Abb. 5-14 mit den entsprechenden Energien, Symmetrien sowie ihrem Charakter dargestellt sind.

Lediglich die totalsymmetrischen Moden mit  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  und  $B_{3u}$  sind IR-aktiv, während sich die Moden mit  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  mittels Raman-Spektroskopie beobachten lassen. Zur Bezeichnung der Schwingungen wird die in der Literatur übliche Nomenklatur verwendet, die sich nach der Bewegungsform richtet. Streckschwingungen werden demnach mit  $\nu$  bezeichnet, Torsionsschwingungen mit  $\tau$ , Deformationsschwingungen mit  $\delta$ , wagging-Moden mit  $\omega$  und rocking-

**Abb. 5-14:**  
Die 12 Normalmoden des Ethens in der Gasphase nach [Her45].



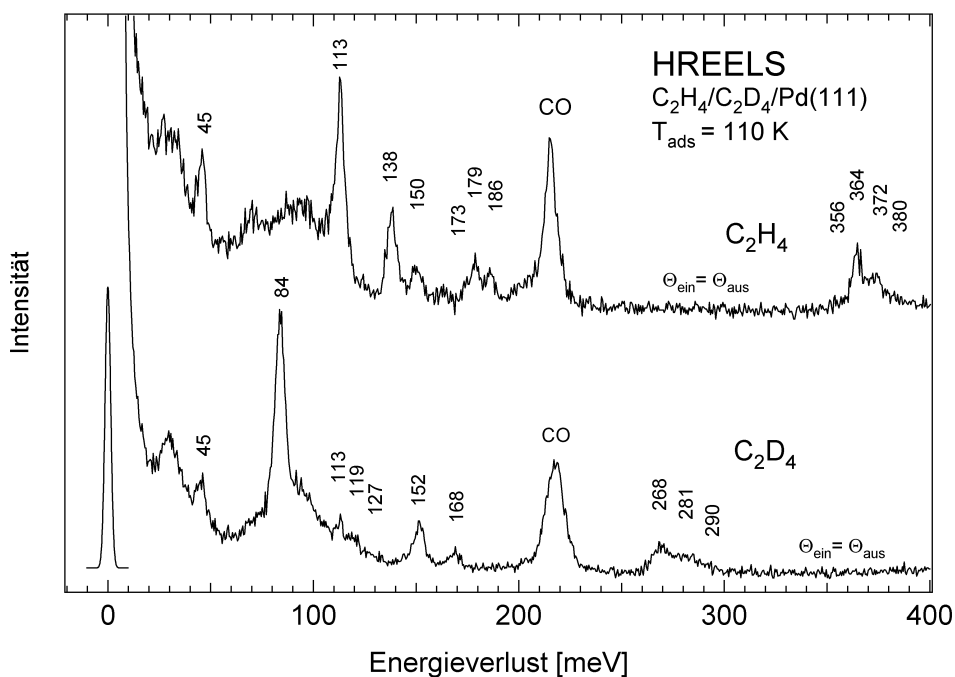
Moden mit  $\rho$ . Symmetrische und asymmetrische Schwingungen sind durch entsprechend angehängte Indizes kenntlich gemacht.

Im Falle des adsorbierten Moleküls wird unter der Annahme einer hinreichend starken Wechselwirkung die Symmetrie des Adsorptionskomplexes zugrundegelegt. Unter der gemeinhin üblichen Vernachlässigung tieferer Substratlagen ergeben sich auf der sechszähligen Oberfläche demnach Symmetrien mit  $C_{2v}$ ,  $C_2$ ,  $C_s$  oder  $C_1$ , deren Auswirkungen auf die dipolaktiven Moden mit  $A_1$ ,  $A'$  oder  $A$  in Tab. 5-3 aufgeführt sind.

**Tab. 5-3:**  
Zuordnung der irreduziblen Darstellungen in verschiedenen Symmetriegruppen.

$D_{2h}$	$A_g$	$A_u$	$B_{1g}$	$B_{1u}$	$B_{2g}$	$B_{2u}$	$B_{3g}$	$B_{3u}$
$C_{2v}$	$A_1$	$A_2$	$A_2$	$A_1$	$B_1$	$B_2$	$B_2$	$B_1$
$C_2$	$A$	$A$	$A$	$A$	$B$	$B$	$B$	$B$
$C_s^1$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$
$C_s^2$	$A'$	$A''$	$A''$	$A'$	$A''$	$A'$	$A'$	$A''$
$C_1$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$	$A$

Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln erfolgt die Schwingungszuordnung im folgenden durch Vergleiche mit der Gasphase und entsprechenden Referenzkomplexen. Abb. 5-15 zeigt eine Darstellung der Spektren von  $C_2H_4$  und  $C_2D_4$ , welche bei einer Adsorptionstemperatur von 110 K aufgenommen wurden. Die Spektren werden durch die dipolaktive  $\omega_s$ -Mode bei 113 meV bzw. 84 meV dominiert, welche normalerweise als Charakteristikum für  $\pi$ -gebundenes Ethen angesehen wird. Dem widerspricht jedoch die im Vergleich zur Gasphase deutliche Absenkung der CH-Streckschwingungen ( $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$ ), als Indiz für eine stärkere Re-



**Abb. 5-15:**  
HREEL-Spektren  
einer Monolage  
 $C_2H_4$  und  $C_2D_4$   
auf Pd(111) bei  
 $T_{ads} = 110$  K.

hybridisierung des Moleküls. Der Widerspruch löst sich durch die Annahme zweier koexistierender Spezies, von denen eine, wie weiter unten noch zu sehen sein wird,  $\pi$ -gebundenem Ethen zugeordnet werden kann. Grundlage für diese Annahme ist in erster Linie das ungewöhnliche Auftreten dreier Schwingungsmoden im Bereich zwischen 170 meV und 200 meV ( $C_2H_4$ ), sowie die Beobachtung zweier Ethen-Spezies auf Pd(110), deren Schwingungen mit den hier vorliegenden nahezu identisch sind [Oku00]. Beide Spezies ließen sich durch Zugabe von koadsorbiertem Wasserstoff separieren und wurden als stärker beziehungsweise schwächer  $\pi$ -gebundenes Ethen identifiziert. In Anbetracht der Ergebnisse von den Oberflächenlegierungen und durch Vergleich mit Zeises Salz ist eine Zuordnung der Schwingung bei 186 meV bzw. 168 meV zur  $\nu_{CC}$ -Mode möglich, während die Bande bei 113 meV bzw. 84 meV zumindest teilweise von der  $\omega_s$ -Mode der  $\pi$ -gebundenen Spezies herrührt. Weitere eindeutige Zuordnungen lassen sich für diese Spezies aufgrund schwacher Signalintensitäten und der Überlagerung mit der koexistierenden Spezies nicht vornehmen. Die zweite Spezies, welche in Abwesenheit von Wasserstoff ebenfalls auf Pd(110) beobachtet und als  $\pi$ -gebundenes Ethen gedeutet wurde, erfährt im Rahmen der vorliegenden Messungen eine neue Interpretation. Die nach Ausschluss der  $\pi$ -Spezies verbleibenden Schwingungen (siehe Abb. 5-17 und Abb. 5-21) sind unter Berücksichtigung der nahezu vollständig vorliegenden Isotopenverschiebung in sehr guter Übereinstimmung mit dem Komplex  $(\eta_2-C_2H_4)Os(CO)_4$ , in dem die Ethen-Metall-Bindung einem „Metallacyclopropan“ entspricht. Diese Dreizentrenbindung, bei der zwei an ein Substratatom koppelnde  $\sigma$ -Bindungen auftreten, wird in Anlehnung an Sheppards Klassifizierung im folgenden als  $(\pi\sigma)$ -Spezies bezeichnet. Tab. 5-4 zeigt eine Gegenüberstellung der Modenzuordnung beider Spezies mit den Modellkomplexen für  $\pi$ - und  $(\pi\sigma)$ -gebundenes Ethen.

Die HREELS-Untersuchungen von Gates et al. für eine Adsorptionstemperatur von 150 K sind in Anbetracht der schlechteren Spektrometerauflösung zumindest im mittleren Energiebereich in annähernder Übereinstimmung mit den vorliegenden Messungen [Gat82]. Während die Autoren ihre Spektren, basierend auf der  $\nu_{CC}$ -Mode bei 186 meV und einer  $\nu_{CH}$ -Mode bei 371 meV, in Form einer einzelnen  $\pi$ -gebundenen Spezies deuteten, legte Neurock aufgrund theoretischer Berechnungen bereits eine Deutung im Sinne koexistierender  $\pi$ - und di- $\sigma$ -Spezies nahe. Die auffälligen Diskrepanzen im Bereich der Metall- und CH-Streckschwingungen, vor allen Dingen das Auftreten der für eine agostische Bindung typischen Soft-Mode bei 344 meV und der  $\nu_M$ -Mode bei 32 meV, lassen sich durch die Dominanz einer verkippten  $\pi$ -gebundenen Spezies erklären. Stacchiolas RAIRS-Untersuchungen bei 80 K sind demgegenüber lediglich durch eine starke Bande bei 136 meV, sowie eine schwächere bei 361 meV charakterisiert, die den nicht aufgelösten  $\omega$ -,  $\nu_{CC}$ -Moden und einer symmetrischen CH-Streckschwingung zugeschrieben werden [Sta01]. Die Dipolaktivität sowie die Bandenlagen sind zumindest ansatzweise mit der in Tab. 5-4 getroffenen Zuordnung für die stärker hybridisierte Spezies verträglich.

**Tab. 5-4:**  
Zuordnung der Schwingungsmoden von  $C_2H_4$  und  $(C_2D_4)$  auf Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

Mode	( $\eta_2$ - $C_2H_4$ ) Os(CO) <sub>4</sub> [Ans94]	Pd(111) ( $\pi\sigma$ )- Spezies	K[ $C_2H_4$ ]Pt Cl <sub>3</sub> [Oku00]	Pd(111) $\pi$ -Spezies
Pd-C <sub>s</sub>	46 (45)	<b>45 (45)</b>	51 (48)	
Pd-C <sub>as</sub>	66 (63)		62 (56)	
$\rho_s$	97 (83)		90 (66)	
$\rho_{as}$	103 (74)	<b>109 (-)</b>	105 (75)	
$\omega_s$	118 (97)	<b>115 (-)</b>	122 (95)	<b>113 (84)</b>
$\omega_{as}$	131 (95)		126 (102)	
$\nu_{CC}$	142 (116)	<b>138 (113)</b>	189 (169)	<b>186 (168)</b>
$\tau$ -CH <sub>2</sub>	143 (111)	<b>150 (119)</b>	148 (-)	
$\delta_{as}$	179 (132)	<b>173 (127)</b>	178 (132)	
$\delta_s$	183 (155)	<b>179 (152)</b>	155 (120)	
$\nu_s$ -CH <sub>2</sub>	372 (270)	<b>356 (-)</b>	374 (274)	
$\nu_s$ -CH <sub>2</sub>	373 (274)	<b>364 (268)</b>	377 (278)	
$\nu_{as}$ -CH <sub>2</sub>	379 (290)	<b>372 (281)</b>	385 (291)	
$\nu_{as}$ -CH <sub>2</sub>	381 (286)	<b>380 (290)</b>	387 (294)	

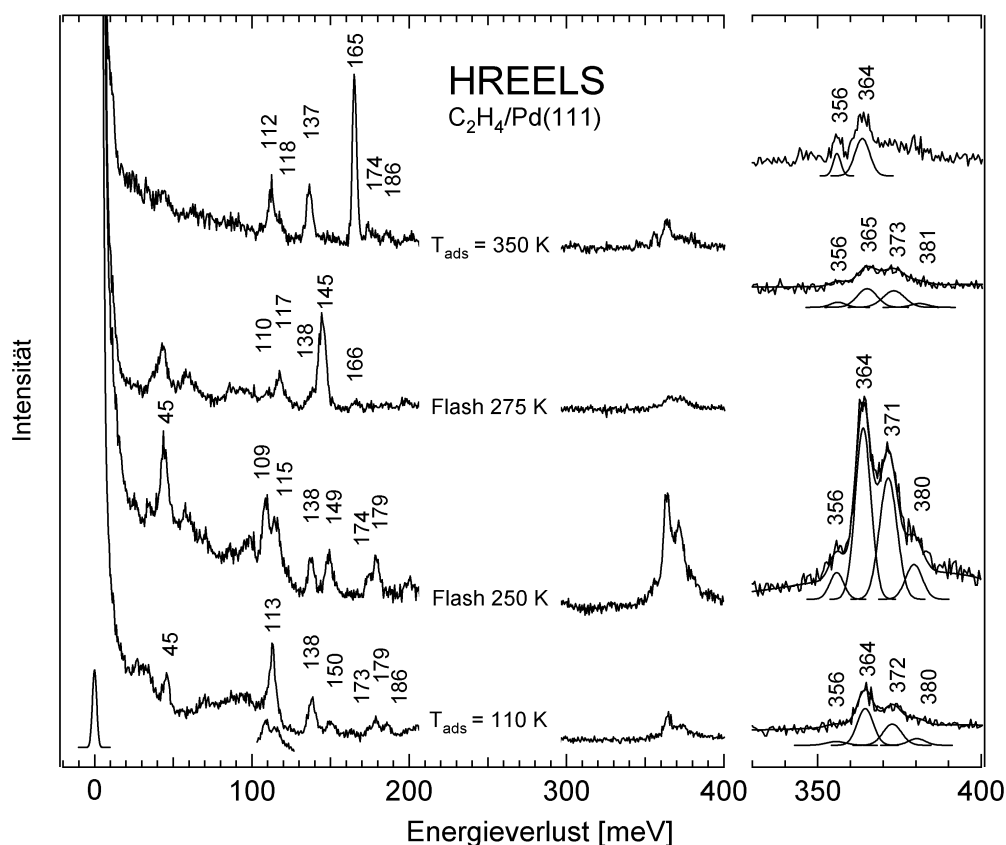
Aufgrund der Intensitätsverhältnisse in den vorliegenden HREEL-Spektren gibt es keine Hinweise, die auf ein Verkippen beider Spezies unterhalb 150 K hindeuten.

Um die Hybridisierung der Kohlenstoffatome quantitativ zu erfassen, haben Stuve und Madix den  $\pi\sigma$ -Parameter eingeführt, der sich aus den Frequenzen der  $\nu_{CC}$ - und  $\delta_s$ -CH<sub>2</sub>-Mode errechnet und so normiert ist, dass er für gasförmiges Ethen den Wert 0 und für C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> als klassisches Modell für di- $\sigma$ -gebundenes Ethen den Wert 1 annimmt [Stu85]. Aufgrund der starken Kopplung beider Moden wird für Band I der höherenergetische und für Band II der niederenergetische Wert des Moden-Paares eingesetzt. Die folgende Formel bezieht sich auf vollständig deuteriertes Ethen, da dessen Parameter im allgemeinen als aussagekräftiger erachtet wird [Ben88].

$$\pi\sigma(C_2D_4) = \left( \frac{187,8 - \text{BandI}}{187,8} + \frac{121,6 - \text{BandII}}{121,6} \right) / 0,366$$

Einsetzen der Werte aus Tab. 5-4 für die ( $\pi\sigma$ )-Spezies, liefert einen  $\pi\sigma$ -Parameter von 0,71. Geht man davon aus das die ( $\pi\sigma$ )-Spezies die eigentlich dominierende Spezies ist, so spricht dieser Wert in Übereinstimmung mit den UPS-Daten für eine starke Rehybridisierung der Kohlenstoffatome von ( $\pi\sigma$ )-gebundenem Ethen.

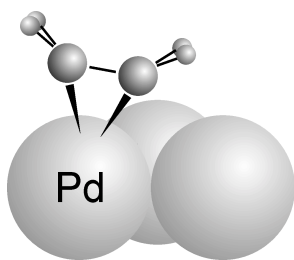
Abschließend werden die HREELS-Messungen zum Temperverhalten von Ethen auf Pd(111) vorgestellt, die in Abb. 5-16 exemplarisch dargestellt sind.



**Abb. 5-16:** HREEL-Spektren von Ethen für verschiedene Temperaturen in spiegelnder Geometrie.

Bis zu einer Temperatur von 200 K treten in den Spektren keine auffälligen Veränderungen in den Peaklagen und Intensitäten auf, was gegen einen Adsorptionsplatzwechsel oder Umorientierung spricht. Der Flash auf 250 K bewirkt jedoch eine Dämpfung der Moden  $\pi$ -gebundenen Ethens, sowie starke Intensitätserhöhungen nahezu aller Peaks der  $(\pi\sigma)$ -Spezies, die von unwesentlichen Verschiebungen der Peaklagen begleitet werden. Auffällig ist die Aufspaltung der Bande bei 113 meV, die aus der in Abb. 5-16 angedeuteten selektiven Intensitätssteigerung und Dämpfung sich überlagernder Schwingungen resultiert. In Anlehnung an die nachfolgenden Messungen auf den Oberflächenlegierungen, sowie der von Stacchiola et al. beobachteten Desorption  $\pi$ -gebundenen Ethens bei 250 K, legen die Messungen eine Interpretation im Sinne teilweiser Desorption der schwächer gebundenen  $\pi$ -Spezies nahe. Dies geht aufgrund der nachlassenden lateralen Wechselwirkung möglicherweise mit der teilweisen Konvertierung von  $\pi$ - in  $(\pi\sigma)$ -gebundenes Ethen einher. Ob die Spezies, deren Existenz zur Beobachtung des LEED-Bildes gefordert wird, nun mit der  $\pi$ -gebundenen Minoritäts-Spezies identisch ist und ob sie aus der von Neurock vorgeschlagenen Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung oder auf einen Wasserstoff-induzierten Effekt zurückzuführen ist, lässt sich anhand der vorliegenden Daten nicht mit Sicherheit feststellen [Neu00].

**Abb. 5-17:**  
Modell der verkippten  $(\pi\sigma)$ -Spezies.



In jedem Fall bewirkt der Flash auf 250 K auch eine Bedeckungsänderung der  $(\pi\sigma)$ -Spezies (siehe UPS), die jedoch nicht alleine für die Intensitätsveränderungen verantwortlich sein kann. Vor allen Dingen die überhöhten Intensitäten im Bereich der CH-Streckschwingungen geben Anlass zu der Annahme einer leichten Verkipfung der  $(\pi\sigma)$ -gebundenen Moleküle, die aufgrund der starken Abwinklung der CH-Äste offensichtlich unter Ausschluss agostischer Bindungen (Bindung über die Wasserstoffatome) erfolgt. Für die Intensitätsänderungen sind dabei sowohl die Umorientierungen der Dipolmomente bezüglich der Oberfläche, als auch die infolge der Verkipfung sich weiter reduzierende Symmetrie des Adsorbat-Substrat-Komplexes verantwortlich. Ob es sich nun um einen koadsorbatfreien Vorläuferzustand zur Ethylidinbildung, das ja bekanntermaßen über einem dreifach Muldenplatz koordiniert ist, oder einen Effekt infolge des koadsorbierten Wasserstoffs handelt, kann wiederum nicht entschieden werden. Der Flash auf 275 K ergibt das in Abb. 5-16 dargestellte Spektrum, welches bei der Beantwortung dieser Frage ebenfalls nicht behilflich sein kann. Ethan als gesättigter Kohlenwasserstoff kann angesichts der hohen Temperatur ebenso wie vinylische Spezies aufgrund der leicht auszumachenden, intensiven  $\nu_{CC}$ -Moden ausgeschlossen werden, zumal Vinyl ( $\text{HCCH}_2$ ) wie Azad et al. gezeigt haben bereits bei 160 K zu Ethylidin konvertiert [Aza00]. Da keine eindeutige Zuordnung möglich ist, kommen schließlich sowohl Ethyliden ( $\text{HCCH}_3$ ) als auch Ethyl ( $\text{H}_2\text{CCH}_3$ ) in Betracht.

Nach einem Flash auf 300 K bildet sich schließlich Ethylidin, das infolge der geringen Oberflächenbedeckung nur anhand seiner beiden stärksten Moden bei

Mode	irr. Darst.	CH <sub>3</sub> CCO <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> [Ski81]	Theorie [Pap90]	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> /Pd(111) [Kes83]	<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> / Pd(111)</b>
δ-CCPd	E		19		
v <sub>s</sub> -CPd	A <sub>1</sub>		50	51	
v <sub>as</sub> -CPd	E		69		
ρ-CH <sub>3</sub>	E	124	113	113	<b>118</b>
v <sub>CC</sub>	A <sub>1</sub>	144	142	134	<b>137</b>
δ <sub>s</sub> -CH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	168	161	165	<b>165</b>
δ <sub>as</sub> -CH <sub>3</sub>	E	176	168	173	<b>174</b>
v <sub>s</sub> -CH <sub>3</sub>	A <sub>1</sub>	358	361	359	<b>356</b>
v <sub>as</sub> -CH <sub>3</sub>	E	363	370		<b>364</b>

**Tab. 5-5:** Zuordnung der Schwingungsmoden von Ethylidin auf Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

137 meV und 165 meV identifiziert werden konnte. Direkte Adsorption bei 350 K führte zu dem in Abb. 5-16 gezeigten Spektrum, das von den Moden des beim Abkühlen koadsorbierten  $\pi$ -gebunden Ethens überlagert wird. Durch Vergleich mit dem Modellkomplex CH<sub>3</sub>CCO<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> und den theoretischen Berechnungen von Papai konnte eine vollständige Zuordnung aller Schwingungen getroffen werden, die in Einklang mit den Messungen von Gates et al. steht und im Überblick in Tab. 5-5 aufgeführt ist [Pap90, Gat83]. Durch Heizen der bei T<sub>ads</sub> = 350 K hergestellten Ethylidinlage auf 450 K erhält man schließlich ein Spektrum mit einer ausgeprägten Bande bei 94 meV und einer etwas schwächeren Bande bei 374 meV, die ebenfalls von Gates et al. beobachtet und als CCH-Biegeschwingung, sowie CH-Streckschwingung des Ethynyls gedeutet wurden [Kes84, Nis89]. Dieselben Spektren ergeben sich auch infolge der thermischen Behandlung von Acetylen und Benzol.

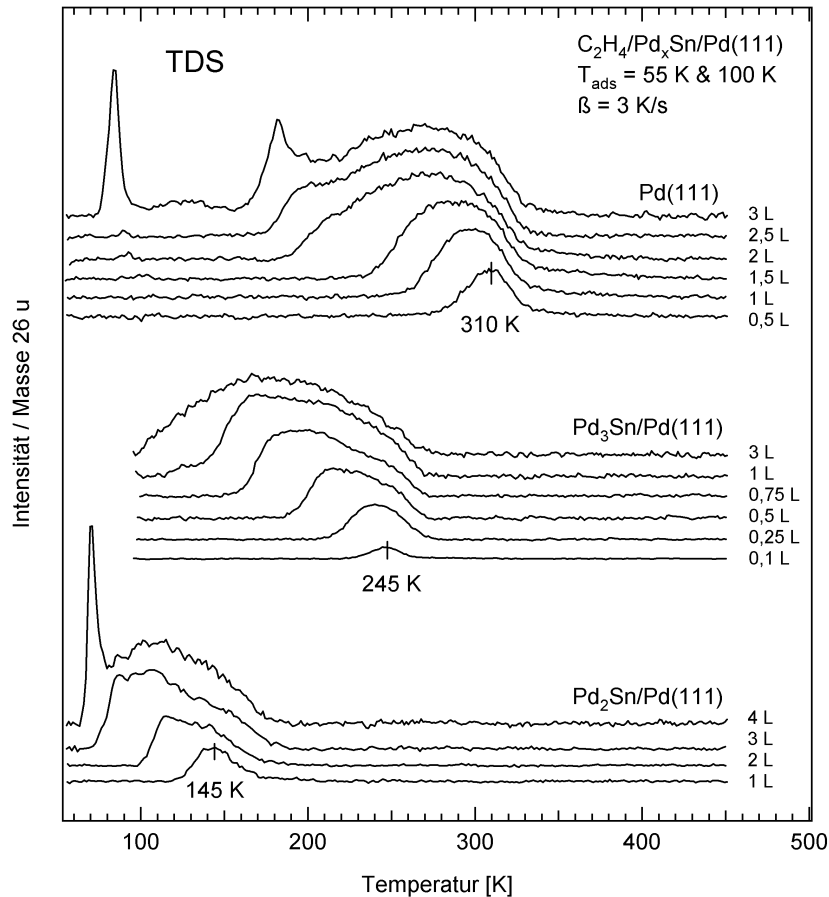
## 5.4 Die Ethen-Adsorption auf den Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen

### 5.4.1 TDS-Untersuchungen

Abb. 5-18 zeigt eine vergleichende Darstellung von TD-Serien der reinen Oberfläche mit denen der beiden Oberflächenlegierungen, die in Abhängigkeit der Ethen-Vorbelegung mit einer Heizrate von 3 K/s für die Masse 26 u aufgenommen wurden. Wie bereits auf der reinen Oberfläche, finden sich auch auf den beiden Oberflächenlegierungen keine Hinweise, die auf die Desorption von Hydrierungsprodukten bei höheren Massen hindeuten. Wasserstoffentwicklung fand bei den für die Dehydrierungsreaktionen charakteristischen Temperaturen

**Abb. 5-18:**

TD-Serien von Ethen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).



statt, ist infolge der deutlich verminderten Signalintensitäten jedoch auf die Ethen-Dehydrierung an Oberflächendefekten zurückzuführen.

Die Ethen-Desorption von der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche konnte aufgrund eines technischen Defektes lediglich oberhalb 100 K beobachtet werden und tritt nach kleinen Vorbelegungen in einem einzelnen Desorptionszustand bei 245 K auf. Diesem Zustand ist mit zunehmender Bedeckung eine massive asymmetrische Schulter vorgelagert. Eine Verschiebung der Einsatztemperatur von über 100 K entspricht den Beobachtungen auf der reinen Oberfläche, ist allerdings nicht mit der Ausbildung einer geordneten Struktur korreliert. Das Desorptionsverhalten auf der Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche ist dem der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche ähnlich, wobei die Desorption anfänglich bei 145 K erfolgt und die Verschiebung der Einsatztemperatur durch die Desorption der 2. Lage bei 70 K begrenzt wird. Aufgrund reproduzierbarer TDS-Messungen auf einer einmal präparierten Oberfläche kann davon ausgegangen werden, dass keine irreversible Reorganisation der Oberflächenlegierungen infolge der Adsorption stattfindet. Die folgenden UPS- und HREELS-Messungen geben zudem keine Hinweise auf die Existenz mehrerer Adsorptionszustände auf den beiden Oberflächenlegierungen und lassen für die Verschiebung der Desorptions-Einsatztemperatur mit zunehmender Ethen-Vorbelegung auf direkte oder indirekte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung schließen. Für die Ethen-Desorption unterhalb 150 K sind auf der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche infolge des Herstellungsprozesses der Oberflächenlegierung zudem Beiträge lokaler Pd<sub>2</sub>Sn-Phasen zu erwarten (siehe auch Kap.

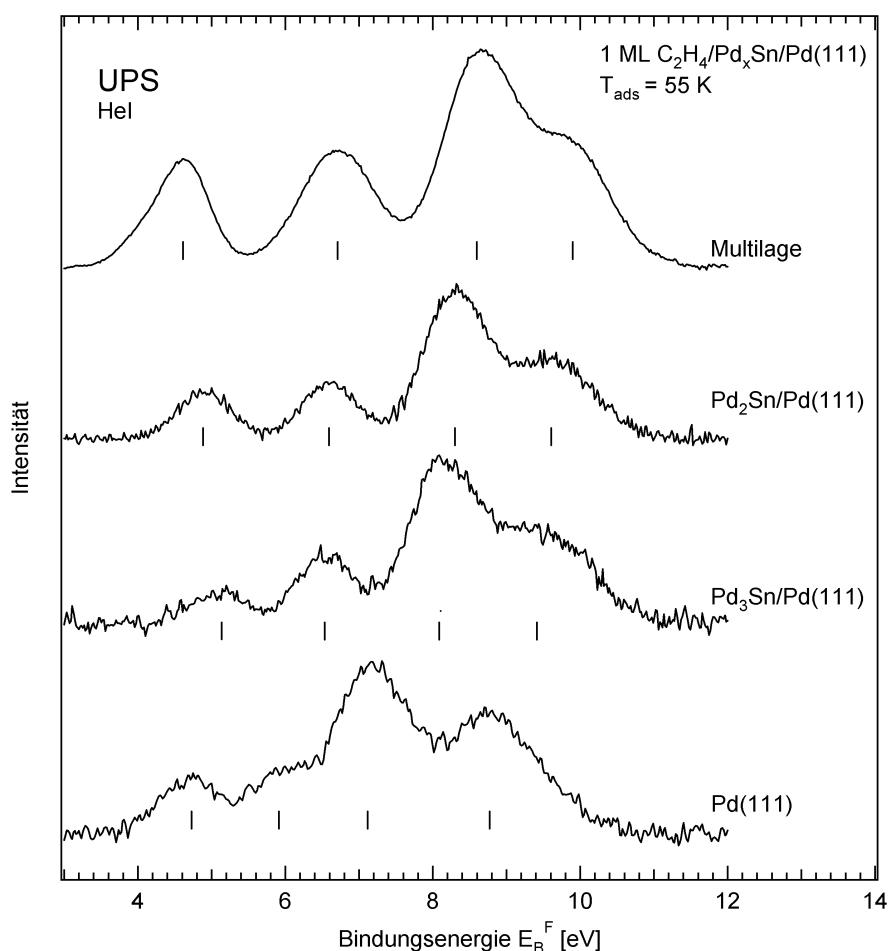


6.4). Eine gute präparierte  $p(2 \times 2)$ -Struktur stellte sich meist an der Grenze zur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ein, deren beginnende Ausbildung in seltenen Fällen sogar mittels LEED beobachtet werden konnte.

Für isolierte Ethen-Moleküle, wie sie bei kleinen Vorbelegungen vorhanden sind, ist ein Trend zu erkennen, nach dem die Ethen-Metall-Bindung, sofern man die Desorptionstemperatur als Mass heranzieht, mit zunehmendem Zinn-Anteil in der obersten Substratlage geschwächt wird. Eine Abschätzung der Desorptionsenergien nach Redhead unter Verwendung des von Tysoe vorgeschlagenen Frequenzfaktors von  $3 \cdot 10^{-9}$  Hz liefert für die Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)- und die Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche Desorptionsenergien von 46 KJ/mol beziehungsweise 27 KJ/mol. Letzterer Wert ist in exzellenter Übereinstimmung mit Neurocks berechneter Adsorptionsenergie von 27 KJ/mol für  $\pi$ -gebundenes Ethen [Neu00].

#### 5.4.2 UPS-Untersuchungen

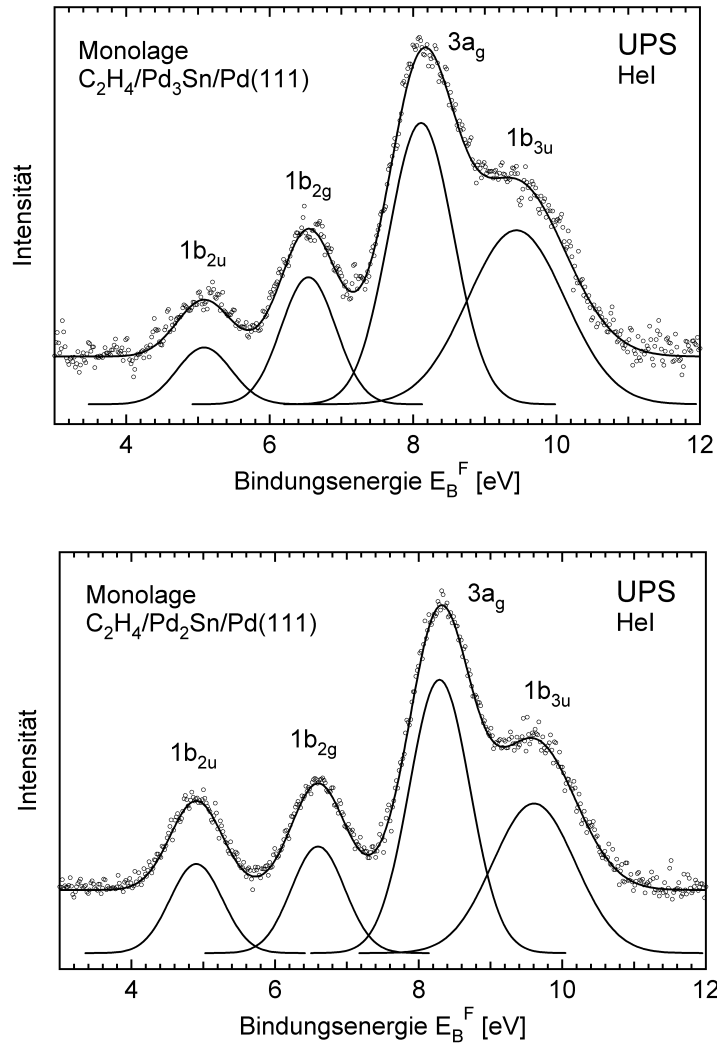
Die Ergebnisse der UPS-Untersuchungen werden anhand der Monolagen-Spektren diskutiert, da sich in den Bedeckungsreihen analog zur reinen Pd(111)-Oberfläche keine zusätzlichen Peaksysteme oder Verbreiterungen zeigten. Mit zunehmender Bedeckung traten lediglich Verschiebungen in den absoluten, nicht aber in den relativen Orbitallagen auf. In Abb. 5-19 sind die Spektren einer Monolage Ethen auf den beiden Oberflächenlegierungen der Pd(111)-Oberfläche



**Abb. 5-19:** Multi-und Monolagen-Spektren von Ethen auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd(111).

sowie einem Multilagenspektrum für Adsorptionstemperaturen von 55 K gegenübergestellt. Eine Entfaltung der Legierungsspektren findet sich in Abb. 5-20, während in Tab. 5-6 und Tab. 5-7 die ermittelten Werte der absoluten und relativen Orbitallagen aufgeführt sind.

**Abb. 5-20:**  
Entfaltung der Monolagen UPSpektren von Ethen auf Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).



**Tab. 5-6:**  
Orbitalenergien von Multi- und Monolage Ethen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).

Orbital	Multilage $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd <sub>2</sub> Sn $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd <sub>3</sub> Sn $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd(111) $E_B^F$ [eV]
1b <sub>2u</sub>	4,6	4,9	5,1	4,7
1b <sub>2g</sub>	6,7	6,6	6,5	5,9
3a <sub>g</sub>	8,6	8,3	8,1	7,1
1b <sub>3u</sub>	9,9	9,6	9,4	8,8

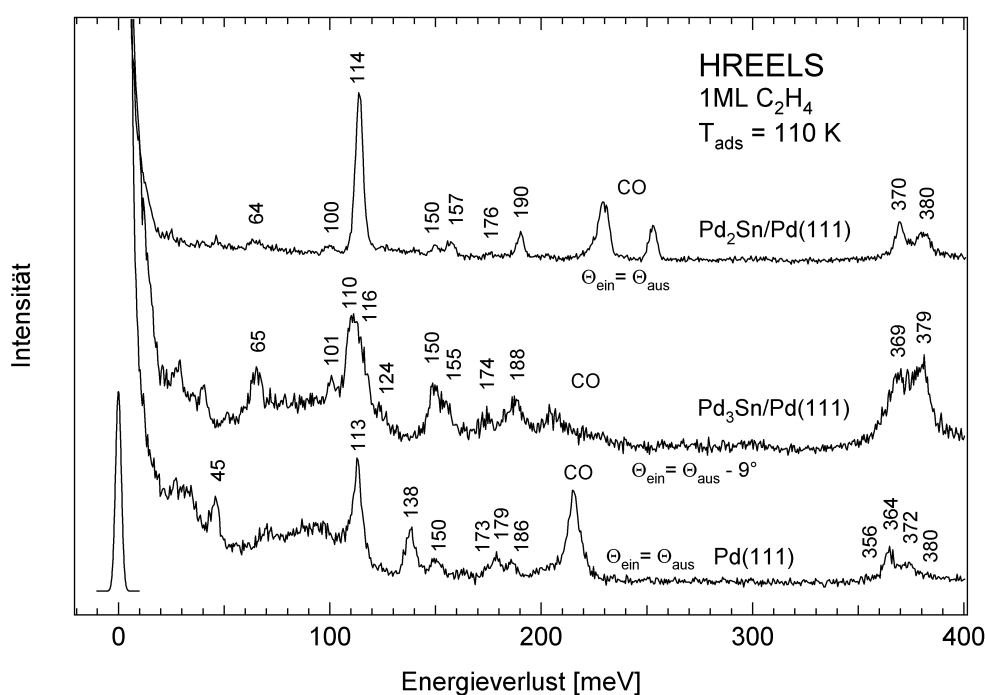
	Multilage [eV]	Monolage Pd <sub>2</sub> Sn E <sub>B</sub> <sup>F</sup> [eV]	Monolage Pd <sub>3</sub> Sn E <sub>B</sub> <sup>F</sup> [eV]	Monolage Pd(111) E <sub>B</sub> <sup>F</sup> [eV]
3a <sub>g</sub> -1b <sub>2u</sub>	4,0	3,4	3,0	2,4
3a <sub>g</sub> -1b <sub>2g</sub>	1,9	1,7	1,6	1,2
1b <sub>3u</sub> -3a <sub>g</sub>	1,3	1,3	1,3	1,7

**Tab. 5-7:**  
Auf das 3a<sub>g</sub>-Orbital bezogene, relative Orbitallagen von Multi- und Monolage Ethen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).

Der bloße optische Vergleich der Legierungsspektren mit dem Multilagenspektrum zeigt ein hohes Maß an Übereinstimmung, was sich auch in den entsprechenden Werten widerspiegelt, und legt eine Deutung im Sinne schwach hybridisierter  $\pi$ -gebundener Spezies nahe. Unter der Annahme eines durch die Adsorption unbeeinflussten 3a<sub>g</sub>-Orbitals offenbart sich eine deutliche Stabilisierung des 1b<sub>2u</sub>-Orbitals im Sinne des Dewar-Chat-Duncanson-Modells, sowie eine geringfügige, vermutlich relaxationsbedingte Beeinflussung des 1b<sub>2g</sub>-Orbitals auf beiden Oberflächenlegierungen. Die Absenkung des 1b<sub>2u</sub>-Orbitals fällt auf der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche mit 1,0 eV etwas größerer als auf der Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche mit 0,6 eV aus, was angesichts der damit einhergehenden Bindungsstabilisierung in Einklang mit den TDS-Ergebnissen steht. Der Abstand in den Desorptionstemperaturen beider  $\pi$ -Spezies ist vergleichbar mit der Differenz von 100 K für di- $\sigma$ -gebundenes Ethen auf Pt<sub>x</sub>Sn/Pt(111) Oberflächenlegierungen [Tsa97].

### 5.4.3 HREELS-Untersuchungen

HREEL-Spektren einer Monolage Ethen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111) sind in Abb- 5-21 für T<sub>ads</sub> = 110 K gegenübergestellt und weisen



**Abb. 5-21:**  
HREELS-Monolagenspektren von Ethen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).

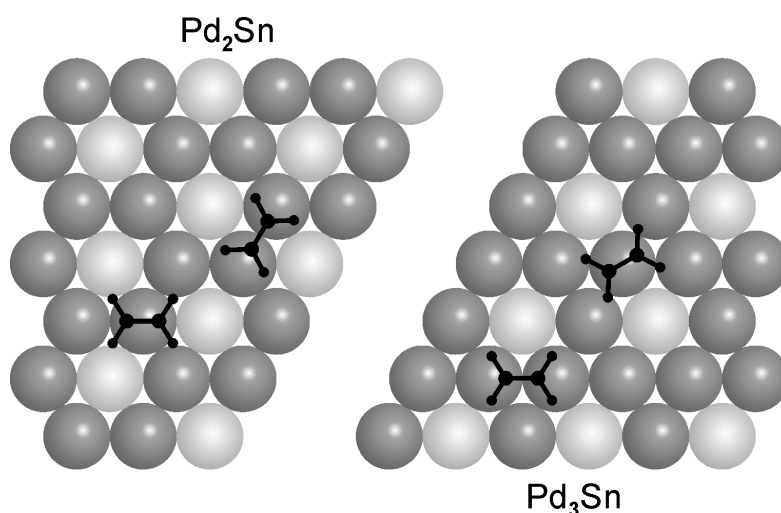
im Falle der Oberflächenlegierungen eine sehr gute Übereinstimmung mit Zeises Salz als typischem Vertreter für  $\pi$ -gebundenes Ethen auf. In Anlehnung an diesen Komplex wurde eine vollständige Zuordnung der Moden getroffen, die in Tab. 5-8 aufgeführt ist.

**Tab. 5-8:**

Gegenüberstellung der Schwingungsmoden-Zuordnung von Ethen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

Mode	K[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )PtCl <sub>3</sub> ] [Oku00]	Pd <sub>2</sub> Sn/Pd(111)	Pd <sub>3</sub> Sn/Pd(111)	Pd(111) ( $\pi\sigma$ )-Spezies
Pd-C <sub>s</sub>	51			<b>45</b>
Pd-C <sub>as</sub>	62	<b>64</b>	<b>65</b>	
$\rho_s$	90	<b>100</b>	<b>101</b>	
$\rho_{as}$	105		<b>110</b>	<b>109</b>
$\omega_s$	122	<b>114</b>	<b>116</b>	<b>115</b>
$\omega_{as}$	126		<b>124</b>	
$\tau$ -CH <sub>2</sub>	148	<b>150</b>	<b>150</b>	<b>150</b>
$\delta_{as}$	155	<b>157</b>	<b>155</b>	<b>173</b>
$\delta_s$	178	<b>176</b>	<b>174</b>	<b>179</b>
$\nu_{CC}$	189	<b>190</b>	<b>188</b>	<b>138</b>
$\nu_s$ -CH <sub>2</sub>	374			<b>356</b>
$\nu_s$ -CH <sub>2</sub>	377	<b>370</b>	<b>369</b>	<b>364</b>
$\nu_{as}$ -CH <sub>2</sub>	385			<b>372</b>
$\nu_{as}$ -CH <sub>2</sub>	387	<b>380</b>	<b>379</b>	<b>380</b>
$\pi\sigma$ -Param.	0,36	<b>0,31</b>	<b>0,37</b>	<b>0,71</b>

Auffällig in den Spektren der Oberflächenlegierungen ist das Fehlen der  $\nu_{CC}$ -Mode ( $\pi\sigma$ )-gebundenen Ethens bei 138 meV, sowie die wesentlich geringere Absenkung der CH-Streckschwingungen ( $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$ ), die jetzt im Bereich der Gasphasenwerte liegen. Die Verschiebung der Moden folgt auf beiden Oberflächen den mittels TDS und UPS festgestellten Trends, mit einer etwas stärkeren Hybridisierung der  $\pi$ -Spezies auf der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche. Dies wird anhand der gekoppelten  $\delta_{as}$ - und  $\nu_{CC}$ -Mode am deutlichsten, welche sich bei 155 meV und 188 meV beziehungsweise 157 meV und 190 meV wiederfinden. Eine auf diesen Werten basierende quantitative Erfassung der Hybridisierung mittels  $\pi\sigma$ -Parameter liefert im Falle der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche einen Wert von 0,37, während sich für die Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche ein Wert von 0,31 ergibt. Die



**Abb. 5-22:**  
Mögliche Adsorptionskomplexe von Ethen auf den Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen.

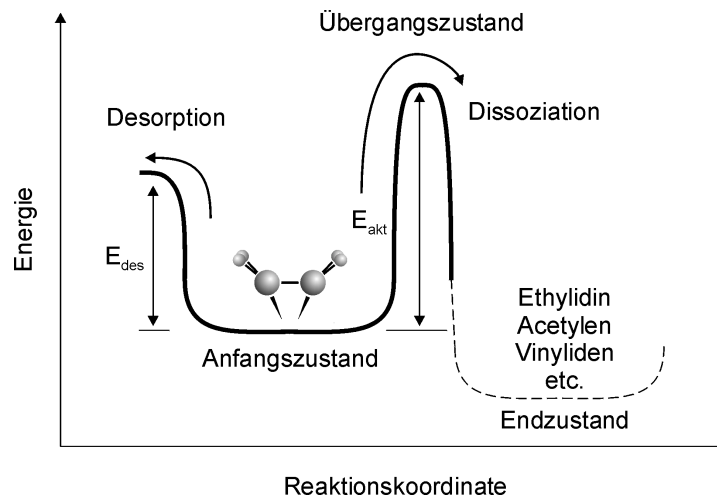
Intensitätsmuster der HREEL-Spektren geben schließlich keine Hinweise, die auf eine Verkippung des Moleküls hindeuten. Ebenso wenig konnten Dehydrierungsprodukte nach Tempern der vorbelegten Oberflächen oder direkter Adsorption bei höheren Temperaturen nachgewiesen werden.

#### 5.4.4 Diskussion

Die vorliegenden Messungen sind in qualitativer Übereinstimmung mit den Cluster-Untersuchungen von Hill, als auch den Messungen zur Ethen-Adsorption auf den Sn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen und belegen eine mit zunehmendem Zinn-Anteil in der obersten Substratlage erfolgende Schwächung der Adsorbat-Substrat-Bindung sowie der Rehybridisierung [Hil00, Tsa97]. Angesichts der geringen Molekülausdehnung und der experimentell gefundenen, einfachen Koordination von Ethen auf beiden Oberflächenlegierungen (siehe Abb. 5-22) ist dies vermutlich auf den elektronischen Beitrag der Zinn Atome zurückzuführen. Dies lässt sich nach der Theorie von Hammer und Nørskov [Ham00], durch die Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes mit steigendem Zinn-Gehalt der obersten Substratlage zu höheren Bindungsenergien verstehen, in deren Folge eine geringere Wechselwirkung besetzter Pd-d-Band-Zustände mit unbesetzten (antibindenden) Molekülorbitalen auftritt. Der höhere Zinn-Gehalt in tieferliegenden Atomlagen der Pd<sub>3</sub>Sn- im Vergleich zur Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung wirkt sich scheinbar unwesentlich auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung aus.

Zum Schluß soll noch der Frage nach der verminderten Reaktivität beider Oberflächenlegierungen nachgegangen werden. Dabei sind sowohl geometrische als auch elektronische Einflüsse auf die Ausgangszustände (Ethen), mögliche Endzustände (Produkte) und deren vorgelagerte Übergangszustände zu berücksichtigen. Aus geometrischer Sicht erfordert der Ablauf einer Reaktion hinreichend grosse Pd-Ensemble zur Abstraktion einzelner Wasserstoffatome in den Übergangszuständen und zur Aufnahme der Produkte. Für die ausbleibende Bildung von Ethylidin scheint zumindest im Falle der Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung die Annahme einer sterischen Blockierung des Produktes sinnvoll, da keine Pd<sub>3</sub>-En-

**Abb. 5-23:**  
Vereinfachtes  
Energieschema  
der konkurrieren-  
den Prozesse  
Desorption und  
Dissoziation.



semble vorhanden sind. Grund zu dieser Annahme gibt die hexagonale Rekonstruktion quadratischer Oberflächen, die infolge der Ethylydinbildung auftritt [Pal02]. Neben dieser Reaktion, für deren Aufnahme die Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung ein Ensemble zur Verfügung stellt, sind mit der Bildung von Vinyl, Vinyliden oder Acetylen jedoch weitere, nicht an Dreifachmuldenplätze gebundene, Produkte denkbar. Sterische Einflüsse in Form grösserer Ensembles zur Aufnahme des abgespaltenen Wasserstoffs, wie sie von Tsai bei der ausbleibenden Dehydrierung von Ethen auf Pt<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen angeführt wurden, scheinen aufgrund der hohen Mobilität des Wasserstoffs wenig plausibel [Tsa97]. Aus rein sterischer Sicht liegt es daher nahe, die Ursache der geringen Reaktivität auf die Blockierung von Übergangszuständen zurückzuführen.

Eine weitere Erklärung bietet die Energetik der Reaktionen, die vereinfacht in Abb. 5-23 dargestellt ist. Desorption und Dissoziation stellen stets konkurrierende Prozesse dar, deren Effizienz durch die Höhe der entsprechenden Aktivierungsenergien bestimmt wird. Auf der reinen Pd(111)-Oberfläche weichen die Aktivierungsenergien für die Ethen-Desorption und die Dehydrierung zu Ethylydin offensichtlich nicht stark voneinander ab und bedingen eine kinetische Hemmung der Bildung von Ethylydin. Höhere Produktkonzentrationen ließen sich auf der reinen Pd(111)-Oberfläche durch Adsorption bei höheren Temperaturen gewinnen. Auf den Oberflächenlegierungen treten aufgrund der schwächeren Ethen-Substrat-Wechselwirkung hingegen kleinere Aktivierungsenergien für die Desorption und, als Folge der geringeren Rehybridisierung des Moleküls, höhere Aktivierungsenergien für alle denkbaren Dissoziationsprozesse (Vinyliden, Ethylydin etc.) auf. Beides führt zu einer Begünstigung der Desorption gegenüber der Dissoziation. Dass auf beiden Oberflächenlegierungen eine kinetische Hemmung möglicher Reaktionen vorliegt, kann vermutlich ausgeschlossen werden, da selbst nach Ethen-Dosierung mit höherem Ethen-Partialdruck und bei höheren Proben Temperaturen keine Produkte nachgewiesen werden konnten. Neben der Aktivierungsenergie für die Dissoziation ist schließlich noch die energetische Lage der Produkte ausschlaggebend. Höhere Produktkonzentrationen lassen sich nur dann erreichen, wenn die Produkte energetisch unter den Edukten

liegen. Geht man von den Desorptionstemperaturen aus, so scheint mit Acetylen (siehe Kap. 6.4) auf beiden Oberflächenlegierungen mindestens ein Produkt zu existieren, das diese Bedingung erfüllt. Wenn auch andere Faktoren nicht gänzlich ausgeschlossen werden können, so geht aus obiger Diskussion doch hervor, dass den Übergangszuständen, seien sie nun sterisch blockiert oder energetisch stark angehoben, eine tragende Rolle bei der Unterbindung der Oberflächenreaktionen zukommt.

## 5.5 Die Ethen-Adsorption im Überblick

### Pd(111)

- Unterhalb 150 K intakte Adsorption als ( $\pi\sigma$ )-Spezies (Metallacyclopropan)
- Koexistierende  $\pi$ -Spezies infolge von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen oder koadsorbierten Wasserstoffs
- Geordnete ( $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ )R30° -Struktur nach Flash auf 175 K mit vermutlich 3 oder 4 Molekülen pro Einheitszelle  $\rightarrow \Theta_{\max} = 0,33$  ML
- Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung bei 180 K begleitet von teilweiser Desorption
- Desorption der  $\pi$ -Spezies und Verkippen der ( $\pi\sigma$ )-Spezies bei 250 K
- Partielle Umwandlung in ein Ethylisches Produkt (Ethyliden (HCCH<sub>3</sub>), Ethyl (H<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)) nach Flash auf 275 K
- Desorption von Ethen und partielle Dehydrierung zu Ethylidin ( $\equiv$ CCH<sub>3</sub>) bei 300 K
- Dehydrierung des Ethylidins zu Ethynyl (CCH) oberhalb 420 K
- Oberhalb 550 K vollständige Dehydrierung von Ethynyl zu Graphit

### Pd<sub>x</sub>Sn/Pd(111)

- Intakte Adsorption mit jeweils nur einem Adsorptionszustand
- Einfach koordinierte  $\pi$ -Bindung ( $\eta_1$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) an Pd-Atome
- Abnehmende Rehybridisierung und Adsorbat-Substrat-Bindungsstärke mit zunehmendem Zinn-Anteil in der obersten Substratlage

*Grund: Durch die Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes bedingte geringere Rückbindung zwischen besetzten Pd-d-Band-Zuständen mit unbesetzten Adsorbat-Zuständen.*

	Desorptions -energie (niedrige Bedeckungen) [KJ/mol]	UPS $\pi_{CC}$ - $\sigma_{CC}$ Orbital [eV]	HREELS  $\pi\sigma$ - Parameter
Pd(111)	59	2,4	0,71
Pd <sub>3</sub> Sn/Pd(111)	46	3,0	0,37
Pd <sub>2</sub> Sn/Pd(111)	27	3,4	0,31

- Keine Dehydrierung



---

# 6

## Die Acetylen-Adsorption

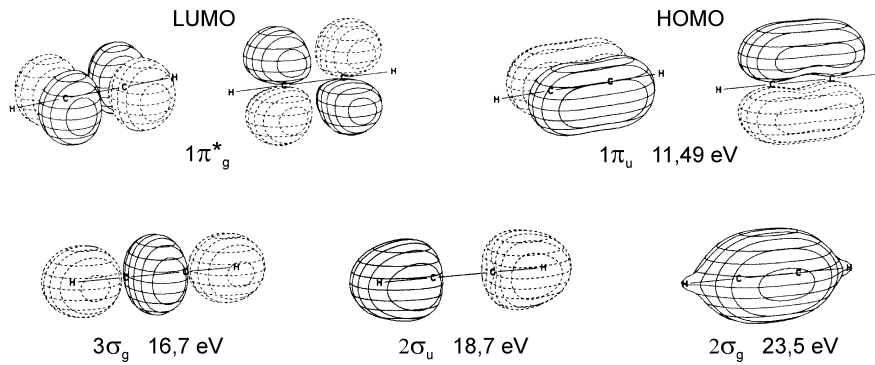
Acetylen auf der Pd(111)-Oberfläche ist als Modell für die Adsorption von Alkinen an Übergangsmetallen von besonderer Bedeutung, da in diesem System eine Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol beobachtet wird. Die geordneten zinnmodifizierten Oberflächenlegierungen sind dabei insofern interessant, da die bezüglich der Trimerisierung unreaktive Pt(111)-Oberfläche durch Zulegieren von Zinn unter Ausbildung geordneter Oberflächenstrukturen katalytisch aktiviert werden konnte [Xu93, Sza95].

### 6.1 Die Bindung von Acetylen an Übergangsmetalle

Das Acetylen ( $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$ ) ist der einfachste Vertreter der sogenannten Alkine, welche durch eine Dreifachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen charakterisiert sind. Diese setzt sich aus der gegenseitigen Überlagerung von  $sp$ -Hybridorbitalen, sowie den beiden nicht hybridisierten  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitalen der beteiligten Kohlenstoffatome zusammen und verleiht dem Acetylen seine lineare Gestalt. Wie bereits im Falle des Ethens ist die aus dem Überlapp resultierende Aufspaltung der jeweils parallel ausgerichteten  $p$ -Orbitale am geringsten, weshalb das energetisch zweifach entartete  $\pi_{\text{CC}}$ - und  $\pi_{\text{CC}}^*$ -Orbital wiederum das HOMO und LUMO bilden. Eine Darstellung der Molekülorbitale des Acetylens ist Abb. 6-1 zu entnehmen.

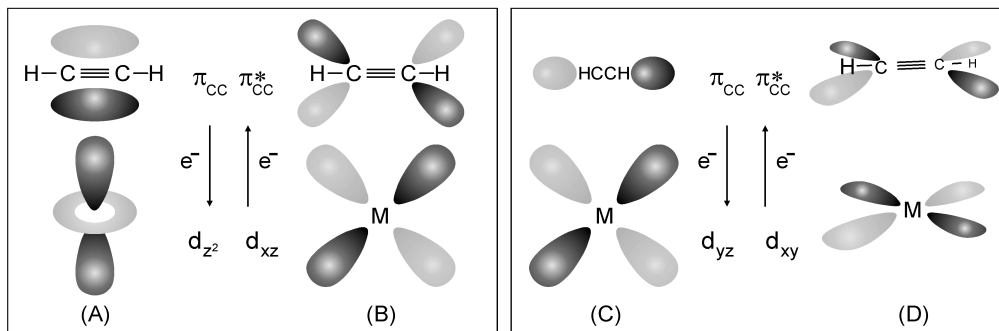
Infolge der zweifachen Entartung des HOMO's und des LUMO's, sind zusätzlich zu den vom Ethen her bekannten Hin- und Rückbindungs-Mechanismen ((A), (B)) weitere Mechanismen ((C), (D)) möglich. Eine schematische Darstellung der Mechanismen ist am Beispiel eines  $\pi$ -gebundenen, einfach koordinierten Metallkomplexes in Abb. 6-2 gezeigt. Mechanismus (C) entspricht einer

**Abb. 6-1:**  
Darstellung der  
Acetylen-Orbitale  
nach [Jor74].  
Energien nach  
[Fre98].



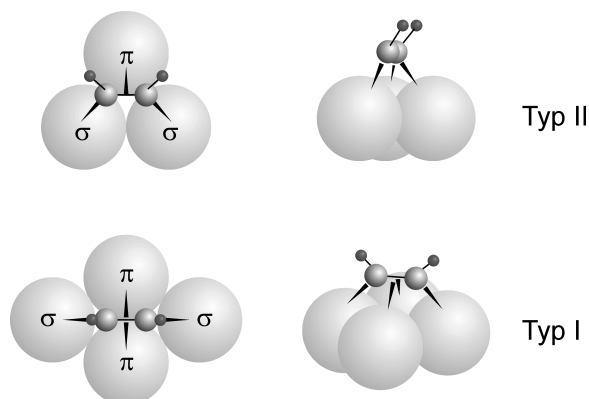
weiteren Hinbindung unter Verwendung orthogonaler  $d_{yz}$ -Orbitale, während Mechanismus (D) durch Rückbindung von  $d_{xy}$ -Metallorbitalen in das antibindende orthogonale  $\pi^*_{CC}$ -Molekülorbital erfolgt. In letzterem Fall tritt lediglich ein geringer Orbitalüberlapp auf, so dass dessen Beitrag allenfalls klein ist. Vereinfachend könnte man auch sagen, dass der primäre Unterschied zwischen der Adsorption von Alkenen und Alkinen darin liegt, dass Alkene nicht nur als 2 sondern auch als 4 Elektronen-Donor fungieren können und demzufolge stärkere Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen möglich sind.

**Abb. 6-2:**  
Schematische Dar-  
stellung der Hin-  
und Rückbin-  
dungsmechanis-  
men der Acetylen-  
Adsorption. Siehe  
auch Abb. 6-1.



Das zusätzliche  $\pi$ -Orbital eröffnet eine größere Zahl von Bindungstypen, die von der eben diskutierten einfachen  $\pi$ -Bindung zu einem Substratatom bis zur tetra- $\sigma$ -Bindung an vier Substratome reicht. Für das Acetylen wird in der Literatur zumeist zwischen zwei prinzipiellen Bindungstypen differenziert, die in Abb. 6-3 dargestellt sind und einer di- $\sigma/\pi$ -Bindung an drei Substratome (TypII), beziehungsweise der di- $\sigma/di-\pi$ -Bindung an vier Substratome (TypI) entsprechen [She88]. Typische Vertreter beider Spezies finden sich auf den Pd(111)- und Cu(111)-Oberflächen sowie den entsprechenden organometallischen Komplexen  $(HC=CH)Os_3(CO)_{10}$  und  $(HC=CH)Co_4(CO)_{10}$  [She88].

**Abb. 6-3:**  
Die di- $\sigma/\pi$ - und di- $\sigma/di-\pi$ -  
Bindung von Acetylen am  
Beispiel dichtgepackter  
Substratoberflächen.



## 6.2 Literaturübersicht

Die Adsorption von Acetylen auf Pd(111) war in der Literatur bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, nicht zuletzt aufgrund der katalytisch aktivierten Trimerisierung von Acetylen zu Benzol, welche sowohl unter UHV als auch unter Hochdruckbedingungen beobachtet werden konnte. Die relativ große und teilweise widersprüchliche Datenvielfalt macht eine selbstkonsistente, chronologische Darstellung schwierig, weshalb im folgenden versucht wird ein einheitliches Bild des Adsorptions- und Reaktionsverhaltens zu zeichnen.

LEED-Untersuchungen des Systems zeigen im Temperaturbereich zwischen 100 K und 200 K bei mittleren Bedeckungen eine  $p(2 \times 2)$ -Phase, die mit zunehmender Bedeckung in eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase transformiert [Gat82a, Tys83, Bad98, San98]. Höhere Dosen führen zu einer allgemeinen Dämpfung, allerdings nicht zu einem völligen Verschwinden der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase. Molekularstrahlexperimente belegen eine aktivierte Adsorption mit einem konstanten Haftkoeffizienten bis zu einer Bedeckung von  $\sim 0,3$  ML, sowie eine Sättigungsbedeckung von 0,46 ML, die auch in unabhängigen XPS-Messungen (0,43 ML) gefunden wurde [Tys83, Lee99]. Demgegenüber tritt in STM-Untersuchungen bei 140 K neben der  $p(2 \times 2)$ -Phase lediglich eine maximale Oberflächenbedeckung von 0,33 ML in Form einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase auf [Jan98]. HREELS, XPS und XPD legen eine in diesem Temperaturbereich nahezu bedeckungsunabhängige Adsorptionsgeometrie [Gat82, San98, Lee99, Bad98] nahe. Diese wurde übereinstimmend mit NEXAFS-, ARUPS-, Tiefsttemperatur-STM-Messungen [Hof92, Tys83, Dun98] sowie theoretischen Berechnungen [Sel90, Pac94, Clo96, Fer00] eindeutig charakterisiert und im Sinne einer  $di-\sigma/\pi$ -Bindung über einem Dreifachmuldenplatz gedeutet. Die parallel zur Oberfläche ausgerichtete und im Vergleich zur Gasphase ( $1,2 \text{ \AA}$ ) auf  $\sim 1,36 \text{ \AA}$  gedehnte C-C-Bindung ist dabei leicht vom Zentrum der Dreifachmulde in Richtung des Brückenplatzes verschoben, während die infolge der  $sp^2$ -Hybridisierung um  $\sim 123^\circ$  abgewinkelten CH-Bindungen  $\sim 18^\circ$  aus der Oberflächennormalen in Richtung des dritten Pd-Atoms verkippt sind (siehe Abb. 6-3). Die thermische Entwicklung der Acetylen-Phase zeigt neben der Benzol-Entstehung ein komplexes Verhalten, das mehrere parallel ablaufende Reaktionskanäle beinhaltet. Deren Selektivität wird wesentlich durch eine Koadsorption von Wasserstoff beeinflusst. HREELS, XPS und UPS belegen oberhalb 200 K eine teilweise Konvertierung von Acetylen zu Vinyliden ( $=CCH_2$ ), dessen Adsorptionsgeometrie mittels NEXAFS, sowie theoretischen Berechnungen charakterisiert worden ist [Gat83, Hof92, Orm94, San98, Clo99, Jun01]. Demnach ist das Vinyliden über einen dreifach Muldenplatz mit einer  $di-\sigma/\pi$ -Bindung koordiniert. Diese resultiert aus den beiden  $\sigma$ -Bindungen an zwei Brückenplatzatome und einer als Folge einer Verkipfung auftretenden Wechselwirkung des  $\pi_{CC}$ -Orbitals mit dem verbleibenden Pd-Atom. UPS-Untersuchungen legen in Abwesenheit von Wasserstoff die Existenz dieser Spezies bis  $\sim 480$  K nahe, bevor oberhalb dieser Temperatur die Fragmentierung in nicht weiter identifizierte

$C_xH_y$ -Spezies einsetzt [Orm94]. Für die thermische Stabilität des Acetylens liegen hingegen keine Daten ohne koadsorbierten Wasserstoff vor. HREELS und UPS geben jedoch Hinweise auf die thermische Stabilität des Acetylens bis zu einer Temperatur von mindestens 350 K, bevor der Zerfall in eine mögliche Ethynyl-Spezies (CCH) auftritt [Tys83, Tys84, San98].

In Anwesenheit von Wasserstoff konnte zwischen 250 K und 300 K Ethylidin ( $\equiv CCH_3$ ) nachgewiesen werden, welches oberhalb 450 K zu Ethynyl fragmentiert [Tys83, San98, Jun01]. Der zur Ethylidinbildung bereitgestellte Wasserstoff entstammt dabei nicht der teilweisen Dissoziation von Oberflächen-Spezies des Acetylens, sondern wird auf koadsorbierten Wasserstoff zurückgeführt. Eine vollständig gesättigte Ethylidinlage zeichnet sich durch die Ausbildung einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aus und kann durch Adsorption von Acetylen auf der mit Wasserstoff vorbelegten Oberfläche und anschließendes Heizen auf 350 K hergestellt werden [San98]. HREELS-Messungen weisen für die Ethylidinbildung schließlich auf einen Reaktionsmechanismus über intermediäres Vinyliden hin [Jun01].

Koadsorbiertes Wasserstoff und Acetylen lieferten zudem Ethen, welches bei  $\sim 300$  K desorbiert und für dessen Bildung eine Reaktion, die erster Ordnung in der Wasserstoff-Bedeckung ist, postuliert wurde [Orm95]. TDS- und IR-Untersuchungen mit Vinyl-Iodid legen für die Ethen-Entstehung einen Reaktionspfad von Acetylen über intermediäres Vinyl ( $HCCH_2$ ) nahe [Aza00]. Intakte Desorption von Acetylen konnte bei 200 K, in manchen Fällen zusätzlich aber auch bei 300 K beziehungsweise 500 K beobachtet werden [Gen83, Tys83, Ruc86, Orm94].

Die Benzolbildung wurde unter UHV-Bedingungen nahezu zeitgleich von Gentle, Sesselmann und Tysoe mittels TDS sowie UPS beobachtet und in der Folge durch weitere Messungen, zu denen HREELS, STM und LITD zählen, verifiziert [Gen83, Ses83, Tys83, Ruc86, Jun00, Jan98, Abd96]. In dem heute vorherrschenden Modell findet die gesamte Benzolbildung durch Cyclotrimerisierung von Acetylen über ein  $C_4H_4$ -Intermediat unterhalb 200 K statt [Pat88a, Lam94, Kal99]. Hinweise auf die mögliche Existenz eines  $C_4H_4$ -Intermediates ergaben sich dabei aus Koadsorbent-Experimenten mit Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff, in deren Folge es zur Bildung von Thiophene ( $C_4H_4S$ ), Furan ( $C_4H_4O$ ), Butadien ( $CH_2=CH-CH=CH_2$ ) und Buten ( $C_4H_8$ ) kommt [Gen89, Gel91, Orm90b, Orm95, Abd93, Abd96]. Die strukturelle Aufklärung erfolgte an dissoziativ adsorbiertem cis-3,4-Dichlorocyclobuten, ( $C_4H_4Cl_2$ ) sowie theoretischen Berechnungen und lieferte ein Metallacyclopenten mit  $35^\circ$  zur Oberfläche geneigter Molekülebene [Pat89, Orm93, Pac94].

Für die Benzolentstehung existiert eine kritische Bedeckungsschwelle, die in der Literatur in zwei Theorien diskutiert wird. In STM-Untersuchungen, bei denen eine maximale Oberflächenbedeckung von 0,33 ML in Form einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  auftrat, setzte die Benzolbildung bereits mit der Umwandlung von der  $p(2 \times 2)$ - zur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase ein [Jan98]. Das Benzol wurde dabei zu maximal 10 % aus der Acetylen-Vorbelegung und ausschließlich an Do-

mänengrenzen gebildet. Im Gegensatz dazu legen kombinierte LEED- und TDS-Untersuchungen, aus denen eine Sättigungsbedeckung von  $\sim 0,46$  ML hervorgeht, einen Mechanismus zugrunde, bei dem die Benzolbildung mit dem Einbau von Zwischenplatzmolekülen in die perfekt ausgebildete ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Phase einsetzt [Tys83, Pat88a, Lam94,]. Daraus leitet sich die Notwendigkeit kritischer Pd<sub>6</sub>- und Pd<sub>7</sub>-Ensemble ab, die weitere Bestätigung in Koadsorptionsexperimenten mit Sauerstoff findet [Orm92, Ram95]. Auf diesem Mechanismus basierende, statistische Abschätzungen ergeben eine maximale Benzolbildungsausbeute von  $\sim 28$  %, die annähernd auch aus der mittels TDS und XPS abgeschätzten Obergrenze von 25 - 35 % hervorgeht [Tys83, Orm89, Orm92]. In jedem Fall geben sowohl die STM, als auch die spektroskopischen Methoden angesichts identischer Adsorptionsgeometrien der Acetylen-Moleküle in den verschiedenen Phasen, eindeutige Hinweise auf einen kompressionsbedingten Effekt [Lam94, San98]. Koadsorptionsexperimente mit NO, unter Ausbildung getrennter NO- und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Phasen, scheinen aufgrund reduzierter Bedeckungsschwellen, sowie deutlich gesteigerter Ausbeuten die Richtigkeit dieser Annahme zu bekräftigen [Orm90a, Lee02].

Benzoldesorption findet bei niedrigen Bedeckungen in einem einzelnen Desorptionzustand bei  $\sim 500$  K statt, der bei Sättigung von einem gleichintensiven Zustand bei  $\sim 230$  K begleitet wird [Tys83, Pat88a, Ram95, Orm90, Gen83]. In Anlehnung an Untersuchungen an reinem und mit Acetylen koadsorbiertem Benzol auf der Pd(111)-Oberfläche, sowie der vermutlich unterhalb 200 K abgeschlossenen Benzolbildung, wurden die beiden Zustände in Form geneigter und flach liegender Benzol-Spezies interpretiert. Deren Auftreten resultiert aus der Kompression der Adsorbatlage beziehungsweise deren Aufhebung infolge von Desorptions- und Konvertierungs-Prozessen [Hof90, Lee00, Pat88a, Lam94].

UHV- als auch Hochdruck-Experimente auf den drei niedrigindizierten Pd-Oberflächen haben in Übereinstimmung mit Untersuchungen an Oberflächenlegierungen und Pd-Filmen gezeigt, dass es scheinbar eine, den (111) Facetten des Palladiums innewohnende Eigenschaft ist, welche die Trimerisierung von Acetylen zu Benzol am effektivsten katalysiert [Gen83, Ruc86, Yos90, Orm91, Bad95]. Im Gegensatz dazu wurde, abgesehen von der nicht zweifelsfrei geklärten Situation auf Ni(111), auf keiner weiteren (111)-Oberfläche reiner Substrate die Benzolbildung beobachtet. Eine Ausnahme bildet die Cu(110)-Oberfläche, an der die Trimerisierung von Acetylen zu Benzol mit einer Ausbeute von  $\sim 85$  % beobachtet wurde. Lomas et al. zufolge findet hier die Benzolbildung in Form eines assoziativen Reaktionsmechanismus statt, der aufgrund der selbst bei kleinsten Vorbelegungen auftretenden Inselbildung nicht mit einer Bedeckungsschwelle korreliert ist [Lom95]. Im Gegensatz zur Pd(111)-Oberfläche tritt die Desorption des reaktiv geformten Benzols, infolge eines reaktionslimitierten Prozesses, dabei lediglich in Form eines einzelnen Desorptionzustandes auf.

Untersuchungen an zahlreichen bimetallicchen Oberflächen unterschiedlicher Orientierung legen schließlich die Einflüsse struktureller als auch elektronischer Faktoren dar, die sowohl mit reduzierten als auch gesteigerten Selektivitäten ver-

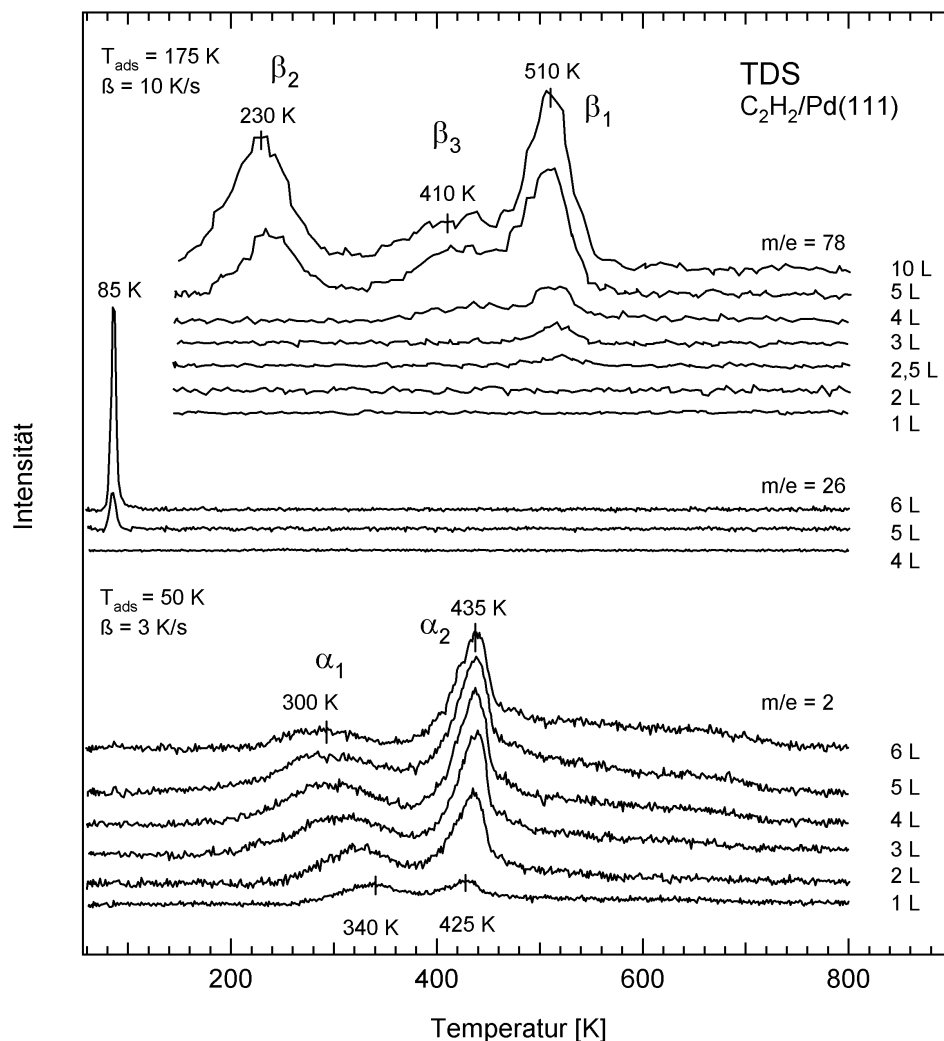
bunden sind [Bad95, Bad96, Abd98, Sto99, Abb00, Bar01]. Beispiele bezüglich der Benzolbildung sind die Aktivierung der Pt(111)-Oberfläche durch Zulegieren von Zinn und die deutlich gesteigerte Selektivität von Pd/Au-Oberflächen, deren Effizienz in erster Linie auf die elektronische Modifizierung des Substrats zurückgeführt wird [Bad95, Xu93, Sza95].

## 6.3 Die Acetylen-Adsorption auf Pd(111)

### 6.3.1 TDS-Untersuchungen

Abb.6-4 zeigt Serien von TD-Spektren, die bei einer Adsorptionstemperatur von  $T_{\text{ads}} = 50 \text{ K}$  für die Massen 2 u und 26 u in Abhängigkeit der Acetylen-Vorbeladung mit einer Heizrate von 3 K/s aufgenommen wurden. Um ein besseres Signal-Rausch Verhältnis zu erhalten, wurde bei der ebenfalls in Abb. 6-4 dargestellten Detektion des Benzols (Masse 78 u) eine höhere Heizrate verwendet. Die höhere Adsorptionstemperatur von 175 K ergab sich dabei aus den später zu diskutierenden LEED-Experimenten und erlaubt eine direkte Korrelation mit der Oberflächenbedeckung. Abgesehen von Variationen in der Dosis (L = Langmuir) sind diese Messungen jedoch mit den, bei einer Adsorptionstempera-

**Abb. 6-4:**  
TD-Spektren der Massen 2 u, 26 u und 78 u nach Adsorption von Acetylen auf Pd(111).



tur von 55 K vorgenommenen, identisch. Die Detektion der Massen 27 u und 30 u lieferte keine Hinweise auf intakte Ethen- oder Ethan-Desorption, ebenso wenig konnten höhere  $C_4H_x$ -Produkte nachgewiesen werden.

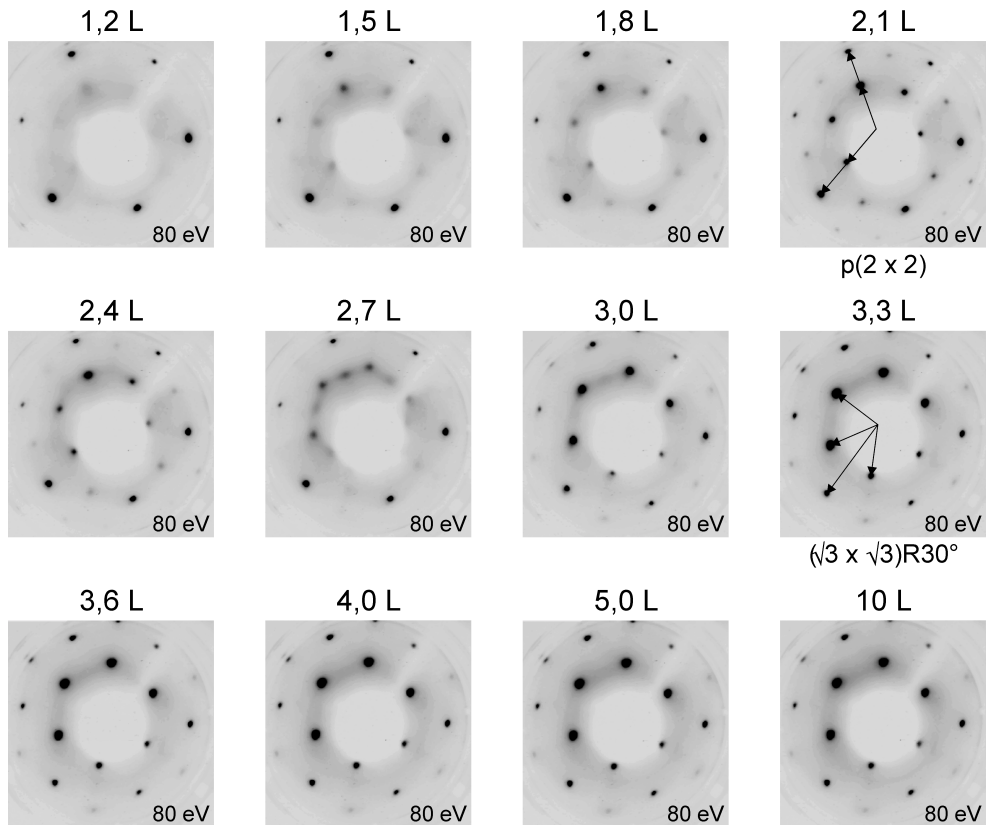
Offensichtlich tritt intakte Acetylen-Desorption erst ab einer Dosis von 5 L in einem einzelnen Desorptionszustand bei 85 K auf. Dieser besitzt nach Redhead unter Zugrundelegung eines Frequenzfaktors von  $1 \cdot 10^{13}$  Hz eine Desorptionsenergie von 21 KJ/mol und kann der Multilagensorption zugeordnet werden. Sämtliches Acetylen wird demnach entweder zu Benzol umgewandelt oder durchläuft Dehydrierungsreaktionen, die sich anhand der Wasserstoff-Desorption nachweisen lassen. Der Wasserstoff-Desorptionszustand  $\alpha_1$  bei 340 K, der mit zunehmender Vorbelegung nach 300 K verschiebt, kann koadsorbiertem Wasserstoff aus dem Restgas zugeordnet werden. Wasserstoff aus Dehydrierungsreaktionen kann aufgrund nicht nachweisbarer Fragmente unterhalb 400 K ausgeschlossen werden. Dehydrierungsreaktionen führen schließlich zu dem, mit zunehmender Bedeckung an Intensität gewinnenden Desorptionszustand  $\alpha_2$  bei  $\sim 430$  K, welcher hauptsächlich aus dem Zerfall reaktiv geformten Ethylidins zu Ethynyl hervorgeht, sowie den an diesen Zerfall anknüpfenden Folgebereich bis 700 K.

Die Benzolbildung tritt bereits ab einer Dosis von  $\sim 2,5$  L auf. Sie manifestiert sich in einem einzelnen Desorptionszustand  $\beta_1$  bei 510 K, der durch Vergleich mit den in Kapitel 7 dargestellten Referenzmessungen der Desorption liegend adsorbierten Benzols zuzuschreiben ist. Eine deutlich gesteigerte Ausbeute ist ab einer Dosis von 5 L zu beobachten. Sie ist mit dem Auftreten eines zum Desorptionszustand  $\beta_1$  gleichintensiven Zustandes  $\beta_2$  bei 230 K und einem ebenfalls in der Literatur beobachteten, mehr oder weniger ausgeprägten Zustand  $\beta_3$  bei 410 K verbunden [Tys83, Lam94]. In Anlehnung an die Interpretation von Lambert wird der Zustand bei 230 K einer, infolge der Kompression schwächer gebundenen aber nicht notwendigerweise verkippten Benzol-Spezies zugeordnet, während der Zustand bei 410 K nach Ormerod et al. mit koadsorbiertem Wasserstoff in Verbindung gebracht werden kann [Lam94, Orm95]. Die Messungen sind soweit in Übereinstimmung mit der Literatur, lassen für die im vorliegenden Fall ausbleibende Acetylen- und Ethen-Desorption jedoch lediglich den Schluß auf effektivere Konkurrenzprozesse zu [Tys83, Lam94, Orm95, Aza00]. In der Literatur stark variierende Desorptionstemperaturen für diese Prozesse deuten zudem auf eine hohe Empfindlichkeit bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit hin [Gen83, Tys83, Ruc86, Orm95, Aza00].

### 6.3.2 LEED-Untersuchungen

Um nun eine Korrelation zwischen Benzolbildung und Oberflächenbedeckung herzustellen, ist in Abb. 6-5 eine bei  $T_{ads} = 175$  K aufgenommene LEED-Dosisserie dargestellt. Die Temperatur ergab sich aus einem der LEED-Serie vorausgegangenem LEED-Temperexperiment, in dem eine bei 50 K gesättigte Oberfläche schrittweise aufgeheizt wurde. Im Temperaturbereich von 100 K bis 250 K konnte dabei eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beobachtet werden, die bei

**Abb. 6-5:**  
LEED-Aufnahmen einer Acetylen-Bedeckungsreihe für  $T_{\text{ads}} = 175 \text{ K}$ .

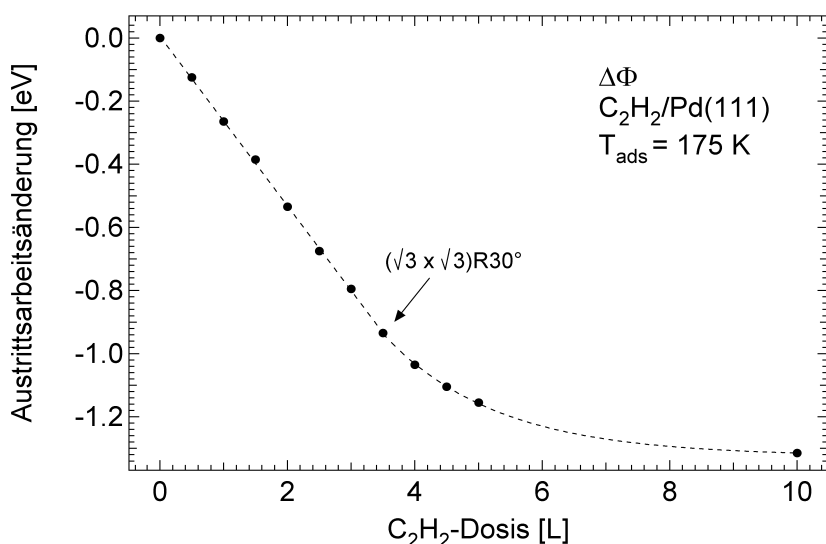


175 K maximale Ordnung erreichte. Die Dosisserie weist mit zunehmender Acetylen-Bedeckung, in völliger Analogie zur Literatur, die Ausbildung einer bei  $\sim 2,1 \text{ L}$  Perfektion erreichenden  $p(2 \times 2)$ -Phase aus, die, wie bei  $2,7 \text{ L}$  sehr schön zu erkennen ist, in die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase transformiert wird [San98, Bad98]. Wenn man die Schärfe der Spots, sowie den diffusen Untergrund als Maß für den Ordnungsgrad heranzieht so liegt es nahe, die perfekte  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase mit einer Dosis von  $3,3 \text{ L} - 3,6 \text{ L}$  zu korrelieren, die durch weiteres Dosieren geringfügige Verschlechterung erfährt. Dabei muß allerdings ein möglicherweise mit zunehmender Bedeckung abnehmender Haftkoeffizient und eine Strukturverschlechterung infolge der Benzolbildung berücksichtigt werden [Jan98].

### 6.3.3 UPS-Untersuchungen

Weitere Einblicke bieten Untersuchungen der Austrittsarbeit, die im Rahmen der nun folgenden UPS-Messungen vorgenommen wurden. Abb. 6-6 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeitänderung in Abhängigkeit der Acetylen-Vorbelegung für eine Adsorptionstemperatur von  $175 \text{ K}$ . Dieser erfolgt bis  $\sim 3,5 \text{ L}$  linear und strebt mit zunehmender Dosis einem Grenzwert von  $-1,3 \text{ eV}$  entgegen. Unter der Annahme einer bei  $\sim 3,5 \text{ L}$  nahezu gesättigten Oberfläche legt dies einen deutlich über  $\Theta = 0,33 \text{ ML}$  gelegenen Sättigungswert nahe. Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von  $55 \text{ K}$ , für die Benzolbildung ausgeschlossen werden kann, wiesen jedoch sowohl für die Mono- als auch Multilagenn lediglich eine Austrittsarbeitänderung von  $-1,0 \text{ eV}$  auf, die somit aufgrund ausbleibender Parallelreaktionen und in Anbetracht der hohen Benzol-induzierten Austrittsarbeit-





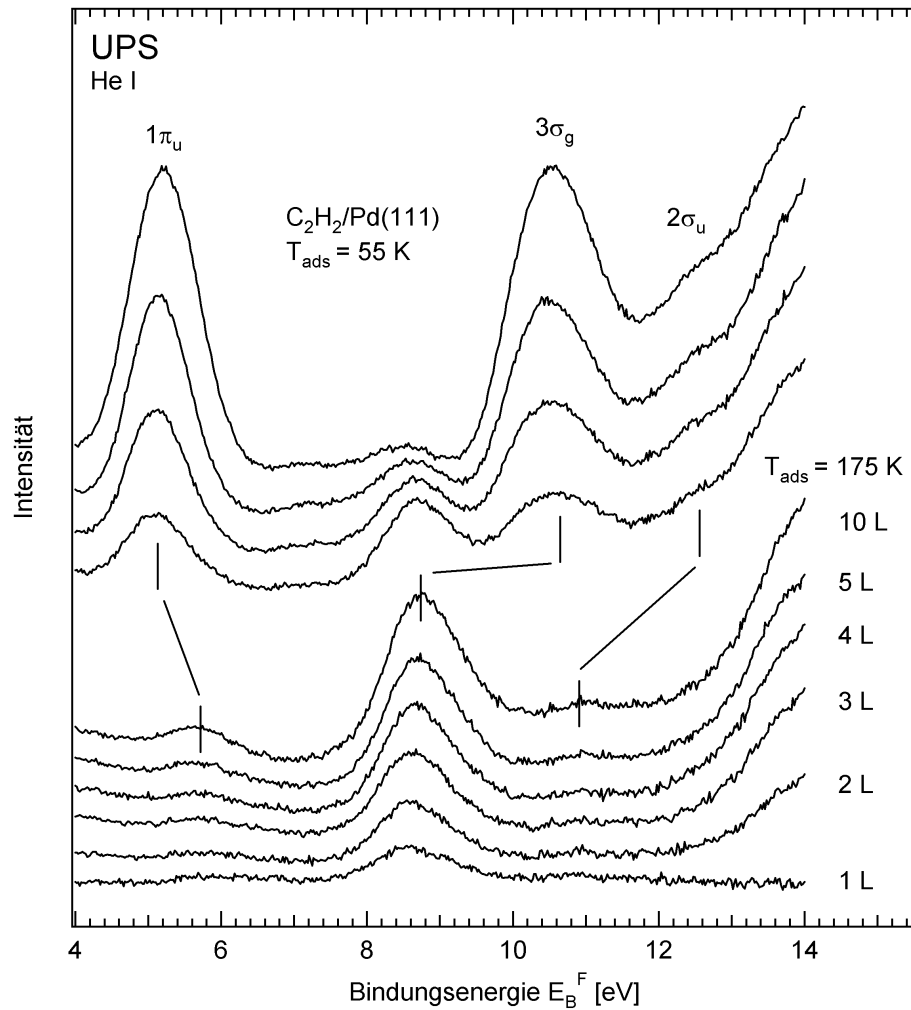
**Abb. 6-6:**  
 Änderung der Austrittsarbeit durch Adsorption von Acetylen bei 175 K.

änderungen (siehe Kap. 7) eindeutig die bereits bei 175 K stattfindende Benzolbildung dokumentieren. Die angegebenen Maximalwerte der Austrittsärbeitsänderungen für 55 K und 175 K sind aus mehreren Messreihen hervorgegangen und weisen statistische Fehler von 0,05 eV auf. Benzolbildung mag auch für die höheren Austrittsärbeitsänderungen von -1,4 eV bzw. -1,53 eV verantwortlich sein, die von Demuth und Ormerod für Adsorptionstemperaturen von 180 K beziehungsweise 160 K gemessen wurden [Dem77, Orm92].

Festzustellen bleibt an dieser Stelle, dass die Benzoldesorption bereits im Übergangsbereich von der  $p(2 \times 2)$ - zur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase einsetzt, und dass die Sättigungsbedeckung, sofern überhaupt, nicht sehr stark von 0,33 ML abweicht. Zur Benzolbildung müssen sich die Acetylen-Moleküle in jedem Falle nahe genug kommen, was angesichts des großen Molekülabstandes in den beiden Ordnungsphasen eine Bildung an Domänengrenzen favorisiert. Die trotz vermeintlich perfekt ausgebildeter  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit zunehmender Dosis ( $> 3,3$  L) stark zunehmende Benzolbildung ist nicht auf den Einbau von Zwischenplatzmolekülen in die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase zurückzuführen, sondern geht vermutlich aus einer kompressionsbedingten Steigerung der Ausbeute infolge der sich mit niedrigerem Haftkoeffizienten schließenden  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase hervor [Jan98].

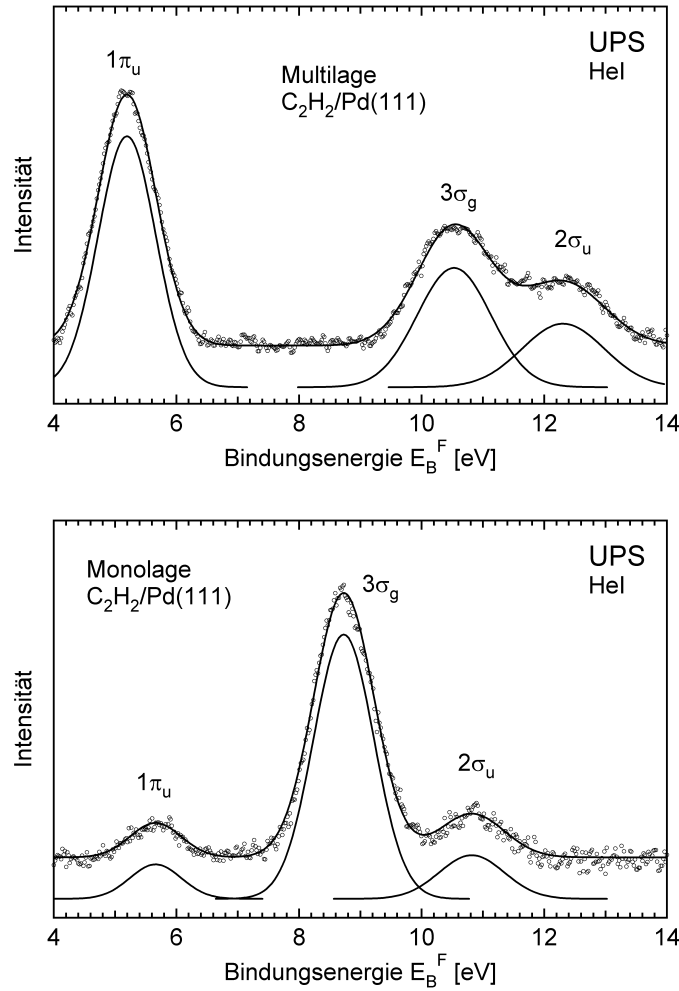
In den folgenden UPS-Untersuchungen erfolgte die Adsorption mit zunehmender Dosis wiederum bei 175 K, während die anschließende Multilagenkondensation durch weiteres Abkühlen auf 55 K ermöglicht wurde. Aufgrund zur Ethen-Adsorption identischer, adsorbatinduzierter Veränderungen im d-Band-Bereich, in dem kein unter das Fermi-niveau abgesenktes LUMO ausgemacht werden konnte, wird lediglich der in Abb. 6-7 dargestellte mittlere Energiebereich diskutiert. Dieser weist nach Untergrundbereinigung durch Abzug der reinen Oberfläche eine Reihe von Zusatzemissionen auf. Durch den Vergleich mit Gasphasenwerten sowie Literaturdaten unter Berücksichtigung der verschiedenen Referenzniveaus, können diese den  $1\pi_{u^-}$ ,  $3\sigma_g^-$  und  $2\sigma_u^-$ -Orbitalen des Acetylen zugeordnet werden. Ausbleibende Variationen in den relativen Peak-

**Abb. 6-7:**  
HeI-UPS-Dosis-  
serie von Acetylen auf der  
Pd(111)-Oberflä-  
che.



Lagen und Intensitäten des Submonolagenbereichs gestatten nach weiterem Abzug eines polynomialen Untergrundes die exemplarische und anhand des Mono- und Multilagenspektrums in Abb. 6-8 dargestellte Entfaltung der Spektren. Die daraus resultierenden Werte der absoluten und relativen Orbitallagen sind in den Tab. 6-1 und Tab. 6-2 aufgeführt. Bei den relativen Orbitallagen wurde das  $2\sigma_u$ -Orbital, für das die geringsten energetischen Veränderungen infolge der Adsorption zu erwarten sind, als Referenzniveau gewählt.

Der Vergleich von Multilage und Gasphase zeigt bezüglich der Orbitalabstände ein hohes Maß an Übereinstimmung, während die Absolutwerte im Mittel um 6,3 eV voneinander abweichen. Unter Beachtung der adsorbatinduzierten Austrittsarbeit ( $\phi = 4,5$  eV), liefert dies eine Relaxationsverschiebung von  $\sim 1,8$  eV.



**Abb. 6-8:**  
Entfaltung der UP-Spektren von Multi- und Monolage Acetylen auf Pd(111).

Bindung	Symmetrie	Gasphase E <sub>B</sub> <sup>V</sup> [eV] [Fre98]	<b>Multilage</b> E <sub>B</sub> <sup>F</sup> [eV]	<b>Monolage</b> E <sub>B</sub> <sup>F</sup> [eV]
π <sub>CC</sub>	1π <sub>u</sub>	11,49	<b>5,2</b>	<b>5,7</b>
σ <sub>CC</sub>	3σ <sub>g</sub>	16,7	<b>10,5</b>	<b>8,7</b>
σ <sub>CH</sub>	2σ <sub>u</sub>	18,7	<b>12,3</b>	<b>10,8</b>

**Tab. 6-1:**  
Orbitalenergien von Acetylen auf Pd(111).

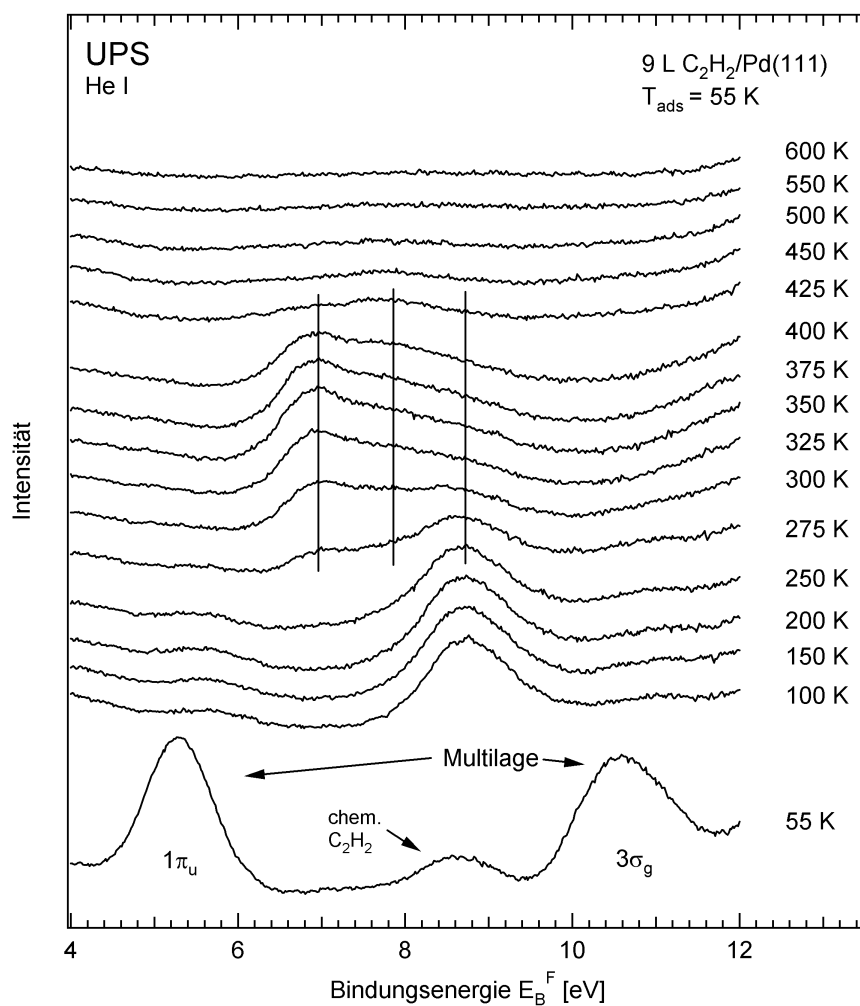
	<b>Multilage</b> [eV]	<b>Monolage</b> [eV]	Monolage [Hof92 / Tys83]	Monolage C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> [San98]
2σ <sub>u</sub> -1π <sub>u</sub>	<b>7,1</b>	<b>5,1</b>	5,5 / 5,6	4,6
2σ <sub>u</sub> -3σ <sub>g</sub>	<b>1,8</b>	<b>2,1</b>	2,2 / 2,0	1,6

**Tab. 6-2:**  
Auf das 2σ<sub>u</sub>-Orbital bezogene relative Orbitalabstände von Acetylen auf Pd(111).

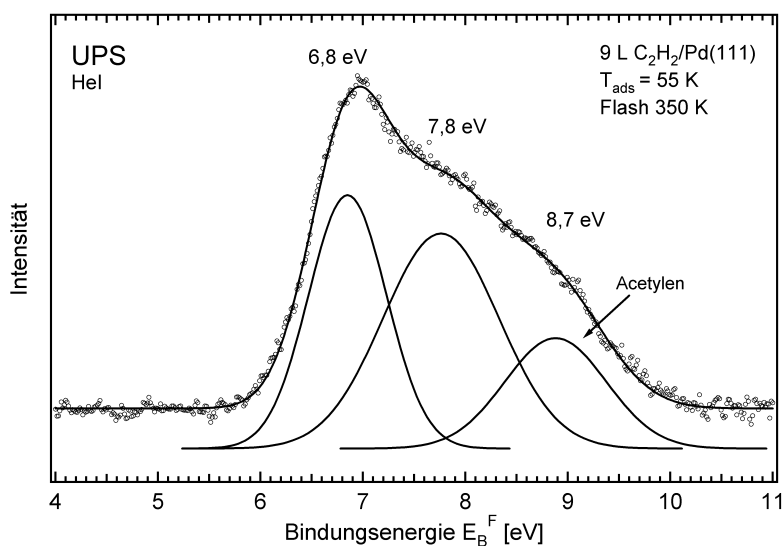
Das Monolagenspektrum besitzt Merkmale, die auf einen kovalenten Bindungscharakter hinweisen. Auffällig ist die in Bezug zum  $2\sigma_u$ -Orbital deutliche Stabilisierung des oder der  $1\pi_u$ -Orbitale um 2 eV, sowie die Absenkung des  $3\sigma_g$ -Orbitals um 0,3 eV. Während letztere in der Größenordnung von Relaxationseffekten liegt, geht aus der Stabilisierung des  $1\pi_u$ -Orbitals dessen wesentliche Rolle bei der Adsorbat-Substrat-Bindung hervor. Eine Aufspaltung des  $1\pi_u$ -Orbitals, die angesichts der gut charakterisierten Adsorptionsgeometrie zu erwarten wäre, konnte für dieses System weder in der Literatur noch im vorliegenden Falle nachgewiesen werden [Tys83, Hof92, San98]. Demgegenüber hat Steinrück für die Adsorption von Acetylen auf Ni(110) mittels ARUPS, unter dem Vorbehalt gleicher Relaxationsshifts, eine Aufspaltung von  $\sim 1,3$  eV beobachten können [Ste96].

Im Rahmen des Messfehlers von 0,1 eV stimmt der Abstand des  $3\sigma_g$ -Orbitals zum  $2\sigma_u$ -Orbital mit Literaturangaben überein und belegt die geringfügige Beeinflussung beider  $\sigma$ -Orbitale infolge der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung [Dem77, Tys83, Hof92]. Für den Abstand des  $1\pi_u$ - zum  $2\sigma_u$ -Orbital ergeben sich mit einer im Vergleich zu den vorliegenden Daten um  $\sim 0,5$  eV geringeren Stabilisierung hingegen größere Abweichungen. Mögliche Ursachen für diese Diskrepanzen sind im Untergrundabzug, dem Einfluss koadsorbierten Wasserstoffs, einer Aufspaltung der  $1\pi_u$ -Orbitale, und der möglichen Überlagerung von Benzolzuständen zu sehen. Letztere konnten im vorliegenden Fall selbst durch Differenzbildung normierter Monolagenspektren für Adsorptionstemperaturen von 55 K und 175 K nicht nachgewiesen werden. Sandells Messungen an einer mit Wasserstoff vorbelegten Oberfläche fallen im Gegensatz zu den vorliegenden Untersuchungen hingegen vollständig aus dem Rahmen und sind durch eine weitere Stabilisierung des  $1\pi_u$ -Orbitals um 0,5 eV gekennzeichnet, während der relative Abstand der beiden  $\sigma$ -Orbitale in den Bereich von Gasphasenwerten fällt [San98]. Wenn man die Beeinflussung der  $\sigma$ -Orbitale außen vorlässt, könnte dies auf eine tendentiell erhöhte Wasserstoffkontamination der in dieser Arbeit untersuchten Acetylen-Lagen, gegenüber den von Tysoe und Hoffmann untersuchten, hindeuten [Tys83, Hof92].

Die thermische Entwicklung der Acetylen-Phase wurde ebenfalls mittels UPS verfolgt und ist in Abb. 6-9 für eine mit 9 L bei  $T_{\text{ads}} = 175$  K vorbelegte Oberfläche dargestellt. In Übereinstimmung mit der Literatur treten, von der Multilagensorption nach dem Flash auf 100 K abgesehen, bis 200 K keine Veränderungen in den Spektren auf. Höhere Temperaturen führen jedoch zur Ausbildung eines Peaksystems, das auf Kosten der Acetylen-Signale wächst. Differenzspektren (nicht dargestellt) belegen die abgeschlossene Ausbildung dieses Peaksystems bei 350 K, dessen Entfaltung zwei Zustände bei 6,8 eV und 7,8 eV liefert. Diese werden entsprechend den Messungen von Sandell et al. und in Anlehnung an die im letzten Kapitel dargestellte Ethen-Adsorption den beiden  $\sigma_{\text{CC}}$ - und  $\pi_{\text{CH}_3}$ -Orbitalen des Ethylidins zugeordnet [San98]. Die in Einklang mit den TDS-Untersuchungen nachgewiesene thermische Stabilität dieser Spezies bis 425 K ist mit diesem Bild verträglich. Lediglich untergrundbereinigte



**Abb. 6-9:**  
UPS-Temperserie  
nach Adsorption  
von 9 L C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>  
bei T<sub>ads</sub> = 55 K.



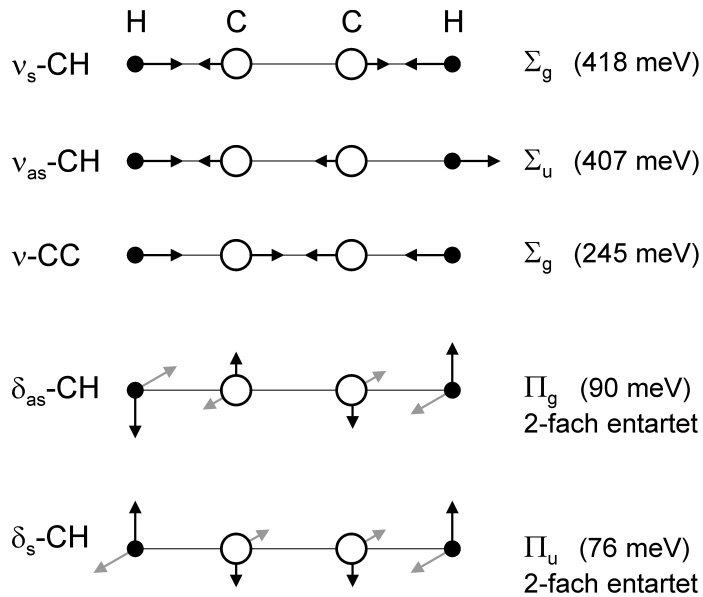
**Abb. 6-10:**  
Entfaltung eines  
UP-Spektrums  
nach C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-  
Adsorption bei  
T<sub>ads</sub> = 55 K und  
anschließendem  
Flash auf 350 K.

Spektren lassen sich im Vergleich zu den inkrementellen Differenzspektren am besten mittels dreier Zustände entfalten (Abb. 6-10). Der zusätzliche Peak ist angesichts seiner Intensität und Lage bei 8,7 eV vermutlich auf unreaktiertes Acetylen zurückzuführen. Im Gegensatz zu Sandells Spektren liefern die hier vorliegenden Daten keine eindeutigen Hinweise auf intermediäres Vinyliden, dessen Orbitale bei 7,9 eV und 11,3 eV auftreten sollten [San98].

### 6.3.4 HREELS-Untersuchungen

Im folgenden werden HREELS-Messungen vorgestellt, die sofern nicht gesondert hervorgehoben, in spiegelnder Geometrie mit einer Primärenergie des einfallenden Elektronenstrahls von 5 eV aufgenommen wurden. Ein Überblick der Normalmoden des Acetylens in der Gasphase ist zusammen mit den dazugehörigen Energien und irreduziblen Darstellungen in Abb. 6-11 dargestellt. Aufgrund der linearen Molekülstruktur gehört das Acetylen zur Symmetrie-Gruppe  $D_{\infty h}$ , deren irreduzible Darstellungen  $\Sigma_u$ ,  $\Pi_u$  IR-aktiv und  $\Sigma_g$ ,  $\Pi_g$  Raman-aktiv sind.

**Abb. 6-11:**  
Die Normalmoden des Acetylens in der Gasphase. Energien nach [Wei82].



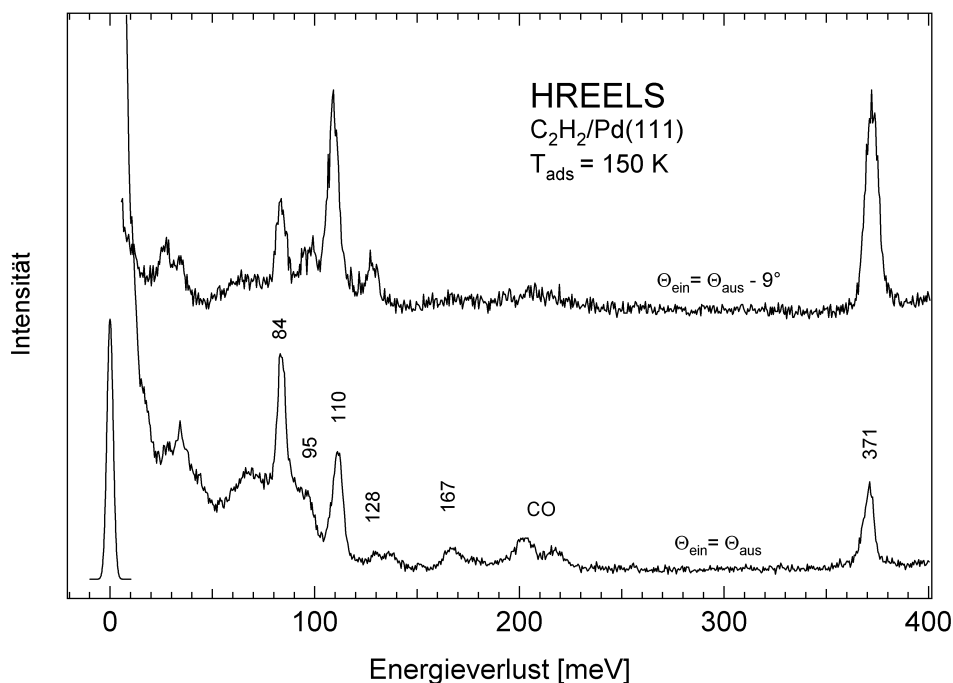
Auf dem sechszähligen Substrat sind bei einer hinreichend starken Bindung lediglich niedrigere Symmetrien möglich, die in Tab. 6-3 aufgeführt sind und von einer Aufhebung der Entartung der Schwingungen begleitet werden. Der Einfachheit halber wurde dabei auf die Zuordnung irreduzibler Darstellungen verzichtet und lediglich zwischen dipolaktiven (d) und dipolinaktiven (i) Moden unterschieden. Out-of-plane-Moden sind durch den Buchstaben  $\rho$  gekennzeichnet, während in-plane-Moden, wie in der Gasphase mit  $\delta$  bezeichnet werden.

**Tab. 6-3:**  
Streumechanismen der Normal-schwingungen in verschiedenen Symmetrie-Gruppen.

	$\rho_s$ -CH	$\rho_{as}$ -CH	$\delta_s$ -CH	$\delta_{as}$ -CH	$\nu_{CC}$	$\nu_s$ -CH	$\nu_{as}$ -CH
$C_{2v}$	i	i	d	i	d	d	i
$C_s^1$	i	i	d	d	d	d	i
$C_s^2$	d	i	d	i	d	d	i
$C_2$	i	d	d	i	d	d	d
$C_1$	d	d	d	d	d	d	d

Die Modenzuordnung erfolgte bei den nun folgenden Spektren durch Vergleich mit Literaturdaten und entsprechenden Metallkomplexen. Abb. 6-12 zeigt eine

Darstellung von HREEL-Spektren in und außerhalb spiegelnder Geometrie, die für Acetylen-Sättigungsbedeckungen bei einer Adsorptionstemperatur von 150 K aufgenommen wurden.



**Abb. 6-12:**  
HREEL-Spektren  
einer Monolage  
Acetylen auf  
Pd(111) in und  
außerhalb spiegelnder  
Geometrie.

Die Spektren gleichen qualitativ den von Gates und Jungwirthová bereits beobachteten und lassen aufgrund der charakteristischen Intensitätsprofile eine Klassifizierung, gemäß der von Sheppard getroffenen Einteilung, zu einer Spezies vom Typ II (siehe Abb. 6-3) zu [Gat82, Jun01, She88]. Durch den Vergleich mit Metallkomplexen, insbesondere (HCCH)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>, und theoretischen Berechnungen von Sellers und Clotet konnte eine vollständige Zuordnung der Moden getroffen werden, welche in Tab. 6-4 den Gasphasenwerten, sowie den Ergebnissen von Gates und Jungwirthová gegenübergestellt ist [Gat82, Eva84, Sel90, Clo96]. Während Jungwirthová's Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit den vorliegenden Daten sind, gibt es zu Gates Differenzen bezüglich der Lage der  $\nu_{\text{CC}}$ -Mode und der Zuordnung der CH-Biegeschwingungen ( $\rho$ ,  $\delta$ ). Letzteres resultiert vermutlich aus einem Mangel geeigneter Referenzdaten, während die Abweichung der energetischen Lage der  $\nu_{\text{CC}}$ -Mode möglicherweise auf zwei nicht aufgelöste Moden zurückzuführen ist.

Aus dem Vergleich mit den Gasphasenwerten geht eine deutliche Rehybridisierung des Moleküls hervor. Diese wurde von Gates durch Vergleich der  $\nu_{\text{CC}}$ - und nicht aufgelösten  $\nu$ -CH-Moden mit Gasphasenhybridisierungsdaten in Form einer näherungsweise  $sp^{2,5}$ -Hybridisierung gedeutet und nimmt auf Basis der vorliegenden Werte einen vergleichbaren Wert an [Her45, Gat82]. Zur Bestimmung der Komplexsymmetrie wurde weiter eine Abschätzung der Streumechanismen vorgenommen, welche für die  $\rho_s$ -CH und  $\nu_{\text{CC}}$ -Mode, in Analogie zur Literatur, Dipolaktivität nahelegt. Daraus lässt sich auf eine  $C_s^2$ -Symmetrie mit senkrecht zur C-C-Achse orientierter Spiegelebene gemäß Komplex-TypII oder

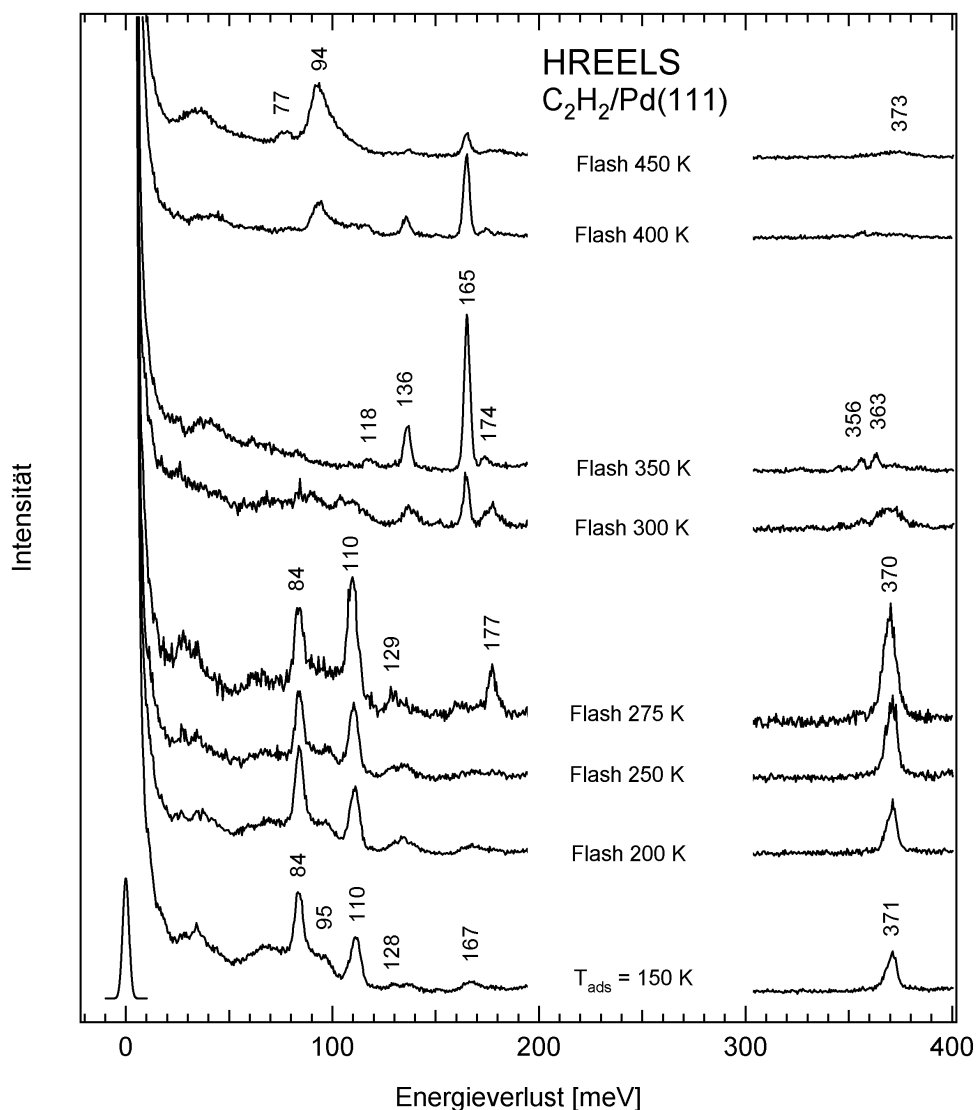
$C_1$ -Symmetrie ohne jegliche Symmetrieelemente schließen. Obwohl an dieser Stelle keine weiterführende Diskussion möglich ist, können die Ergebnisse doch als Bestätigung der in der Literatur diskutierten Bindungsverhältnisse und Adsorptionsgeometrie (TypII) des Acetylens auf der Pd(111)-Oberfläche angesehen werden.

**Tab. 6-4:**  
Zuordnung der Schwingungsmoden von Acetylen auf Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

Mode	Gasphase [Wei82]	$C_2H_2 / Pd(111)$	$C_2H_2 / Pd(111)$ [Jun01]	$C_2H_2 / Pd(111)$ [Gat82]
Pd-C	-	-	61	62
$\rho_s$ -CH	76	<b>84</b>	84	83
$\rho_{as}$ -CH	90	<b>95</b>	95	108
$\delta_s$ -CH	76	<b>110</b>	109	128
$\delta_{as}$ -CH	90	<b>128</b>	127	-
$\nu_{CC}$	245	<b>167</b>	168	173
$\nu_{as}$ -CH	407	<b>371</b>	371	371
$\nu_s$ -CH	418			

Abschließend werden die Ergebnisse zum Tempverhalten des bei 150 K adsorbierten Acetylens diskutiert, die in Abb. 6-13 exemplarisch dargestellt sind. Entsprechend den UPS-Daten tritt bis 200 K keine wesentliche Veränderung in den HREEL-Spektren auf, während sich oberhalb dieser Temperatur bis 275 K zunehmend ein zweites Peakssystem herausbildet. Dieses ist im wesentlichen durch vier intensive Banden bei 110 meV, 129 meV, 177 meV und 370 meV charakterisiert und wird vorerst einer unbekanntem  $\alpha$ -Spezies zugeordnet. In einem schmalen Temperaturbereich um 300 K tritt erneut eine Umwandlung auf, die bei 350 K unter vollständiger Aufzehrung der vorangegangenen Spezies zum Abschluß kommt. Durch Vergleich mit Literaturdaten und Referenzdaten der vorliegenden Arbeit (Kap. 6) kann diese reaktiver Ethylidinbildung zugeschrieben werden. Eine vollständige Zuordnung der Moden konnte, wie bereits bei dem aus Ethen gebildeten Ethylidin, durch Vergleich mit dem Modellkomplex  $CH_3CCO_3(CO)_9$  und den theoretischen Berechnungen von Papai erfolgen. Eine Aufführung der Werte findet sich zusammen mit den in Einklang stehenden Interpretationen von Gates und Jungwirthová in Tab. 6-5 [Pap90, Gat82, Jun01]. Entsprechend den TDS- und UPS-Ergebnissen erfolgt oberhalb 400 K die Dehydrierung des Ethylidins in eine Spezies mit einer ausgeprägten Bande bei 94 meV, sowie zwei schwächeren bei 77 meV und 373 meV. Diese wurde von Gates und Jungwirthová bereits in Form einer Ethynyl-Spezies gedeutet [Gat82, Jun01]. Die Banden bei 94 meV und 373 meV entstammen demnach der in-plane CH-Biegeschwingung beziehungsweise der  $\nu$ -CH-Streckschwingung des Ethy-





**Abb. 6-13:**  
HREEL-Spektren  
einer Monolage  
Acetylen nach  
Flash-Tempere  
für T<sub>ads</sub> = 150 K.  
Detektion in spie-  
gelnder Geome-  
trie.

nyls, während die von den Autoren nicht näher bezeichnete Bande bei 77 meV möglicherweise von der out-of-plane CH-Biegeschwingung des Ethynyls oder einer CH-Spezies herrührt [Gat82, Nis89, Jun01].

Um nun auf die zu klärende Frage nach der Struktur der unbekanntenen  $\alpha$ -Spezies zurückzukommen, bleibt nach obiger Darstellung festzuhalten, dass die  $\alpha$ -Spezies als Intermediat bei der Hydrierung von Acetylen zu Ethylidin fungiert und dass der dazu benötigte Wasserstoff, angesichts unterhalb 400 K ausbleibender Dehydrierungsreaktionen, dem Restgas entstammt. Neben dem von Gates und Jungwirthová vorgeschlagenen Vinyliden kommt dafür lediglich noch Vinyl (HCCH<sub>2</sub>) in Frage, das aber aufgrund der von Azad bereits bei 160 K beobachteten Konvertierung zu Ethylidin ebenfalls ausgeschlossen werden kann [Aza00]. In Anlehnung an die Literatur und der darin diskutierten Adsorptionsgeometrie des Vinylidens ( $\alpha$ -Spezies) wurde eine Zuordnung der Moden getroffen, die in Tab. 6-6 einem (H<sub>2</sub>CC)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>H<sub>2</sub> Modellkomplex, sowie berechneten Werten von Clotet und den Zuordnungen von Gates und Jungwirthová gegenübergestellt ist. Die stark koppelnde  $\nu_{CC}$ -Mode und die  $\delta(\text{HCH})$ -Bie-

geschwingung gestatten dabei keine eindeutige Zuordnung, lassen in Anbetracht vergleichbarer intramolekularer Bindungsverhältnisse aber eine im Bereich des Acetylens liegende  $\nu_{CC}$ -Mode sinnvoll erscheinen.

**Tab. 6-5:**  
Zuordnung der Schwingungsmoden von Ethylidin auf Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

Mode	$\text{CH}_3\text{CCO}_3$ (CO) <sub>9</sub>	Theorie [Pap90]	$\text{C}_2\text{H}_3 /$ Pd(111) [Gat82]	$\text{C}_2\text{H}_3 /$ Pd(111) [Jun01]	$\text{C}_2\text{H}_3 /$ Pd(111)
$\delta$ -CCPd		19			
$\nu_s$ -CPd		50			
$\nu_{as}$ -CPd		69			
$\rho$ -CH <sub>3</sub>	124	113	109	118	<b>118</b>
$\nu_{CC}$	144	142	136	136	<b>136</b>
$\delta_s$ -CH <sub>3</sub>	168	161	165	164	<b>165</b>
$\delta_{as}$ -CH <sub>3</sub>	176	168			<b>174</b>
$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>	358	361	360	355	<b>356</b>
$\nu_{as}$ -CH <sub>3</sub>	363	370		363	<b>363</b>

**Tab. 6-6:**  
Zuordnung der Schwingungsmoden von Vinyliden auf Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

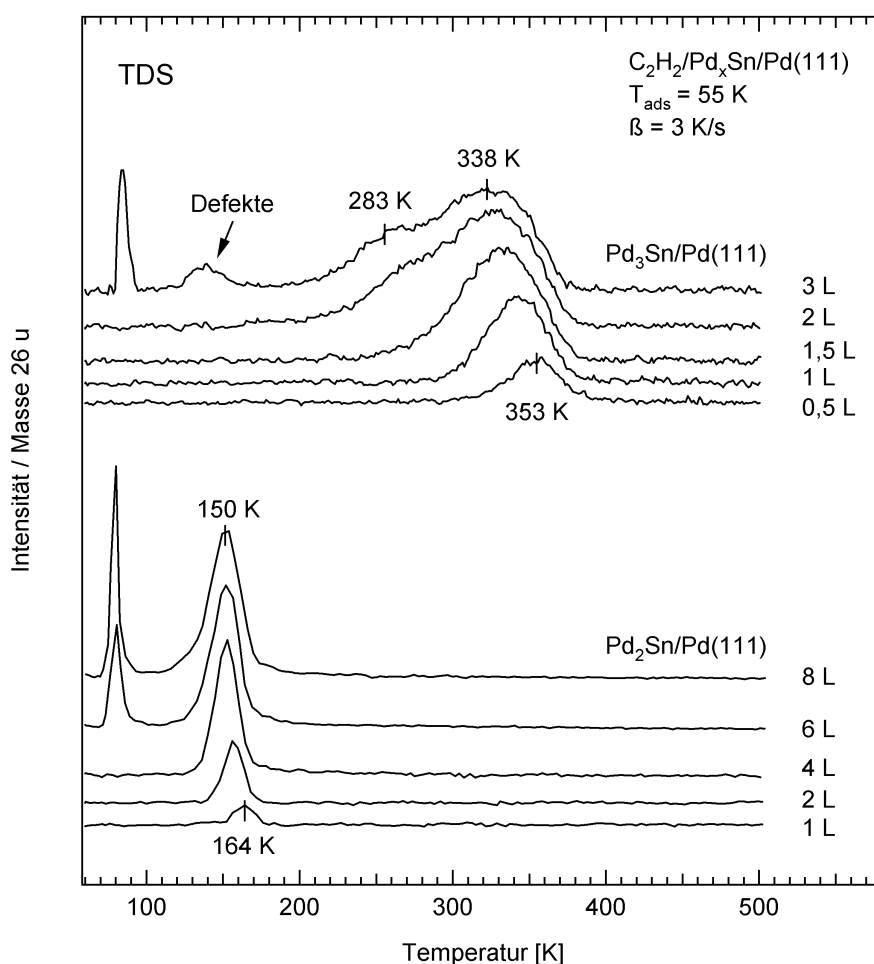
Mode	$(\text{H}_2\text{CC})\text{Os}_3$ (CO) <sub>9</sub> H <sub>2</sub>	Theorie [Clo99]	$\text{CCH}_2 /$ Pd(111) [Gat82]	$\text{CCH}_2 /$ Pd(111) [Jun01]	$\text{CCH}_2 /$ Pd(111)
$\rho_{\text{tors}}$	100			95	
$\rho_{\text{wag}}$	119	98		108	<b>110</b>
$\rho_{\text{rock}}$	130	81		136	<b>129</b>
$\nu_{CC}$	165	184	178		<b>177</b>
$\delta$ -HCH	182			175	
$\nu_s$ -CH <sub>2</sub>	370	366	370	371	<b>370</b>
$\nu_{as}$ -CH <sub>2</sub>	377				

Zum Schluß bleibt zu bemerken, dass im Gegensatz zu UPS Acetylen mittels HREELS lediglich bis zu einer Temperatur von  $\sim 300$  K beobachtet werden konnte, was vermutlich auf die höhere Wasserstoffkontamination infolge längerer Messzeiten zurückzuführen ist. Die Spektren geben zudem keine Hinweise auf die von Jungwirthová bei 253 K durch Differenzspektrenbildung identifizierte Benzolentstehung [Jun00].

## 6.4 Die Acetylen-Adsorption auf den Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen

### 6.4.1 TDS-Untersuchungen

Abb. 6-14 zeigt eine Darstellung der TD-Spektren von Acetylen auf den beiden Oberflächenlegierungen, die in Abhängigkeit der Acetylen-Vorbelegung bei 55 K, mit einer Heizrate von 3 K/s für die Masse 26 u aufgenommen wurden. Die Detektion höherer Massen gab keine Hinweise auf die intakte Desorption von Reaktionsprodukten. Wasserstoffbildung wurde zwar beobachtet, kann angesichts der geringen Intensität, wie im folgenden zu sehen sein wird, aber mit Dehydrierungsreaktionen an Oberflächendefekten korreliert werden. Die Adsorption von Acetylen auf den beiden Oberflächenlegierungen unterscheidet sich demnach deutlich von der reinen Pd(111)-Oberfläche, auf der die vollständige Dehydrierung sowie Trimerisierung in Benzol nachgewiesen wurde.



**Abb. 6-14:**  
TD-Serien von  
Acetylen auf  
Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)  
und  
Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).

Die Spektren der Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung lassen bei niedrigen Vorbelegungen einen einzelnen Desorptionszustand bei 164 K erkennen, der mit zunehmender Bedeckung bis 150 K bei Sättigung verschiebt. Weiteres Dosieren führt zu der ebenfalls auf Pd(111) beobachteten Multilagensorption bei ~ 85 K. Auf der Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung findet die reversible Acetylen-Desorption bei klei-

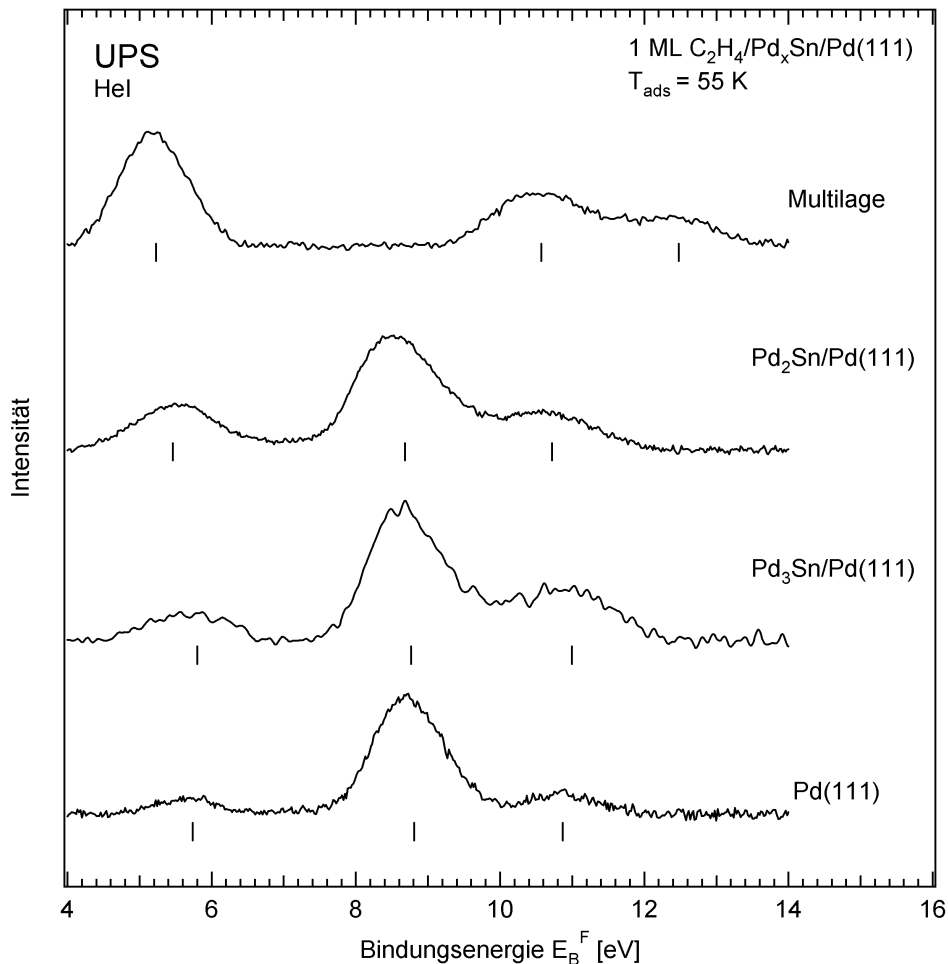
nen Bedeckungen hingegen in einem, mit zunehmender Vorbelegung bis 338 K verschiebenden Peak bei 353 K statt, dem bei Sättigung weitere Zustände bei 283 K und  $\sim 150$  K vorgelagert sind. In Anbetracht der thermischen Abfolge bei der Legierungsbildung und durch Vergleich mit den Verhältnissen auf der Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung liegt es nahe, den Zustand bei 150 K mit Defekten in Form lokaler Pd<sub>2</sub>Sn-Bereiche in Verbindung zu bringen.

UPS und HREELS lassen auf beiden Oberflächenlegierungen im gesamten Temperaturbereich auf jeweils nur einen Adsorptionszustand schließen, woraus folgt, dass die Peakverschiebungen und Verbreiterungen vermutlich aus Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen hervorgehen. Pacchionis Clusterberechnungen für die reine Pd(111)-Oberfläche scheinen diese Annahme zu bestätigen, indem sie beim Hinzufügen weiterer Moleküle auf einem Pd<sub>6</sub>-Cluster zu einer Abnahme der Bindungsenergie führen [Pac94]. Eine Abschätzung der Bindungsenergien nach Redhead mit einem Frequenzfaktor von  $1 \cdot 10^{-13}$  Hz führt im Bereich kleiner Bedeckungen zu Werten von 92 KJ/mol für die Pd<sub>3</sub>Sn- und 42 KJ/mol im Falle der Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung. Da auf der reinen Pd(111)-Oberfläche keine Acetylen-Desorption im Submonolagenbereich auftrat, kann ein direkter Vergleich nicht vorgenommen werden. Stattdessen wird näherungsweise die mittels UPS bis 400 K zu beobachtende Acetylen-Präsenz herangezogen, aus der eine Untergrenze von 104 KJ/mol hervorgeht. Pacchionis Berechnungen an isolierten Molekülen liefern demgegenüber einen Wert von 184 KJ/mol [Pac94]. Trotz dieser Näherungen belegen die Messungen offensichtlich die von den Ethen-Experimenten zu erwartende Schwächung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung mit zunehmendem Zinn-Anteil. Die hohe Desorptionstemperatur auf der Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung und die mittels UPS auf Pd(111) bei 400 K nahegelegte Acetylen-Dehydrierung, lassen die in der Literatur beschriebenen Acetylen-Desorptionen bei 200 K, 300 K und 500 K von reinem Pd(111), als eher zweifelhaft erscheinen [Gen83, Tys83, Ruc86].

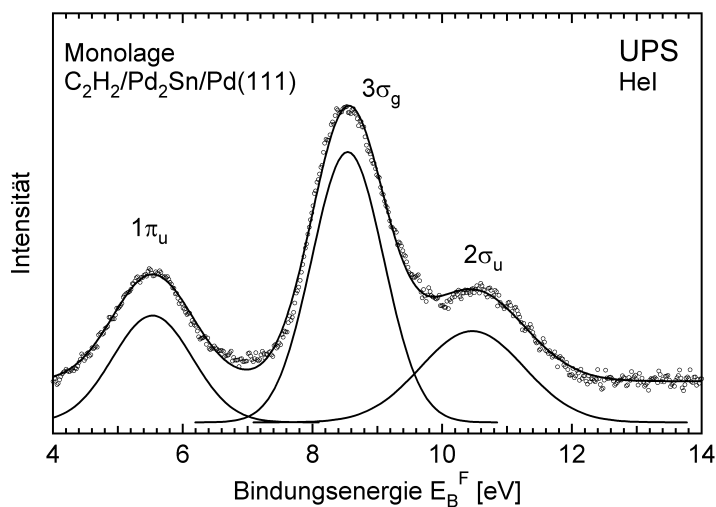
#### 6.4.2 UPS-Untersuchungen

Die Ergebnisse der UPS-Untersuchungen werden aufgrund ausbleibender Veränderungen in Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung exemplarisch anhand der in Abb. 6-15 zusammen mit einem Multilagenspektrum dargestellten Monolagenspektren diskutiert. Eine Entfaltung der Spektren beider Oberflächenlegierungen findet sich in Abb. 6-16 und Abb. 6-17, während Tab. 6-6 und Tab. 6-7 die daraus hervorgehenden absoluten und relativen Peaklagen aufführen. Die relativen Lagen der Orbitale, welche durch Vergleich mit winkelaufgelösten Referenzspektren zugeordnet wurden, stimmen im Rahmen des Messfehlers auf allen drei Oberflächen nahezu überein und lassen, sofern überhaupt, lediglich für die Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung eine im Vergleich zur reinen Pd(111)-Oberfläche geringere Rehybridisierung vermuten. Die Bindung erfolgt auf allen Substraten, wie durch Vergleich mit dem Multilagenspektrum offensichtlich wird, unter der wesentlichen Beteiligung eines oder beider  $\pi_{CC}$ -Orbitale. Bei der Interpretation der Spektren müssen jedoch gröbere Fehler infolge der nicht nachweisbaren

Aufhebung der Entartung des  $\pi_{CC}$ -Orbitals, sowie unterschiedliche Relaxationsshifts aller Orbitale berücksichtigt werden, die zu Abweichungen von den tatsächlichen Verhältnissen führen können. Bessere Einblicke bieten hier die nun folgenden HREELS-Untersuchungen.

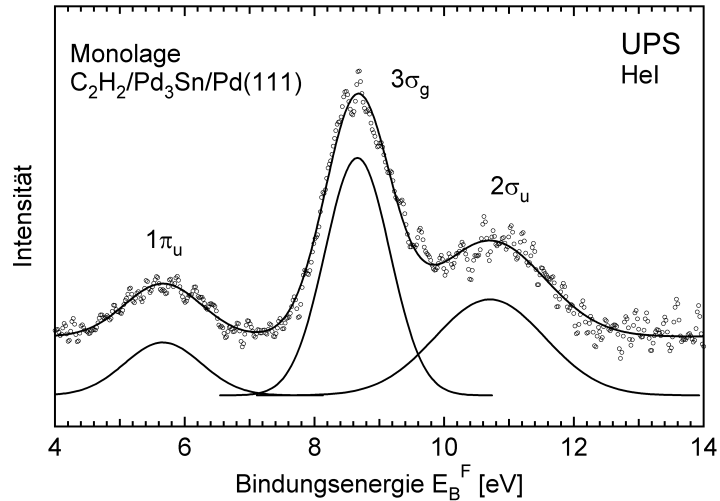


**Abb. 6-15:** Multi- und Monolagen-Spektren von Acetylen auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd(111).



**Abb. 6-16:** Entfaltung des Monolagen UPS-Spektrums von Acetylen auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).

**Abb. 6-17:**  
Entfaltung des Monolagen UP-Spektrums von Acetylen auf Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111).



**Tab. 6-7:**  
Orbitalenergien von Multi- und Monolage Acetylen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).

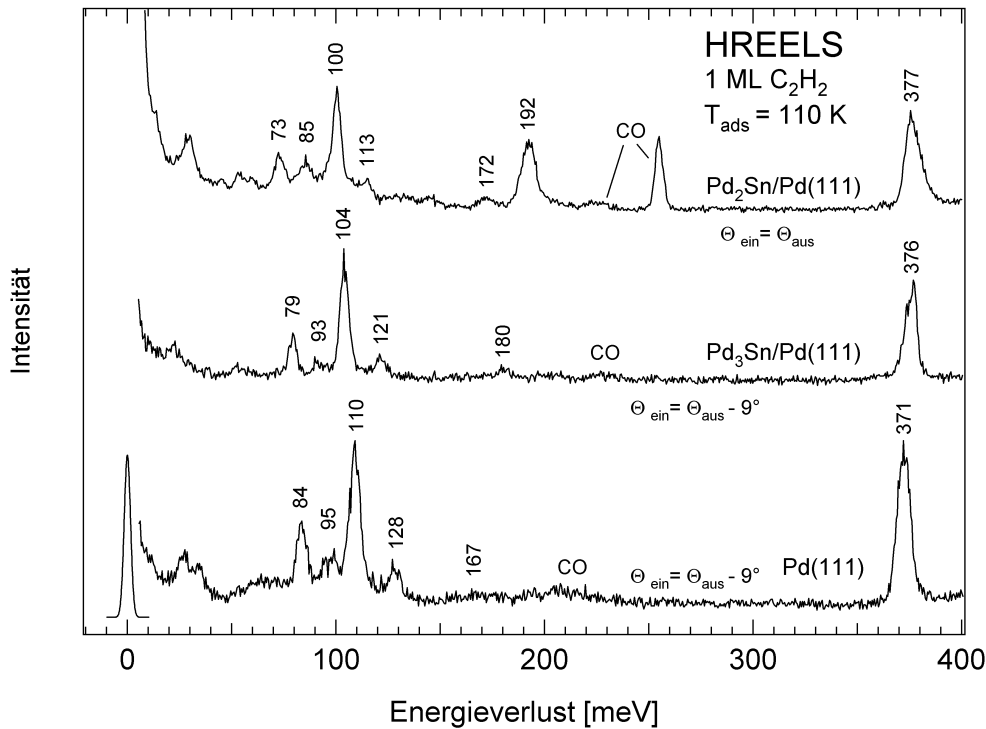
Orbital	Multilage $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd <sub>2</sub> Sn $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd <sub>3</sub> Sn $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd(111) $E_B^F$ [eV]
$1\pi_u$	5,2	5,5	5,7	5,7
$3\sigma_g$	10,5	8,6	8,7	8,7
$2\sigma_u$	12,3	10,5	10,7	10,8

**Tab. 6-8:**  
Auf das  $2\sigma_u$ -Orbital bezogene relative Orbitallagen von Multi- und Monolage Acetylen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111).

	Multilage $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd <sub>2</sub> Sn $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd <sub>3</sub> Sn $E_B^F$ [eV]	Monolage Pd(111) $E_B^F$ [eV]
$2\sigma_u - 1\pi_u$	7,1	5,0	5,0	5,1
$2\sigma_u - 3\sigma_g$	1,8	1,9	2,0	2,1

### 6.4.3 HREELS-Untersuchungen

Abb. 6-18 zeigt eine vergleichende Darstellung von HREEL-Spektren einer Monolage Acetylen auf den beiden Oberflächenlegierungen sowie der reinen Pd(111)-Oberfläche, die wiederum mit einer Primärenergie von 5 eV, allerdings, und darauf sei angesichts der ähnlichen Intensitätsverteilungen ausdrücklich hingewiesen, unter verschiedenen Messgeometrien aufgenommen wurden. So zeigt das außerhalb spiegelnder Geometrie aufgenommene Spektrum der Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung große Ähnlichkeit mit der Intensitätsverteilung auf reinem Pd(111). Die Lage der Moden, die analog zur Pd(111)-Oberfläche zugeordnet wurden (siehe Tab. 6-9), lässt jedoch auf eine schwächere Rehybridisierung der Kohlenstoffatome schließen. Dies wird anhand der um 13 meV zur Gasphase hin



**Abb. 6-18:**  
HREELS-Monoagenspektren von Acetylen auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd(111).

verschobenen  $\nu_{\text{CC}}$ -Mode besonders deutlich. Im Gegensatz dazu tritt im Spektrum der Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung, unter Berücksichtigung der spiegelnden Messgeometrie, eine Peak- und Intensitätsverteilung auf, die der des Vinylidens stark ähnelt (siehe Abb. 6-13) und sich im Rahmen der von Sheppard vorgeschlagenen Bindungstypen des Acetylen nicht klassifizieren lässt [She88]. Dies ist unter der Annahme vernachlässigbarer Wechselwirkung mit den Zinn-Atomen und der maximalen Verfügbarkeit von reinen Pd-Brückenplätzen aber nicht weiter verwunderlich. Vier Moden im Energiebereich zwischen 73 meV und 113 meV, deren Lagen sehr gut mit schwächer hybridisiertem Acetylen in Verbindung gebracht werden können, sprechen gegen das im diesem Bereich lediglich drei Moden besitzende Vinyliden. Die beiden Peaks bei 172 meV und 192 meV lassen hingegen sehr wohl eine Deutung in diesem Sinne zu (siehe Tab. 6-6). Die Breite der Bande bei 192 meV könnte als Beleg koexistierenden Acetylen und Vinylidens gedeutet werden, was in Anbetracht eines einzelnen Desorptionszustandes und ausbleibender Veränderungen beim Tempern, die mit einer selektiven Desorption oder Isomerisierung verträglich wären, vermutlich ausgeschlossen werden kann. Der Peak bei 172 meV zeigt zudem, selbst nach einem Flash auf 175 K, eine gewisse Beharrlichkeit, die keine sinnvolle Interpretation zulässt. Obwohl Vinyliden nicht hundertprozentig ausgeschlossen werden kann, so spricht doch vieles für eine schwächer hybridisierte Acetylen-Spezies, deren  $\nu_{\text{CC}}$ -Mode im Vergleich zur Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung noch weiter in Richtung der Gasphase verschoben ist. Eine Zuordnung der Banden in den Spektren beider Oberflächenlegierungen ist in Tab. 6-9 der reinen Pd(111)-Oberfläche und der Gasphase gegenübergestellt. Infolge thermischer Behandlung der Adsor-

**Tab. 6-9:**

Gegenüberstellung der Schwingungsmoden-Zuordnung von Acetylen auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

Mode	Gas [Wei82]	ML Pd <sub>2</sub> Sn/ Pd(111)	ML Pd <sub>3</sub> Sn/ Pd(111)	ML Pd(111)
$\rho_s$ -CH	76	<b>73</b>	<b>79</b>	<b>84</b>
$\rho_{as}$ -CH	90	<b>85</b>	<b>93</b>	<b>95</b>
$\delta_s$ -CH	90	<b>100</b>	<b>104</b>	<b>110</b>
$\delta_{as}$ -CH	76	<b>113</b>	<b>121</b>	<b>128</b>
$\nu_{CC}$	245	<b>192</b>	<b>180</b>	<b>167</b>
$\nu_{as}$ -CH	407	<b>377</b>	<b>376</b>	<b>371</b>
$\nu_s$ -CH	418			

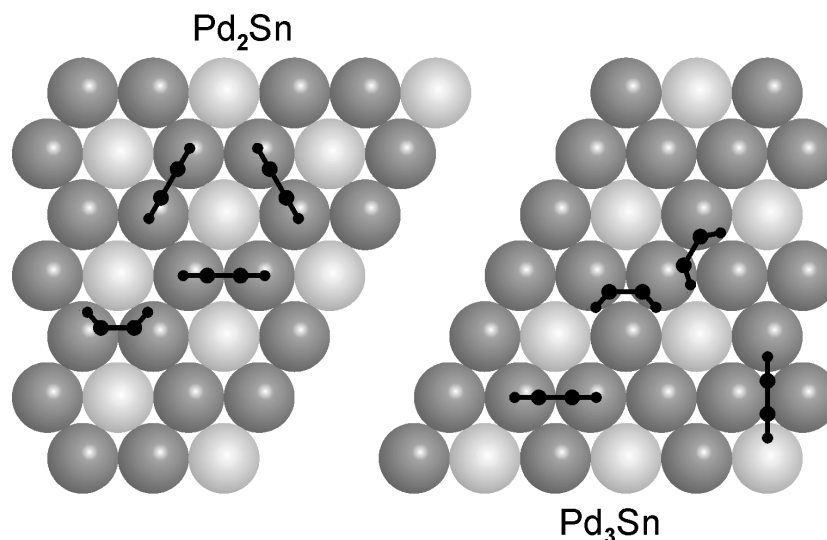
batlagen trat bei den mittels TDS-bestimmten Adsorptionstemperaturen lediglich Desorption auf, der aufgrund ausbleibender Veränderungen offensichtlich keine reaktiven Prozesse vorgelagert sind. Ebenso wenig konnten Isomerisierungs- und Dehydrierungsprodukte durch Anbieten von Acetylen bei höheren Temperatur- und Partialdruckverhältnissen nachgewiesen werden.

#### 6.4.4 Diskussion

Mögliche Adsorptionsplätze und Geometrien für Acetylen auf den beiden Oberflächenlegierungen sind in Abb. 6-19 gezeigt, wobei Geometrien mit zur Oberfläche verkippter Molekülebene durch eine Abwinklung der CH-Bindungen und Geometrien mit senkrechter Molekülebene linear dargestellt sind.

**Abb. 6-19:**

Mögliche Adsorptionskomplexe von Acetylen auf den Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen.



Wenn man zugrundelegt, dass die Moleküle mit Zinn-Atomen keine chemische Bindung eingehen, scheint es sinnvoll Adsorptionskomplexe anzunehmen, die unter Berücksichtigung der Symmetrie und Verzerrungsenergie mit maximaler Koordination zu Pd-Atomen einhergehen. In Übereinstimmung mit den Messun-



gen sollte auf der Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung, infolge der Verfügbarkeit von Dreifachmuldenplätzen, demnach eine Adsorptionsgeometrie ähnlich der reinen Pd(111)-Oberfläche auftreten. Die Situation auf der Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111) ist weniger klar, favorisiert angesichts obiger Aspekte aber eine verbrückende Adsorptionsgeometrie mit senkrecht zur Oberfläche orientierter Molekülebene. Eine, wenn auch nicht ganz richtige, Abschätzung der Streumechanismen, aus der ausschließlich für die  $\delta_s$ -CH-,  $\nu_{CC}$ - und  $\nu$ -CH-Moden dominierende Dipolaktivität folgt, ist laut Tab. 6-3 mit einer C<sub>2v</sub>-Symmetrie im Sinne verbrückender Komplexanordnung verträglich. Die Bindungsstärken und Rehybridisierungen legen wie bereits beim Ethen eine elektronische Beeinflussung der Pd-Ensemble durch die zulegierten Zinn-Atome nahe, welche sich Hammer und Nørskov zufolge durch die Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes erklären lässt [Pal00, Ham00]. In Anbetracht nicht allzu stark voneinander abweichender Bindungsstärken der Brücken- und Dreifachmuldenplätze auf reinem Pd(111) sprechen die Ergebnisse trotz höheren Zinn-Anteils in tieferliegenden Atomlagen der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) für eine geringere Verschiebung des Pd-d-Bandes der Pd<sub>3</sub>Sn- im Vergleich zur Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung [Clo96]. Dies resultiert vermutlich aus der Größe und Anordnung der Pd-Ensemble der Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung, die trotz höheren Zinn-Anteils in tieferliegenden Atomlagen eine bessere Kompensation der reinen Austauschwechselwirkung zwischen Palladium und Zinn bewirkt.

Mit Ausnahme der Bildung von Benzol lässt sich die beim Ethen geführte Diskussion zur geringen Reaktivität beider Oberflächenlegierungen auch auf das Acetylen übertragen. Da das Acetylen nur über zwei Wasserstoffatome verfügt, sind mit der Isomerisierung zu Vinyliden oder der Dehydrierung von Acetylen zu Ethynyl jedoch weniger Produktzustände möglich. Rein geometrisch gesehen liegt vermutlich keine Blockierung der Endzustände, sondern lediglich der Übergangszustände vor. Eine kinetische Hemmung der Reaktionen kann, angesichts der selbst bei höheren Temperatur- und Acetylen-Partialdruckverhältnisse nicht nachweisbaren Produkte, ebenfalls ausgeschlossen werden. Neben sterisch blockierten oder energetisch stark angehobenen Übergangszuständen, ist der Möglichkeit einer energetischen Anhebung von Produkten über das Edukt (Acetylen) zusätzliche Bedeutung beizumessen.

Für die Bildung von Benzol auf der reinen Pd(111)-Oberfläche werden in der Literatur Reaktionsmechanismen diskutiert, welche die Existenz kritischer Pd<sub>6</sub>- und Pd<sub>7</sub>-Ensemble erfordern. In Übereinstimmung mit den Experimenten sollte die Benzolbildung auf den Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen, sofern man zur reinen Oberfläche äquivalente Mechanismen voraussetzt, durch das Fehlen geeigneter Ensemble unterbunden sein. Umso erstaunlicher ist die reaktive Benzolbildung auf der geordneten Pd<sub>2</sub>Au-Oberflächenlegierung sowie die Eröffnung dieses Reaktionskanals auf den geordneten Pt<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen. Diese verfügen über dieselben geometrischen Voraussetzungen wie die Pd<sub>x</sub>Sn-Oberflächenlegierungen und lassen somit eine kritische Pd<sub>6</sub>- und Pd<sub>7</sub>-Ensemblegröße als nicht notwendig erscheinen [Xu93, Sza95, Bad95, Bad96]. Ne-

ben der Möglichkeit verschiedener Reaktionsmechanismen, deren Einfluss aufgrund mangelnder Daten unberücksichtigt bleiben muß, wird daraus vielmehr die tragende Rolle der elektronischen Modifikation ersichtlich. Wie Lambert in Anlehnung zum Sabatier-Prinzip bereits zu den reinen Oberflächen bemerkt hat, stellen die Voraussetzungen zur Benzolbildung eine Balance zwischen der Desorption und dem Zerfall dar. Im vorliegenden Fall ist diese offensichtlich in Richtung der Desorption verschoben, während das Platin durch das zulegierte Zinn gerade in diesen Grenzbereich gelangt [Lam94, Pal00].

## 6.5 Die Acetylen-Adsorption im Überblick

### Pd(111)

- Unterhalb 200 K intakte Adsorption als di- $\sigma/\pi$ -Spezies über Dreifachmuldenplätzen
- Adsorption bei 175 K führt in Abhängigkeit der Bedeckung erst zu einer geordneten  $p(2 \times 2)$ - und dann zu einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase
- Sättigungsbedeckung  $\Theta_{\text{sat}} \sim 0,33 \text{ ML}$
- Kompressionsbedingte Benzolbildung unterhalb 200 K, vermutlich an Domängengrenzen
- Einsetzende Benzoldesorption koinzidiert mit der Umwandlung von der  $p(2 \times 2)$ - in die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase
- Intakte Benzoldesorption bei 230 K (komprimierte Phase) und 500 K (flach liegendes Benzol)
- Oberhalb 200 K teilweise Isomerisierung von Acetylen zu Vinyliden ( $=\text{CCH}_2$ )
- Hydrierung von Vinyliden zu Ethylidin ( $\equiv\text{CCH}_3$ ) bei  $\sim 300 \text{ K}$  mit koadsorbiertem Wasserstoff des Restgases
- Dehydrierung von Ethylidin und unreaktiertem Acetylen oberhalb 400 K

### Pd<sub>x</sub>Sn/Pd(111)

- Intakte Adsorption mit jeweils nur einem Adsorptionszustand
- Vermutlich di- $\sigma$ -Bindung über Pd-Brückenplätzen auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111)
- Vermutlich di- $\sigma/\pi$ -Bindung über Pd-Dreifachmuldenplätzen auf Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)
- Abnehmende Rehybridisierung und Adsorbat-Substrat-Bindungsstärke mit zunehmendem Zinn-Anteil in der obersten Substratlage

*Grund: Durch die Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes bedingte, geringere Rückbindung zwischen besetzten Pd-d-Band-Zuständen mit unbesetzten Adsorbat-Zuständen, sowie die Verfügbarkeit und Symmetrie von Pd-Ensembles.*

	Desorptions-energie (niedrige Bedeckungen) [KJ/mol]	HREELS $\nu_{\text{CC}}$ -Mode [meV]
Pd(111)	184 [Pac94]	167
Pd <sub>3</sub> Sn/Pd(111)	92	180
Pd <sub>2</sub> Sn/Pd(111)	42	192

- Keine Dehydrierung, Konvertierung oder Trimerisierung



---

# 7

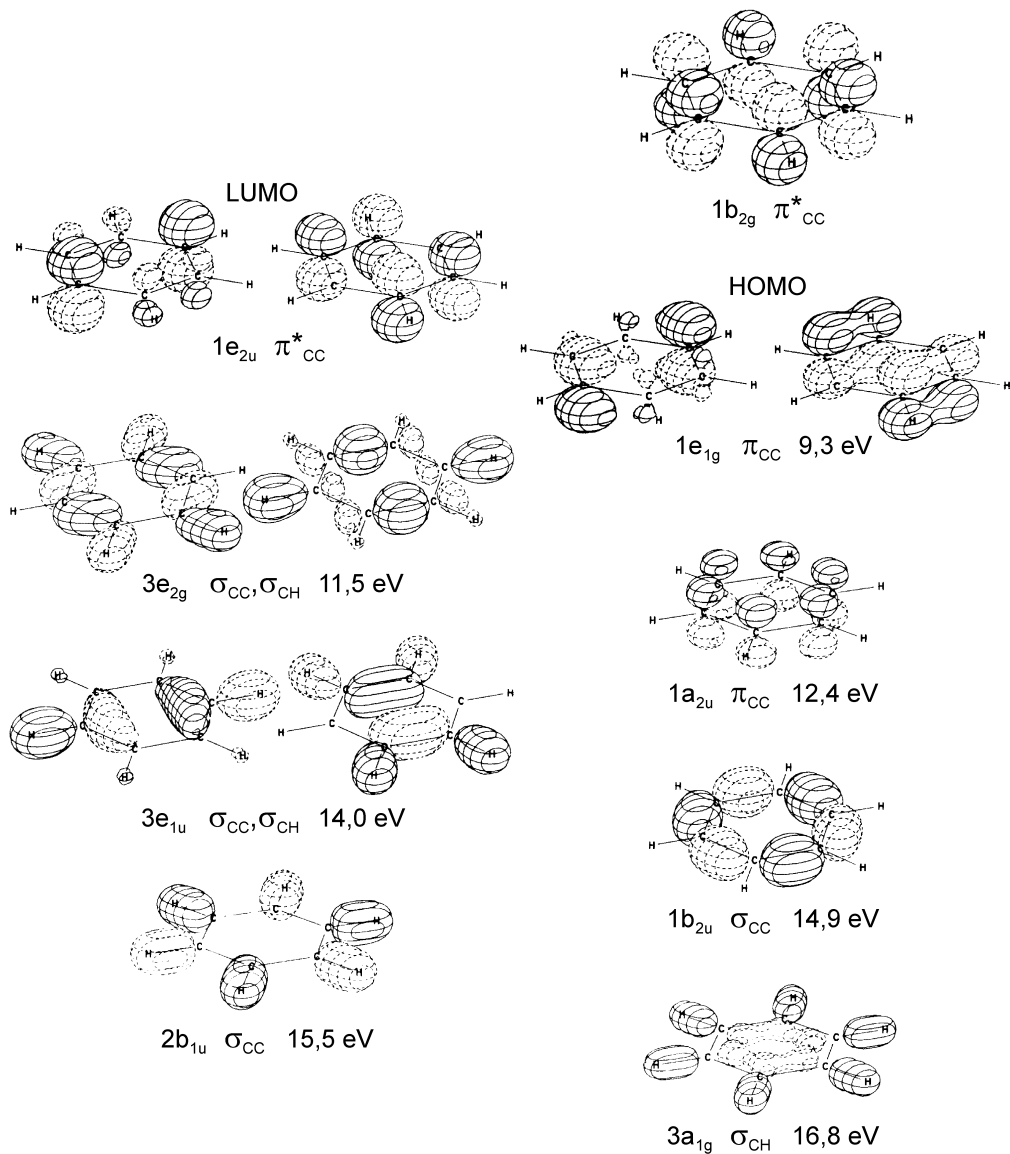
## Die Benzol-Adsorption

Die Adsorption von Benzol auf Pd(111) und den beiden Oberflächenlegierungen, die ursprünglich als Referenz zu dem aus Acetylen reaktiv geformten Benzol untersucht wurde, bildet aufgrund der interessanten Ergebnisse ein eigenständiges Kapitel.

### 7.1 Die Bindung von Benzol an Übergangsmetalle

Die intramolekulare Bindung des zyklischen Kohlenstoffringes erfolgt ähnlich der Bindung im Ethen durch Überlappung von  $sp^2$ -Hybridorbitalen und den nicht hybridisierten  $p_z$ -Orbitalen, welche dem Benzol die planare Geometrie geben. Da nur 6 ungepaarte Elektronen aus den  $p_z$ -Orbitalen zur Verfügung stehen, bildet sich ein delokalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem aus, dessen Molekülorbitale zusammen mit den  $\sigma$ -Orbitalen in Abb. 7-1 dargestellt sind. Infolge der Orthogonalitätsbedingung und der Erhaltung der Orbitalanzahl existieren 6 Molekülorbitale des  $\pi$ -Systems, wovon 3 bindenden und 3 antibindenden Charakter besitzen, aber im Gegensatz zu den Alkinen nur zum Teil entartet sind. Die Beschränkung auf die beiden Grenzorbitale HOMO und LUMO bei der Adsorption ist nicht mehr zulässig, vielmehr müssen auch die Beiträge des tieferliegenden  $1a_{2u}$ -Orbitals berücksichtigt werden. Die Rolle des  $1b_{2g}$ -Orbitals ist demgegenüber zu vernachlässigen, da dem Benzolmolekül im allgemeinen die Rolle eines reinen Elektronen-Donators zugeschrieben wird. Eine Klassifizierung nach typischen Adsorptionsgeometrien kann im Falle des Benzols nicht vorgenommen werden, da die Situation auf keinem Substrat zweifelsfrei geklärt ist. Als gesichert kann auf den (111)-Oberflächen, mit Ausnahme der Pd(111), le-

**Abb. 7-1:**  
Darstellung der  
Benzol-Orbitale  
nach [Jor74].  
Energien nach  
[Kim81].



diglich die parallele Ausrichtung des Moleküls zur Oberfläche angesehen werden [She88].

## 7.2 Literaturübersicht

Die Adsorption von Benzol auf der Pd(111)-Oberfläche war in der Vergangenheit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, von denen die meisten mit dem Ziel unternommen wurden, das Desorptionsverhalten des aus Acetylen reaktiv geformten Benzols aufzuklären. ARUPS-Untersuchungen durch Netzer et al. zeugen von einer nicht dissoziativen Adsorption bei Raumtemperatur unter Beteiligung der  $\pi$ -Orbitale und legen eine  $C_{6v}$ -Symmetrie des Adsorptionskomplexes mit parallel zur Oberfläche ausgerichteter Ringebene nahe [Net83]. Unabhängige HREELS-Untersuchungen von Waddill und Aarts bei 300-400 K beziehungsweise 150-500 K bekräftigen die parallele Ausrichtung und lassen auf einen einzigen Adsorptionszustand mit  $C_s$ -Symmetrie in verbrückender Anord-

nung schließen [Wad85, Wad86, Aar89]. Im Widerspruch dazu stehen die HREELS-Messungen von Grassian et al., welche für 180 K lediglich die Adsorption physisorbierten Benzols belegen [Gra87]. Anschließende UPS, XPS- und NEXAFS-Untersuchungen von Hofmann et al. ergaben bei 200 K mit einer Sättigungsbedeckung von  $\theta = 0,24$  ML eine in Bezug zur flachen Molekülanordnung übersättigte Monolage, aus der eine vermeintliche Verkippung aller Moleküle um  $\sim 30^\circ$  resultiert [Hof90]. Neuere XPS- und NEXAFS-Messungen durch Lee et al. scheinen schließlich einen Beweis für die Koexistenz flach liegender und verkippter ( $40^\circ$ ) Benzol-Spezies in einer geschlossenen Monolage zu liefern. Die Bedeckungsgrenze, ab der die einsetzende Verkippung der adsorbierten Moleküle auftritt, wird dabei zu 0,16 ML beziffert [Lee00]. Das mittels schnellem XPS verfolgte Tempern der Monolage zeigt die Desorption der verkippten Spezies bei 150 K sowie die Desorption liegend adsorbierten Benzols im Temperaturintervall von 300 K-700 K.

Eine umfassende TDS-Charakterisierung, die mit Molekularstrahlexperimenten zur Kalibrierung der Vorbelegung und Simulationen verbunden wurde, erfolgte durch Tysoe et al. für eine Adsorptionstemperatur von 200 K [Tys93]. Die Experimente belegen die vollständige Dissoziation von Benzol für Vorbelegungen kleiner 0,05 ML sowie die bei dieser Bedeckung in Sättigung gehende Wasserstoffentwicklung. Die Wasserstoffdesorption ist durch einen Desorptionszustand bei 560 K charakterisiert, der auf einem breiten Untergrund zwischen 400 K und 750 K sitzt. Oberhalb der Benzol-Vorbelegung von 0,05 ML erfolgt erst die intakte Benzol-Desorption in einem einzelnen Desorptionszustand bei 520 K, nach dessen Sättigung (0,09 ML) ein weiterer Zustand bei 380 K auftritt. Auf Basis der Simulationen wird das Auftreten des zweiten Desorptionszustandes mit einer Kompression der Adsorbatlage beziehungsweise Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung in Verbindung gebracht. Die Sättigung (0,14 ML) des Zustandes bei 380 K ist mit der maximalen Oberflächenbedeckung korreliert, die sich mit liegendem Benzol realisieren lässt. Weiteres Dosieren führt schließlich zu einem neuen Desorptionszustand bei 280 K, der von den Autoren auf die Desorption geneigten Benzols zurückgeführt wird. Die maximale Sättigungsbedeckung der Monolage wird schließlich zu 0,21 ML beziffert. Aus den Molekularstrahlexperimenten geht für die Adsorption liegenden Benzols bis zu einer Bedeckung von  $\sim 0,1$  ML ein konstanter Haftkoeffizient nahe 1 hervor, während der Einbau geneigter Spezies mit einem deutlich niedrigeren Haftkoeffizienten von 0,03 erfolgt. Die TDS-Untersuchungen von Patterson et al. für eine Adsorptionstemperatur von 150 K sind in qualitativer Übereinstimmung mit den Messungen von Tysoe et al., weisen jedoch einen weiteren Zustand bei  $\sim 200$  K auf, dessen Natur ungeklärt bleibt, zweifelsfrei aber nicht von der Multilagen-desorption (140 K) herrührt [Pat88]. Die Messungen von Waddill für  $T_{\text{ads}} = 300$  K stimmen in Bezug auf die teilreversible Desorption mit den Messungen von Tysoe überein. Es treten jedoch lediglich zwei Benzol-Desorptionszustände bei 430 K und 560 K auf, die analog zu den Messungen von Tysoe nacheinander populierte werden [Wad85]. Auf Basis von Isotopen-Mix-Experi-

menten und dem mittels HREELS beobachteten einzelnen Adsorptionszustand, wird der Niedertemperaturzustand ebenfalls als Folge lateraler Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung interpretiert.

Geordnete Oberflächenstrukturen sind für reines Benzol auf Pd(111) bisher nicht beobachtet worden, bilden sich aber, wie auch auf anderen Oberflächen, bevorzugt infolge der Koadsorption mit CO. So konnte bei Raumtemperatur mittels LEED eine  $(3 \times 3)$ -(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 2CO)-Phase beobachtet werden, deren Analyse die Adsorption von Benzol auf fcc-Dreifachmuldenplätzen mit einer, im Vergleich zur Gasphase nahezu unveränderten Molekülstruktur, nahelegt [Oht88b, Bar94]. Mittels Tieftemperatur-STM-Untersuchungen aus jüngerer Zeit sind weiterhin eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 3CO)- und eine  $c(2\sqrt{3} \times 4)\text{rect}$ -(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + CO)-Phase nachgewiesen worden. Die Adsorptionsplätze, welche das Benzol in diesen beiden Strukturen einnimmt, sind bisher allerdings ungeklärt [Pea02]. Theoretischen Untersuchungen von Futuba zufolge ist in einem Dreifachmuldenplatz der bevorzugte Adsorptionsplatz für reines Benzol auf Pd(111) zu sehen [Fut99].

Abgesehen von der Pd(111)-Oberfläche ist das Auftreten verkippter Benzol-Spezies auf keiner weiteren dichtgepackten Oberfläche beobachtet worden. Einen Überblick über die schwingungsspektroskopischen Daten gibt der Artikel von Sheppard, während Ordnungsphasen verschiedener reiner und koadsorbiertes Benzol-Adsorptions-Systeme in dem Artikel von Neuber zusammengestellt sind [She88, Neu95].

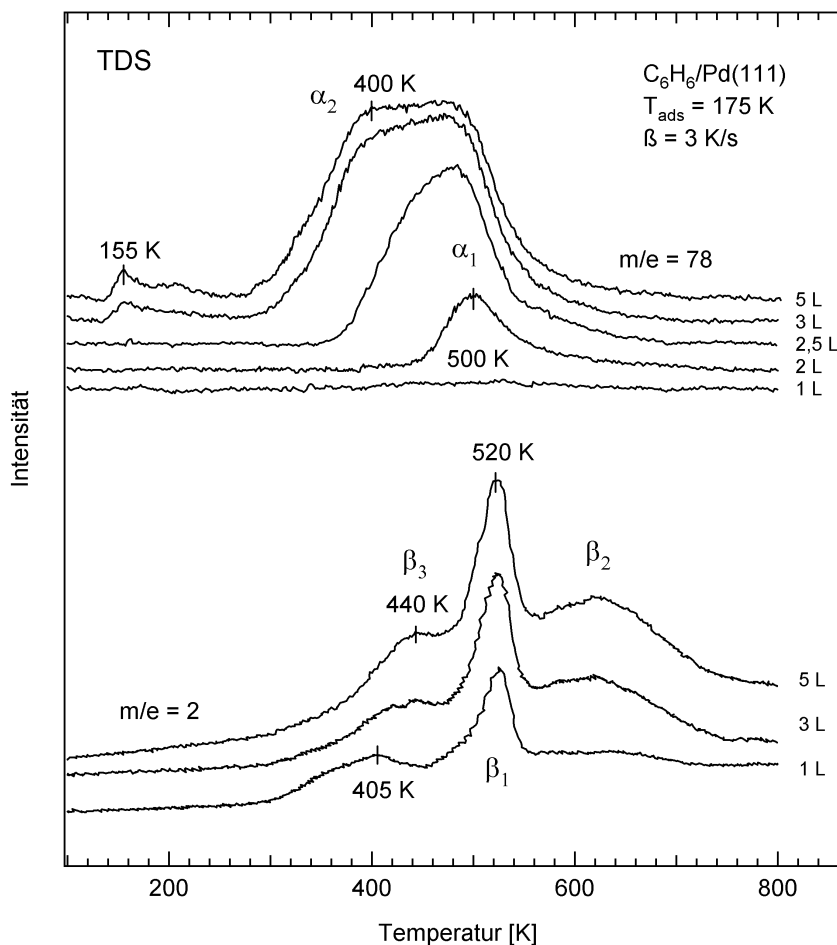
## 7.3 Die Benzol-Adsorption auf Pd(111)

### 7.3.1 TDS-Untersuchungen

Abb. 7-2 zeigt Serien von TD-Spektren, die in Abhängigkeit der Benzol-Vorbelegung mit einer Heizrate von 3 K/s für die Massen 2 u und 78 u aufgenommen wurden. Die Adsorptionstemperatur von  $T_{\text{ads}} = 175$  K gewährleistete dabei die Präparation dichtgepackter Benzol-Monolagen unter Vermeidung von Multilagen-Kondensation. Deren Desorption tritt bereits bei 155 K auf und kann ansatzweise auch in den vorliegenden Spektren bei hohen Dosen beobachtet werden. Dies resultiert aus der Kombination von schlechtem Pumpverhalten des Benzols und dem weiteren Abkühlen der Probe nach erfolgter Dosierung. Eine einfache Analyse nach Readhead unter Zugrundelegung eines Frequenzfaktors von  $1 \cdot 10^{13}$  Hz liefert für die Multilage eine Desorptionsenergie von 39 KJ/mol, welche annähernd mit der Sublimationsenthalpie des Benzols von 44 KJ/mol übereinstimmt [Net88].

Für kleine Vorbelegungen tritt in den Spektren keine intakte Benzol-Desorption, sondern lediglich Wasserstoff-Desorption in einem ausgeprägten Desorptionszustand  $\beta_1$  bei 520 K auf, welcher von einem breiten Untergrund zwischen 350 K und 700 K überlagert wird. Wie weiter unten noch zu sehen sein wird, ist der ausgeprägte Desorptionszustand  $\beta_1$  auf die Dehydrierung von Benzol zu Ethynyl



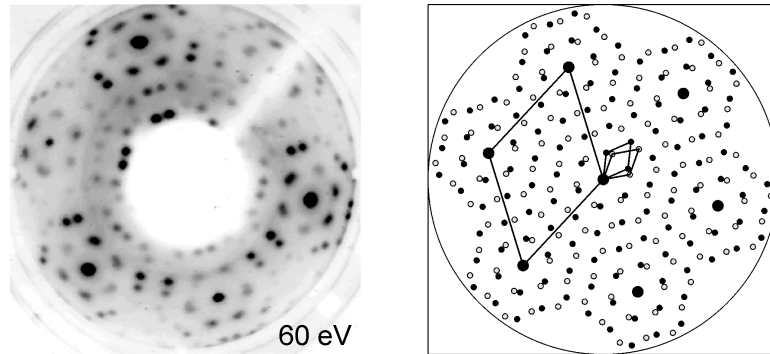


**Abb. 7-2:**  
 TD-Spektren der  
 Massen 2 u und  
 78 u nach Adsorp-  
 tion von Benzol auf  
 Pd(111) bei 175 K.

( $C_2H$ ) zurückzuführen, während der Folgebereich  $\beta_2$  der Wasserstoffentwicklung infolge von Ethynyl-Dehydrierung entstammt. Der Ursprung des Zustandes  $\beta_3$  bei 405 K, der mit zunehmender Bedeckung bis 440 K verschiebt, ist nicht zweifelsfrei geklärt, kann auf Basis der folgenden Messungen aber nicht auf einen Vorläuferzustand bei der Dissoziation von Benzol zu Ethynyl zurückgeführt werden. Die Höhe der Desorptionstemperaturen schließt in jedem Falle die Desorption koadsorbierten Wasserstoffs, nicht jedoch die von in der Oberfläche eingelagertem Wasserstoff aus. Mit zunehmender Vorbelegung ist eine leichte Zunahme der Wasserstoff-Entwicklung zu verzeichnen und oberhalb 2 L tritt erstmals intakte Desorption von Benzol in einem einzelnen Desorptionszustand  $\alpha_1$  bei 500 K auf. Der Zustand  $\alpha_1$  geht bei  $\sim 2,5$  L in Sättigung und wird bei noch höheren Vorbelegungen von einem weiteren Desorptionszustand  $\alpha_2$  bei  $\sim 400$  K begleitet. Dessen Intensität gleicht bei maximaler Oberflächensättigung der des Zustandes  $\alpha_1$ . Eine Analyse nach Redhead mit einem Frequenzfaktor von  $1 \cdot 10^{13}$  Hz liefert für die beiden Desorptionszustände Energien von 104 kJ/mol beziehungsweise 131 kJ/mol. Die Messungen sind soweit in Übereinstimmung mit der Literatur, zeigen jedoch selbst bei sehr hohen Dosen (nicht dargestellt) keine Desorptionszustände bei tiefer Temperatur, die mit eventuellen Vorbelegungen durch verkippte Moleküle korreliert werden können. Es ist naheliegend, das Auftreten schwächer gebundener Zustände als Folge von Oberflächendefekten oder koadsorbierten Moleküle zu interpretieren. Letzteres ist für koadsorbiert-

**Abb. 7-3:**

LEED-Aufnahme einer  $C_6H_6$ -Sättigungsvorbelagerung auf Pd(111) nach einem Flash auf 300 K. Kinematische Simulation.



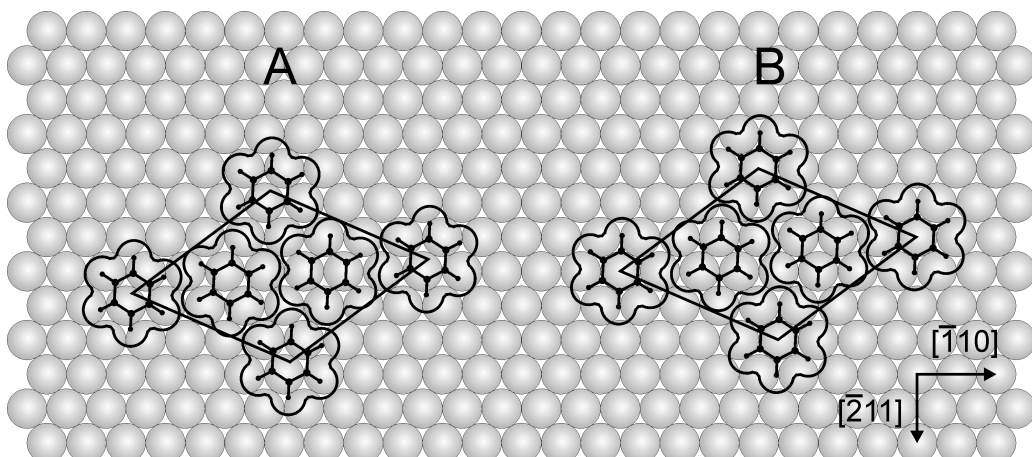
tes Acetylen und NO eindeutig belegt [Pat88, Tys93]. Im Falle der Messungen von Lee et al. ist es zudem fraglich, ob es sich bei der Desorption von verkipptem Benzol bei 150 K nicht um die Desorption aus der Multilage handelt [Lee00].

### 7.3.2 LEED-Untersuchungen

In LEED-Untersuchungen an der mit Benzol gesättigten Oberfläche trat eine Benzol-Überstruktur auf, die im Temperaturbereich zwischen 275 K und 350 K beobachtet werden konnte. Die Qualität der Struktur wurde durch den Elektronenbeschuss allerdings stark beeinträchtigt, konnte durch Abkühlen auf 55 K und durch Verwendung niedriger Elektronenströme aber über längere Zeit erhalten werden. Abb. 7-3 zeigt die LEED-Aufnahme einer auf 300 K geflashten Adsorbatlage. Die Beugungsreflex-Analyse ergab eine  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R \pm 23,4^\circ$ -Struktur mit zwei Rotationsdomänen; eine hierfür in der kinematischen Näherung simulierte LEED-Struktur stimmt mit dem experimentellen LEED-Bild gut überein. Der Nachweis, dass es sich nicht um eine Ordnung infolge von Koadsorption handelt, wurde mittels HeII-UPS erbracht. Auf der Rh(111)-Oberfläche zeigte sich dieselbe Struktur bei 360 K, die infolge von UPS und CO-TDS ebenfalls als eine aus reinem Benzol bestehende Adsorbatlage gedeutet wurde [Neu95]. Abschätzungen der mit flach liegendem Benzol maximal erreichbaren Oberflächenbedeckung sowie die von Chiang et al. ermittelte Benzolbedeckung von 0,125 ML in der  $c(2\sqrt{3} \times 4)$ rect-Phase legen eine aus drei Molekülen bestehende Einheitszelle mit einem Sättigungswert von 0,16 ML nahe. Dieser ist in

**Abb. 7-4:**

Einheitszellen für die Überstruktur aus Abb. 7-3 unter Berücksichtigung verschiedener Adsorptionsplätze [Neu95].



exzellenter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [Tys93, Lee00]. Ähnlich hohe Bedeckungen gibt es nur auf koadsorbatfreien dichtgepackten (111)-Oberflächen [Neu95].

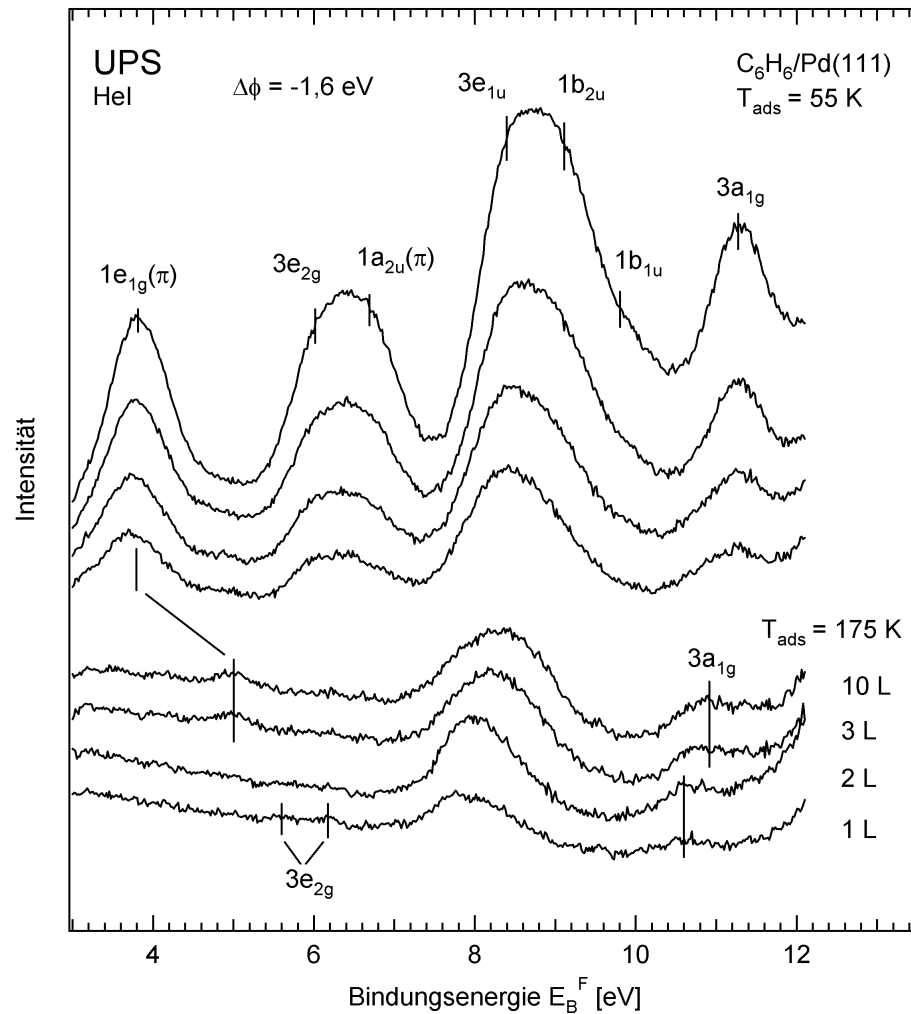
Eine Untersuchung möglicher Einheitszellen für die  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R \pm 23, 4^\circ$ -Phase auf Rh(111) wurde bereits von Neuber et al. vorgenommen [Neu95]. Angesichts identischer Oberflächensymmetrie und annähernd gleicher interatomarer Abstände beider Substrate sind diese Ergebnisse auf das System Benzol/Pd(111) übertragbar. Die Strukturen möglicher Einheitszellen ergeben sich aus der van-der-Waals-Wechselwirkung innerhalb der Adsorbatlage und lassen die intramolekulare Relaxation als auch die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung unberücksichtigt. Die Relaxation des Systems ist für fixierte Molekülpositionen lediglich auf identische Rotationen aller Moleküle beschränkt. Abb. 7-4 zeigt am Beispiel einer Rotationsdomäne die Ergebnisse der Untersuchungen. Offensichtlich ist es nicht möglich, eine Einheitszelle zu konstruieren, die nur aus einfach koordinierten Adsorptionsplätzen oder Dreifachmuldenplätzen (Struktur B) besteht. Dies lässt sich lediglich mit einer brückenplatzähnlichen Geometrie (Struktur A) realisieren. Während dieses Ergebnis als gesichert angesehen werden kann, ist die Aussagekraft des Modells bezüglich der Molekülausrichtung am Substrat durch die unberücksichtigten Faktoren hingegen stark eingeschränkt. In der Literatur werden für gewöhnlich zwei Fälle unterschieden, in denen sich die Benzol-Moleküle am Substrat mit einer CH-Bindung in  $[\bar{1}10]$  oder  $[\bar{2}11]$  ausrichten (siehe Abb. 7-4). Inwieweit diese Vorstellungen nun zur Aufklärung des Adsorptionsplatzes beitragen können, soll anhand der nachfolgenden Messungen diskutiert werden.

### 7.3.3 UPS-Untersuchungen

In Abb. 7-5 ist eine Serie von UP-Spektren für eine Adsorptionstemperatur von  $T_{\text{ads}} = 175$  K dargestellt. Die zusätzlich gezeigten Spektren der Benzol-Kondensation wurden im Anschluß an die Monolagensättigung durch weiteres Dosieren bei 55 K aufgenommen.

Im Submonolagenbereich sind deutlich zwei Bereiche zu unterscheiden, deren Übergang ( $\sim 2,5$  L) mit dem Auftreten des zweiten Desorptionszustandes zusammenfällt und von dem Erscheinen des  $1e_{1g}$ -Orbitals, der Verschiebung und Verbreiterung des zusammengesetzten Peaks bei  $\sim 8$  eV sowie der Verschiebung des  $3a_g$ -Orbitals begleitet wird. Ähnliche Beobachtungen wurden auch auf der Rh(111)-Oberfläche mittels ARUPS gemacht und im Sinne eines kompressionsbedingten Adsorptionsplatzwechsels von der einfachen Koordination ( $C_{6v}$ ) zur Adsorption auf Dreifachmuldenplätzen ( $C_{3v}$ ) gedeutet [McC95]. Eine Kompression könnte auch im vorliegenden Fall für die Verschiebung des am stärksten lateral wechselwirkenden  $3a_g$ -Orbitals (siehe Abb. 7-1) verantwortlich sein, während sich die anderen Effekte vermutlich infolge ändernder Auswahlregeln ergeben. Für reine Benzol-Adsorbatlagen auf Rh(111) und Ni(111) wurden Dispersionen von  $\sim 0,4$  eV ermittelt, die in Anbetracht des kleineren Nächste-Nachbarabstandes mit der Verschiebung von  $\sim 0,3$  eV auf Pd(111) verträglich

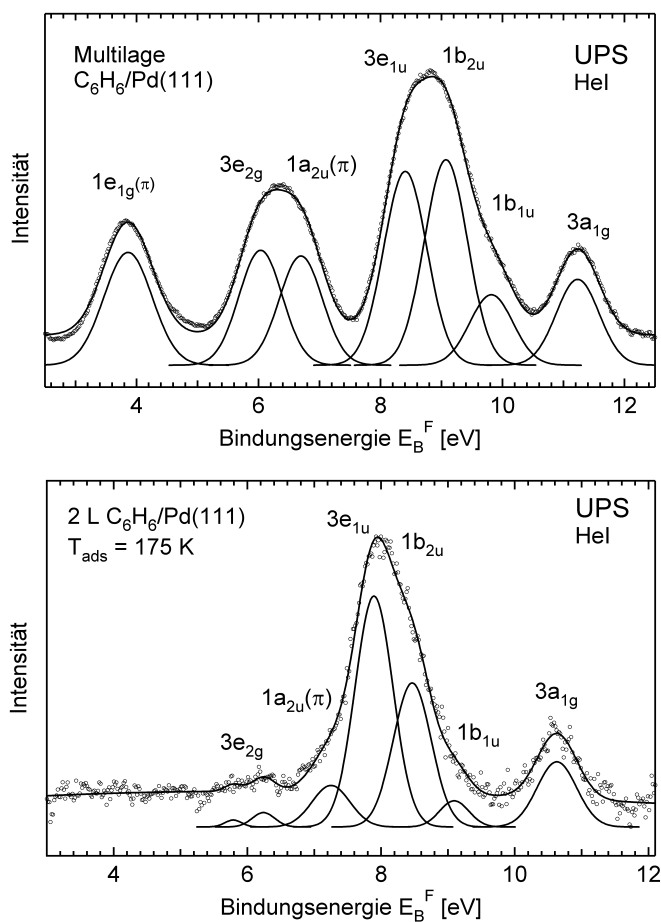
**Abb. 7-5:**  
Hel-UPS-Dosis-  
serie von Benzol  
auf Pd(111).



sind [Neu95, Ste96]. Für die Brutto-Verschiebung des zusammengesetzten Peaks bei  $\sim 8 \text{ eV}$  ist eine Intensitätsüberhöhung des  $1b_{2u}$ -Orbitals sowie eine Dämpfung des aufgrund der Wechselwirkung energetisch abgesenkten  $1a_{2u}$ -Orbitals denkbar. Neben einer einfachen Umorientierung oder einem Adsorptionsplatzwechsel kann die Population eines weiteren Adsorptionszustandes mit zunehmender Bedeckung nicht vollständig ausgeschlossen werden. Angesichts der unbestimmten Verhältnisse in der Kompressionsphase wurde lediglich die Entfaltung eines Spektrums bei kleinen Bedeckungen und eines Multilagenspektrums vorgenommen, welche in Abb. 7-6 dargestellt sind. Die dazugehörigen absoluten Orbital-Lagen sind zusammen mit den geschätzten Werten der Monolage sowie den ARUPS-Ergebnissen von Netzer [Net83] und den UPS-Daten von Hoffmann [Hof90] in Tab. 7-1 aufgeführt. Relative Orbitalabstände, die sich auf das  $3a_{1g}$ -Orbital beziehen, finden sich in Tab. 7-2.

Wie aus Tab. 7-2 hervorgeht, stimmen die relativen Orbitalabstände der Multilage sehr gut mit den entsprechenden Gasphasenwerten überein, während die Absolutwerte im Mittel um  $\sim 5,6 \text{ eV}$  voneinander abweichen. Diese Abweichung ist wiederum auf die verschiedenen Referenzniveaus und Relaxationseffekte zurückzuführen. Unter der Annahme einer einheitlichen Relaxationsverschiebung

aller Orbitale ergibt sich unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit (4,2 eV) der mit Benzol belegten Oberfläche eine Relaxationsverschiebung von  $\sim 1,4$  eV.



**Abb. 7-6:**  
Entfaltung der UP-Spektren von Multilage und 2 L Benzol auf Pd(111).

Orbital	Gasphase $E_B^V$ [eV] [Kim81]	<b>Multilage</b> $E_B^F$ [eV]	<b>2 L C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b> <b>(1 ML)</b> $E_B^F$ [eV]	Monolage [Net83] $E_B^F$ [eV]	Monolage [Hof90] $E_B^F$ [eV]
1e <sub>1g</sub> (π)	9,3	<b>3,9</b>	<b>(5,0)</b>	5,0	5,0
3e <sub>2g</sub> (σ)	11,5	<b>6,0</b>	<b>5,8/6,2</b> <b>(-)</b>	6,0-6,5	-
1a <sub>2u</sub> (π)	12,4	<b>6,7</b>	<b>7,3</b> <b>(7.3-9.5)</b>	8,0-8,6	7,5-9,4
3e <sub>1u</sub> (σ)	14,0	<b>8,4</b>	<b>7,9</b> <b>(7.3-9.5)</b>	8,0-8,6	7,5-9,4
1b <sub>2u</sub> (σ)	14,9	<b>9,1</b>	<b>8,5</b> <b>(7.3-9.5)</b>	8,0-8,6	7,5-9,4
2b <sub>1u</sub> (σ)	15,5	<b>9,8</b>	<b>9,1</b> <b>(7.3-9.5)</b>	8,0-8,6	7,5-9,4
3a <sub>1g</sub> (σ)	16,8	<b>11,2</b>	<b>10,6</b> <b>(10,9)</b>	11,3	10,8

**Tab. 7-1:**  
Orbitalenergien von Benzol auf Pd(111).

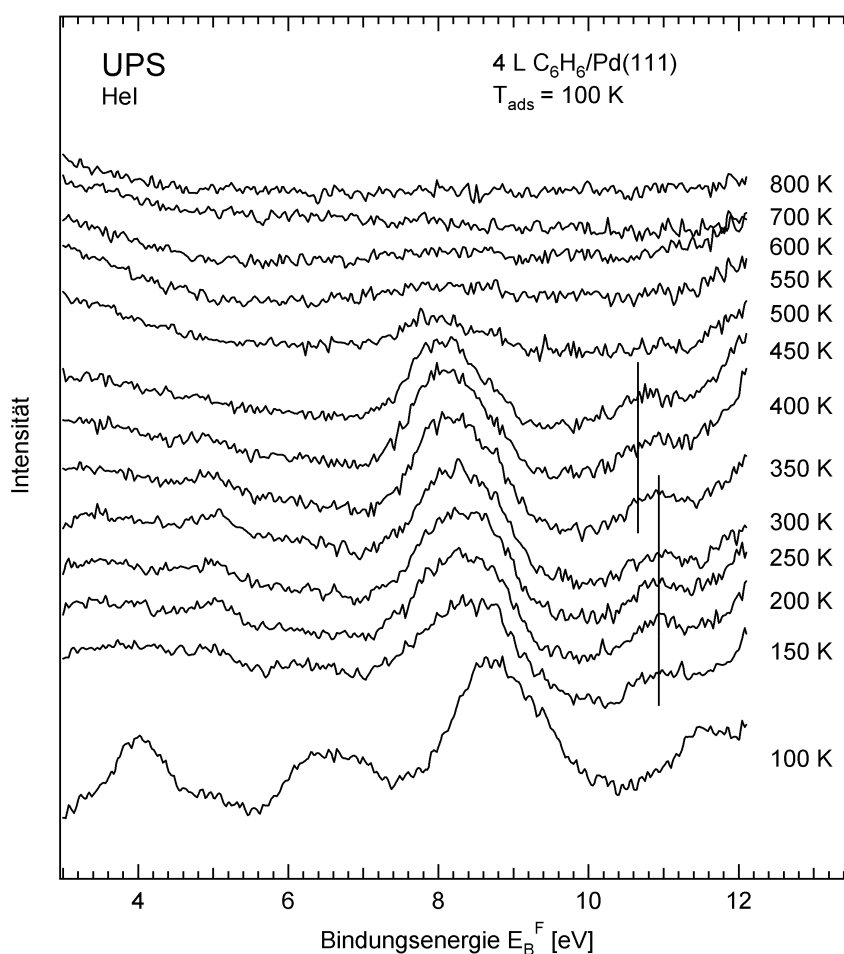
**Tab. 7-2:**

Auf das  $3a_{1g}$ -Orbital bezogene relative Orbitalabstände von Benzol auf Pd(111).

Orbital	Gasphase $E_B^V$ [eV] [Kim81]	Multilage $E_B^F$ [eV]	2 L $C_6H_6$ (1 ML) $E_B^F$ [eV]
$3a_{1g}(\sigma)-1e_{1g}(\pi)$	7,5	<b>7,3</b>	<b>(5,6)</b>
$3a_{1g}(\sigma)-3e_{2g}(\sigma)$	5,3	<b>5,2</b>	<b>4,8/4,4</b>
$3a_{1g}(\sigma)-1a_{2u}(\pi)$	4,4	<b>4,5</b>	<b>3,3</b>
$3a_{1g}(\sigma)-3e_{1u}(\sigma)$	2,8	<b>2,8</b>	<b>2,7</b>
$3a_{1g}(\sigma)-1b_{2u}(\sigma)$	1,9	<b>2,1</b>	<b>2,1</b>
$3a_{1g}(\sigma)-2b_{1u}(\sigma)$	1,3	<b>1,4</b>	<b>1,5</b>

Die Werte des 2 L Spektrums und der Monolage weichen deutlich von den Multilagenwerten ab und weisen somit auf den kovalenten Bindungscharakter der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung hin. Wie Tab. 7-2 zu entnehmen ist erfolgt die Bindung unter wesentlicher Beteiligung der  $\pi$ -Orbitale und lässt die  $\sigma$ -Orbitale nahezu unbeeinflusst. Das  $1e_{1g}(\pi)$ -Orbital ist in der Monolage um  $\sim 1,7$  eV stabilisiert, während das  $1a_{2u}(\pi)$ -Orbital im 2 L Spektrum eine Stabilisierung um  $\sim 1,2$  eV erfährt. Bei der Entfaltung des 2 L Spektrums konnte das  $1e_{1g}(\pi)$ -Orbital nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Doppelstruktur des Signals bei  $\sim 6$  eV, die bei der Spektrenentfaltung berücksichtigt wurde, ist vermutlich auf die Aufhebung der Entartung des  $3e_{2g}(\sigma)$ -Orbitals und nicht auf das abgesenkte  $1e_{1g}(\pi)$ -Orbital zurückzuführen. Als Referenz seien die reinen Benzol-Lagen auf Rh(111) und Ni(111) angeführt, auf denen die Doppelpeak-Struktur mittels ARUPS beobachtet und als Jahn-Teller-Effekt gedeutet wurde [Neu95, Ste96]. Trotz der von Hofmann postulierten Verkippung des Benzols in der Monolage ist die Übereinstimmung mit den vorliegenden Daten sehr gut [Hof90]. Bezüglich der Daten von Netzer existieren jedoch erhebliche Differenzen in der Ausdehnung des Multipeaks und der Lage des  $3a_{1g}$ -Orbitals. Angesichts der bei Netzer um die Hälfte geringeren Austrittsarbeitänderung ( $-0,8$  eV) in Bezug zu dem von uns ermittelten Wert von  $\Delta\phi = -1,6$  eV, könnte dort eine verunreinigte Oberfläche vorgelegen haben [Net83]. Ähnlich hohe Austrittsarbeiterniedrigungen wie hier wurden auch auf den mit reinem Benzol gesättigten Rh(111) und Ni(111)-Oberflächen nachgewiesen, was erneut die hohe Reinheit und Dichte der Benzol-Monolage auf Pd(111) dokumentiert [Neu95]. Auf eine Darstellung der Austrittsarbeitänderung sowie des d-Band-Bereichs in Abhängigkeit der Bedeckung wird verzichtet, da sie denen der Ethen-Adsorption weitestgehend ähneln.

Abb. 7-7 zeigt eine UPS-Temperserie für eine bei  $T_{ads} = 100$  K mit 4 L vorbelegte Oberfläche. Nach einem Flash auf 150 K ist eine deutliche Veränderung festzustellen, die mit der Multilagensorption korreliert ist. Eine weniger offensichtliche Veränderung folgt nach dem Flash auf 400 K. Die Analyse der



**Abb. 7-7:**  
UPS-Temperserie  
nach Vorbelegung  
von Pd(111)  
mit 4 L Benzol bei  
100 K.

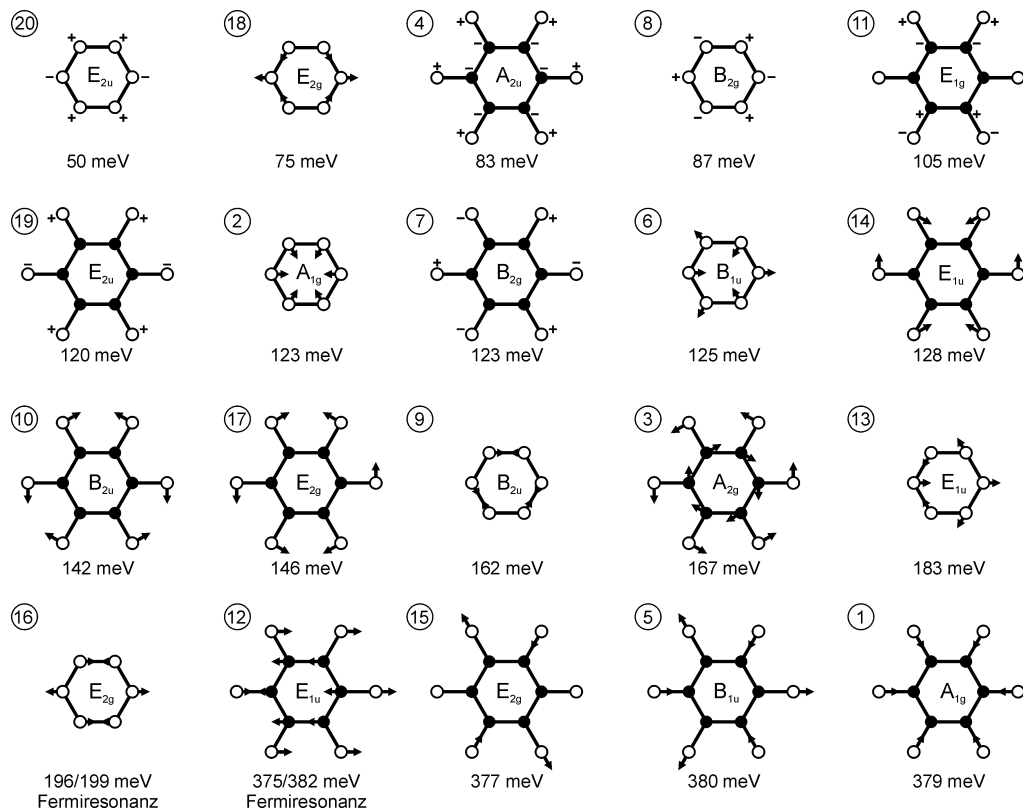
Spektren vor und nach dem Flash zeigt die Übereinstimmung mit den beiden Bedeckungsbereichen der Dosisserie. Höhere Temperaturen führen schließlich zu einer Dämpfung der Signale, bis oberhalb 700 K lediglich ein strukturloser Untergrund erscheint.

### 7.3.4 HREELS-Untersuchungen

Die nun folgenden schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden mit einer Primärenergie des einfallenden Elektronenstrahls von 5 eV in spiegelnder Geometrie aufgenommen. Für die Beobachtbarkeit gelten wiederum die im Theorieteil beschriebenen Auswahlregeln der Dipol- und Stoßstreuung. Diese unterliegen der Symmetrie des Adsorptionskomplexes, im allgemeinen unter Vernachlässigung tieferer Substratlagen. Aufgrund der D<sub>6h</sub>-Symmetrie des Benzols in der Gasphase gehören die Moden zur Darstellung  $2A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 2B_{2g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 1E_{1g} + 4E_{2g} + 3E_{1u} + 2E_{2u}$ , von denen die irreduziblen Darstellungen A<sub>2u</sub> und E<sub>1u</sub> IR-aktiv und die der Darstellung A<sub>1g</sub>, E<sub>1g</sub> und E<sub>2g</sub> Raman-aktiv sind. Abb. 7-8 zeigt eine graphische Darstellung der Moden zusammen mit den dazugehörigen Symmetrien und Energien.

Infolge der Adsorption auf dem sechszähligen Substrat sind für den Adsorbat-Substrat-Komplex folgende Symmetrien mit C<sub>6v</sub>, C<sub>3v</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>2v</sub>, C<sub>2</sub> und C<sub>s</sub> mög-

**Abb. 7-8:**  
Gerüst- und Liganden-  
Schwingungen  
des Benzols nach  
[Wei82]. Nume-  
rierung nach  
[Her45].



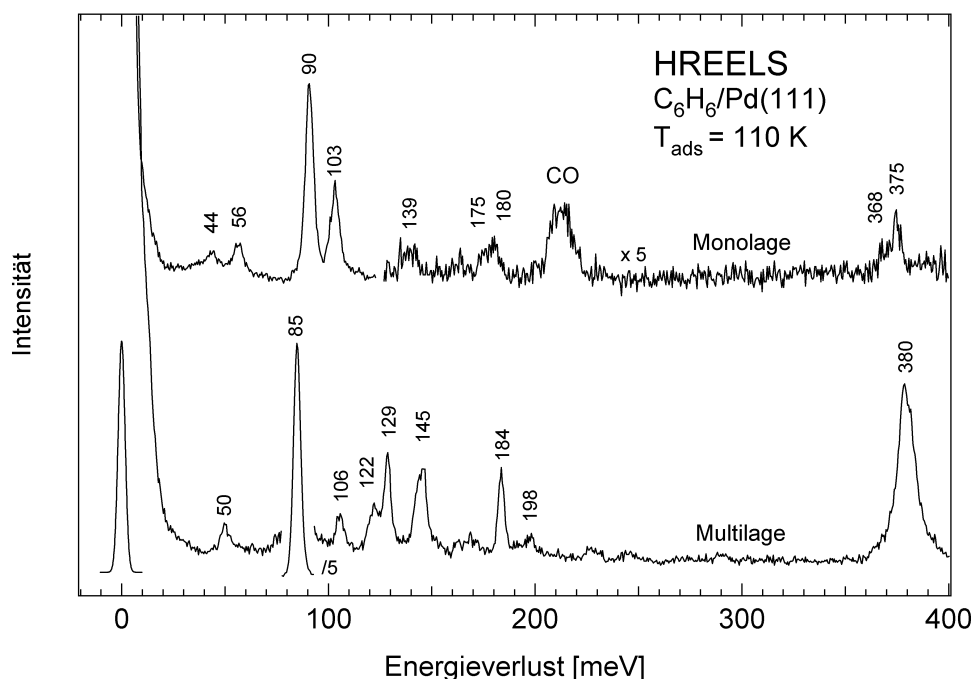
lich. Für deren umfangreiche Darstellung sei auf die Literatur verwiesen [She88].

Abb. 7-9 zeigt die Spektren einer Benzol-Multilage sowie einer Monolage, die durch Adsorption bei 110 K beziehungsweise kurzes Hochheizen der Multilage auf 200 K hergestellt wurden.

Das Multilagen-Spektrum wird von einem Peak bei 85 meV dominiert, welcher der symmetrischen wagging-Mode  $A_{2u}$  zugeordnet werden kann, und weist nebenbei noch eine Vielzahl weiterer Signale auf, die sich durch Vergleich mit Gasphasenwerten unter Berücksichtigung der Auswahlregeln ebenfalls identifizieren lassen. Der Peak bei 122 meV bereitet dabei etwas Schwierigkeiten, die sich aus der Überlagerung dreier Schwingungen in diesem Energiebereich ergeben. Infolge der in Flüssigkeit nachgewiesenen Dipolaktivität wird dieser der  $E_{2u}$ -Biegeschwingung zugeschrieben. Eine Gegenüberstellung der Gasphasenwerte mit der Multilage ist in Tab. 7-3 aufgeführt.

Das Monolagen-Spektrum bringt demgegenüber deutliche Unterschiede hervor, die aus dem kovalenten Bindungscharakter resultieren. Am auffälligsten ist dabei das Auftreten zweier ausgeprägter Verlustsignale bei 90 meV und 103 meV sowie die Absenkung und Aufspaltung der CH-Streckschwingungen bei 380 meV, deren Aussagekraft bezüglich einer Rehybridisierung der Kohlenstoffatome durch Fermiresonanzen verringert wird. Das Monolagenspektrum ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Waddill und Aarts, deren Zuordnung im vorliegenden Fall zugrundegelegt wird [Wad85, Aar89]. Beide Autoren haben die ausgeprägten Verluste bei 90 meV und 103 meV übereinstimmend der symmetrischen  $A_{2u}$ - und der asymmetrischen  $E_{1g}$ -wagging-Mode zugeordnet





**Abb. 7-9:**  
HREEL-Spektren  
einer Monolage  
und Multilage  
Benzol auf  
Pd(111).

und schließen aufgrund der Dominanz von out-of-plane- gegenüber inplane-Moden auf eine planare Adsorptionsgeometrie. Eine Analyse der zugrundeliegenden Streumechanismen lieferte für beide Moden eine dominierende Diploaktivität, welche sich lediglich unter  $C_s$ -Symmetrie ergibt und damit eine verbrückende Anordnung des Adsorbat-Substrat-Komplexes nahelegt. Über die Zuordnung der verbleibenden Peaks herrscht bei beiden Autoren hingegen einige Unstimmigkeit, die sich teilweise aus den unterschiedlichen Vergleichskomplexen  $C_6D_6$  beziehungsweise  $C_6H_5D$  ergibt. In Tab. 7-4 sind die aus der Monolage ermittelten Peaklagen den entsprechenden Werten von Waddill und Aarts gegenübergestellt. Die Modenzuordnung wurde durch die Nummerierung von Herzberg (siehe Abb. 7-8) ergänzt und orientiert sich an den auf anderen Substraten beobachteten Moden-Shifts. Die beiden Peaks bei 44 meV und 56 meV werden demnach der Molekül-Metall- und der Ringdeformations-Schwingung  $E_{2u}(20)$  zugeschrieben, während der Peak bei 139 meV vermutlich auf die  $B_{2u}(10)$ -Mode und die Bande bei  $\sim 177$  meV auf die  $B_{2u}(9)$ - und die  $E_{1u}(13)$ -Moden entfallen. Das Auftreten zweier dominierender Peaks im Energiebereich 85-120 meV wurde auch auf anderen Oberflächen beobachtet und führte infolge der Variation des Intensitätsverhältnisses in Abhängigkeit der Bedeckung zu regen Diskussionen. Einige Autoren haben daraus auf die Existenz zweier Adsorptionszustände geschlossen und beide Signale den symmetrischen  $A_{2u}$ -Wagging-Moden verschiedener Adsorptions-Spezies zugeordnet [Koe84, She88]. Im Falle der vorliegenden Messungen konnten über den gesamten Temperaturbereich von 200-500 K, abgesehen von einer allgemeinen desorptionsbedingten Dämpfung aller Signale, weder Veränderungen im Intensitätsverhältnis  $I_{90}/I_{103} \sim 2,4$ , noch sonstige Veränderungen festgestellt werden, welche auf das Vorhandensein eines weiteren Adsorptionszustandes schließen lassen.

**Tab. 7-3:**

Zuordnung der Schwingungsmoden einer Multilage Benzol auf Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

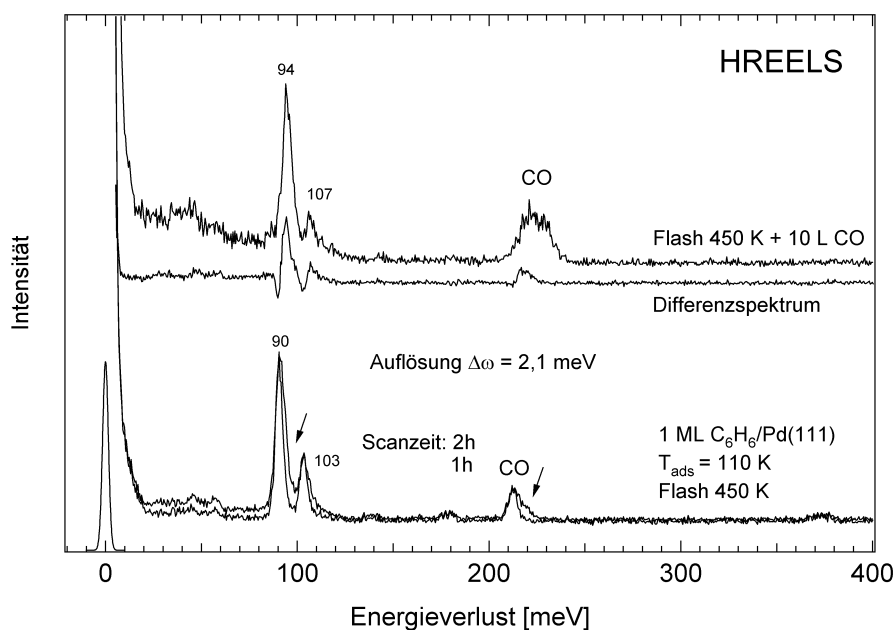
Charakter der Schwingung	Symmetrie (Num. [Her45])	Gasphase [Wei82]	Multilage Pd(111)
Ring. Deform.	$E_{2u}(20)$	50	<b>50</b>
CH bend (out)	$A_{2u}(4)$	83	<b>85</b>
CH bend (out)	$E_{1g}(11)$	105	<b>106</b>
CH bend (in)	$E_{2u}(19)$	120	<b>122</b>
CH bend (in)	$E_{1u}(14)$	128	<b>129</b>
CH bend (in)	$E_{2g}(17)$	146	<b>145</b>
$\nu(\text{C-C})$	$E_{1u}(13)$	183	<b>184</b>
$\nu(\text{C-C})$	$E_{2g}(16)$	196/199	<b>198</b>
$\nu(\text{CH})$	$E_{1u}(12)$	375/382	<b>380</b>

**Tab. 7-4:**

Zuordnung der Schwingungsmoden einer Monolage Benzol auf Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

Charakter der Schwingung	Sym. (Num. [Her45])	ML Pd(111)	ML Pd(111) [Aar89]	ML Pd(111) [Wad85]
Pd-C		<b>44</b>		33
Ring. Deform.	$E_{2u}(20)$	<b>56</b>		58
CH bend (out)	$A_{2u}(4)$	<b>90</b>	91	89
CH bend (out)	$E_{1g}(11)$	<b>103</b>	102	100
CH bend (in) CH bend (in)	$E_{1u}(14)$ $B_{2u}(10)$	<b>139</b>	142	136
Ring stretch	$B_{2u}(9)$	<b>175</b>		
$\nu(\text{C-C})$	$E_{1u}(13)$	<b>180</b>	181	175
$\nu(\text{CH})$ $\nu(\text{CH})$	$A_{1g}(1)$ $E_{1u}(12)$	<b>368/375</b>	375	370

Dies ist in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Waddill et al., aus deren Temper- als auch Bedeckungs-Experimenten ein unter jeglichen Bedingungen konstantes Intensitätsverhältnis von  $\sim 2$  hervorgeht [Wad85]. Ein möglicher Beweis für die prinzipielle Unterscheidbarkeit verschiedener Adsorptionsgeometrien wurde mittels HREELS von Ohtani et al. durch den Vergleich von Spektren reiner Benzol-Adsorbatlagen mit Spektren der  $(3 \times 3)$ - $(\text{C}_6\text{H}_6 +$



**Abb. 7-10:** HREEL-Spektren einer Monolage Benzol auf Pd(111) nach einem Flash auf 450 K in Abhängigkeit der Scandauer und Nachdosieren von 10 L CO.

2CO)-Phase angestrebt [Oht88]. In Anlehnung an diese Experimente werden die in Abb. 7-10 dargestellten Messungen diskutiert, welche den Übergang zu einer CO-reicheren Phase nach einem Flash auf 450 K zeigen. Dieser tritt infolge der langen Messzeiten durch Koadsorption von CO aus dem Restgas auf. Nach 2 h ist in den Spektren deutlich ein weiterer CO-Adsorptionszustand sowie eine Schulter auf der höherenergetischen Seite des 90 meV und 103 meV Signals zu erkennen, welche sich durch Differenzbildung hervorheben lassen. Zusätzliche Koadsorption von CO führt zu dem ebenfalls in Abb. 7-10 dargestellten Spektrum, das angesichts der nicht vollständig ausgebildeten Phase und von dem Peak bei 107 meV abgesehen, in Übereinstimmung mit dem von Ohtani für die  $(3 \times 3)$ -(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 2CO)-Phase beobachtet ist [Oht88]. Ohtani et al. haben aufgrund von LEED-Analysen auf die Population von Dreifachmuldenplätzen durch Benzol in der  $(3 \times 3)$ -(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 2CO)-Phase geschlossen. Die höhere Symmetrie von C<sub>3v</sub>, im Gegensatz zur C<sub>s</sub>-Symmetrie der koadsorbatfreien Benzollage, ist mit der Dominanz der A<sub>2u</sub>-Mode verträglich [Oht88]. Die vorliegenden Messungen lassen den Schluß auf eine höhere Symmetrie infolge der unbestimmten Phase (kein LEED) sowie des Peaks bei 107 meV, dessen zugrundeliegender Streumechanismus ungeklärt bleibt, nicht zu, legen jedoch eine prinzipielle Unterscheidbarkeit verschiedener Adsorptionsgeometrien nahe.

Die Annahme eines Adsorptionsplatzes ist in Anbetracht der von Waddill und Aarts gefolgerten C<sub>s</sub>-Symmetrie des Adsorbat-Substrat-Komplexes mit einer Deutung im Sinne des Struktur-Modells A für die  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R \pm 23, 4^\circ$ -Phase verträglich, in der ausschließlich eine Adsorptionsgeometrie in brückenplatz-ähnlicher Anordnung vorliegt. Daraus weiter auf den Adsorptionsplatz im Bereich isolierter Moleküle zu schließen, ist ohne ein Verständnis der Ursache für die offenkundigen Veränderungen der elektronischen, aber nicht der vibronischen Zustände, ausgeschlossen.

HREELS-Messungen nach einem Flash auf 550 K liefern schließlich Spektren, die mit denen infolge der Ethylidin-Dehydrierung übereinstimmen. Aufgrund der Analogien zur Benzol-Dehydrierung auf Pt(111) und Rh(111) werden diese in Form einer  $C_2H$ -Spezies (Ethyne) gedeutet [Koe86, Cam89].

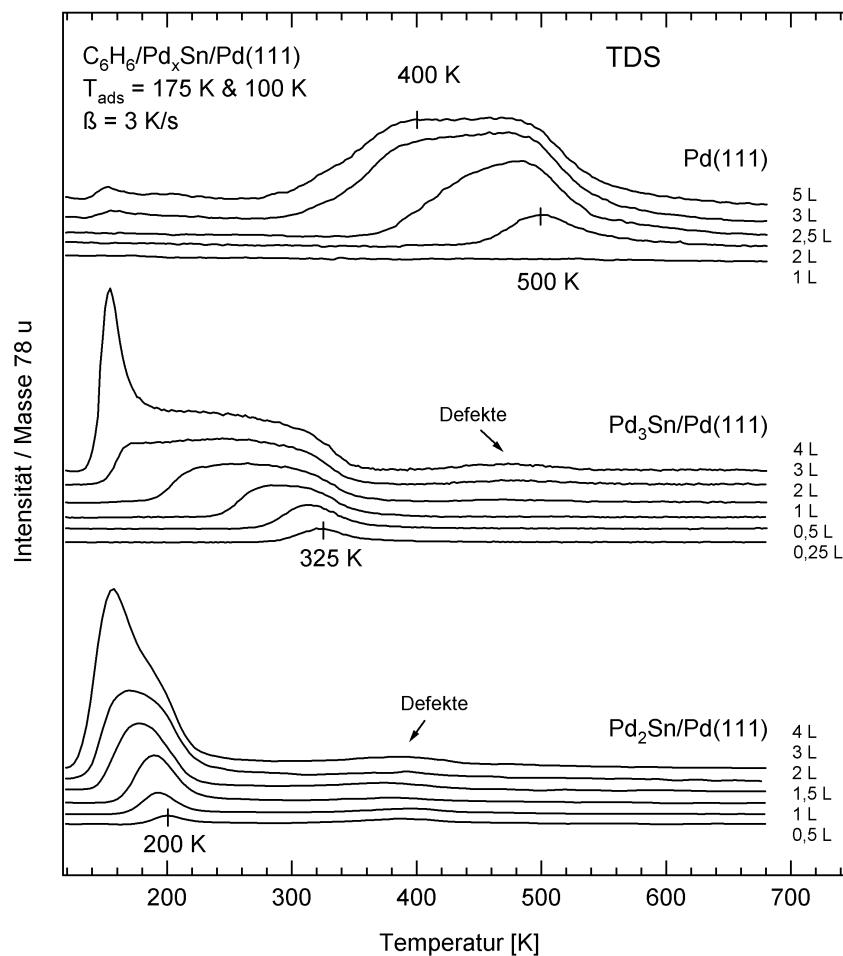
## 7.4 Die Benzol-Adsorption auf den $Pd_xSn$ -Oberflächenlegierungen

### 7.4.1 TDS-Untersuchungen

Abb. 7-11 zeigt eine vergleichende Darstellung von TD-Serien der reinen Pd(111)-Oberfläche mit den beiden Oberflächenlegierungen, die in Abhängigkeit der Benzol-Vorbelegung mit einer Heizrate von 3 K/s für die Masse 78 u aufgenommen wurden. Die parallel dazu erfolgende Wasserstoff-Detektion wies geringfügige Wasserstoffentwicklung mit Desorptionscharakteristika der reinen Oberfläche auf, die in Anbetracht der nachfolgenden Messungen auf Dehydrierungsreaktionen an Oberflächendefekten zurückzuführen sind.

Ähnlich wie bei der Ethen- und Acetylen-Adsorption findet sich auf der  $Pd_2Sn$ -Oberflächenlegierung eine äußerst schwach gebundene Spezies, deren Desorption bei kleinen Vorbelegungen in einem einzelnen Zustand bei 200 K auftritt. Mit

**Abb. 7-11:**  
TD-Serien von  
Benzol auf  
Pd(111),  
 $Pd_3Sn/Pd(111)$ ,  
 $Pd_2Sn/Pd(111)$ .



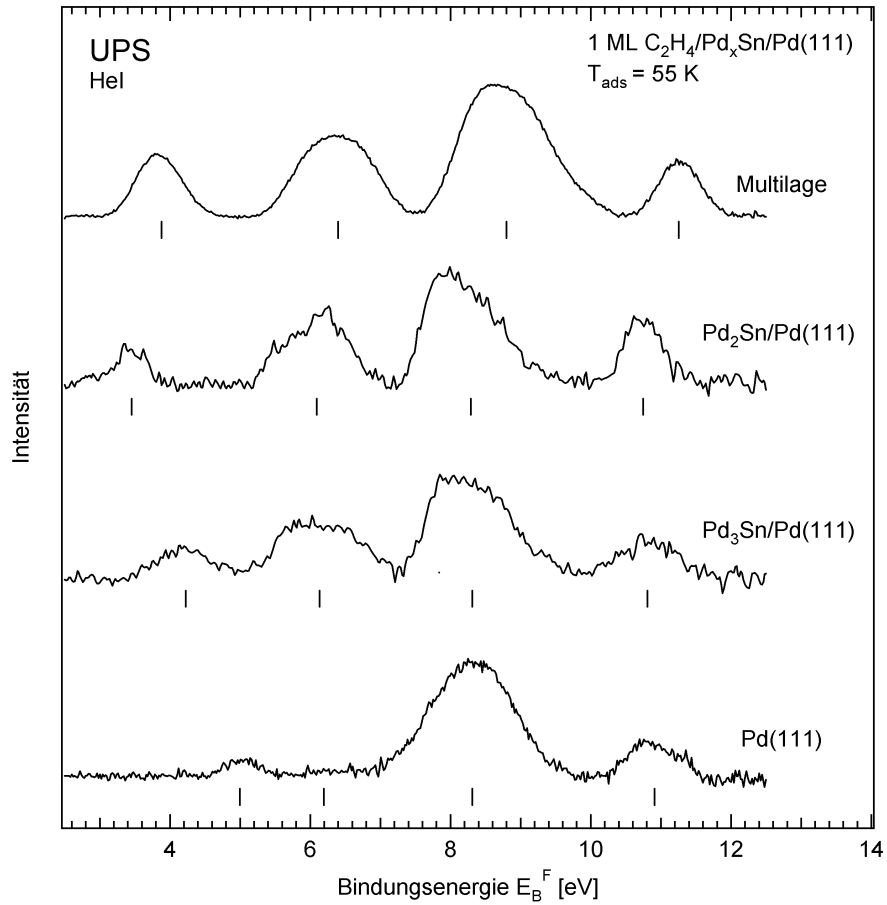
zunehmender Bedeckung verschiebt der Desorptionspeak zu niedrigeren Temperaturen, bis schließlich keine Unterscheidbarkeit von Mono- und Multilage mehr möglich ist. Die Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung weist demgegenüber bei kleinen Vorbelegungen einen einzelnen Desorptionszustand bei 325 K auf, der sich mit zunehmender Bedeckung verbreitert und schließlich bis zur Desorption aus der zweiten Lage erstreckt. Reproduzierbare Experimente auf einer einmal präparierten Oberfläche geben zusammen mit den nachfolgenden UPS- und HREELS-Messungen keine Hinweise auf eine adsorbatinduzierte Oberflächenreorganisation oder weitere Adsorptionszustände. Dies legt eine Deutung im Sinne von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen nahe, wobei auf der Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung wiederum mögliche Beiträge lokaler Pd<sub>2</sub>Sn-Bereiche zu berücksichtigen sind. Wenn man die Desorptionstemperaturen im Bereich isolierter Moleküle als Maß für die Bindungsstärke zum Substrat heranzieht, findet man auch bei diesem System einen Trend, der die Schwächung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung mit zunehmendem Zinn-Anteil in der obersten Substratlage belegt. Die Analyse nach Readhead mit einem Frequenzfaktor von  $1 \cdot 10^{13}$  Hz liefert für die Pd<sub>3</sub>Sn- und Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierungen Desorptionsenergien von 84 kJ/mol und 51 kJ/mol, welche deutlich von dem für die reine Pd(111)-Oberfläche ermittelten Wert von 131 kJ/mol abweichen.

#### 7.4.2 UPS-Untersuchungen

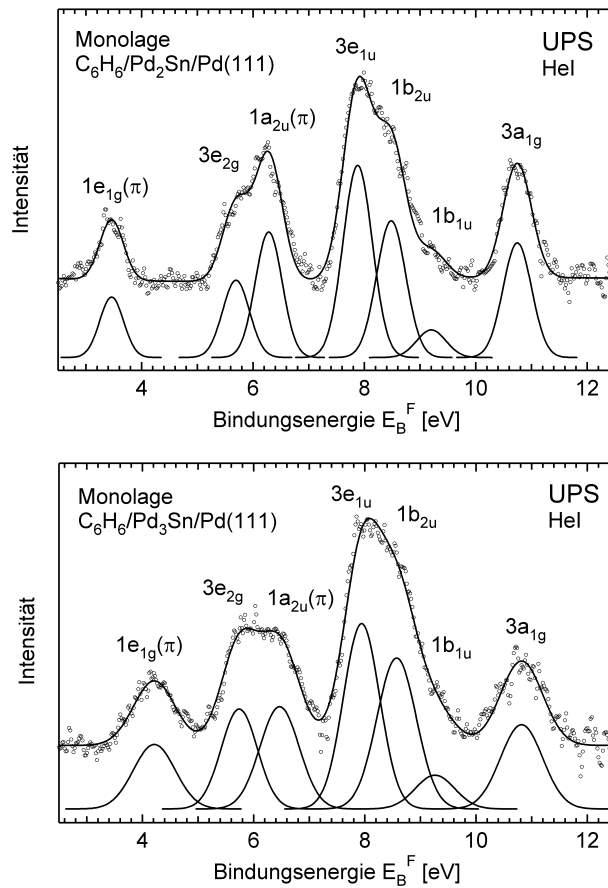
Die Ergebnisse der UPS-Messungen werden aufgrund ausbleibender Veränderungen in Abhängigkeit der Bedeckung exemplarisch anhand der Monolagen-Spektren diskutiert. Abb. 7-12 zeigt eine Gegenüberstellung der Spektren einer Monolage Benzol auf den beiden Oberflächenlegierungen mit Spektren der Multilage und Monolage Benzol auf Pd(111). Eine Entfaltung der Spektren ist in Abb. 7-13 dargestellt und liefert die in Tab. 7-5 und Tab. 7-6 aufgeführten absoluten Orbitallagen sowie die auf das  $3a_{1g}$ -Orbital bezogenen relativen Orbitalabstände.

Ähnlich wie die TDS-Messungen zeugen die elektronischen Zustände von einer äußerst schwachen Wechselwirkung des Benzols mit der Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung, deren relative Lagen im Rahmen des Messfehlers mit denen der Multilage übereinstimmen. Im Gegensatz dazu tritt auf der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) bei nahezu identischen Peaklagen der  $\sigma$ -Orbitale, im Vergleich zur Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111), eine deutliche Absenkung des  $1e_{1g}(\pi)$ -Orbitals um  $\sim 0,7$  eV relativ zu den  $\sigma$ -Orbitalen und eine tendentielle Absenkung des  $1a_{2u}$ -Orbitals auf. Beides zeugt von dem  $\pi$ -Charakter der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, welche in Einklang mit den TDS-Messungen auf der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) deutlich schwächer als auf der reinen Pd(111) ausfällt. Das Tempern vorbelegter Oberflächen oder die direkte Adsorption bei höheren Temperaturen ergab schließlich keine Hinweise auf eventuelle Reaktionsprodukte.

**Abb. 7-12:**  
UPS Multi- und Monolagen-Spektren von Benzol auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd(111).



**Abb. 7-13:**  
Entfaltung der Monolagen UPSpektren von Benzol auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111).



Orbital	Multilage E <sub>B<sup>F</sup></sub> [eV]	Monolage Pd <sub>2</sub> Sn E <sub>B<sup>F</sup></sub> [eV]	Monolage Pd <sub>3</sub> Sn E <sub>B<sup>F</sup></sub> [eV]	2 L C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Pd(111) E <sub>B<sup>F</sup></sub> [eV]
1e <sub>1g</sub> (π)	3,9	3,5	4,2	(5,0)
3e <sub>2g</sub> (σ)	6,0	5,7	5,7	5,8/6,2
1a <sub>2u</sub> (π)	6,7	6,3	6,5	7,3
3e <sub>1u</sub> (σ)	8,4	7,9	7,9	7,9
1b <sub>2u</sub> (σ)	9,1	8,5	8,6	8,5
2b <sub>1u</sub> (σ)	9,8	9,2	9,3	9,1
3a <sub>1g</sub> (σ)	11,2	10,7	10,8	10,6

**Tab. 7-5:**  
Orbitalenergien von Multi- und Monolage Benzol auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) sowie 2 L Benzol auf Pd(111).

Orbital	Multilage E <sub>B<sup>F</sup></sub> [eV]	Monolage Pd <sub>2</sub> Sn E <sub>B<sup>F</sup></sub> [eV]	Monolage Pd <sub>3</sub> Sn E <sub>B<sup>F</sup></sub> [eV]	2 L C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Pd(111) E <sub>B<sup>F</sup></sub> [eV]
3a <sub>1g</sub> (σ)-1e <sub>1g</sub> (π)	7,3	7,2	6,6	(5,6)
3a <sub>1g</sub> (σ)-3e <sub>2g</sub> (σ)	5,2	5,0	5,1	4,8/4,4
3a <sub>1g</sub> (σ)-1a <sub>2u</sub> (π)	4,5	4,4	4,3	3,3
3a <sub>1g</sub> (σ)-3e <sub>1u</sub> (σ)	2,8	2,8	2,9	2,7
3a <sub>1g</sub> (σ)-1b <sub>2u</sub> (σ)	2,1	2,2	2,2	2,1
3a <sub>1g</sub> (σ)-2b <sub>1u</sub> (σ)	1,4	1,5	1,5	1,5

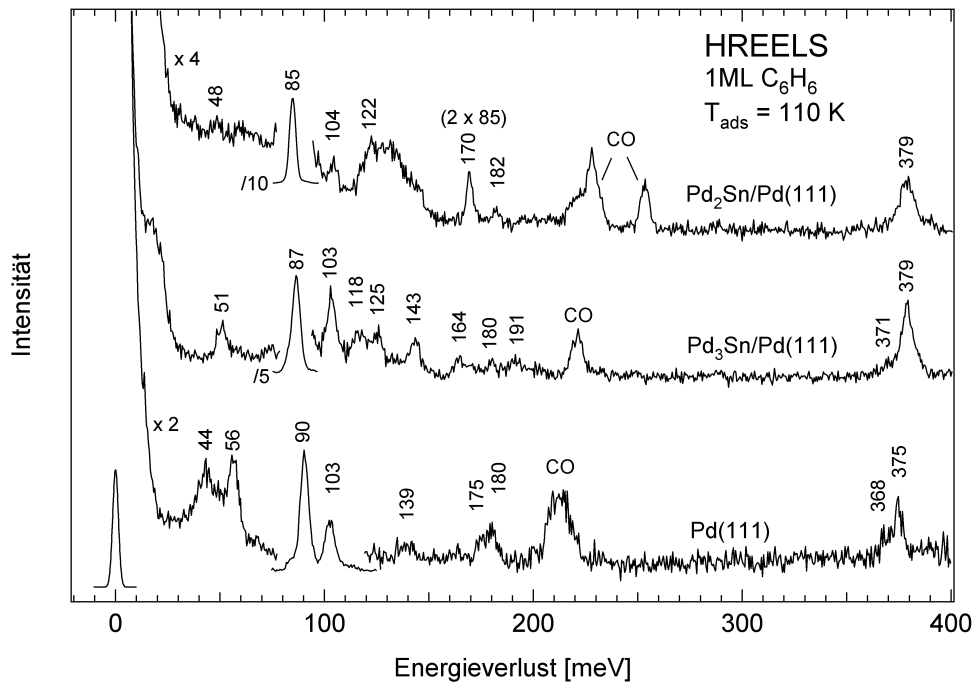
**Tab. 7-6:**  
Auf das 3a<sub>1g</sub>-Orbital bezogene relative Orbitalenergien von Multi- und Monolage Benzol auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) sowie 2 L Benzol auf Pd(111).

### 7.4.3 HREELS-Untersuchungen

HREEL-Spektren nach Benzol-Adsorption auf den Oberflächenlegierungen sind wiederum exemplarisch anhand der Monolage zusammen mit einem Spektrum der Pd(111)-Oberfläche in Abb. 7-14 dargestellt. Die Zuordnung der Banden findet sich in Tab. 7-7 und orientiert sich an den Gasphasenwerten sowie den auf anderen Substraten beobachteten Moden-Shifts.

Das Spektrum der Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung ist offensichtlich in nahezu völliger Übereinstimmung mit einem Spektrum der Multilage und bestätigt die mittels TDS und UPS gefolgerte äußerst schwache Bindung des Adsorbat-Substrat-Komplexes. Im Falle der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) sind hingegen leichte Variationen in den

**Abb. 7-14:**  
HREELS-Mono-  
lagenspektren  
von Benzol auf  
 $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$ ,  
 $\text{Pd}_3\text{Sn}/\text{Pd}(111)$   
und  $\text{Pd}(111)$ .



Peaklagen zu verzeichnen, die auf eine Rehybridisierung des Moleküls schließen lassen. Koel et al. zufolge ist die ausgeprägte out-of-plane-Schwingung ( $A_{2u}$ ) deren Frequenz mit zunehmender Hybridisierung zu höheren Verlustenergien schiebt, eine Funktion des Hybridisierungsgrades und kann demzufolge als Maß dafür herangezogen werden [Koe84]. Die  $A_{2u}$ -Mode auch als Maß für die Bindungsstärke zum Substrat zu verwenden, scheint im vorliegenden Falle nicht möglich zu sein. Das Benzol besitzt auf  $\text{Pd}(111)$  im Vergleich zu anderen dichtgepackten (111)-Oberflächen eine der höchsten Desorptionstemperaturen, was sich auch in der hohen Frequenz der Molekül-Metall-Schwingung widerspiegelt, weist andererseits aber eine der niedrigsten  $A_{2u}$ -Schwingungen auf. Koel hat dazu bereits einschränkend bemerkt, dass die Frequenz nicht nur durch die Potential-Tiefe sondern auch deren Krümmung bestimmt wird, welche von der Geometrie des Adsorptionsplatzes abhängt. Ohtani et al. haben für das Benzol in der  $(3 \times 3)$ - $(\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{CO})$ -Phase auf reinem  $\text{Pd}(111)$  eine  $A_{2u}$ -Mode von 94 meV ermittelt und mit Hilfe von IV-LEED-Untersuchungen auf einen niedrigen Hybridisierungsgrad des Benzols in dieser Phase geschlossen [Oht88a]. Für die reine Benzollage auf  $\text{Pd}(111)$  wurde in der vorliegenden Arbeit ein Wert von 90 meV für die  $A_{2u}$ -Mode beobachtet, der folglich mit einer geringen Rehybridisierung verträglich sein sollte. Diese Betrachtungen legen im Vergleich zur reinen Oberfläche eine weiter reduzierte Hybridisierung der Kohlenstoffatome des Benzols auf der  $\text{Pd}_3\text{Sn}/\text{Pd}(111)$ -Oberfläche, sowie eine mit der Multilage vergleichbare Hybridisierung auf der  $\text{Pd}_2\text{Sn}/\text{Pd}(111)$ -Oberfläche nahe.



Charakter der Schwingung	Sym. (Num. [Her45])	Gas [Wei82]	ML Pd(111)	ML Pd <sub>3</sub> Sn/Pd(111)	ML Pd <sub>2</sub> Sn/Pd(111)
Pd-C			<b>44</b>		
Ring. deform.	E <sub>2u</sub> (20)	50	<b>56</b>	<b>51</b>	<b>(48)</b>
CH bend (out)	A <sub>2u</sub> (4)	83	<b>90</b>	<b>87</b>	<b>85</b>
CH bend (out)	E <sub>1g</sub> (11)	105	<b>103</b>	<b>103</b>	<b>104</b>
CH bend (out)	E <sub>2u</sub> (19)	120		<b>118</b>	<b>122</b>
CH bend (in)	E <sub>1u</sub> (14)	128		<b>125</b>	
CH bend (in)	B <sub>2u</sub> (10)	142	<b>139</b>	<b>143</b>	
Ring stretch	B <sub>2u</sub> (9)	162	<b>175</b>	<b>164</b>	
Ring deform.	E <sub>1u</sub> (13)	183	<b>180</b>	<b>180</b>	<b>182</b>
Ring stretch	E <sub>2g</sub> (16)	196/199		<b>191</b>	
v(CH)	E <sub>1u</sub> (12)	375 / 382	<b>368 / 375</b>	<b>371 / 379</b>	<b>379</b>

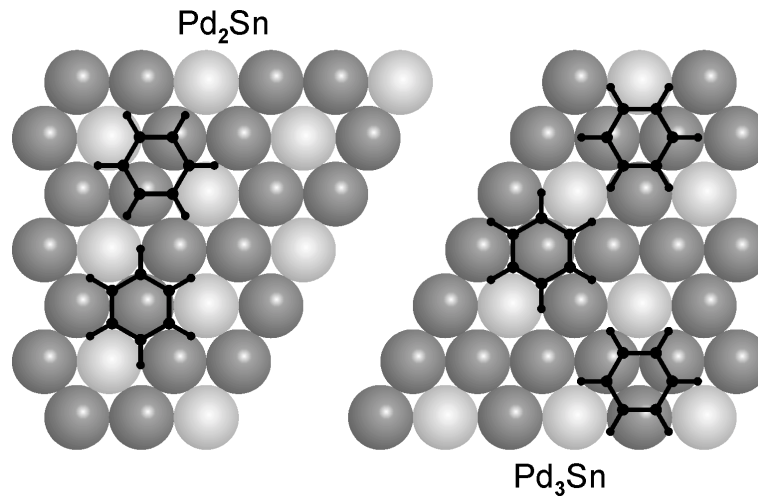
**Tab. 7-7:** Gegenüberstellung der Schwingungsmoden-Zuordnung von Benzol auf Pd(111), Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111). Die Energien sind in meV angegeben.

#### 7.4.4 Diskussion

In Anbetracht der Molekülausdehnung kann die reduzierte Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung auf den beiden Oberflächenlegierungen sowohl geometrischen als auch elektronischen Ursprungs sein. Zur Klärung dieser Frage sind in Abb. 7-15 Benzolmoleküle in einfach, zweifach und dreifach koordinierter Komplexanordnung auf den Oberflächenlegierungen dargestellt.

Unter der Annahme, dass sich die Bindungsenergien verschiedener Adsorptionsplätze auf reinem Pd(111) nicht wesentlich unterscheiden und keine kovalente Wechselwirkung mit Zinn-Atomen stattfindet, kann davon ausgegangen werden, dass die Moleküle nicht zwingend die zur reinen Oberfläche äquivalenten Adsorptionsplätze populieren, sondern sich vielmehr den geometrischen Gegebenheiten anpassen. Für die Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierung dürfte unter Zugrundelegung der Van-der-Waals-Radien demnach der einfach koordinierte Adsorptionsplatz bevorzugt werden, während auf der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) in Anlehnung an die (3 × 3)-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 2CO)-Phase auf reinem Pd(111) mit großer Sicherheit die Population von Dreifachmuldenplätzen favorisiert wird. Die deutlich niedrigere Adsorptionsenergie auf der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)-Oberfläche gegenüber der reinen Pd(111)-Oberfläche ist dabei trotz der angenommenen Koordination an 3 Pd-Atome auf den elektronischen Beitrag der Zinn-Atome zurückzuführen. Als Folge der Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes tritt eine geringere

**Abb. 7-15:**  
Mögliche Adsorptionskomplexe von Benzol auf den  $\text{Pd}_x\text{Sn}$ -Oberflächenlegierungen.



Wechselwirkung zwischen unbesetzten Molekülorbitalen mit besetzten Pd-d-Band-Zuständen auf, welche schließlich die geringere Bindungsstärke als auch Rehybridisierung bedingt [Pal00, Ham00].

Für den ausbleibenden Zerfall von Benzol auf den  $\text{Pd}_x\text{Sn}$ -Oberflächenlegierungen bieten sterische Argumente eine hinreichende Erklärung. Aus rein geometrischer Sicht könnten Zerfallsprozesse, wie beispielsweise die Dissoziation von Benzol in drei dreifach koordinierte Acetylen-Moleküle, auf der  $\text{Pd}_3\text{Sn}$ -Oberflächenlegierung prinzipiell auftreten, allerdings wären diese mit extrem hohen Aktivierungsenergien verbunden. Campell et al. geben beispielsweise für den Zerfall von Benzol auf der reinen Pt(111)-Oberfläche eine Ensemblegröße von mindestens 6 unmittelbar benachbarten Pt-Atomen an [Cam89]. Die sterische Blockierung der Adsorption von Benzol auf der  $\text{Pd}_2\text{Sn}$ -Oberflächenlegierung würde es zudem selbst bei energetisch stabileren Produktzuständen kaum möglich machen, Produkte in höherer Konzentration herzustellen. Der elektronischen Modifizierung der Pd-Atome, welche sich zusätzlich desorptionsfördernd auswirkt, ist im Vergleich zu den sterischen Faktoren eine untergeordnete Rolle beizumessen.

## 7.5 Die Benzol-Adsorption im Überblick

### Pd(111)

- Unterhalb 300 K intakte Adsorption
- Bindung über das  $\pi$ -System mit paralleler Ausrichtung zur Oberfläche
- Reversible Kompression oder Änderung der Adsorptionsgeometrie mit zunehmender Bedeckung
- $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R \pm 23, 4^\circ$ -Phase aus reinem Benzol zwischen 275 K und 350 K; Einheitszelle mit 3 Molekülen  $\rightarrow$  Sättigungsbedeckung  $\Theta_{\text{sat}} = 0,16$ ; Adsorption vermutlich in verbrückender Anordnung mit  $C_s$ -Symmetrie
- Kompressionsbedingte Desorption bei  $\sim 400$  K
- Teilweise Desorption lateral schwach wechselwirkender Benzol-Moleküle bei  $\sim 500$  K
- Dehydrierung des verbleibenden Benzols zu Ethynyl (CCH) bei  $\sim 520$  K

### Pd<sub>x</sub>Sn/Pd(111)

- Intakte Adsorption mit jeweils nur einem Adsorptionszustand
- $\pi$ -Bindung vermutlich über Pd-Dreifachmuldenplätzen auf Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111)
- Physisorption vermutlich in einfach koordinierter Geometrie auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111)
- Abnehmende Rehybridisierung und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung mit zunehmendem Zinn-Anteil in der obersten Substratlage

*Grund: Sterische Blockierung auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111) sowie die elektronische Modifikation der Pd-Ensemble durch das umliegende Zinn.*

	Desorptions- energie (niedrige Bedeckungen) [KJ/mol]	HREELS A <sub>2u</sub> -Mode [meV]
Pd(111)	131	90
Pd <sub>3</sub> Sn/Pd(111)	84	87
Pd <sub>2</sub> Sn/Pd(111)	51	85

- Keine Dehydrierung



---

# 8

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden vergleichende Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten ungesättigter Kohlenwasserstoffe, im speziellen Ethen, Acetylen und Benzol, auf reinem Pd(111) als auch geordneten Pd<sub>3</sub>Sn- und Pd<sub>2</sub>Sn-Oberflächenlegierungen durchgeführt. Die mittels LEED kontrollierte Präparation der Legierungen erfolgte dabei durch Tempern bei Raumtemperatur deponierter Zinnfilme auf Pd(111), wobei die in der thermischen Abfolge vor der Pd<sub>2</sub>Sn-Monolagenlegierung auftretende Pd<sub>3</sub>Sn-Multilagenlegierung höhere Vorbelegungen erforderte. Neben der strukturell angestrebten Modifikation der Substrate, die in Form einer  $p(2 \times 2)$ -Struktur für die Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) und einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur im Falle der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) auftritt, gingen mit der Verschiebung des Pd-d-Bandes zu höheren Bindungsenergien auch elektronische Veränderungen einher. Trotz des höheren Zinn-Gehalts in tieferliegenden Atomlagen sprechen die Ergebnisse zur Adsorption für eine geringere Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes der Pd<sub>3</sub>Sn-Oberflächenlegierung. Dies resultiert vermutlich aus einer besseren Kompensation der reinen Austauschwechselwirkung zwischen Zinn und Palladium durch die Pd-Ensemblegröße und deren Anordnung. Die Ergebnisse zu den drei Adsorbaten lassen sich wie folgt zusammenfassen.

### Die Ethen-Adsorption

Ethen adsorbiert auf reinem Pd(111) unterhalb 250 K intakt in zwei, mit der C-C-Achse parallel zur Oberfläche ausgerichteten, Komplexen. Einer dominierenden, einfach koordinierten ( $\pi\sigma$ )-Spezies - ähnlich einem Metallacyclopropan - und einer weniger häufigen  $\pi$ -Spezies. Als ursächlich für das zusätzliche Auftre-

ten der zweiten Spezies wird eine Wasserstoffkoadsorption oder eine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung angesehen. Die Existenz einer weiteren modifizierten Spezies, die nicht zwingend mit der  $\pi$ -gebundenen übereinstimmen muß, scheint auch für die erstmals beobachtete Ausbildung einer geordneten  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur erforderlich, deren Ordnungs-Unordnungs-Umwandlung mit der teilweisen Desorption von Ethen bei 180 K verbunden ist. Die Ethen-Desorption stellt bei höheren Temperaturen den dominierenden Mechanismus dar, welcher mit der kinetisch gehemmten Ethylidinbildung bei 300 K abgeschlossen wird. Dieser geht jedoch das Verschwinden der  $\pi$ -gebundenen Spezies bei  $\sim 250$  K sowie eine Verkippung der  $(\pi\sigma)$ -gebundenen Spezies voraus. Die Verkippung kann als koadsorbatfreier Verläuferzustand zur Ethylidinbildung auftreten oder wird durch den koadsorbierten Wasserstoff hervorgerufen. Nach einem Flash auf 275 K tritt schließlich eine weitere, nicht eindeutig zuzuordnende Spezies auf, die eine Deutung im Sinne von Ethyl oder Ethylden zulässt. Das durch direkte Adsorption bei 350 K mit höherer Bedeckung erzeugbare Ethylidin dehydriert oberhalb 425 K weiter zu Ethynyl, bevor bei noch höheren Temperaturen lediglich Graphit zurückbleibt.

Auf den beiden Oberflächenlegierungen findet sich hingegen intakte, vollständig reversible Adsorption in jeweils nur einer Modifikation mit einfach koordinierten  $\pi$ -gebundenen Ethen-Spezies. Im Vergleich zur reinen Pd(111)-Oberfläche ist dabei eine verringerte Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung sowie Rehybridisierung mit zunehmendem Zinn-Anteil der obersten Substratlage zu beobachten. Da sterische Effekte angesichts der geringen Größe des Moleküls eine eher untergeordnete Rolle spielen, ist dies vermutlich durch die elektronische Modifizierung des Palladiums erklärbar. Die mit zunehmendem Zinn-Anteil in der obersten Substratlage auftretende Verschiebung des Pd-d-Band-Schwerpunktes zu höheren Bindungsenergien bewirkt in der Folge eine verminderte Wechselwirkung besetzter d-Band-Zustände mit unbesetzten Adsorbat-Zuständen. Die reduzierte Rückbindung wirkt sich auch auf mögliche Produktzustände und infolge der stärkeren intraatomaren Bindungsverhältnisse auch auf die Übergangszustände aus, denen bei der ausbleibenden Dehydrierung die größte Bedeutung zukommt.

## Die Acetylen-Adsorption

Unterhalb 200 K adsorbiert Acetylen auf reinem Pd(111) intakt, allerdings vollständig irreversibel, über einem Dreifachmuldenplatz unter Ausbildung einer  $d\sigma/\pi$ -Bindung. Bei 175 K treten in Abhängigkeit der Bedeckung maximal geordnete  $p(2 \times 2)$ - und  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstrukturen auf, wobei letztere mit  $\Theta = 0,33$  ML auch annähernd die Sättigungsbedeckung darstellt. Die Transformation von der  $p(2 \times 2)$ - in die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase ist mit dem Auftreten einer Benzol-Desorption verbunden. Dieses wird vermutlich an Domänengrenzen unterhalb 200 K gebildet. Der Desorptionszustand des Benzols bei  $\sim 230$  K kann

---

dabei auf die Kompression der Adsorbatlage zurückgeführt werden, während der bei 500 K gelegene liegend adsorbiertem Benzol zugeordnet werden kann. Neben der Benzolproduktion findet oberhalb 200 K die teilweise Isomerisierung von Acetylen zu Vinyliden statt, welches bei  $\sim 300$  K in Anwesenheit koadsorbierten Wasserstoffs aus dem Restgas weiter zu Ethylidin reagiert. Dieses wird zusammen mit dem unreaktierten Acetylen oberhalb 400 K über intermediäres Ethynyl vollständig zu Graphit dehydriert.

In Analogie zum Ethen adsorbiert das Acetylen auf den beiden Oberflächenlegierungen vollständig reversibel unter Einnahme lediglich eines Adsorptionszustandes im gesamten Temperaturbereich. Die Adsorptionsgeometrie scheint sich den geometrischen Vorgaben anzupassen, die eine verbrückende di- $\sigma$ -Bindung auf Pd<sub>2</sub>Sn/Pd(111) und eine zur reinen Oberfläche äquivalente di- $\sigma/\pi$ -Bindung auf Pd-Dreifachmuldenplätzen der Pd<sub>3</sub>Sn/Pd(111) nahelegt. Die deutlich verminderte Rehybridisierung und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung mit zunehmendem Zinn-Gehalt der obersten Substratlage können wiederum der elektronischen Modifizierung der Pd-Atome durch das umgebende Zinn zugeschrieben werden, in deren Folge eine verminderte Wechselwirkung unbesetzter Molekül-Zustände mit besetzten d-Band-Zuständen auftritt. Für die verminderte Reaktivität bezüglich der Dissoziation kommen wiederum mehrere Ursachen in Betracht, welche die energetische Lage der Produkte in Bezug zu dem Edukt (Acetylen) sowie den geometrischen als auch elektronischen Beitrag der Übergangszustände einschließen. Für die Benzolbildung scheint der Vergleich mit den Pd<sub>2</sub>Au/Pd(111)- und Pt<sub>x</sub>Sn/Pt(111)-Oberflächenlegierungen auf die Unterdrückung des Reaktionskanals lediglich als Folge der elektronischen Modifizierung schließen zu lassen.

## Die Benzol-Adsorption

Benzol adsorbiert auf reinem Pd(111) unterhalb 300 K intakt und geht unter wesentlicher Beteiligung des  $\pi$ -Systems eine Bindung mit paralleler Ausrichtung der Molekülebene zur Oberfläche ein. Die Molekülgeometrie erfährt dabei im Vergleich zur Gasphase keine größere Verzerrung. Mit zunehmender Bedeckung tritt infolge lateraler Wechselwirkung vermutlich eine Änderung in der Adsorptionsgeometrie auf, welche sich lediglich auf die elektronischen, nicht aber die vibronischen Zustände auswirkt. Dieser kompressionsbedingte Zustand ist mit der Desorption von Benzol bei 400 K verbunden, während die verbleibenden Moleküle im Bereich geringerer lateraler Wechselwirkung aus einem Zustand bei  $\sim 500$  K desorbieren. Das verbleibende Benzol wird oberhalb 520 K vollständig dehydriert, und zerfällt über intermediäres Ethynyl zu Graphit.

Selbst auf der maximal gesättigten Oberfläche trat lediglich liegend adsorbiertes Benzol auf, das zu einer erstmals beobachteten, koadsorbatfreien Überstruktur Anlass gab. Aus dieser koadsorbatfreien ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R  $\pm 23$ , 4°-Überstruktur geht eine Sättigungsbedeckung von  $\Theta = 0,16$  ML mit drei Molekülen pro Ein-

heitszelle hervor. Die in der Literatur aus HREELS-Messungen gefolgerte  $C_s$ -Symmetrie ist unter der Annahme eines Adsorptionszustandes mit einem Strukturmodell verträglich, bei dem die Moleküle auf zum Brückenplatz leicht verschobenen Positionen zu liegen kommen. Daraus weiter auf den Adsorptionsplatz im Bereich isolierter Moleküle zu schließen ist nicht möglich. Auf den beiden Oberflächenlegierungen findet die intakte Adsorption hingegen vollständig reversibel mit jeweils nur einem Adsorptionszustand statt. Als Folge der sterischen Blockierung tritt auf der  $Pd_2Sn$ -Oberflächenlegierung eine äußerst schwache Wechselwirkung auf, die eine zur Gasphase nahezu unveränderte Molekülstruktur bedingt. Bindungsstärke und Molekülgeometrie des Benzols auf der  $Pd_3Sn$ -Oberflächenlegierung liegen zwischen den beiden Fällen der Physisorption und der reinen  $Pd(111)$ -Oberfläche und lassen angesichts des vermutlich über einem dreifach Muldenplatz koordinierten Adsorptionszustandes, in Analogie zum Ethen und Acetylen, auf eine elektronische Modifizierung der Pd-Atome schließen. Eine hinreichende Erklärung für den ausbleibenden Zerfall von Benzol auf beiden Oberflächenlegierungen bietet die sterische Blockierung. Die elektronische Modifizierung spielt im Gegensatz dazu eine eher untergeordnete Rolle.



---

# Literaturverzeichnis

- [Aar89] J. F. M. Aarts, N. R. M. Sassen, Surf. Sci. 214 (1989) 257
- [Abb00] S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, W.-D. Schneider, A. M. Ferrari, G. Pacchioni, N. Rösch, Surf. Sci. 454 (2000) 984
- [Abd93] I. M. Abdelrehim, N. A. Thornburg, J. T. Sloan, D. P. Land, Surf. Sci. Lett. 298 (1993) L169
- [Abd96] I. M. Abdelrehim, T. E. Caldwell, D. P. Land, J. Phys. Chem. 100 (1996) 10265
- [Abd98] I. M. Abdelrehim, K. P. Pelhos, T. E. Madey, J. Eng, Jr. and J. G. Chen, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 9697
- [Alb87] M. R. Albert, J. T. Yates, Surf. Sci. 192 (1987) 225
- [Ans94] C. E. Ansons, B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. B. Powell, N. Sheppard, A. K. Bhattacharya, B. R. Bender, R. M. Bullock, R. T. Hembre, J. R. Norton, J. Chem. Commun. 703 (1989) 78
- [Ash76] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia 1976
- [Aug25] P. Auger, J. Phys. Radium 6 (1925) 205
- [Aza00] S. Azad, M. Kaltchev, D. Stacchiola, G. Wu, W. T. Tysoe, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3107
- [Bad95] C. J. Baddeley, R. M. Ormerod, A. W. Stephenson, R. M. Lambert, J. Phys. Chem. 99 (1995) 5146
- [Bad96] C. J. Baddeley, M. Tikhov, C. Hardcare, J. R. Lomas, R. M. Lambert, J. Phys. Chem. 100 (1996) 2189
- [Bad98] C. J. Baddeley, A. F. Lee, R. M. Lambert, T. Gießel, O. Schaff, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, C. J. Hirschmugl, R. Lindsay, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, Surf. Sci. 400 (1998) 166
- [Bar36] J. Bardeen, Phys. Rev. 49 (1936) 653
- [Bar94] A. Barbieri, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, Surf. Sci. 306 (1994) 261
- [Bar01] R. Barnes, I. M. Abdelrehim, T. E. Madey, Topics in Catalysis 14 (2001) 53
- [Bec93] C. Becker, Dissertation, Universität Bonn (1993)
- [Ben88] B. E. Bent, C. M. Kate, C.-T. Kao, A. J. Slavin, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. 92 (1988) 4720
- [Böm96] J. Bömermann, M. Huck, J. Kuntze, T. Rauch, S. Speller, W. Heiland, Surf. Sci. 357 (1996) 849
- [Cam89] J. M. Campbell, S. Seimunides, C. T. Campbell, J. Phys. Chem. 93 (1989) 815
- [Cha53] J. Chatt, L. Duncanson, J. Chem. Soc. (1953) 2939
- [Chr96] R. R. Chromik, E. J. Cotts, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 445 (1996) 31
- [Clo96] A. C. Clotet, G. Pacchioni, Surf. Sci. 346 (1996) 91
- [Clo99] A. C. Clotet, J. M. Ricart, G. Pacchioni, J. Molec. Struc. 458 (1999) 123

- [Dav78] L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp. (1978)
- [Dem77] J. E. Demuth, Chem. Phys. Lett. 45 (1977) 12
- [Dew69] M. Dewar, The Molecule Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw Hill, New York 1969
- [Dha98] V. R. Dhanak, A. G. Shard, B. C. C. Cowie, A. Santoni, Surf. Sci. 410 (1998) 321
- [Dou80] L. H. Dubois, D. G. Castner, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 72 (1980) 5234
- [Drä98] M. Dräger, Dissertation, Universität Bonn (1998)
- [Dun98] J. C. Dunphy, M. Rose, S. Behler, D. F. Ogletree, M. Salmeron, P. Sautet, Phys. Rev. B 57 (1998) 12705
- [Ebe83] W. Eberhardt, S. G. Louie, E. W. Plummer, Phys. Rev. B 28 (1983) 465
- [Ein05] A. Einstein, Ann. Physik 17 (1905) 132
- [Ert85] G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1985
- [Eva84] J. Evans, G. S. McNulty, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 79 (1984)
- [Fah96] A. Fahmi, R. A. van Santen, J. Phys. Chem. 100 (1996) 5676
- [Fal77] J. L. Falconer, R. J. Madix, J. Catal. 48 (1977) 262
- [Fer00] A. M. Ferrari, L. Giordano, N. Rösch, U. Heiz, S. Abbet, A. Sanchez, G. Pacchioni, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 10612
- [Fre98] H. J. Freund, A. Goldmann, E. Koch, Landolt-Börnstein New Series III/23a (1998) 206
- [Fut99] D. N. Futaba, S. Chiang, 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) L461
- [Gat82a] J. A. Gates, L. L. Kesmodel, J. Chem. Phys. 76 (1982) 4281
- [Gat83] J. A. Gates, L. L. Kesmodel, Surf. Sci. 124 (1983) 68
- [Gel91] A. J. Gellmann, Langmuir 7 (1991) 827
- [Gen83] T. M. Gentle, E. L. Muetterties, J. Phys. Chem. 87 (1983) 2469
- [Gen89] T. M. Gentle, K. P. Walley, C. T. Tsai, A. J. Gellmann, Cat. Lett. 2 (1989) 19
- [Gif60] W. E. Gifford, H. O. McMahon, Adv. Cryogen. Eng. 5 (1960) 354
- [Gra87] V. H. Grassian, E. L. Muetterties, J. Phys. Chem. 91 (1987) 389
- [Gra99] P. A. Gravil, H. Toulhoat, Surf. Sci. 430 (1999) 192
- [Grü99] M. Grüne, T. Pelzer, K. Wandelt, I. T. Steinberger, J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom. 98-99 (1999) 121
- [Hab84] E. Habenschaden, J. Küppers, Surf. Sci. 138 (1984) L147
- [Ham00] B. Hammer, J. K. Nørskov, Advances in Catalysis 45 (2000) 71
- [Hein98] M. Heinrichsmeier, A. Fleszar, W. Hanke, Phys. Rev. B 57 (1998) 14974
- [Her87] H. Hertz, Ann. Physik 31 (1887) 983
- [Her45] G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1945 II.6, 227

- [Hil93] G. Hilgers, M. Potthoff, N. Müller, U. Heinzmann, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 414
- [Hil95] G. Hilgers, M. Potthoff, N. Müller, U. Heinzmann, *Surf. Sci.* 322 (1995) 207
- [Hil00] J. M. Hill, J. Shen, R. M. Watwe, J. A. Dumesic, *Langmuir* 16 (2000) 2213
- [Hof87] R. Hoffmann, *Angewandte Chemie* 99 (1987) 871
- [Hof85] R. Hoffmann, J. Silvestre, *Langmuir* 1 (1985) 621
- [Hof90] H. Hoffmann, F. Zaera, R. M. Ormerod, R. M. Lambert, L. Wang, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* 232 (1990) 259
- [Hof92] H. Hoffmann, F. Zaera, R. M. Ormerod, R. M. Lambert, J. M. Yao, D. K. Saldin, L. P. Wang, D. W. Bennett, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* 268 (1992) 1
- [Iba82] H. Ibach, D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, Academic Press, New York 1982
- [Jan98] T. V. W. Janssens, S. Völkening, T. Zambelli, J. Wintterlin, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6521
- [Jor74] W. L. Jorgensen und L. Salem, *Orbitale Organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim 1974
- [Jun00] I. Jungwirthová, L. L. Kesmodel, *Surf. Sci.* 470 (2000) L39
- [Jun01] I. Jungwirthová, L. L. Kesmodel, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 674
- [Kal97] M. Kaltchev, A. W. Thompson, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* 391 (1997) 145
- [Kal99] M. Kaltchev, D. Stacchiola, H. Molero, G. Wu, A. Blumenfeld, W. T. Tysoe, *Cat. Lett.* 60 (1999) 11
- [Kan97] J.-S. Kang, D. W. Hwang, C. G. Olson, S. J. Youn, K.-C. Kang, B. I. Min, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 10605
- [Kes84] L. L. Kesmodel, G. D. Waddill, J. A. Gates, *Surf. Sci.* 138 (1984) 464
- [Kim81] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Holsted, New York 1981
- [Kin75] D. A. King, *Surf. Sci.* 47 (1975) 384
- [Koe84] B. E. Koel, J. E. Crowell, C. M. Mate, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1988
- [Koe86] B. E. Koel, J. E. Crowell, B. E. Bent, C. M. Mate, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2949
- [Lam94] R. M. Lambert, R. M. Ormerod, *Surface Reactions*, Springer Series in Surface Sciences, Vol. 34, Chapter 4, pp 103
- [Lee97] A. F. Lee, C. J. Baddeley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 373 (1997) 195
- [Lee97b] A. F. Lee, C. J. Baddeley, C. Hardacre, G. D. Moggridge, R. M. Ormerod, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2797
- [Lee98] A. F. Lee, R. M. Lambert, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 4156
- [Lee99] A. F. Lee, K. Wilson, R. L. Middleton, A. Baraldi, A. Goldoni, G. Paolucci, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 7969
- [Lee00] A. F. Lee, K. Wilson, R. M. Lambert, A. Goldoni, A. Baraldi, G. Paolucci, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11729

- [Lee02] A. F. Lee, R. M. Ormerod, K. Wilson, R. M. Lambert, A. Goldoni, A. Baraldi, Surf. Sci. 501 (2002) L165
- [Lin97] R. Linke, Dissertation, Universität Bonn (1997)
- [Liu97] W. Liu, K. A. R. Mitchell, W. Berndt, Surf. Sci. 393 (1997) L119
- [Llo83] D. R. Lloyd, F. P. Netzer, Surf. Sci. 129 (1983) L249
- [Lom95] J. R. Lomas, C. J. Baddeley, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, Langmuir 11 (1995) 3048
- [Lou78] S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 1525
- [Mas90] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed. (ASM International, Materials Park, OH, 1990), 3050
- [Mas96] R. I. Masel, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces; J. Wiley Sons: New York, 1996
- [McC95] T. McCabe, D. R. Lloyd, Surf. Sci. 331 (1995) 88
- [Nie76] W. v. Niessen, G. H. F. Diercksen, L. S. Cederbaum, W. Domcke, Chem. Phys. 18 (1976) 469
- [Net83] F. P. Netzer, J. U. Mack, J. Chem. Phys. 79 (1983) 1017
- [Net88] F. P. Netzer, G. Rangelov, G. Rosina, H. B. Saalfeld, M. Neumann, D. R. Lloyd, Phys. Rev. B 37 (1988) 10399
- [Neu95] M. Neuber, F. Schneider, C. Zubrägel, M. Neumann, J. Phys. Chem. 99 (1995) 9160
- [Neu00] M. Neurock, R. A. van Santen, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 11127
- [New98] H. E. Newell, M. R. S. McCoustra, M. A. Chesters, C. De La Cruz, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94 (1998) 3695
- [Nis89] M. Nishijima, J. Yoshinobu, T. Sekitani, M. Onchi, J. Chem. Phys. 90 (1989) 5114
- [Oht88a] H. Ohtani, B. E. Bent, C. M. Mate, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 254
- [Oht88b] H. Ohtani, M. A. van Hove, G. A. Somorjai, J. Phys. Chem. 92 (1988) 3974
- [Oku00] H. Okuyama, S. Ichihara, H. Ogasawara, H. Kato, T. Komeda, M. Kawai, J. Yoshinobu, J. Chem. Phys. 112 (2000) 5948
- [Orm89] R. M. Ormerod, PhD Thesis, Cambridge, 1989
- [Orm90a] R. M. Ormerod, R. M. Lambert, Surf. Sci. Lett. 225 (1990) L20
- [Orm90b] R. M. Ormerod, R. M. Lambert, Cat. Lett. 6 (1990) 121
- [Orm91] R. M. Ormerod, C. J. Baddeley, R. M. Lambert, Surf. Sci. Lett. 259 (1991) L709
- [Orm92] R. M. Ormerod, R. M. Lambert, J. Phys. Chem. 96 (1992) 8111
- [Orm93] R. M. Ormerod, R. M. Lambert, H. Hoffmann, F. Zaera, J. M. Yao, D. K. Saldin, L. P. Wang, D. W. Bennett, W. T. Tysoe, Surf. Sci. 295 (1993) 277
- [Orm94] R. M. Ormerod, R. M. Lambert, H. Hoffmann, F. Zaera, L. P. Wang, D. W. Bennett, W. T. Tysoe, J. Phys. Chem. 98 (1994) 2134
- [Orm95] R. M. Ormerod, R. M. Lambert, D. W. Bennett, W. T. Tysoe, Surf. Sci. 330 (1995) 1

- [Ove92] S. H. Overbury, Y. S. Ku, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 7868
- [Pac94] G. Pacchioni, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 304 (1994) 208
- [Paf89] M. T. Paffett, R. G. Windham, *Surf. Sci.* 208 (1989) 34
- [Paf89] M. T. Paffett, S. C. Gebhard, R. G. Windham, B. E. Koel, *Surf. Sci.* 223 (1989) 449
- [Pal00] V. Pallassana, M. Neurock, *Journal of Catalysis* 191 (2000) 301
- [Pal02] V. Pallassana, M. Neurock, V. S. Lusvardi, J. Lerou, D. D. Kragten, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1656
- [Pan95] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, A. Goldmann, *Surf. Sci.* 325 (1995) 336
- [Pap90] I. Papai, A. St-Amant, D. R. Salahub, *Surf. Sci. Lett.* 240 (1990) L604
- [Par68] R. L. Park, H. H. Madden, *Surf. Sci.* 11 (1968) 188
- [Pat88a] C. H. Patterson, R. M. Lambert, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1266
- [Pat88b] C. H. Patterson, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1266
- [Pat89] C. H. Patterson, J. M. Mundenar, P. Y. Timbrell, A. J. Gellmann, R. M. Lambert, *Surf. Sci.* 208 (1989) 93
- [Pea02] C. A. Pearson, A. Loui, S. Chiang, [www.physics.ucdavis.edu/stm/Research](http://www.physics.ucdavis.edu/stm/Research)
- [Pow99] C. J. Powell, A. Jablonski, I. S. Tilinin, S. Tanuma, D. R. Penn, *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom.* 98-99 (1999) 1
- [Ram95] A. Ramirez-Cuesta, G. Zgrablich, W. T. Tysoe, *Surf. Sci.* 340 (1995) 109
- [Red62] P. A. Redhead, *Vacuum* 12 (1962) 203
- [Ruc86] T. G. Rucker, M. A. Logan, T. M. Gentle, E. L. Muetterties, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2703
- [San98] A. Sandell, A. Beutler, A. Jaworowski, M. Wiklund, K. Heister, R. Nyholm, J. N. Andersen, *Surf. Sci.* 415 (1998) 411
- [Sau91] P. Sautet, J-F. Paul, *Cat. Lett.* 9 (1991) 245
- [Sch79] M. Scheffler, K. Horn, A. M. Bradshaw, K. Kambe, *Surf. Sci.* 80 (1979) 69
- [Sch94] U. Schneider, H. Busse, R. Linke, G. R. Castro, K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 2069
- [Sch95] T. Schmitz-Hübsch, K. Oster, J. Radnik, K. Wandelt, *Phys. Rev. Letters* 74 (1995) 2595
- [Sel90] H. Sellers, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8329
- [Ses83] W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers, H. Haberland, *Surf. Sci.* 130 (1983) 245
- [She88] N. Sheppard, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 39 (1988) 589
- [She96] N. Sheppard, C. de la Cruz, *Adv. Catal.* 41 (1996) 1
- [Ski81] P. Skinner, M. W. Howard, I. A. Oxtan, S. F. A. Kettle, D. B. Powell, N. Sheppard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 77 (1981) 1203
- [Spe99] S. Speller, T. Rauch, J. Bömermann, P. Borrmann, W. Heiland, *Surf. Sci.* 441 (1999) 107
- [Spe00] S. Speller, T. Rauch, A. Postnikov, W. Heiland, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 7297

- [Sta01] D. Stacchiola, S. Azad, L. Burkholder, W. T. Tysoe, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 11233
- [Ste96] H.-P. Steinrück, J. Phys. Condens. Matter 8 (1996) 6465
- [Sto99] J. Storm, R. M. Lambert, N. Memmel, J. Onsgaard, E. Taglauer, Surf. Sci. 436 (1999) 259
- [Stu85] E. M. Stuve, R. J. Madix, J. Phys. Chem. 89 (1985) 105
- [Sza95] J. Szanyi, M. T. Paffett, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 1034
- [Tan90] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 2213
- [Ter90] Y. Teraoka, Surf. Sci. 235 (1990) 249
- [Tsa97] Y.-L. Tsai, C. Xu, B. Koel, Surf. Sci. 385 (1997) 37
- [Tur70] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley Interscience, London 1970
- [Tys83] W. T. Tysoe, G. L. Nyberg, R. M. Lambert, Surf. Sci. 135 (1983) 128
- [Tys84] W. T. Tysoe, G. L. Nyberg, R. M. Lambert, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1960
- [Tys93] W. T. Tysoe, R. M. Ormerod, R. M. Lambert, G. Zgrablich, A. Ramirez-Cuesta, J. Phys. Chem. 97 (1993) 3365
- [Vit98] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollár, Surf. Sci. 411 (1998) 186
- [Vog91] B. Vogt, B. Kessler, N. Müller, G. Schönhense, B. Schmiedeskamp, U. Heinzmann, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 1318
- [Wad85] G. D. Waddill, L. L. Kesmodel, Phys. Rev. B 31 (1985) 4940
- [Wad86] G. D. Waddill, L. L. Kesmodel, Chem. Phys. Lett. 128 (1986) 208
- [Wan84] K. Wandelt, J. E. Hulse, J. Chem. Phys. 80 (1984) 1340
- [Wan87] K. Wandelt, in „Thin Metal Films and Gas Chemisorption“, Studies in Surface Science and Catalysis 32 (1987) 280
- [Wan90] K. Wandelt, in „Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII“, Springer Series in Surface Science, Vol. 22 (1990) 289, Springer Verlag, Heidelberg
- [Wan90] L. P. Wang, W. T. Tysoe, R. M. Ormerod, R. M. Lambert, H. Hoffmann, F. Zaera, J. Phys. Chem. 94 (1990) 4236
- [Wei82] J. Weidlein, U. Müller, K. Denicke, Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York
- [Woo64] E. A. Wood, J Appl. Phys. 35 (1964) 1306
- [Xu93] C. Xu, J. W. Peck, B. E. Koel, J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 751
- [Yag94] E. Yagasaki, R. I. Masel, Variation in the Mechanism of Catalytic Reactions with Crystal Face. In Catalysis; Spivey, J. L., S. K. A., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, Vol. 11 (1994) 163
- [Yos90] J. Yoshinobu, T. Sekitani, M. Onchi, M. Nishijima, J. Phys. Chem. 94 (1990) 4269
- [Zep88] P. Zeppenfeld, K. Kern, R. David, G. Comsa, Phys. Rev. B 38 (1988) 3918
- [Zhd81] V. P. Zhdanov, Surf. Sci. 133 (1981) 469

---

# Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben,

Herrn Prof. Dr. Klaus Wandelt für die Förderung und wissenschaftliche Betreuung, sowie die Möglichkeit, mit grosser Eigenständigkeit arbeiten zu können,

Herrn Prof. Dr. Moritz Sokolowski für die freundliche Übernahme des Koreferats,

Dr. Conrad Becker für die große Unterstützung in wissenschaftlichen und technischen Fragen, sowie die Durchsicht des Manuskripts,

meinem Kollegen an der UPS-Apparatur, Thomas Schmidt, für die sehr gute und freundschaftliche Zusammenarbeit,

den Kollegen der HREELS-Apparatur, Dr. Jürgen Breitbach und Dieter Franke, für ihren großen Arbeitseinsatz bei den HREELS-Messungen,

allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre und große Hilfsbereitschaft,

Herrn Dieter Gauer für seinen unermüdlichen Einsatz bei der Wartung und Reparatur der Vorpumpen,

den Mitarbeitern der Feinmechanischen und Elektronischen Werkstätten für ihre Unterstützung, besonders Herrn Peter Königshoven, Herrn Rolf Backhausen und Herrn Martin Böhmer für zahlreiche schnelle und innovative Problemlösungen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich trotz aller Höhen und Tiefen stets so selbstverständlich unterstützt hat.