

Stephan Breuer

*Geordnete organische Adsorbate  
auf anionenmodifizierten einkristallinen  
Kupferelektroden:  
Chemische Charakterisierung mittels  
Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)*

DISSERTATION

VORGELEGT DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

RHEINISCHEN FRIEDRICH-WILHELMS UNIVERSITÄT BONN

BONN 2013



Geordnete organische Adsorbate  
auf anionenmodifizierten einkristallinen Kupferelektroden:  
Chemische Charakterisierung mittels  
Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Stephan Breuer**

aus  
Köln-Porz

Bonn 2013

---

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

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate kenntlich gemacht habe.

1. Referent: Professor Dr. Dr. h.c. Klaus Wandelt

2. Referent: Professor Dr. Helmut Baltruschat

Tag der Dissertation: 21.05.2014

Jahr der Veröffentlichung: 2014

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>19</b>
1.1. Thema, Zielsetzung und Aufbau der Arbeit . . . . .	19
1.2. Die Fest-Flüssig-Grenzfläche . . . . .	21
1.3. Adsorption von organischen Kationen . . . . .	25
1.4. Untersuchungsmethoden an fest-flüssig Grenzflächen . . . . .	30
<b>2. Methodik: Experimentelle Technik und Analysemethoden</b>	<b>37</b>
2.1. Experimentierapparaturen . . . . .	37
2.1.1. Die XPS-Transferapparatur in Bonn . . . . .	37
2.1.2. Die SoLiAS-Apparatur bei BESSY II . . . . .	43
2.1.3. Die Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II und die Beamline U 49/2- PGM-2 . . . . .	47
2.2. Probenpräparation . . . . .	53
2.2.1. Probenvorbereitung im Ultrahochvakuum . . . . .	53
2.2.2. Probenvorbereitung durch Elektropolitur . . . . .	55
2.2.3. Pulverpräparation auf Goldblech . . . . .	56
2.2.4. Zyklische Voltammetrie und Elektrochemische Probenpräparation . . .	56
2.3. <i>Ex situ</i> -Methoden zur Oberflächenanalytik . . . . .	61
2.3.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	61
2.3.2. Ionenstreuenspektroskopie (LEIS/ISS) . . . . .	80
2.3.3. Elektronenbeugung (LEED) . . . . .	86
<b>3. Substrate für die Abscheidung organischer Kationen: Anionenmodifizierte Kupferoberflächen</b>	<b>91</b>
3.1. Eigenschaften und Charakterisierung der reinen Kupferoberflächen . . . . .	91
3.1.1. Charakterisierung reiner Kupfer-Oberflächen im UHV . . . . .	92
3.2. Struktur und Charakterisierung anionenbedeckter Kupferoberflächen . . . . .	94
3.2.1. Die Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche . . . . .	94
3.2.2. Die Cu(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Cl Oberfläche . . . . .	104
3.2.3. Die sulfatbedeckte Cu(100) Oberfläche . . . . .	106
3.2.4. Die sulfatbedeckte Cu(111) Oberfläche . . . . .	107
3.2.5. Die sulfidmodifizierte Cu(111) Oberfläche . . . . .	109

<b>4. <i>Ex situ</i> Charakterisierung adsorbierter Viologene</b>	<b>121</b>
4.1. Die Stoffklasse der Viologene: Chemische und elektrochemische Eigenschaften	121
4.1.1. Synthese von Viologenen	122
4.1.2. Redox-Chemie von Viologenen	123
4.1.3. Strukturen von DBV und DPV auf anionenmodifizierten Cu(100) Oberflächen	129
4.2. XPS-Charakterisierung adsorbierter Viologene	136
4.2.1. DBV adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup>	138
4.2.2. DPV adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> : XPS-Untersuchung der Streifenphase	146
4.2.3. C1s Signale – Unterscheidbarkeit von DBV und DPV	149
4.2.4. Adsorption von DBV und DPV bei <i>open-circuit</i> Potenzial	152
4.2.5. XP-Spektren von Chlorid	154
4.2.6. Dichte der Viologenadsorbate – Oberflächensensitive Cl2p Signale	155
4.2.7. Die Koadsorption von Wasser – Beeinflussung der Hydrophilie durch verschiedene chemische Zustände der adsorbierten Viologene	158
4.2.8. Strahlschäden an Viologenen	160
4.2.9. Der Einfluss des Substrates: XPS Untersuchungen von DBV und DPV auf sulfidbedeckten Cu(100) Oberflächen	165
4.3. Zusammenfassung	175
<b>5. <i>Ex situ</i>-Charakterisierung von adsorbiertem Porphyrin (Tetramethylpyridiniumporphyrin TMPyP)</b>	<b>179</b>
5.1. Die Stoffklasse der Porphyrine	179
5.1.1. TMPyP: Tetra(4- <i>N</i> -methylpyridinium)porphyrin	183
5.1.2. Synthese von Porphyrinen	185
5.2. RedOx und Protolyse-Chemie von Porphyrinen	186
5.2.1. Protolyse- und Komplexchemie der Porphyrine	186
5.2.2. RedOx-Verhalten der Porphyrine	189
5.3. <i>Ex situ</i> XPS-Untersuchungen der TMPyP Adsorption auf anionenmodifizierten Kupferoberflächen	192
5.3.1. Methodisches Vorgehen bei der <i>ex situ</i> XPS Untersuchung von adsorbiertem TMPyP	192
5.3.2. TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> bei + 100 mV	199
5.3.3. TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> bei - 400 mV	214
5.3.4. TMPyP adsorbiert auf Cu(111)/Cl <sup>-</sup>	223
5.3.5. TMPyP adsorbiert auf sulfatbedecktem Cu(100)	227
5.3.6. TMPyP adsorbiert auf sulfatbedecktem Cu(111)	237
5.4. Zusammenfassung	243
5.4.1. Der RedOx-Zustand des adsorbierten TMPyP	244
5.4.2. Anionen-Koadsorption	246
<b>6. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>249</b>
6.1. Zusammenfassung	249
6.1.1. Thema der Arbeit	249
6.1.2. Experimentelle Methode	251
6.1.3. Viologene	253
6.1.4. TMPyP	254
6.2. Ausblick	257
6.2.1. Optimierung der experimentellen Methodik	257
6.2.2. Unklarheiten über die Struktur von Viologenen auf der sulfidmodifizierten Oberfläche	258

6.2.3. Verständnis der Strukturbildung . . . . .	258
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>261</b>
<b>A. Danksagung</b>	<b>283</b>
<b>B. Scope and Summary</b>	<b>285</b>
<b>C. Abstract (Deutsch)</b>	<b>291</b>
<b>D. Abstract (English)</b>	<b>293</b>
<b>E. Publikationen und Konferenzbeiträge</b>	<b>295</b>





# Abbildungsverzeichnis

1.1. Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht nach Gouy-CHAPMAN-STERN-GRAHAM . . . . .	23
1.2. Ersatzschaltbild der elektrochemischen Doppelschicht . . . . .	24
1.3. Schematische Darstellung der elektrostatischen Bindung organischer Kationen an einer anionenmodifizierten Elektrode . . . . .	26
1.4. Schematische Darstellung von Templateffekt und Selbstorganisation von Adsorbaten . . . . .	27
1.5. Einfluss von Elektrodenpotenzial, Anionenbedeckung und chemischen Eigenschaften des organischen Adsorbates auf die Strukturbildung – Literaturbeispiel	29
1.6. Restgasanalyse bei unterschiedlichen Drücken. . . . .	34
2.1. XPS Transferapparatur in Bonn . . . . .	39
2.2. Probenhalter und Probenblock der Bonner XPS-Transferapparatur . . . . .	40
2.3. Blick in die Vorkammer der Bonner Transferapparatur . . . . .	41
2.4. Probentransfer an der Bonner XPS-Transferapparatur . . . . .	42
2.5. Die SoLiAS Station bei BESSY II (Berlin) . . . . .	43
2.6. Schematische Darstellung des hängenden Meniskus und der Probenemersion .	45
2.7. Elektrochemische Zelle der SoLiAS Station . . . . .	46
2.8. Schematische Abbildung eines Undulators oder Wiggler . . . . .	49
2.9. Spektrale Charakteristik von Synchrotronstrahlung . . . . .	50
2.10. Schematische Abbildung eines Speicherrings der 3.Generation und schematische Darstellung von BESSY II . . . . .	51
2.11. Schematische Darstellung der optischen Komponenten der Beamline U/49/2-PGM-2 . . . . .	52
2.12. Leistungsdaten der Beamline U/49/2-PGM-2 . . . . .	54
2.13. XP-Übersichtsspektren Cu(100) direkt nach Luftkontakt und nach Sputtern und Tempern . . . . .	55
2.14. Schematische Darstellung der 3-Elektrodenanordnung . . . . .	57
2.15. Potenzial-Zeit-Verlauf für CV und LV . . . . .	59
2.16. Schematische Darstellung eines Photoelektronenspektroskopie-Experimentes.	61
2.17. Energieschema des XPS-Prozesses . . . . .	63
2.18. Die chemische Verschiebung am Beispiel von Trifluoressigsäure. . . . .	65
2.19. Lorentz- und Gauss-Kurvenprofile . . . . .	66
2.20. Schematische Darstellung des Auger-Prozesses und der Röntgenfluoreszenz . .	68

2.21. I MNN Auger Signal und 4d-XPS von Iodid auf Cu(100) nach Präparation bei unterschiedlichen Potenzialen . . . . .	69
2.22. Shake-up Signal eines $\pi \rightarrow \pi^*$ Überganges bei einem C1s-Signal . . . . .	71
2.23. Au $4f_{7/2}$ -Spektrum . . . . .	73
2.24. Beispiel für Strahlschäden organischer Moleküle . . . . .	74
2.25. Tougaard-Untergrundfunktion . . . . .	76
2.26. Wirkungsquerschnitte für verschiedene Photoelektronen-Signale von Kupfer . . . . .	78
2.27. $\lambda_{IMFP}$ in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen . . . . .	79
2.28. LEIS-Spektrum des reinen Ru-Kristalls . . . . .	81
2.29. Schematische Abbildung der Anordnung von Ionenquelle, Probe und Analy- sator . . . . .	82
2.30. Abhängigkeit der Energie der gestreuten Ionen von der Masse des Targetatoms . . . . .	83
2.31. Beispiel für ein typisches LEIS-Spektrum . . . . .	84
2.32. Schematische Abbildung einer Doppelstreuung . . . . .	84
2.33. Schematische Abbildung einer LEED-Apparatur und der Reflexe auf der EWALDSchen Kugel. . . . .	87
2.34. Typische LEED Abbildung einer Cu(100) Oberfläche bei verschiedenen Elek- tronenenergien . . . . .	88
3.1. Die fcc-Elementarzelle und Schnittebenen . . . . .	92
3.2. $1 \times 1$ LEED-Bilder der reinen Cu(100) und (111) Oberflächen . . . . .	93
3.3. LEIS der reinen Cu-Oberfläche . . . . .	94
3.4. XP-Spektrum der reinen Cu-Oberfläche . . . . .	95
3.5. CV von Cu(100) in 10 mM HCl bei zwei verschiedenen Potenzialvorschubge- schwindigkeiten . . . . .	97
3.6. <i>In situ</i> STM-Abbildungen der Cu(100)- $c(2 \times 2)$ -Cl Oberfläche. . . . .	98
3.7. Hartkugelmodell der 3-dimensionalen Struktur der Cu(100)/Elektrolyt Grenzfläche nach Ergebnissen von <i>in situ</i> Röntgenbeugungsexperimenten . . . . .	99
3.8. LEIS-Spektren der Cu(100)- $c(2 \times 2)$ -Cl Oberfläche . . . . .	100
3.9. XP-Spektren der Cu(100)- $c(2 \times 2)$ -Cl Oberfläche . . . . .	102
3.10. LEED-Abbildungen der Cu(100)- $c(2 \times 2)$ -Cl und Cu(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cl Strukturen . . . . .	105
3.11. CV der Cu(111)-Oberfläche in 10 mM HCl . . . . .	106
3.12. Cl2p Detailspektrum der Cu(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cl Oberfläche . . . . .	107
3.13. S2p Detailspektrum der sulfatbedeckten Cu(100) Oberfläche . . . . .	108
3.14. Moiré-Struktur der sulfatbedeckten Cu(111) Oberfläche . . . . .	109
3.15. LEIS-Serie und Deckschichtdiagramm der sulfatbedeckten Cu(111) Oberfläche . . . . .	110
3.16. Verschiedene Sulfidüberstrukturen auf Cu(111) in Abhängigkeit des Elektro- denpotenzials . . . . .	111
3.17. Hartkugelmodelle der $2\sqrt{7}$ und $\sqrt{7}$ -Sulfid-Strukturen . . . . .	113
3.18. S2p-Spektrum und O1s Spektrum der Cu(111)- $\sqrt{7}$ -S-Oberfläche . . . . .	115
3.19. Entfaltete S2p und O1s Spektren der $\sqrt{7}$ -S-Struktur bei Sulfatkoabsorption . . . . .	117
3.20. Strahlschaden zeigt an den S2p und O1s Spektren der $\sqrt{7}$ -S-Struktur . . . . .	119
4.1. Grundstruktur der Viologene . . . . .	121
4.2. Die Herbizide Paraquat und Diquat . . . . .	122
4.3. Viologene in drei Oxidationsstufen . . . . .	123
4.4. DFT optimierte Strukturen von DBV in drei Oxidationszuständen . . . . .	124
4.5. RedOx-Potenziale unterschiedlich substituierter Viologene . . . . .	125
4.6. Einfluss der Substituenten auf das Reduktionspotenzial von Viologen . . . . .	127

4.7. CVs einer Cu(100) Elektrode in 0,1 mM Lösungen von DPV bzw. DBV in 10 mM HCl. . . . .	128
4.8. DBV Strukturmodelle bei unterschiedlichen Potenzialen auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	131
4.9. Strukturmodelle für Kavitanen- und Streifenphase von DBV auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	133
4.10. Dimer-Struktur von DBV . . . . .	134
4.11. Strukturmodelle von adsorbiertem DPV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> . . . . .	135
4.12. Strukturmodell für adsorbiertes DPV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> . . . . .	136
4.13. Schematische Darstellung des Auswertungsprozesses der XPS-„Rohdaten“. . . . .	138
4.14. Übersichtsspektrum von DBV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> . . . . .	139
4.15. N1s Detailspektrum von DBV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> , E = +100 mV . . . . .	140
4.16. N1s Signal unmittelbar nach Öffnung des Beamshutters und nach 12 min Bestrahlung . . . . .	142
4.17. N1s Bindungsenergien in Pyridin, Pyridon und Pyridinium-Kation. . . . .	142
4.18. N1s Detailspektrum von DBVCl <sub>2</sub> auf Goldblech . . . . .	143
4.19. Übersichtsspektren von DBV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> adsorbiert bei +100 mV und -400 mV. . . . .	144
4.20. N1s Spektrum von DBV adsorbiert auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> , gemessen an verschiedenen Probenpositionen. E <sub>Emers</sub> = -400 mV . . . . .	145
4.21. N1s Spektrum von DBV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> . E <sub>Emers</sub> = -400 mV. . . . .	146
4.22. N1s Spektren der metastabilen DBV-Phasen auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> . . . . .	147
4.23. XP-Übersichtsspektrum: DPV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> . . . . .	147
4.24. Vergleich der N1s Spektren von DPV und DBV . . . . .	148
4.25. N1s Spektrum von DPV (aus. Abb. 4.24) mit einer und zwei Komponenten gefittet. . . . .	148
4.26. N1s Spektrum von DPVCl <sub>2</sub> auf Goldblech . . . . .	149
4.27. C1s Spektren von DBV und DPV . . . . .	150
4.28. C1s Spektren von DBV und DPV in Einzelbeiträge aufgelöst. . . . .	150
4.29. Zuordnung der Signale im C1s-Signal . . . . .	151
4.30. N1s, C1s und Cl2p Spektren von DBV und DPV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> nach Adsorption und Emersion bei open-circuit Potenzial . . . . .	153
4.31. Cl2p Spektren der reinen Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> Oberfläche und nach Adsorption von DBV bzw. DPV. Zum Vergleich das Cl2p Spektrum von DBVCl <sub>2</sub> -Salz auf Goldblech. . . . .	155
4.32. Cl2p Spektrum von Cu(100)/Cl <sup>-</sup> /DBV bei +100 mV und -400 mV. . . . .	156
4.33. Oberflächensensitive Cl2p Spektren der freien und viologenbedeckten Cu(100)-c(2 × 2)-Cl <sup>-</sup> Oberfläche . . . . .	156
4.34. O1s Spektrum von DBV und DPV auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	159
4.35. N1s Spektrum von DBV auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> . Änderung der Signalintensität mit der Zeit. . . . .	160
4.36. Abnahme der Intensität des N1s Signal des DBV-Dikations mit der Zeit. . . . .	162
4.37. Zeitliche Änderung der Signale bei 399,9 eV und 399,1 eV. . . . .	163
4.38. DBV <sup>2+</sup> adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> . Zeitreihen des C1s und Cl2p Spektrums. . . . .	164
4.39. Zeitreihe und Kinetik der Signalabnahme bei 402,5 eV von DPVCl <sub>2</sub> auf Goldblech . . . . .	165
4.40. N1s Signal von DPV auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> unter fortwährender Bestrahlung. . . . .	166
4.41. Na2s Spektrum nach Adsorption von DBV auf der $\sqrt{7}$ -Sulfidphase auf Cu(111). . . . .	167
4.42. Übersichtsspektrum nach DBV-Adsorption bei - 250 mV auf Cu(111)/S <sup>-</sup> . . . . .	168
4.43. N1s Spektrum von adsorbiertem DBV (- 250 mV) auf der $\sqrt{7}$ -Sulfidphase. . . . .	169
4.44. C1s Spektrum von DBV adsorbiert auf der $\sqrt{7}$ -Sulfid-Phase (E = 250 mV). . . . .	170
4.45. S2p Spektren nach DBV Adsorption bei unterschiedlichen Potenzialen. . . . .	171
4.46. Cl2p Spektrum bei Adsorption von DBV auf Cu(111)/S <sup>2-</sup> , E <sub>Emers</sub> = -500 mV. . . . .	172

4.47. N1s Spektrum von DBV auf Cu(111)/S <sup>2-</sup> , $E_{\text{Emers.}} = -500$ mV. . . . .	173
4.48. C1s Spektren von DBV auf Cu(111)/S <sup>2-</sup> bei unterschiedlichen Emersionspotenzialen verglichen mit DBV <sup>•+</sup> auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	174
4.49. N1s Spektrum von DPV adsorbiert auf Cu(111)/S <sup>2-</sup> . . . . .	175
4.50. C1s Spektrum von DPV adsorbiert auf Cu(111)/S <sup>2-</sup> . . . . .	176
4.51. S2p Spektrum nach Adsorption von DPV auf Cu(111)/S <sup>2-</sup> bei unterschiedlichen Photonenenergien . . . . .	177
5.1. Porphin – Das Grundgerüst der Porphyrine . . . . .	180
5.2. Chlorophyll und Häm <i>b</i> , die bekanntesten Vertreter aus der Stoffgruppe der Porphyrine . . . . .	180
5.3. Anwendungen von Porphyrinen in der Sensorik und Nanotechnologie . . . . .	181
5.4. Strukturformel von Tetra(4- <i>N</i> -methylpyridinium)porphyrin tetratosylat: TMPyP . . . . .	184
5.5. Syntheschema der <i>Rothemund</i> -Synthese. . . . .	185
5.6. UV-VIS Spektren von TMPyP in Abhängigkeit des pH-Wertes . . . . .	187
5.7. Der Porphyrinkern in den Oxidationsstufen (0), (-II) und (-VI). . . . .	189
5.8. CV von TMPyP in 5 mM Schwefelsäure an HOPG . . . . .	190
5.9. Strukturen der freien Porphyrin-Base, Chlorin und Bacteriochlorin . . . . .	192
5.10. Strukturformel des Porphinmoleküls und Hervorhebung der <i>iminischen</i> und <i>pyrrolischen</i> Stickstoffatome. . . . .	193
5.11. Strukturformel und Elektronendichteverteilung im Ni-Etioporphyrin II . . . . .	196
5.12. Auftragung der N1s Bindungsenergie verschiedener Metalloporphyrine und -phthalocyanine gegen die EN des Zentralatoms. . . . .	197
5.13. STM Abbildungen und Strukturmodell für TMPyP auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	200
5.14. Übersichtsspektrum von TMPyP auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl, $E = +100$ mV . . . . .	202
5.15. N1s Spektrum von TMPyP auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl . . . . .	202
5.16. Vergleich der N1s Signale von TMPyP auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer. . . . .	203
5.17. H <sub>2</sub> TMPyP <sup>6+</sup> : Diacid – die protonierte Form der freien Porphyrin Base . . . . .	205
5.18. N1s Spektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> unter <i>open-circuit</i> Bedingungen . . . . .	207
5.19. C1s Spektrum von TMPyP auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	208
5.20. Zuordnung der C1s Bindungsenergien zu verschiedenen Atomen im TMPyP . . . . .	209
5.21. Cl2p Detailspektren von TMPyP auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> bei unterschiedlichen Anregungsenergien . . . . .	210
5.22. Cl2p Spektrum einer mit TMPyP bedeckten Cu(100)/Cl <sup>-</sup> Oberfläche bei zwei verschiedenen Potenzialen. . . . .	211
5.23. S2p Detailspektrum nach TMPyP Adsorption auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl bei + 100 mV . . . . .	212
5.24. Strukturformeln von Sulfat, Tosylat und Sulfit . . . . .	213
5.25. EC-STM Abbildungen von TMPyP auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> bei unterschiedlichen Potenzialen und Hartkugelmodell einer Phase . . . . .	215
5.26. TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> bei - 400 mV: Übersichtsspektrum . . . . .	216
5.27. Vergleich der N1s Spektren von TMPyP bei unterschiedlichen Potenzialen . . . . .	217
5.28. N1s Spektrum von TMPyP auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> angefüttet mit vier Komponenten. . . . .	218
5.29. C1s Spektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> bei verschiedenen Potenzialen . . . . .	219
5.30. TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> bei - 400 mV: C1s Spektrum angefüttet mit vier Komponenten. . . . .	220
5.31. Cl2p Spektrum von TMPyP auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> ( $E_{\text{Work}} = -400$ mV) . . . . .	221

---

5.32. Gegenüberstellung der relativen Intensitäten der Cl2p Spektren der TMPyP Präparationen auf Cu(100)/Cl <sup>-</sup> bei - 400 mV und + 100 mV . . . . .	222
5.33. EC-STM Abbildung des TMPyP Adsorbats auf Cu(111)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	223
5.34. N1s Spektrum von TMPyP auf Cu(111)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	225
5.35. Cl2p Spektrum nach TMPyP Adsorption auf Cu(111)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	226
5.36. S2p Spektrum nach TMPyP Adsorption $E_{\text{Work}} = +100$ mV auf Cu(111)/Cl <sup>-</sup> . . . . .	227
5.37. Strukturen von TMPyP auf Sulfat-modifiziertem Cu(100) . . . . .	228
5.38. N1s Detailspektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> bei + 100 mV. . . . .	229
5.39. N1s Detailspektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> bei - 300 mV. . . . .	230
5.40. N1s Spektrum von TMPyP auf einer Sulfat-modifizierten Cu(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Potenzialen . . . . .	231
5.41. Strukturformel und 3-dimensionale Struktur von Porphodimethen . . . . .	232
5.42. N1s Spektrum mit abweichenden Signalen aber gleicher Präparation ( $E_{\text{Work}} = -300$ mV) wie Abb. 5.39. . . . .	233
5.43. S2p Detailspektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> bei + 100 mV . . . . .	234
5.44. S2p Detailspektrum von koadsorbierten Sulfationen in einer Schicht adsorbierter Phthalocyaninmolekülen (H <sub>n</sub> PcPyMe) auf einer iodidmodifizierten Cu(100) Oberfläche. . . . .	235
5.45. C1s Spektren von TMPyP auf Sulfat-modifizierter Cu(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Potenzialen . . . . .	237
5.46. Struktur von TMPyP auf Cu(111)/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> . . . . .	238
5.47. XP-Übersichtsspektren von TMPyP auf Sulfat-modifizierter Cu(111) Oberfläche bei verschiedenen Potenzialen. . . . .	239
5.48. N1s Spektren von TMPyP auf Sulfat-modifizierten Cu(111) bei unterschiedlichen Potenzialen . . . . .	241
5.49. S2p Spektren nach TMPyP Adsorption auf Sulfat-modifizierten Cu(111) bei unterschiedlichen Potenzialen . . . . .	243
6.1. Übersicht über die in dieser Arbeit untersuchten organischen Adsorbate . . . . .	249
6.2. Die drei RedOx-Zustände der Viologene . . . . .	253
6.3. TMPyP, herausgestellt sind Pyridiniumgruppe, Porphin-Gerüst und die Pyrroleinheiten mit iminischen und pyrrolischen Stickstoffatomen . . . . .	255



# Tabellenverzeichnis

2.1. Auflistung der verwendeten Reinsubstanzen und ihrer Hersteller . . . . .	60
2.2. Röntgen-Satelliten Signale: Energien und Intensität . . . . .	72
2.3. Werte für die Konstanten <i>A</i> und <i>B</i> der SEAH-DENCH-Gleichung 2.22. . . . .	79
3.1. Photoelektronen- und Augerelektronensignale reiner Kupferoberflächen . . .	96
3.2. Ausgewählte O1s Bindungsenergien von Wasser. . . . .	103
3.3. Ausgewählte S2p Bindungsenergien . . . . .	114
4.1. Ausgewählte Bindungsenergien des N1s Signals unterschiedlicher organi- scher Verbindungen. . . . .	141
4.2. Ermittelte N1s Bindungsenergien der Viologene . . . . .	176
5.1. N1s-Bindungsenergien verschiedener Porphyrine . . . . .	195
5.2. N1s-Bindungsenergien verschiedener Porphyrine, Chlorine und Bacteriochloro- rine . . . . .	199
5.3. Ermittelte N1s-Bindungsenergien von TMPyP . . . . .	245





# Verwendete Abkürzungen und Symbole

$\vec{a}$ ,  $a$  – Beschleunigung  
 $A$ ,  $\mathcal{A}$  – Fläche  
*a.a.O.* – am angegebenen Ort  
 $A - \frac{m_T}{m_p}$  Massenverhältnis Target/Projektile, LEIS  
*ADI* – Accepted Daily Intake, deutsch: duldbare tägliche Aufnahmemenge (Gefahrstoff für Menschen)  
*AES* – Auger-Elektronen-Spektroskopie, engl. Auger electron spectroscopy  
*AGW* – Arbeitsplatzgrenzwert  
*ä.H./o.H.p.* – äußere HELMHOLTZ-Schicht, engl. outer HELMHOLTZ plane  
*Artef.* – Artefakt  
*a.u.* – engl. arbitrary units; willkürliche Einheiten, meist als Intensitätsangabe in Spektren verwendet. Sie sind proportional zu den gezählten Impulsen des Detektors.  
*BESSY* – Berliner Elektronenspeicherringgesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH  
 $B$  – magnetische Feldstärke  
 $b_i$  – Molalität einer Komponente  
 $c$  – Lichtgeschwindigkeit,  $2,998 \times 10^8$  m/sec  
 $C^d$  – differenzielle Doppelschichtkapazität  
*CV* – Zyklische Voltammetrie, auch zyklisches Voltammogramm, engl. cyclic voltammetry  
*DBV* – Dibenzylviologen  
*DEMS* – Differenzielle Elektrochemische Massenspektrometrie  
*DHV* – Diheptylviologen  
*DPV* – Diphenylviologen  
 $e$  – Elementarladung,  $1,602 \times 10^{-19}$  C  
 $E$  – allg. Energie, auch: elektrisches Potenzial  
 $E^0$  – Standard-Reduktionspotenzial (bezogen auf RHE)  
 $E_b^F$  – Bindungsenergie eines Elektrons bezogen auf  $E_F$   
 $E_b, E_B$  – abgekürzte Schreibweise:  $E_b^F$   
 $E_F$  – Energieniveau der FERMI-Kante  
 $E_f$  – kin. Energie des gestreuten Ions (Projektile), LEIS  
 $E_i$  – kin. Energie des noch nicht gestreuten Ions (Projektile), LEIS  
 $E_{kin}$  – kinetische Energie  
 $\frac{E}{\Delta E}$  – Energieauflösung  
eV – Einheit Elektronenvolt,  $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$  J  
 $\epsilon_0$  – Dielektrizitätskonstante des Vakuums,  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  As/Vm  
*FWHM* – Halbwertsbreite eines Signals (Gauß-, Lorentz- oder Voigt-Form)

$\Gamma$  – Oberflächenkonzentration  
 $\Gamma^E$  – Oberflächenexcess  
 $h$  – PLANCKsches Wirkungsquantum,  $h = 6,63 \times 10^{-34}$  Js  
 $H$  – Enthalpie  
 $\Delta_{Ads}H$  – Adsorptionsenthalpie  
 $i$  – (messbare elektrische) Ströme  
 $I, J$  – Intensität  
 $I$  – Ionenstärke  
*i.H./i.H.p.* – innere HELMHOLTZ-Schicht, engl. inner HELMHOLTZ plane  
ISS – Ionenstreuungsspektroskopie, engl. ion scattering spectroscopy, Synonym: LEIS  
 $j$  – Ladungsdichte  
 $\vec{k}$  – Wellenvektor, LEED  
LEED – Beugung langsamer Elektronen, engl. low energy electron diffraction  
LEIS – Streuung niedrig energetischer Ionen, engl. low energy ion scattering, Synonym: ISS  
LFER – Lineare Freie Enthalpie Beziehungen, engl. linear free enthalpy relation  
 $\lambda$  – Wellenlänge  
 $\lambda_U$  – Undulatorperiode  
 $m$  – Masse  
 $\mu$  – chemisches Potenzial  
 $\bar{\mu}$  – elektrochemisches Potenzial  
 $\tilde{\mu}$  – elektrochemisches Potenzial pro Teilchen  
 $N$  – allg. Teilchenzahl, auch Teilchenzahldichte (auch  $^1N$ )  
NHE – Normal Wasserstoffelektrode, engl. normal hydrogen electrode, Synonym: RHE  
 $N_L$  – LOSCHMIDT- oder AVOGADRO-Zahl (auch  $N_A$ )  
 $\nu$  – Frequenz  
 $\omega$  – Kreisfrequenz  
 $p$  – Druck  
 $P$  – Porphyrin  
 $P$  – Leistung  
 $Pc$  – Phthalocyanin  
PDT – Photodynamische Therapie  
 $pH^{OF}$  – lokaler pH-Wert an der Oberfläche  
 $\phi$  – Elektrisches Potenzial  
 $\phi_A$  – Anfangspotenzial, kathodisches Umkehrpotenzial  
 $\phi_E$  – Endpotenzial, anodisches Umkehrpotenzial  
 $\Phi_S$  – Austrittsarbeit  
 $\Phi_{sp}$  – Austrittsarbeit des Spektrometers  
 $\psi$  – Volta-Potenzial  
 $\Psi$  – Galvani-Potenzial  
 $pzc$  – Nullladungspotenzial, engl. potential of zero charge  
 $Q$  – elektrische Ladungsmenge  
 $r$  – Radius  
 $\vec{r}, \mathbf{r}$  – Ortsvektor  
 $\rho$  – Reaktionskonstante  
RHE – reversible Wasserstoffelektrode, engl. reversible hydrogen electrode, Synonym: NHE, SHE  
 $\sigma$  – Grenzflächenspannung  
 $\sigma^*$  – Substituentenkonstante  
*sic!* – sic, lat. so, i.S. Wirklich so!; als redaktionelle Anmerkung für die tatsächliche Wiedergabe innerhalb von Zitaten verwendet. Auch bei nichtkommentierter wörtlicher Übernahme von bestimmten Begriffen, die die zitierten Autoren so verwenden.

*srv* – Übersichtsspektrum (engl. *survey spectrum*)  
*t* – Zeit  
*TDS* – Thermische Desorptionsspektroskopie, engl. thermal desorption spectroscopy  
 $\theta$  – Streuwinkel, LEIS  
*TMPyP* – Tetramethylpyridiniumporphyrin  
*Tos* – Tosylat (Anion)  
*TPP* – Tetraphenylporphyrin  
*UHV* – Ultrahochvakuum,  $p < 10^{-7}$  mbar  
*UPS* – Ultraviolett Photoelektronenspektroskopie, engl. ultraviolet photoelectron - spectroscopy  
*v* – Potenzialvorschubgeschwindigkeit  
*WE* – willkürliche Einheiten s. a.u., v.a. bei Intensitätsangaben  
*XPS* – Röntgen Photoelektronenspektroskopie, engl. x-ray phototelectron spectroscopy  
 $z_i$  – Ladungszahl eines Ions



# 1 Einleitung

## 1.1 Thema, Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Diese Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der Wechselwirkungen organischer Moleküle mit Metalloberflächen leisten. Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit ist die chemische Charakterisierung der Adsorbatzustände der beiden Viologene Dibenzylviologen (DBV) und Diphenylviologen (DPV) sowie eines Porphyrins (Tetra-methylpyridinium-porphyrin, TMPyP) auf anionenmodifizierten Kupferoberflächen. Es handelt sich um eine grundlagenorientierte Arbeit der Oberflächenchemie. Die (100) und (111)-Schnittflächen von Kupferreinkristallen sind Substrate für die (spezifische) Adsorption der Anionen Chlorid, Iodid, Sulfat und Sulfid. Die anionenmodifizierten Oberflächen dienen ihrerseits wiederum als Substrate für die Adsorption der organischen Kationen. Der Adsorbatzustand wird mit verschiedenen Methoden, vor allem der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), untersucht.

Die Anwendung einer chemisch sensitiven Methode weitet den Kenntnisstand über die Systeme aus, welche strukturell bereits in früheren Arbeiten von CAROLIN ZÖRLEIN, DUC THANH PHAM, KNUD GENTZ, MELANIE RÖEFZAAD UND MARTINO SARACINO über die Viologene sowie NGUYEN T.M. HAI UND THANH HAI PHAN über das Porphyrin auf den anionenmodifizierten Kupferoberflächen untersucht worden.

Oberflächenwissenschaftliche Forschungen sind heute unverzichtbar für das Verständnis und die Entwicklung der Heterogenen Katalyse, Batterien und Akkumulatoren, der Haftfähigkeit von Farben, Lacken und Klebstoffen auf verschiedenen Oberflächen, den Korrosionsschutz und die Entwicklung und Strukturierung von Halbleitermaterialien<sup>1</sup>. Dies sind heute Märkte mit Milliardenumsätzen pro Jahr. Diese Aufzählung stellt nur wesentliche Bereiche dar und erhebt nicht den Anspruch der Vollständigkeit. Weitere Anwendungen ergeben sich durch gezielt modifizierte Oberflächen, die zur molekularen Erkennung geeignet sind [TRABOLSI, KHASHAB ET AL., 2009]. Dies ermöglicht interessante Anwendungen in der Analytik und Diagnostik bis hin zu „lab on a chip“ Anwendungen. Der Einsatz schaltbarer Moleküle, z.B. durch Licht [MAYER, HECKEL, 2006] oder elektrische Potenziale, ermög-

---

<sup>1</sup> Eine wichtige Möglichkeit zur Aufbringung von Leiterbahnen auf Silicium-Chips ist das Kupfer-

Damaszen Verfahren. [GABRIELLI, MOÇOTÉGUY ET AL., 2006]

licht die situationsabhängige Strukturierung und Kennzeichnung (z.B. von Systemen zur Zugangskontrolle) von Oberflächen.

Um die Prozesse an Oberflächen zu verstehen, musste man zunächst auf einfache möglichst gut definierte Systeme zurückgreifen. In der Vergangenheit waren dies vor allem einkristalline Oberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen. Durch Verbesserungen der Experimentiertechniken, die Möglichkeit von Computersimulationen und vor allem dem Ausbau des bereits vorhandenen Wissens können auch komplexe Oberflächen (polykristalline, inhomogene und poröse Systeme) unter realistischen Bedingungen (atmosphärische und höhere Drücke, fest/flüssig Grenzflächen) untersucht und verstanden werden. Allerdings sind auch heute noch Untersuchungen an einkristallinen Oberflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen wichtig und notwendig in der Grundlagenforschung. Bereits IRVING LANGMUIR<sup>2</sup> hat für die atomare Untersuchung der Chemie und Physik adsorbierter Schichten den Weg von einfachen zu komplizierten Systemen geprägt:

Most finely divided catalysts, such as platinum black, or activated charcoal, etc., must have structures of great complexity, and it is probable that the atoms are attached to each other in the form of branching chains so that there are hardly any groups of as little as three or four atoms which are as closely packed as they would be in the crystalline solid. In order to simplify our theoretical consideration of reactions on surfaces, let us confine our attention mainly to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies.  
[LANGMUIR, 1922]

Die Entwicklungen der Oberflächenchemie und -physik haben erheblich zum Verständnis der heterogenen Katalyse beigetragen [LANGMUIR, 1922a; ERTL, 1980; LAUSCHE, HUMMELSHÖJ ET AL., 2012]. Unter anderem für seine (und die seiner Mitarbeiter) Untersuchungen zur heterogenen Katalyse der Ammoniak-Synthese (HABER-BOSCH<sup>3</sup>-Verfahren), die zu einem Verständnis der Mechanismen auf atomarer Ebene beigetragen haben, hat GERHARD ERTL<sup>4</sup> im Jahre 2007 den Nobelpreis für Chemie erhalten [ERTL, 2008]. Die katalytischen Eigenschaften einer Oberfläche hängen stark von ihrer Struktur und Zusammensetzung ab. Die gezielte Herstellung von Oberflächen mit definierten Eigenschaften ist daher von großer technologischer (und damit verbunden auch volkswirtschaftlicher) Relevanz.<sup>5</sup>

Einen interessanten und vielversprechenden Zugang zur gezielten Präparation und Manipulation von Oberflächen bietet die Elektrochemie. Die Anwendung elektrochemischer Präparationsverfahren, hochreine Reagenzien vorausgesetzt, hat auch keine höhere Kontamination der Oberfläche wie vergleichbare Präparationen unter Ultrahochvakuumbedingungen zur Folge. Daneben bietet sie weitere Vorteile. Da die Präparation üblicherweise bei Raumtemperatur stattfindet, bietet sie sich an für die Verwendung mit temperaturlabilen organischen Verbindungen. Dipolmoment, Lösungeigenschaften und pH-Wert der flüssigen Phase lassen sich (in Grenzen) einfach variieren, so dass eine einfache Anpassung an das jeweili-

---

2 IRVING LANGMUIR (1881–1957), amerikanischer Chemiker und Physiker. Für seine Arbeiten zur Oberflächenchemie erhielt er den Nobelpreis für Chemie im Jahre 1932. Unter anderem geht die erste Beschreibung von Adsorptionsisothermen, die auf physikalischen Grundlagen (Langmuir-Isotherme) beruht, auf ihn zurück. Nach ihm ist u.a. die Einheit für die Dosis in der Oberflächenchemie ( $\text{torr} \times \text{sec} \times 10^{-6}$ ) und die Fachzeitschrift *Langmuir* benannt, die Beiträge zur Chemie und Physik an Grenzflächen und Kolloiden veröffentlicht.

3 Zu technologischen Aspekten des HABER-BOSCH-Verfahrens siehe auch Lehrbücher der anorgani-

schen, z.B. [HOLLEMANN, WIBERG, 1995], oder technischen Chemie. Neben G. ERTL wurden 1918 auch FRITZ HABER (dt. Chemiker, 1868–1934) und 1931 CARL BOSCH (dt. Chemiker, 1876–1940), zusammen mit FRIEDRICH BERGIUS (dt. Chemiker, 1884–1949, u.a. Beiträge zur Kohlehydrierung), mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.

4 GERHARD ERTL (dt. Physiker und Physikochemiker, \*1936).

5 Zur Beeinflussung von heterogenen katalytischen Reaktionen an Metalloberflächen s. u.a. folgenden Übersichtsartikel: [MARSHALL, MEDLIN, 2011].

ge Problem möglich ist. Zudem entfällt der Aufwand, der für eine Gasphasenabscheidung unter Ultrahochvakuumbedingungen erforderlich ist. Lediglich hochreine Reagenzien und penibel gereinigte Glasgefäße sind erforderlich. Dies macht die Entwicklung elektrochemischer Verfahren zur Herstellung geordneter und funktionaler organischer Schichten auch aus dem Blickwinkel der Wirtschaftlichkeit besonders attraktiv.

Die Verwendung hochreiner Reagenzien ermöglicht es, eine Konzentration von Verunreinigungen in der Lösung von ca.  $10^{15}$  Teilchen/cm<sup>3</sup> zu erreichen. Dies ist erheblich höher, als die Konzentration bei typischen UHV Experimenten [KRALJ, WANDEL, 2012], sogar höher als die Gesamtteilchenzahl pro cm<sup>3</sup> bei UHV typischen Drücken, da Präparationen im Vakuum typischerweise mit Partialdrücken des zu adsorbierenden Stoffes von  $10^6$  mbar durchgeführt werden. Diese Drücke entsprechen ca.  $10^{10}$  Teilchen pro cm<sup>3</sup>. Dennoch ist die Zahl der Verunreinigungsteilchen, die die Elektrodenoberfläche treffen gleich der unter Vakuumbedingungen.<sup>6</sup> Dies liegt an dem um mehrere Größenordnungen geringeren Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten (typisch  $10^{-9}$  m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>) gegenüber der Diffusion in Gasen (typisch  $10^{-5}$  m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup>). [SCHINDLER, KIRCHNER, 1996]

Der elektrochemische Zugang ermöglicht die einfache Kontrolle der Eigenschaften redoxaktiver Moleküle. Eine Anwendung für redoxaktive Moleküle ergibt sich möglicherweise in Lithiumbatterie, um dort das Problem der Überladung und die damit verbundene thermische Zerstörung der Batterien, zu umgehen. Die zugesetzten redoxaktiven Additive fungieren hierbei als intrinsischer *RedOx-Shuttle*. CHEN ET AL. beschreiben ionische und organische Additive<sup>7</sup>, deren Reduktionspotenzial vergleichbar dem der in dieser Arbeit gewählten Viologene ist. [CHEN, QIN ET AL., 2009]

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitel wird zunächst die Fest-Flüssig-Grenzfläche beschrieben, darauf aufbauend werden die Adsorption von organischen Kationen in einer anionenmodifizierten Grenzfläche und das Konzept der elektrostatischen Bindung („electrostatic anchoring“) sowie die Konzepte der Templat-Kontrolle und Selbstaggregation, die zur Bildung geordneter Strukturen führen, beschrieben. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Einführung in die Untersuchungsmethoden von fest-flüssig Grenzflächen unter besonderer Berücksichtigung der für diese Arbeit gewählten *ex situ* XP-Spektroskopie.

## 1.2 Die Fest-Flüssig-Grenzfläche

Elektrochemische Reaktionen finden in der Grenzfläche zwischen Elektrode und Lösung statt. Die Grenzfläche umfasst hier den Bereich, der alle oberflächenspezifischen Effekte umfasst („GUGGENHEIM-Modell“). Sowohl auf Elektroden- als auch auf Lösungsseite liegen Gradienten der Eigenschaften zwischen der Phasengrenze und dem Inneren der reinen Phasen –

<sup>6</sup> Nach dem 1. Fickschen Gesetz gilt für den Teilchenstrom  $j$ , der auf die Elektrodenoberfläche trifft

$$j = -D \frac{c_S - c_\infty}{\delta_N}$$

$c_S$  ist die Konzentration an der Oberfläche,  $c_\infty$  die Konzentration im Lösungsvolumen,  $D$  ist der Diffusionskoeffizient und  $\delta_N$  ist die Schichtdicke der NERNSTschen Diffusionsschicht. Typische Werte für  $\delta_N$  betragen 0,001–0,1 mm [HOLZE, 1998].

<sup>7</sup> Insbesondere verschiedenartig substituierte Ferrocene, aber auch Chinone und Halogenide, für die Anwendung in 3V Lithium-Batterien. Es ist zu beachten, dass CHEN ET AL. die Reduktionspotenziale nicht auf die Normal-Wasserstoffelektrode beziehen, sondern auf das Redoxpaar  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Daher ergibt sich ein Offset von ca. 3V gegenüber Werten bezogen auf NHE.

im Folgenden auch Volumenphase oder *Bulk* genannt – vor. In dieser Grenzfläche liegt eine komplexe Verteilung von Materie und elektrischer Ladung vor. Diese wird vom Ladungstransfer, der ungleichartigen Adsorption positiver und negativer Ionen, der Orientierung von Molekülen mit Dipolcharakter (Lösungsmittel) und deren Polarisierung beeinflusst.<sup>8</sup>

Die einfachste Vorstellung der metallischen Bindung beschreibt ein Metall als (meist 3-dim) geordnete positiv geladene Atomrümpfe, die sich in einem Elektronengas befinden (Elektronengasmodell, vgl. einführende Lehrbücher der Chemie). Taucht eine Metallelektrode in eine Lösung von Kationen dieses Metalls ein, so werden die elektrochemischen Potenziale<sup>9</sup>  $\bar{\mu}$  der Metallionen im Inneren der Elektrode und in der Lösung im Allgemeinen verschieden sein. Dieser Ungleichgewichtszustand äußert sich in einer elektrischen Potentialdifferenz  $\Delta\phi$ . Abhängig von der Lage des Ungleichgewichtes („Lösungsdruck“) kommt es zur Bildung von Metallionen aus der Elektrode, die eine negative Ladung auf der Elektrode zurücklassen oder zur Abscheidung von Metallionen aus der Lösung auf der Elektrodenoberfläche unter Aufbau einer positiven Ladung auf der Elektrode.<sup>10</sup> Es kommt also zu einer Ladungstrennung zwischen den beiden benachbarten Phasen.

Die Ladungsungleichverteilung führt zur Anreicherung von Anionen bzw. Kationen aus dem Lösungsinnen nahe der Elektrodenoberfläche. Diese Situation wird als *Doppelschicht* bezeichnet. Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht der Ionen ein, die in der Grenzschicht adsorbieren und desorbieren.

Abbildung 1.1 zeigt eine schematische Darstellung der Doppelschicht einer positiv polarisierten Elektrode nach dem GOUY-CHAPMAN-STERN-GRAHAM-Modell. In der Volumenphase der Lösung („Bulk“) liegen Anionen und Kationen hydratisiert und regellos verteilt vor.

Die Metallelektrode kann man vereinfacht als „übergroßes Ion“ [HOLZE, 1998] auffassen. Zwischen der positiv polarisierten Elektrode und den Anionen besteht eine elektrostatische Anziehung (Elektrosorption). Anionen adsorbieren in der Grenzfläche. Dabei können die Anionen auch ihre Hydrathülle (teilweise) abstreifen. Es bildet sich eine *starre* Schicht adsorbierter Anionen aus. Starr bezieht sich darauf, dass die Anionen relativ stark an die Metalloberfläche gebunden sind und ihre Freiheitsgrade (Translation, Rotation und ggf. intraionische Vibration) gegenüber der Lösungsphase eingeschränkt sind. Die Ebene, die durch die Mittelpunkte (teilweise) desolvatisierter Anionen<sup>11</sup> geht, bezeichnet man dabei als *innere Helmholtzfläche*<sup>12</sup> (*i.H./i.H.p.*), die Ebene, die durch die Mittelpunkte der solvatisierten Anionen geht bezeichnet man als *äußere Helmholtzfläche* (*ä.H./o.H.p.*). Bewegt man sich von der Elektrode weiter in die Volumenphase der Lösung, so liegt die *diffuse Doppelschicht* vor. Die diffuse Verteilung von Ionen beruht auf der thermischen Bewegung und lässt sich mit der BOLTZMANN-Statistik berechnen<sup>13</sup>.

8 Die Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht basiert auf Lehrbüchern und Übersichtsartikeln der Elektrochemie. [PARSONS, 1990; SCHMICKLER, HENDERSON, 1986; HAMANN, VIELSTICH, 1998; SCHMICKLER, 1996; HOLZE, 1998]

9 Für das elektrochemische Potenzial einer Komponente in einer Phase gilt:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + zF\phi$$

$\mu$  ist das chemische Potenzial der Komponente für das gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

10 Diese Vorstellung wurde erstmals von WALTER NERNST aufgestellt. Er wies dabei den Metallionen in der Lösung einen osmotischen Druck  $p$  und dem Metall den *Lösungsdruck*  $P$  zu. Abhängig ob  $P > p$  oder

$P < p$  ist, erfolgt die Bildung oder Abscheidung von Metallionen. [NERNST, 1898].

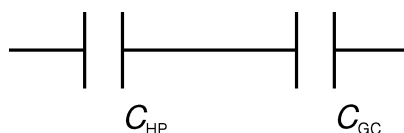
11 Ionen sind umso stärker solvatisiert, je höher ihre Ladungsdichte ist. Kationen sind im allgemeinen stärker solvatisiert als Anionen. Bei gleicher Ladung korreliert die Ladungsdichte und damit der Solvatisierungsgrad mit dem Radius, z.B. bei den Halogeniden.

12 HERMANN LUDWIG FERDINAND VON HELMHOLTZ (1821–1894), dt. Arzt und Physiker, hat ein Modell der elektrochemischen Doppelschicht vorgeschlagen, das durch eine starre Schicht adsorbierter Ionen auf der Elektrodenoberfläche charakterisiert ist. [HELMHOLTZ, 1879]

13 Das Modell der diffusen Doppelschicht wurde von GOUY und CHAPMAN entwickelt. [CHAPMAN, 1913]







**Abbildung 1.2.:** Ersatzschaltbild der elektrochemischen Doppelschicht. Die Kapazität  $C_{HP}$  entspricht der starren Helmholtzschicht, die Kapazität  $C_{GC}$  der diffusen Gouy-Chapman-Schicht.

elektrostatische Abstoßung überkompensieren<sup>16</sup>, so dass auch an einer negativ polarisierten Metallelektrode Anionen spezifisch adsorbieren können.

Anionen, die ihre Solvathülle leicht abstreifen können, neigen dazu *spezifisch* zu adsorbieren. Häufig beobachtet man dieses Phänomen bei Chlorid-, Bromid-, Iodid- und Sulfidionen. Hingegen ist die spezifische Adsorption bei Perchlorationen sowie Kationen nur äußerst schwach ausgeprägt.<sup>17</sup>

Ebenso können die spezifisch adsorbierenden Anionen eine positive Ladung der Elektrode überkompensieren<sup>18</sup>. Die negative Ladung der Anionen in der inneren Helmholtzebene übersteigt dann die positive Ladung der Elektrode. Es liegt kein Ladungsgleichgewicht mehr vor; dies bezeichnet man als *Ladungsinversion*. Eine positive Testladung in der Nähe der Elektrode spürt das Feld einer negativ geladenen Fläche. Die Überschussladung auf Grund der spezifischen Adsorption von Ionen muss durch eine Überschuss entgegengesetzt geladener Ionen in der diffusen Doppelschicht, bzw. auf der Oberfläche adsorbiert, kompensiert werden [KORTÜM, 1966]. Kompensiert die negative Ladungsmenge der adsorbierten Anionen genau die positive Ladung der Elektrode (d.h. keine negative Überschussladung durch auf der Elektrodenoberfläche adsorbierter Anionen oder Überschussionen in der Doppelschicht), so wird das Potenzial der Elektrode als Nullladungspotenzial  $\phi_0$  (auch „potential of zero charge“ *pzc* genannt) bezeichnet.  $\phi_0$  ist im Allgemeinen nicht identisch mit dem Potenzial im Inneren der Lösung  $\phi_L$ .

Von besonderem Interesse ist der Fall einer derart, durch Anionenadsorption, modifizierten Oberfläche, die in Kontakt mit der entsprechenden (verdünnten) Säure steht. Die Oxoniumionen der Lösung werden nahe der Oberfläche durch die negative Flächenladung beeinflusst und der Ladungsausgleich erfolgt durch Anreicherung der Oxoniumionen in der diffusen Grenzschicht.<sup>19</sup> Dies führt zu einer lokal höheren Konzentration der Oxoniumionen in der Grenzschicht  $c^{OF}$  als im Lösungsvolumen  $c^\infty$ . Dieser Effekt beeinflusst, neben der Konzentrationsänderung der Oxonium- oder Hydroxidionenkonzentration in der Grenzschicht Elektrolyseprozesse [KUHN, CHAN, 1983], maßgeblich den lokalen pH-Wert der Grenzschicht  $\text{pH}^{OF}$ .

<sup>16</sup> Die freien Adsorptionenthalpien  $\Delta_{\text{ads},G}$  von Halogenidionen an einer Au(111) Oberfläche liegen zwischen 100 und 200 kJ/mol. [LIPKOWSKI, SHI ET AL., 1998]

<sup>17</sup> Abweichend verwenden KELLER ET AL. den Begriff spezifische Adsorption in einer Weise, die nicht durch das Abstreifen der Solvathülle definiert ist, sondern auf „spezifische“ Wechselwirkungen der adsorbierten Spezies beruht und so auch auf Kationen

und die äußere Helmholtzebene angewandt werden kann. [KELLER, SARACINO ET AL., 2012]

<sup>18</sup> In den Abbildungen 1.1 und 1.3 ist die Ladungsbilanz schematisch durch die positiven und negativen Ladungen der Elektrode bzw. Anionen angedeutet.

<sup>19</sup> Eine derartige Anreicherung von Kationen in der diffusen HELMHOLTZSCHICHT konnte experimentell durch Röntgenbeugung bei der Cu(100) Oberfläche (s. Abschn. 3.2.1) gezeigt werden [KELLER, SARACINO ET AL., 2010; KELLER, SARACINO ET AL., 2012].

## 1.3 Adsorption von organischen Kationen

Besonderes Augenmerk dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von organischen Kationen, welche in der Grenzfläche adsorbieren. Generell unterscheidet man zwischen *Physisorption* und *Chemisorption* von Adsorbaten in der Grenzfläche. Im Falle der Physisorption sind die Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem Adsorbat eher schwach (VAN-DER-WAALS-Kräfte). Die Adsorptionsenergien betragen typischerweise 20–50 kJ/mol. Hingegen liegen bei der Chemisorption starke Wechselwirkungen vor, die in vielen Fällen zumindest teilweise kovalenten Charakter besitzen. Die Adsorptionsenergien liegen demnach typischerweise zwischen 100 und 250 kJ/mol.<sup>20</sup> (vgl. Lehrbücher der Physikalischen Chemie, z.B. [ATKINS, 1996])

Wenn, wie im Falle dieser Arbeit, organische Moleküle elektrochemisch in der Grenzfläche abgeschieden werden sollen, so müssen sie im verwendeten Lösungsmittel in hinreichend hoher Konzentration löslich sein. Im Falle von Wasser – welches hier als Lösungsmittel verwendet wird – ist dies nur bei Molekülen mit großem Dipolmoment möglich. Diese Forderung ist bei Molekülen mit hydrophilen funktionellen Gruppen (Zuckern, *kurzkettigen* Alkoholen, Aldehyden, Carboxysäuren, Aminen etc.) oder organischen Ionen erfüllt. Die Viologene<sup>21</sup> liegen in ihrer stabilen Form als Dikationen in ihren Salzen vor. Hingegen ist dies bei den meisten Porphyrinen nicht der Fall. Um diese in Wasser zu lösen, muss das Porphyrin-Grundgerüst mit funktionellen Gruppen modifiziert werden.<sup>22</sup>

Auf Grund der elektrostatischen Anziehung können organische Kationen auf einer anionenmodifizierten Metalloberfläche adsorbieren, wie in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt. Die Potenzialinversion durch (spezifisch) adsorbierte Anionen lässt die Oberfläche nach außen hin negativ polarisiert erscheinen. Die organischen Kationen werden elektrostatisch auf dem anionischen Substrat gebunden. Diese Art der Bindung von Kationen bezeichnet man als „electrostatic (bzw. cationic) anchoring“ [SARACINO, BREUER ET AL., 2012], da das Adsorbat über elektrostatische Bindungen auf dem Substrat „verankert“ ist.

Elektrostatisch gebundene Adsorbate entsprechen einer starken Physisorption. EC-STM Studien haben gezeigt, dass es möglich ist, die organischen Kationen durch „Kratzen“ mit der STM-Spitze zu entfernen, während die Anionenlage nicht auf diese Weise entfernt werden kann [PHAM, WANDELT ET AL., 2007].

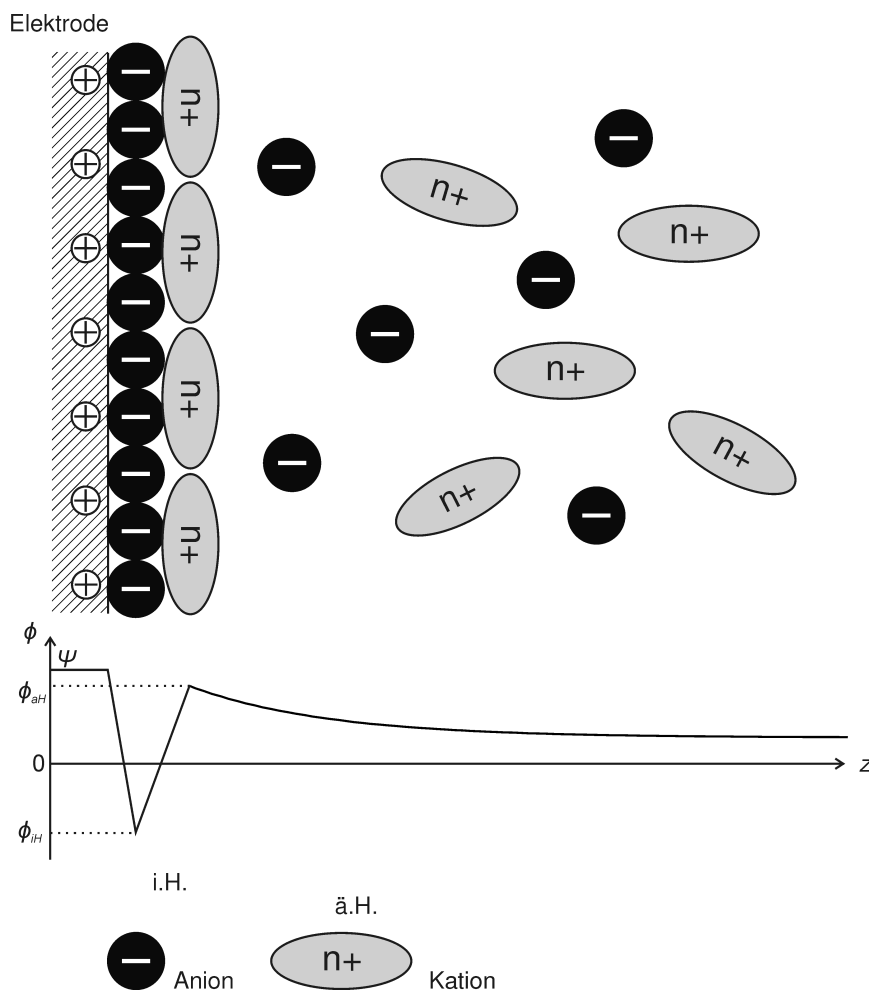
Derartige elektrostatische Bindungen sind schwächer als eher kovalente Bindungen zur Oberfläche, beispielsweise über Thiolgruppen (Chemisorption). Die Bindung über eine Thiolgruppe, die in vielen Fällen bereits kovalenten Charakter besitzt, wird häufig zur Bindung von organischen Molekülen an Metalle, vor allem Edelmetalle, genutzt (z.B. [PROTSAILO, FAWCETT, 2002]).

Man unterscheidet bei der Adsorption organischer Kationen die *reaktive* und *nichtreaktive* Adsorption. Bei der nichtreaktiven Adsorption erfolgt keine Änderung des Oxidationszustandes oder gar der Konstitution des Adsorbates auf Grund der Adsorption. Die Adsorpti-

<sup>20</sup> Adsorptionsenergien lassen sich kalorimetrisch messen. Auch Messungen der Desorptionsenergie mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) oder der Bindungsstärke mittels Schwingungsspektroskopie (z.B. IR, HR-EELS) sind möglich.

<sup>21</sup> Bipyridinium-Salze, s. Abschn. 4.1.

<sup>22</sup> Für diese Arbeit wurde ein kommerziell erhältliches Porphyrin ausgewählt, welches über vier kationische Pyridiniumgruppen verfügt.

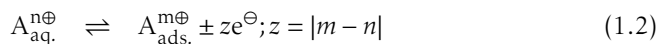


**Abbildung 1.3.:** Schematische Darstellung der elektrostatischen Bindung organischer Kationen an einer anionen-modifizierten Elektrode. Die Anionen sind stark spezifisch adsorbiert unter Verlust der Solvathülle und die positive Ladung der Elektrode wird überkompensiert.

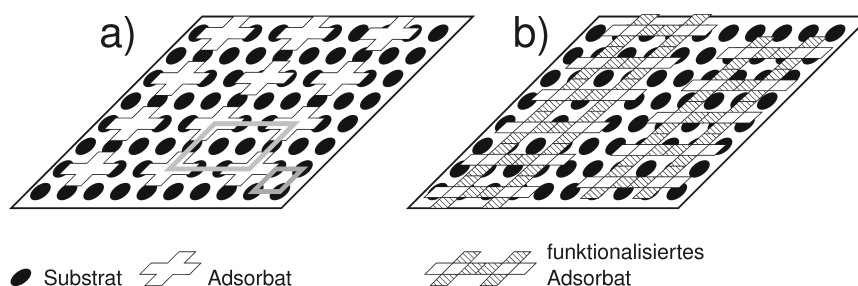
Adsorptionsreaktion eines organischen Kations aus wässriger Lösung lässt sich beschreiben als:



Im Gegensatz hierzu findet bei der reaktiven Adsorption eines organischen Kations eine Änderung des RedOx-Zustandes (wie in dieser Arbeit am Beispiel der Adsorption von Diphenylviologen – DPV – gezeigt wird; s. Abschn. 4.2.2) statt. Hier kann auch speziell von „reduktiver“ bzw. „nicht-reduktiver“ Adsorption gesprochen werden. Auch die Adsorption von Thiolen unter Abstraktion des Protons der Thiolgruppe oder die Spaltung von Disulfiden stellt eine reaktive Adsorption dar. Die Adsorption von Thiolen oder Dithiolen kann sogar zur Verdrängung spezifisch adsorbierter Anionen geringerer Bindungsenergie führen.



Diese Reaktionen sind unmittelbar mit dem Adsorptionsvorgang verbunden und erfordern



**Abbildung 1.4.:** Schematische Darstellung von a) Templat-Effekt und b) Selbstorganisation – „self-assembly“ – von Adsorbaten. Beim Templateffekt wird die Symmetrie des Substrates auf das Adsorbat übertragen. Bei der Selbstorganisation der Adsorbate dient das Substrat lediglich als Keim für die Adsorption, die Struktur wird aber durch die Wechselwirkung funktionaler Gruppen des Adsorbates bestimmt. Die Symmetrie des Adsorbates muss nicht mehr in einer einfachen Beziehung zum Substrat stehen.

kein elektrisches Potenzial zur Änderung des RedOx-Zustandes. Sie sind daher von RedOx-Reaktionen bereits adsorbierter Moleküle auf Grund einer Potenzialänderung zu unterscheiden.

In den meisten Fällen ist es gewollt, dass das Adsorbat periodisch geordnet vorliegt. Beim hier gewählten „bottom-up“ Verfahren bieten sich zwei Möglichkeiten, um dies zu erreichen: *Templat-Effekt* des Substrates oder *Selbstorganisation* – „self-assembly“ – des Adsorbates (s. Abb. 1.4). Beim Templat-Effekt wird die periodische Symmetrie des Substrates auf das Adsorbat übertragen. Die Adsorption findet also entlang der Vorzugsrichtungen des Substrates statt.<sup>23</sup> [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004] Die Adsorbatstruktur ist also geometrisch ähnlich<sup>24</sup> zur Substratsymmetrie, oft<sup>25</sup> handelt es sich um eine kommensurable Struktur.<sup>26</sup> Hingegen wird bei der Selbstorganisation des Adsorbates das Substrat lediglich als Keim für die Adsorption benötigt. Die Struktur<sup>27</sup>, und damit die Symmetrie, des Adsorbates wird durch Wechselwirkungen funktionaler Gruppen der organischen Kationen erreicht, ein periodisch geordnetes Substrat ist daher nicht zwingend erforderlich.

Eine strukturelle Ordnung auf Grund des Templat-Effektes erfordert stets ein hochgeordnetes periodisches Substrat. Dies ist jedoch keine hinreichende Bedingung. Es lässt sich noch nicht vorhersagen, ob die Struktur des organischen Adsorbates im Wesentlichen durch den Templat-Effekt oder durch Selbstorganisation bestimmt wird. Selbst bei prinzipiell ähnlichen Systemen ist dies nicht möglich, wie neueste Arbeiten zeigen. So hat sich die Cu(100) Oberfläche mit spezifisch adsorbierten Chloridionen als Prototyp für die Adsorption von Viologenen etabliert. Im Falle der Viologene Diphenylviologen und Dibenzylviologen konnte die Struktur des Adsorbates eindeutig durch den Templat-Effekt erklärt werden. [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; PHAM, GENTZ ET AL., 2006; PHAM, TSAY ET AL., 2007a; BREUER; PHAM ET AL., 2008] Fügt man aber zwischen die beiden Pyridiniumringe

<sup>23</sup> Verwendet man, wie in dieser Arbeit, anionenmodifizierte Einkristalloberflächen, so spricht man auch von einem Templateffekt 1.Ordnung, der die regelmäßige Struktur der Anionen schicht auf Grund der Symmetrie des Metalles bestimmt. Und einem Templateffekt 2.Ordnung, der der regelmäßigen Struktur der Anionenschicht zugerechnet wird. [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004]

<sup>24</sup> Eine solche Geometrie geht durch eine Ähnlichkeitsabbildung (Streckung, Verschiebung, Drehung, Spiegelung) aus dem Urbild hervor.

<sup>25</sup> In einigen Fällen ist die Überstruktur nur in einer Richtung kommensurabel zum Substrat. Dies ist z.B.

bei elektrokompensiblen System wie Cu(100)/I<sup>-</sup> gegeben.

<sup>26</sup> Eine Überstruktur ist kommensurabel zum Substrat, wenn alle Koeffizienten der strukturbeschreibenden Matrix (s. zur Matrixnotation: [MERZ, ERNST, 2010]) reell sind.

<sup>27</sup> Hier ist die langreichweitige periodische Struktur auf Grund von inter- und ggf. intramolekularen Wechselwirkungen gemeint. Daher könnte man auch von einer *Sekundärstruktur* sprechen. Die *Primärstruktur* entspricht dann der Konstitution des Moleküls (vgl. Strukturhierarchie bei Proteinen, s. Lehrbücher der org. Chemie oder Biochemie).

einen Spacer (Propylkette), jeweils in para-Position, so beobachtet man eine Struktur, die nicht mehr als Übertragung der Substratsymmetrie aufgefasst werden kann. Zu dem anionischen Substrat besteht nur noch eine elektrostatische Bindung (electrostatic anchoring), die Struktur des Adsorbates wird hingegen durch Wechselwirkungen der organischen Kationen erzeugt. [SARACINO, BREUER ET AL., 2012]

Dass die Adsorption organischer Kationen auf anionischer, bzw. anionisch terminierter, Oberflächen nicht nur durch die Elektrostatik dominiert wird, haben MEHRAN ET AL. durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen verschiedener organischer Kationen auf Natrium-Kaolinit gezeigt. Die Messung der Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichen Temperaturen ermöglichte die Unterscheidung zwischen elektrostatischer und nicht-elektrostatischen Beiträgen zur Triebkraft der Adsorption. [MEHRAN, KEIZER ET AL., 1991]

Die wechselseitige Beeinflussung zwischen Elektrodenpotenzial, Anionenbedeckung und chemischen Eigenschaften des Adsorbates bei der Strukturbildung wird eindrucksvoll in einem Literaturbeispiel von YOSHIMOTO UND SAWAGUCHI gezeigt (s. Abb. 1.5). In einer *in situ* EC-STM-Studie wurde die 2-dimensionale supramolekulare Organisation von *cis*-<sup>28</sup> und *trans*-Bis-(4-carboxyphenyl)-diphenylporphyrin, als Diacid<sup>29</sup> H<sub>4</sub>DCPP<sup>2+</sup> und der freien Base *cis*-H<sub>2</sub>DCPP auf einer Au(111)-Oberfläche in Abhängigkeit des Potenzials und des anwendenden Anions (Sulfat oder Perchlorat) untersucht. [YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008]

Abbildung 1.5 a–c zeigt die Struktur von *cis*-H<sub>4</sub>DCPP<sup>2+</sup> auf einer Au(111) Oberfläche in Gegenwart von Sulfationen (50 mM Schwefelsäure). Bei dem pH-Wert der Säure liegen die Porphyrine als Diacide vor, wie UV-VIS Untersuchungen zeigen. Abbildung a) ist bei einem Potenzial von 0,60 V vs. RHE und Abb. b) bei 0,25 V aufgenommen. Bei 0,6 V sind lediglich wenig definierte Cluster des Porphyrins (helle Bereiche) erkennbar, gleichwohl ist die Rekonstruktion der Goldoberfläche noch erhalten. Bei dem negativeren Potenzial (Abb. c) ist lediglich die unbedeckte und unrekonstruierte Goldoberfläche abbildbar. Erst bei Potenzialen oberhalb von 1,13 V adsorbieren Porphyrinmoleküle (hier die Diacide) entlang der Adsorbatreihen des Sulfates. Bei dem Potenzial von 1,13 V findet ein „order-disorder“-Übergang der präadsorbierten „Sulfat-/Bisulfatianionen“<sup>30</sup> und Wassermoleküle (bzw. Oxoniumionen) zu einer geordneten ( $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ )-Struktur statt [MAGNUSSEN, 2002; SATO, YOSHIMOTO ET AL., 2006]. Diese geordnete Anionenstruktur ist in Abb. c als helle Streifen erkennbar. STM-Abbildungen (hier nicht wiedergegeben) zeigen zu späteren Zeitpunkten die Bildung von quadratischen Strukturen, die aus vier Porphyrin-Einheiten bestehen und über die Carboxygruppen verbrückt sind. Die adsorbierten Sulfationen haben offensichtlich einen Templateffekt; jede Porphyrineinheit ist mit ihrem Zentrum<sup>31</sup> auf einer Sulfatreihe lokalisiert. Noch deutlicher tritt dieser Effekt hervor, wenn statt Schwefelsäure eine 100 mM Perchlorsäure<sup>32</sup> verwendet wird (*Anionen-Effekt*). Perchlorationen adsorbieren nur schwach spezifisch auf einer Au(111) Oberfläche. Die Porphyrineinheiten (helle Punkte in Abb. 1.5 e) sind statistisch verteilt. YOSHIMOTO UND SAWAGUCHI gehen davon aus, dass die Perchlorationen verdrängt werden und die Bindung zum Substrat über die Carboxy-Gruppen erfolgt. [YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008]

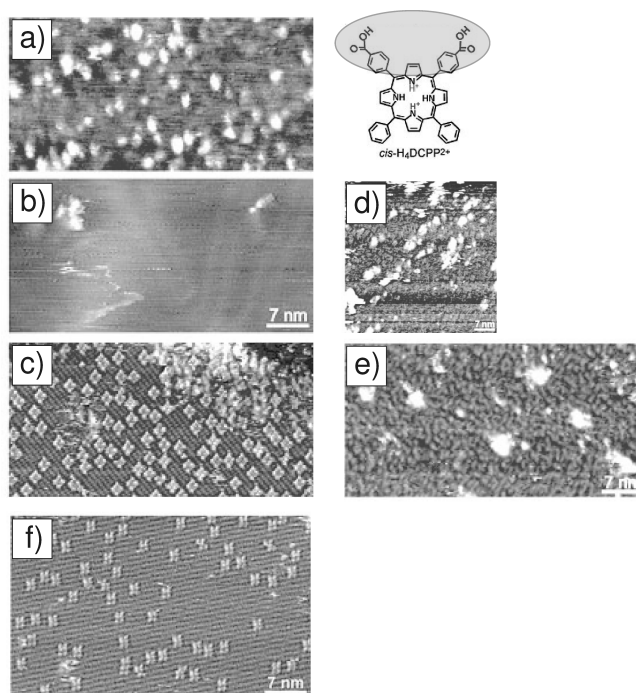
28 Die Präfixe *cis*- und *trans*- beziehen sich hier darauf, ob die Carboxygruppen an zwei Phenylringe gebunden sind, die nebeneinander (*cis*-, pseudo C<sub>2v</sub>-Symmetrie) oder gegenüberliegend (*trans*-, pseudo D<sub>2h</sub>-Symmetrie) an den *meso*-Positionen des Porphyrinkernes sind.

29 Zur Protolysechemie von Porphyrinen, s. Abschn. 5.2.

30 *sic!*, s. [YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008].

31 Die Porphyrine liegen als Diacid-Kationen vor, in denen die Imin-Stickstoffkerne auf Grund des niedrigen pH-Wertes (pH 1) protoniert sind, und deshalb dort eine positive (Partial-)Ladung besteht.

32 Anmerkung: Da Schwefelsäure eine zweiprotonige Säure ist, sind die pH-Werte einer 50 mM Schwefelsäure und einer 100 mM Perchlorsäurelösung gleich.



**Abbildung 1.5.:** Einfluss von Elektrodenpotenzial, Anionenbedeckung und chemischen Eigenschaften des organischen Adsorbates auf die Strukturbildung – ein Literaturbeispiel.

Potenzialabhängige EC-STM Abbildungen einer Au(111) Oberfläche in einer gesättigten Lösung  $cis\text{-H}_2\text{DCPP}^{2+}$  (s. Strukturformel,  $cis$ -Symmetrie nachträglich hervorgehoben) in 50 mM Schwefelsäure bei a) 0,60 V vs. RHE, b) 0,25 V und c) 1,20 V. d) Ebenfalls bei 1,2 V: Die freie Base  $cis\text{-H}_2\text{DCPP}$  auf der sulfatbedeckten Au(111) Oberfläche. e) Bei gleichem Potenzial in einer 100 mM Perchlorsäurelösung. f) EC-STM Abbildung von  $trans\text{-H}_2\text{DCPP}^{2+}$  bei 1,2 V auf der sulfatbedeckten Au(111) Oberfläche. Alle Abbildungen aus [YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008]; geänderte Nummerierung.

Der Einfluss der chemischen Eigenschaften des Adsorbates wird deutlich wenn man die Abbildungen 1.5 d,f mit den vorstehend beschriebenen Teilabbildungen vergleicht. Es wird sowohl das Adsorptionsverhalten der freien Base  $cis\text{-H}_2\text{DCPP}$  wie auch des Diacid-Isomers  $trans\text{-H}_4\text{DCPP}^{2+}$  mit dem des  $cis$ -Diacid verglichen.

Abbildung 1.5 d ist bei gleichem Potenzial in 50 mM Schwefelsäure aufgenommen wie Abbildung c. Allerdings weicht die Präparation ab. Die Probe wurde zunächst in eine  $10\mu\text{M}$  Lösung der freien Porphyrin-Base  $cis\text{-H}_2\text{DCPP}$  in Methanol eingetaucht („Dip“-Präparation) und erst dann in den Elektrolyten gebracht. YOSHIMOTO UND SAWAGUCHI gehen davon aus, dass die hellen propellerförmigen Abbildungen die freie Base repräsentieren.<sup>33</sup> Die Moleküle der freien Base bilden, anders als die Diacid-Kationen, keine geordnete Struktur entlang der Sulfat-/Bisulfatreihen. Dies zeigt, wie bereits eine Änderung der chemischen Eigenschaften (hier insbesondere des Ladungszustandes und der Elektronendichte) des Adsorbatmoleküls die Struktur des Adsorbates erheblich beeinflussen kann. [YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008]

<sup>33</sup>  $cis\text{-H}_2\text{DCPP}$  adsorbiert reversibel auf einer rekonstruierten und anionenfreien Au(111)-Oberfläche bei Potenzialen zwischen 0,05 und 0,70 V vs. RHE. Die Protonierung der adsorbierten Moleküle erfolgt sehr langsam. Während der Ausbildung der Sulfat-/Bisulfatreihen und Aufhebung der Rekonstruktion

bilden sich Inseln, die von YOSHIMOTO UND SAWAGUCHI als Aggregate von Porphyrinmolekülen beschrieben werden. Da nach Ausbildung der „Templat“-Reihen keine geordnete Struktur beobachtet wird, schließen sie, dass es sich um die nichtprotonierte freie Base handelt. [YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008]

Weiterhin hat die intramolekulare Symmetrie erhebliche Auswirkungen auf die Adsorbatstruktur. Abbildung 1.5 zeigt das *trans*-Isomer des Diacids ebenfalls bei 1,20 V auf der sulfatbedeckten Au(111) Oberfläche. Die Bedeckung der Oberfläche ist erheblich geringer als bei dem entsprechenden *cis*-Isomer des Diacids. Auch hier sind die Moleküle entlang der Reihen des Substrates orientiert, allerdings sind sie erheblich mobiler („nanorail“sic!), d.h. während der STM-Messung änderten sie ihre Positionen. Auch scheint jede Porphyrin-Einheit individuell zu adsorbieren, ohne eine Interaktion mit benachbarten Molekülen einzugehen. Allerdings ist auch der Bedeckungsgrad beim *trans*-Isomer offenbar geringer. Dies kann aber sowohl mit einer möglicherweise geringeren Adsorptionstendenz des *trans*-Isomers erklärt werden, als auch mit der signifikant geringeren Löslichkeit<sup>34</sup> der *trans*-Verbindung in Schwefelsäure. [YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008]

Welcher Effekt nun strukturbestimmend auf das Adsorbat wirkt hängt offenbar entscheidend von der Größe und den intramolekularen Abständen und Symmetrien, der Konkurrenz zwischen den intermolekularen Bindungen und der Bindungsstärke zum Substrat (welche u.a. von einer evtl. Anionenbedeckung und der Temperatur beeinflusst werden kann), wahrscheinlich auch der Substratsymmetrie und evtl. Lösungsmiteleinflüssen, ab.

Um funktionale Strukturen organischer Adsorbate sinnvoll nutzen zu können ist es nötig, sie gezielt herstellen zu können und auf das jeweilige Problem anzupassen. Daher ist es aber zunächst erforderlich, die grundlegenden Kräfte und Gesetzmäßigkeiten zu verstehen, die zur Bildung genau definierter Strukturen führen.

The more we know about what is occurring during reaction, what the reacting materials are, and how they react, the more assurance we have for proper design. [LEVENSPIEL, 1999]

Einen Beitrag zum tieferen Verständnis der Kräfte und Gesetzmäßigkeiten, die zur Bildung funktionaler organischer Adsorbate führen, zu leisten, ist das Kernanliegen dieser Arbeit. Dies setzt die Untersuchung mit Methoden voraus, die in geeigneter Weise Informationen liefern über die Fest-Flüssig-Grenzfläche in der die Bildung der Strukturen stattfindet.

## 1.4 Untersuchungsmethoden an fest-flüssig Grenzflächen

Die Untersuchung der fest-flüssig Grenzfläche stellt ein besonderes Problem dar. Sie umfasst verschiedene Phasen, die ihrerseits jeweils einen Gradienten in ihren Eigenschaften zwischen der Kontaktfläche und ihrer jeweiligen Volumenphase aufweisen. ZAERA gibt in einem Prospective Artikel einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der analytischen Techniken zur Analytik von fest-flüssig Grenzflächen [ZAERA, 2011]. Es stehen bereits unterschiedliche Methoden zur Untersuchung von fest-flüssig Grenzflächen zur Verfügung. Allen gemein ist, dass sie jeweils bestimmte Informationen liefern, aber auch bestimmten Limitationen unterworfen sind. Dies betrifft sowohl die Anwendbarkeit auf ein gegebenes Problem, als auch die möglichen Informationen.

<sup>34</sup> Anmerkung: Dies bedeutet eine geringere Konzentration  $c_{solv.}$  in Lösung. Bei kleiner Gleichgewichtskonstante

$$K_{ads} = \frac{\Gamma_{ads}}{c_{solv.}}$$

führt diese auch zu einer geringeren Gleichgewichts-

konzentration  $\Gamma_{ads}$  (Oberflächenkonzentration) der adsorbierten Spezies.



Klassische elektrochemische Methoden beruhen auf der Messung von Potenzialdifferenzen und Strömen (s. hierzu Lehrbücher der Elektrochemie [HAMANN, VIELSTICH, 1998; SCHMICKLER, 1996; HOLZE, 1998]). Sie liefern wertvolle Informationen über elektrochemische Umwandlungen. Sie sind geeignet die Thermodynamik und Kinetik von Redox-Reaktionen zu untersuchen. Ionenselektive Elektroden oder die Kopplung mit der Massenspektrometrie (DEMS, differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie) ermöglichen auch die chemische Identifikation von Reaktanden und Produkten sowie deren Konzentrationsänderungen vor oder nach Verlassen des Grenzflächenregimes. Ein großer Nachteil dieser Verfahren ist, dass sie im Allgemeinen nur integrale Informationen liefern. Dennoch ist insbesondere die zyklische Voltammetrie ein bedeutendes Verfahren zur Untersuchung elektrochemischer Grenzflächenreaktionen und lässt sich auch mit anderen Untersuchungsmethoden verbinden. Die Verwendung von einkristallinen Elektroden hat gezeigt, dass die Ergebnisse zykl voltammetrischer Untersuchungen spezifisch für eine bestimmte Oberfläche sind. Dies lässt sich auf den Zusammenhang zwischen dem elektrochemischen Potential  $\bar{\mu}$  eines Metalles und dessen Austrittsarbeit  $\Phi_s$  zurückführen.<sup>35</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird die zyklische Voltammetrie zur *in situ* Kontrolle der elektrochemischen Präparation genutzt (s. Abschn. 2.2).

Lokale Informationen über die Struktur der fest-flüssig Grenzfläche konnten besonders durch die Anwendung der Rastertunnel-Mikroskopie in Lösung erlangt werden [LUSTENBERGER, ROHRER ET AL., 1988; WILMS, 1999D]. Diese Methode ermöglicht die *in situ* Abbildung der Elektronendichte von fest-flüssig Grenzflächen im Realraum. Durch Variation von Bias-Spannung<sup>36</sup> und Tunnelstrom lassen sich die Strukturen von Adsorbaten und Substrat aufklären. Potenzialinduzierte Änderungen der Struktur lassen sich beobachten. Die Untersuchungen dieser Arbeit bauen auf früheren Ergebnissen von EC-STM Studien<sup>37</sup> entsprechender Systeme auf, da sich mittels EC-STM zwar vorzüglich Strukturen aufklären lassen, diese Methode aber nicht direkt die chemische Zusammensetzung der Grenzfläche und Redoxzustände adsorbierter Moleküle liefert.

Photonenbasierte Techniken (z.B. IRRAS, RAS) liefern sowohl chemische als auch strukturelle Informationen und lassen sich sowohl *in* wie *ex situ* anwenden. Dadurch eignen sich derartige Methoden auch vorzüglich zur Überprüfung der Resultate von Transferexperimenten, da die gleiche Methode sowohl in Lösung, in Luft (bzw. in Inertgasatmosphäre) wie auch unter Ultrahochvakuumbedingungen genutzt werden kann. Bei der *in situ* Anwendung in Flüssigkeiten können die Beiträge von Volumenphase und Oberfläche zum Gesamtsignal unterschieden werden, wenn polarisierte Strahlung verwendet wird. Auf Grund von Auswahlregeln, die auf der Orientierung des Dipolmomentes beruhen, lässt sich daher zwischen Beiträgen adsorbierter und gelöster Moleküle unterscheiden. [LENNARTZ, 2000D]

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Anwendung von Untersuchungsmethoden, die auf der Messung von Partikeln<sup>38</sup> (Elektronen oder Ionen), die in der Grenzfläche gebildet (z.B. durch den photoelektrischen Effekt) oder gestreut werden, beruhen. Die mittlere freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen in einer kondensierten Phase beträgt nur einige Å, unter Umständen wenige nm (s. Abschn. 2.3.1.6.4). Dieser Punkt kann aber auch dahinge-

<sup>35</sup> Für das elektrochemische Potenzial eines Teilchens  $\bar{\mu} = \frac{\mu}{N_L}$  gilt:

$$\bar{\mu} = -\Phi_s - e\psi$$

$\psi$  beschreibt hier das Volta-Potenzial, welches der Arbeit des Transfers von der Elektrodenoberfläche in die Volumenphase der Lösung entspricht (s. Lehrbücher zur Elektrochemie). Die Austrittsarbeit hängt von der jeweiligen Kristallfläche ab. Wird die Kristallfläche z.B. durch Adsorbate modifiziert, so zeigt die Austrittsarbeit lokale Unterschiede. Deshalb ver-

wendet man auch den Begriff der lokalen Austrittsarbeit [WANDEL, 1997].

<sup>36</sup>  $U_{Bias}$  ist die Potenzialdifferenz, die zwischen Probe und Tunnelspitze anliegt.

<sup>37</sup> s. Literaturverweise an entsprechender Stelle.

<sup>38</sup> Die Bezeichnung „Partikel“ ist natürlich in atomaren Dimensionen nicht unproblematisch. Auf Grund des Welle-Teilchen-Dualismus lassen sich selbstverständlich auch Photonen als Teilchen auffassen oder Elektronen eine Wellennatur zuschreiben.

hend ausgenutzt werden, besonders oberflächensensitive Ergebnisse zu erhalten. Allerdings erfordern partikelbasierte Methoden im Allgemeinen Ultrahochvakuum (oder wenigstens Hochvakuum), da die Partikel auch mit Gasmolekülen kollidieren und dabei ihren Impuls oder Ladung auf die Gasmoleküle übertragen können.

Diese Techniken haben zweifelsohne außerordentlich zur Entwicklung der Oberflächenwissenschaft der Grenzfläche Festkörper-Vakuum beigetragen. Insbesondere die Photoelektronenspektroskopie hat sich als vorzügliche Sonde zur Bestimmung des RedOx-Zustandes von Atomen und Molekülen bzw. Ionen entwickelt. Eine *in situ* Anwendung dieser Möglichkeiten ist nur schwer möglich<sup>39</sup> und erfordert aufwändige experimentelle Aufbauten.

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ist dennoch für die Zielsetzung dieser Arbeit, nämlich die Charakterisierung des chemischen und besonders des Oxidationszustandes elektrochemisch präparierter organischer Monolagen, die Methode der Wahl. Es wurde daher die experimentelle Herangehensweise der *ex situ* Untersuchung gewählt. Bei dem gewählten experimentellen Ansatz wird die Probe unter kontrollierten Bedingungen elektrochemisch präpariert und – unter möglicher Vermeidung von Kontaminationen – in das Ultrahochvakuum-System transferiert. Derartige Transferexperimente haben sich in der Vergangenheit als geeignet zur Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht erwiesen. HANSEN ET AL. konnten zeigen, dass es möglich ist, die elektrochemische Doppelschicht in das UHV zu transferieren und dort mit XPS zu untersuchen [HANSEN, WANG ET AL., 1978; HANSEN, KOLB ET AL., 1980]

Die Vermeidung von Kontaminationen während des Transfers kommt hierbei besondere Bedeutung zu. Als geeignet haben sich Transfer-Apparaturen erwiesen, bei denen die elektrochemische Präparation unter Schutzgasatmosphäre (i.A. Argon oder Stickstoff) erfolgt und direkter Transfer in Schutzgasatmosphäre in eine „Transferkammer“, die sowohl unter Schutzgasatmosphäre gebracht werden kann als auch (auf UHV-Bedingungen) evakuiert werden kann, oder die Verwendung einer Präparationskammer<sup>40</sup>, die die Präparation unter Schutzgas ermöglicht, aber auch auf UHV-Bedingungen evakuiert werden kann. Erstere Bauform<sup>41</sup> ist bei der SoLiAS-Apparatur zu finden, während die Bonner XPS-Transferapparatur

39 Es besteht die Möglichkeit differentiell gepumpte Systeme [AZIZ BEKHIT, 2007D] zu verwenden. Diese Systeme bestehen aus einer Kaskade von Vakuumsystemen (Blenden). Ein Druckgradient zwischen UHV Bedingungen und Atmosphärendruck wird über wenige Zentimeter aufgebaut. Derartige Systeme arbeiten jedoch meist nur mit sehr dünnen Elektrolytfilmen, da sonst nicht genügend Elektronen aus der Grenzfläche die Probe verlassen können. In solchen dünnen Filmen kommt es jedoch zu einer raschen Auszehrung der NERNSTschen Diffusionsschicht. Die Notwendigkeit solch dünner Filme schränkt die Anwendbarkeit derartiger Systeme ein. Ein anderer Weg beruht auf der Detektion hochenergetischer Photoelektronen. Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit steigender kinetischer Energie ebenfalls ansteigt, können sie eine (dünne) Elektrolytschicht passieren. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt jedoch harte Röntgenstrahlung in hoher Intensität voraus, die nur an einigen Synchrotronstrahlungsquellen zur Verfügung steht (z.B. „HIKE“-Beamline – *high kinetic energy* – bei BESSY) und auch zu einer schnellen Zerstörung der Probe

führen kann.

Ferner besteht die Möglichkeit des „fast-freezing“ bei dem ein sehr dünner Film unmittelbar nach der Emersion auf der Elektrode eingefroren wird. Diese Methode ermöglicht einen schnelle Transfer der Probe zur Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht. [SHCHUKAREV, 2006]

40 In früheren Arbeiten zur *ex situ* Charakterisierung wurde unter anderem versucht, einen kontaminationsfreien Proben transfer zu erreichen indem die Probenoberfläche mit einem Tropfen eines inerten Elektrolyts bedeckt wird oder es wurden Apparaturen verwendet, die während der Präparation komplett mit Schutzgas belüftet werden mussten. Diese Apparaturen erfordern lange Pumpzeiten, bis wieder hinreichende UHV-Bedingungen erreicht werden können.

41 Diese Bauform eignet sich besonders für Apparaturen, die flexibel an verschiedene Experimente angepasst werden müssen und sich modular erweitern lassen. Die Zelle für die elektrochemische Präparation muss hierbei nicht für UHV-Bedingungen ausgelegt sein.

vom zweiten Typ ist<sup>42</sup>. Bei diesen Apparaturen sind Präparations- bzw. Transferkammern von der eigentlichen Analysenkammer (üblicherweise durch Plattenventile) getrennt, so dass auch während der elektrochemischen Präparation in der Analysenkammer UHV Bedingungen aufrecht erhalten werden. Die abzupumpenden Volumina können daher so klein wie möglich bleiben, was zu geringen Pumpzeiten führt.

Wie bereits zu Anfang erwähnt kann bei der elektrochemischen Präparation prinzipiell die gleiche Reinheit erreicht werden, wie bei der Präparation unter UHV Bedingungen. Quelle für mögliche Verunreinigungen der Oberfläche, die mit der Analytik detektiert werden, ist daher weniger die elektrochemische Präparation, sondern der Transfervorgang. Beim Transfervorgang wird in der Präparationskammer zunächst ein Feinvakuum von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  mbar erzeugt. Werden zur Evakuierung Drehschieberpumpen genutzt, so hängen die erreichbaren Drücke insbesondere vom Dampfdruck des Pumpenöles sowie darin ggf. gelöster Verunreinigungen ab. Für die Anzahl der Teilchen  $N_W$ , die pro Sekunde auf die Oberfläche treffen, gilt nach der kinetischen Gastheorie (vgl. Lehrbücher d. physikalischen Chemie sowie [HENZLER, GÖPEL, 1994; UMRATH, 1997]):

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dN_W}{dt} = \frac{1}{4} \cdot \frac{pN_L}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (1.5)$$

Um den Gehalt an organischen Dämpfen unter Feinvakuumbedingungen abschätzen zu können, wurde an der Bonner XPS-Transferapparatur (s. Abschn. 2.1.1) eine massenspektrometrische Analyse (s. Abb. 1.6) des Restgases vorgenommen; einmal nur in der Hauptkammer bei einem Druck von  $2 \times 10^{-10}$  mbar und zum Anderen bei geöffnetem Ventil zur Transferkammer, wobei gleichzeitig das Eckventil zur laufenden Drehschieberpumpe gerade soweit geöffnet war, dass in der Hauptkammer ein Gesamtdruck von ca.  $1 \times 10^{-6}$  mbar erreicht wird.<sup>43</sup>

In dem Spektrum, welches bei einem Druck von  $1 \times 10^{-6}$  mbar aufgenommen wurde, erkennt man einen erheblich höheren Anteil von Signalen mit  $\frac{m}{z} > 45$ . In diesem Massenbereich liegen Signale, die durch organische Verbindungen und deren Fragmentierungsprodukte verursacht werden. Masseunterschiede von 14 bzw. 15 amu weisen auf die Abspaltung von Methylen- bzw. Methylgruppen hin. Diese Verunreinigungen werden Komponenten aus dem Pumpenöl der Drehschieberpumpe zugeschrieben. Die intensiven Signale bei  $\frac{m}{z} = 18$  bzw.  $\frac{m}{z} = 28$  gehen auf Wasser bzw. Kohlenmonoxid im Restgas zurück.

Der Anteil der Signale mit  $\frac{m}{z} > 45$  im oberen Spektrum in Abbildung 1.6 beträgt 13%, hingegen im unteren Spektrum lediglich 4%. Diese Werte multipliziert mit dem jeweiligen Gesamtdruck entspricht dem Partialdruck an organischen Kontaminationen<sup>44</sup>.

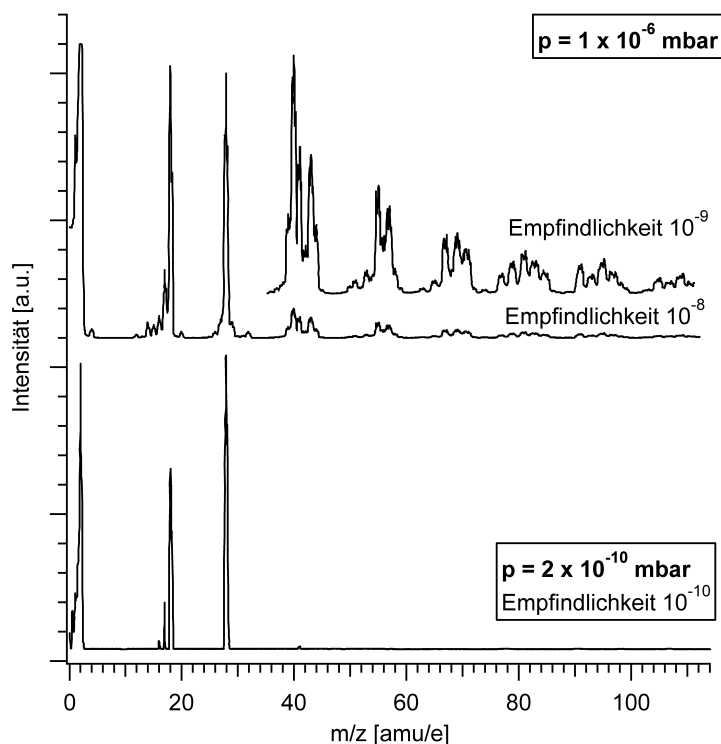
Eine massenspektrometrische Analyse des Restgases in der Vorkammer bei typischen Drücken von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mbar ist mit der vorhandenen Ausstattung nicht möglich. Es wird deshalb angenommen, dass der Anteil an organischen Dämpfen dem bei  $p = 1 \times 10^{-6}$  mbar entspricht. Geht man von einer durchschnittlichen Dauer von 30 min bei diesen Drücken aus, so entspricht dies, nach Gleichung 1.5, Stoßzahlen<sup>45</sup> von etwa  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Hingegen unter UHV-Bedingungen lediglich  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

42 Hierbei ist der Transferweg insgesamt einfacher gehalten. Die reine Probenoberfläche lässt sich einfach im Vakuum durch Sputtern und Tempern präparieren, was bei der SoLiAS konstruktionsbedingt (die Probe kann nur auf Temperaturen bis ca. 500 K erhitzt werden) nicht möglich ist.

43 Die Drücke wurden jeweils mit einem Kaltkathodenmanometer (AML) in der Hauptkammer gemessen.

44 Tatsächlich entspricht dieser Partialdruck dem unteren Limit, da auch Signale mit  $\frac{m}{z} \leq 45$  noch teilweise auf organische Rückstände zurückzuführen sind.

45 Die hier angegebenen Werte beziehen sich nur auf Stöße mit organischen Molekülen mit  $\frac{m}{z} > 45$ . Da es sich hier nur um eine Abschätzung handelt wurde für den Geschwindigkeitsterm eine molekulare Masse von 60 g/mol angenommen.



**Abbildung 1.6.:** Restgasanalyse der Bonner XPS-Kammer bei unterschiedlichen Drücken. Das untere Spektrum wurde bei einem Druck von  $2 \times 10^{-10}$  mbar in der Hauptkammer gemessen. Die oberen Spektren sind bei einem Druck von  $1 \times 10^{-6}$  mit unterschiedlicher Empfindlichkeit gemessen worden. Auffällig ist der erheblich höhere Anteil von Signalen oberhalb von 45 amu, die durch Fragmentierungsprodukte des Pumpenöldampfes der Rotationspumpe der Transferkammer verursacht werden. Bei beiden Spektren beträgt die Scanrate 10 amu/sec und die Spannung des Sekundärelektronenvervielfachers 3,7 kV. Es ist zu beachten, dass die Intensität bei derart großen Druckunterschieden über mehrere Magnituden nicht mehr linear ansteigt.

Dies bedeutet, dass unter den Bedingungen in der Vorkammer jedes Oberflächenatom mehrere tausendmal getroffen<sup>46</sup> werden muss. Kohlenstoff-Kontaminationen auf der Oberfläche, welche sich in XPS-Spektren zeigen, lassen sich also auf die Adsorption von Restgaspartikeln, vor allem Pumpenöldämpfe, in der Vorkammer zurückführen. Diese Kontaminationen adsorbieren in den obersten Lagen auf der eigentlichen Präparationsschicht wie man durch LEIS-Messungen, bzw. oberflächensensitive XPS-Messungen<sup>47</sup> zeigen kann.

Entsprechende Daten für die SoLiAS-Apparatur bei BESSY liegen nicht vor. Da an der SoLiAS-Apparatur (s. Abschn. 2.1.2) keine Drehschieberpumpen verwendet werden ist die Adsorption von Pumpenöldämpfen ausgeschlossen. Daher zeigen auch Spektren, welche an der SoLiAS-Apparatur gemessen werden, stets nur geringe Kohlenstoffkontaminationen. Die Kontaminationen nach Präparationen in kohlenstofffreien Elektrolyten, meist der „Grundelektrolyte“<sup>48</sup>, führen zu deutlich weniger intensiven C1s Signalen, als nach Präparation in kohlenstoffhaltigen Arbeitselektrolyten, z.B. Viologen- oder Porphyrinlösungen. Auch hier

46 Nicht jeder Stoß mit der Oberfläche führt zwangsläufig zu einer Adsorption. Für den *sticking coefficient*  $s$  gilt  $0 < s \leq 1$ .

47 Bei BESSY kann dies durch Anregung mit einer Photonenenergie von 355 eV erreicht werden.

48 Bei den in dieser Arbeit benutzten Grundelektroly-

ten handelt es sich um 10 mM Salzsäure oder 5 mM Schwefelsäure, bzw. Lösungen der anorganischer Salze (z.B: KI) in 5 mM Schwefelsäure.

ist anzunehmen, dass die Verweildauer in der Transfer-Kammer<sup>49</sup> hierbei eine entscheidende Rolle spielt.

---

<sup>49</sup> Die Transfer-Kammer verbindet an der SoLiAS Apparatur auch die Adsorptionskammer mit der Verdampfer-Kammer, welche zur Gasphasenabschei-

dung von organischen Substanz verwendet wird, im Rahmen dieser Arbeit aber nicht eingesetzt wird.



## 2 Methodik: Experimentelle Technik und Analysemethoden

Die Experimente wurden an der SoLiAS<sup>1</sup>-Station der Arbeitsgruppe JÄGERMANN der TU Darmstadt an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin und einer XPS-Transferapparatur am Institut für Physikalische und Theoretische der Universität Bonn durchgeführt. Beide Apparaturen ermöglichen die elektrochemische Präparation der Proben und den kontaminationsfreien Transfer von der elektrochemischen Präparation in das Ultrahochvakuumsystem. Die Proben können dort spektroskopisch (v.a. mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie XPS) *ex situ* charakterisiert werden. Im Folgenden werden die beiden Experimentierapparaturen und die verwendete Beamline bei BESSY beschrieben. Weiterhin wird die Probenvorbereitung und -präparation sowie die Grundlagen der zyklischen Voltammetrie (CV) beschrieben. Den Abschluss dieses Kapitels bildet die grundlegende Erläuterung der verwendeten spektroskopischen Methoden:

- XPS – Röntgen-Photoelektronen Spektroskopie (*engl.* X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- LEIS – Ionenstreuungsspektroskopie (*engl.* Low Energy Ion Scattering)
- LEED – Elektronenbeugung (*engl.* Low Energy Electron Diffraction)

### 2.1 Experimentierapparaturen

#### 2.1.1 Die XPS-Transferapparatur in Bonn

An der XPS-Transferapparatur in Bonn (Abbildung 2.1) ist es möglich, die Proben sowohl in einem elektrochemischen System (CV, LV), wie auch im Ultrahochvakuum (XPS, LEIS, LEED, „Sputtern“, Tempern und Aufdampfen) zu untersuchen und zu präparieren. Da die

---

<sup>1</sup> Solid Liquid Analysis System

Mehrheit der Untersuchungen dieser Arbeit an der SoLiAS-Apparatur durchgeführt wurden, wurden in Bonn einige ergänzende Messungen (v.a. LEED und LEIS) durchgeführt.<sup>2</sup>

Für eine ausführliche Darstellung der verwendeten Bonner wird auf [RICHARZ, WOHLMANN, ET AL., 1995; RICHARZ, 1995D] verwiesen, neuere Darstellungen finden sich in [BREUER, 2006D; PARTENOPOULOS, 2009D]. KOLB [KOLB, 1986] und SOLOMUN [SOLUMUN, RICHTERUNG ET AL., 1987] beschreiben ähnliche Transferapparaturen, die zum Teil als Vorbild für die hier verwendete XPS-Transferapparatur dienen.

Die UHV-Transferapparatur besteht aus einer UHV-Hauptkammer mit den genannten UHV-Untersuchungsmethoden und einer Vorkammer für die elektrochemischen Experimente, welche durch ein Plattenventil (1 in Abb. 2.1 a) voneinander getrennt sind. Das Plattenventil 2 trennt die Vorkammer von der äußeren Umgebung und ermöglicht das Einführen einer elektrochemischen Zelle. Der kontaminationsfreie Transfer zwischen beiden Kammern erfolgt mit einem 5-Achsen-Manipulator (VG Omniax, 600 mm). Das Probentransfersystem ist so konstruiert, dass das Plattenventil (1) (s. Abb. 2.1 a) zwischen den beiden Kammern nur für die Dauer des Transfers geöffnet sein muss. Da der Manipulator UHV-seitig angebracht ist, können in der Hauptkammer auch während der elektrochemischen Experimente UHV-Bedingungen aufrechterhalten werden.

### 2.1.1.1 Die Hauptkammer

In der Hauptkammer stehen typische UHV-Untersuchungs- und Präparationsmethoden zur Verfügung. Die Probe kann in der Hauptkammer in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung bewegt, um  $360^\circ$  gedreht und in ihrer Neigung („Flip“) verändert werden, so dass jeweils die optimale Position für die gewählte Untersuchungsmethode erreicht werden kann. Entlang der  $z$ -Achse sind die Untersuchungsmethoden in 3 Ebenen angeordnet.

- *Ebene 1:* ( $z$  ca. 220 mm) Halbkugelanalysator (Specs EA 10 plus), Röntgenröhre (Mg-Al Doppelanode (VG), 15 kV, max. 40 mA) zur Durchführung von XPS-Experimenten. Ionenkanone (Varian) zur Durchführung von LEIS-Experimenten und zur Probenpräparation durch („Sputtern“). Verdampfer zum Aufdampfen von Metallfilmen.
- *Ebene 2:* ( $z$  ca. 110 mm) In dieser Ebene befindet sich Quadrupolmassenspektrometer (QMS, Balzers QMS112) für TDS<sup>3</sup>-Experimente und Lecksuche.
- *Ebene 3:* ( $z$  ca. 6 mm) LEED-Optik<sup>4</sup>.

Eine direkte Probenheizung (Widerstandsheizung) ermöglicht die Einstellung von Proben-temperaturen bis ca. 1600 K<sup>5</sup>. Da die Heizleistung über einen programmierbaren Temperaturregler (Eurotherm 2408) gesteuert werden kann, sind auch spezielle Heizprogramme und lineare Heizrampen für TDS-Experimente möglich. Die Temperaturmessung erfolgt über direkt am Probenkristall angebrachte (Punktschweißen) Ni-CrNi-Thermoelemente mittels Messung der Thermospannung.

---

<sup>2</sup> Weiterhin wurden vom Verfasser Servicemessungen für Kollegen (C3-DBDP, C7-DBDP) und externe Arbeitsgruppe, v.a. an anorganischen Salzen (Co und Fe-dotiertes ZnO, AG Prof. Mader, und LiNbO<sub>3</sub>, AG Prof. Buse) und Metallproben, durchgeführt, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind.

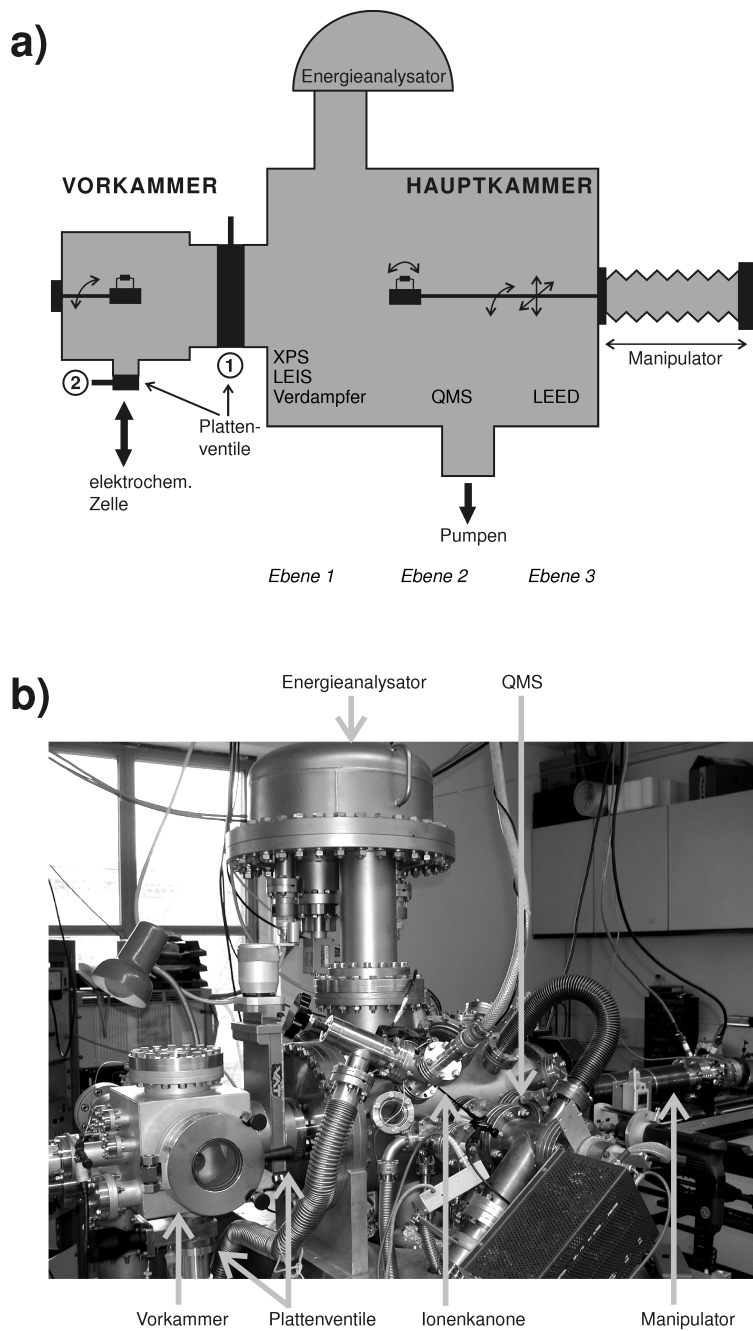
<sup>3</sup> Thermische Desorptionsspektroskopie

<sup>4</sup> Im Rahmen einer Kooperation mit der AG Prof. Goletti/Prof. Chiaradia (Università degli Studi Roma „Tor Vergata“, Dipartimento di Fisica)

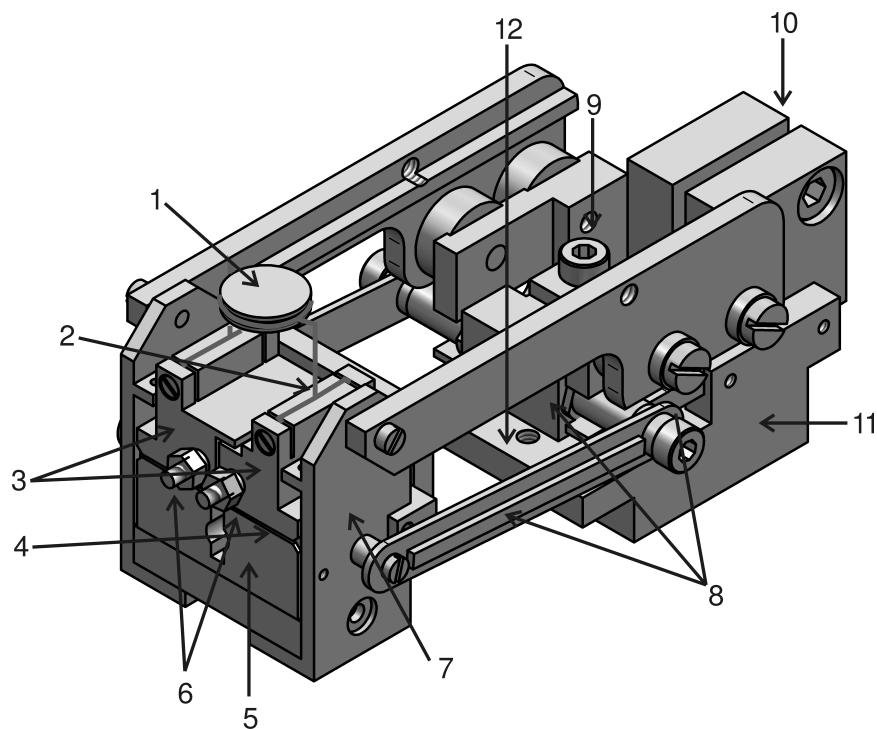
war an dem 100 mm-Flansch, der LEED-Optik gegenüberliegend, zeitweise ein RAS-Experiment (RAS: reflective anisotropy spectroscopy) aufgebaut. Die RAS-Messungen erfolgen durch ein optisches Fenster, so dass das RAS-Experiment außerhalb der Apparatur aufgebaut werden kann

<sup>5</sup> Dies gilt für Proben, deren Schmelztemperatur entsprechend hoch liegt, z.B. Ruthenium (Smp. 2200 C); vgl. [BREUER, 2006D; PARTENOPOULOS, 2009D]





**Abbildung 2.1.:** a) Schematische Abbildung und b) Foto der XPS Transferapparatur in Bonn. Auf der Vorderseite sind zu sehen: Vorkammer (vergoldet) mit elektrochemischer Messzelle, und Hauptkammer mit Ionenquelle (Sputtergun), Massenspektrometer (QMS), elektrostatischem Analysator für Elektronen- und Ionenspektroskopie. Auf der Rückseite der Hauptkammer liegen verdeckt: Röntgenröhre (Mg/Al Doppelanode) und die LEED-Optik (Elektronenbeugung). Mit Hilfe des Manipulators ist es möglich die Probe zwischen den verschiedenen Ebenen der Hauptkammer und in die Vorkammer zu bewegen. Haupt- und Vorkammer sind durch das Plattenventil (1) voneinander getrennt; über das Plattenventil (2) wird die elektrochemische Zelle in die Vorkammer eingeführt.



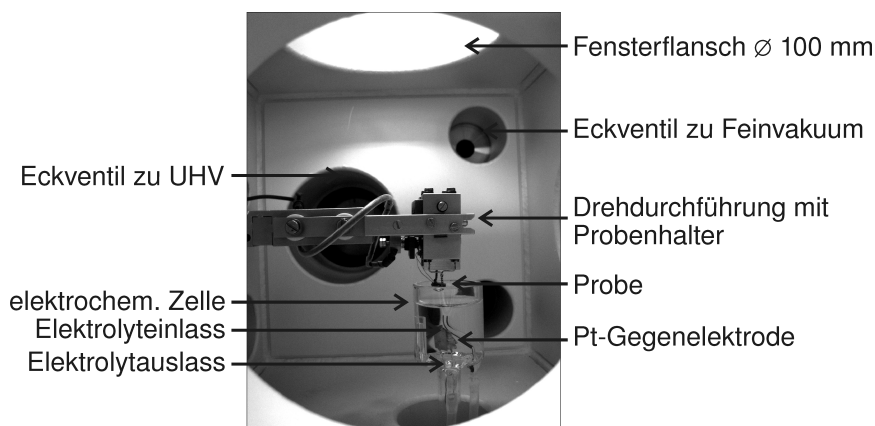
**Abbildung 2.2.:** Probenhalter und Probenblock der Bonner XPS-Transferapparatur. 1 Probe, Probenfilament (Ta oder W), Probenblockoberseite (voneinander isoliert), Saphirplatte, Probenblockunterteil mit Bajonettöffnung, 6 Kontakte für Thermoelementdrähte, 7 Probenblockaufnahme, 8 „Flip“-mechanismus, 9 Befestigung für „Flip“-Stange, 10 Befestigung für Manipulatorstange, 11 Stickstoffreservoir, 12 Befestigung für Cu-Litze. Nicht dargestellt sind die Thermoelementdrähte, die LN<sub>2</sub>-Kapillaren und die Kupferlitze, die die Aufnahme für den Probenblock mit dem LN<sub>2</sub> Reservoir verbindet. Zeichnung PETER KÖNIGSHOVEN.

Der Probenkristall<sup>6</sup> ist mit Tantaldrahtschlingen (Fa. Goodfellow,  $\varnothing$  0,25 mm – 0,30 mm), die auch als Filament für die Probenheizung dienen, auf einem Probenblock aus Kupfer angebracht. Auf diesem Probenblock erfolgt der Probentransfer in der Vorkammer. Abbildung 2.2 zeigt eine Illustration des Probenblocks (1–5) und des Probenhalters. In der Illustration ist der „Flip“-Mechanismus (8, 9) zu erkennen. Unter der Befestigung an der Manipulatorstange (10, unten rechts) befindet sich ein Reservoir aus Kupfer (11) für flüssigen Stickstoff (LN<sub>2</sub>), welches mit einer Kupferlitze (in der Zeichnung nicht dargestellt) mit der Aufnahme für den Probenblock (7) verbunden ist. Dies ermöglicht die Kühlung der Probe bis ca. 150 K. Über Kapillaren (nicht dargestellt) ist das Reservoir mit einem Dewar-Gefäß und einer Pumpe außerhalb der Apparatur verbunden, um flüssigen Stickstoff durch das System zu pumpen.

In der Hauptkammer kann routinemäßig ein Druck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar oder besser erreicht werden. Sie wird durch eine Turbomolekularpumpe (Leybold TMP 360<sup>7</sup>/Balzers TUP 330), der eine Drehschieberpumpe (versch. Modelle von Edwards, bzw. Leybold) zur Erzeugung des Feinvakuums<sup>8</sup> vorgeschaltet ist, eine Ionengetter- (Leybold IZ 400 Triode) und eine Titansublimationspumpe (Varian) evakuiert.

6 Für diese Arbeit werden Cu-Einkristalle ( $\varnothing$  8 mm, Dicke 3 mm, Fa. МАТЭК) verwendet.  
7 Wegen eines nicht reparablen Defekts ist diese ausgetauscht worden gegen die Balzers Pumpe.

8 Typischerweise werden Werte von ca.  $6 \times 10^{-2}$  mbar erreicht.



**Abbildung 2.3.:** Blick in die Vorkammer der Bonner Transferapparatur. Gezeigt sind die elektrochemische Messzelle und die Probe. Aufnahme durch das Fenster der „Tür“ (Klappflansch mit Viton-Dichtung).

Die Ionenkanone für LEIS-Experimente und Probenpräparation kann differenziell gepumpt werden. Über das Gaszuleitungssystem kann wahlweise Argon oder Helium zugeführt werden. Das Zuleitungssystem wird vor Gebrauch mit einer Drehschieberpumpe (Leybold) mit Sorptionspumpe evakuiert und mit dem jeweiligen Gas mehrfach gespült.

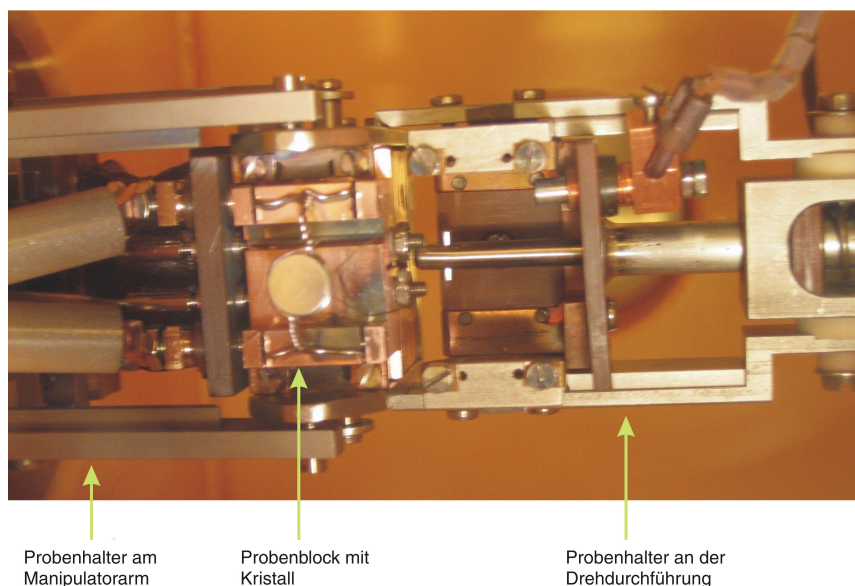
Die Messwerterfassung der Ionenstreu- und Photoelektronenspektroskopie erfolgt mit einer PC-Messkarte mit dem Programm „mdis“ unter MS-DOS. Die Software ermöglicht neben der Messwerterfassung auch einfache Datenauswertung und den Export in handelsübliche Datenanalyseprogramme. TDS-Experimente können mit einer anderen Messkarte („Nidaq“) mit dem Mess- und Auswerteprogramm „IGOR Pro“ unter MS Windows aufgezeichnet werden.

### 2.1.1.2 Die Vorkammer für elektrochemische Präparationen

Die Vorkammer (Abb. 2.3) wird für elektrochemische Präparationen und Messungen verwendet. Zum Schutz vor Korrosion ist sie vergoldet. Außerdem ermöglicht die Vergoldung eine schnellere Evakuierung der Vorkammer. Die Vorkammer ermöglicht auch die Entnahme des Probenblocks mit der Probe (z.B. zum Probentausch bzw. erneute Fixierung der Probe) wobei die Hauptkammer unter UHV Bedingungen bleiben kann. Hierzu ist an der Vorkammer eine „Tür“ (ein Klappflansch (100 mm) mit Fenster, s. Abb. 2.1 b) mit Vitondichtung angebracht, welche UHV-dicht geschlossen werden kann.

Zur Durchführung elektrochemischer Messungen wird die Vorkammer mit Argon belüftet und von unten, durch das geöffnete Plattenventil 2 (s. Abb. 2.1 a), die elektrochemische Messzelle eingeführt. Für die elektrochemischen Messungen wird der Probenblock vom Manipulator auf einen einfachen Probenhalter, der an einer Drehdurchführung befestigt ist, transferiert (Abbildung 2.4). Da der Probenhalter in der Vorkammer lediglich um 360° gedreht, nicht aber in  $x$ -,  $y$ - oder  $z$ -Richtung bewegt werden kann, wird bei geöffneten Ventil 2 die elektrochemische Messzelle auf einer Laborhebebühne zum Kristall hinbewegt. Durch Drehung der Durchführung kann man den Kristall so aus der Lösung emersieren, dass eine bleibende Benetzung der Kristalloberfläche mit Flüssigkeit nahezu vermieden wird (vgl. Abb. 2.6).

Nach Abschluss der elektrochemischen Messungen/Präparationen wird die elektrochemi-



**Abbildung 2.4.:** Foto des Probentransfers an der Bonner XPS-Transferapparatur. Links ist der Manipulatorarm, von der Hauptkammer kommend, zu sehen; rechts die Drehdurchführung der Vorkammer. Das Foto wurde durch einen Fensterflansch auf der Vorkammer aufgenommen.

sche Messzelle abgesenkt und Ventil 2 geschlossen. In der Vorkammer wird mit einer Drehschieberpumpe und zwischengeschalteter Kühlfalle ( $\text{LN}_2$ -Kühlung) ein Feinvakuum hergestellt. Über ein Eckventil ist die Vorkammer mit der Turbomolekular- und einer Titansublimationspumpe (Institutseigenbau) verbunden, welches bei einem Druck von etwa  $1 \cdot 10^{-1}$  mbar in der Vorkammer geöffnet werden kann. Der Transfer erfolgt bei einem Druck von ca.  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar in der Vorkammer, der typischerweise nach 30–45 Minuten erreicht ist.

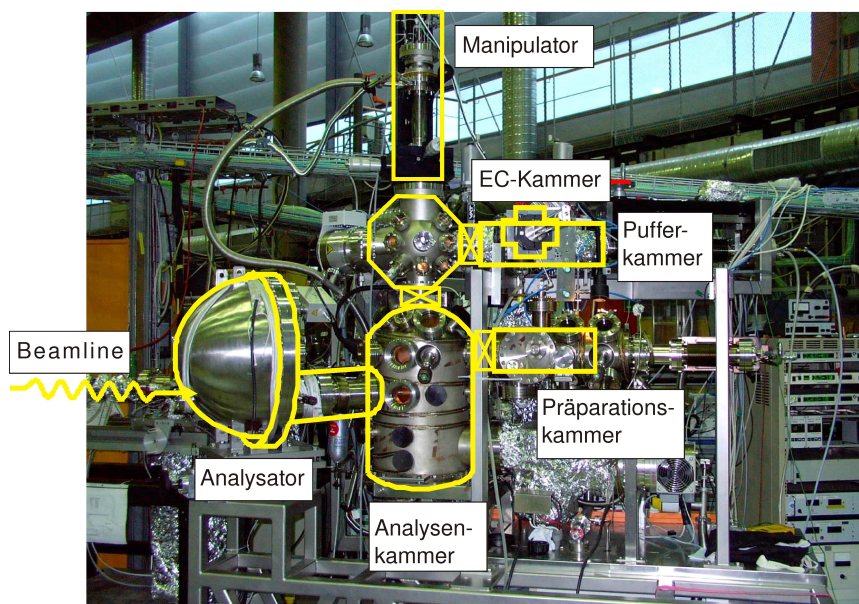
Die elektrochemische Zelle ermöglicht Messungen in einer typischen Dreielektrodenanordnung. Der Kontakt zur Referenzelektrode erfolgt durch eine gefüllte Elektrolytzuleitung. Bei der Referenzelektrode handelt es sich um eine Normal-Wasserstoffelektrode<sup>9</sup> (in 0,5 M Schwefelsäure oder 1 M Salzsäure, d.h.  $c_{\text{H}^+} \approx a_{\text{H}^+} \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  vom Vogel-Will-Typ [WILLSAU, HEITBAUM, 1984]. Eine Glasfritte (G1)<sup>10</sup> trennt die Elektrode vom umgebenden Elektrolyt. Dieser Elektrodentyp zeichnet sich durch eine hohe Stabilität und leichte Regenerierbarkeit aus. Alle Potenzialangaben dieser Arbeit, sofern nicht ausdrücklich anders erwähnt, sind auf das Potenzial der Normal-Wasserstoff-Elektrode bezogen. Zwei eingeschmolzene Platinbleche dienen als Gegenelektrode. Der Probenkristall ist die Arbeitselektrode

Die Elektroden werden mit einem Potenziostaten (Institutseigenbau) verbunden. Ein linearer oder dreiecksförmiger Potenzialverlauf lässt sich mit Hilfe eines Funktionsgenerators (Institutseigenbau) vorgeben. Zur Messwerterfassung ist der Potenziostat über eine Messkarte mit einem PC verbunden. Die Erfassung der Messdaten erfolgt wiederum mit dem Programm `mdis` unter MS-DOS.

Die verwendeten Elektrolytlösungen werden vor den Experimenten zur Deoxygenierung

<sup>9</sup> Die Normalwasserstoffelektrode (NHE) ist im Gegensatz zur Standard-Wasserstoffelektrode technisch einfach realisierbar. An Stelle der NHE kann auch eine Elektrode 2. Art (z.B. SCE oder Ag/AgCl) als Referenzelektrode genutzt werden.

<sup>10</sup> G0–G5 bezeichnet den Porendurchmesser der Glasfritte. G1 ist eine grobe Glasfritte mit Porendurchmessern von 100–160  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 2.5.:** Die SoLiAS-Station (Solid-Liquid Analysing System) bei BESSY. Die SoLiAS-Station ist ein UHV-System, das aus unterschiedlichen UHV-Kammern besteht, die durch Plattenventile getrennt sind und die *ex situ* Charakterisierung von elektrochemisch präparierten Proben ermöglicht. Eine Probe kann elektrochemisch in der EC-Zelle (Glas-Oktaeder) präpariert werden und über Puffer und Adsorptionskammer in die Analysenkammer transferiert werden. An der Analysenkammer befindet sich der Phoibos 150 MCD 9-Analysator (Specs). Über Präparations- und Schleusenkammer (nicht sichtbar auf der Rückseite der Apparatur) kann die Probe ausgeschleust werden. Pulverproben können auch direkt über die Schleusenkammer eingeschleust werden.

mindestens 30–60 min mit Argon 5.0 durchspült. Die Vorratsbehälter für die Elektrolytlösungen sind mit der Messzelle über flexible Schläuche (PTFE bzw. „Tygon“-Schläuche, Saint-Gobain) verbunden.

## 2.1.2 Die SoLiAS-Apparatur bei BESSY II

Die SoLiAS-Apparatur (s. Abb.2.5) ist wie die Bonner XPS-Apparatur, eine UHV-Anlage, die die elektrochemische Präparation und anschließende *ex situ* Charakterisierung mittels XPS erlaubt. SoLiAS steht für **S**olid-**L**iquid **A**nalysing **S**ystem. Die SoLiAS Station wird bei BESSY (s. Abschn. 2.1.3.1) an den Beamlines U49/2-PGM-2 (s. Abschn. 2.1.3.2) und TGM-7 eingesetzt. [MAYER, LEBEDEV ET AL., 2005]

Die SoLiAS-Stations ist ein 6-Kammer-System<sup>11</sup>, die einzelnen Kammern sind durch Plattenventile voneinander getrennt. Jede Kammer wird über eine eigene, entsprechend leistungsfähige Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vakuum), evakuiert. Im einzelnen besteht die SoLiAS aus den folgenden Kammern:

- einer UHV Analysenkammer,

<sup>11</sup> Für spezielle Experimente lässt sich die Apparatur

modular erweitern, indem an freie Flansche zusätzliche Bauteile angebracht werden.

- einer UHV Präparationskammer,
- einer UHV Gasadsorptionskammer,
- einer Schleusenkammer,
- einer Normaldruck-Inertgaszelle für die elektrochemische Präparation und
- einer Pufferkammer für den kontaminationsfreien Transfer von der elektrochemischen Zelle ins UHV

Als Probenhalter werden Plättchen („Omicron“-Probenhalter) verwendet, die sowohl eine Öse für Wobble-Sticks bzw. Magnet-Schubstangen mit Bajonett oder Zange haben als auch in die Federhalter von Manipulatoren geschoben werden können. Die Faltenbalgmanipulatoren in der Pufferkammer und der Adsorptions- bzw. Analysenkammer können mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, um den Probenzustand „einzufrieren“. <sup>12</sup> Der Manipulator in der Pufferkammer ermöglicht nur die Drehung des Manipulatorkopfes (zwei Schlitzaufnahmen mit Federn) und den Transfer entlang seiner Längsachse. Der Manipulator in Adsorptions- und Analysenkammer ermöglicht die Bewegung der Probe in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung, Drehung entlang seiner Längsachse und Neigen der Proben. Die Probe kann auf dem Manipulator geerdet werden (bei allen XPS-Messungen) oder es kann ein Potenzial relativ zum Erdpotential angelegt werden (z.B. für Messungen der Austrittsarbeit).

Die Pufferkammer lässt sich für die Dauer des Probentransfers mit Argon belüften, ansonsten herrschen UHV-Bedingungen. Nach dem Transfer wird die Pufferkammer evakuiert, nach ca. 30–45 min ist der Druck in der Pufferkammer soweit abgefallen ( $p \leq 1 \times 10^{-7}$  mbar), dass die Probe in die Adsorptionskammer <sup>13</sup> transferiert werden kann und dort auf den vertikalen Hauptmanipulator aufgesetzt werden kann. Dieser ermöglicht den Transfer in die Analysenkammer, wo die eigentlichen XPS Messungen stattfinden.

Wesentliches Element der Analysenkammer ist der elektrostatische Analysator <sup>14</sup>. Ein „Phoibos 150 MCD 9“ Analysator von Specs [SPECS, 2008] wird an der SoLiAS-Apparatur verwendet. Dieser ist mit neun Channeltrons zur Detektion der Photoelektronen ausgestattet, was eine hohe Empfindlichkeit bedingt. Eintritts- und Austrittsspalte des Detektors können der Messaufgabe angepasst werden. Bei den Messungen der vorliegenden Arbeit wurden die Eintrittsspalte  $1 \times 20 \text{ mm}^2$  und  $3 \times 20 \text{ mm}^2$  verwendet. Der Austrittsspalt war vollständig geöffnet. Es stehen verschiedene Modi zur Anpassung der Transmission zur Verfügung. Die Datenerfassung erfolgt mit dem Programm „SpecsLab 2.3“, welches auch direkt mit dem Monochromator/Undulator der Beamline kommunizieren kann, so dass ganze Messserien, auch bei unterschiedlichen Anregungsenergien, automatisch durchgeführt werden können.

XP Spektren werden in einem Winkel von  $20^\circ$  zur Oberflächennormalen aufgenommen. Das hat zum einen den Vorteil der etwas größeren Oberflächensensitivität im Vergleich zu einer Detektoranordnung senkrecht zur Oberfläche. Zum anderen ermöglicht diese Geometrie die einfache Verschiebung der Probe in  $x$ - und  $y$ -Richtung vor dem Detektor. Das ermöglicht die Überprüfung der Probenhomogenität und das Verschieben der Probenposition, wenn Signale gemessen werden, die empfindlich für einen möglichen Strahlsschaden sind.

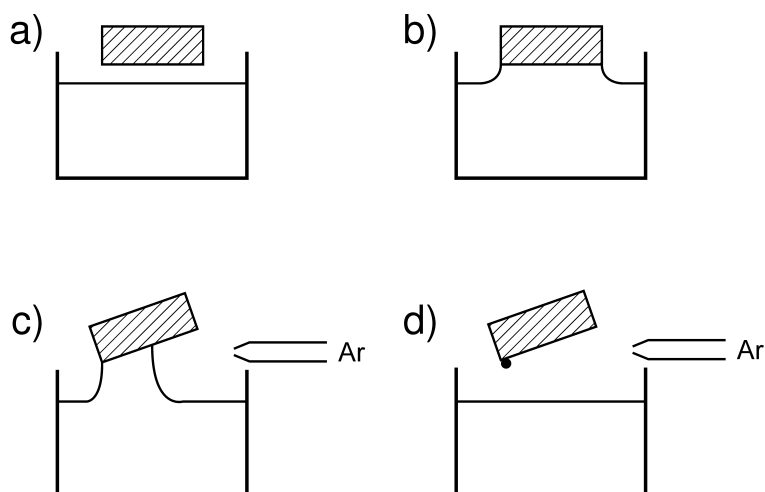
---

<sup>12</sup> Dies birgt jedoch die Gefahr einer größeren Kontamination der Probe, wenn Restgase auf der kalten Probe kondensieren, und ist deshalb in dieser Arbeit nicht genutzt worden.

<sup>13</sup> Die Adsorptionskammer ermöglicht die Adsorption von Gasen auf der (gekühlten) Probe, diese Funktion wurde für die vorliegende Arbeit aber nicht benötigt. Die Adsorptionskammer wurde nur für die Übergang

be des Probenhalters zwischen beiden Manipulatoren eingesetzt.

<sup>14</sup> Die Analysenkammer kann zusätzlich mit einem Goniometer (für winkelabhängige Messungen), einer LEED-Optik und einem Szintillationsdetektor für Photonenabsorptionsmessungen ausgestattet werden.



**Abbildung 2.6.:** Schematische Darstellung des hängenden Meniskus und der Probenemersion. a) Probe und Elektrolytlösung noch nicht kontaktiert. b) Probe und Elektrolytlösung in Kontakt, wegen der Oberflächenspannung der Elektrolytlösung bildet sich ein hängender Meniskus aus. c) Die Probe wird seitlich aus der Elektrolytlösung herausgedreht. Der Flüssigkeitsfilm läuft ab. d) Wegblasen eines kleinen Flüssigkeitstropfens an der Kante des Kristalls mit einem Argonstrom.

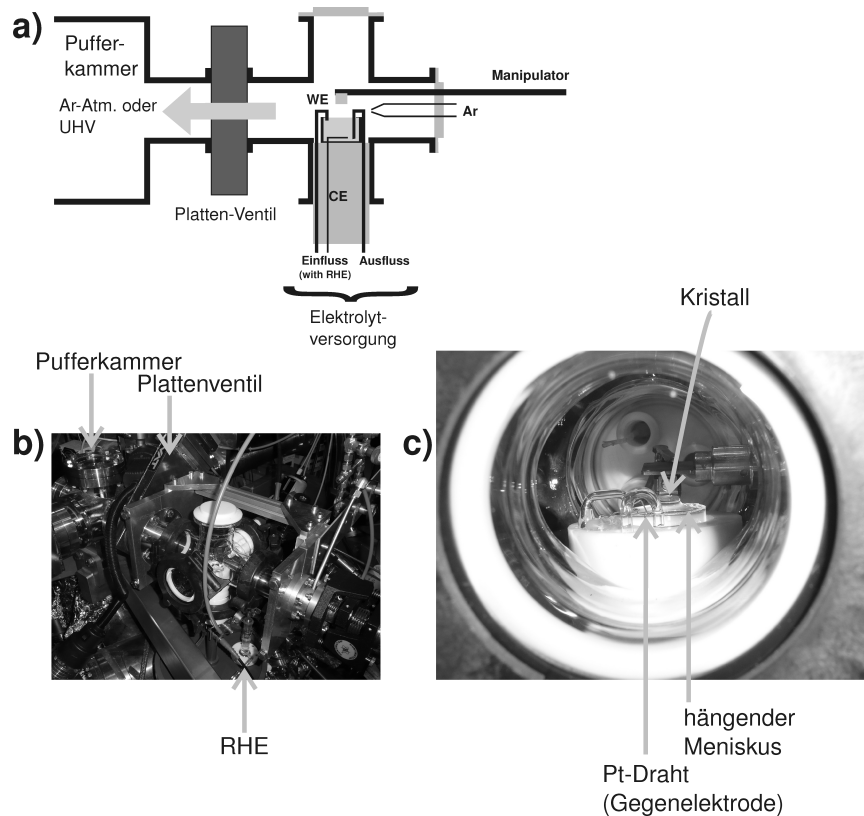
Nach der Messung wird die Probe von der Analysenkammer in die Präparationskammer transferiert. Die Übergabe zwischen Manipulator und Probentransportsystem der Präparationskammer erfolgt mit einem Wobble-Stick. In der Präparationskammer stehen für die UHV-Präparation eine Sputtergun (mit Argonzuleitung) und ein Heiztisch zur Verfügung. Der Heiztisch kann bis etwa 500 K aufgeheizt werden. Diese Temperatur ist jedoch für eine UHV Probenpräparation (Tempern) der Kupferkristalle nicht ausreichend, so dass diese nicht in der Präparationskammer präpariert wurden. Mittels eines weiteren Wobble-Sticks kann die Probe in eine Schleusenkammer transferiert werden, aus der sie dann wieder entnommen werden kann. Außerdem können an die Präparationskammer noch weitere – variable – Kammern angeflanscht werden.

Die elektrochemische Zelle ist ein Glas-Oktaeder (s. Abb. 2.7), der unter Argon-Atmosphäre steht. Anders als bei der Bonner XPS-Apparatur kann diese nicht evakuiert werden. Auch an der SoLiAS-Apparatur wird die Probe mit *hängendem Meniskus* präpariert s. Abb. 2.6). Die elektrochemische Zelle ermöglicht die Verwendung einer Dreielektronenanordnung, so dass für die *in situ* Kontrolle der Präparation zyklische Voltammetrie eingesetzt werden kann. Als Referenzelektrode wird eine Normalwasserstoffelektrode (NHE, VOGEL-WILL-Typ), die in die Elektrolytzufuhr integriert ist, verwendet.<sup>15</sup> Als Gegenelektrode fungiert ein Pt-Draht. Der Kupferkristall ist leitend mit dem Probenhalter verbunden, der über eine Klemme kontaktiert werden kann. Der Probenhalter wird mit einer Magnetschubstange, die an einem Faltenbalg montiert ist und daher in  $x$ - und  $y$ -Richtung beweglich ist, in der elektrochemischen Zelle und in die Pufferkammer bewegt.

Die Elektrolytversorgung ist so konzipiert, dass ein Elektrolytaustausch unter Potenzialkontrolle möglich ist (s. [HÜMANN, 2007D]). Die Elektrolyte werden über Glaskapillaren und Tygon-Schläuche mit Luer-Spritzenkonnektoren zugegeben. Mit einer kleinen Schlauch-

<sup>15</sup> Alternativ besteht die Möglichkeit, zusätzlich einen Silberdraht in der Elektrolytlösung zu positionieren und – in Halogenwasserstoffsäuren – eine Silber-Silberhalogenid-Elektrode als Referenzelektrode (Elek-

trode 2.Art) zu verwenden. Ebenso kann ein weiterer Pt-Draht in schwefelsaurer Lösung als Pt/PtO Pseudoreferenzelektrode genutzt werden. Auch die NHE kann durch eine Elektrode 2.Art ersetzt werden.



**Abbildung 2.7.:** Elektrochemische Zelle der SoLiAS Station. a) schematische Abbildung der elektrochemischen Zelle. b) Foto des Glasoktaeders mit der Elektrolyt- und Argonversorgung. Die Pufferkammer und das Plattenventil sind auch zu sehen. c) Seitenansicht des kontaktierten Kristalls und des hängenden Meniskus.

pumpe wird der Elektrolyt aus der EC-Zelle abgesaugt. Die Kapillaren für Elektrolytein- und -auslass ragen unterschiedlich weit in die Glasschale (Flüssigkeitsreservoir) hinein. Die Ausflusskapillare berührt die Flüssigkeit auf Höhe der Schalenoberkante, während die Einlasskapillare bis fast auf den Schalenboden reicht. Es ist daher möglich die Probe über den hängenden Meniskus mit der Elektrolytlösung zu kontaktieren, während gleichzeitig der Elektrolyt ausgetauscht werden kann. Hierbei müssen die Geschwindigkeiten der Elektrolytzufuhr und Abpumpen auf einander abgestimmt werden. Die Möglichkeit des Elektrolyt-austausches unter Potenzialkontrolle wird durch den Nachteil eines recht hohen Elektrolytverbrauches, insbesondere beim Elektrolytwechsel und Spülen der Zelle mit Grundelektrolytlösung, erkaufte.

Die Probe wird aus der Elektrolytlösung gleichmäßig zur Seite hin herausgedreht, so dass kein Flüssigkeitstropfen/-film auf der Probe zurückbleibt („trockene“ Emersion). Mögliche verbleibende Flüssigkeitstropfen an der Kante des Kristalls können mit einem Argonstrom weggeblasen werden.

Der Transfer in die Pufferkammer erfolgt unter Argon-Atmosphäre, so dass eine Kontamination der Oberfläche ausgeschlossen wird. Dabei befindet sich auch die Pufferkammer unter Argon-Atmosphäre. In der Pufferkammer wird der Probenhalter in die Schlitzführung des Manipulators in der Pufferkammer geschoben.



### 2.1.3 Die Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II und die Beamline U 49/2-PGM-2

BESSY II<sup>16</sup> ist eine Synchrotronstrahlungsquelle der dritten Generation. Sie wird vom Helmholtzzentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB), einer Einrichtung der Helmholtz-Gesellschaft in Berlin-Adlershof (Wilhelm-Conrad-Röntgen Campus), betrieben. Das HZB ging 2008 aus der Fusion des Hahn-Meitner-Institutes (HMI) und BESSY GmbH<sup>17</sup> hervor.

Bei BESSY wird die SoLiAS-Apparatur an der Undulator-Beamline U49/2-PGM-2 für die Experimente dieser Arbeit genutzt, die TGM-7 Beamline wurde nicht verwendet.

#### 2.1.3.1 Der Elektronenspeicherring BESSY II

Die Synchrotronstrahlung aus dem Elektronenspeicherring (Synchrotron der 3. Generation) deckt einen weiten Frequenzbereich vom fernen Infrarotlicht bis hin zu harter Röntgenstrahlung ab. Die Intensität der Strahlung ist dabei erheblich intensiver als bei üblichen Laborstrahlungsquellen. Im folgenden Text wird zunächst eine kurze Darstellung der Synchrotronstrahlung gegeben, für eine ausführlichere Beschreibung sei auf spezialisierte Lehrbücher<sup>18</sup> [WILLE, 1996; HINTERBERGER, 2008; FALTA, MÖLLER, 2010] verwiesen. Im weiteren Verlauf wird die Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II näher beschrieben.

Jede beschleunigte Ladung strahlt Energie in Form von elektromagnetischer Wellenstrahlung ab. Auf Grund des vektoriellen Charakters der Beschleunigung<sup>19</sup> muss jede Ladung, die auf eine feste Kreisbahn gezwungen wird, beschleunigt werden. Die Elektronen erfahren hierbei eine negative Beschleunigung, d.h. sie verlieren einen Teil ihrer kinetischen Energie. Synchrotronstrahlung ist also eine Art der Bremsstrahlung<sup>20</sup>; Strahlung, die durch die Umwandlung der kinetischen Energie bewegter Ladungen in elektromagnetische Wellenstrahlung entsteht. Für die Strahlungsleistung  $P_s$  eines Teilchens mit der Elementarladung  $e$  und der Ruhemasse  $m_0$  gilt bei nichtrelativistischen Geschwindigkeiten  $v \ll c$ :

$$P_s = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 m_0^2 c^3} \left( \frac{d\vec{p}}{dt} \right)^2 \quad (2.1)$$

Diese Strahlung ist jedoch im nichtrelativistischen Fall vernachlässigbar. In Speicherringen werden Elektronen allerdings auf nahezu Lichtgeschwindigkeit  $v \approx c$  und auf eine Kreisbahn mit Radius  $R$ , d.h. transversal zu ihrer geradlinigen Ausbreitungsrichtung, beschleunigt. Die

16 Von 1981 bis 1999 war BESSY I in Berlin-Wilmersdorf in Betrieb.

17 Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotron-Strahlung

18 Der hier gegebene Abriss beruht auf der zitierten Literatur.

19 Für die Beschleunigung  $\vec{a}$  gilt im kartesischen Koordinatensystem  $\vec{a} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$ ,

$$\text{d.h. } \vec{a} = \begin{pmatrix} \frac{d^2x}{dt^2} \\ \frac{d^2y}{dt^2} \\ \frac{d^2z}{dt^2} \end{pmatrix} \text{ bzw. } \vec{a} = \begin{pmatrix} \frac{d^2r}{dt^2} \\ \frac{d^2\phi}{dt^2} \\ \frac{d^2\theta}{dt^2} \end{pmatrix}$$

Jegliche Änderung des Bewegungszustandes eines ruhenden oder sich geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit bewegenden Teilchen erfordert eine Beschleunigung.

20 Bremsstrahlung entsteht allgemein, wenn eine La-

dung beschleunigt wird. In einem engeren Sinne versteht man unter Bremsstrahlung das „weiße Spektrum“ elektromagnetischer Wellenstrahlung, welche man bei der Abbremsung von Elektronen beim Auftreffen auf die Anode in einer Röntgenröhre oder der Wand in einem Teilchenbeschleuniger erhält. Hierbei verlieren die Elektronen ihre gesamte kinetische Energie. Das Bremsspektrum weist daher eine maximale Frequenz bzw. Energie

$$E_{Max} = h \cdot \nu_{Max} = e \cdot U$$

auf, die von der Beschleunigungsspannung abhängt. Dem Bremsspektrum ist das charakteristische Röntgenspektrum überlagert, welches materialabhängig ist.

Beschleunigung der Elektronen in einem Synchrotron erfolgt mit synchronisierten hochfrequenten elektrischen Wechselfeldern. Für die Strahlungsleistung<sup>21</sup> gilt:

$$P_s \approx \frac{e^2 c}{6\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{(m_0 c)^4} \cdot \frac{E^4}{R^2} \quad (2.2)$$

Bei konstanter Energie  $E$  wird offensichtlich, dass diese Strahlung nur für leichte Teilchen, d.h. üblicherweise Elektronen, eine entscheidende Rolle spielt, da die Strahlungsleistung mit der vierten Potenz der Ruhemasse  $m_0$  abfällt.

$$P_s \propto \frac{1}{m_0^4} \quad (2.3)$$

Aus Gleichung 2.2 ist ebenfalls ersichtlich, dass für die Strahlungsleistung gilt,  $P_s \propto E^4$ . Erst bei hoher Energie der Elektronen kann also eine nennenswerte Strahlung emittiert werden. Um stabile Arbeitsbedingungen, d.h. die lange Aufrechterhaltung eines hohen Strahlstromes, zu erhalten, werden heute als Quellen für Synchrotronlicht nur noch Speicherringe verwendet, bei denen ein Elektronenstrahl, genauer ein Strahl aus mehreren Elektronenpaketen, eine Lebensdauer von mehreren Stunden hat<sup>22</sup>. Die ersten Speicherringe wurden ursprünglich für die Hochenergiephysik errichtet und die emittierte Synchrotronstrahlung nur parasitär genutzt (1. Generation), diese hatten jedoch den Nachteil großer Strahlquerschnitte und geringer Ortsauflösung. Speicherringe mit kleineren Strahlquerschnitten und ausschließlicher Konzeption als Synchrotronstrahlungsquelle (2. Generation) wurden in den 1970er Jahren errichtet. Eine Strahlungsquelle der zweiten Generation war auch BESSY I. In derartigen Speicherringen wird die Synchrotronstrahlung entlang einer gekrümmten Elektronenbahn in Ablenkmagneten (bending magnet) erzeugt. Aus dem hierbei erzeugten Strahlungsfächer wird nur ein schmales Strahlenbündel ausgeblendet und für Experimente genutzt; ein großer Teil der erzeugten Strahlung geht deshalb ungenutzt verloren. Moderne Speicherringe nutzen für die Erzeugung von Synchrotronstrahlung *Undulatoren* oder *Wiggler*. Eine solche Strahlungsquelle der 3. Generation ist auch BESSY II.

Undulatoren<sup>23</sup> und Wiggler<sup>24</sup> bestehen aus einer Abfolge kurzer Ablenkmagneten mit wechselnder Polarität<sup>25</sup> (s. Abb. 2.8). Undulatoren und Wiggler verwenden das gleiche Bauprinzip, allerdings unterscheiden sich die Ablenkstärken. Undulatoren und Wiggler tragen nicht zur Strahlableitung im Speicherring bei, für ihren Einbau sind daher bei Strahlungsquellen der dritten Generation entsprechend lange geradlinige Bereiche vorgesehen; Ablenkmagnete dienen nur noch dazu, den Elektronenstrahl auf einer geschlossenen Bahn zu führen. In einem Undulator oder Wiggler durchläuft ein Elektron ein sich periodisch änderndes Magnetfeld  $B(s)$  in Strahlrichtung  $s$ . Dieses Magnetfeld ist im Allgemeinen sinusförmig mit einer maximalen Amplitude  $B_0$ , die Frequenz wird durch die Undulatorperiode  $\lambda_U$  bestimmt. Die Undulatorperiode entspricht anschaulich dem Abstand zweier Magnete mit gleicher Polung.

$$B(s) = B_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_U} s\right) \quad (2.4)$$

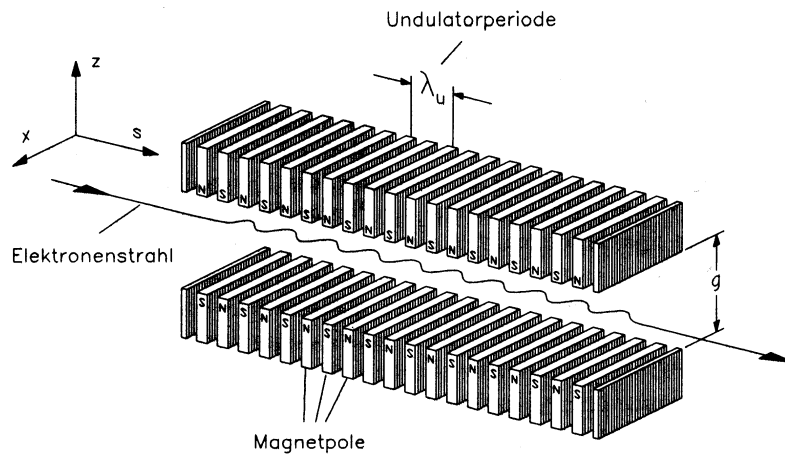
21 Herleitung, s. [WILLE, 1996]

22 Die Elektronenpakete werden im Synchrotron auf eine stabile Kreisbahn gezwungen, so dass eine Kollision mit der Wand des Speicherrings selten sind. Dennoch nimmt der Strahlstrom exponentiell mit der Zeit ab, was auf Kollisionen mit Restgasteilchen beruht.

23 lat. undare – sich wellenförmig bewegen, wallen

24 engl. to wiggle – schlängeln, wackeln

25 Dies können sowohl Elektro-, starke Permanent- (bei BESSY II z.B. aus der Seltenerdlegierung  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , bis 1,2 T [HZB, Undulator Overview]) oder Hybridmagnete sein.



**Abbildung 2.8.:** Schematische Abbildung eines Undulators oder Wignlers. Undulatoren und Wiggler bestehen aus einer periodischen Abfolge von alternierend gepolten Magneten. Ein Elektron erfährt eine horizontale Ablenkung. Die Undulatorperiode  $\lambda_U$  entspricht dem Abstand zweier gleichsinnig gepolter Magnete. Abb. aus [WILLE, 1996].

Ein Elektron, das den Undulator in Strahlrichtung  $s$  durchläuft, wird durch die LOR-ENTZKRAFT eine oszillierende Bewegung in horizontaler Richtung ausführen und dabei Synchrotronstrahlung emittieren. Die Unterscheidung zwischen Undulator und Wiggler erfolgt durch den dimensionslosen Undulatorparameter  $K$ , der im wesentlichen durch die maximale Amplitude des Magnetfeldes  $B_0$  und die Undulatorperiode  $\lambda_U$  bestimmt wird.

$$K = \frac{e}{2\pi_e c} \lambda_U B_0 \quad (2.5)$$

Es gelten für Wiggler und Undulator:

$$K \begin{cases} > 1 & \text{Wiggler} \\ \leq 1 & \text{Undulator} \end{cases}$$

Bei Undulatoren oszilliert der Elektronenstrahl mit einer kleineren Amplitude als in einem Wiggler. Die an allen Polen emittierten Wellenfronten können interferieren was zu einer Verstärkung bzw. Auslöschung bestimmter Frequenzbereiche im Spektrum führt. Daher besteht das Spektrum eines Undulators aus einer schmalbandigen Linie und ihrer höheren Harmonischen. Im Gegensatz dazu ist das Spektrum eines Wignlers quasikontinuierlich, aber bei höheren Photonenenergien deutlich intensiver als ein Undulatorspektrum (s. Abb. 2.9).

Eine Synchrotronlichtquelle der 3. Generation besteht aus dem Elektronenspeicherring (mit geraden Abschnitten für Undulatoren und Wiggler) (s. Abb. 2.10 a). Der Speicherring wird mit Elektronen aus einem Vorbeschleunigersystem mit Elektronenquelle über ein Injektionssystem aufgefüllt. Dies erfolgt in regelmäßigen Abständen, da die Lebensdauer eines Elektrons im Speicherring begrenzt ist (z.B. durch Wandkollisionen). Bei BESSY erfolgt die Injektion üblicherweise alle 8 Stunden. In diesem Zeitraum fällt der Ringstrom von etwa 300 mA auf etwa 150 mA ab (exponentieller Abfall des Ringstroms).

Der Speicherring von BESSY II hat einen Umfang von 240m, der kleinere Vorbeschleuniger

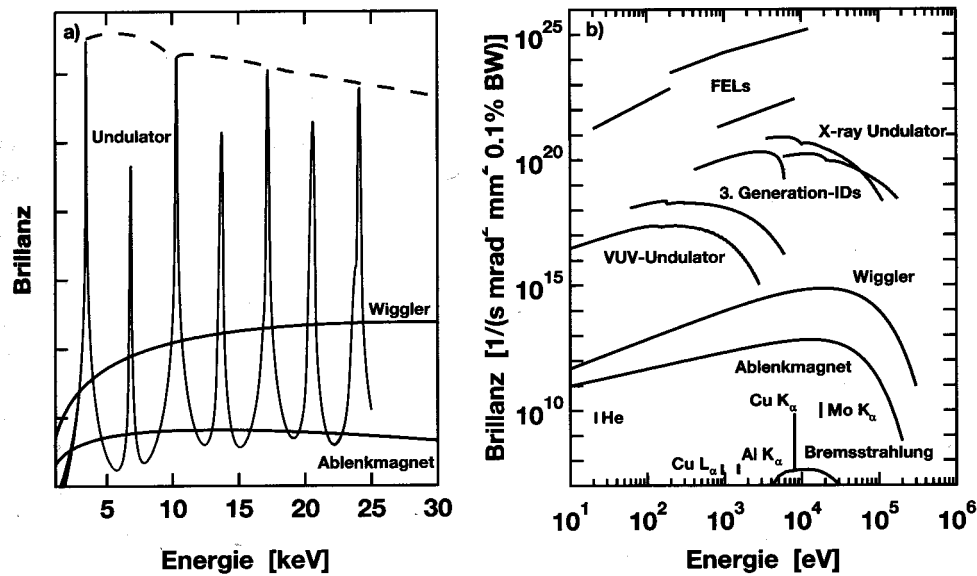


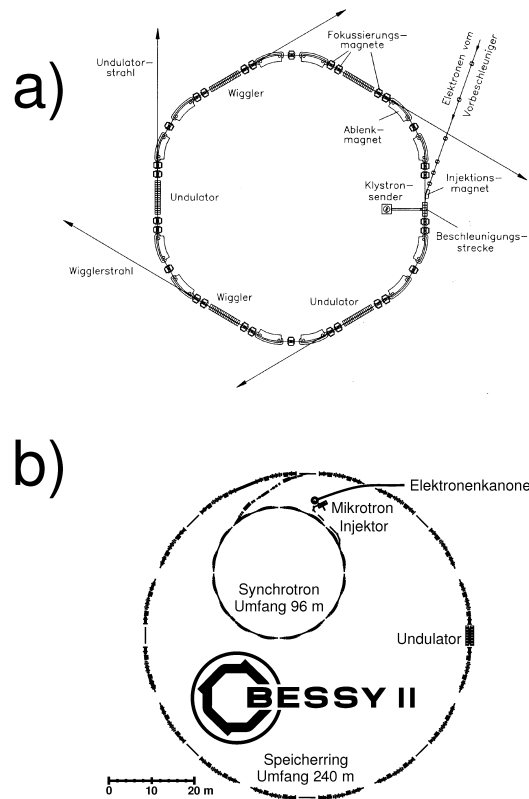
Abbildung 2.9.: Die spektrale Charakteristik von Synchrotronstrahlung, die mit unterschiedlichen Magnetstrukturen erzeugt wurde. a) Vergleich von Undulator, Wiggler, und Ablenkmagnet. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied in der Charakteristik zwischen Wiggler und Undulator. b) Brillanz unterschiedlicher Röntgenstrahlungsquellen. Abb. aus [FALTA, MÖLLER, 2010].

92 m. Zur Vorbeschleunigung der Elektronen wird ein Synchrotron genutzt, in das Elektronen aus einem Mikrotroninjektor mit Glühkathode als Elektronenquelle injiziert werden. Die Beschleunigung der Elektronenpakete erfolgt mit Hochfrequenz-Hohlraumresonatoren auf eine kinetische Energie von 1,7 GeV. Die Umlaufzeit für jedes Elektronenpaket beträgt 800,5515 ns. Es sind verschiedene Betriebsmodi des Speicherrings möglich: Multi-Bunch-Hybrid Modus, Multi-Bunch 3+1 Hybrid Modus, Single-Bunch-Modus, Low-Alpha Multi-Bunch Hybrid Modus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich der Multi-Bunch-Hybrid-Modus genutzt (Standardmodus bei BESSY). Der Speicherring wird mit 350 Elektronenpaketen (maximal 400 möglich<sup>26</sup>) betrieben, wobei jedes Elektronenpaket einem Beitrag von maximal 0,9 mA zum Ringstrom leistet. Eine Besonderheit nimmt der zentrale „single-bunch“ ein (10 mA), der „pump-probe“-Experimente an speziellen Beamlines möglich macht. Für spezielle Zeitaufgelöste Experimente steht der sogenannte „single-bunch Modus“ zur Verfügung, bei dem nur ein Elektronenpaket den Ring umläuft. Die Lebensdauer  $\tau$  der Elektronen beträgt 10 Stunden, dies wird durch eine präzise Strahlführung und einen geringen Restdruck im Speicherring ( $p = 1 \times 10^{-10}$  mbar) erreicht [HZB, Website].

Die Experimente dieser Arbeit wurden an einer Beamline am Undulator U49/2 durchgeführt. Die Undulatorperiode beträgt 49,4 mm bei insgesamt 84 Perioden. Dieser Undulator verwendet keilförmig zugespitzte Permanentmagnete aus Permendur ( $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$ ). Die hohe Homogenität von Permendur unterdrückt Feldunregelmäßigkeiten. [HZB, Undulator Overview]

<sup>26</sup> Die maximale Anzahl der Elektronenpakete  $H$  ergibt sich aus dem Verhältnis von Ringumfang  $U$  und Well-

länge der Hochfrequenzresonatoren  $\lambda_{HF}$  zur Beschleunigung der Elektronenpakete:  $H = \frac{U}{\lambda_{HF}}$



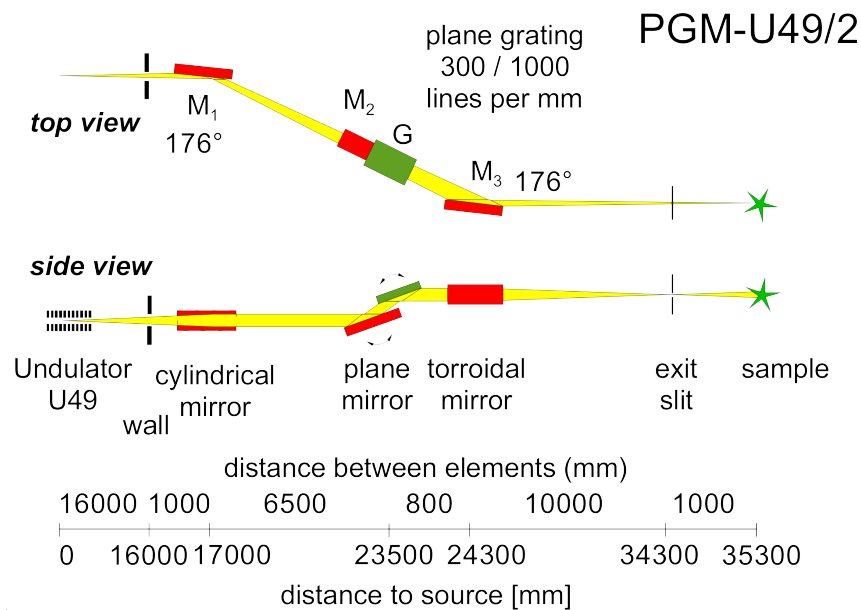
**Abbildung 2.10.:** a) Prinzip eines Speicherrings der 3. Generation. Lange gerade Streckenabschnitte sind für den Einbau von Wiggler und Undulatoren erforderlich. Fokussiermagnete halten die Elektronenpakete („bunches“) auf einer stabilen Umlaufbahn. Die Beschleunigung des Elektronenstrahls erfolgt in einem Hochfrequenz Hohlraumresonator. Das Injektionssystem dient zum Auffüllen des Speicherrings. Abb. aus [WILLE, 1996]. b) Stark schematisierte Abbildung des Elektronenspeicherrings BESSY II. Neben dem Speicherring ist ein Synchrotron (Vorbeschleuniger), sowie ein Mikrottron und die Elektronenquelle (Glühkathode) angedeutet. Die Injektion von Elektronen aus dem Vorbeschleuniger erfolgt alle 8 h über ein Injektionssystem. Abb. HZB

### 2.1.3.2 Die Beamline U 49/2-PGM-2

Die Experimente dieser Arbeit wurden an der Beamline U49/2-PGM-2 der BTU Cottbus<sup>27</sup> genutzt. Es handelt sich um eine Undulatorbeamline, an der Experimente mit Photonen im Energiebereich von 86 eV bis 1890 eV durchgeführt werden können. Neben der SoLiAS Station können auch andere Experimente an der Beamline aufgebaut werden.

Abbildung 2.11 zeigt den Aufbau der Beamline schematisch. Der Undulator U49/2 dient zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung für die Beamlines U 49/2-PGM-2 und U 49/2-PGM-1. Der zylindrische Spiegel M1 kollimiert (parallelisiert) den Synchrotronstrahl und richtet ihn auf die Monochromatoroptik einer der beiden Beamlines. Die gleichzeitige Nutzung der beiden Beamlines ist nicht möglich. Der Monochromator arbeitet mit zwei planaren Beugungsgittern (1000 und 300 Linien/mm) und erfordert kollimiertes Synchrotronlicht. Der planare Spiegel M2 lenkt den Synchrotronstrahl auf die Monochromatorgitter. Nach dem Monochromator wird der Synchrotronstrahl mit einem toroidalem Spiegel M3 auf den Aus-

<sup>27</sup> Brandenburgische Technische Universität Cottbus



**Abbildung 2.11.:** Schematische Darstellung der optischen Komponenten der Beamline U/49/2-PGM-2. U 49: Undulator, M1 zylindrischer Spiegel (Beamline-Switch), Monochromator bestehend aus: planarem Spiegel M2, Beugungsgitter G, zylindrischem Spiegel M3, variablem Austrittsspalt 0–2000  $\mu\text{m}$ . Abb. aus [HOFFMANN, SCHMEISSER, 2003]

trittsspalt fokussiert. Der Austrittsspalt kann auf eine Spaltbreite zwischen 0 und 2000  $\mu\text{m}$  eingestellt werden. Hinter dem Austrittsspalt wird die Beamline mit der Experimentierstation verbunden.

Die Spiegel M1 und M2 sind platinbeschichtet, der Spiegel M3 verfügt über eine Goldbeschichtung. Die Spiegel und Beugungsgitter sind mit einer Wasserkühlung ausgestattet. Der Druck in der Beamline liegt zwischen  $1 \times 10^{-10}$  und  $2 \times 10^{-9}$  mbar, welcher durch mehrere Ionengetter- und Turbomolekularpumpen erzeugt wird. Abschnitte sind jeweils einzeln gepumpt und durch pneumatische Plattenventile getrennt. Zwischen Undulator und dem Spiegel M1 kann ein Beamshutter eingelegt werden, der die Synchrotronstrahlung vollständig absorbiert, zum Schutz des Speicherrings bei plötzlichen Druckschwankungen in der Beamline ist dieser auch mit einer automatischen Schnellschlusseinrichtung versehen.

Der Photonenfluss der Beamline hängt von dem momentanen Ringstrom und der Photonenenergie ab. Abbildung 2.12 a zeigt den Photonenfluss für unterschiedliche Photonenenergien dargestellt (normiert auf einen Ringstrom von 100 mA). Die mit einer GaAs-Messzelle tatsächlich gemessenen Photonenströme liegen in der Größenordnung von  $1\text{--}2 \times 10^{12}$  Photonen/sec. Theoretisch berechnete Photonenströme liegen im Energiebereich bis 150 eV etwa eine Größenordnung höher.

Neben dem Photonenfluss ist die Beamline durch die Energieauflösung charakterisiert. Die verwendete Beamline verfügt über eine maximale Energieauflösung  $\frac{E}{\Delta E} = \frac{10000}{1}$ . Die Energieschärfe äußert sich in unterschiedlichen Gaußbreiten der Strahlungslinie. Diese wird beeinflusst durch die Breite des Austrittsspalt und die Photonenenergie (s. Abb. 2.12 b). Eine größere Breite des Austrittsspalt führt zu einer Linienverbreiterung (s. Abb. 2.12 c). Im Rahmen dieser Arbeit wurden typischerweise Spaltbreiten zwischen 10 und 50  $\mu\text{m}$  verwendet, was zu einer Linienbreiten bis etwa 0,2 eV führt (bei Energien bis 1253 eV). Außerdem füh-

ren höhere Photonenenergien zu einer Linienverbreiterung. Die horizontale Divergenz<sup>28</sup> des Strahl liegt bei 0,21 mrad, die vertikale Divergenz bei 0,29 mrad [HZB, Beamline Summary].

## 2.2 Probenpräparation

Die meisten Messungen dieser Arbeit werden an elektrochemisch präparierten Proben durchgeführt. Als Substrat dienen Kupfereinkristalle in den Orientierungen (100) und (111). Die elektrochemische Präparation nutzt die Dreielektronenanordnung. Zyklische Voltammetrie (CV) wird zur gezielten Präparation des gewünschten Oberflächenzustandes genutzt. Vor der elektrochemischen Präparation ist es notwendig, einen definierten Probenzustand zu erhalten. Dies kann zum einen durch mehrmaliges Sputtern und Tempern im (Ultra-)Hochvakuum erfolgen oder durch Elektropolitur des Kristalls in Phosphorsäure. Ergänzend wurden an einigen festen Reinsubstanzen Vergleichsmessungen durchgeführt. Diese wurden auf einem Goldblech ausgetragen.

### 2.2.1 Probenvorbereitung im Ultrahochvakuum

Bei der Probenvorbereitung im Ultrahochvakuum erhält man die reine adsorbatfreie Probenoberfläche.<sup>29</sup> An der Bonner XPS-Apparatur wurden die Kupferkristalle vor den Messungen im Ultrahochvakuum präpariert. Die Elektropolitur der Proben vor der Messung wäre jedoch auch möglich und liefert vergleichbare Ergebnisse [BREUER, 2006D].

Die Probe wird im Hochvakuum ( $\approx 2,5 \cdot 10^{-5}$  mbar) 45 Minuten mit Argon-Ionen, deren kinetische Energie 1 keV beträgt, gesputtert. Hierbei kommt es zu einer langsamen Abtragung der obersten Oberflächenschichten. Im Anschluss wird die Probe bei 920 K im UHV 20 min getempert, um Oberflächendefekte auszuheilen. Diese Präparationsschritte werden mehrfach wiederholt, typischerweise dreimal. Die Reinheit der Probe wird vor den eigentlichen Experimenten mit XPS überprüft. Auch LEIS oder LEED (1x1 Beugungsbild) können ergänzend angewendet werden.

Abbildung 2.13 ist ein XP-Spektrum, das den Einfluss der Präparation (Sputtern/Tempere) am Beispiel einer Cu(100) Probe zeigt. Ein Spektrum wurde direkt nach dem Einsetzen der Probe (vorher an Luft gelagert) gemessen, das zweite Spektrum nach zwei Präparationszyklen. Das Differenzspektrum (in der Mitte) zeigt deutlich das Verschwinden der O1s und C1s Signale, während die Intensität der Kupfersignale<sup>30</sup> (Photoelektronensignale und Auger-Signale) deutlich zugenommen hat.

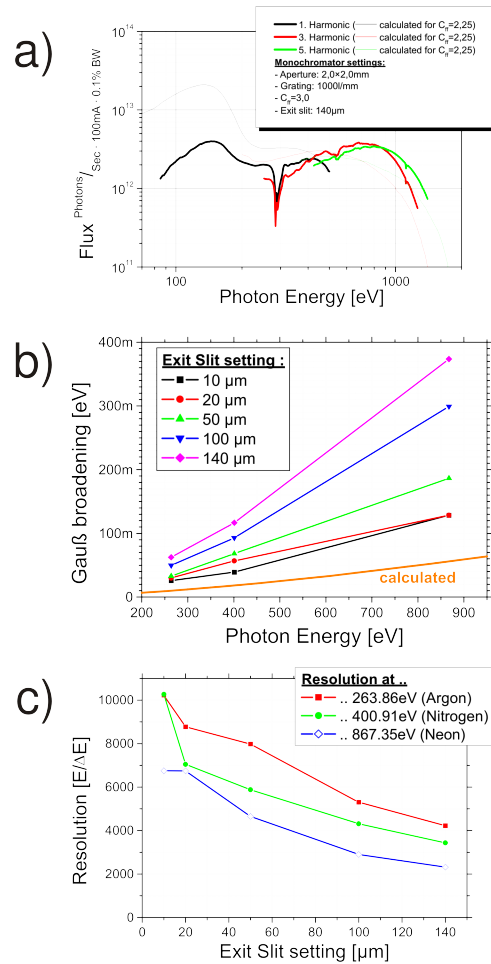
Sputtern bei erhöhter Temperatur (500 K) führt zu einer erhöhten Oberflächendiffusion und damit verbesserten Abtragungsrate. Dies ist jedoch nur nach Abscheidung stark gebundener schwefelhaltiger Adsorbate erforderlich.

<sup>28</sup> Die Divergenz wird in Radiant (rad) angegeben. 1° entspricht 17,5 mrad.

<sup>29</sup> Für Grundlagen zur Probenpräparation im UHV s. [KRALJ, WANDEL, 2012].

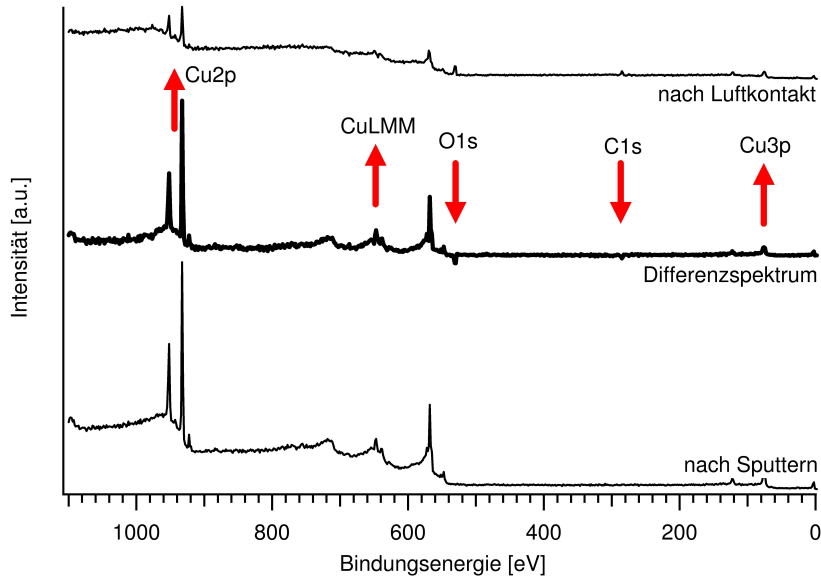
<sup>30</sup> Die Photoelektronen- und Auger-Signale einer rei-

nen Kupfer-Oberfläche werden in Abschn. 3.1 diskutiert.



**Abbildung 2.12.:** Leistungsdaten der Beamline U 49/2-PGM-2. **a)** Photonenfluss in Abhängigkeit von der Photonenenergie für die 1., 3. und 5. Harmonische des Undulators. Das Beugungsgitter des Monochromators verfügt über 1000 Linien/mm. Der Photonenfluss ist auf einen Ringstrom von 100 mA normiert. Dicke Linien wurden gemessen, dünne Linien wurden berechnet. **b)** Gaußbreite der Photonenstrahlung in Abhängigkeit von der Photonenenergie und Austrittsspaltbreite. **c)** Energieauflösung des Monochromators in Abhängigkeit der Austrittsspaltbreite für unterschiedliche Energien (berechnet aus der Gaußbreite). Alle Abbildungen aus [HOFFMANN, SCHMEISSER, 2003]





**Abbildung 2.13.:** XP-Übersichtsspektren Cu(100) direkt nach Luftkontakt und nach Sputtern und Tempern. In der Mitte ist das Differenzspektrum (nach und vor dem Sputtern) abgebildet.  $E_{\text{photon}} = 1486,6 \text{ eV}$  (Al-K $\alpha$ ).

## 2.2.2 Probenvorbereitung durch Elektropolitur

Die Elektropolitur führt zu einer Kupferoberfläche mit spezifisch adsorbierten Anionen. An der SoLiAS-Apparatur ist die Präparation durch Sputtern und Tempern nicht möglich. Zum einen ist es nicht möglich, die Probe auf die erforderliche Temperatur aufzuheizen, zum anderen ist die oben beschriebene Präparation sehr zeitaufwendig. Zwischen den einzelnen Messungen befinden sich die Proben an Luft. Unter diesen Bedingungen bildet sich auf dem Kristall eine Oxidschicht, die vor der Messung entfernt werden muss. Da die Präparation von Kupferkristallen nicht durch das von CLAVILIER für Gold- und Platinelektroden entwickelte Flammentempn [CLAVILIER, 1980; CLAVILIER, 1980a; CLAVILIER, 1999] erfolgen kann, erfolgt die Präparation mittels Elektropolitur. BRISARD [BRISARD, ZENATI, 1995] konnte zeigen, dass elektropolierte Kupferkristalle das gleiche elektrochemische Verhalten zeigen wie solche, die im Ultrahochvakuum präpariert wurden. Die Elektropolitur wird in der Arbeitsgruppe WANDELT auch erfolgreich für die Präparation von Kupfereinkristallen zu *in situ* Messungen im EC-STM eingesetzt [BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999; BROEKMANN, ANASTASESCU ET AL., 2001; SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004]. Der Mechanismus der Elektropolitur ist noch wenig geklärt.

Die Elektropolitur folgt der von BROEKMANN ET AL. beschriebenen Methode [BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999; SPÄNIG, BROEKMANN ET AL., 2005]. Der Kristall wird mit der Oberfläche maximal 1 Minute in 50%iger Phosphorsäure eingetaucht und leicht geschwenkt, wobei zwischen dem Kristall und einer Gegenelektrode (Platinblech) eine Spannung von 2,5 V angelegt wird. Der Kristall stellt hierbei die Anode dar. Danach wird die Phosphorsäure mit einem Zellstofftuch (Kimberly-Clark, „Kimwipe“) abgetupft und anschließend wird der Kristall mit einem Tropfen 5 mM Schwefelsäure oder 10 mM Salzsäure bedeckt, was vor erneuten Verunreinigungen schützen soll.

### 2.2.3 Pulverpräparation auf Goldblech

In einigen Fällen war es nötig, die elektrochemisch präparierten Proben mit den jeweiligen festen Reinsubstanzen zu vergleichen. Bei den Feststoffen handelt es sich um organische Salze. Die notwendige Fixierung der Pulver lässt sich durch Aufpressen auf ein weiches Metall (z.B. Gold, Indium) oder doppelseitig adhäsiven Klebefilm<sup>31</sup> erreichen [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Vergleichsmessungen wurden alle auf Goldblech präpariert und an der SoLiAS-Apparatur durchgeführt.

Ein ca. 1 cm<sup>2</sup> großes Feingoldblech wird zunächst mit Aceton und Isopropanol entfettet. Anschließend erfolgt eine elektrochemische Aufbereitung. Bei einer Spannung von max. 2,5 V wird das Goldblech zunächst 30 sec anodisch, dann 30 sec kathodisch geschaltet und dabei in 50% Orthophosphorsäure eingetaucht. Die Phosphorsäure wird mit demineralisiertem Wasser abgespült und das Goldblech mit einem Zellstofftuch abgetupft. Wenige Milligramm der Substanz werden mit einem Edelstahlspatel oder einem Porzellanpistill in das Goldblech eingedrückt. Goldblech bietet den Vorteil, dass das Au4f<sub>7/2</sub> Signal als interner Standard für die Energiekalibrierung der XPS-Spektren verwendet werden kann.

### 2.2.4 Zyklische Voltammetrie und Elektrochemische Probenpräparation

Die zyklische Voltammetrie (CV<sup>32</sup>) ist eine *in situ* Methode, die Informationen über die Strom-Spannungscharakteristik einer Elektrode im untersuchten Potenzialbereich liefert. Die Wechselwirkungen der Elektrode mit dem Elektrolyten finden an der fest-flüssig Phasengrenze statt, somit ist die zyklische Voltammetrie eine grenzflächensensitive Methode. Sie eignet sich zur Untersuchung von RedOx-Reaktionen und Phasenübergängen an Elektroden, die zur Ausbildung charakteristischer Stromwellen führen.

Der experimentelle Aufbau der zyklischen Voltammetrie ermöglicht es auch, ein festes Probenpotenzial relativ zur Referenzelektrode einzustellen. Dies ist insbesondere für Adsorptionsexperimente und Elektrolytwechsel bei festem Potenzial im Rahmen der Probenpräparation von Bedeutung.

#### 2.2.4.1 Der experimentelle Aufbau für zyklische Voltammetrie

Für die CV wird eine Dreielektrodenanordnung (siehe Abbildung 2.14) aus Arbeits- (AE), Gegen- (GE) und Referenzelektrode (RE) verwendet. Als Referenzelektroden<sup>33</sup> eignen sich Halbzellen mit vollständig reversiblen Redox-Systemen. In dieser Arbeit wird ausschließlich eine Normalwasserstoffelektrode verwendet, auf deren Potenzial alle Potenzialangaben dieser Arbeit bezogen sind.

---

31 An der Bonner XPS-Apparatur wurden erfolgreich Proben anorganischer Salze gemessen, die auf doppelseitig adhäsiven Graphitfilm (elektrisch leitend zur Vermeidung von Aufladungseffekten) aufgebracht wurden und mit einem dünnen Goldfilm (interner Kalibrierstandard) bedampft wurden. Diese Messungen erfolgten für externe Gruppen und sind nicht Teil dieser Arbeit.

32 engl. cyclic voltametry

33 Besonders präzise Messanordnungen verwenden eine HABER-LUGGIN-Kapillare, die kurz vor der Arbeitselektrode endet, um den Spannungsabfall im Elektrolyten zwischen Referenz- und Arbeitselektrode gering zu halten („Potenzialsonde“).

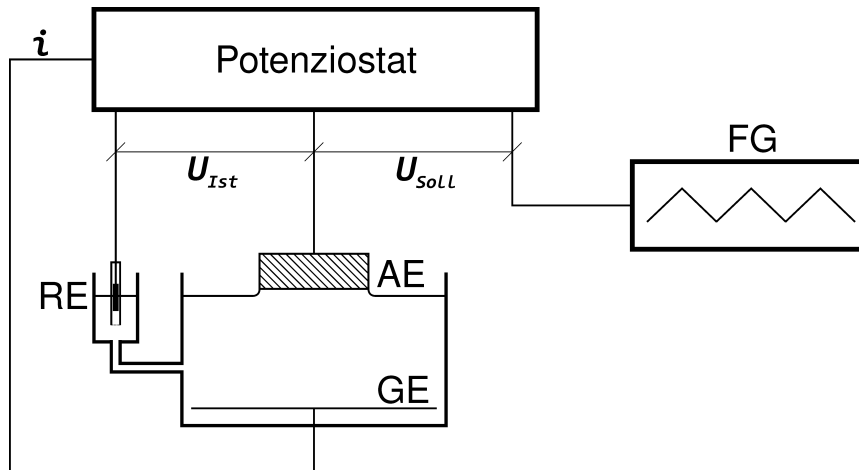


Abbildung 2.14.: Schematische Darstellung der 3-Elektrodenanordnung mit hängendem Meniskus. AE Arbeits-elektrode, GE Gegenelektrode, RE Referenzelektrode, FG Funktionsgenerator.

Der Potenziostat stellt eine Regelschaltung<sup>34</sup> dar, welche die Potentialdifferenz  $U_{Ist}$  zwischen AE und RE misst (stromlose Messung) und diese mit der Sollspannung  $U_{Soll}$  zwischen AE und FG vergleicht. Die Sollspannung wird durch den Potenziostaten vorgegeben und kann sowohl konstant als auch zeitlich veränderlich sein. Für die zyklische Voltammetrie wird eine Dreiecksspannung verwendet, für die Probenpräparation kommen auch konstante Spannungen zum Einsatz. Das vorgegebene Potenzial wird für die zyklische Voltammetrie zwischen zwei Umkehrpotenzialen  $\phi_A$  und  $\phi_E$  mit einer konstanten Geschwindigkeit (Potentialvorschubgeschwindigkeit)  $v = \left| \frac{d\phi}{dt} \right|$  variiert. Durch mehrfachen Potentialdurchlauf („zykeln“) resultiert ein dreieckförmiger Potentialverlauf (s. Abbildung 2.15 a).

Eine Abweichung zwischen Ist- und Sollspannung wird von der Regelschaltung durch einen Strom  $i$  zwischen AE und GE ausgeglichen.<sup>35</sup> Der Ausgleichsstrom zwischen AE und GE wird in Abhängigkeit vom Potenzial aufgezeichnet.<sup>36</sup> Elektronische Potenziostaten weisen Einstellzeiten  $< 10^{-5}$  sec auf.

#### 2.2.4.2 Theorie der Zyklischen Voltammetrie

Die potenzialinduzierte Aufnahme oder Abgabe von Elektronen an die Messelektrode durch elektrochemisch aktive Substanzen führt zu den beobachteten Stromwellen im CV. Die Aufnahme eines Elektrons durch die elektrochemisch aktive Substanz, d.h. die Reduktion, führt zu einem kathodischen Strom, die Abgabe eines Elektrons, d.h. die Oxidation, zu einem anodischen Strom. Konventiongemäß sind kathodische Ströme negativ und werden im CV

34 Zum grundsätzlichen Aufbau elektronischer Potenziostaten siehe [VIELTICH, GERISCHER, 1955]; moderne Potenziostaten verwenden Halbleiterbauteile an Stelle von Elektronenröhren.

35 Der wichtigste Teil der Regelschaltung „ist ein in Gegentaktschaltung als Differenzialverstärker arbeitender Gleichspannungsverstärker.“ [VIELTICH, GERISCHER, 1955]

36 Tatsächlich wird der Spannungsabfall über einen bekannten Widerstand gemessen und aufgezeichnet. Nach dem OHMSchen Gesetz

$$i = \frac{U}{R}$$

ist die so gemessene Potentialdifferenz dem Strom proportional.

auch negativ auf der Ordinate aufgetragen. Ladungsübertragung führt zu einem betragsmäßigen Anstieg des Stromes.

Bei Abwesenheit elektrochemisch aktiver Substanzen, d.h. die Messung des CVs erfolgt im Grundelektrolyten, entsprechen die beobachteten Ströme in der Regel dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoffadsorbatschichten. Diese CVs bezeichnet man als Deckschichtdiagramme. Die beobachteten Ströme im Deckschichtdiagramm sind betragsmäßig erheblich kleiner, als die, die bei Reaktionen elektrochemisch aktiver Substanzen, beobachtet werden. In Potenzialintervallen, in denen keine Stromwellen beobachtet werden, fließt nur der zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht nötige Strom. Der Auf- und Abbau von Chemisorptionsschichten führt zu beobachtbaren Stromwellen im Deckschichtdiagramm.

Die für den Auf- und Abbau von Deckschichten in einem Potenzialintervall benötigte Ladungsmenge  $Q$  lässt sich durch stromintegrierende Messung bestimmen.

$$Q = \int_{\phi_1}^{\phi_2} j dt = \int_{\phi_1}^{\phi_2} C^d(\phi) d\phi \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $j$  die Stromdichte  $\frac{j}{A}$  und  $C^d$  die differentielle Deckschichtkapazität. Es gilt der Zusammenhang  $j dt = C^d d\phi$ .

Sind im Elektrolyten elektrochemisch aktive Substanzen vorhanden, so ist die Strom-Spannungs-Charakteristik der Elektrodenreaktion den Deckschichtströmen überlagert. Da für die Stromdichte der Deckschichtströme gilt

$$j = C^d \frac{d\phi}{dt} = C^d v \quad (2.7)$$

lässt sich durch geeignete Wahl der Potenzialvorschubgeschwindigkeit  $v$  zwischen diesen und den durch elektrochemische Umsetzungen bedingten Strömen differenzieren.

Die Form des Deckschichtdiagramms ist im Wesentlichen abhängig von dem verwendeten Elektrodenmaterial. Auch die kristallographische Orientierung der Elektrode nimmt Einfluss auf Breite und Lage der Stromwellen. Einkristalline Elektroden zeigen im Allgemeinen scharfe Stromwellen. Der verwendete Elektrolyt hat nur geringen Einfluss auf die Form des Deckschichtdiagramms. Da elektrochemisch aktive Substanzen in Folge Ladungsaufnahme oder -abgabe zu einem beobachtbaren Strom führen, lassen sich Verunreinigungen im CV leicht erkennen. Deckschichtdiagramme lassen sich daher zur Reinheitskontrolle von Elektrolyten und Elektrode einsetzen.

Ähnlich wie bei TDS-Experimenten, lässt sich zwischen verschiedenen Adsorptionsplätzen (z.B. Mono-/Multilage, on-top, Muldenlage) eines Adsorbats unterscheiden. Aus diesem Grunde hängen Form und Lage von der kristallographischen Orientierung des Substrats ab. Da unterschiedliche Adsorptionsmodi unterschiedlichen Bindungsenergien entsprechen, erfolgt die Desorption einer bestimmten Spezies von einem speziellen Adsorptionsplatz bei einem bestimmten Potenzial. Im Potenzialrücklauf beobachtet man Potenzial-induzierte Adsorption bei unterschiedlichen Potenzialen, vorausgesetzt, die Stromwellen sind scharf oder weisen einen genügend großen Abstand auf.

Die Linearvoltammetrie (LV)<sup>37</sup> eignet sich zur Untersuchung der elektrochemischen Desorption einer zuvor aufgetragenen Spezies.

<sup>37</sup> auch als engl. Linear Sweeps oder Linear Stripping Voltammography bezeichnet

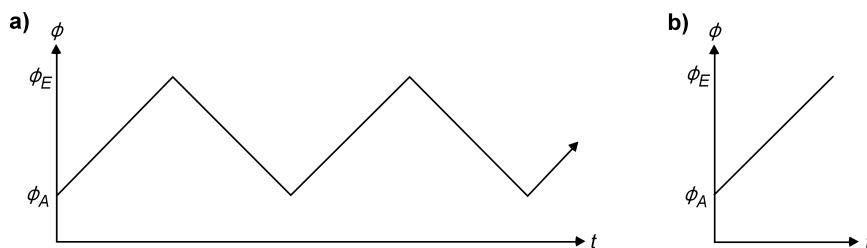


Abbildung 2.15.: Schematische Darstellung des typischen Potenzial-Zeit-Verlaufes für a) zyklische Voltammetrie und (Dreieckspotenzial) b) Linearvoltammetrie (Potenzialrampe)

Wird das Potenzial nicht zwischen den Umkehrpotenzialen  $\phi_A$  und  $\phi_E$  gezykelt, sondern der Potenzialbereich lediglich einmal in einer Richtung durchlaufen (Potenzialrampe, s. Abbildung 2.15 b) bezeichnet man das Verfahren als Linear Voltammetrie. Der experimentelle Aufbau entspricht dem für die zyklische Voltammetrie. Sie stellt ein „elektrochemisches Pendant“ zur Thermischen Desorptionspektroskopie (TDS, s. Lehrbücher zur Oberflächenphysik z.B. [WOODRUFF, DELCHAR, 1994; HENZLER, GÖPEL, 1994]) dar. Da kein Potenzialrücklauf durchgeführt wird, findet keine Readsorption statt. Abhängig davon, ob die beobachtete Desorption mit einer Oxidations- (z.B. Metallauflösung) bzw. Reduktionsreaktion (z.B. Desorption von Anionen) verbunden ist, erfolgt der Potenzialvorschub in anodischer bzw. kathodischer Richtung.

Der Bedeckungsgrad einer Elektrode lässt sich durch Adsorptionsdauer und -potenzial sowie Konzentration der Elektrolytlösung beeinflussen. LV-Serien stellen somit ein elektrochemisches Analogon zu TDS-Serien dar, welche bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden aufgenommen werden.

### 2.2.4.3 Elektrochemische Probenpräparation

Die elektrochemische Probenpräparation stellt ein, im Vergleich zu typischen Präparationsverfahren unter HV/UHV-Bedingungen (Aufdampfen unter UHV-Bedingungen, Molekularstrahl-Epitaxie, (MO)-CVD<sup>38</sup>), einfach handhabbares Verfahren dar. Da keine Stoffe in die Gasphase gebracht werden müssen, können auch schwerflüchtige und temperaturlabile Stoffe adsorbiert werden, diese müssen jedoch in ausreichendem Maße in einem geeigneten Lösungsmittel (in der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich Wasser verwendet) löslich sein. Eine wesentliche Voraussetzung ist aber die Reinheit der verwendeten Reagenzien. Zur Bereitung der Elektrolytlösungen wird daher hochreines Wasser<sup>39</sup> (18,2 m $\Omega$ , TOC < 10 ppb) und mindestens analysenreine (p.A. Qualität oder besser<sup>40</sup>) Reagenzien verwendet (s.2.1). Die Elektrolytlösungen werden vor den eigentlichen Experimenten mindestens eine Stunde mit hochreinem Argon-Gas durchspült, um gelösten Sauerstoff zu entfernen, der zu ungewünschten Oxidationsreaktionen führen kann.

Die Kristalle werden nach den in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 beschriebenen Verfahren gereinigt, wobei bei den Experimenten, die bei BESSY durchgeführt wurden, nur die Elektro-

38 (Metal Organic)-Chemical Vapour Deposition  
39 Für die Experimente in Bonn steht hierzu eine Milli-Q-Wasser Anlage zur Verfügung, bei BESSY wird eine vergleichbare Anlage von ELGA genutzt.

40 Eingetragene Warenzeichen für hochreine Substanzen sind z.B. *Suprapur* Merck/VWR und *Puratronic* Alfa-Aesar.

politur angewandt wurde. Nachdem die Probenkristalle in der jeweiligen elektrochemischen Kammer positioniert wurden, folgen zunächst mehrere CV-Zyklen im reinen Grundelektrolyten (üblicherweise 10 mM Salzsäure, 5 mM Schwefelsäure, 10 mM Kaliumiodid in 5 mM Schwefelsäure) bis ein konstantes CV erhalten wird. Das Deckschichtdiagramm gibt Hinweise auf evtl. vorhandene Verunreinigungen im System. Es wird in einem Potenzialbereich zwischen Wasserstoffentwicklung und beginnender Kupferkorrosion (bzw. Bildung von CuI-Spezies bei Verwendung von KI) gezykelt. Das Zykeln in Salzsäure bietet den Vorteil des „electrochemical annealings“, dem Ausheilen von Oberflächendefekten durch die höhere Mobilität von Oberflächenatomen unter den Bedingungen der elektrochemischen Präparation [WILMS, BROEKMAN ET AL., 1998a; BROEKMAN, ANASTASESCU ET AL., 2001]. Als Referenzelektrode für die zyklische Voltammetrie wird eine Normal-Wasserstoffelektrode (1 M HCl bzw. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verwendet.

Unter Potenzialkontrolle erfolgt der Austausch des Elektrolyten, d.h. der Potenziostat wird bei dem gewünschten Potenzial gestoppt und das Potenzial wird konstant gehalten. Es wird gegen einen Arbeitselektrolyten gewechselt, der elektrochemisch aktive Substanzen enthält, dies kann sowohl ein organisches Kation wie auch Anionen, die mit dem Kupfersubstrat eine definierte Adsorbatschicht bilden (z.B. Iodid oder Sulfid), sein. Auch mit dem Arbeitselektrolyten werden einige CV-Zyklen durchgeführt. Je nach verlangter Präparation kann der Elektrolyt erneut getauscht werden oder das Potenzial wird für einige Minuten konstant gehalten. Dies wird durchgeführt, damit eine möglichst perfekte Adsorbatschicht erhalten wird. Anschließend erfolgt die Emersion des Kristalls und der Transfer in die UHV-Apparatur.

Die Elektrolytwechsel werden üblicherweise in einem Potenzialbereich durchgeführt, in dem keine elektrochemischen oder strukturellen Umwandlungen der Adsorbatschicht oder RedOx-Reaktionen im Elektrolyten erfolgen. Bei einigen Experimenten ist aber gerade die Adsorption unter reaktiven Bedingungen erwünscht, um z.B. metastabile Strukturen zu erhalten.

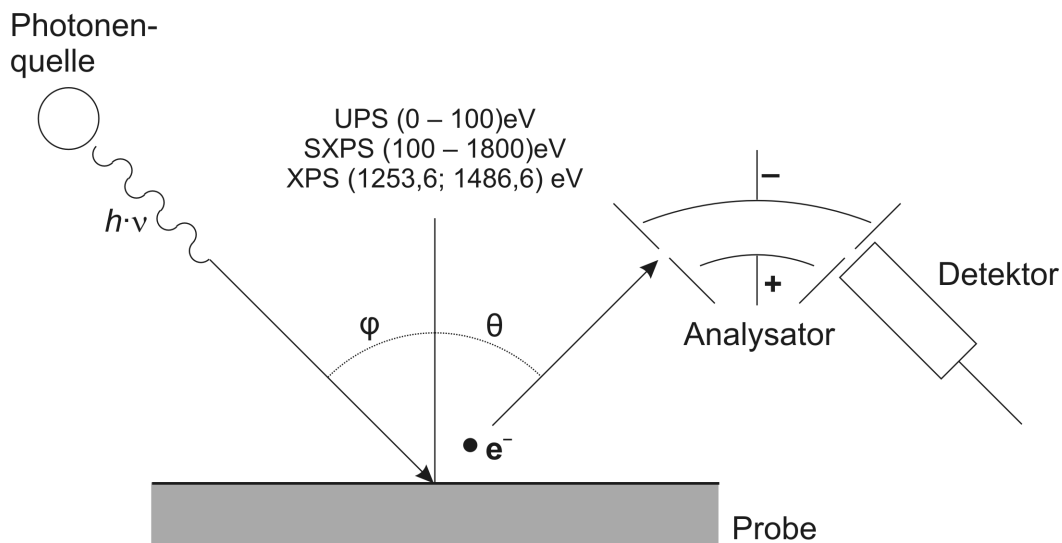
<i>Stoffbezeichnung</i>	<i>Hersteller</i>	<i>Reinheitsgrad</i>
Argon	Praxair, Air Liquide	5.0
Helium	Praxair, Air Liquide	5.0
Kaliumiodid	Merck	Suprapur
Natriumsulfid	Sigma-Aldrich	pro analysi
Phosphorsäure	Merck	pro analysi
Salzsäure 30%	Merck	suprapur
Schwefelsäure 96%	Merck, Alfa-Aesar	Suprapur, Puratronic
Dibenzylviologen (DBV)	Fluka, TCI	pro analysi
Diphenylviologen (DPV)	TCI	pro analysi
Porphyrin (TMPyP)	FrontierScientific	pro analysi

**Tabelle 2.1.:** Auflistung der verwendeten Reinsubstanzen und ihrer Hersteller

## 2.3 Ex situ-Methoden zur Oberflächenanalytik

### 2.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Photoelektronenspektroskopie liefert Informationen über die Zusammensetzung der Oberfläche an Hand der kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen<sup>41</sup> und ist dabei nahezu nichtdestruktiv. Die Photoelektronenspektroskopie wurde wesentlich von KAI SIEGBAHN<sup>42</sup> zur analytischen Methode entwickelt [SIEGBAHN K., 1982]. Im Folgenden wird die Photoelektronenspektroskopie kurz dargestellt. Für eine ausführlichere Darstellung sei auf Lehrbücher zur Oberflächenwissenschaft [ERTL, KÜPPERS, 1985; EBEL, 1986; HENZLER, GÖPEL, 1994; WOODRUFF, DELCHAR, 1994] und für die Photoelektronenspektroskopie speziell auf [HÜFNER, 2003; OSTERWALDER, 2012] verwiesen.



**Abbildung 2.16.:** Schematische Darstellung eines Photoelektronenspektroskopie-Experimentes nach [HÜFNER, 2003]. Als Photonenquelle kann eine UV Gasentladungslampe, eine Röntgenröhre oder ein Synchrotron genutzt werden. Im letzten Falle kann die Photonenenergie kontinuierlich eingestellt werden. Die kinetische Energie der Elektronen wird mit einem elektrostatischen Analysator detektiert.

#### 2.3.1.1 Grundlagen

Ein typisches Experiment zur Photoelektronenspektroskopie ist in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt. Man unterscheidet auf Grund der Primärenergie der Photonen zwischen

<sup>41</sup> Hochenergetische Photonen können auch mit den Atomkernen wechselwirken. Hier spricht man vom *Kernphotoeffekt*. Der Kern wird durch Wechselwirkung mit einem Photon angeregt. Überschreitet die Anregung des Kernes eine Schwellenenergie, so kann es zur Freisetzung eines oder mehrerer Nukleonen (Protonen oder Neutronen) kommen. Typische Schwellenenergien liegen zwischen 6 und 20 MeV. [KRIEGER, 2007]

<sup>42</sup> KAI M. SIEGBAHN (1918–2007), schwedischer Physiker, wurde mit dem Nobelpreis für Physik des Jahres 1981 ausgezeichnet „for his contribution to the development of high-resolution electron spectroscopy“. Zusammen mit SIEGBAHN wurden NICOLAAS BLOEMBERGEN und ARTHUR LEONARD SCHAWLOW für ihre Beiträge zur Entwicklung der Laserspektroskopie ausgezeichnet. [NOBELPRIZE.ORG]

UPS<sup>43</sup> und XPS<sup>44</sup>. Als Photonenquellen werden im Labor üblicherweise Gasentladungslampen für Ultraviolettstrahlung oder, wie im Falle der verwendeten Apparatur, Röntgenröhren benutzt. Mit den üblichen Anodenmaterialien Mg und Al erhält man  $K_{\alpha}$ -Strahlungen mit Energien von 1253,6 eV (Mg) und 1486,6 eV (Al). Verwendet man an Stelle von Laborquellen Synchrotronstrahlung, lässt sich die Energie der Anregungsstrahlung über einen weiten Energiebereich.<sup>45</sup> kontinuierlich variieren.

Die Photoelektronenspektroskopie basiert auf dem von ALBERT EINSTEIN erklärten Photoeffekt.

In die oberflächliche Schicht des Körpers dringen Energiequanten ein, und deren Energie verwandelt sich wenigstens zum Teil in kinetische Energie von Elektronen. [...] Ein im Inneren des Körpers mit kinetischer Energie versehenes Elektron wird, wenn es die Oberfläche erreicht hat, einen Teil seiner kinetischen Energie eingebüßt haben. Außerdem wird anzunehmen sein, daß jedes Elektron beim Verlassen des Körpers eine (für den Körper charakteristische) Arbeit  $P$  zu leisten hat, wenn es den Körper verläßt. [EINSTEIN, 1905]

Ein Photon mit der Energie  $h\nu$  dringt also in die Oberfläche ein und wechselwirkt inelastisch mit einem Elektron eines oberflächennahen Atoms. Die Energie des Photons wird vom Elektron absorbiert, welches dann den Festkörper verlassen kann, wenn die Energie des Photons größer ist als die, auf das Fermi-niveau  $E_F$  und Austrittsarbeit<sup>46</sup>  $\Phi_s$  (von EINSTEIN  $P$  genannte) bezogene, Bindungsenergie  $E_b^F$  des Elektrons. Für die kinetische Energie des Elektrons gilt:

$$E_{kin} = h\nu - E_b^F - \Phi_s \quad (2.8)$$

Der Photoemissionsprozess von Elektronen aus Metallen wird daher – semiklassisch – mit einem 3-Stufen-Modell beschrieben: 1. Der Absorption des Energiequantums (auch als optische Anregung bezeichnet). 2. Dem Transport des Photoelektrons zur Oberfläche. 3. Dem Übertritt des Elektrons aus dem Festkörper ins Vakuum. [KOWALCZYK, LEY ET AL., 1975]

Der XPS-Prozess ist schematisch in Abbildung 2.17 dargestellt. Die kinetische Energie der vom Festkörper emittierten Elektronen lässt sich mit dem Halbkugelanalysator<sup>47</sup> bestimmen. Probe und Spektrometer sind leitend miteinander verbunden, was bedeutet, dass deren Fermi-Niveaus gekoppelt sind und üblicherweise auf Erdpotenzial liegen. Die kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer  $E'_{kin}$  hängt deshalb nur von der Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{sp}$ , welche ermittelt werden kann, und nicht der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_s$  ab. Es gilt  $E_{kin} + \Phi_s = E'_{kin} + \Phi_{sp}$ . Die Bindungsenergie  $E_b^F$  lässt sich also wie folgt bestimmen:

$$E_b^F = h\nu - E'_{kin} - \Phi_{sp} \quad (2.9)$$

In den gemessenen Spektren wird die Intensität (Zählrate des Detektors) gegen die Bindungsenergie  $E_b^F$  aufgetragen. Photoelektronenspektroskopie liefert wie LEIS und LEED oberflächenspezifische Informationen, da die freie Weglänge der Elektronen im Festkörper

43 Ultraviolett-Photonenspektroskopie,  $h\nu < 150$  eV ( $\lambda > 8,3$  nm)

44 Röntgen(engl. X-Ray)-Photoelektronenspektroskopie

45 Im Falle der verwendeten Beamline U49/2-PGM-2 bei BESSY 80–1800 eV.

46 Die Austrittsarbeit  $\Phi$  (auch Ablösearbeit, engl. *work function*) ist die minimale Energie, die erforderlich ist um ein Elektron aus dem Fermi-niveau eines ungeladenen Festkörpers auf die Energie des Vakuumnive-

aus zu bringen. Die Austrittsarbeit ist grundsätzlich oberflächenspezifisch. Defekte, Adsorbate etc. können in ihrer unmittelbaren Umgebung die Austrittsarbeit beeinflussen, in diesem Zusammenhang wird der Begriff „lokale Austrittsarbeit“ [WANDEL, 1997] benutzt.

47 An der SoLiAS-Station wird ein SPECS Phoibos 150 verwendet, an der Bonner XPS-Apparatur ein SPECS EA 10 plus.



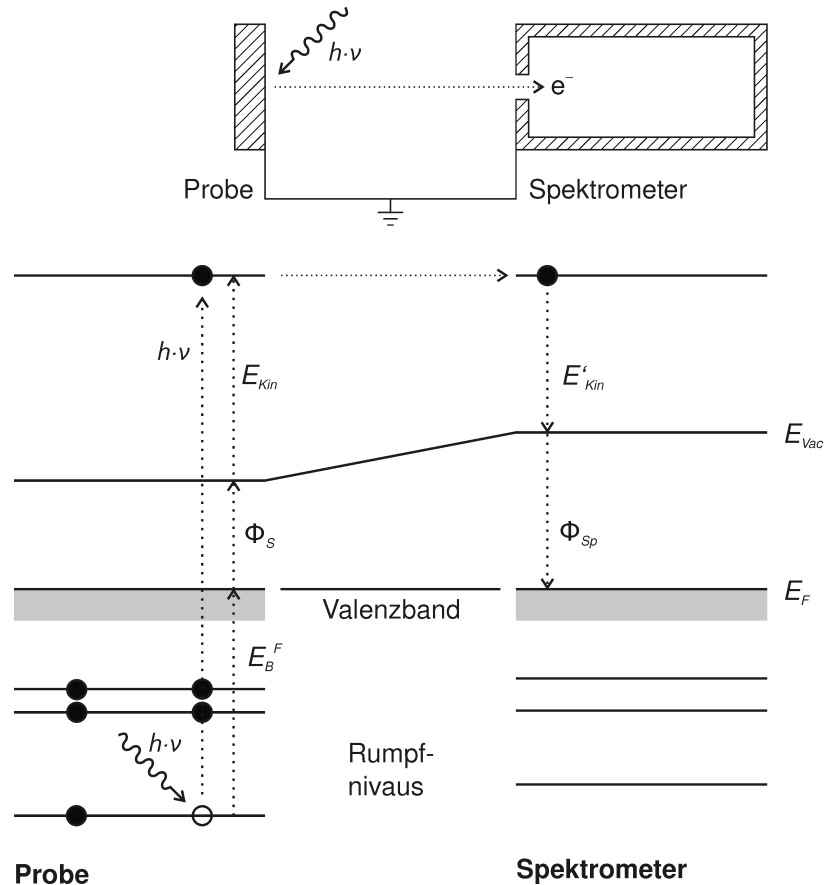


Abbildung 2.17.: Energieschema des XPS-Prozesses (nach [SPECs, 1995]). Probe und Spektrometer sind gekoppelt und liegen auf Erdpotential, daher liegen die Fermi-Niveaus  $E_F$  auf gleicher Energie.

gering ist (vergl. Abbildung 2.27). Bei UPS beträgt die freie Weglänge der Elektronen zwischen 5 und 10 Å, bei XPS ist, wegen der höheren Anregungsenergie, die freie Weglänge etwas größer.

Bei Anregung mit Röntgenstrahlung werden Photoelektronen aus den Rumpfniveaus der Atome emittiert. Die Rumpfniveaus eines Atoms werden wenig von der chemischen Umgebung beeinflusst (vgl. Abschn. 2.3.1.2, chemische Verschiebung). Deshalb entspricht – bei Vernachlässigung von Relaxationseffekten – die Bindungsenergie der Rumpfelektronen der Orbitalenergie. Dies ist als KOOPMANS-Theorem bekannt:

[...], indem die  $E_i$  bis auf eine kleine Korrektur den Ablösungsarbeiten der einzelnen Elektronen (Röntgentermen) des durch  $\mathcal{H}$  beschriebenen Systems entgegengesetzt gleich sind; wir können somit die Bedingung (16)<sup>48</sup> als eine Definition der den einzelnen „Elektronenbahnen“ zugeordneten Wellenfunktionen ansehen. [KOOPMANS, 1930]

48 KOOPMANS bezieht sich auf folgende Bedingung (16):

$$H_{li} + W_{li} = \delta_{li} E_i$$

$\delta_{li} E_i$  ist eine Diagonalmatrix von charakteristischen Energieeigenwerten  $E_i$ . Sie ist gleich der Summe der Matrizen  $H_{li}$  und  $W_{li}$ .  $H$  beschreibt die Energien der

Elektronen im Kernfeld (kinetische Energie, potenzielle Energie, Spin-Bahn-Kopplung) und  $W$  die Wechselwirkungsergien der Elektronenpaare. Ein charakteristisches System von Elementarwellenfunktionen des  $n$ -Elektronenproblems muss die Diagonalmatrix  $\delta_{li} E_i$  erfüllen.

XPS eignet sich aus diesem Grunde für die Elementaranalyse von Oberflächen (ESCA<sup>49</sup>), da die XP-Signale sowohl recht oberflächensensitiv als auch spezifisch für die jeweiligen Elemente sind.

### 2.3.1.2 Die chemische Verschiebung

In XP-Spektren wird eine gewisse Abhängigkeit der Bindungsenergie von der chemischen Umgebung beobachtet. Diese Abhängigkeit bezeichnet man als chemische Verschiebung (engl. *chemical shift*). Diese chemische Verschiebung liegt in der Größenordnung von bis zu 10 eV, meist weniger, und beruht auf einer entsprechenden Änderung der Bindungsenergie.<sup>50</sup>

Die chemische Verschiebung ermöglicht es, über eine Elementaranalyse der Oberflächenzusammensetzung hinaus, Aussagen zum Oxidationszustand der emittierenden Atome zu treffen (s. Abb. 2.18). Dies gilt sowohl für den Ladungszustand von Ionen als auch für den Oxidationszustand in formal neutralen Molekülen. Die Zuordnung von XPS-Signalen zu chemisch nicht äquivalenten Atomen ist so möglich.

Die Ursache für die chemische Verschiebung lässt sich elektrostatisch deuten.<sup>51</sup> Der Atomrumpf ist annähernd kugelsymmetrisch von den Valenzelektronen umgeben (Hohlkugelpotenzial). Eine Verringerung der Valenzelektronendichte (= hoher Oxidationszustand) wirkt auch auf die kernnahen Elektronen und führt zu einem geringeren Hohlkugelpotenzial, was gleichbedeutend mit einer höheren effektiven Kernladungszahl ist, die Bindungsenergie der Rumpfelektronen wird also erhöht. Umgekehrt bewirkt eine Erhöhung der Valenzelektronendichte (= niedriger Oxidationszustand) eine geringere Bindungsenergie. Quantitativ lässt sich die Bindungsenergie eines speziellen Rumpfniveaus  $E_{bi}$ , bei ionischer Betrachtungsweise, durch eine Reihenentwicklung ähnlich einem „Madelung-Ansatz“<sup>52</sup> ausdrücken:

49 engl. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

50 Der Begriff der chemischen Verschiebung ist auch in der NMR-Spektroskopie gebräuchlich. Dort bezeichnet die chemische Verschiebung  $\delta$  das Verhältnis der Resonanzfrequenz eines Kernspins in einer bestimmten chemischen Umgebung  $X$  relativ zu einer Referenzsubstanz (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie: üblicherweise Trimethylsilan):  $\delta(X) = 10^6 \frac{\Delta\nu}{\nu}$ . [HESSE, MEIER ET AL., 1995]

Ein einfacher (linearer) Zusammenhang zwischen den chemischen Verschiebungen für XPS und NMR besteht, selbst bei chemisch sehr ähnlichen Verbindungen, nicht [GELIUS, JOHANSSON ET AL., 1972].

51 In ähnlicher Weise lässt sich auch die Beeinflussung der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  bei der inneren Konversion (IC) erklären.

Unter IC versteht man die Energieabgabe eines angeregten Atomkerns ohne Photonenemission. Die Anregungsenergie wird unmittelbar auf ein inneres Hüllenelektron (K- oder L-Schale) übertragen. Die auf Grund dieses direkten Kern-Hülle-Energietransfers emittierten Elektronen werden als *Konversionselektronen* bezeichnet. Sie weisen, im Gegensatz zu den Elektronen des  $\beta^-$ -Zerfalls diskrete

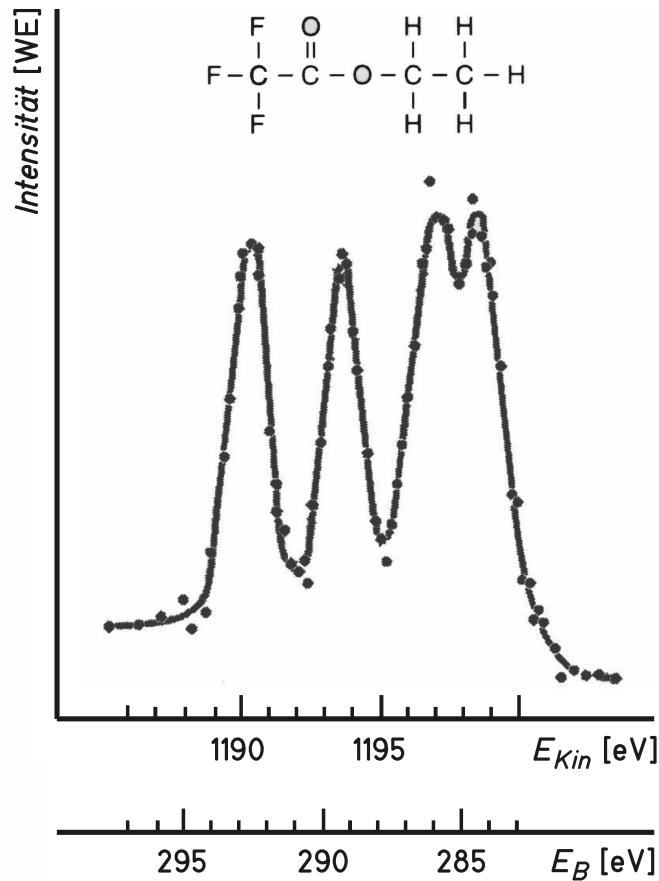
Energien  $E_{e(IC)}$  auf.

$$E_{e(IC)} = E_{\gamma} - E_B$$

Diese entsprechen der Energie-„Abregung“ der  $\gamma$ -Emission vermindert um die Bindungsenergie des Konversionselektrons. Die IC ist ein Konkurrenzprozess zur  $\gamma$ -Umwandlung (Bei der IC ändern sich weder Nukleonenzahl  $A$ , Ordnungszahl  $Z$  noch Neutronenzahl  $N$ .), insbesondere bei hohen Kernladungen. [KRIEGER, 2007]

Die Zerfallsrate der IC hängt von der Elektronendichte am Kern ab. Für <sup>7</sup>Be wurde eine besonders starke Abhängigkeit der entsprechenden Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  gefunden: Be(OH)<sub>2</sub> 53,42 d, Be<sup>2+</sup>(OH)<sub>2</sub> 53,69 d und BeO 54,23 d. [HUH, 1999] Eine gleichsinnige Abhängigkeit ist für die chemische Verschiebung der Be's Elektronen zu erwarten. Für die  $\gamma$ -Umwandlung beobachtet man diese Abhängigkeit der Halbwertszeiten nicht.

52 Madelung-Terme, nach ERWIN MADELUNG, ermöglichen die Berechnung von Gitterenergien für Ionenkristallen auf Grund von elektrostatischen Wechselwirkungen. Siehe Lehrbücher der anorganischen Chemie, z.B. [HOLLEMAN, WIBERG, 1995; RIEDEL, 1999]

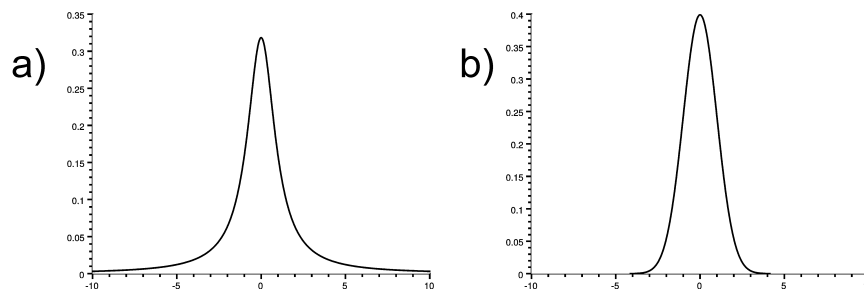


**Abbildung 2.18.:** Die chemische Verschiebung am Beispiel von Trifluoressigsäure. Verschiedene Signale werden chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die kernnahen Elektronen der Atome mit dem höchsten Oxidationszustand zeigen die höchste Bindungsenergie. Aus [SKOOG, LEARY, 1996].

$$E_{bi} = E_{bi}^0 + kq_i + \sum_j \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

Wobei hier  $E_{bi}^0$  die Standardenergie (Bezugspunkt) des Rumpfniveaus,  $q_i$  die Ladung des Atoms,  $q_j$  die Ladung der Nachbaratome und  $r_{ij}$  der Abstand zu den Nachbaratomen ist.  $k$  ist eine Proportionalitätskonstante.  $\sum_j \frac{q_j}{r_{ij}}$  wird häufig als „Madelung“-Potenzial bezeichnet. [ERTL, KÜPPERS, 1985]

In vielen Fällen korreliert die Bindungsenergie direkt mit dem Oxidationszustand (*initial state effect*) und ermöglicht eine zuverlässige Signalzuordnung. In bestimmten Fällen wird die Bindungsenergie eines Elektrons aber auch erheblich von *final state* Effekten beeinflusst (z.B.  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ), so dass die einfache Beziehung zwischen Zunahme der Bindungsenergie und Zunahme des Oxidationszustandes nicht mehr gilt [WANDEL, 1982].



**Abbildung 2.19.:** XP-Signale ergeben sich als Faltung aus einem a) Lorentz-Anteil (natürliche Linienbreite) und b) einem Gauß-Anteil (Linienbreite der Röntgenstrahlung und Verbreiterung durch Instrumenteneffekte). Für die abgebildeten Kurven gilt: Halbwertsbreite  $s = \sigma = 1$ , Median  $t = \mu = 0$  (s. Gleichungen 2.11, 2.12)

### 2.3.1.3 Photoelektronen-Signale

XP-Signale sind schmalbandige Signale mit einem Gauß-Lorentz-Profil (Voigt-Profil). Signale von p-, d-, und f-Orbitalen zeigen eine, für das jeweilige Element charakteristische, Spin-Bahn-Aufspaltung. Die Photoelektronen-Signalen von Valenzband-Signalen überlagern zu einem breitbandigen Signal.

Hochaufgelöste XP-Spektren zeigen, dass es sich um recht symmetrische Signale handelt. Die Linienbreite und -form<sup>53</sup> hängt einerseits von der *natürlichen Linienbreite*<sup>54</sup>, andererseits von der Linienbreite der anregenden Röntgenstrahlung und Instrumenteneffekten des Detektors ab. Die natürliche Linienform des Photoelektronensignals entspricht einer LORENTZ-Kurve<sup>55</sup> (s. Abb 2.19 a). Die Linienbreite der Lorentz-Funktion korreliert mit der Lebensdauer des Lochzustandes, der bei der Photoionisation entsteht. Obwohl eine Lorentz-Funktion prinzipiell symmetrisch zur Ordinate ist, können XP-Linien von Metallen eine Asymmetrie aufweisen, wegen einer Kopplung mit dem Leitungsband [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Die Linienform der anregenden Röntgenstrahlung  $\Delta E_{h\nu}$  sowie Verbreiterung auf Grund experimenteller Faktoren  $\Delta E_{trans}$  sind gaußförmig<sup>56</sup> (s. Abb. 2.19 b). Durch Faltung des Lorentz-Signals mit Gauß-Signalen entsteht eine Voigt-Kurve<sup>57</sup>. Die Linienbreite charakteristischer Mg-K $\alpha$ -Strahlung beträgt ca. 0,7 eV, bei Al-K $\alpha$ -Strahlung ca. 0,9 eV [EBEL, 1986]. Die Linienbreite von Synchrotronlicht ist erheblich schmäler (s. Abschn. 2.1.3.2). Typische Werte für die ermittelten Lorentzbreiten liegen im Bereich von 0,1–0,2 eV, Gaußbreiten zwischen 0,6–1,2 eV.

Instrumentell wird die Halbwertsbreite der XP-Signale wesentlich von der eingestellten Pas-

53 Zur Linienform von XPS-Signalen s. u.a.: [CARLEY, JOYNER, 1978]

54 Es ist prinzipiell unmöglich, unendlich scharfe Spektrallinien zu beobachten. Dies ist ein grundsätzliches quantenmechanisches Phänomen, da sich die Wellenfunktion des Systems bei der Wechselwirkung mit Strahlung zeitlich ändert. Dies führt zur „Unschärfeverbreiterung“ der Signale, da sich die Energie nicht exakt angeben lässt:  $\delta E \approx \frac{h}{\tau}$ ;  $\tau$  Lebensdauer des Zustandes. [ATKINS, 1996]

55 Die LORENTZVERTEILUNG ist definiert nach:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{s}{s^2 + (x - \mu)^2} \quad (2.11)$$

mit dem  $s$  Breitenparameter und dem Median bzw. Erwartungswert  $\mu$

56 Folgende Gleichung definiert die normierte GAUSS-Verteilung:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{x - \mu}{\sigma}\right)^2 \quad (2.12)$$

mit  $\sigma$  der Standardabweichung und  $\mu$  dem Median bzw. Erwartungswert der Verteilung.

57 Eine Voigt-Kurve (auch Gauss-Lorentz-Kurve genannt) lässt sich nicht durch eine explizite Gleichung beschreiben.

senergie  $E_{pass}$  des Analysators bestimmt.<sup>58</sup> Die Energiebreite  $\Delta E_{trans}$  der Elektronen, welche den Analysator passieren können, hängt von  $E_{pass}$  nach

$$\frac{\Delta E_{trans}}{E_{pass}} = \frac{S}{2r_0} + \frac{\alpha^2}{4}. \quad (2.13)$$

ab.  $\alpha$  ist hier der Akzeptanzwinkel des Analysators,  $r_0$  der mittlere Radius und  $S$  die Breite des Eintritt- bzw. Austrittsspalt. Dieser Wert ist für einen bestimmten Analysator konstant. Die Halbwertsbreite eines Photoelektronensignals  $FWHM_{Total}$  entspricht dem quadratischen Mittel dieser Beiträge.

$$FWHM_{Total} = \sqrt{\Delta E_{Trans}^2 + \Delta E_{Nat}^2 + \Delta E_{hv}^2} \quad (2.14)$$

Photoelektronen, die aus s-Orbitalen stammen, führen nur zu einer Photoelektronenlinie. Elektronen die aus p-, d- oder f-Orbitalen emittiert werden, führen zu einer Aufspaltung des Signals in zwei Linien (s. Abb 2.23). Ursache für diese Aufspaltung ist die *Spin-Bahn-Kopplung*. Das Photoelektron kann mit einer günstigen (Gesamtdrehimpuls  $j = l - s$ ) oder mit einer ungünstigen Kopplung (Gesamtdrehimpuls  $j = l + s$ ) emittiert werden, mit  $l$  der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl und der Spinquantenzahl  $s$ . Dementsprechend hat es eine niedrigere oder höhere kinetische Energie. Die Flächen unterhalb der Signale entstehen durch die Häufigkeit  $2j + 1$ . Es gilt also:

$$\begin{aligned} \frac{p_{1/2}}{p_{3/2}} &= \frac{2}{4} = \frac{1}{2} \\ \frac{d_{3/2}}{d_{5/2}} &= \frac{4}{6} = \frac{2}{3} \\ \frac{f_{5/2}}{f_{7/2}} &= \frac{6}{8} = \frac{3}{4} \end{aligned}$$

Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen ist die *Spin-Bahn-Aufspaltung*  $\Delta$ . Die  $\Delta$ -Werte sind tabelliert [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992] und charakteristisch für jedes aufgespaltene Signal. Die Spin-Bahn-Aufspaltung hängt kaum von der chemischen Umgebung ab<sup>59</sup>, daher ist sie ein wichtiges Hilfsmittel bei der Identifizierung überlagerter Spektren. [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992; HENZLER, GÖPEL, 1994]

<sup>58</sup> Bei einem konstanten elektrischen Feldgradienten können nur Partikel eines bestimmten Energieintervalles den vollen Ablenkungswinkel im Halbkugelanalysator vom Eintritts- zum Austrittsspalt passieren. Bei geringerer kinetischer Energie treffen sie auf die innere, bei höherer auf die äußere Halbkugel. Teilchen, die sich auf der zentralen kreisförmigen Trajektorie bewegen, weisen die nominelle Passenergie  $E_{pass}$  auf.  $E_{pass}$  ist definiert als:

$$E_{pass} = -qk\Delta U$$

$q$  ist die Ladung des Teilchens und  $k$  ist eine Analytorkonstante, die von den Radien der beiden Halb-

kugeln abhängt.

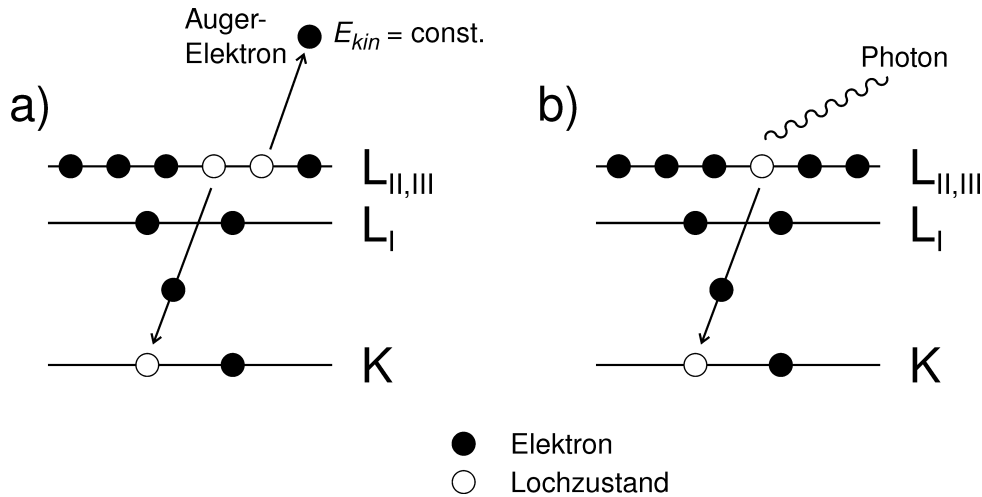
$$k = \frac{r_{in}r_{out}}{2r_0(r_{out} - r_{in})}$$

Hierbei ist  $r_0$  der mittlere Radius des Analysators  $r_0 = \frac{r_{in} + r_{out}}{2}$ .

<sup>59</sup> Eine charakteristische Abhängigkeit kann bei Systemen mit ungepaarten Elektronen beobachtet werden z.B.  $Co^{2+}$ , deren XPS-Eigenschaften (z.B. shake-up Satelliten, Multiplett-Splitting) vom Spinzustand abhängt. SCHMID ET AL. berichten von Cobalt-Phthalocyanin auf Ag(111): Submonolage  $\Delta = 14,8$  eV; Multilage  $\Delta = 15,7$  eV. [SCHMID, KAFTAN ET AL., 2012]

## 2.3.1.4 Folgeprozesse: Augerelektronen und Röntgenfluoreszenz

Der Emission von Photoelektronen folgt die Emission von Augerelektronen<sup>60</sup> oder Röntgenfluoreszenzstrahlung (s. Abb. 2.20), um den instabilen Zustand zu stabilisieren, den ein Atom nach der Emission von Photoelektronen aufweist.



**Abbildung 2.20.:** Schematische Darstellung des Auger-Prozesses und der Röntgenfluoreszenz. a)  $KL_{II,III}L_{II,III}$ -Augerprozess. Ein Elektron aus einer äußeren Schale besetzt das bei der Emission des Photoelektrons entstandene Loch in der K-Schale. Die Energie wird strahlungslos auf ein weiteres Elektron übertragen, das den Festkörper als Augerelektron verlässt. b) Der konkurrierende Röntgenfluoreszenz-Prozess. Der Lochzustand in der K-Schale wird wiederum durch ein kernfernes Elektron aufgefüllt, die Energie wird jedoch in Form von Röntgenstrahlung abgegeben.

Die durch Röntgenstrahlung freigesetzten Photoelektronen stammen aus kernnahen Orbitalen. Ein emittiertes Photoelektron hinterlässt ein Loch, das schnell ( $\approx 10^{-14}$  sec [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]) durch ein Elektron aus einem kernferneren Orbital aufgefüllt wird. Dieses Elektron gelangt von einem energetisch höher gelegenen Zustand in einen energetisch niedrigeren Zustand. Die dabei freiwerdende Energie kann entweder als Röntgenfluoreszenz emittiert oder – strahlungslos – auf ein weiteres Elektron, das Augerelektron, übertragen werden. Verfügt dieses Elektron über genügend Energie, kann es den Festkörper verlassen. Augerelektronen werden, wie Photoelektronen, von elektrostatischen Analysatoren detektiert und führen deshalb auch zu einem Signal im XP-Spektrum. Die kinetische Energie des Augerelektrons  $E_A$  hängt von der Energie des „Loch-Zustandes“  $E_{Loch}$ , der Energie des Elektrons, welches das Loch auffüllt  $E_S$  und der Bindungsenergie des emittierten Augerelektrons  $E'_B$ , korrigiert für ein zweifach positiv geladenes Ion, welches letztendlich hinterbleibt, ab:

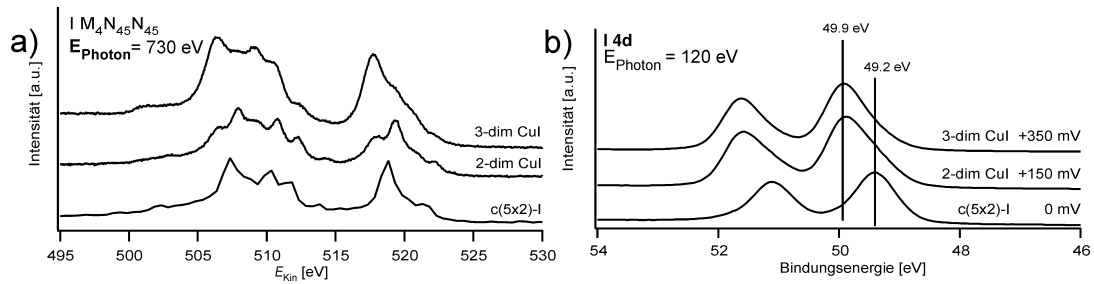
$$E_A = (E_{Loch} - E_S) - E'_B \quad (2.15)$$

Zur Charakterisierung von Auger-Prozessen werden drei Buchstaben verwendet<sup>61</sup>, z.B.  $KL_L L_L$ . Der erste Buchstabe gibt die Schale an, aus der das Primärelektron emittiert wurde, der zweite Buchstabe gibt den Ursprung des Elektrons an, welches das Loch auffüllt. Der dritte Buchstabe gibt den Ursprung des emittierten Augerelektrons an. In XP-Spektren

<sup>60</sup> Nach PIERRE VICTOR AUGER, französischer Physiker 1899–1993, benannt.

<sup>61</sup> Bei der hier verwendeten Nomenklatur entsprechen die Buchstaben  $K, L, M \dots$  den Schalen des jeweiligen Atoms entsprechend den Hauptquantenzahlen

$n = 1, 2, 3 \dots$ . Für die Hauptquantenzahl  $n > 1$  ist die Spin-Bahn-Aufspaltung zu berücksichtigen. Die Indices I, II, III, IV ... werden für die jeweiligen Orbitale verwendet und bezeichnen daher das jeweilige  $ns, np_{1/2}, np_{3/2}, nd_{5/2} \dots$  Niveau.



**Abbildung 2.21.:** a) I MNN Auger Signal (nichtdifferenziert,  $E_{Ph} = 730$  eV) und b) oberflächensensitives I4d-XPS ( $E_{Ph} = 120$  eV) von Iodid auf Cu(100) nach Präparation bei unterschiedlichen Potenzialen.

werden hauptsächlich KLL, LMM und MNN Auger-Signale beobachtet. In Gleichung 2.15 erscheint nicht die Energie des anregenden Photons<sup>62</sup>, es ist lediglich nötig, dass dessen Energie größer ist als die Bindungsenergie des primär emittierten Photoelektrons. Alle Energien in Gl.2.15 hängen von der Art des Atoms ab, daher besitzen Auger-Elektronen eine charakteristische kinetische Energie. [WEDLER, 1997]

Auger-Signale können wie Photoelektronensignale vom chemischen Zustand des emittierenden Atoms beeinflusst werden. Iodid kann auf einer Cu(100) Elektrode sowohl spezifisch adsorbieren als auch bei anodischeren Potenzialen eine 2-dimensionale und bei noch höherem anodischen Potenzial eine 3-dimensionale Kupferiodidschicht ausbilden (s. hierzu insbesondere [HÜMANN, 2007D]). Abbildung 2.21 zeigt sowohl die Änderungen des I MNN-Augersignals wie auch des I4d-XP-Signal in Abhängigkeit des Elektrodenpotenzials bzw. Adsorbatzustandes.

Eine Differenzierung zwischen Auger- und Photoelektronensignalen ist leicht möglich, da die kinetische Energie der Augerelektronen nicht von der Energie der Primärstrahlung abhängt. Bei unterschiedlicher Anregungsenergie (z.B. Wechsel zwischen Mg- oder Al-Anode, bzw. Veränderung der Energie des Synchrotronlichts  $\Delta E_{Ph}$ ) und Auftragung der Intensität gegen die Bindungsenergie, bezogen auf das Fermi-niveau, ändert sich die Position der Auger-Signale in Abhängigkeit von der Anregungsenergie, hingegen ändert sich die Position der Photoelektronenlinien nicht (bezogen auf das Fermi-Niveau), d.h. umgekehrt, die kinetische Energie der Photoelektronen ändert sich um  $\Delta E_{Ph}$ , die der Auger-Elektronen nicht.

Bei Verwendung typischer Augerspektrometer wird üblicherweise das differenzierte Signal  $\frac{dI}{dE}$  aufgezeichnet. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Auger-Spektren wurden wie XP-Spektren gemessen und sind daher nicht differenziert. Daher weicht das Erscheinungsbild der Spektren von den Darstellungen in Tabellenwerken ab. Ein typisches Beispiel für ein nichtdifferenziertes Auger-Signal zeigt Abbildung 2.21 a. Intensive Auger-Signale (z.B. Cu LMM, s. u.a. Abb. 3.4 a) erreichen Intensitäten, die denen intensiver Photoelektronensignale entsprechen.

Der Konkurrenzprozess zur Emission von Auger-Elektronen ist die Emission von Röntgenstrahlung in Folge eines Röntgenfluoreszenz-Prozesses (charakteristische Röntgenstrahlung). Röntgen-Fluoreszenz tritt vornehmlich bei schweren Elementen auf, Auger-Elektronen-Emission ist hingegen bei leichten Elementen favorisiert [HENZLER, GÖPEL, 1994].<sup>63</sup>

<sup>62</sup> Auger-Elektronen können auch durch Elektronenstoß erzeugt werden. Diese Art der Ionisierung wird in den meisten Auger-Spektrometern genutzt.

<sup>63</sup> Ein Verfahren, das auf der Messung der Röntgenfluoreszenz beruht ist beispielsweise EDX (Energie-dispersive Röntgenspektroskopie).

### 2.3.1.5 Final-State Effekte und Artefakte in XP-Spektren

In den vorstehenden Abschnitten wurde der Photoionisationsprozess auf Basis des Grundzustandes des Atome („initial state“) beschrieben. Dies stellt den Prozess nur vereinfacht dar, da ein Loch in den Rumpfelektronenniveaus auch die Energie der emittierten Elektronen beeinflussen kann („final-state“-Effekte). Dies kann sich als Verschiebungen der Photoelektronensignale, Signalaufspaltungen oder dem Auftreten von Satelliten-Peaks zeigen. [ERTL, KÜPPERS, 1985]

Neben den – physikalisch unvermeidbaren – final-state-Effekten, werden die Spektren auch durch technische Rahmenbedingungen beeinflusst. Dies äußert sich durch Artefakte in den Spektren, die zwar physikalisch erklärbar sind, aber auf die jeweils verwendeten Experimentierapparaturen zurückzuführen sind. Hierunter fallen „Ghost-Lines“, Röntgen-Satelliten-Peaks bei Verwendung einer nicht-monochromatischen Röntgenröhre sowie „Umgebungsartefakte“, die auf technischen Besonderheiten der Apparaturen beruhen und durch Vorgänge in deren Umgebung entstehen.

Weiterhin ist die Veränderung der Probe durch Röntgenstrahlung oder den hierdurch verursachten Elektronenfluss zu berücksichtigen. Die Diskussion dieser Strahlschäden bildet den Abschluss dieses Unterabschnittes.

#### 2.3.1.5.1 Relaxationseffekte

Relaxationseffekte können zu einer Verschiebung der Photoelektronensignale führen, die sich nicht mit der chemischen Verschiebung auf Basis des Grundzustandes erklären lassen. Die Relaxationsenergie  $E_R(i)$  für ein bestimmtes Rumpfniveau  $i$ , lässt sich aufteilen in einen intraatomaren Beitrag und einen Beitrag der umgebenden Atome, die zu einer zusätzlichen Abschirmung des entstandenen Lochzustandes führt. Dies beruht auf einer Polarisierung vor allem der Valenzelektronen der umgebenden Atome. Dieser letztgenannte Effekt kann einige Elektronenvolt (bis zu 10 eV) betragen und ist darauf gerichtet, die entstandene positive Lochladung abzuschirmen. [ERTL, KÜPPERS, 1985]

Die durch Relaxationseffekte verursachte Verschiebung der Photoelektronensignale kann der Bindungsenergie  $E_B^{\text{theor.}}$ , die theoretisch für den Grundzustand zu erwarten wäre (s. chemische Verschiebung), entgegengesetzt sein. Die Relaxationsenergie  $E_R$  ist experimentell nicht direkt zugänglich.

$$E_B^{\text{exp.}} = E_B^{\text{theor.}} + E_R \quad (2.16)$$

Ein solch „anomales“ Verhalten wird beispielsweise bei verschiedenen Cobaltoxiden beobachtet<sup>64</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit sind Relaxationseffekte in Molekülen mit konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem wichtig<sup>65</sup>. In derartigen konjugierten  $\pi$ -Elektronensystemen kann die positive Lochladung durch die Polarisierung der umgebenden Ladung stabilisiert werden. Änderungen des elektronischen Systems (z.B. durch Hydrierungen) beeinflussen daher auch die Polarisierbarkeit der Bindungen.

64 Für  $\text{Co}^{3\oplus}$  (z.B. im  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) wird für das  $\text{Co}2p_{3/2}$  Signal eine Bindungsenergie von 780,3 eV beobachtet. Für das  $\text{Co}^{2\oplus}$  hingegen 781,1 eV. Für das dreiwertige Ion wäre, auf Grund des höher geladenen Grundzustand, auch eine höhere Bindungsenergie zu erwarten. Insbesondere durch Relaxationseffekte im  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist die experimentell bestimmte Bindungsenergie jedoch niedriger als beim zweiwertigen Ion. [CHUANG, BRUNDLE ET AL., 1976; OKU, HIROKAWA, 1976].

65 Bei reduzierten Porphyrinspezies (s. Abschn. 5.3.1 ff.) wird ein unübliches Verhalten der N1s Bindungsenergien beobachtet. Im Falle der Porphodimethene bzw. Phlorine ist das mesomere System der  $\pi$ -Elektronen durch Hydrierungen in *meso*-Positionen nicht mehr vollständig konjugiert und eine Lochladung kann, verglichen mit dem vollständig konjugierten Zustand, weniger gut stabilisiert werden und die N1s Bindungsenergie der reduzierten Spezies ist höher.



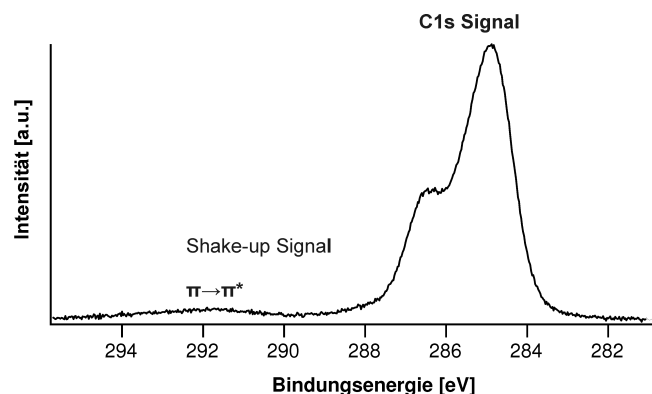


Abbildung 2.22.: Shake-up Signal eines  $\pi \rightarrow \pi^*$  Überganges bei einem C1s-Signal von DBV<sup>2</sup> auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup>,  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

### 2.3.1.5.2 Shake-up Signale

„Shake-up“-Signale werden beobachtet, wenn das entstandene Ion nach dem Photoionisationsprozess nicht im Grundzustand (des Ions) vorliegt. Es besteht die endliche Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion nach der Photoionisation in einem angeregten Zustand vorliegt. Dieser liegt energetisch einige eV oberhalb seines Grundzustandes. Es resultiert ein Signal welches um diesen Energieunterschied verschoben bei höherer Bindungsenergie liegt. Entsprechend ist die kinetische Energie des Photoelektrons geringer, da ein Teil der Energie in dem angeregten Zustand steckt. Besonders häufig werden shake-up Signale bei aromatischen Verbindungen beobachtet. Es handelt sich um ein, meist deutlich weniger intensives, Signal, dessen „Bindungsenergie“ etwa 6–7 eV höher liegt als das korrespondierende C1s Signal (s. Abb. 2.22). Dieses shake-up Signal wird durch einen  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang verursacht. [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992] Da Photoelektronensignal und shake-up Signal nicht durch unterschiedliche Anfangszustände verursacht werden, sondern die Zustände nach der Ionisierung unterschiedlich sind, spricht man auch von einem *final-state* Effekt.

Im Falle paramagnetischer Verbindungen, z.B. bei Übergangsmetallen, kann ein shake-up Signal ähnlich intensiv wie das eigentliche Hauptsignal werden. In einigen Fällen können relative Lage und Intensität der shake-up Signale zur Identifizierung des chemischen Zustandes beitragen, z.B. bei Kupfer- und Cobaltoxiden<sup>66</sup> [WANDEL, 1982].

### 2.3.1.5.3 Ghost-Lines

Die sogenannten „Ghost-Lines“ beobachtet man nur an Apparaturen mit klassischen – nicht-monochromatischen – Röntgenröhren. Es sind Signale, die auftreten, wenn neben der charakteristischen Röntgenstrahlung der Anode auch andere Photonenenergien signifikant zum Spektrum der anregenden Strahlung beitragen. Dies ist der Fall, wenn das Anodenmaterial verunreinigt, oxidiert oder abgenutzt ist. Es wird dann charakteristische Röntgenstrahlung anderer Elemente (z.B. Kupfer oder Silber als Trägermaterial der Anode bei abgenutzter Anode, Sauerstoff auf Grund von Oxidationen, Magnesium oder Aluminium bei Kreuzkontamination) emittiert. Ghost Lines erkennt man daran, dass Signale, die in Intensitätsverhältnis und Spin-Bahn-Aufspaltung intensiven Signalen entsprechen, um einen bestimmten Betrag verschoben, nochmals im Spektrum auftauchen.

<sup>66</sup> Unterscheidbarkeit von oktaedrischer und tetraedri-

scher Koordination in Cobaltoxiden, s. [CHUANG, BRUNDLE ET AL., 1976; OKU, HIROKAWA, 1976].

### 2.3.1.5.4 Röntgen-Satelliten Peaks

Röntgen-Satelliten Peaks sind Artefakte, die bei einer nicht monochromatisierten Röntgenröhre auftreten können. Diese Signale sind in Intensität und Energieabstand zum korrespondierenden Hauptsignal charakteristisch für das jeweilige Anodenmaterial. Das Spektrum einer nichtmonochromatisierten Röntgenröhre enthält Beiträge der Feinstruktur der  $K\alpha$ -Strahlung sowie  $K\beta$ -Strahlung. Die Photonenenergie dieser Strahlung ist höherenergetisch, was zu einer höheren kinetischen Energie des Photoelektrons führt, entsprechend wird dieses bei kleinerer Bindungsenergie detektiert (s. Tabelle 2.2). Meist sind im Spektrum nur die  $\alpha_3$ , ggf. bei sehr intensiven Signalen,  $\alpha_4$  Satelliten-Signale sichtbar (s. Abb 2.23)

	$\alpha_{1,2}$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$\alpha_5$	$\alpha_6$	$\beta$
relative Verschiebung [eV] zu Mg- $K\alpha_{1,2}$	0	8,4	10,1	17,6	20,6	48,7
relative Intensität zu $\alpha_{1,2}$	1	0,080	0,041	0,006	0,005	0,005
relative Verschiebung [eV] zu Al- $K\alpha_{1,2}$	0	9,8	11,8	20,1	23,4	69,7
relative Intensität zu $\alpha_{1,2}$	1	0,064	0,032	0,004	0,003	0,006

Tabelle 2.2.: Röntgen-Satelliten Signale: Energien und Intensität [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]

### 2.3.1.5.5 „Umgebungs“-Artefakte

Unter „Umgebungsartefakten“, werden hier alle die Artefakte verstanden, die nicht auf Veränderungen der Probenveränderung (wie z.B. Strahlschäden) oder durch die verwendete Experimentierapparatur zwingend physikalisch bedingt (z.B. Ghost-Lines) sind. Sie werden durch Prozesse in der Umgebung der Experimentierapparatur verursacht.

Bei der SoLiAS-Apparatur sind vor allem mechanische Erschütterungen und Lageänderungen zu beachten, da sich in diesem Fall die Orientierung der Apparatur zu dem fein fokussierten Synchrotronstrahl geringfügig ändert. Derartige Effekte machen sich in einer Änderung der Intensität des Spektrums bemerkbar, die bei mehrfachen Scans nicht reproduzierbar sind. Diese Effekte können auch schon bei Tätigkeiten zur Probenpräparation während einer XPS-Messung auftreten<sup>67</sup>.

Die Bonner XPS-Apparatur ist unempfindlicher gegenüber mechanischen Einwirkungen während der Messung. Allerdings hat sich hier gezeigt, dass Schaltvorgänge in elektrischen Verbrauchern<sup>68</sup>, die an der gleichen elektrischen Unterverteilung angeschlossen sind, zu Artefakten im Spektrum führen können. Diese zeigen sich typischerweise in Form von sehr scharfen Linien (typischerweise eine Messschrittweite), deren Intensität mindestens den intensivsten Signalen entspricht, meist jedoch erheblich höher ist.

### 2.3.1.5.6 Strahlschäden

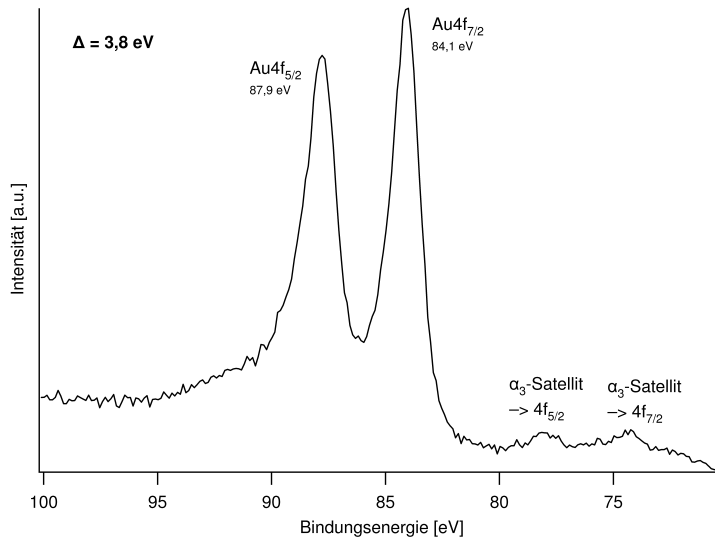
Eine Messung, unabhängig welcher Art, bewirkt eine, zumindest auf quantenmechanischer Ebene nachweisbare, Änderung am Messobjekt. Dies ist eine elementare Forderung der HEISENBERGSchen Unschärferelation (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie z.B. [LEVINE, 2003] und Physik z.B. [GERTHSEN, VOGEL, 1999]).

Röntgenstrahlung, wie sie bei XPS verwendet wird, ist eine energiereiche elektromagnetische Wellenstrahlung. Diese ist in der Lage, chemische Bindungen zu spalten und Moleküle

<sup>67</sup> Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Experimentator bei der Probenpräparation auf den Trittflächen der SoLiAS-Apparatur steht. Die Körpermasse führt zu einer minimalen Lageänderung der Apparatur,

was sich in kleinen Intensitätsänderungen niederschlägt.

<sup>68</sup> Besonders häufig sind dies Schaltvorgänge von normalen Schreibtischlampen.



**Abbildung 2.23.:** Au4f<sub>7/2</sub>-Spektrum einer mit Gold besputterten (interner Kalibrierstandard) Pulverprobe (ZnO mit Eisen dotiert), präpariert auf doppelseitig adhäsivem Graphittape (Servicemessung für Kooperationspartner.). Man erkennt die Spin-Bahn-Aufspaltung des 4f-Signals und  $\alpha_3$ -Satellitensignale. Die Satellitenpeaks erscheinen 9,8 eV zu niedriger Bindungsenergie hin verschoben (Al-K $\alpha$ -Strahlung). Man erkennt auch den zu höherer Bindungsenergie hin ansteigenden Untergrund.

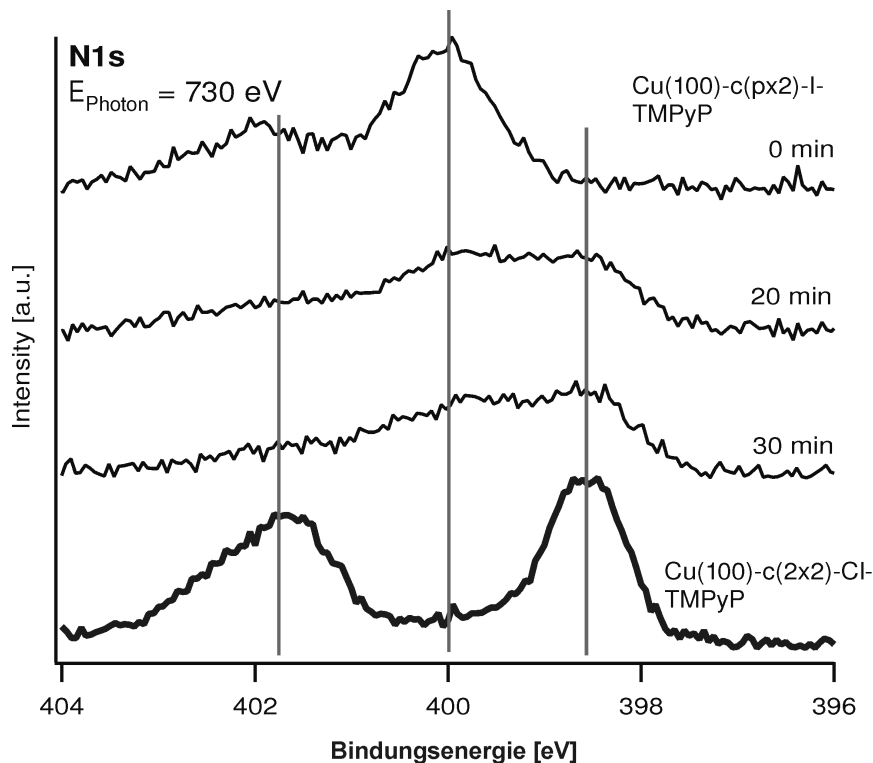
und Elemente zu ionisieren (was bei XPS ja ausgenutzt wird). Dies ist natürlich auch eine Veränderung der ursprünglichen Spezies. Ebenfalls können Sekundärelektronen zu einer (reduktiven) Veränderung der Probe beitragen. Diese Phänomene werden im Folgenden als Strahlschäden bezeichnet.

Wird zur Erzeugung der Röntgenstrahlung eine Röntgenröhre verwendet, so ist der Photonenfluss vergleichsweise gering. Deshalb steigt die Konzentration „geschädigter“ Moleküle der Probe auch nur langsam an. Lediglich nach sehr langer Bestrahlungsdauer ist ein signifikanter Anteil der Probe geschädigt, so dass dieser als eigene Spezies in einem XP-Spektrum detektiert wird. Anders verhält es sich bei Verwendung von Synchrotronstrahlung. Der Photonenfluss ist um Größenordnungen höher, ebenfalls die Ausbeute an Sekundärelektronen. Signifikante Anteile der „geschädigten“ Spezies beobachtet man deshalb bereits nach wenigen Sekunden bzw. Minuten. Der Strahlschaden lässt sich allerdings auch technisch nutzen zur Röntgen-Lithografie<sup>69</sup> mit Synchrotronstrahlung [ROODENKO, GENSCHE ET AL., 2007].

Eine Spezies, die durch Einwirkung von Röntgenstrahlung oder Sekundärelektronen entsteht, kann man, da XPS sensitiv für Veränderungen der chemischen Zusammensetzung ist, im XP-Spektrum erkennen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Strahlschadenpezies einen anderen Oxidationszustand aufweist, der zu einer signifikanten chemischen Verschiebung führt.

Strahlschäden zeigen sich in XP Spektren durch die zeitliche Intensitätsänderung einer Spezies, die meist mit dem gleichzeitigen Auftreten einer neuen Spezies im Spektrum bei anderer Bindungsenergie begleitet wird. Abbildung 2.24 zeigt die Veränderung des N1s Signal von TMPyP (ein Porphyrin, s. Kapitel 5). Gleichzeitig ist in der Abbildung zu erkennen, dass

<sup>69</sup> Als Substrate die zersetzt werden sollen eignen sich z.B. Nitrobenzene [ROODENKO, GENSCHE ET AL., 2007].



**Abbildung 2.24.:** Beispiel für Strahlenschäden organischer Moleküle (hier das Porphyrin TMPyP) und die Abhängigkeit vom Substrat. Die Veränderung des Spektrums mit fortschreitender Bestrahlungsdauer ist typisch für Strahlenschäden. Hier nimmt die Intensität bei 400 eV und besonders bei 402 eV ab, während ein neues Signal bei etwa 398,5 eV entsteht, das zum Spektrum beiträgt. Auf der iodidbedeckten Kupferoberflächen verändert sich die Signalform rasch, während das Signal auf dem chloridbedeckten Substrat längere Zeit unverändert bleibt, wie Abbildung 5.16 (S. 203) zeigt.

auch das Substrat einen erheblichen Einfluss auf die Ausprägung eines Strahlenschadens hat. Im allgemeinen ist die Elektronenausbeute bei schweren Elementen stärker ausgeprägt. In der Abbildung ist dies erkennbar daran, dass die Spektren auf dem iodidbedeckten Substrat eine deutliche Änderung zeigen, auf dem chloridbedeckten Substrat jedoch nicht (s. Abschn. 5.3.2.2.2). Auch shake-up Signale können von Strahlenschäden beeinflusst werden. Besonders anfällig für Strahlenschäden sind organische und nichtmetallische Verbindungen und Ionen (z.B. Sulfat/Sulfit). Um den Einfluss von Strahlenschäden zu minimieren, erfolgt die Messung „strahlempfindlicher“ Signale unmittelbar nach Öffnen des Beamshutters bzw. eines Ventiles in der Beamline, welches die Strahlung vollständig absorbiert. Da Synchrotronstrahlung sehr fein fokussiert ist, kann man nach Schließen des Beamshutters die Probe ein wenig in  $x$ - oder  $y$ -Richtung verschieben, um einen weiteren Teil der Kristalloberfläche zu untersuchen, der noch nicht der Strahlung ausgesetzt war. In einigen Fällen erfolgte aber auch gerade die Untersuchung einer bestimmten Stelle der Probe, um den Einfluss des Strahlenschadens zu untersuchen (s. Abschn. 4.2.8).

### 2.3.1.6 Auswertung von XP-Spektren

#### 2.3.1.6.1 Energiekalibrierung

Die gemessene Intensität wird bei XP-Spektren üblicherweise gegen die Bindungsenergie  $E_b$  aufgetragen.  $E_b$  entspricht dem Unterschied zwischen Orbitalenergie und Energie der Fermi-Kante  $E_F$ . Der Nullpunkt der Bindungsenergieskala entspricht also  $E_F$ .

Bei BESSY wird zunächst die Intensität der Photoelektronen-Signale gegen die kinetische Energie der Elektronen aufgetragen. Es ist daher nötig, die Energieskala auf Bindungsenergien umzurechnen. Elektronen aus der Fermikante haben die höchste kinetische Energie. Sie wird bestimmt als der Energiewert, der dem Wendepunkt der Fermikante entspricht.<sup>70</sup> Ist es bei bestimmten Proben nicht möglich, die Fermi-Kante deutlich aufzulösen, so kann hilfsweise auf ein Signal zurückgegriffen werden, welches unabhängig von der gewählten Präparation bei konstanter Bindungsenergie gemessen wird. Bei den Systemen, welche in dieser Arbeit untersucht wurden, haben sich besonders das  $\text{Cu}3p_{3/2}$  und das  $\text{Au}4f_{7/2}$  Signal<sup>71</sup> als geeignet erwiesen.

#### 2.3.1.6.2 Untergrundabzug und Normierung

Für das Anfitten von Spektren muss der durch Streuprozesse verursachte Untergrund abgezogen werden. Für den quantitativen Vergleich von Signalintensitäten müssen am Synchrotron gemessene Spektren auf gleichen Ringstrom normiert werden.

XPS Signale weisen immer eine gewisse Assymetrie auf. Ein Teil der emittierten Photoelektronen erfährt Streuprozesse im Festkörper, wobei ein Teil der kinetischen Energie abgegeben wird. Als Konsequenz verlassen Photoelektronen mit geringerer kinetischer Energie (d.h. bei scheinbar höherer Bindungsenergie) den Festkörper. Daher weisen XP Spektren zu höherer Bindungsenergie hin einen höheren Untergrund auf (s. Abb. 2.23). Bei schlecht monochromatisierter Strahlung kann ein Untergrund ebenfalls durch Photoelektronen hervorgerufen werden, die durch hochenergetische Bremsstrahlung hervorgerufen werden.

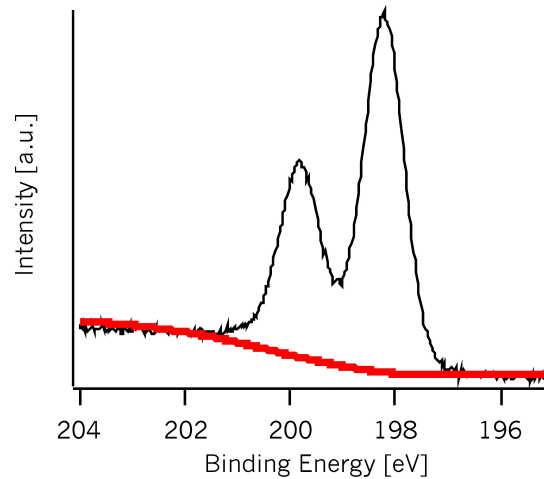
Für die Korrektur dieses Untergrundes existieren verschiedene Funktionen. Im einfachsten Fall wird zwischen oberer und unterer (bezogen auf Bindungsenergie) Signalgrenze der Untergrund linear abgezogen. Dieses Verfahren berücksichtigt die tatsächliche Form des Untergrundes jedoch nur unzureichend und kann daher nur bei schmalbandigen s-Signalen oder Signalen mit geringer Spin-Bahn-Aufspaltung ( $\Delta < 2$  eV) sinnvoll angewendet werden. Eine andere Methode geht auf SHIRLEY zurück, und wurde ursprünglich für den Untergrundabzug von Valenzband Spektren verwendet [SHIRLEY, 1972]. Das Integral *unter* dem Signal gilt als Maß für die Zahl der inelastisch gestreuten Elektronen. Die Integralfunktion wird von der gemessenen Intensität subtrahiert.

In dieser Arbeit wird im wesentlichen der Untergrund nach der Methode von TOUGAARD berechnet, welche sich für ein spezielles Signal auch dann noch anwenden lässt, wenn die einzelnen Peaks bis zu 40 eV voneinander entfernt sind [TOUGAARD, SIGMUND, 1982; TOUGAARD, 1989]. Aus Elektronenrückstreuungprozessen konnte eine Funktion (s. Abb. 2.25) hergeleitet

<sup>70</sup> Eine triviale Berechnung aus der am Monochromator/Undulator gewählten Anregungsenergie liefert nur näherungsweise richtige Werte, da die tatsächliche Photonenenergie einige zehntel Elektronenvolt (in einigen Fällen auch über 1 eV) von der tatsächlichen Photonenenergie abweicht. Vergleichsmessun-

gen an gesputterten polykristallinen Gold oder Silberblechen bestätigen dies.

<sup>71</sup> Das  $\text{Au}4f_{7/2}$  Signal hat sich auch als geeigneter Kalibrierstandard für Pulverproben erwiesen, die auf doppeltadhäsiven Graphit-Tape präpariert wurden und mit Gold besputtert wurden.


 Abbildung 2.25.: Tougaard-Untergrundfunktion zeigt an einem Cl<sub>2</sub>p-Spektrum

werden<sup>72</sup>, die den Untergrund für das XP Spektrum modelliert.

$$F(E) \cong j(E) - B_1 \int_E^\infty \frac{E' - E}{[C + (E' - E)^2]^2} j(E') dE' \quad (2.17)$$

Hierbei sind  $F(E)$  das primäre Spektrum,  $j(E)$  der registrierte Photoelektronenfluss,  $E$  und  $E'$  obere bzw. untere Energiegrenze,  $C = (1643 \text{ eV})^2$  und  $B_1$  ein Fitparameter. Der unbekannte Fitparameter  $B_1$  ergibt sich aus der Bedingung, dass für das primäre Spektrum bei Energien unterhalb der Peakenergie gelten muss  $F(E) = 0$ .

Die Intensität von XP Signalen hängt auch vom Photonenfluss  $f$  ab (s. Gl. 2.19). Bei einer Synchrotronstrahlungsquelle hängt dieser direkt vom Ringstrom ab (s. Abschn. 2.1.3.1). Der Ringstrom fällt nach der Injektion von Elektronen in den Speicherring exponentiell ab. Typische Werte bei BESSY (multibunch Modus) sind  $i_{\text{Ring}} = 300 \text{ mA}$  direkt nach einer Injektion und  $i_{\text{Ring}} = 150 \text{ mA}$  nach ca. 8 h (d.h. vor einer Injektion). Die bei BESSY gemessenen Spektren werden auf einen einheitlichen Ringstrom  $i_{\text{Norm}} = 100 \text{ mA}$  normiert, wenn unterschiedliche Spektren in ihrer Intensität miteinander verglichen werden sollen. Für die Normierung der Spektren wird von einer linearen Abhängigkeit zwischen Ringstrom und Signalintensität  $i_{\text{Ring}} \propto I_{\text{unnorm.}}$  ausgegangen. Die Normierung erfolgt, indem man die gemessenen Spektren durch den Ringstrom dividiert.

$$I_{\text{norm.}} = \frac{100 \cdot I_{\text{unnorm.}}}{i_{\text{Ring}}[\text{mA}]} \quad (2.18)$$

Wird eine klassische Röntgenröhre (wie an der Bonner XPS-Apparatur) benutzt, ist diese Normierung nicht notwendig, da deren Photonenfluss sich auch über den Zeitraum von mehreren Messungen nicht merklich ändert.<sup>73</sup>

<sup>72</sup> Herleitung s. [TOUGAARD, SIGMUND, 1982]

<sup>73</sup> Bei Spektren, die unter gleichen Bedingungen, z.B. eine reine Cu(100) Oberfläche, aufgenommen worden sind, kann man Änderungen der Intensität erst

nach mehreren Monaten, beobachten. Dies ist offensichtlich auf Kontaminationen, Abnutzung und Korrosion der Anodenbeschichtung zurückzuführen.

### 2.3.1.6.3 Anfitten von XP-Signalen

Wie bereits oben beschrieben entspricht die Form von XP-Signalen einer Voigt-Kurve, einer Faltung aus einer Gauss und einer Lorentz-Funktion. Eine gute Annäherung lässt sich aber auch durch eine Kurve erreichen, die sich als Resultat der Addition einer Gauss- und einer Lorentzkurve ergibt. Dieser Kurventyp wurde für die Fits in dieser Arbeit verwendet. Nach der Methode der kleinsten Quadrate lässt sich so die Form eines überlagerten Spektrums in die Beiträge chemisch unterschiedlicher Spezies aufspalten. Alle Einzelfits weisen die gleiche Lorentzbreite auf, die Gaussbreite kann für einzelne Fits (sofern dies sinnvoll erscheint) angepasst werden. Werden Signale angefittet, die üblicherweise in Dubletts aufspalten, also von *p*-, *d*- und *f*-Orbitalen, kann die durch Spin-Kopplung verursachte Intensitätsverteilung und die Spin-Bahn-Aufspaltung festgelegt werden.

Im Allgemeinen werden Signale in einem zweistufigen Annäherungsverfahren angefittet. Im ersten Schritt werden die Bindungsenergie der einzelnen Signale, deren Intensitäten und die LORENTZbreite variiert. Im zweiten Annäherungsschritt werden die GAUSSbreiten und nochmals die Bindungsenergien variiert. Ziel des Fits ist die Minimierung des  $\chi^2$ -Wertes. Bei Dublettsignalen werden Spin-Bahn-Aufspaltung und Intensitätsverhältnis grundsätzlich konstant gehalten.

Insbesondere Signale, die von vielen chemisch unterscheidbaren Atomen verursacht werden, können nicht sinnvoll in die Einzelbeiträge aller chemisch inäquivalenten Atome zerlegt werden, da die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen deutlich kleiner sind als die typische Linienbreite. Typischerweise sind hier die C1s-Spektren der Viologene und Porphyrine zu nennen. In einigen Fällen lassen sich Bereiche bestimmen, die einer bestimmten Atomgruppe in einem Molekül zuzuordnen sind. Hierbei erhält man aber häufig „Pseudosignale“, die deutlich breiter als typische XP-Signale sind.

### 2.3.1.6.4 Quantitative Auswertung von XP-Spektren

Die Intensität  $I$  eines Photoelektronensignals ist abhängig von der Zahl der Atome eines Elementes in einer bestimmten chemischen Umgebung,  $\mathcal{N}$ , dem Photonenfluss  $f$  pro  $\text{cm}^2$ , dem Wirkungsquerschnitt<sup>74</sup>  $\sigma$  des entsprechenden Orbitals, dem Faktor  $\theta$ , der die Winkelabhängigkeit zwischen Detektor und Oberflächennormale beschreibt, der Photoelektronenausbeute  $\gamma$ , der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper  $\lambda_{IMFP}$ , der bestrahlten Fläche  $A$  und der Detektor-Effizienz  $\mathcal{T}$ .

$$I = \mathcal{N} f \sigma \theta \gamma \lambda_{IMFP} A \mathcal{T} \quad (2.19)$$

Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon, welches auf die Oberfläche trifft, die Emission eines Photoelektrons bewirkt. Anschaulich kann man sich Wirkungsquerschnitte als „Trefferfläche“ vorstellen, die ein Atom einem Photonenstrahl entgegenstellt. Wirkungsquerschnitte haben deshalb auch die Dimension einer Fläche. Die üblicherweise verwendete Maßeinheit ist das Barn<sup>75</sup> ( $10^{-24} \text{ cm}^2$ ). Wirkungsquerschnitte sind abhängig vom Orbital, aus dem ein Elektron emittiert werden soll, und der Energie der anregenden Photonenstrahlung. Ein einfacher funktionaler Zusammenhang (z.B. linear, exponentiell oder logarithmisch) zwischen Wirkungsquerschnitt und Photonenenergie existiert im allgemeinen nicht (s. Abb.2.26) [YEH, LINDAU, 1985; GREEN, DECLEVA, 2005].

Die Intensität eines Signales ist proportional zur Detektor-Effizienz. Die Detektor-Effizienz  $\mathcal{T}$

<sup>74</sup> Wirkungsquerschnitte für die Photoelektronenspektroskopie sind in [YEH, LINDAU, 1985] tabelliert.

<sup>75</sup> *barn* engl.: Scheune, um die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung von Neutronen mit dem Atomkern

anzudeuten (*big as a barn*). Ein Barn entspricht der Querschnittsfläche eines mittelschweren Atomkerns. Die Einheit Barn ist vor allem in der Strahlungs- und Kernphysik üblich. [KRIEGER, 2007]

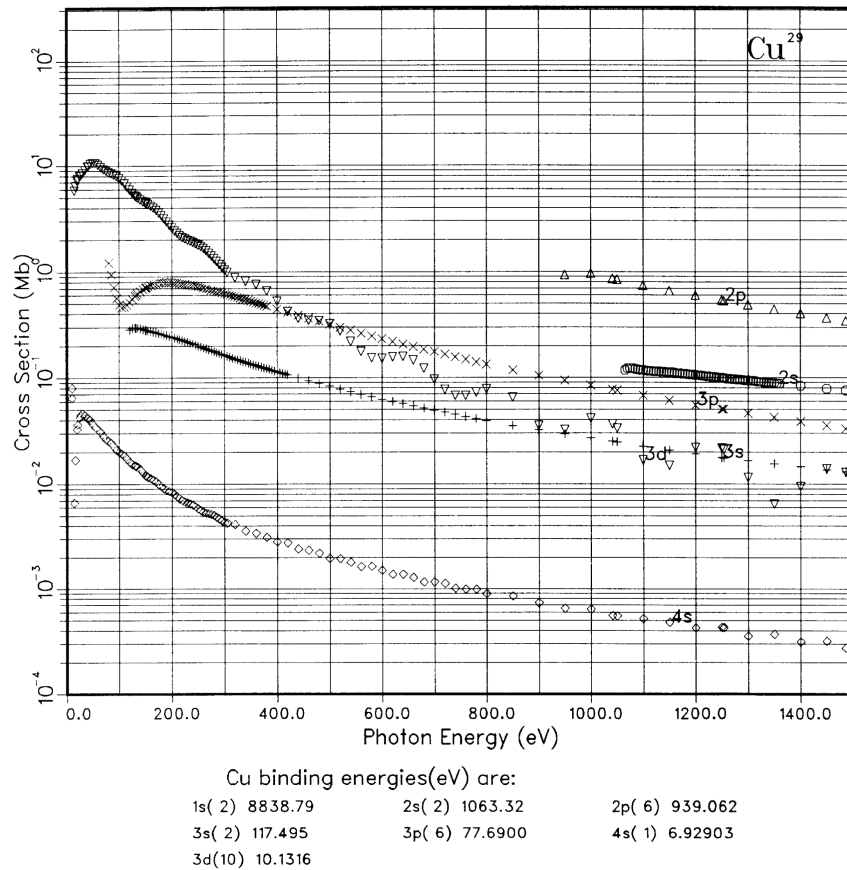


Abbildung 2.26.: Wirkungsquerschnitte [Mbarn] für verschiedene Photoelektronen-Signale von Kupfer in Abhängigkeit von der Photonenenergie [eV]. Abbildung aus [YEH, LINDAU, 1985].

hängt entscheidend von der Wahl der Passenergie im Analysator ab. Es gilt der Zusammenhang  $\mathcal{T} \propto I \propto E_{pass}^2$ . Daher ist bei Intensitätsvergleichen stets der Einfluss der Passenergie zu berücksichtigen, bzw. es müssen Messungen mit gleicher Passenergie verglichen werden. Ferner beeinflusst die Passenergie die Auflösung der gemessenen Signale. Eine höhere Passenergie führt zu einer Verbreiterung der Signale.

Die relative Konzentration<sup>76</sup> einer Spezies  $\frac{N_1}{N_2}$  an der Oberfläche lässt sich durch den Vergleich der Signale zweier Spezies und Wichtung der Signale mit den jeweiligen Wirkungsquerschnitten<sup>77</sup> ermitteln:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{I_1 \sigma_2}{I_2 \sigma_1} \quad (2.20)$$

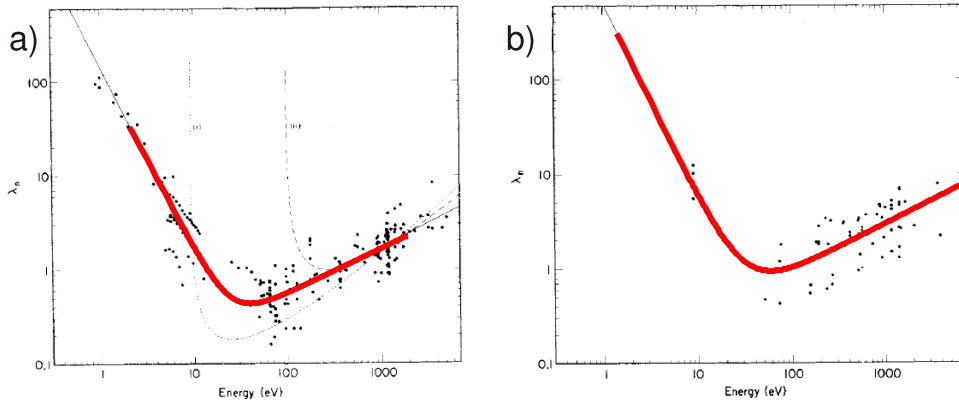
Geht es hingegen um den Anteil  $c_x$  einer Komponente in der gesamten Probe, so lässt sich Gleichung 2.20 verallgemeinern zu

<sup>76</sup> Aktuelle Arbeiten zur Quantifizierung von AES- und XPS-Daten werden von JABLONSKI in einem Übersichtsartikel referiert [JABLONSKI, 2009].

<sup>77</sup> Eigentlich den Sensitivitätsfaktoren [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992; WAGNER, DAVIS ET AL., 1981]:

$S = f \sigma \theta \gamma \lambda_{IMFP} A \mathcal{T}$ ;  $S$  muss empirisch ermittelt werden. Bei vergleichbaren Werten für  $\lambda_{IMFP}$  und Konstanz der übrigen Größen kann in guter Näherung auch  $\sigma$  verwendet werden.





**Abbildung 2.27.:**  $\lambda_{IMFP}$  [nm] in Abhängigkeit von der kinetischen Energie [eV] der Photoelektronen. a) Daten für Elemente, b) für anorganische Verbindungen. Abbildungen aus [SEAH, DENCH, 1979]. Nachträglich eingefügt wurden die dicken Kurven, für die Fitfunktion  $\lambda_{IMFP} = \frac{A}{E^2} + B\sqrt{E}$

$$c_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} = \frac{I_x/\sigma_x}{\sum_i I_i/\sigma_i} \quad (2.21)$$

Die Bestimmung des Anteiles einer Spezies an der Probe auf die beschriebene Weise ist mit einer recht großen Unsicherheit verbunden, da insbesondere  $\lambda_{IMFP}$  und  $\gamma$  matrixabhängig sind. Die Methode eignet sich daher insbesondere dafür, Tendenzen wiederzugeben und Signalintensitäten innerhalb einer Probe bzw. zwischen ähnlichen Proben zu vergleichen.

Die in Gleichung 2.19 enthaltene inelastische mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper  $\lambda_{IMFP}$  hängt wesentlich von deren kinetischer Energie  $E_{kin}$  ab. Umfassende Arbeiten von SEAH, DENCH, TANUMA, POWELL und PENN zeigten, dass es eine „universelle“ Kurve (s. Abb. 2.27) für die Abhängigkeit von  $\lambda_{IMFP}$  von der kinetische Energie der Photoelektronen gibt [SEAH, DENCH, 1979; TANUMA, POWELL ET AL., 1988; TANUMA, POWELL ET AL., 1993]. Diese hat ein Minimum bei kinetischen Energien zwischen 40 und 80 eV. In diesem Energiebereich gilt  $\lambda_{IMFP} \lesssim 1$  nm. SEAH und DENCH fanden empirisch folgende Gleichung für  $\lambda_{IMFP}$ :

$$\lambda_{IMFP} = \frac{A}{E_{kin}} + B\sqrt{E_{kin}} \quad (2.22)$$

Hierbei sind  $A$  und  $B$  stoffspezifische Konstanten.  $\lambda_{IMFP}$  kann sowohl in ML und nm als auch in einer Oberflächendichte  $d$  in  $\text{mg}/\text{m}^2$  berechnet werden. Tabelle 2.3 zeigt empirisch ermittelte Werte für  $A$  und  $B$ .

Material	$A_{nm}$	$B_{nm}$	$A_{ML}$	$B_{ML}$	$A_d$	$B_d$
Gold	177	0,054	688	0,209	3400	1,036
Elemente	143	0,054	538	0,210	2220	0,336
Anorganische Verbindungen	641	0,096	2170	0,365	3630	0,298
Organische Verbindungen	31	0,064			49	0,110
adsorbierte Gase		0,064				

**Tabelle 2.3.:** Werte für die Konstanten  $A$  und  $B$  in Gleichung 2.22.  $\lambda_{IMFP}$  kann in nm, ML oder als Oberflächendichte [ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ] berechnet werden. Für Energien  $E_{kin} < 150$  eV gilt:  $\lambda_{IMFP} = \frac{B}{E^2}$  [SEAH, DENCH, 1979]

$\lambda_{IMFP}$  korreliert direkt mit der Informationstiefe von XP-Signalen. Bei Verwendung von Synchrotronlicht kann die Energie der anregenden Photonen  $E_{photon}$  prinzipiell frei gewählt werden. Es ist so möglich, dass ein bestimmtes Element besonders oberflächensensitiv gemessen werden kann, wenn  $E_{photon}$  so gewählt wird, dass  $E_{kin} \approx 60$  eV beträgt. Für die Intensität des Photonensignals in Abhängigkeit von seiner Tiefe  $z$  senkrecht zur Oberfläche gilt ein dem LAMBERT-BEER-Gesetz<sup>78</sup> formal identischer Ausdruck:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{IMFP}}\right) \quad (2.23)$$

Es ist so möglich, auf die Dicke einer Adsorbatschicht zu schließen<sup>79</sup>, wenn die Intensität eines Signales bei verschiedenen Anregungsenergien gemessen wird. Das ist, neben der hohen Brillanz, ein entscheidender Vorteil von Synchrotronstrahlung für XPS-Studien.

Die geschickte Wahl der Informationstiefe stellt auch eine Perspektive dar für die nicht-destruktive Gewinnung von Tiefenprofilen und eine 3-dimensionale Abbildung der obersten Lagen einer Probe, was scharf fokussierte Synchrotronstrahlung erfordert [TOUGAARD, 2010].

### 2.3.2 Ionenstreu-spektroskopie (LEIS/ISS)

Die Streuung niederenergetischer Ionen (LEIS)<sup>80</sup> ist eine Methode, die – extrem oberflächensensitiv – Informationen über die Probenoberfläche liefert. Bei der Ionenstreuung werden Ionen (meistens leichte Edelgasionen) auf die Probe geschossen. Die Energie der elastisch gestreuten hängt von der Masse des Streuatoms ab, so dass Aussagen über die elementare Zusammensetzung möglich sind. Im Falle von LEIS liegt die Primärenergie der Ionen üblicherweise zwischen 200 und 2000 eV. Während der Messung werden kontinuierlich Atome von der Oberfläche abgetragen („sputtern“). Dies ermöglicht den Zugang zu Informationen über den Verlauf der Zusammensetzung senkrecht zur Oberfläche.

Im Folgenden wird die Methode kurz beschrieben, wobei ein Schwerpunkt auf der Elementaranalyse der Oberfläche liegt. Ausführliche Darstellungen der Methode findet sich in [NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993; O’CONNOR, 2012].

#### 2.3.2.1 Aufbau der LEIS-Apparatur

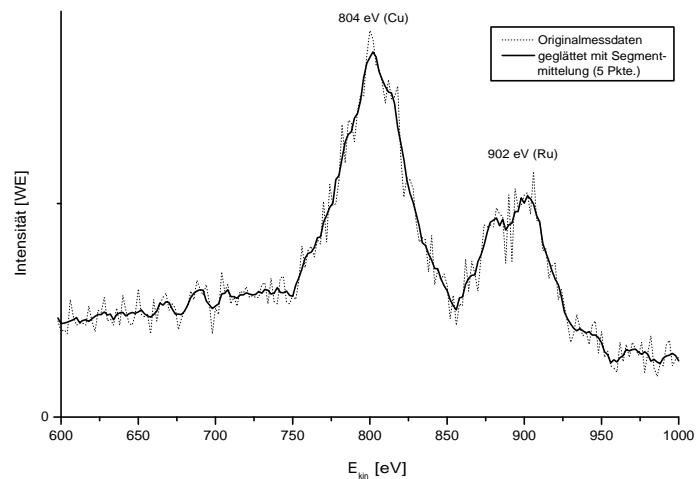
Als Ionenquelle für die LEIS-Messungen dient eine Breitstrahlionenkanone (Varian), die im Aufbau an ein Bayard-Alpert-Ionisationsmanometer angelehnt ist. Die Ionisation der Edelgasionen erfolgt durch Elektronenstoßionisation. Derartige Ionenkanonen werden üblicherweise zur Oberflächenpräparation („Sputtern“) genutzt. Durch den nachträglichen Einbau eines differenziellen Pumpsystems und der Möglichkeit, wahlweise Argon oder Helium mit einem Feindosierventil direkt in die Ionisationskammer einzuleiten, kann sie auch für einfache LEIS-Experimente genutzt werden. Die Experimente dieser Arbeit werden mit

<sup>78</sup> Das LAMBERT-BEER-Gesetz wird in der UV-VIS-Spektrometrie genutzt, um von der Absorption  $A$  auf die Konzentration  $c$  eines Stoffes zu schließen:  $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l$ ;  $\epsilon$  – Absorptionskoeffizient,  $l$  – Schichtdicke. vgl. [SKOOG, LEARY, 1996; KUNZE, SCHWEDT, 1996]

<sup>79</sup> Bei const. Photonenenergie können derartige Infor-

mationen aus winkelaufgelösten Spektren gewonnen werden [HENZLER, GÖPEL, 1994].

<sup>80</sup> engl. Low Energy Ion Scattering, manchmal auch nur als Ion Scattering Spectroscopy (ISS) bezeichnet. Dieser Abschnitt ist – überarbeitet und erweitert – übernommen aus [BREUER, 2006D].



**Abbildung 2.28.:** LEIS-Spektrum des reinen Ru-Kristalls. Auf Grund des großen Fokus des Ionenstrahls wird auch der Probenhalter aus Kupfer getroffen.

Helium-Ionen durchgeführt. In der Hauptkammer wird üblicherweise ein Druck zwischen  $8 \cdot 10^{-6}$  mbar und  $1,5 \cdot 10^{-5}$  mbar aufrechterhalten.

Eine orts aufgelöste Analyse der Oberflächenzusammensetzung ist mit dieser Apparatur nicht möglich, da der Ionenstrom einen verhältnismäßig kleinen Fokus aufweist. Bei Verwendung kleiner Kristalle können Bestandteile des Probenhalters Artefakt-Signale hervorrufen wie in Abbildung 2.28 am Beispiel eines kleinen reinen Ruthenium-Kristalls gezeigt. Neben dem Signal für Ruthenium ist auch noch ein Signal für Kupfer zu erkennen. Dies liegt daran, dass auf Grund der geringen Fokussierung des Ionenstrahls auch der Probenhalter getroffen wird und die daran gestreuten Ionen ebenfalls detektiert werden. Der Ruthenium-Kristall hat jedoch einen deutlich geringeren Durchmesser (4 mm) als die in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Kupfer-Kristalle (8 mm).

Die gestreuten Ionen werden mit einem bipolaren Halbkugelanalysator (Specs EA 10 plus) nachgewiesen. Während der Messung wird die Transmissionsenergie des Analysators verändert und die gemessene Intensität gegen die Energie aufgetragen. Für die Messung eines LEIS-Spektrums im Energiebereich von 0–1000 eV benötigt man 50 sec/Scan. Analysator und Ionenquelle sind in einem festen Winkel montiert, so dass sich ein fester Gesamtstreuungswinkel  $\theta = 120^\circ$  ergibt. Abbildung 2.29 zeigt dies schematisch.

Da die so aufgenommenen Spektren häufig ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen, können zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses mehrere Spektren aufgenommen werden, die dann aufaddiert werden (Scharmittelung). Eine nachträgliche Segmentmit-

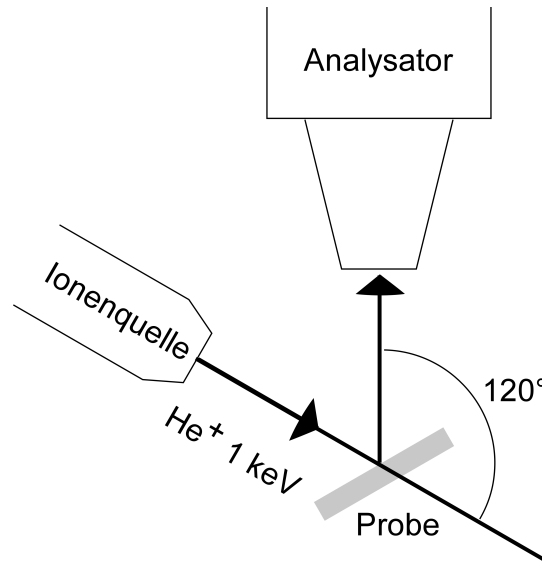


Abbildung 2.29.: Schematische Abbildung der Anordnung von Ionenquelle, Probe und Analysator

telung<sup>81</sup> (gleitender Durchschnitt) zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses kann ebenfalls durchgeführt werden [SKOOG, LEARY, 1996; GRANT, 1984]

### 2.3.2.2 Theorie

Die Streuung niederenergetischer Ionen an Oberflächen lässt sich mit der klassischen Theorie elastischer Stöße [GERTHSEN, VOGEL, 1999] erklären. Da die Wellenlängen von Ionenstrahlen sehr viel kleiner sind als übliche Gitterabstände im Festkörper, ist die Anwendung der klassischen Streutheorie zur Beschreibung der Energie gestreuter Ionen zulässig. Nach der DE BROGLIE-Gleichung (Gleichung 2.29) beträgt die Wellenlänge von 1 keV He<sup>+</sup>-Ionen 450 fm. Für die Energie  $E_f$  des gestreuten Ions gilt auf Grund der Energie- und Impulserhaltung [NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993; WOODRUFF, DELCHAR, 1994]

$$E_f = E_i \cdot \frac{(\cos \theta \pm \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta})^2}{(1 + A)^2} \quad (2.24)$$

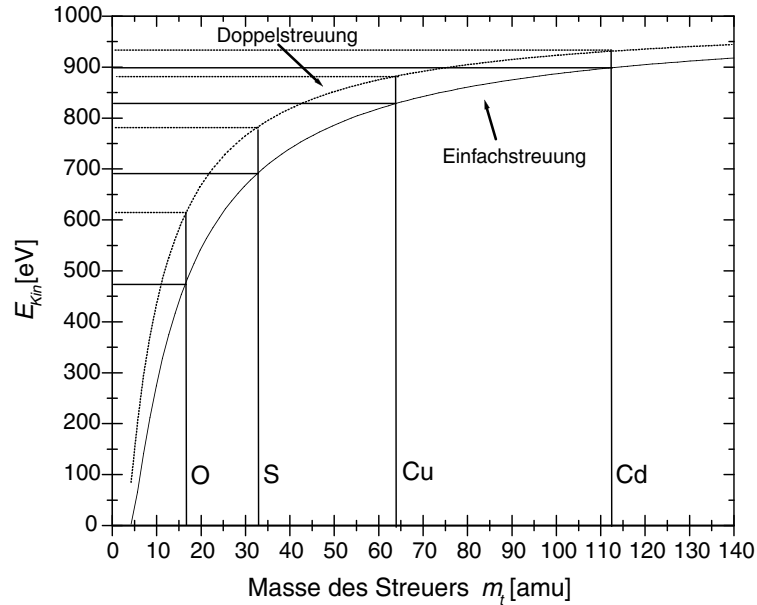
Hierbei ist  $E_i$  die Energie des stoßenden Ions vor dem Stoß mit der Oberfläche,  $\theta$  der Streuwinkel (die Richtungsänderung) des Projektils und  $A = \frac{m_T}{m_P}$ .  $m_P$  ist die Masse des gestoßenen Teilchens – des Targets – und  $m_P$  die Masse des stoßenden Ions – des Projektils. Abbildung 2.30 zeigt diesen Zusammenhang grafisch. Das Energiespektrum der gestreuten Ionen zeigt direkt die elementare Zusammensetzung der Oberfläche, da die Energy der gestreuten Ionen bei festem Streuwinkel  $\theta$  nur von dem Massenverhältnis von Target zu Projektil

<sup>81</sup> Bei der Segmentmittelung (bzw. gleitendem Durchschnitt  $\langle y \rangle_m(x)$ ) der Ordnung  $m$  wird der Messwert  $y(x)$  durch das arithmetische Mittel aus  $m = 2n + 1$  Datenpunkten ersetzt. In der Spektroskopie wird üblicherweise der zentrierte gleitende Durchschnitt

$$\langle y \rangle_m(x) = \frac{1}{2n+1} \sum_{i=-n}^n y(x+i)$$

verwendet, bei dem jeweils der arithmetische Mit-

telwert aus dem zentralen Wert an der Stelle  $x$  und jeweils  $n$  Datenpunkten in positiver wie negativer Richtung gebildet wird.



**Abbildung 2.30.:** Abhängigkeit der Energie der gestreuten Ionen von der Masse des Targetatoms für Einfach- und Doppelstreuung bei einem Streuwinkel von  $120^\circ$  und Beschuss mit  $\text{He}^+$ -Ionen mit einer Primärenergie von 1000 eV

abhängt. Dies erklärt die Anwendbarkeit von LEIS für die qualitative Elementaranalyse von Oberflächen.

Abbildung 2.31 zeigt ein typisches LEIS-Spektrum eines Kupferkristalls nachdem eine CdS-Monolage auf den Kupferkristall elektrochemisch aufgebracht wurde.<sup>82</sup> Die Signale können Sauerstoff (470 eV), Schwefel (685 eV), Cu (834 eV) und Cd (927 eV) zugeordnet werden. Das intensive breite Signal bei niedriger kinetischer Energie wird durch ionisierte Oberflächenatome erzeugt und trägt deshalb keine Strukturinformation [GON, CORTENRAAD ET AL., 2000; BOERMA, 2001].

Es kann in LEIS Experimenten jedoch auch zu Mehrfachstreuungen kommen (siehe Abbildung 2.32). Mehrfachstreuungen sind daran erkennbar, dass weitere Signale, bei höherer kinetischer Energie, auftreten. Die Signale, welche durch Mehrfachstreuungen verursacht werden, treten bei einer höheren kinetischen Energie auf, da der Energieverlust der gestreuten Ionen im Falle von Mehrfachstreuungen bei gleichem Gesamtstreuwinkel geringer ist. Die Neutralisierungswahrscheinlichkeit der Ionen ist jedoch im Falle von Mehrfachstreuungen höher als bei Einfachstreuungen, da die Verweilzeit des Iones in der Nähe der Oberfläche größer ist. Verwendet man Edelgasionen und detektiert nur die gestreuten Ionen, werden Doppelstreuungen deshalb selten beobachtet, was für die Elementaranalytik der Oberfläche vorteilhaft ist. Noch kompliziertere Mehrfachstreuungen sind, wegen der noch höheren Neutralisierungswahrscheinlichkeit, zu vernachlässigen. Die Auswertung von Mehrfachstreuungen erlaubt aber Rückschlüsse auf die geometrische Struktur der Oberfläche. Struktursensitive Experimente werden deshalb bevorzugt mit Alkalimetallionen oder Detektion der gestreuten Ionen und neutralen Atome durchgeführt. Neutralisationseffekte sind bei Alkalimetallionen vernachlässigbar im Vergleich zu Edelgasionen. [WOODRUFF, DELCHAR, 1994; NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993; O'CONNOR, 2012]

<sup>82</sup> Eine ausführliche Diskussion der Spektren erfolgt im experimentellen Teil dieser Arbeit.

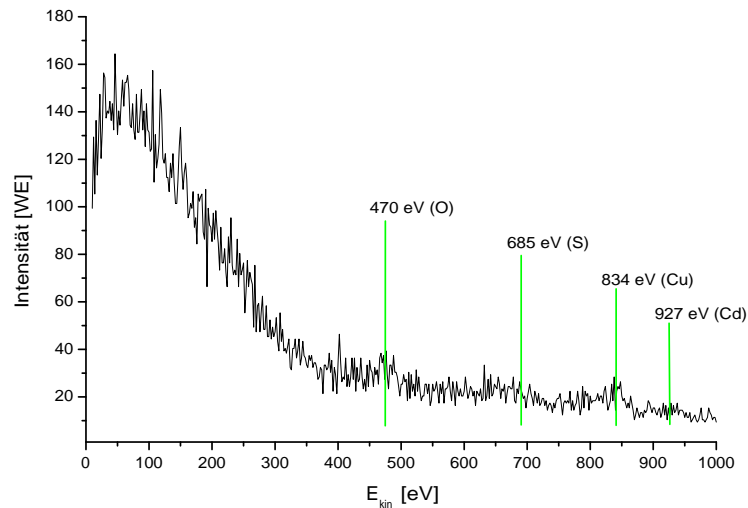


Abbildung 2.31.: Beispiel für ein typisches 1 keV He<sup>+</sup>-LEIS-Spektrum nachdem elektrochemisch eine CdS-Monolage auf den Cu-Kristall aufgebracht wurde. (Additive Mittelung über drei Scharen)

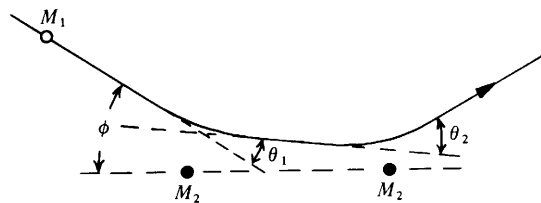


Abbildung 2.32.: Schematische Abbildung einer Doppelstreuung [WOODRUFF, DELCHAR, 1994]

Gleichung 2.24 erlaubt die Bestimmung der Massenauflösung bei bekannter Energieauflösung  $\frac{E}{\Delta E}$ . Für  $A > 1$  erhält man:

$$\frac{m_T}{\Delta m_T} = \frac{E}{\Delta E} \cdot \frac{2A}{A+1} \cdot \frac{(A + \sin^2 \theta - \cos \theta \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta})}{(A^2 - \sin^2 \theta + \cos \theta \sqrt{A^2 - \sin^2 \theta})} \quad (2.25)$$

Die Massenauflösung wird wesentlich von der Monochromatizität des verwendeten Ionenstrahls beeinflusst. Die Energiedispersion der verwendeten Ionenkanone liegt bei etwa 10 eV. Gleichung 2.25 zeigt, dass bei konstanter Energieauflösung  $\frac{E}{\Delta E}$ , die beste Massenauflösung bei einem Massenverhältnis  $A \approx 1$  erreicht wird, was durch die Verwendung schwerer Ionen erreicht werden kann. Auch eine hohe Energieauflösung, die, bei konstanter Energiedispersion, eine hohe Primärenergie erfordert, verbessert die Massenauflösung. Beide Fälle führen jedoch zu einer höheren Abtragung der Oberfläche. Auf Grund der Energiedispersion des Primärstrahls, des Akzeptanzwinkels des Analysators und der thermischen Bewegungen der Oberflächenatome sind die Signale etwa 20–40 eV breit. Es können also nur Massen getrennt werden, die Signale erzeugen, die weit genug voneinander getrennt sind (typischerweise mind. 30 eV).

LEIS ist eine extrem oberflächensensitive Methode, bei der häufig nur die an der obersten

Lage der Oberfläche gestreuten Ionen, den Analysator erreichen. Dringen Ionen in den Festkörper ein, so haben sie eine erheblich höhere Neutralisierungswahrscheinlichkeit als Ionen, die nur an der Oberfläche gestreut werden und erheblich kürzer mit dem Substrat in Kontakt sind. Nur sehr wenige Ionen, welche an tieferen Lagen gestreut werden, verlassen den Festkörper als Ionen. Im Falle von 1 keV He<sup>+</sup>-Ionen liegt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Ion einen metallischen Festkörper wieder verlassen kann, bei weniger als 10%. [NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993]

Im Gegensatz zu XPS oder LEED ist LEIS eine destruktive Methode, d.h. die Oberfläche wird bei der Messung kontinuierlich abgetragen. Dieser Abtragungseffekt ist im Falle von Argon-Ionen wesentlich stärker ausgeprägt als bei Heliumionen.<sup>83</sup> Dieser Effekt lässt sich aber ausnutzen, um ein oberflächennahes Tiefenprofil der Probenzusammensetzung zu erhalten. Die auf diese Weise gewonnenen Erkenntnisse aus LEIS-Messungen können durch XPS-Messungen ergänzt werden (vgl. hierzu Abb. 2.13).

Prinzipiell ermöglicht die Messung der Intensität als Funktion der Energie der gestreuten Ionen bei einem festen Streuwinkel die quantitative Analyse der Oberflächenzusammensetzung. Während die Energieverteilung der gestreuten Ionen unabhängig von der Natur der Wechselwirkung zwischen Edelgasion und Oberflächenatom ist, hängt die Intensität des beobachteten Signals in hohem Maße von der Art der Ion-Atom-Wechselwirkung ab. Die Intensität des gestreuten Ionenstrahls  $I$ , die Zahl der detektierten He<sup>+</sup>-Ionen, hängt linear von dem differentiellen Wirkquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ , der Intensität des Primärstrahles  $I_0$ , dem Abschirmfaktor  $S$  (der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, dass ein Oberflächenatom vom Primärstrahl getroffen wird), der Wahrscheinlichkeit  $P^+$ , dass ein Ion nicht neutralisiert wird, der Transmissionsfunktion des Analysators  $T$ , dem Akzeptanzraumwinkel  $\Delta\Omega$  und der Zahl  $N$  der Streuzentren an der Oberfläche ab [NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993; YOUNG, HOFLUND ET AL., 1990]:<sup>84</sup>

$$I = \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot I_0 \cdot S \cdot P^+ \cdot T \cdot \Delta\Omega \cdot N \quad (2.26)$$

Der differentielle Wirkquerschnitt hängt vom Ion-Atom-Wechselwirkungspotenzial ab. Analytische Ausdrücke zur Beschreibung des Wechselwirkungspotenzials sind nur für wenige Fälle bekannt. Im Energiebereich von LEIS nimmt man im Allgemeinen ein repulsives Potenzial zwischen den Atomkernen an, wobei die Elektronen ebenfalls einen gewissen Beitrag leisten. Zur Beschreibung werden häufig modifizierte Coulomb-Potenziale genutzt. [WOODRUFF, DELCHAR, 1994; NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993]

Gleichung 2.26 gilt auch für Oberflächen, auf denen eine andere Spezies adsorbiert ist. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Neutralisationswahrscheinlichkeit an der Adsorbatoberfläche von der reinen Substratoberfläche abweichen kann. Auch die Oberflächendichte des Adsorbats, die sowohl von der Art des Adsorbats als auch vom Bedeckungsgrad abhängt, muss berücksichtigt werden. Für die Intensität der gestreuten Ionen an Adsorbaten gilt folgender Zusammenhang:

$$I_{Ad} = \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot I_0 \cdot S \cdot P_{Ad}^+ \cdot T \cdot \Delta\Omega \cdot N_{Ad} \quad (2.27)$$

Hierbei sind  $P_{Ad}^+$  die Ionenüberlebenswahrscheinlichkeit eines am Adsorbat gestreuten Ions und  $N_{Ad}$  die Oberflächendichte des Adsorbats. Da  $N_{Ad}$  bis zu einer Bedeckung von einer Monolage linear mit dem Bedeckungsgrad ansteigt, ändert sich auch  $I_{Ad}$  linear mit dem

83 An einer Nickeloberfläche wird von einem eintreffenden Helium-Ion im Durchschnitt 0,2 Ni-Atome abgetragen. [WOODRUFF, DELCHAR, 1994]

84 Diese Betrachtung gilt nur, wenn Schatten- und Sperrkegel-Trajektorien (engl.: shadow- und

blocking-cone) vernachlässigt werden, was im Falle von normalen LEIS-Experimenten mit Heliumionen gerechtfertigt ist, da derartige Ionen eine hohe Neutralisierungswahrscheinlichkeit aufweisen. [NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993]

Bedeckungsgrad.<sup>85</sup> Gleichzeitig nimmt bis zum Aufbau der Monolage die Intensität der am Substrat gestreuten Ionen  $I_S$  linear ab. Für  $I_S$  gilt folgende Beziehung:

$$I_S = \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot I_0 \cdot S \cdot P_S^+ \cdot T \cdot \Delta\Omega \cdot (N_S - \alpha N_{Ad}) \quad (2.28)$$

Hierbei ist  $\alpha$  der Abschirmfaktor (engl. shadowing factor), der beschreibt, wie viele Substratome – in einer gegebenen Geometrie – von einem Adsorbateilchen abgeschirmt werden. Wegen der extrem hohen Oberflächensensitivität spielt das Substratsignal bei Bedeckungen  $\vartheta > 1$  ML in der Regel keine Rolle mehr. [NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993]

Neben dem differentiellen Streuquerschnitt existieren auch für die anderen, in den Gleichungen 2.26–2.28 genannten, Größen keine einfachen analytischen Ausdrücke oder sie können während der Messung nicht bestimmt werden. Aus diesem Grunde werden deshalb Verfahren angewandt, die auf einem Vergleich der relativen Intensitäten oder einem Vergleich mit Intensitäten beruhen, die an reinen Oberflächen (Standard) unter gleichen Versuchsbedingungen gemessen werden.

### 2.3.3 Elektronenbeugung (LEED)

Die Beugung langsamer Elektronen<sup>86</sup> ermöglicht die Untersuchung der geometrischen Struktur ausgedehnter, periodisch geordneter, Oberflächenstrukturen. LEED ist ebenso wie LEIS eine sehr oberflächensensitive Methode, aber im Gegensatz zu dieser, handelt es sich nicht um eine destruktive Methode. Allerdings liefert LEED keine Informationen zur chemischen Zusammensetzung der Oberfläche. Für eine umfassendere Darstellung wird auf [HENZLER, GÖPEL, 1994; WOODRUFF, DELCHAR, 1994; ERTL, KÜPPERS, 1985; HEINZ, 2012] verwiesen.

#### 2.3.3.1 Der Aufbau der LEED Apparatur

Bei der verwendeten LEED-Optik handelt es sich um eine *3-Gitter-LEED-Optik*. Die LEED-Optik besteht aus einer Elektronenkanone und einem halbkugelförmigen Analysator. Der Analysator besteht aus einem Leuchtschirm und drei konzentrischen Gittern, die auf unterschiedlichen Potenzialen liegen (s. Abbildung 2.33). Elektronen der Elektronenkanone werden am Kristall gebeugt und treffen durch die Gitter auf den Leuchtschirm.

Von der Elektronenkanone (Glühkathode) werden Elektronen mit einer Energie typischerweise zwischen 20 – 300 eV auf die Probe geschossen. Die Energiedispersion beträgt typischerweise  $< 0,5$  eV. [WOODRUFF, DELCHAR, 1994]. Die Probe befindet sich hierbei im Krümmungsmittelpunkt der LEED-Optik. Das erste Gitter liegt hierbei auf Probenpotenzial, so dass sich die gebeugten Elektronen im feldfreien Raum geradlinig ausbreiten. Um inelastisch gestreute Elektronen heraus zu filtern, liegt das zweite Gitter auf einem Retardierungspotenzial  $U_g$ . Dieses Gegenfeld sorgt dafür, dass nur Elektronen mit der kinetischen Energie  $E_{kin} > e \cdot U_g$  den Leuchtschirm erreichen können. Das dritte Gitter wiederum liegt auf Probenpotenzial. Zwischen dem dritten Gitter und dem Leuchtschirm liegt eine Spannung von

<sup>85</sup> In [NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993] sind einige Fälle referiert, in denen diese lineare Beziehung nicht zutrifft.

<sup>86</sup> engl. Low Energy Electron Diffraction LEED  
Dieser Abschnitt ist – überarbeitet und erweitert – übernommen aus [BREUER, 2006D].



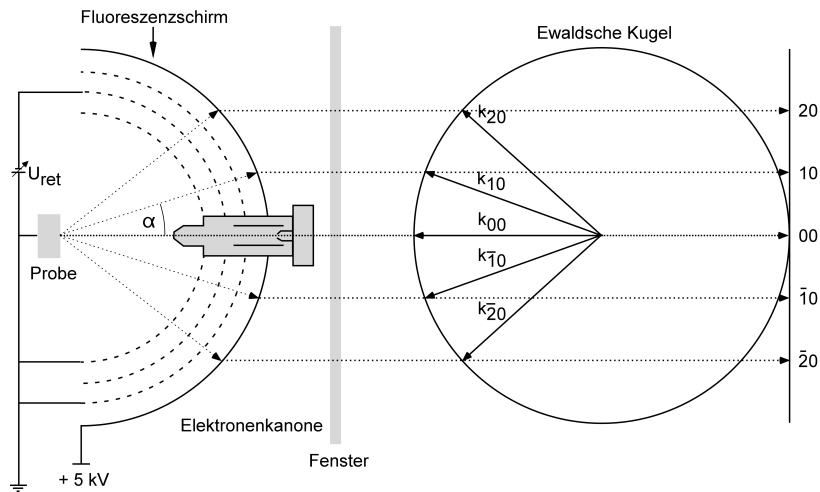


Abbildung 2.33.: Schematische Abbildung einer LEED-Apparatur und der Reflexe auf der EWALDSchen Kugel.

einigen Kilovolt (typischerweise 4 – 6 kV), welche die Elektronen, die das Gegenfeld passieren können, auf den Leuchtschirm (Kollektor) beschleunigt.

Da der Leuchtschirm (grün leuchtend) transparent ist, kann das Beugungsbild durch ein Fenster auf der Seite der Elektronenkanone betrachtet („backview“-Optik) oder mit einer lichtstarken Digitalkamera<sup>87</sup> aufgenommen werden. Die aufgenommenen Bilder werden in Graustufen konvertiert und anschließend invertiert, um die Reflexe deutlicher darzustellen. Eine Optimierung von Helligkeit und Kontrast ist in gängigen Bildverarbeitungsprogrammen möglich. Abbildung 2.34 zeigt beispielhaft LEED Abbildungen einer Cu(100) Oberfläche bei verschiedenen Elektronenenergien.

### 2.3.3.2 Theorie

Noch im ersten Viertel des 20. Jahrhunderts gingen Physiker davon aus, dass Elektronen ausschließlich korpuskularer Natur seien. Erst die nahezu zeitgleichen Beobachtungen der amerikanischen Physiker C. DAVISSON und L. H. GERMER [DAVISSON, GERMER, 1927] und der schottischen Physiker G.P. THOMPSON und A. REID [THOMPSON, REID, 1927] über die Beugung von Elektronen an einem Ni-Einkristall bzw. einer Folie widerlegten dies. Da Beugung eine charakteristische Eigenschaft von Wellen ist, konnte gezeigt werden, dass Teilchen auch wellenartige Eigenschaften besitzen (Welle-Teilchen-Dualismus). [ATKINS, 1996]

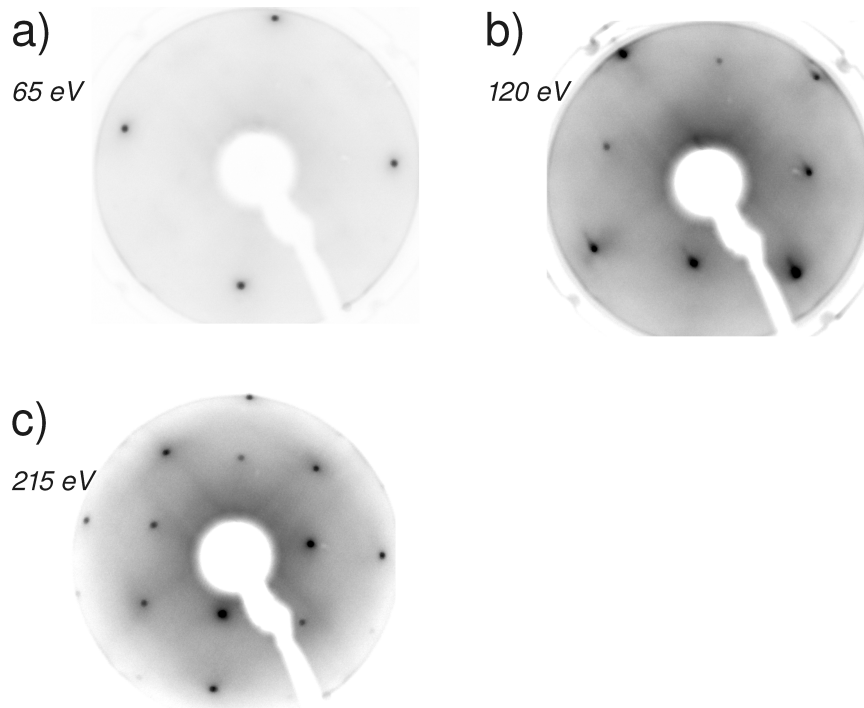
Die DE BROGLIE-Beziehung ermöglicht die Berechnung der Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen aus ihrer kinetischen Energie  $E_{kin}$ :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m \cdot E_{kin}}} \quad (2.29)$$

Beugungsphänomene sind immer dann besonders stark ausgeprägt, wenn die Abmessungen der beugenden Strukturen mit der Wellenlänge der gebeugten Strahlung übereinstimmen.

<sup>87</sup> Moderne handelsübliche Digitalkameras sind hinsichtlich Auflösung und Lichtstärke (insbesondere bei langer Belichtungszeit) hinreichend leistungsfähig, so dass auf die Verwendung spezieller Kameras

verzichtet werden kann. Verwendung fanden hauptsächlich Kompaktkameras vom Typ Panasonic Lumix TZ3 bzw. TZ4 oder eine DSLR vom Typ Nikon D80.



**Abbildung 2.34.:** Typische LEED-Abbildungen. Beispielhaft gezeigt sind LEED-Abbildungen der adsorbatfreien Cu(100) Oberfläche bei verschiedenen Elektronenenergien. Mit zunehmender Energie der Elektronen (a–c) rücken die Reflexe auf den 00-Reflex (durch die Elektronenkanone verdeckt) zu. Gleichzeitig können Reflexe höherer Beugungsordnungen beobachtet werden. Die Graustufenbilder sind invertiert dargestellt. Helligkeit und Kontrast sind optimiert.

men. [KLEBER, BAUTSCH ET AL., 1998] Bei LEED-Experimenten stellt die langreichweitig geordnete Oberflächenstruktur das Beugungsgitter dar, so dass die Wellenlänge der Elektronen in der Größenordnung der Atomabstände und Gitterkonstanten der Einheitsmaschen liegen müssen. Die üblicherweise verwendeten Elektronenenergien liegen zwischen 20 und 300 eV. Die Wellenlänge  $\lambda$  liegt zwischen 0,05 und 3 nm, was atomaren Abständen entspricht. Die Eindringtiefe von Elektronen dieser Energie in Festkörper ist gering, wie Abbildung 2.27 zeigt. Typisch sind Eindringtiefen zwischen 4 und 8 Å. Bei Verwendung schneller Elektronen<sup>88</sup> oder Röntgenstrahlung erreicht man dies nur durch streifenden Einfall.

Die Maxima der auf Grund der Beugung an der Oberfläche zu erwartenden Interferenzen der Beugungsordnung  $n$  (s. Abb. 2.34 a–c) sind bei senkrechtem Elektroneneinfall nach der BRAGGSchen Gleichung

$$d_{hk} \cdot \sin \alpha = n \cdot \lambda \quad (2.30)$$

bei den Winkeln  $\alpha$  zur Oberflächennormalen zu beobachten.  $d_{hk}$  ist der Abstand zwischen den Gitterpunkten.

Das beobachtete Beugungsbild stellt eine Abbildung der beugenden Struktur im reziproken Raum ( $k$ -Raum) dar. Da nur elastisch gestreute Elektronen gebeugt werden, weist der Wellenvektor  $\vec{k}'$  der gestreuten Elektronen, auf Grund des Energieerhaltungssatzes, den gleichen

<sup>88</sup> engl. Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED

Betrag auf, wie der Wellenvektor der eingestrahnten Elektronen  $\vec{k}$ .

$$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.31)$$

Mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{g}_{hk} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2$  (hierbei sind  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  die Einheitsvektoren des reziproken Gitters) und der Differenz der Wellenvektoren erhält man eine zur BRAGGSchen Gleichung äquivalente Formulierung der Bedingung für Beugungsmaxima.

$$(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{g}_{hk} = 2\pi n \quad (2.32)$$

Eine anschauliche Darstellung dieser Beziehung ist durch die EWALDSche Kugel (s. Abb. 2.33) möglich. Deren Radius  $r$  ist durch  $r = |\vec{k}| = |\vec{k}'|$  gegeben. Einen Reflex beobachtet man immer dann, wenn Gittervektor des reziproken Gitters die EWALD-Kugel schneidet.

Bei LEED-Experimenten ist das Beugungsbild auf dem Leuchtschirm einer Projektion auf die EWALDSche Kugel proportional. Wird die Energie des Elektronenstrahls vergrößert, d.h. die Wellenlänge verkleinert, vergrößert sich gemäß Gleichung 2.32 der Radius der EWALD-Kugel. Als Folge davon bewegen sich gemäß Gleichung 2.30 die beobachteten Reflexe auf den 00-Reflex, der durch Reflexion des einfallenden Elektronenstrahls an der Kristalloberfläche zu Stande kommt, zu.

Das LEED-Bild gibt die Periodizität im reziproken Raum wieder. Da die Gittervektoren des reziproken Raumes mit denen des Realraumes durch eine Abbildungsvorschrift verbunden sind [HENZLER, GÖPEL, 1994], lassen sich Aussagen über die Oberflächenperiodizität machen.

Ein scharfes Beugungsbild weist auf eine Oberfläche hin, die über, im Vergleich zur Wellenlänge der verwendeten Strahlung, große Entfernungen periodisch geordnet ist. Unscharfe Reflexe weisen auf eine Oberfläche hin, die eine geringere periodische Ordnung oder Verunreinigungen aufweist.



# 3 Substrate für die Abscheidung organischer Kationen: Anionenmodifizierte Kupferoberflächen

## 3.1 Eigenschaften und Charakterisierung der reinen Kupferoberflächen

Kupfer ist das leichteste Element der Gruppe 11 (I. Nebengruppe) des Periodensystems, der Münzmetallgruppe. Natürlich kommt Kupfer sowohl – in geringen Mengen – gediegen, als auch in Form seiner Erze, hauptsächlich Oxide, Sulfide und Carbonate vor. Als eines der ältesten bekannten Metalle wird Kupfer schon seit ca. 5000 v. Chr. sowohl als Reinmetall wie in seinen Legierungen (v.a. Bronzen) als Zahlungsmittel und für zahlreiche Schmuck- und Gebrauchsgegenstände verwendet.

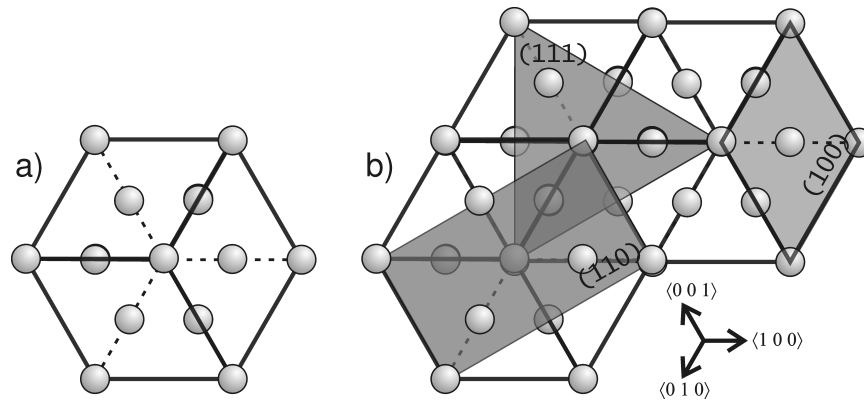
Natürliches Kupfer kommt in den zwei stabilen Isotopen  $^{63}_{29}\text{Cu}$  (69,17 %) und  $^{65}_{29}\text{Cu}$  (30,83 %) vor. Kupfer weist die Elektronenkonfiguration  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  auf. Mit Nichtmetallen bildet es zahlreiche Verbindungen in den Oxidationsstufen +I und +II vor, die Oxidationsstufen +III und +IV sind selten und kommen in Komplexverbindungen mit harten elektronegativen Liganden (O, F) am Kupfer vor. In Legierungen bilden sich mehrere Hume-Rothery-Phasen („Messing“) aus. Da auf Grund der  $d^{10}$ -Konfiguration das  $s$ -Orbital nur halbbesetzt ( $s^1$ -Konfiguration) ist die Kernladung schlecht abgeschirmt<sup>1</sup>. Deshalb weist Kupfer eine hohe erste Ionisierungsenergie auf (7,7 eV) sowie ein positives Normalpotenzial ( $\phi_{00}(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = +0,521 \text{ V}$ ,  $\phi_{00}(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,340 \text{ V}$ ) auf.

Der Schmelzpunkt von Kupfer liegt bei 1356 K (1083 °C). Die Dichte liegt bei  $8,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ . Kupfer ist rötlich glänzend, zäh und duktil. Nach Silber besitzt Kupfer die höchste elektrische Leitfähigkeit ( $5,96 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$ ).

Die dreidimensionale Struktur von reinen Metallen lässt sich, wenn man Kugelform der Ato-

---

<sup>1</sup> Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in  $d$ -Orbitalen am Kern ist null.



**Abbildung 3.1.:** a) Die kubisch-flächenzentrierte (fcc) Elementarzelle von Kupfer in isometrischer Darstellung. b) Dargestellt sind die senkrecht zu den  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  und  $\langle 111 \rangle$  Vektoren aufgespannten niedrig indizierten Schnittebenen innerhalb der Elementarzelle. (Die Raumauffüllung der Kupferatome ist nicht maßstäblich.)

me annimmt und Anziehungskräfte, die weitgehend gleichmäßig auf alle Volumenatome wirken, als Kugelpackung beschreiben. Kupfer kristallisiert in der kubisch dichtesten Kugelpackung (f.c.c.<sup>2</sup>, auch als „Kupfer“-Typ bezeichnet) innerhalb derer ein Cu-Atom von 12 nächsten Nachbarn umgeben ist. Der Atomabstand beträgt 255,6 pm [HOLLEMAN, WIBERG, 1995]. Abbildung 3.1 a zeigt die Elementarzelle der dichtesten Kugelpackung schematisch, wobei die Raumauffüllung der Kupferatome nicht maßstäblich ist.

Eine einkristalline Kupferoberfläche kann man herstellen, indem man diese Packung in bestimmten Raumrichtungen schneidet. Praktisch geht man von einem Einkristall<sup>3</sup> aus und orientiert diesen mit einer Laue-Kamera entsprechend der jeweiligen Schnittrichtung [HENZLER, GÖPEL, 1994]. Abbildung 3.1 b zeigt die Lage der niedrig indizierten Schnittebenen (100), (110) und (111) innerhalb der Elementarzelle. Die (100) Fläche ist senkrecht zur  $\langle 100 \rangle$  Richtung orientiert. Die (110) Fläche ist parallel zur  $\langle 001 \rangle$  Achse orientiert und senkrecht zum  $\langle 110 \rangle$  Vektors. Die (111)-Fläche erhält man, wenn man senkrecht zur Raumdiagonalen  $\langle 111 \rangle$  der Elementarzelle schneidet (Abbildung 3.1 b). Die Cu(111)-Fläche stellt die dichtest gepackte Fläche dar. Die Kupferatome in der (111) Fläche sind hexagonal angeordnet. Schneidet man den Kristall entlang einer anderen Schnittebene, so erhält man weniger dicht gepackte Schnittflächen.

### 3.1.1 Charakterisierung reiner Kupfer-Oberflächen im UHV

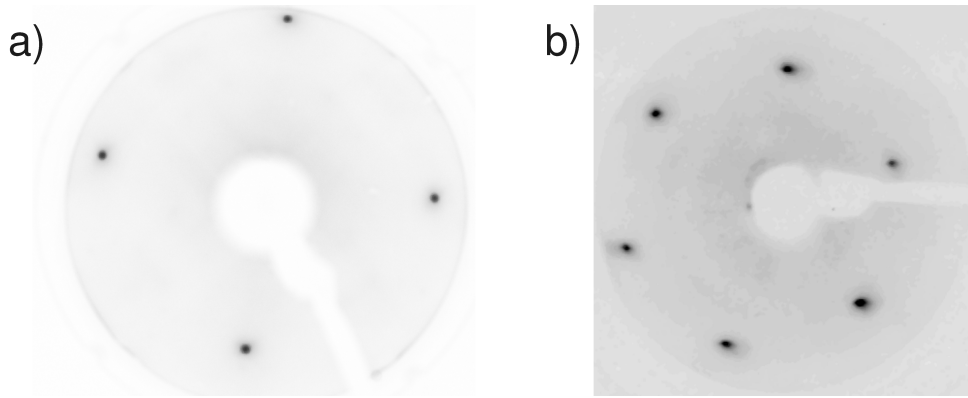
Im Ultrahochvakuum wird die reine Kupfer-Oberfläche mit XPS, LEED und LEIS charakterisiert. Die Präparation von Kupfer erfolgt durch mehrmaliges Sputtern und Tempern (typischerweise 2–4 mal).

LEED ermöglicht die Untersuchung der Oberflächengeometrie. Die Geometrie der Schnittfläche wird nach dem Einbau eines neuen Kristalls routinemäßig überprüft. Abbildung 3.2 zeigt die LEED-Bilder der reinen (100) und (111) Kupfer-Oberflächen. Die frisch präparierte

<sup>2</sup> engl. face-centered cubic

<sup>3</sup> Hierfür werden einkristalline Kupferkristalle nach

dem CZROCHALSKI-Verfahren gezüchtet. [FEHMER, UELHOFF, 1972; TANNER, 1972].



**Abbildung 3.2.:**  $1 \times 1$ -LEED-Bilder der reinen Kupferoberflächen a) Cu(100),  $E_{\text{Elektron}} = 65 \text{ eV}$  und b) das LEED-Bild der Cu(111) Oberfläche,  $E_{\text{Elektron}} = 65 \text{ eV}$ .

reine Kupfer(111)-Oberfläche (Abb. 3.2 b) führt zu einem scharfen  $1 \times 1$  LEED-Bild der Kupferoberfläche, welches mit den literaturbekannten LEED-Bildern übereinstimmt [BRISARD, ZENATI, 1995]. Man erkennt deutlich die hexagonale Symmetrie der (111)-Oberfläche. Bei höherer Energie sind höhere Beugungsordnungen erkennbar.

Im Gegensatz hierzu zeigt das  $1 \times 1$  Beugungsbild der Cu(100)-Oberfläche (Abb. 3.2 a) eine vierzählige Symmetrie. Auch hier sind bei höherer Elektronenenergie höhere Beugungsordnungen abzubilden.

Das LEIS-Spektrum der reinen Kupfer-Oberfläche zeigt ein einziges intensives Signal bei 832 eV (Abbildung 3.3). Da die Energie der LEIS-Signale nicht von der Struktur abhängt, beobachtet man unabhängig von der gewählten Schnittfläche das Signal bei gleicher Energie. Bei einer sorgfältig präparierten Kupferoberfläche ist die Signalintensität sehr hoch. Die Peakhöhe des Kupfersignals ist üblicherweise höher als der Peak der von ionisierten Oberflächenatomen verursacht wird (Sekundärionenberg, vgl. Abb. 2.31). Eine Aufrauung der Oberfläche nur durch Sputtern beeinflusst die Signalintensität wenig, dennoch beobachtet man bei längeren LEIS-Messungen mit fortschreitender Zeit eine Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses, welche möglicherweise auf einer Aufrauung der Kristalloberfläche beruht.

Abbildung 3.4 zeigt das XP-Spektrum (angeregt mit  $\text{Al-K}\alpha$ -Strahlung) der reinen Cu(100) Oberfläche. Das Spektrum der reinen Cu(111) Oberfläche entspricht dem der Cu(100) Oberfläche; eine Unterscheidung ist mit XPS nicht möglich. Die Probe ist durch zweimaliges Sputtern und Tempern präpariert worden.

Die beobachteten Signale und deren Bindungsenergien stimmen mit Literaturdaten [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992] überein. In Tabelle 3.1 sind die Literaturwerte für die Photoelektronensignale (Bindungsenergien) und Auger-Signale (kinetische Energien und „scheinbare Bindungsenergien“ bezogen auf  $\text{Al-K}\alpha$ ) wiedergegeben. Kohlenstoff- und Sauerstoffkontaminationen sind in dem Spektrum nicht mehr zu erkennen.

Spektren, welche mit Literaturdaten übereinstimmen, werden in der Regel nach zwei Reinigungszyklen im UHV (Sputtern und Tempern) erhalten. Eine weitere Verbesserung der Spektrenqualität, wie auch der LEED-Abbildungen, wird auch bei mehr Reinigungszyklen nicht beobachtet.

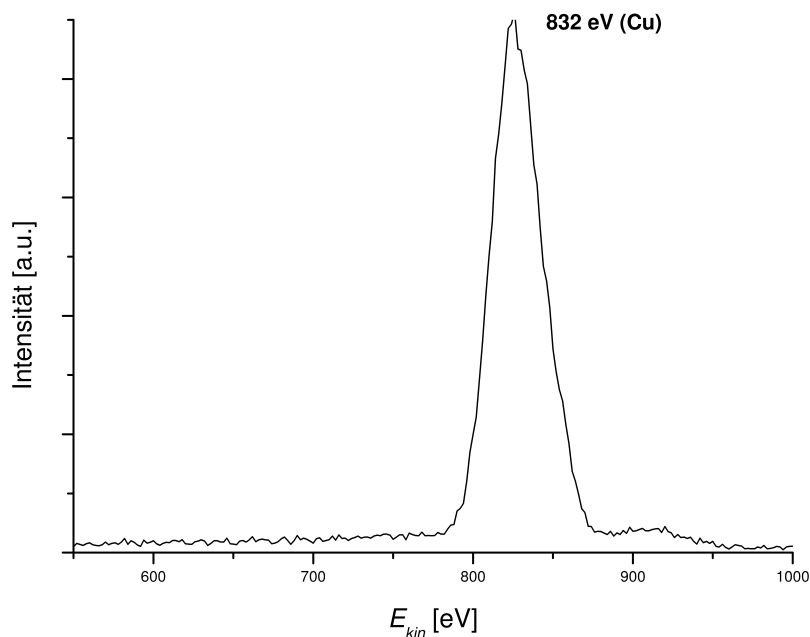


Abbildung 3.3.: Charakteristisches LEIS-Spektrum der reinen Kupfer-Oberfläche, hier Cu(111). (1 keV He<sup>+</sup>,  $p = 1,7 \cdot 10^{-5}$  mbar, 5 Scans)

## 3.2 Struktur und Charakterisierung anionenbedeckter Kupferoberflächen

### 3.2.1 Die Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche

Die meisten Untersuchungen dieser Arbeit sind auf der (100) Fläche von Kupfereinkristallen durchgeführt worden, nachdem auf dieser – in Lösung – Chloridionen adsorbiert wurden.

Chloridionen adsorbieren auf einer Cu(100) Fläche spontan unter Ausbildung einer c(2 × 2)-Cl Überstruktur<sup>4</sup>. Diese Struktur spezifisch adsorbierter Chloridionen ist hochgeordnet und eignet sich als Templat für weitere Adsorbate.

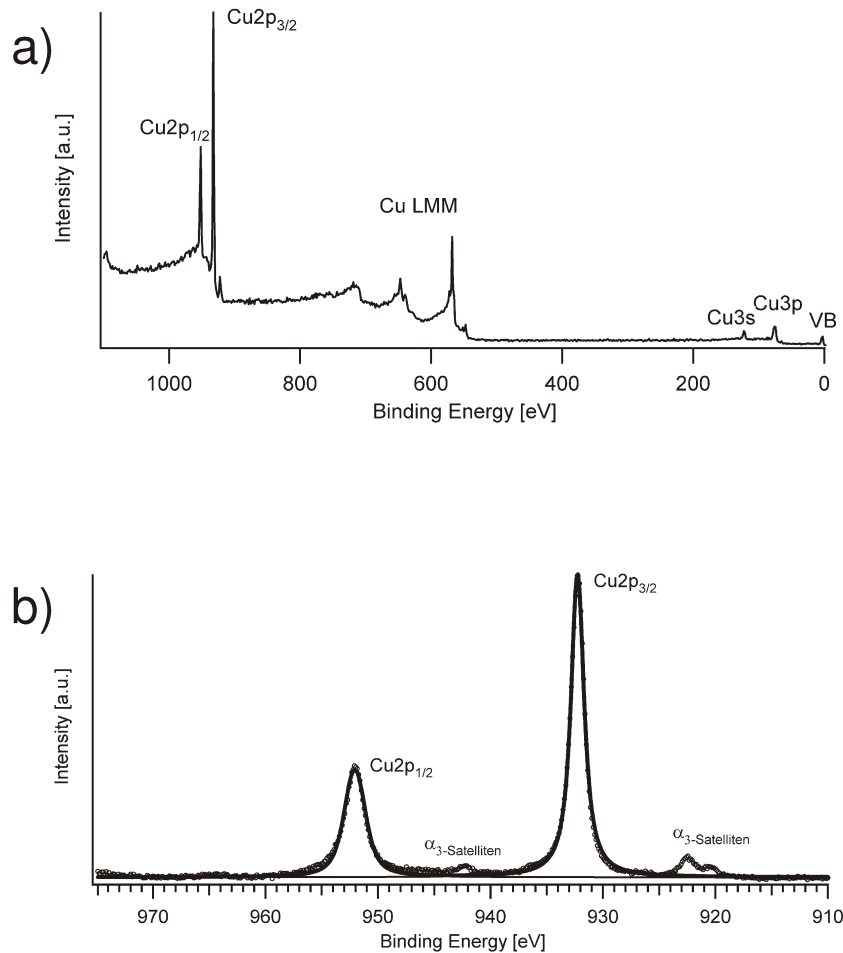
Dieses System wurde in der Vergangenheit bereits umfangreich strukturell und elektrochemisch charakterisiert<sup>5</sup>. Die Struktur konnte bereits mit *in situ* EC-STM [SUGGS, BARD, 1995; VOGT, MÖLLER, ET AL., 1996; BROEKMANN, WILMS ET AL., 2001], oberflächensensitiver Röntgenbeugung [HÜMANN, HAI ET AL., 2006; GRÜNDER, KAMINSKI ET AL., 2010; KELLER, SARACINO ET AL., 2010; KELLER, SARACINO ET AL., 2012] sowie in einer früheren Arbeit, nach Transfer ins UHV, mit LEED [STICKNEY, EHLERS ET AL., 1988] aufgeklärt werden. Die Arbeiten nach elektrochemischer, bzw. „nasschemischer“ Präparation konnten mit den experimentellen Daten aus UHV Studien nach Adsorption von Chlorgas auf Cu(100) [NAKAKURA, ZHENG ET AL., 1998; NAKAKURA, ALTMANN, 1998; TOLENTINO, DE SANTIS ET AL., 2007] verglichen werden.

<sup>4</sup> Alternativ können folgende gleichwertige Notationen verwendet werden:  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  und – ins-

besondere in Arbeiten zur Röntgenbeugung (z.B. [KELLER, SARACINO ET AL., 2012]) – p(1 × 1)

<sup>5</sup> Ergänzend sei auf einen Übersichtsartikel hingewiesen: [MAGNUSSEN, 2002].





**Abbildung 3.4.:** XP-Spektren der reinen Cu(100)-Oberfläche nach zweimaligem Sputtern und Tempern. a) Übersichtsspektrum (ohne Untergrundabzug) und b) Cu2p-Detailspektrum nach Untergrundabzug.  $E_{\text{Photon}} = 1486,6 \text{ eV (Al-K}\alpha\text{)}$ .

Von besonderer Bedeutung für die Aufklärung der dreidimensionalen Struktur des Systems ist die 2012 erschienene Arbeit von KELLER, SARACINO ET AL. auf die noch weiter eingegangen wird.

Ein typisches CV der Cu(100) Oberfläche in 10 mM HCl ist in Abbildung 3.5 gezeigt. In anodischer Richtung ist das Potenzialfenster<sup>6</sup> durch den Beginn der Kupferauflösung bei etwa +250 mV begrenzt. Im kathodischen Rücklauf beobachtet man die Kupferredeposition bei +220 mV. Bei weiterer Erniedrigung des Potentials folgt zunächst der Doppelschichtbereich. Bei weiter kathodischen Potentialen (unterhalb -120 mV) beobachtet man eine höhere Stromdichte. Die Stromdichte bei diesen Potentialen hängt stärker von der Vorschubgeschwindigkeit ab, d.h. in diesem Bereich ist die Kapazität<sup>7</sup> des Systems hoch, während die Stromdichte des Doppelschichtbereichs nur wenig von der Vorschubgeschwindigkeit abhängt, d.h. eine niedrige Kapazität aufweist [KELLER, SARACINO ET AL., 2012]. Bei weiterer

<sup>6</sup> Alle Potentiale sind auf das Potenzial der Standardwasserstoffelektrode (SHE) bezogen:  $E^0 = 0,00 \text{ V}$ .

<sup>7</sup> Zum Zusammenhang zwischen Kapazität siehe Abschnitt 2.2.4.2.

Photoelektronensignale Signal	$E_B$ [eV]	$\Delta$ [eV]
Cu3p <sub>3/2</sub>	75	2
Cu3p <sub>1/2</sub>	77	
Cu3s	123	
Cu2p <sub>3/2</sub>	932,7	19,80
Cu2p <sub>1/2</sub>	952,5	
Auger-Signale Signal	$E_{kin}$ [eV]	scheinbar $E_B$ [eV] (Al-K $\alpha$ )
L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	767	719
L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub>	772	712
L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> <sup>1P</sup>	839	648
L <sub>3</sub> M <sub>23</sub> M <sub>45</sub> <sup>3P</sup>	847	640
L <sub>2</sub> M <sub>23</sub> M <sub>23</sub> <sup>1P</sup>	859	628
L <sub>3</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	919	568
L <sub>2</sub> M <sub>45</sub> M <sub>45</sub>	939	548

Tabelle 3.1.: Photoelektronen- und Augerelektronensignale reiner Kupferoberflächen

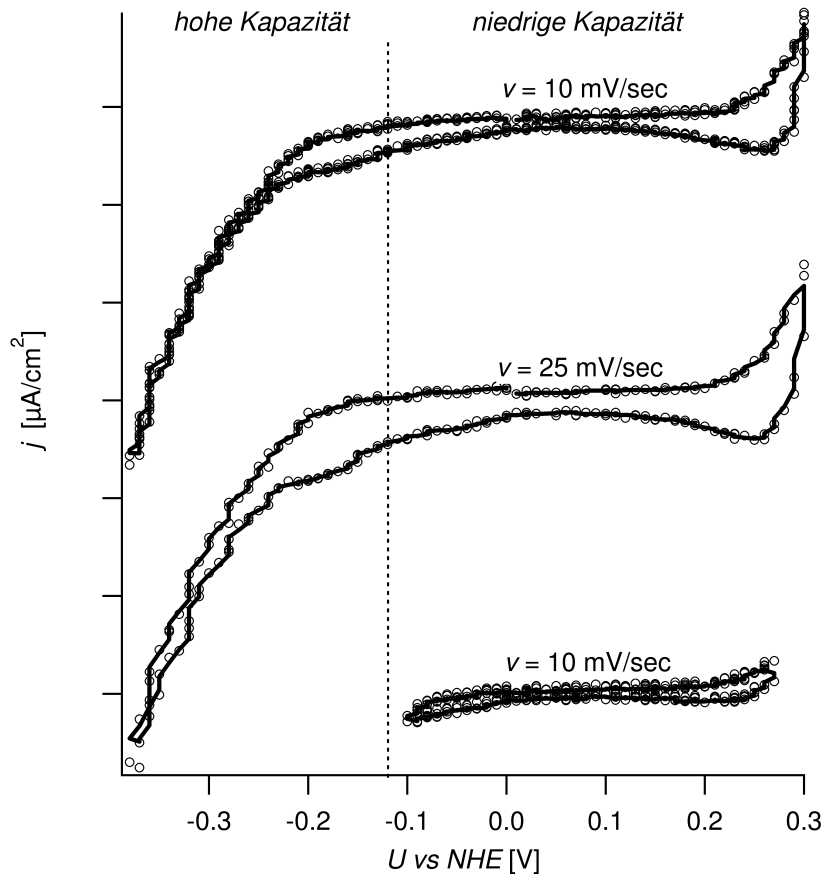
Potenzialerniedrigung setzt bei -350 mV die Wasserstoffentwicklung ein. Diese ist mit der Chloriddesorption verbunden.

Der Doppelschichtbereich niedriger Kapazität entspricht dem Stabilitätsbereich der c(2×2)-Cl Struktur zwischen -120 und +200 mV. Unterhalb dieses Bereiches bis zum Einsetzen der Chloriddesorption wird eine weniger gut geordnete mobile Phase – *liquid like* – Phase beobachtet. Abbildung 3.6 zeigt eine *in situ* EC-STM Abbildung der hochgeordneten c(2×2)-Cl Struktur. In Abbildung 3.6 a ist die Morphologie eines großen Bereiches gezeigt. Die Stufenkanten sind deutlich ausgeprägt. Sie verlaufen bevorzugt entlang der dichtest gepackten Chloridreihen entlang der <100> Richtung.<sup>8</sup> Diese ausgeprägten Stufenkanten beobachtet man bei jeder Halogenidadsorption. Weniger stark ausgeprägt ist die Betonung der Stufenkanten bei niedrigen Potenzialen im Bereich der mobilen Phase. [KELLER, SARACINO ET AL., 2012]

Mit Hilfe des *in situ* EC-STM lässt sich die laterale Struktur der inneren Helmholtzlage untersuchen. Die äußere Helmholtzschicht ist weniger hoch geordnet und der Untersuchung mittels STM nicht zugänglich. Die äußere Helmholtzschicht wird aus Wassermolekülen und Oxoniumionen bestehen. Im Gegensatz zur inneren Helmholtzschicht wird die Struktur nicht starr, sondern von einer Austauschdynamik geprägt sein. KELLER ET AL. haben die dreidimensionale Struktur, auch der äußeren Helmholtzschicht, mit oberflächensensitiver Röntgenbeugung untersucht.

Abbildung 3.7 zeigt das von KELLER ET AL. vorgeschlagene dreidimensionale Strukturmodell. Die Chloridionen adsorbieren in den 4-fach Muldenplätzen der Kupferoberfläche, was auch schon in älteren Publikationen [SUGGS, BARD, 1995; VOGT, MÖLLER, ET AL., 1996] gezeigt wurde. Der Bedeckungsgrad, bezogen auf die Anzahl der Kupferatome, liegt bei  $\theta_{Cl} = 0,5$ . Die Oxoniumionen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> nehmen Positionen oberhalb der 4-fach Muldenplätze der Chloridlage, d.h. eine „on-top“-Position relativ zu den Kupferatomen der obersten Lage. Die Wasserlage schirmt die negative Ladung des Chlorids und die positive Ladung der Oxoniumionen voneinander ab. Im Gegensatz zu Ergebnissen in einer salzsauren Kaliumchloridlösung [KELLER,

<sup>8</sup> Energetisch bevorzugt sind bei adsorbatfreiem Kupfer Stufenkanten entlang der <110> Richtung.

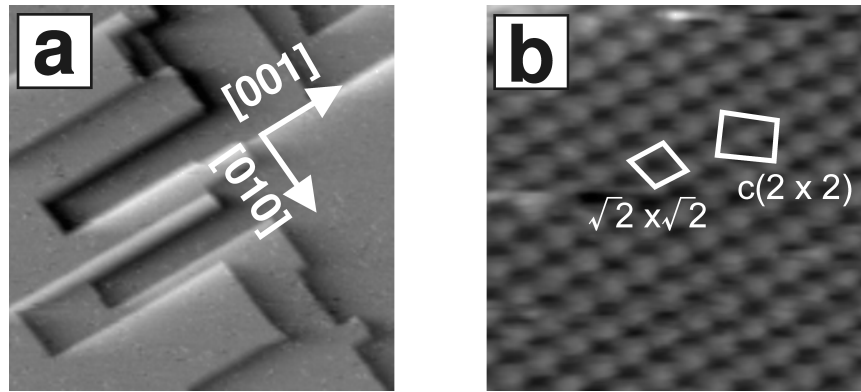


**Abbildung 3.5.:** CV von Cu(100) in 10 mM HCl vs. RHE bei  $v = 10$  mV/sec und  $v = 25$  mV/sec. Die Chloriddesorption ist der Wasserstoffentwicklung überlagert. Zwischen  $-120$  mV und  $+200$  mV (unteres CV) liegt der Doppelschichtbereich der geordneten  $c(2 \times 2)$ -Cl Struktur, bei negativeren Potentialen findet eine Strukturumwandlung in eine weniger geordnete Cl-Adsorbatstruktur statt, die im CV als Bereich höherer Kapazität (= höhere Stromdichte) erkennbar ist.

SARACINO ET AL., 2012], wo die Wasserschicht der Hydrathülle stark solvatisierter Kaliumionen zugeordnet werden konnte, ist sie hier sowohl den Chlorid- wie Oxoniumionen zuzuordnen. Für Wasser wurde ein Bedeckungsgrad von  $\theta_{H_2O} \approx 0,9$  gefunden. KELLER ET AL. haben drei gleichwertige Modelle für die Position der Wassermoleküle senkrecht zur Oberfläche vorgeschlagen (s. Abb. 3.7 b). Prinzipbedingt kann mittels Röntgenbeugung nicht zwischen Wassermolekülen und Oxoniumionen unterschieden werden. Es wird daher angenommen, dass die Oxoniumionen und die abschirmende Wasserschicht ein hochdynamisches System bilden.<sup>9</sup> Die *statistisch geordneten* Kationen in der äußeren HELMHOLTZ-Schicht sind dort höher konzentriert als in der Volumenphase der Lösung. Dies bedeutet, dass pH-Wert oder

<sup>9</sup>Eine schnelle Austauschdynamik zwischen Wassermolekülen und Oxoniumionen ist auf Grund

des schnellen Protonentransfers (GROTTIUS-Mechanismus, s. Lehrbücher der PC) anzunehmen.



**Abbildung 3.6.** *In situ* STM-Abbildungen der Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche. **a)** Morphologie der Oberfläche; die Stufenkanten bleiben erhalten. (87 nm × 87 nm;  $E = +100$  mV;  $I_t = 5$  nA;  $U_{\text{Bias}} = 27$  mV). **b)** Die Struktur der adsorbierten Chloridionen in atomarer Auflösung (3,9 nm × 3,9 nm;  $E = +100$  mV;  $I_t = 5$  nA;  $U_{\text{Bias}} = 25$  mV). Eingezeichnet sind die  $\sqrt{2}$  und c(2 × 2) Elementarmaschen. Driftverzerrung führt zu Abweichungen von der quadratischen Symmetrie. Abb. aus [BREUER; PHAM ET AL., 2008].

Ionenstärke<sup>10</sup> lokalen Änderungen an der Oberfläche unterliegen. Für den pH-Wert bedeutet dies, dass er in der Grenzfläche lokal einen niedrigeren Wert annimmt, was bedeutend für den Ablauf von Protolysereaktionen ist. [KELLER, SARACINO ET AL., 2012]

Der lokale pH-Wert an der Oberfläche kann aus den Messungen von KELLER ET AL. abgeschätzt werden. Die Oberflächenkonzentration, bzw. der Bedeckungsgrad, der Oxoniumionen wird angegeben als  $\theta_{\text{H}_3\text{O}^+} = \theta_{\text{Cl}^-} = 0,5$  [KELLER, SARACINO ET AL., 2012], bezogen auf die Anzahl der Kupferatome an der Oberfläche. Die Anzahl<sup>11</sup> der Kupferatome an der Oberfläche beträgt etwa  $N_{\text{Cu}} = 1,93 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , demnach die Zahl der Oxoniumionen  $N_{\text{H}_3\text{O}^+} = 9,63 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Dieser Wert entspricht einer lokalen Stoffmengenkonzentration  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{OF}} = 49,6 \text{ mol/L}$ ; diese Konzentration entspricht einem lokalen pH-Wert an der Oberfläche von  $\text{pH}^{\text{OF}} = -1,7$ , was einer extrem hohen Säurekonzentration entspricht (Zum Vergleich, der pH-Wert einer 1 M Perchlorsäure ist 0.). Dieser niedrige pH-Wert liegt nur in der Grenzschicht vor und fällt zum Lösungsbulk hin auf wenigen  $\mu\text{m}$  (vgl. NERNSTSche Diffusionsschicht) ab.

Das RedOx-Potenzial einer Säure hängt vom pH-Wert ab. Nach der NERNSTSchen Gleichung<sup>12</sup> besteht eine logarithmische Abhängigkeit von der Oxoniumionenkonzentration bzw. lineare Abhängigkeit vom pH-Wert. Dem oben abgeschätzten lokalen pH-Wert entspricht ein Oxidationspotenzial der Oxoniumionen von + 0,1 V. Dieses reicht aber noch nicht aus, um Kupfermetall zu gelösten Kupferionen zu oxidieren ( $\phi_0^{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = +0,34 \text{ V}$ ).

10 Die Aktivität gelöster Ionen in einer Elektrolytlösung steht im Zusammenhang mit der Ionenstärke  $I$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2$$

Im Rahmen der DEBYE-HÜCKEL-Theorie lässt sich der mittlere Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  in verdünnten Lösungen nach

$$\gamma = A \cdot z^+ \cdot z^- \sqrt{I}$$

berechnen. Der Faktor  $A$  hängt von der Dielektri-

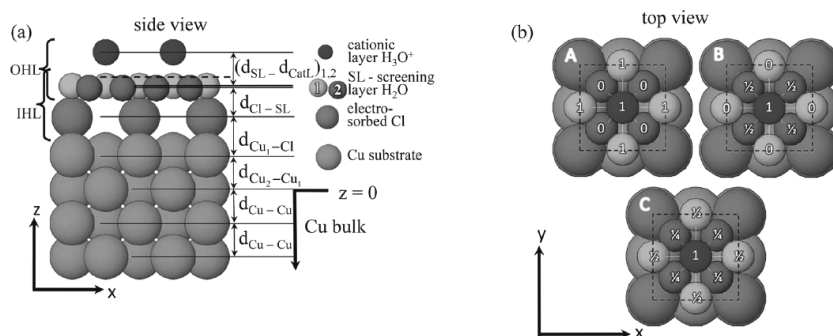
zitätskonstante des Lösungsmittels und der Temperatur ab. Siehe Lehrbücher der Elektrochemie z.B. [HAMANN, VIELSTICH, 1998].

11 Abgeschätzt aus der Dichte von Kupfer, der Atommasse und der LOSCHMIDTSchen Zahl.

12 Nach der NERNSTSchen Gleichung gilt:

$$\phi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = \phi_0^{\text{H}_2/\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}_3\text{O}^+} = -0,059 \text{ V} \cdot \text{pH}$$

$$\phi_0^{\text{H}_2/\text{H}^+} = 0 \text{ V}, T = 298 \text{ K}$$



**Abbildung 3.7.:** Von KELLER ET AL. vorgeschlagenes Hartkugelmodell der 3-dimensionalen Struktur der Cu(100)/Elektrolyt Grenzfläche nach Ergebnissen aus *in situ* Röntgenbeugungsexperimenten. a) Seitenansicht, die äußere Helmholtzschicht (OHP) besteht aus einer abschirmenden, geordneten Wasserlage und Oxoniumionen. b) Aufsicht, die Lage der Chloridionen in den 4-fach Muldenplätzen der obersten Kupferlage (gestrichelte Linie: Kupferelementarmasche) ist erkennbar. A–C bezeichnet verschiedene gleichwertige Modelle für die Lage der Moleküle der abschirmenden Wasserschicht. Abb. aus [KELLER, SARACINO ET AL., 2012].

Der von KELLER ET AL. ermittelte Abstand<sup>13</sup>  $d_{\text{Cu1-Cl}}$  ist mit  $2,00(4)$  Å erheblich größer wie der entsprechende Abstand nach Adsorption von  $\text{Cl}_2$  unter UHV Bedingungen, wo ein Abstand von  $1,584(9)$  Å ermittelt wurde [TOLENTINO, DE SANTIS ET AL., 2007]. Diese Relaxation ist auf die Anziehung der Chloridionen durch die Kationen in der Lösung zurückzuführen, die unter UHV Bedingungen keine Rolle spielt. Der Abstand  $d_{\text{Cu1-Cl}}$  ist im Stabilitätsbereich der  $c(2 \times 2)$ -Cl Struktur im Rahmen der Messgenauigkeit potenzialunabhängig. Dies deutet darauf hin, dass die Chloridionen ihre Ladung auch im adsorbierten Zustand behalten und kein Ladungstransfer zum Metall stattfindet. Eine deutliche Potenzialabhängigkeit wurde hingegen beim leicht polarisierbaren Bromidion gefunden [KELLER, SARACINO ET AL., 2010], dass eine sehr ähnliche laterale Struktur bildet [NAKAKURA, ALTMANN, 1998; BROEKMANN, WILMS ET AL., 2001].

### 3.2.1.0.1 LEIS-Untersuchung der Cu(100) $c(2 \times 2)$ -Cl Oberfläche

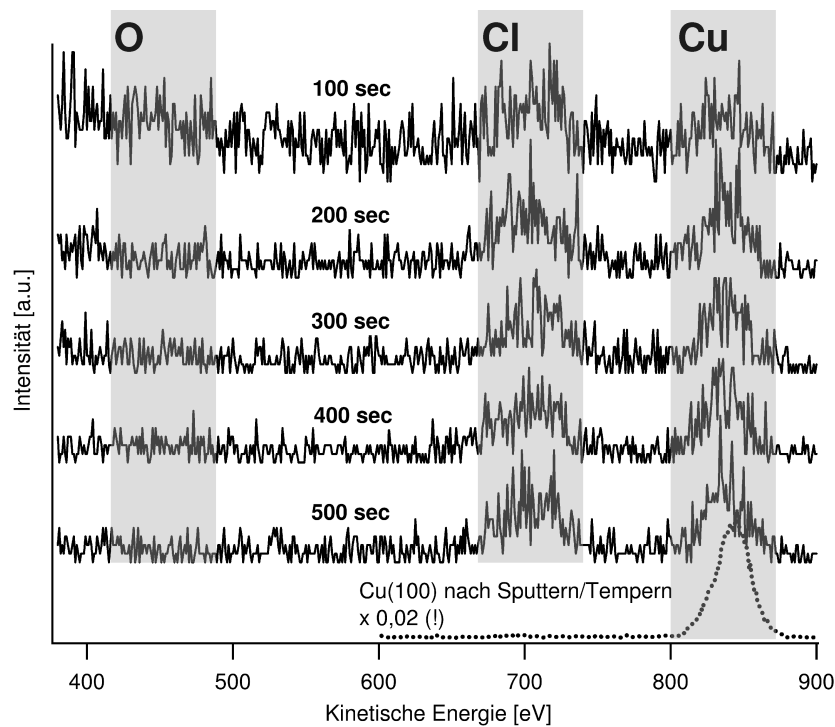
Die Untersuchung der anionenmodifizierten Kupferoberfläche senkrecht zur Oberfläche ist auch mittels LEIS<sup>14</sup> möglich. Dabei wird die Oberfläche kontinuierlich gesputtert und die Zusammensetzung an Hand der kinetischen Energie der gestreuten  $\text{He}^+$  Ionen kontinuierlich bestimmt. Die fortschreitende Zeit entspricht hierbei einer fortschreitenden Abtragung und damit tieferen Lagen.

In Abbildung 3.8 ist eine LEIS-Spektrenreihe der chloridbedeckten Kupferoberfläche ( $E_{\text{Emers}} = +100\text{mV}$ ) zu sehen. Das erste Spektrum zeigt noch einen deutlichen Sekundärelektronenberg, der typisch ist für  $\text{He}^+$ -Ionen, die an Sauerstoff (oder anderen Chalkogeniden) gestreut werden. Auf Grund der hohen Neutralisationswahrscheinlichkeit der  $\text{He}^+$ -Ionen ist ein Sauerstoffsignal nur schwer zu erkennen. Ein Signal bei ca 430 eV, welches nur im ersten Scan sichtbar ist, kann dem Sauerstoff zugeordnet werden (rechnerische Energie ca. 450 eV). Dieses Signal kann nur von Wasser oder Oxoniumionen verursacht werden, die auf der Chloridlage adsorbieren. Eine Unterscheidung zwischen Wasser oder Oxoniumionen ist auch mit Hilfe von LEIS nicht möglich, da lediglich die Sauerstoffatome als Streuzentren fungieren.

<sup>13</sup> Die Arbeiten von HÜMANN ET AL. und GRÜNDER ET AL. nennen etwas kleinere Abstände von  $1,88(0)$  Å [HÜMANN, HAI ET AL., 2006] bzw.  $1,85(6)$  Å [GRÜNDER, KAMINSKI ET AL., 2010]. Diese Arbeiten berücksichti-

gen allerdings den Einfluss der äußeren Helmholtzschicht auf die Struktur noch nicht.

<sup>14</sup> Low Energy Ion Scattering Spectroscopy; s. Abschn. 2.3.2.



**Abbildung 3.8.:** He<sup>+</sup>-LEIS-Spektren (je 2 Scans, 1 keV,  $p \approx 1 \times 10^{-5}$  mbar) der Cu(100)-c(2 × 2)-Cl-Oberfläche. Die kinetische Energie der an Sauerstoff, Chlor und Kupfer gestreuten Ionen ist durch graue Balken markiert. Zum Vergleich ist ein LEIS-Spektrum der gesputterten und getemperten Oberfläche eingefügt (×0,02). Scharmittelung aus jeweils 3 Spektren.  $E_i \approx 1000$  eV.

Die weiteren Spektren dieser Reihe zeigen, dass die Intensität des Sekundärelektronenberges rasch abnimmt und gleichzeitig die Intensität der durch Streuung an Chloridionen und Kupferatomen verursachten Signale ansteigt. Das Chloridsignal nimmt anschließend nur langsam ab und lässt sich durch He<sup>+</sup>-Ionen auch nach längerer Zeit<sup>15</sup> nicht vollständig entfernen. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass das Kupfersignal zumindest teilweise durch Streuung von He<sup>+</sup>-Ionen am Probenhalter, der ebenfalls aus Kupfer besteht, hervorgerufen wird. Dieses Resultat zeigt aber auch, dass es sich bei dem System Cu(100)/Cl<sup>-</sup> um ein sehr stabiles System handelt. Die Intensität des entsprechenden Signals an einer gesputterten und getemperten Oberfläche ist etwa fünfzigfach höher und erscheint zudem bei geringfügig höherer Energie.<sup>16</sup>

Die vorgestellten LEIS-Messungen bestätigen die Ergebnisse der oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimente [KELLER, SARACINO ET AL., 2012] und zeigen, dass Cu(100)/c(2 × 2)-Cl eine hydrophile Grenzfläche darstellt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass sowohl die adsorbierten Chloridionen als auch – zumindest teilweise – die koadsorbierten Wassermoleküle bzw. Oxoniumionen ins UHV transferiert werden konnten.

<sup>15</sup> Bis zu 90 min, Daten sind hier nicht gezeigt.

<sup>16</sup> Diese Abweichung liegt jedoch im Bereich der Regelgenauigkeit der verwendeten Ionenkanone ( $\approx \pm 30$  eV). Da die Probe zwischen den Messungen mit

Ar<sup>+</sup>-Ionen gesputtert sowie getempert wurde, handelt es sich um eine Messung unter eingeschränkt vergleichbaren Bedingungen.

### 3.2.1.0.2 XPS-Untersuchung der Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche

Neben den Untersuchungen mit LEIS wurde die Oberfläche, nach Transfer ins UHV, auch mit XPS untersucht. Diese Untersuchungen dienen insbesondere dazu, die reine Oberfläche mit der Oberfläche nach Kationenadsorption zu vergleichen.

In Abbildung 3.9 a ist das XP-Übersichtsspektrum nach Emersion der Probe bei +100 mV gezeigt. Das Spektrum ähnelt dem entsprechenden Spektrum der reinen Kupferoberfläche. Allerdings sind neben den Kupfersignalen auch – schwächere – Signale vorhanden, die Chlor, einer oberflächlichen Kohlenstoffkontamination und Sauerstoff zuzuordnen sind. Das Spektrum wurde mit Al-K $\alpha$  Strahlung gemessen. Unter diesen Bedingungen berichten auch KRUF<sup>T</sup>, WOHLMANN ET AL. von einem sehr kleinen Chloridsignal, nach Chloridadsorption auf Cu(111), verglichen mit den entsprechenden Kupfersignalen [KRUF<sup>T</sup>, WOHLMANN ET AL., 1997; WOHLMANN, PARK ET AL., 1998].

SXPS-Untersuchungen ( $E_{\text{photon}} = 720\text{ eV}$ ) der Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche zeigen eine Bindungsenergie für das Cl2p<sub>3/2</sub> Signal von 198,3 eV (s. Abb. 3.9 b). Das Signal konnte nach Abzug eines TOUGAARD-Untergrundes mit nur einer Spezies (mit Dublettaufspaltung) angefitet werden. Dieser Wert liegt nahe bei Ergebnissen von KRUF<sup>T</sup>, WOHLMANN ET AL.<sup>17</sup>, die einen Wert von 198 eV ermittelt haben [KRUF<sup>T</sup>, WOHLMANN ET AL., 1997; WOHLMANN, PARK ET AL., 1998], und tabellierten Werten [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992] für stark ionische Alkalimetallchloride (198 – 199 eV) überein. Die Übereinstimmung mit den Bindungsenergien der ionischen Alkalimetallchloride weist also auch auf ionische, d.h. (negativ) geladene, adsorbierte Chloridionen hin. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den referierten Ergebnissen der oberflächensensitiven Röntgenbeugung [KELLER, SARACINO ET AL., 2010] die ebenfalls auf einen ionischen Charakter der adsorbierten Chloridionen hinweisen.

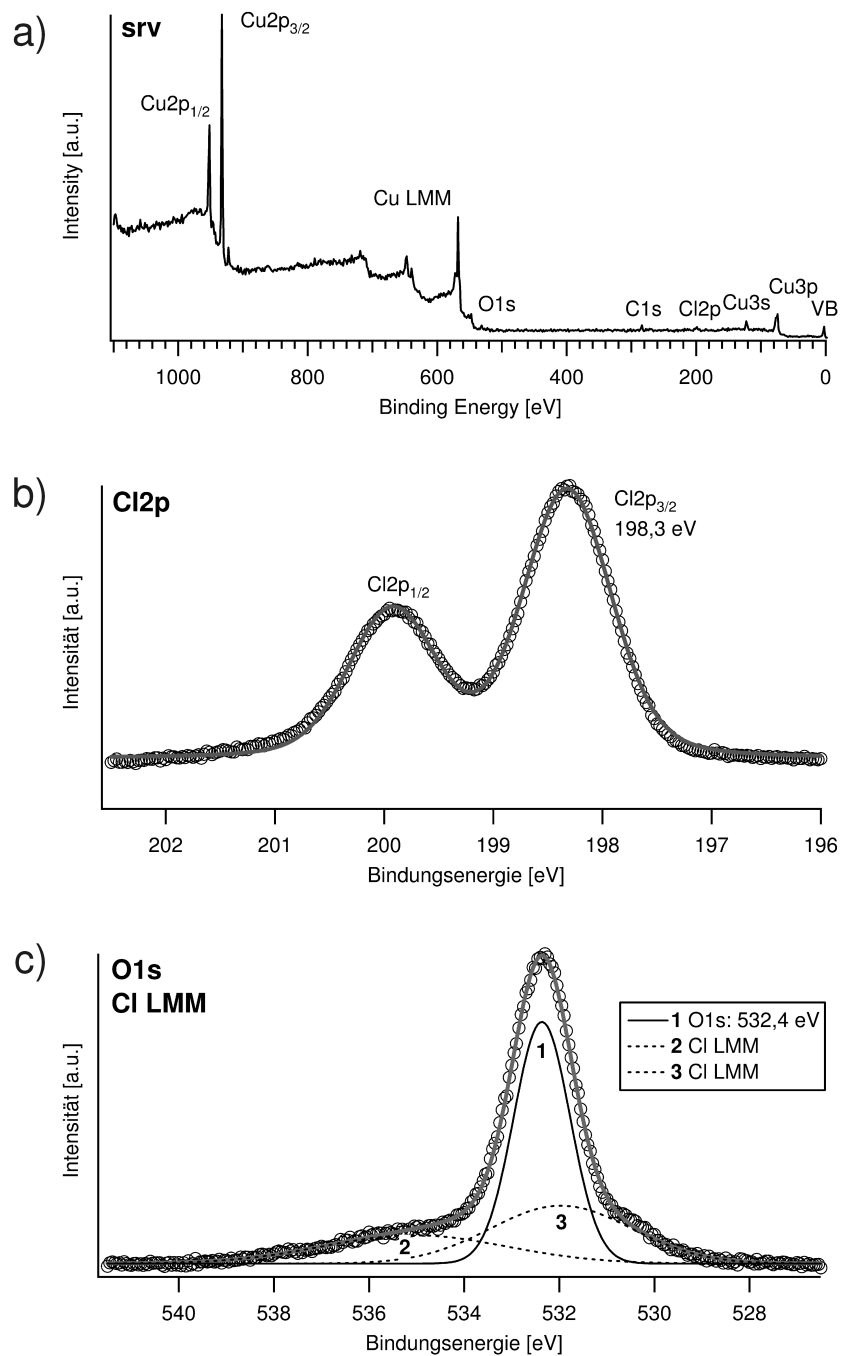
Neben den LEIS-Messungen und den referierten Arbeiten mit Röntgenbeugung weisen auch XPS-Messungen auf den hydrophilen Charakter der Cu(100)-c(2 × 2)Cl Oberfläche hin. Abbildung 3.9 c zeigt das O1s Detailspektrum ( $E_{\text{photon}} = 720\text{ eV}$ ). Ein dominantes breites Signal bei  $E_B = 532,4\text{ eV}$  (solide Linie, 1) kann, nach Vergleich mit Literaturdaten (s. Tabelle 3.2), adsorbierten Wassermolekülen oder Oxoniumionen zugeordnet werden. Typische O1s Bindungsenergien chemisorbierter Wassermoleküle liegen zwischen 532–534 eV<sup>18</sup>. Im Gegensatz hierzu liegen die entsprechenden Bindungsenergien von Metalloxiden niedriger, ca. 529–531 eV [WANDEL<sup>T</sup>, 1982]. XPS-Messungen weisen also auch auf eine hydrophile Oberfläche hin.

Das gezeigte O1s Spektrum ist einem breiten<sup>19</sup> Cl LVV Augersignal ( $E_{\text{kin}} = 181\text{ eV}$ , [LA SURFACE]) überlagert (gestrichelte Linien: 2–3). Dennoch kann das intensive Signal (532,4 eV) eindeutig Sauerstoff zugeordnet werden, wie der Vergleich mit weiteren Experimenten (zur Adsorption von Viologen auf dieser Oberfläche) zeigt. In Abbildung 4.34 werden die O1s Spektren einer Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche nach Adsorption von zwei verschiedenen Viologen (DBV und DPV) gezeigt. Nach Adsorption von DBV zeigt das Signal einen signifikanten Beitrag einer Spezies zwischen 532 und 533 eV. Im Falle der Adsorption von DPV hingegen konnte ein nur wenig intensives aber breites Signal (ca. 534 eV) beobachtet werden, während das intensive Signal bei 532,4 eV nicht detektiert wurde. Cl2p Signale zeigen jedoch auch dort die Anwesenheit von Chloridionen, so dass das Signal bei 532,4 eV Sauerstoff zugeordnet werden kann.

17 KRUF<sup>T</sup>, WOHLMANN ET AL. haben adsorbierte Chloridionen auf einer Cu(111) Oberfläche untersucht.

18 Es ist zu beachten, dass die Bindungsenergie des O1s Orbitales stark von der Art der chemischen Umgebung abhängt, s. Tabelle 3.2

19 Hochauflösende Auger-Messungen zeigen mehrere Maxima des Cl LVV Signales [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992].



**Abbildung 3.9.:** XP-Spektren der  $\text{Cu}(100)c(2 \times 2)\text{-Cl}$  Oberfläche. a) Übersichtsspektrum nach Emersion bei +100 mV (Al-K $\alpha$ -Strahlung). b) Cl 2p Detailspektrum angefitet mit einer Komponente ( $E_{\text{photon}} = 720\text{eV}$ ). c) O 1s Detailspektrum. Neben der dominierenden Sauerstoffspezies mit  $E_B = 532,4\text{eV}$  (solide Linie, 1) ist dem Spektrum das Cl LMM Auger-Signal (gestrichelte Linien, 2–3) bei dieser Anregungsenergie ( $E_{\text{photon}} = 720\text{eV}$ ) überlagert.



chemische Umgebung	$E_B$ [eV]	Quelle
LiCl-Lösung	538,0	[LUNDHOLM, SIEGBAHN ET AL., 1986]
Wasserdampf	540 eV	
chemisorbiertes Wasser an oxidierten Kohlefasern C=O Gruppen C-OH/C-O-C Gruppen	534,6–535,4 531,2–531,6 534,6–534,4	[YUE, JIANG ET AL., 1999]
fl. Wasser, Oberfläche fl. Wasser, Bulk	538,1 536,6	[WINTER, AZIZ ET AL., 2007]
amorphes Eis	537,4	[BARON, WILLIAMS, 1976]
Wasser, adsorbiert auf Cu(110), bei T < 130 K bei T = 240 K atomarer Sauerstoff Wasser, koadsorbiert auf sauerstoffbedeckter OF Hydroxyl-Gruppen molekulares Wasser	533,4 530,31 529,5 532,4 530,8 533,4	[SPITZER, LÜTH, 1985]
D <sub>2</sub> O auf Pt(111), Doppellage Multilage	532,4 532,9	[KINNE, FUHRMANN ET AL., 2004]
Eisenoxid FeOOH chemisorb. Wasser	530 531,2 532–533	[CHIBA, OHMORI ET AL., 2000]
ads. Wasser auf Ni Ni-OH NiO FeO Fe(OH) <sub>2</sub> ads. Wasser/Fe	533,0 531,7 529,7 530 531,75 533	[LINN, SWARTZ, 1984]
Kohlefasern, chemisorb. Sauerstoff u. Wasser C-OH/C-O-C	535,5 531–532	[XIE, SHERWOOD, 1990]
Kohlefasern C=O Gruppen C-OH/C-O-C Gruppen chemisorb. Wasser	531,2–531,6 532,8–533,1 535,4–535,8	[GARDNER, SINGAMSETTY ET AL., 1995]

Tabelle 3.2.: Ausgewählte O1s Bindungsenergien von Wasser.

Die Bindungsenergien der Photoelektronensignale des Kupfers (Cu3p, Cu3s, Cu2p) werden durch die Adsorption von Chloridionen auf der Oberfläche nicht signifikant verändert und entsprechen denen eines im UHV präparierten Kristalls.

Die vorgestellten XPS-Daten bestätigen die These eines hydrophilen und ionischen Chlorid-adsorbates. Wassermoleküle koadsorbierten in der Grenzschicht und lassen sich, zumindest teilweise, ins UHV transferieren wie die *ex situ* gemessenen LEIS- und XP-Spektren zeigen.

### 3.2.1.0.3 LEED

Die in Abbildung 3.10 a gezeigte LEED-Abbildung ( $E_{kin} = 110$  eV) zeigt das typische Beugungsbild, das für eine  $c(2 \times 2)$  Überstruktur erwartet wird. Die Substratreflexe (vierzählige Symmetrie) sind mit einem Ring gekennzeichnet. Da die Abstände der Chloridionen größer sind als die der Kupferatome, werden die Reflexe der Überstruktur im reziproken Raum mit kleineren Abständen abgebildet. Das Beugungsbild stimmt mit simulierten Daten<sup>20</sup> einer  $c(2 \times 2)$  Struktur überein.

## 3.2.2 Die Cu(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Cl Oberfläche

Einige Experimente mit adsorbierten Porphyrinen wurden auch auf der chloridbedeckten Cu(111) Oberfläche durchgeführt. Chlorid adsorbiert auf Cu(111) spontan unter Ausbildung einer ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Cl Struktur<sup>21</sup>.

*In situ* STM-Studien haben gezeigt, dass Chloridionen zwischen ca. - 400 mV vs. NHE und dem Beginn der anodischen Kupferkorrosion unter Ausbildung der genannten  $\sqrt{3}$ -Struktur<sup>22</sup> adsorbieren. Diese entspricht einer Bedeckung von  $\frac{1}{3}$ -Monolage (bezogen auf die Anzahl der Kupferatome. [KRUF, WOHLMANN ET AL., 1997; WOHLMANN, PARK ET AL., 1998; BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999] Die Stabilität der  $\sqrt{3}$ -Struktur wird durch die Radien der Metallatome  $r_{Me}$  und der adsorbierten Anionen<sup>23</sup>  $r_X$  beeinflusst. Im Allgemeinen ist eine  $\sqrt{3}$ -Struktur stabil für Radienverhältnisse  $\frac{r_{Me}}{r_X} = 1,3 \dots 1,7$ . Für das System Kupfer/Chlorid erhält man ein Radienverhältnis von etwa 1,4. Die  $\sqrt{3}$ -Struktur sollte daher stabil sein. [MAGNUSSEN, 2002]

Abbildung 3.10 b zeigt die LEED-Struktur der  $\sqrt{3}$ -Struktur ( $E \approx +100$  mV) nach Transfer ins UHV. Die Tatsache, dass man *ex situ* ein Beugungsbild dieser Struktur erhalten kann, zeigt, dass auch diese Struktur stabil gegenüber dem Transfer ist. Die Reflexe des Substrates (außenliegend) weisen Abstände auf, die um den  $\sqrt{3}$  größer sind als die des Adsorbates (innenliegende Reflexe). Die Adsorbatreflexe sind gegenüber den Substratreflexen um 30° rotiert<sup>24</sup>. Die breiten Reflexe weisen auf einen gewissen Unordnungsgrad der Struktur nach

---

20 LEEDpat Version 3.0, K. HERMANN (Berlin) und M.A. VAN HOVE (Hong Kong).

21 Im Folgenden nur  $\sqrt{3}$ -Struktur genannt

22 In einer älteren Arbeit beschreiben SUGGS UND BARD eine ( $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ )R30°-Cl Struktur [SUGGS, BARD, 1994]. Im Gegensatz zu KRUF, WOHLMANN ET AL. beziehen sie ihre Längenmessungen aber nicht direkt auf die atomar aufgelöste ( $1 \times 1$ )-Struktur des Kupfers, da sie ausschließlich bei Potenzialen oberhalb der Chloriddesorption gearbeitet haben.

23 Es gilt der VAN-DER-WAALS-Radius des jeweiligen Anions.

24 Das exakte Verhältnis der ausgemessenen Reflexe beträgt  $1,68 \pm 0,21$ . Der numerische Wert  $\sqrt{3} \approx 1,73$  liegt im Fehlerbereich. Der gemessene Winkel beträgt 31°. Die Messfehler ergeben sich durch die breiten Reflexe und einen möglichen Parallaxenfehler der Kameraanordnung.

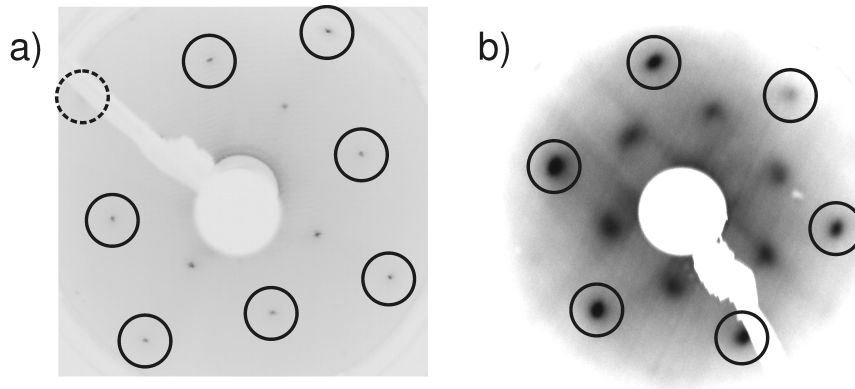


Abbildung 3.10.: LEED-Abbildungen der a) Cu(100)-c(2×2)-Cl ( $E_{kin} = 110 \text{ eV}$ ) und b) Cu(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30-Cl ( $E_{kin} = 115 \text{ eV}$ ) Strukturen.  $E_{Emers} \approx +100 \text{ mV}$ .

dem Transfer hin.<sup>25</sup> Die Bewegung der adsorbierten Anionen an der Oberfläche erfolgt durch Diffusion. WALTER, MANOLOPOULOS ET AL. haben für die Aktivierungsenergie der Diffusion einen Wert  $E_{A,Diff} = 19 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelt, hingegen liegt die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{A,Des} \approx 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  etwa eine Magnitude höher [WALTER, MANOLOPOULOS ET AL., 1996].

Abbildung 3.11 zeigt das zyklische Voltammogramm ( $v = 25 \text{ mV} \times \text{sec}^{-1}$ ) einer im UHV präparierten Cu(111) Oberfläche in 10 mM HCl. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Cu(100) Fläche sind Desorptions- und Adsorptionspeaks der Chloridionen erkennbar bei Potentialen, die positiv von der Wasserstoffentwicklung liegen<sup>26</sup>. Die Desorption der Chloridionen erfolgt bei - 400 mV und die Readsorption bei - 340 mV vs. NHE. Vergleichbare Werte werden in [HAI, 2007D] genannt. Hingegen haben KRUF, WOHLMANN, ET AL. eine Potentialdifferenz von etwa 200 mV gefunden. Derartig große Potentialdifferenzen weisen auf eine kinetische Hemmung des Desorptionsprozesses hin. [KRUF, WOHLMANN ET AL., 1997; WOHLMANN, PARK ET AL., 1998] Die Studie von SUGGS UND BARD zeigt keine ausgeprägten Stromwellen der Desorption bzw. Readsorption der Chloridionen.<sup>27</sup> Deren CV-Untersuchungen fanden allerdings an Luft und nicht in einer Argonatmosphäre<sup>28</sup> statt. [SUGGS, BARD, 1994]

Die mit XPS bestimmten Bindungsenergien der Kupfersignale (Cu3p, Cu3s, CuLMM, Cu2p<sup>29</sup>) lassen keine Unterscheidung zwischen der Chloridionen-bedeckten Cu(111) und Cu(100) zu.<sup>30</sup> Allerdings zeigt die XPS-Untersuchung der Cu(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Cl Ober-

25 Das LEED-Bild ähnelt stark einer beobachteten Struktur von WALTER, MANOLOPOULOS ET AL. in einer UHV Studie. WALTER ET AL. haben zunächst bei geringer Bedeckung ( $\frac{1}{3}$  ML) ein scharfes LEED-Bild der  $\sqrt{3}$ -Struktur erhalten. Bei höherer Dosierung erfolgt eine kontinuierliche Umwandlung ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°  $\rightarrow$  ( $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ )R30°. Die  $6\sqrt{3}$ -Struktur ist auf eine Kompression des Adsorbates zurückzuführen und entspricht einer Bedeckung von 0,45 ML. Alle Strukturen können durch die Matrix

$$M = \frac{4}{3x} \begin{pmatrix} 1 & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix}$$

beschrieben werden, mit  $x = \frac{2}{3} \dots \frac{7}{9}$  abhängig vom Bedeckungsgrad. [WALTER, MANOLOPOULOS ET AL., 1996]

26 Da es möglich ist, eine chloridionenfrie Oberfläche bei Potentialen positiver der Wasserstoffentwicklung zu erhalten, konnten WOHLMANN, KRUF ET AL. die Längenmessungen in ihrer STM-Studie auf die Abstände der (1×1)-Struktur der Kupferoberfläche kalibrieren.

27 Auch das CV in der zitierten Studie umfasst das gesamte Potenzialfenster zwischen Wasserstoffentwicklung und Kupferauflösung.

28 Neuere Untersuchungen des Verfassers an Cu(110) in HCl, die nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, liefern starke Hinweise auf einen Einfluss der Atmosphäre (Inertgas oder Luft) auf das zyklische Voltammogramm.

29  $E_B(\text{Cu}2p)_{3/2} = 932,2 \text{ eV}$

30 Auch im Falle der Cu(110) Oberfläche konnten keine Unterschiede beobachtet werden.

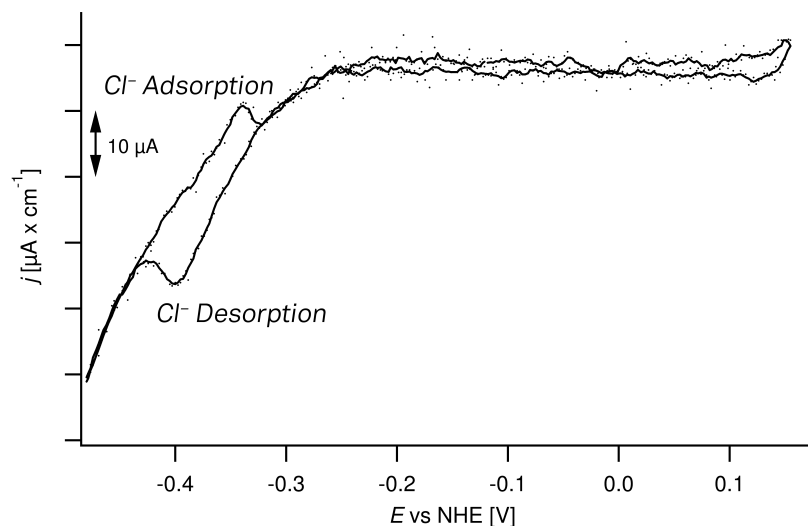


Abbildung 3.11.: CV der Cu(111)-Oberfläche in 10 mM HCl ( $v = 25$  mV/sec). Desorption und Adsorption der Chloridionen führen zu Stromewellen im CV.

fläche kein sichtbares O1s Signal<sup>31</sup>. Auch eine LEIS Untersuchung liefert keine Hinweise auf die Anwesenheit von Sauerstoff. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von KRUFF, WOHLMANN ET AL. überein. Die Chlorid-modifizierte Cu(111) Oberfläche besitzt also im Gegensatz zu Cu(100) einen hydrophoben Charakter.

Desweiteren zeigt das Cl2p-Spektrum eine geringe Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien hin. Das Cl2p<sub>3/2</sub>-Signal erscheint bei einer Bindungsenergie von 197,9(6) eV, hingegen wurde bei Cu(100) eine Bindungsenergie von 198,3 eV gemessen. In beiden Fällen ist auf Grund der chemischen Verschiebung von ionischen Chloridionen auszugehen. Die geringere Cl2p Bindungsenergie auf der Cu(111) Oberfläche kann mit zwei Hypothesen erklärt werden. Zum einen ist die Oberflächenkonzentration der Cl<sup>-</sup> Ionen auf der (111)-Fläche höher, was zu einer höheren negativen Ladungsdichte und damit zu einer Absenkung der Bindungsenergie führt. Zum anderen ist die chloridbedeckte (111)-Fläche hydrophob und die Abwesenheit von Wassermolekülen oder Oxoniumionen in der direkten Umgebung der Chloridionen könnte die Bindungsenergie ebenfalls beeinflussen.<sup>32</sup>

### 3.2.3 Die sulfatbedeckte Cu(100) Oberfläche

Die Adsorption von Sulfationen auf der Cu(100) unterscheidet sich von der Adsorption der Halogenide, da Sulfationen auf Kupferoberflächen generell weniger stark spezifisch adsorbieren. Eine geordnete Adsorbatschicht, die mit dem STM dargestellt werden kann wird nicht beobachtet, lediglich die (1 × 1)-Struktur des Kupfersubstrates wird abgebildet.

<sup>31</sup> Bei gleicher Anzahl an Scans, die bei der Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche bereits ein deutliches O1s Signal liefert.

<sup>32</sup> Im Falle der Chlorid-modifizierten Cu(100) Oberfläche ist nach den Untersuchungen von KELLER ET AL.

davon auszugehen, dass die adsorbierten Chloridionen zum Lösungsbulk hin durch eine – geordnete – Wasser- und Oxoniumionenschicht abgeschirmt werden.

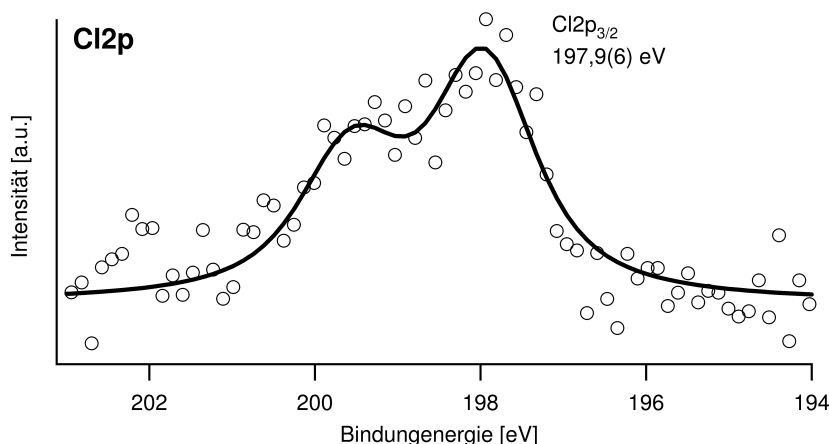


Abbildung 3.12.: Cl<sub>2p</sub> Detailspektrum der Cu(111)-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Cl Oberfläche, angefitzt mit einer Komponente nach TOUGAARD-Untergrundabzug. Al-K $\alpha$ -Strahlung.  $E_{\text{Emers}} = +116$  mV.

Auch im Zyklovoltammogramm sind keine charakteristischen Stromwellen sichtbar, die auf Adsorptions- oder Desorptionsvorgänge hinweisen. [VOGLER, 2003D; HAI, 2007D]

Die Ausbildung einer hochgeordneten Adsorbatschicht erfolgt allerdings nicht zwingend. Mittels *in* und *ex situ* IRRAS- und *ex situ* Augerelektronenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass Sulfationen auf Cu(100) adsorbieren. Die Intensität des IRRAS-Signales ist proportional zum Bedeckungsgrad<sup>33</sup>. Dieser nimmt bei Potenzialerniedrigung ab und bei Potenzialerhöhung zu. Diese Prozesse sind reversibel und erfolgen ohne kinetische Hemmung. Für adsorbierte Sulfationen auf Cu(100) wird angenommen, dass diese als „mobiler Film“ adsorbieren und dabei verschiedene Adsorptionsplätze einnehmen können, die auch schnell gewechselt werden können<sup>34</sup>. [VOGLER, 2003D]

Abbildung 3.13 zeigt das S<sub>2p</sub> Spektrum einer Cu(100) Oberfläche, die unter open-circuit Bedingungen in 5 mM Schwefelsäure präpariert wurde. Es wird eine S<sub>2p</sub> Bindungsenergie von 167,9(9) eV beobachtet. Dieser Wert stimmt mit tabellierten Werten für Sulfationen [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992] überein. Einen ähnlichen Wert – 167,9 eV – nennt HÜMANN für koadsorbierte Sulfationen auf einer sulfidmodifizierten Cu(111) Oberfläche [HÜMANN, 2007D]. Unter ähnlichen Bedingungen wurde im Rahmen dieser Arbeit dafür ein etwas höherer Wert gemessen (168,2 eV).

### 3.2.4 Die sulfatbedeckte Cu(111) Oberfläche

Auf der Cu(111) Oberfläche adsorbieren Sulfationen unter Ausbildung einer geordneten Struktur, wobei ein Moiré-Muster (des Kupfersubstrates) induziert wird (s. Abb. 3.14).

Das System Cu(111)/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist bereits ausführlich mittels Rastertunnelmikroskopie [BROEK-

<sup>33</sup> Der Bedeckungsgrad hängt sowohl von der Sulfatkonzentration der Lösung, wie auch möglichen Koadsorbaten (z.B. Chloridionen auf Grund von Verunreinigungen des Elektrolyten) ab. Unter bestimmten Bedingungen wurden auch geordnete Strukturen in

*ex situ* Experimenten beobachtet. [EHLERS, STICKNEY, 1990]

<sup>34</sup> Hierauf weisen das Fehlen einer geordneten Adsorbatsstruktur, wie auch der beobachtete STARK-Shift der Schwingungsbande hin [VOGLER, 2003D].

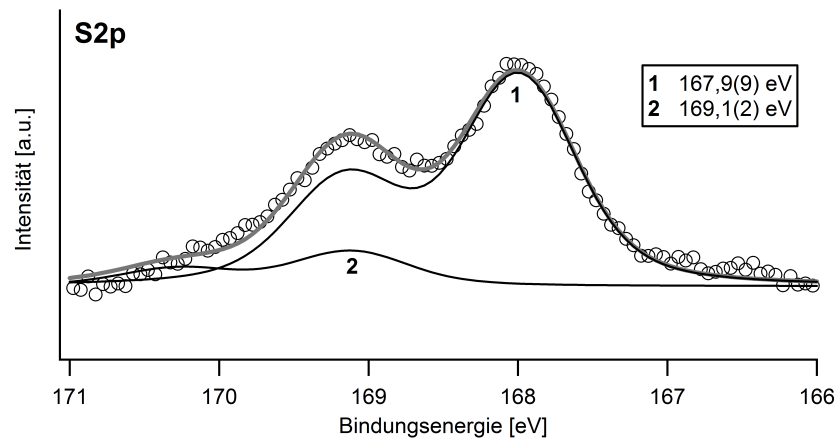
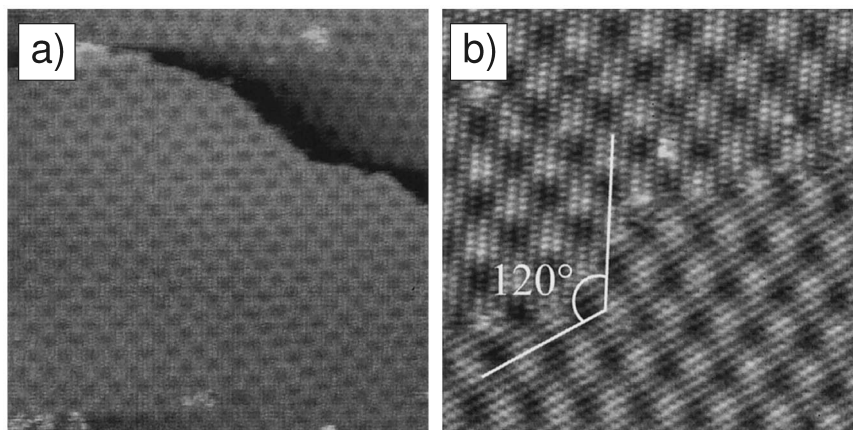


Abbildung 3.13.: S2p Detailspektrum der sulfatbedeckten Cu(100) Oberfläche nach Präparation unter open-circuit Bedingungen. ( $E_{\text{photon}} = 235 \text{ eV}$ ).

MANN, WILMS ET AL. 1999; BROEKMANN, WILMS ET AL., 2001] und Infrarotspektroskopie [LENNARTZ, BROEKMANN ET AL., 1999] sowie elektrochemisch untersucht worden. Das bekannte Deckschichtdiagramm von Cu(111) (u.a. [BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999; BROEKMANN, WILMS ET AL., 2001; VOGLER, 1999D]) in Schwefelsäure zeigt im anodischen wie im kathodischen Potenzialdurchlauf je eine charakteristische Stromwelle (s. Abbildung 3.15 b). Im anodischen Potenzialdurchlauf beobachtet man bei + 128 mV eine Stromwelle, die der Sulfat-Adsorption zugeordnet werden kann. Zwischen - 200 mV und + 70 mV liegt der Doppelschichtbereich. Im kathodischen Potenzialdurchlauf entspricht die Stromwelle bei - 269 mV der Sulfat-Desorption. Beim weiteren kathodischen Potenzialdurchlauf beginnt die Wasserstoffentwicklung. Die Stromwelle im kathodischen Potenzialdurchlauf ist größer, als die im anodischen Potenzialdurchlauf, da es zu einer Überlagerung der Ströme von Anionendesorption und Wasserstoffentwicklung kommt. [BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999] Die Sulfatadsorption ist bei diesem System kinetisch gehemmt [LENNARTZ, BROEKMANN ET AL., 1999], wie *in situ* EC-STM-Messungen zeigen liegt dies daran, dass Sulfat auf Cu(111) eine Moiré-Struktur bildet, die mit einer massiven Rekonstruktion des Kupfer-Substrates einhergeht. Zykelt man längere Zeit in Schwefelsäure (z.B. bei Aufnahme mehrerer Deckschichtdiagramme) raut der Kristall stark auf. Dies zeigen sowohl STM-Untersuchungen wie auch LEED Experimente nach Messung mehrerer Deckschichtdiagramme. Das  $(1 \times 1)$  Beugungsbild der Kupferoberfläche nach mehreren CVs zeigt, im Vergleich zur im UHV präparierten Oberfläche, deutlich unschärfere Reflexe. [BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999; BROEKMANN, WILMS ET AL., 2001; BREUER, 2006D]

Das Moiré-Muster wird bei Potenzialen oberhalb der Sulfatadsorption beobachtet. Dieses ist anisotrop und weist drei Rotationsdomänen auf. Das Moiré-Muster weist eine langreichweitige Peridizität auf. Ein derartiges Moiré Muster ist auf anderen (111) Edelmetalloberflächen bei der Sulfatadsorption nicht beobachtet worden. Hingegen ist die Nahordnung vergleichbar anderen (111) Oberflächen und entspricht näherungsweise einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur. BROEKMANN ET AL. vermuten, dass die Sulfationen mit den Kupferatomen der obersten Lage in einer kommensurablen  $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur sind. Da die Atomradien von Kupfer kleiner sind als die anderer Edelmetalle (Au, Pt, Rh) liegt eine Diskrepanz zwischen der ersten und zweiten Kupferlage vor, die zu dem beschriebenen Moiré führt. [BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999]



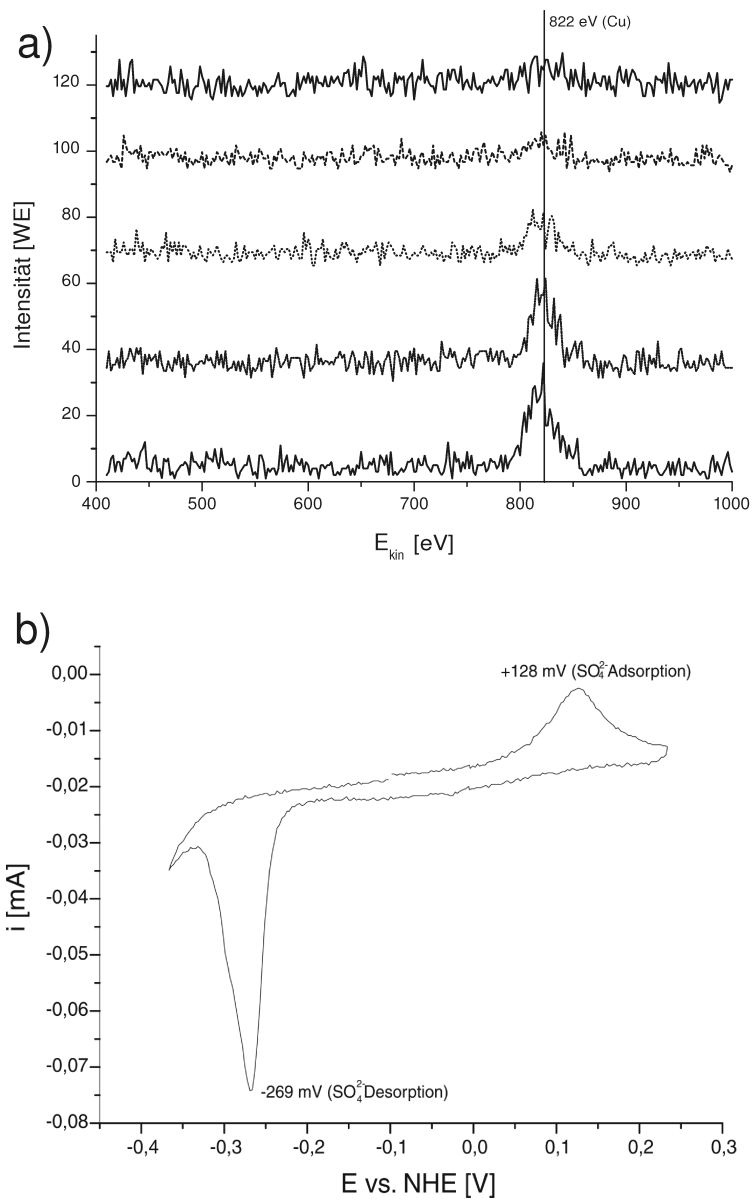
**Abbildung 3.14.:** Induzierte Moiré-Struktur der sulfatbedeckten Cu(111) Oberfläche. *In situ* EC-STM Abbildung bei  $E_{\text{Work}} = -450\text{mV}$  vs. Hg/HGSO<sub>4</sub>. **a)** 44 nm × 44 nm;  $I_T = 1\text{ nA}$ ;  $U_{\text{Bias}} = 180\text{ mV}$ ; **b)** 18,3 nm × 18,3 nm;  $I_T = 1\text{ nA}$ ;  $U_{\text{Bias}} = 100\text{ mV}$

Die sulfatbedeckte Oberfläche wurde auch mit He-LEIS nach Emersion bei + 150 untersucht. Das LEIS-Spektrum (Abbildung 3.15 a) zeigt zunächst keine erkennbaren Signale. Mit fortschreitender Zeit nimmt die Intensität des Kupfersignales (832 eV) zu. Dies zeigt, dass die Emersion und der anschließende Transfer immer mit einer zumindest teilweisen Mitnahme der elektrochemischen Doppelschicht verbunden sind, insbesondere solvatisierter Anionen [KOLB, 1986]. Wegen der Oberflächenempfindlichkeit von LEIS findet die Streuung zunächst an den Adsorbaten statt. Da He<sup>+</sup>-Projektile bei der Streuung an Chalkogenatomen (hier Schwefel und Sauerstoff) mit hoher Wahrscheinlichkeit neutralisiert werden, ist ein intensives Signal der Adsorbate nicht zu erwarten. Gleichzeitig kann man auf Grund der LEIS-Ergebnisse keine Aussagen über Hydrophilie oder Hydrophobie der Struktur treffen (vgl. Abb. 3.8), da die Streuung und Neutralisation der Heliumionen an Sulfationen in ähnlichem Umfang erfolgt wie an Hydrathüllen. Wasserstoffatome möglicherweise vorhandener Hydrathüllen tragen nicht zur Rückstreuung der Ionen bei. Das Anwachsen des Kupfersignals beruht auf dem Sputtereffekt der LEIS-Messung, bei dem das Adsorbat nach und nach abgetragen wird.

HÜMANN hat die sulfatmodifizierte Cu(111) mittels XPS untersucht. Dessen Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt im Zusammenhang mit der Koadsorption von Sulfationen auf der sulfidbedeckten Cu(111) Oberfläche diskutiert.

### 3.2.5 Die sulfidmodifizierte Cu(111) Oberfläche

Neben Halogeniden adsorbieren auch Sulfidionen auf einer Cu(111)-Oberfläche unter Ausbildung geordneter Strukturen. Die beobachtbaren Strukturen und Bedeckungsgrade hängen stark vom angelegten Elektrodenpotenzial ab (s. Abb. 3.16). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die sogenannte  $\sqrt{7}$  und  $2\sqrt{7}$  Sulfidstrukturen als Substrate für die Adsorption or-



**Abbildung 3.15.:** LEIS-Serie an einer Cu(111) Oberfläche nach mehrmaligem Zykeln in 5 mM  $H_2SO_4$  und Emersion bei +150 mV vs. NHE (1 keV  $He^+$ ,  $p = 8,5 \times 10^{-6}$  mbar, 4 Scans/Zyklus). Deckschichtdiagramm der Cu(111) Oberfläche in 5 mM  $H_2SO_4$  nach Elektropolitur ( $v = 25 \text{ mVsec}^{-1}$ ).



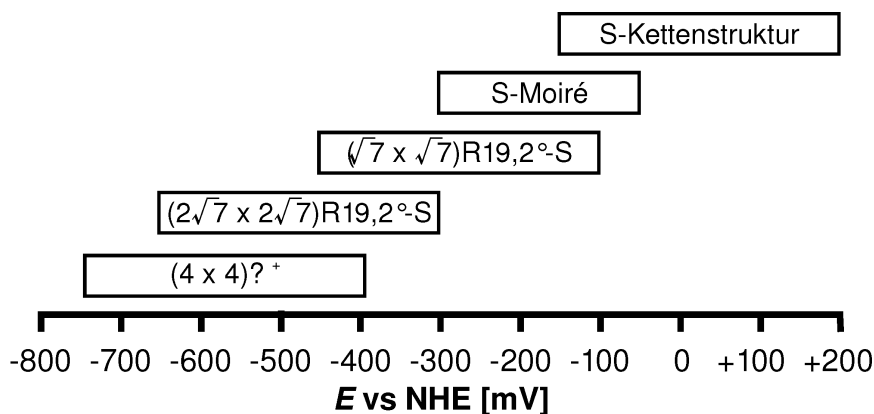


Abbildung 3.16.: Schematische Übersicht der bekannten Sulfidüberstrukturen auf Cu(111) in Abhängigkeit vom Elektrodenpotenzial. Nach [SPÄNIG, BROEKMAN ET AL., 2005]

ganischer Kationen verwendet<sup>35</sup>. Die Adsorption von Schwefel unter Ausbildung von sulfidischen Bindungen kann sowohl aus der Gasphase (als Schwefelwasserstoff  $H_2S$ ) als auch in Lösung (Sulfidionen  $S^{2-}$  bzw. Hydrogensulfid  $HS^-$  je nach pH-Wert) erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit kommt ausschließlich die Abscheidung von Sulfidionen aus wässrigen sauren Lösungen zum Einsatz.

Schwefeladsorbate auf Kupfer (111) werden als thermisch außerordentlich stabil beschrieben. Die Sättigungsbelegung ( $\vartheta_S = 0,43$  ML) ist thermisch stabil bis zu einer Temperatur von 800 K. Oberhalb dieser nimmt die Schwefelbelegung langsam ab. Selbst in einer Wasserstoffatmosphäre (500 Torr) ist der adsorbierte Schwefel bei erhöhter Temperatur (636 K) nur schwer von der Oberfläche zu entfernen. [CAMPBELL, KOEL, 1987] J. BÉNARD ET AL. konnten zeigen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Adsorptionswärme von Schwefel auf vielen Metalloberflächen und der Bildungsenthalpie des „Bulk“-Sulfids besteht. [BÉNARD, OUDAR, 1979]

Im Gegensatz zur Adsorption von Sulfid auf Cu(111) aus der Gasphase (Schwefelwasserstoff) im UHV, die seit den 1960er Jahren mit Methoden der Oberflächenchemie untersucht wird [DOMANGE, OUDAR, 1968], wird die Abscheidung aus sulfidhaltigen Lösungen erst seit Mitte der 1990er Jahre intensiv studiert.

N.R. DE TACCONI ET AL. beschreibt die Abscheidung von Sulfid auf Kupfer aus stark alkalischer Natriumsulfidlösung, bei der sich zunächst ein  $Cu_2S$ -Film bildet, der sich bei wei-

<sup>35</sup> Das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Kupfer und Sulfiden bzw. Schwefelwasserstoff ist auch von großem technischen Interesse.

Für die Wassergaskonvertierung ( $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$ ) werden häufig Katalysatoren auf Basis von Cu/ZnO-Mischungen (Tieftemperaturkonvertierung) [HOLLEMAN, WIBERG, 1995] verwendet. Schwefelwasserstoffmengen im ppm-Bereich können derartige Katalysatoren sehr leicht vergiften. Dies ist insbesondere deshalb problematisch, da Schwefelverbindungen eine übliche Verunreinigung fossiler Brennstoffe darstellen. Daher wurden Untersuchungen am System Cu(111)/Schwefelwasserstoff durchgeführt, um den Einfluss von Sulfidschichten auf den Reaktionsverlauf zu klären. [HOLLEMAN, WIBERG, 1995; CAMPBELL, KOEL, 1987]

In neuerer Zeit werden Untersuchungen an diesem System wegen des Interesses an der elektrochemischen Abscheidung von Gruppe 12/16 Halbleiter-Filmen (insbesondere CdSe und CdS) durchgeführt. Zu erwähnen ist hier das von STICKNEY entwickelte ECALE-Verfahren zur schichtweisen Abscheidung von Monolagen [SUGGS, VILLEGAS ET AL., 1991; LOGLIO, INNOCENTI ET AL., 2004]. Weiterhin stellen detaillierte Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Schwefel die Grundlage für das Verständnis von selbstorganisierenden Oberflächen auf Thiolbasis dar, da Thiolmoleküle über das Schwefelatom an die Oberfläche gebunden sind (s.a. Abschn. 1.3).

terer Oxidation in einen CuS-Film umwandelt. [TACCONI, RAJESHWAR, 1996] WANG ET AL. beschreiben die Adsorption aus perchlorsaurer Natriumsulfidlösung. Im EC-STM beobachtet man, abhängig vom Abscheidepotenzial, ein Moiré-Muster (- 200 mV vs. NHE) oder eine  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -S Struktur. Die Zellmetriken stimmen mit den Ergebnissen nach Adsorption im UHV überein. Bei der  $\sqrt{7}$ -Struktur stimmt auch der Bedeckungsgrad ( $\Theta = 0,43$  ML) mit den Ergebnissen der UHV-Studien überein. [WANG, WAN ET AL., 2002]

Die von SPÄNIG durchgeführten EC-STM-Studien zur Schwefelabscheidung auf Cu(111) decken einen weiten Potenzialbereich (- 750 mV – 200 mV, s. Abb. 3.16) ab. [SPÄNIG, BROEKMANN ET AL., 2005; SPÄNIG, 2004D] Auch hier wurden Struktur motive gefunden, welche auch nach Schwefelabscheidung im UHV beobachtet werden.

Die von WANG beschriebene S-Moiré-Struktur ist in einem Potenzialintervall zwischen - 50 mV und - 300 mV stabil. Sowohl die Ketten- als auch die Moiré-Struktur zeigen eine hohe Fehlstellendichte und eine geringe Fernordnung. Im Gegensatz dazu ist die zwischen - 100 mV und - 450 mV stabile  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -S Struktur wohlgeordnet. Ab einem Potenzial von - 300 mV beginnt die Desorption von Sulfidionen von der Oberfläche, welche bei weiter kathodischen Potenzialen verstärkt auftritt und statistisch verteilte Leerstellen auf der Oberfläche hinterlässt, bis bei einem Potenzial von - 650 mV die  $(2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7})R19,1^\circ$ -S Struktur vollständig ausgebildet ist. Bei weiter negativen Potenzialen desorbiert Sulfid vollständig und eine unbekannte, vermutlich kationische, Substanz adsorbiert in einer  $(4 \times 4)$ -Struktur. Die Stabilitätsbereiche der einzelnen Phasen überlappen teilweise. Je nach Präparationsbedingungen ist dann eine (metastabile) Phase bevorzugt. [SPÄNIG, BROEKMANN ET AL., 2005]

Abbildung 3.17 zeigt die Hartkugelmodelle<sup>36</sup> der a)  $(2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7})R19,1^\circ$ -S und b)  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -S Strukturen. Im Folgenden werden diese beiden Strukturen vereinfacht als  $2\sqrt{7}$  bzw.  $\sqrt{7}$ -Strukturen bezeichnet. Diese Strukturen werden in dieser Arbeit als Substrat für die Adsorption organischer Kationen verwendet.<sup>37</sup> Da diese beiden Strukturen auch hoch geordnet sind, weisen sie möglicherweise einen Templat-Effekt auf. Die  $2\sqrt{7}$ -Struktur ist jedoch ohne angelegtes Potenzial nicht stabil und kann auch nicht ins UHV transferiert werden. Im Gegensatz dazu kann die  $\sqrt{7}$ -Struktur ohne Weiteres ins UHV transferiert und *ex situ* charakterisiert werden [HÜMANN, 2007D].

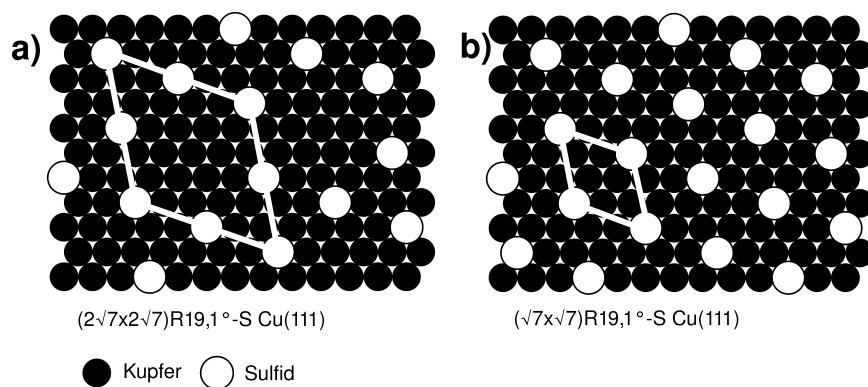
Die Basisvektoren der Sulfidüberstruktur sind in beiden Strukturen um  $19,1^\circ$  gegenüber den Basisvektoren des Substrates rotiert. Das Verhältnis der Basisvektorenlängen verhält sich wie  $\frac{\sqrt{7}}{1}$  bei der  $\sqrt{7}$  bzw.  $\frac{2\sqrt{7}}{1}$  im Falle der  $2\sqrt{7}$ -Struktur. Folglich ist der Flächeninhalt der Elementarmasche der  $2\sqrt{7}$  Struktur viermal größer als die der  $\sqrt{7}$  Struktur. Dies ist gleichbedeutend mit einer viermal geringeren Bedeckung der Oberfläche mit Sulfidionen und viermal geringerer negativer Ladung auf der Oberfläche. Die  $2\sqrt{7}$  stellt also eine weniger stark negativ geladene Oberfläche für die Elektrosorption von Kationen dar.

Die elektrochemische Präparation der  $\sqrt{7}$ -Struktur erfolgt, nach dem Protokoll von HÜMANN, bei einem Potenzial von - 380 mV vs. RHE (in 1 mM  $\text{Na}_2\text{S}/5$  mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Natriumsulfidlösung und Schwefelsäure werden vor Gebrauch deoxygeniert (durch Argon Spülung) und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt. Die für die Präparation erforderliche 1:1-Mischung wird erst unmittelbar vor Zugabe in die elektrochemische Zelle hergestellt, da die Mischung nicht stabil ist. Vor der Abscheidung von Sulfid wird der Kristall mehrere Minuten zwischen dem Beginn der Kupferauflösung und Wasserstoffentwicklung in 5 mM Schwefel-

<sup>36</sup> Gezeigt sind nur die obersten Lagen der Schwefel bzw. Kupferatome; s. a. Abschn. 2.3.1.

<sup>37</sup> HÜMANN hat die  $\sqrt{7}$  Sulfidstruktur als Substrat

für die Abscheidung von Cadmium-Monolagen nach dem ECALE-Verfahren (Electrochemical atomic layer epitaxy) genutzt.



**Abbildung 3.17.:** Die Oberflächen der a)  $2\sqrt{7}$  und b)  $\sqrt{7}$ -Sulfidstrukturen auf Cu(111) basierend auf der Raumerfüllung von Hartkugeln (dargestellt als 2-dimensionale Kugelprojektionen). Abbildung nach [SPÄNIG, 2004D].

säure gezykelt. Die unter diesen Bedingungen präparierte Struktur ist stabil gegenüber dem Transfer ins UHV und eignet sich auch für die Abscheidung weiterer Adsorbate. [HÜMANN, 2007D]

Die sulfidbedeckten Oberflächen sind nicht besonders gut für eine Charakterisierung mittels  $\text{He}^+$ -LEIS geeignet, da die Neutralisationswahrscheinlichkeit der Heliumionen an Sulfidionen sehr hoch sind. Statt eines Schwefelsignales mit einem Maximum bei  $0,681 \times E_i$  (direkter Nachweis) kann auf die Anwesenheit von Schwefel nur auf Grund der Abwesenheit anderer Signale, außer der Streuung von Sekundärionen, geschlossen werden (indirekter Nachweis). Allerdings ist die Neutralisationswahrscheinlichkeit der Heliumionen auch an anderen Chalkogeniden sehr hoch, so dass aus der Abwesenheit von Signalen nicht spezifisch auf die Anwesenheit von Schwefel geschlossen werden kann. [BREUER, 2006D]

Da auch Röntgenstrahlung an Schwefelatomen schlecht gestreut wird, sind die Sulfidüberstrukturen auch noch nicht *in situ* mittels oberflächensensitiver Röntgenbeugung untersucht worden. [HÜMANN, 2007D] Röntgenbeugung würde allerdings den Vorteil bieten, nicht nur die oberflächliche(n) Lagen(n) abbilden zu können, wie dies mit dem EC-STM möglich ist, sondern auch Informationen über die obersten Volumenlagen liefert. Auch diese werden von der Grenzschichtbildung beeinflusst und weichen daher von der inneren Volumenphase ab.

#### 3.2.5.0.4 XPS-Charakterisierung

Die sulfidbedeckte Cu(111) Oberfläche dient in dieser Arbeit als Substrat für die Adsorption organischer Kationen. Um die Oberflächen nach Adsorption der Kationen mit der „reinen“ Oberfläche vergleichen zu können, ist es daher erforderlich, auch die reinen Oberflächen mittels XPS zu charakterisieren.<sup>38</sup>

Die mittels XPS zugänglichen Kupfersignale unterscheiden sich nicht signifikant von denen der adsorbatfreien oder chloridbedeckten Oberfläche. Von Interesse für die Charakterisierung des Probenzustandes sind daher insbesondere die S2p und O1s Signale. Tabelle 3.3 zeigt ausgewählte S2p Bindungsenergien verschiedener Verbindungen.

Abbildung 3.18 a zeigt das S2p-Spektrum der nach dem Protokoll der  $\sqrt{7}$ -Struktur präpa-

<sup>38</sup> Das System  $\text{Cu}(111)/\text{S}^-$  wurde bereits ausführlich von HÜMANN untersucht. [HÜMANN, 2007D]

<b>A: Sulfide, Disulfide</b>	
$E_B$ [eV]	Verbindung
161	FeS
161,5	ZnS
161,5	Na <sub>2</sub> S
161,85	Cu <sub>2</sub> S
162,1	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (Disulfid)
162,5	CuS
162,9	Phenylmercaptan
163,7	Bisphenyldisulfid
<b>B: Sulfit, Sulfonate, Sulfate</b>	
$E_B$ [eV]	Verbindung
166	R-SO <sub>2</sub>
166,4	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
167,9	Na-Phenylsulfonat
168,3	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
168,3	FeSO <sub>4</sub>
168,9	CuSO <sub>4</sub>

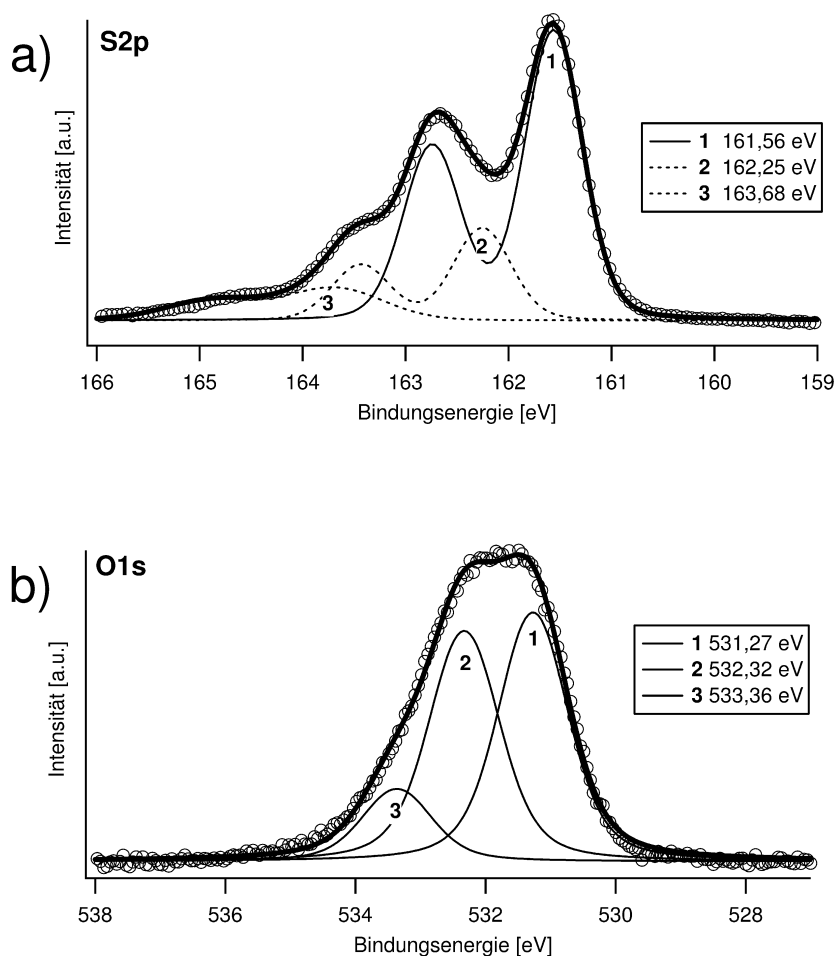
**Tabelle 3.3.:** Ausgewählte S2p-Bindungsenergien verschiedener Verbindungen. Daten aus [LA SURFACE], basierend auf unterschiedlichen Originalveröffentlichungen und Monographien (s. dort).

rierten Oberfläche. Die Ergebnisse sind denen von HÜMANN ähnlich. Dominierend in dem gezeigten Spektrum ist ein S2p-Signal bei etwa 161,6 eV.<sup>39</sup> Derartige Bindungsenergien sind typisch für Sulfide [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Bei höherer Bindungsenergie (entsprechend Sulfaten oder Sulfiten) ist kein signifikantes Signal zu erkennen.

Zu höheren Bindungsenergien hin erkennt man eine Schulter an dem Spektrum. Darüber hinaus entspricht das Peakhöhenverhältnis nicht  $\frac{1}{2}$ , welches auf Grund der Spin-Bahn-Aufspaltung für XP-Spektren von p-Orbitalen erwartet wird. Daher ist auszuschließen, dass das Spektrum nur aus einer Komponente besteht. Tatsächlich lässt sich das Spektrum in mindestens drei Signalbeiträge zerlegen. Dominierend ist das Signal bei 161,56 eV (solide Linie in Abb. 3.18 a). Daneben sind weitere Signalbeiträge bei 162,25 eV und 163,68 eV vorhanden.

Für die genaue Struktur der sulfidmodifizierten Oberfläche wurden – abweichend von dem einfachen Hartkugelmodell – unterschiedliche Modelle vorgeschlagen, die das Auftreten weiterer Signale erklären können. WANG ET AL. postulieren eine Elementarzelle mit zwei zusätzlichen Sulfidionen [WANG, WAN ET AL., 2002]; hingegen haben SPÄNIG ET AL. eine Elementarzelle mit einem zusätzlichen Sulfidion vorgeschlagen [SPÄNIG, BROEKMANN ET AL., 2005]. Beide nehmen das zusätzliche Teilchen in der Elementarzelle in der obersten Lage an. Ersteres Modell würde, vorausgesetzt die Sulfidteilchen unterscheiden sich bezüglich ihrer Bindungsenergie, eine Aufspaltung von 2:1 ergeben, letzteres 1:1. HÜMANN hat einen Wert von 6,4% (bei abweichender Bindungsenergie: 163,58 eV) ermittelt und postuliert, dass sich das zusätzliche Schwefelatom zwischen der ersten und zweiten Kupferlage (*buried-phase*) in einer Oktaederlücke (hcp-Platz) befindet [HÜMANN, 2007D]. Dies erklärt die starke Abschwächung der Signalintensität, da eine darüberliegende Atomlage die Photoelektronenintensität stark dämpft. Eine Aufspaltung in drei Komponenten wurde von HÜMANN nicht beobachtet.

<sup>39</sup> Die angegebenen Bindungsenergien beziehen sich immer auf das S2p<sub>3/2</sub>-Signal.



**Abbildung 3.18.:** Cu(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19, 1°-S Oberfläche ohne koadsorbierte Sulfationen;  $E_{\text{Emers}} = -380\text{mV}$ . **a)** S2p Spektrum,  $E_{\text{photon}} = 245\text{ eV}$ . **b)** O1s-Signal, jeweils angefitzt mit drei Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 730\text{ eV}$ .

Hier können neben, der dominierenden Komponente, mindestens zwei weitere Sulfidspezies erkannt werden. Die Erste bei 162,25 eV (22,8%) und die Zweite bei 163,68 eV (8%). Die letztgenannte Spezies kann mit der von HÜMANN beschriebenen Zwischenlagen-Spezies korreliert werden (dort  $E_B = 163,58\text{ eV}$ ). Neben den sehr ähnlichen Bindungsenergien kann die Annahme einer „buried-phase“ durch Messungen bei unterschiedlichen Anregungsenergien noch erhärtet werden. In einem mit  $E_{\text{photon}} = 730\text{ eV}$  gemessenen Spektrum beträgt der Anteil dieser Spezies bereits 13% der Gesamtintensität.

Die Komponente bei 162,25 eV wurde von HÜMANN nicht beschrieben. Der Ursprung dieser Komponente ist nicht geklärt, allerdings wird diese auch beobachtet, wenn auf der Oberfläche zusätzlich Sulfat aus dem Elektrolyten zu finden ist (s.u.). Möglich wäre eine Adsorption an Defekten oder Stufenkanten.

Neben dem S2p Signal wird auch ein deutliches O1s Signal beobachtet (s. Abb. 3.18 b). Die Gesamtintensität dieses Signales ist jedoch erheblich geringer als die des S2p Signales.

Die relative Intensität bezogen auf die Intensität des Cu3p Signales beträgt 8,6%.<sup>40</sup> Auch das Sauerstoffsignal kann in mehrere Signale zerlegt werden. Das Spektrum besteht aus zwei, etwa gleich intensiven, Spezies mit O1s Bindungsenergien von 531,27 eV und 532,32 eV. Die dritte Komponente ist deutlich weniger intensiv bei  $E_B = 533,36$  eV.

Als Quelle für die Sauerstoffsignale kommen Wasser (bzw. Oxoniumionen) oder Sulfat in Frage. Im Falle der chloridbedeckten Cu(100) Oberfläche konnte Wasser mit einem O1s Signal bei 532,2 eV korreliert werden (s. Abschn. 3.2.1.0.2). Diese Bindungsenergie liegt nahe bei dem hier beobachteten Signal bei 532,32 eV. Auch das Signal bei 533,36 eV liegt bei typischen chemischen Verschiebungen für Wasser (s. Tab. 3.2). HÜMANN hat bei Messungen an einer sulfatbedeckten Cu(111) Oberfläche ein Signal bei 532,2 eV gefunden und dieses schwefelgebundenem Sauerstoff (d.h. als Sulfat bzw. Sulfit) zugeordnet [HÜMANN, 2007D]. Typische O1s Bindungsenergien in Sulfat liegen zwischen 531,5 und 532,5 eV [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992].

Eine Zuordnung auf Grund der chemischen Verschiebung des Sauerstoffs alleine ist nicht möglich, da sich die Bereiche der Bindungsenergien der möglichen Spezies überlappen. Der Vergleich mit den O1s-Bindungsenergien auf der chloridbedeckten Cu(100) Oberfläche und die Abwesenheit von S2p Signalen<sup>41</sup> bei höheren Bindungsenergien (167–169 eV) führen jedoch zu dem Schluss, dass das Signal bei 532,32 eV nur von adsorbiertem Wasser auf der Oberfläche stammen kann.

Die von HÜMANN beschriebenen XP-Spektren waren, abgesehen von den abweichenden Komponenten der S2p und O1s Signale, auch in einem anderen Punkt schwierig zu reproduzieren. Bei verschiedenen Präparationen wurde neben Sulfid auch Sulfat bzw. daraus entstandene Sulfitionen, auf der Oberfläche gefunden. Eine Eintrocknung des Elektrolyten ist hier wahrscheinlich, da auch ein signifikantes Na2s-Signal beobachtet werden kann (s. Abb. 3.19 d). Das Na2s Signal ( $E_B \approx 64$  eV) weist auf Natriumionen aus dem eingetrockneten Elektrolyt hin und stellt in sofern einen Indikator für die unbefriedigende Qualität des Transfers dar.

Abbildung 3.19 a zeigt das entsprechende S2p Spektrum einer solchen Substratoberfläche. Deutlich ist ein dominantes, relativ scharfes Signal bei 161,6 eV zu erkennen. Daneben erscheint zwischen 167 und 170 eV ein weiteres – weniger intensives – Signal, welches eine wenig definierte Form aufweist. Das letztere Signal lässt sich in zwei Komponenten aufspalten.<sup>42</sup> Eine intensivere Komponente bei 168,2 eV und eine weniger intensive Komponente bei 167,5 eV. Zwischen den Signalbereichen erscheint der Untergrund erhöht und schlecht definiert. Zur besseren Anpassung wird der Untergrund durch ein unspezifisches Signal mit großer Gaußbreite modelliert.

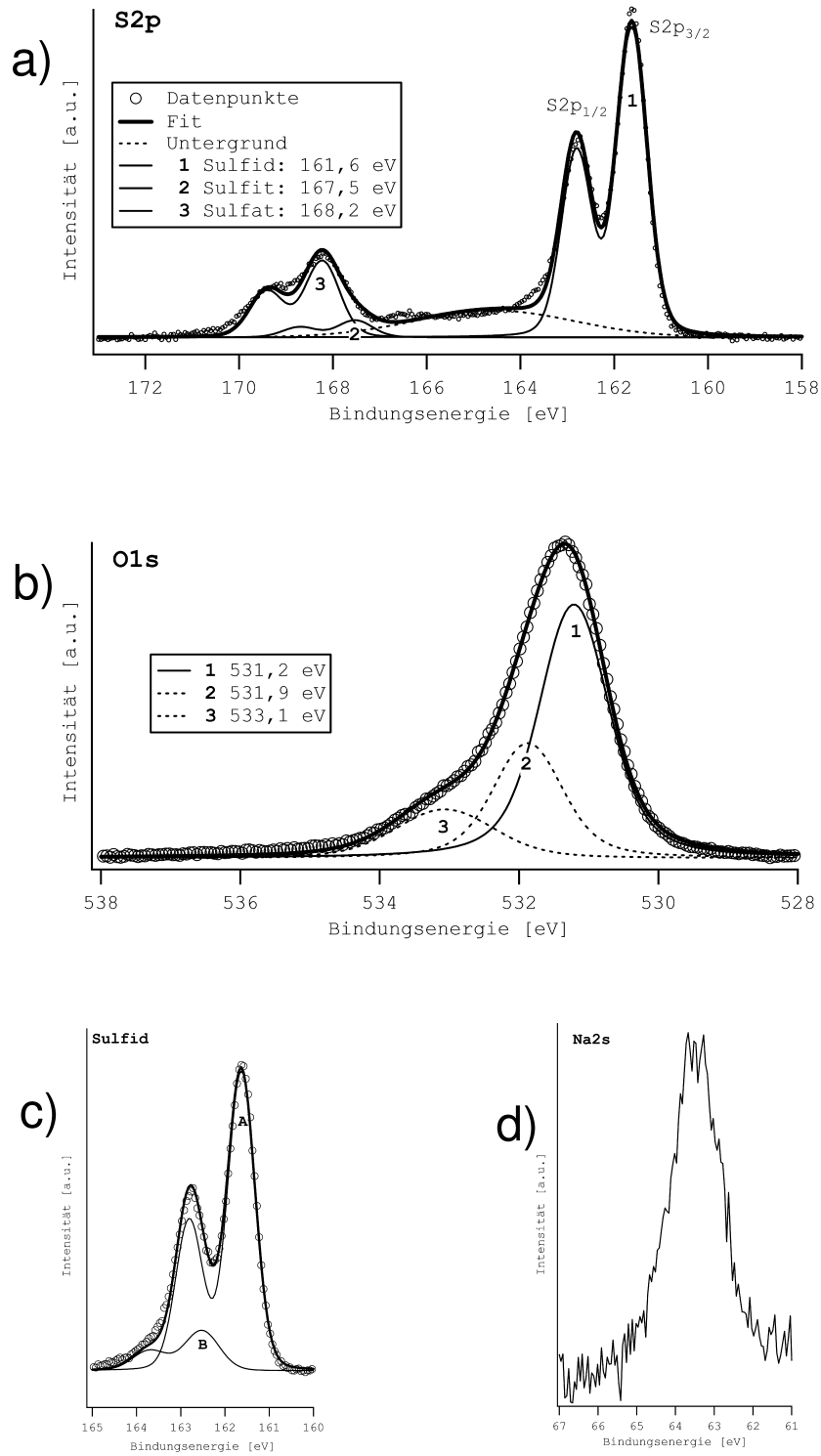
Das Signal bei 161,6 eV kann wiederum sulfidischen Spezies zugeordnet werden. Betrachtet man das Signal genauer, so fällt auf, dass bei höherer Bindungsenergie auch das Signal hier mit einer Komponente nur schlecht angepasst werden kann. Abbildung 3.19 b zeigt das Sulfidsignal mit zwei Komponenten angefitet. Für die dominante Spezies A wird eine Bindungsenergie von 161,63 eV ermittelt, für die weniger dominante B 162,53 eV. Die Aufspaltung in zwei Signale wurde auch bei der sulfatfreien Oberfläche beobachtet. Die hier ermittelte Bindungsenergie der dominanten Komponente entspricht weitestgehend der der sulfatfreien Oberfläche (161,56 eV) bzw. dem von HÜMANN ermittelten Wert (161,52 eV).

40 Verglichen werden Signale die bei  $E_{Ph} = 730$  eV gemessen wurden nach Tougaard-Untergrundabzug. Die Integrationsgrenzen betragen 70 – 80 eV bei Cu3p und 528 – 536 eV bei O1s.

41 Wegen der Stöchiometrie im Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  bzw. Sul-

fit  $\text{SO}_3^{2-}$  und den unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten ( $\sigma_{O1s} = 0,28$  Mbarn und  $\sigma_{S2p} = 0,18$  Mbarn)

42 Die Signale werden mit Spin-Bahn ( $\Delta = 1,18$  eV) aufgespaltenen Dublett Komponenten angefitet.



**Abbildung 3.19.:** S2p und O1s Spektren der  $\sqrt{7}$ -Struktur bei Sulfatkoabsorption. Zerlegung der S2p und O1s Signale der Cu(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19,1°-S Struktur (mit koabsorbiertem Sulfat) in ihre Komponenten. **a)** S2p Spektrum zerlegt in die Komponenten Sulfid, Sulfit und Sulfat sowie einen unspezifischen Untergrund. **b)** Zerlegung des O1s Signales in drei Komponenten **c)** Zerlegung des sulfidischen Signals in zwei Komponenten: **A** 161,63 eV und **B** 162,53. **d)** Na2s Spektrum, welches auf die Eintrocknung des Elektrolyten zurückzuführen ist. Alle Spektren:  $E_{\text{Emers}} = -380 \text{ eV}$ ,  $E_{\text{photon}} = 730 \text{ eV}$ .

Der hier ermittelte Wert der zweiten Komponente weicht stärker von den Ergebnissen der sulfatfreien Oberfläche ab (s. o.) und kann nicht mit Signalen korreliert werden, die HÜMANN beobachtet hat. Eine Spezies mit Bindungsenergien über 163 eV konnte hier nicht sicher identifiziert werden, allerdings erschwert die diffuse Hebung des Untergrund zwischen den sulfidischen und den höherenergetischen Signalen die Zerlegung des Signals in Gauß-Lorentz-Dublettsignale.

Auf Grund tabellierter Werte der chemischen Verschiebung, können die Signale bei den höheren Bindungsenergien um 168 eV Sulfat- und Sulfit Spezies zugeordnet werden [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Von HÜMANN wurden diese Signale auf der sulfidbedeckten Kupferoberfläche nicht beobachtet. Ähnliche Signale hat HÜMANN auf der lediglich sulfatmodifizierten Oberfläche beobachtet. Allerdings bei etwas geringeren Bindungsenergien. Die Sulfatspezies bei 167,9 eV, die Sulfit Spezies bei 166,1 eV. [HÜMANN, 2007D]

Offensichtlich handelt es sich hierbei um koadsorbierte Anionen aus dem schwefelsauren Elektrolyten. Da die verwendete hochreine Schwefelsäure kein Sulfit enthält ist anzunehmen, dass die Sulfiten aus den Sulfationen entstanden sind. Mit hoher Wahrscheinlichkeit entsteht Sulfit unter dem Einfluss von Synchrotronstrahlung durch „trockene Reduktion“ auf Grund des hohen Flusses an Sekundär- und Photoelektronen (*Strahlschaden*, s. Abschn. 2.3.1.5.6). Die Annahme eines Strahlschadens wird offensichtlich, wenn man zwei, nach unterschiedlicher Bestrahlungszeit gemessene, Spektren der gleichen Probe vergleicht. Abbildung 3.20 a zeigt das S2p Spektrum 9 min bzw. ca. 1 Stunde nach Öffnen des Beamshutters<sup>43</sup> an der gleichen Probenposition. Man erkennt zum einen eine Abnahme der Signalintensität zum anderen eine Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien. Die Abnahme der Signalintensität kann auf Desorptionseffekte zurückgeführt werden und ist auch von der sulfatbedeckten Cu(111) Oberfläche bekannt [HÜMANN, 2007D]. Da für Sulfit eine geringere S2p Bindungsenergie erwartet wird als für Sulfat [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992] ist die Verschiebung zu niedrigeren Werten hin plausibel.

Neben dem S2p Signal unterscheidet sich auch das O1s Signal (s. Abb. 3.19 c) von dem vorher beschriebenen, der sulfatfreien Oberfläche. Auffällig ist die deutlich größere Intensität des Signals hier. Die relative Intensität zu Cu3p beträgt 25,7%, hingegen bei der sulfatfreien Oberfläche nur 8,6%. Die höhere Intensität des O1s Signales kann auf die Anwesenheit der Sulfat- bzw. Sulfiten zurückgeführt werden, die pro Schwefelatom vier, bzw. drei Sauerstoffatome enthalten.

Wie im Falle der sulfatfreien Oberfläche kann auch dieses Signal in mindestens drei Komponenten zerlegt werden: 531,2 eV; 531,9 eV und 533,1 eV. Wie Abbildung 3.20 b zeigt, nimmt die Intensität des letztgenannten Signals am stärksten auf Grund des Strahlschadens ab. Allerdings ist zu beachten, dass die Intensität des O1s Signales insgesamt abnimmt.

Die Intensität nimmt zu den höheren Bindungsenergien hin ab. Da die höhere Intensität im Vergleich zur sulfatfreien Oberfläche vermutlich auf Sulfat- bzw. Sulfiten zurückgeführt werden kann, ist das Signal bei 531,2 eV (intensivstes Signal) und vermutlich auch bei 531,9 eV schwefelgebundenem Sauerstoff zuzuordnen. Da das Schwefelatom in Sulfiten eine geringere formale Ladung<sup>44</sup> aufweist als im Sulfation, ist eine Zuordnung des Signales bei 531,2 eV zu Sulfiten plausibel.

Auch eine Zuordnung des Signals bei 531,9 eV zu Sulfationen ist in Übereinstimmung mit tabellierten Werten [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992], hier ist aber eine Superposition mit einem Wassersignal – geringerer Intensität – nicht ausgeschlossen. Das Signal bei 533,1 eV

---

43 D.h. in diesem Zeitraum wurde die Probe mit Synchrotronlicht bestrahlt. 44 oder Oxidationsstufe: Sulfat: +VI, Sulfit +IV.



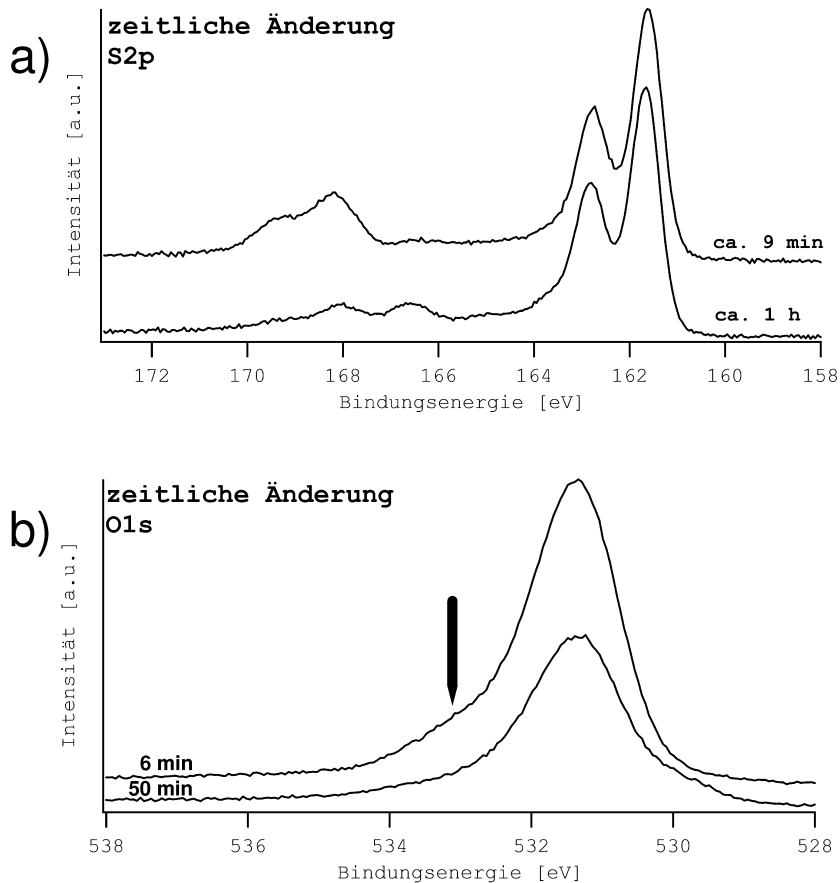


Abbildung 3.20.: Die a) S<sub>2p</sub> und b) O<sub>1s</sub> Spektren der  $\sqrt{7}$ -Struktur wurden jeweils nach zwei verschiedenen Bestrahlungszeiten gemessen. Deutlich ist der Strahlenschaden an beiden Signalen zu erkennen. Alle Spektren:  $E_{\text{photon}} = 730 \text{ eV}$ .

kann Wasser zugeordnet werden. HÜMANN hat die Abnahme des O<sub>1s</sub> Signals mit der Zeit auf Desorptionseffekte zurückgeführt. Neben der Abnahme des Signales bei 533 eV beobachtet man ein, von HÜMANN beschriebenes Signal bei geringerer Bindungsenergie (um 530 eV). [HÜMANN, 2007D].

Die Komponente bei 531,2 eV weist eine ähnliche Bindungsenergie auf wie eine Spezies der sulfatfreien Oberfläche. Evtl. kann dort das O<sub>1s</sub> Signal auf geringe Sulfatmengen hinweisen, die nicht zu einem klaren S<sub>2p</sub> Signal führen. Die anderen beiden Komponenten weisen etwas stärkere Abweichungen der Bindungsenergie gegenüber der sulfatfreien Oberfläche auf. Wegen der drastisch unterschiedlichen Intensitäten der beiden O<sub>1s</sub> Signale und der wahrscheinlich ebenfalls deutlich unterschiedlichen Verhältnisse Wasser/Sulfat bzw. Sulfit können unterschiedlich gute Anpassungen durch den Fit-Algorithmus die Unterschiede erklären.

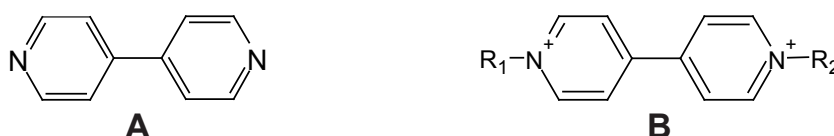
Nicht abschließend zu klären ist, warum die hier gemessenen Spektren und ermittelten Bindungsenergien von den Werten, die HÜMANN nennt, abweichen. Während die Bindungsenergie des dominanten Sulfidsignals (161,6 eV) – im Rahmen der Genauigkeit der Messung – den von HÜMANN bestimmten Werten entspricht, weisen die zusätzliche Sulfidspezies eine etwas niedrigere, die Sulfat- bzw. Sulfitpezies eine etwas höhere Bindungsenergie auf.



## 4 *Ex situ* Charakterisierung adsorbierter Viologene

### 4.1 Die Stoffklasse der Viologene: Chemische und elektrochemische Eigenschaften

Als Viologene werden N,N'-disubstituierte 4,4'-Bipyridylverbindungen (s. Abb. 4.1) bezeichnet. Viologene (in den folgenden Formeln allgemein mit V abgekürzt) existieren in drei Oxidationszuständen (s. Abschnitt 4.1.2):  $V^{2+} \rightleftharpoons V^{\bullet+} \rightleftharpoons V^0$ . Die Bezeichnung Viologene prägte LEONOR MICHAELIS<sup>1</sup>, der die Eignung der 4,4'-Bipyridyle als Redoxindikatoren erkannte, auf Grund des Farbumschlages bei der reversiblen Reduktion des Dikations zum Radikalkation. Die Diaktionen sind üblicherweise farblos, während die Radikalkationen blau oder violett<sup>2</sup> gefärbt sind. Mit den Viologenen stand damit eine ganze Gruppe von Redoxindikatoren zur Verfügung, die in ihrer reduzierten Form gefärbt sind, während die meisten anderen Redoxindikatoren – zur damaligen Zeit – im reduzierten Zustand farblos waren. [MICHAELIS, HILL, 1933; BIRD, KUHN, 1981].



**Abbildung 4.1.:** Die Grundstruktur der Viologene: Das 4,4'-Bipyridinmolekül (A) ist zentrales Strukturelement der *Viologene* genannten N,N'-disubstituierten 4,4'-Bipyridyle (B).

Viologene finden nicht nur als Redoxindikatoren, sondern auch als Herbizide (Dimethylvio-

<sup>1</sup> Leonor Michaelis, deutsch-amerikanischer Biochemiker und Mediziner, 1875–1949. Bekannt wurde er vor allem durch seine Arbeiten zur Enzymkinetik (MICHAELIS-MENTEN-Kinetik.)

<sup>2</sup> Dimethyl- und Diethylviologene sind in ihrer radikal-kationischen Form indigoblau in großer Ver-

dünnung und violett in konzentrierterer Lösung. Beim reduzierten Dibenzylviologen ist hingegen die verdünnte Lösung violett und höher konzentrierte Lösungen blau. Das nichtsubstituierte „Dihydro“-Viologen ist in seiner reduzierten Form rot-violett. [MICHAELIS, HILL, 1933]

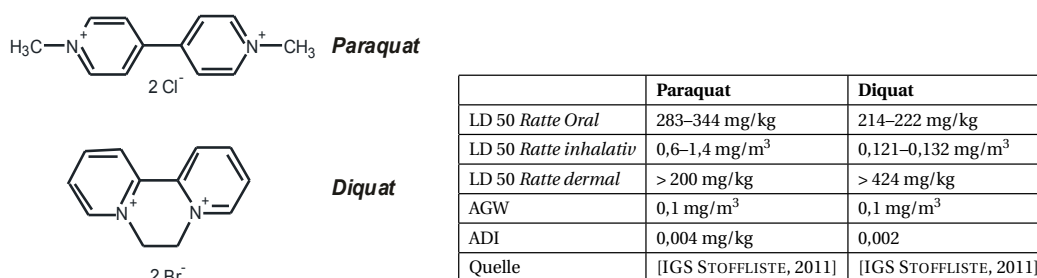


Abbildung 4.2.: Die Herbizide Paraquat und Diquat mit Toxizitäts Beurteilungswerten. (AGW – Arbeitsplatzgrenzwert, ADI – Accepted Daily Intake)

logen Dichlorid *Paraquat*®<sup>3</sup> und elektrochrome Verbindungen Verwendung. Bei der *Elektrochromie* wird der Redoxzustand durch Veränderung einer angelegten elektrischen Spannung verändert, so dass reversibel zwischen dem farblosen und farbigen Zustand geschaltet werden kann.

#### 4.1.1 Synthese von Viologenen

Die in dieser Arbeit verwendeten Viologene Diphenylviologen (DPV) und Dibenzylviologen (DBV) sind in Form ihrer dikationischen Form als Chloridsalze kommerziell (Sigma Aldrich, TCI Tokyo Chemical Industry Co.) in hoher Reinheit verfügbar und können ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden, daher ist die Synthese der Viologene nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Im Folgenden wird die Synthese von DBV und DPV kurz angerissen und auf die relevante Literatur verwiesen. In stabiler Form lassen sich die Viologene in Form ihrer dikationischen Salze synthetisieren. Deshalb enthalten sie auch immer ein Gegenanion.

Zahlreiche symmetrisch substituierte Viologene<sup>4</sup> lassen sich durch *N*-Substitution, ähnlich entsprechender Pyridine, erhalten. In einer *N*-Benzilylierung wird DBV durch Umsetzung

<sup>3</sup> Die Bipyridinium-Verbindungen Paraquat und Diquat (siehe Abbildung 4.2) werden als Kontaktherbizide eingesetzt. Ihre phytotoxische Wirkung beruht in der Photosynthesehemmung. Im pflanzlichen Organismus bilden sie radikalische Zwischenstufen, welche die NADP-Reduktion verhindern, d.h. der Energietransfer bei der Photosynthese ist blockiert. Unter Umweltbedingungen erfolgt eine rasche Photolyse von Bispyridinium Verbindungen, sofern eine Adsorption an Bodenpartikel dies nicht verhindert. [FORTH, HENSCHLER ET AL., 1987; REICHL, 2009] Paraquat (*Dimethylviologen Dichlorid*) und Diquat sind auch für Säugetiere – damit auch für den Menschen – toxisch. Zahlreiche, teils tödliche Vergiftungen, sowohl in suizidaler Absicht als auch unbeabsichtigt, sind bekannt. Im Metabolismus entstehen reaktive Sauerstoffradikale, welche für Zellschädigungen verantwortlich sind. Bei lokalem Kontakt

kann es zu einer Schädigung der Haut, Schleimhäute oder Atemwege kommen. Bei oraler Vergiftung lassen sich drei typische Phasen unterscheiden: *1.Phase* nach einer mehrstündigen Latenzzeit Reizungen der Schleimhaut des Magen-Darm-Traktes, *2.Phase* rasch folgende Leber- und Nierenschäden, *3.Phase* nach ca. 10 Tagen, Lungenschäden, die zum Tode durch Ersticken führen können. Es gibt keine spezifischen Antidote für Paraquat- oder Diquatvergiftungen, so dass der Schwerpunkt therapeutischer Maßnahmen auf einer schnellen Elimination (z.B. Adsorption an Aktivkohle) und symptomatischer Therapie liegt. [FORTH, HENSCHLER ET AL., 1987; REICHL, 2009]

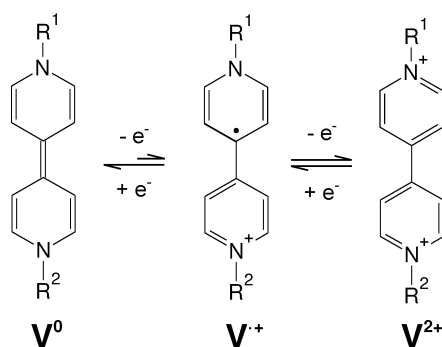
<sup>4</sup> Eine Übersicht über die Darstellung zahlreicher symmetrisch substituierter Viologene findet sich in [HÜNIG, SCHENK, 1979].

von 4,4'-Bipyridin<sup>5</sup> mit Benzylchlorid synthetisiert (MENSCHUTKIN-Reaktion). Analog lassen sich Dimethyl- und Diethylviologen durch *N*-Alkylierung mit den entsprechenden Alkylhalogeniden oder Dialkylsulfaten herstellen. [MICHAELIS, HILL, 1933; HÜNIG, SCHENK, 1979] In stark alkalischer Lösung können Alkylviologene „dealkylieren“. Die dabei entstehenden Alkylalkohole können reduzierend wirken, so dass das Viologen zum farbigen Radikalkation reduziert wird. [BIRD, KUHN, 1981]

DPV lässt sich nicht durch *N*-Arylierung von 4,4'-Bipyridin mit Chlorbenzol gewinnen. Stattdessen wird das Bipyridin zunächst mit 2,4-Dinitrochlorbenzol aryliert. Das so erhaltene Salz wird mit Anilin umgesetzt; man erhält DPV und 2,4-Dinitroanilin. [HÜNIG, SCHENK, 1979; PARK, LEE ET AL., 1985]

### 4.1.2 Redox-Chemie von Viologen

Viologene treten in drei Redox-Zuständen auf (s. Abb. 4.3). Als Dikation  $V^{2+}$ , als Radikal-Monokation  $V^{\bullet+}$  und als neutrales Molekül  $V^0$ . Die Reduktion des Dikations zum Radikalkation erfolgt vollständig reversibel und ohne Nebenreaktionen, während die weitere Reduktion zum neutralen Molekül nur wenig reversibel ist. Hierbei bildet das neutrale Molekül meist einen unlöslichen Niederschlag. Das Gegenion der kationischen Spezies beeinflusst auch die Niederschlagsbildung. [BIRD, KUHN, 1981]



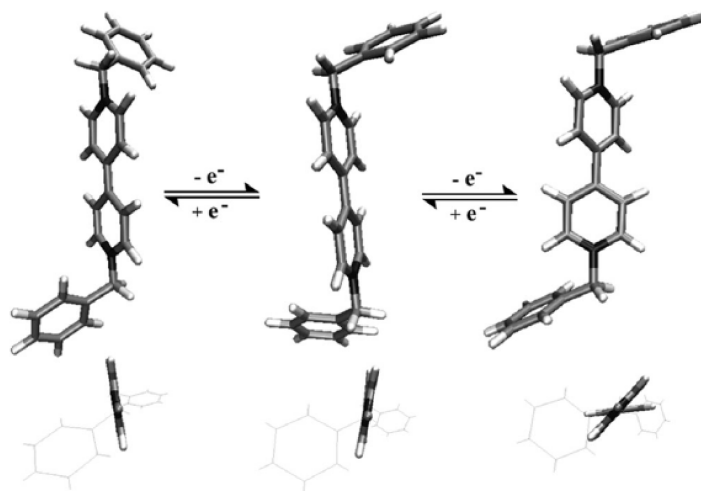
**Abbildung 4.3.:** Die drei möglichen Oxidationsstufen der Viologene. Die Reduktion des Dikations (farblos) zum Radikal-Monokation (violett/blau) ist vollständig reversibel, während die Reduktion zum neutralen Molekül (farblos/leicht gelblich) nur wenig reversibel verläuft.

Die leichte und reversible Umwandlung zwischen Radikal-Monokation und Dikation (die Oxidation kann durch Kontakt mit Luftsauerstoff erfolgen) wie auch die irreversible Reduktion zum neutralen Molekül wurden von MICHAELIS als qualitativer Nachweis auf Viologene herangezogen. Es werden bei diesem Nachweis alle drei Oxidationsstufen durchlaufen.

A test for  $\gamma,\gamma'$ -dipyridyl is as follows: a small amount is dissolved in 50 per cent acetic acid and some solid chromous chloride is added. An intense violet color is developed, which fades on shaking in the air. Instead of chromous chloride, zinc dust may be applied. In this case the violet color is only transient and the reduction goes further, to a colorless state. This second step of reduction is irreversible. [MICHAELIS, HILL, 1933]

<sup>5</sup> 4,4'-Bipyridin ist kommerziell erhältlich. Es lässt sich darstellen durch die Umsetzung von Pyridin mit unedlen Metallen (z.B. Natrium oder Zink)

[MICHAELIS, HILL, 1933]. Synthesevorschriften für kompliziert substituierte Bipyridine finden sich in [KRÖHNKE, 1976].



**Abbildung 4.4.:** DFT optimierte Strukturen von DBV für das neutrale Molekül, das Radikalmonokation und das Dikation. Die Bipyridiniumeinheit der reduzierten Spezies ist annähernd planar, während das Dikation einen Dihedralwinkel  $\Phi = 40,1^\circ$  aufweist. Aus [PHAM, GENTZ ET AL., 2006].

Nur in der dikationischen Form sind die Pyridinringe in der zentralen Bipyridinium-Einheit  $(4n+2)$ -HÜCKEL-Aromaten<sup>6</sup>, was auch die Stabilität der diaktionischen Spezies erklärt. Die beiden Pyridinringe der dikationischen Spezies liegen aber nicht in einer Ebene, sondern weisen einen Dihedralwinkel  $\Phi = 40,1^\circ$  auf. Die zentrale Bipyridiniumeinheit ist jedoch annähernd planar im Falle der reduzierten Spezies. Dies konnten auch DFT<sup>7</sup> basierte Rechnungen zeigen. Die optimierten Strukturen sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Diese beeinflussen auch die Strukturen von adsorbierten Viologenen, da der Dihedralwinkel durch die Adsorption an einer Oberfläche nur wenig verändert wird [RÖEFZAAD, 2011D].

In einem Einelektronenreduktionsschritt erfolgt die Reduktion des Dikations zum Radikal-Monokation.



Die gebildeten Radikal-Monokationen können di- bzw. polymerisieren. Während die Dimere weiterhin wasserlöslich sind, scheiden sich oligomere und polymere Addukte an der Elektrodenoberfläche ab.



Die Radikalkationen können mit dem Gegenanion einen wasserunlöslichen Niederschlag bilden. Diese Präzipitatbildung hängt von der Löslichkeit des Radikalkationes und des vorhandenen Gegenaniones ab (s.a. [BIRD, KUHN, 1981]).



In einem weiteren Einelektronenschritt erfolgt die quasi-irreversible Reduktion der Radikalkationen zu dem neutralen Viologenmolekül.



<sup>6</sup> Die HÜCKEL-Regel wird zur Charakterisierung aromatischer Verbindungen herangezogen. Eine Verbindung ist demnach aromatisch, wenn sich in einem geschlossenen Ring mit alternierenden  $\pi$ -Bindungen  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen befinden; s. Lehrbücher der organischen Chemie.

<sup>7</sup> DFT – Dichtefunktionaltheorie. Die gezeigten Struk-

turen sind das Ergebnis einer Optimierung für einzelne DBV-Moleküle in der Gasphase. Die Ergebnisse sind aber nicht im Widerspruch zu *in situ* STM und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen.

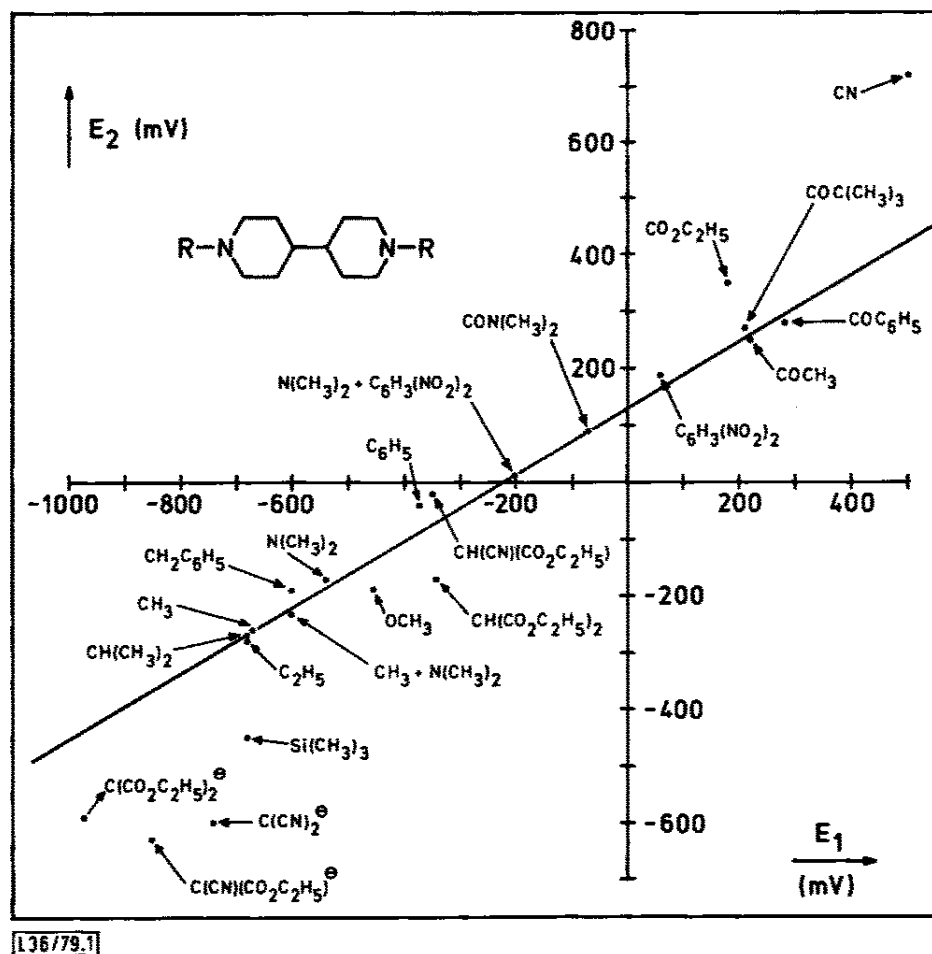


Abbildung 4.5.: RedOx-Potentiale symmetrisch substituierter Viologene in Abhängigkeit des Substituenten.  $E_1$  ist das Standardreduktionspotential für die Reaktion  $\text{V}^{\bullet+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^0$ ,  $E_2$  für die Reaktion  $\text{V}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{\bullet+}$ . Abb. aus [HÜNIG, SCHENK, 1979]

Mit einem Viologen-Dikation kann die Synproportionierung des neutralen Moleküls zu Viologen-Radikal-Monokationen erfolgen.



Das RedOx-Verhalten von Viologenen wird wesentlich von den Substituenten an den Stickstoffatomen beeinflusst (s. Abb. 4.5). Eine umfangreiche Auflistung verschieden substituierter Viologene wurde von HÜNIG ET AL. publiziert [HÜNIG, SCHENK, 1979; HÜNIG, ORT ET AL., 1985]. Der Einfluss der Substituenten auf die RedOx-Potentiale lässt sich empirisch durch eine Lineare-Freie-Enthalpie-Relation beschreiben (s. Abb. 4.6).

Die Potentiale  $E_1$  für die Reaktion  $\text{V}^0 \rightleftharpoons \text{V}^{\bullet+} + e^-$  und  $E_2$  für die Reaktion  $\text{V}^{\bullet+} \rightleftharpoons \text{V}^{2+} + e^-$  sind nicht völlig unabhängig, sondern hängen vielfach linear voneinander ab, wie HÜNIG ET AL. zeigen konnten [HÜNIG, SCHENK, 1979] (s. Abb. 4.5).

$$E_2 = 0,583E_1 + 0,132 \text{ V} \quad (4.6)$$

In Abbildung 4.5 ist die Abhängigkeit der Potenziale  $E_1$  und  $E_2$  von den Substituenten dargestellt. Substituenten, die elektronenarme Systeme durch induktive<sup>8</sup> oder mesomere Effekte<sup>9</sup> stabilisieren, verschieben das Reduktionspotenzial zu negativeren Potenzialen, da der kationische Zustand stabilisiert wird. Hingegen ermöglichen elektronenziehende Substituenten die Reduktion bereits bei deutlich positiveren Potenzialen. Eine Sonderstellung nimmt hierbei das cyano-substituierte Viologen ein, welches deutlich vom linearen Trend abweicht. Die Cyano-Gruppe weist einen ambivalenten mesomeren Effekt auf. Im Falle des Dikations wirkt sie als  $\pi$ -Elektronen-Donor, während im Falle des Radikalkations die Wirkung als  $\pi$ -Elektronen-Akzeptor dominiert [HÜNIG, ORT ET AL., 1985]. Ein umgekehrtes Verhalten beobachtet man bei carbanionischen Substituenten. Eine ähnliche Beeinflussung der Redoxpotenziale wurde auch bei Porphyrinen [LIN, CHUANG ET AL., 2004] und Phthalocyaninen [LOUATI, EL MERAY ET AL., 1985] beschrieben.

Der Einfluss des Substituenten auf das Reduktions-Potenzial lässt sich vielfach durch eine Lineare Freie Enthalpie Beziehung (LFER)<sup>10</sup>

$$\log \frac{k_X}{k_0} = \rho \sigma^* \quad (4.7)$$

ausdrücken, die formal der bekannten HAMMETT-Gleichung [HAMMETT, 1937] entspricht. Hierbei ist  $k_X$  die Geschwindigkeitskonstante für die substituierte Verbindung und  $k_0$  die Geschwindigkeitskonstante einer Referenzverbindung.  $\rho$  ist die Reaktionskonstante, diese ist ein Maß dafür, wie empfindlich eine Reaktion auf Änderungen des Substituenten reagiert; mit anderen Worten ein Maß dafür, wie entscheidend die Stabilisierung eines positiven oder negativen Ladungszentrums ist.  $\sigma^*$  ist die Substituentenkonstante, die ein Maß dafür darstellt, wie stark ein bestimmter Substituent die Reaktion beeinflusst. In der HAMMETT-Gleichung besteht folgender Zusammenhang mit den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten  $K_X$  und  $K_0$

$$\log \frac{k_X}{k_0} = \rho \sigma^* = \rho \log \frac{K_X}{K_0} \quad (4.8)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  steht wiederum mit der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  in dem Zusammenhang<sup>11</sup>

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (4.9)$$

Die Gültigkeit von LFER setzt voraus, dass die Unterschiede in den Gleichgewichts-  $K$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in einer Reihe verschieden substituierter – aber sonst gleichartiger – Verbindungen, nur von den Differenzen der chemischen Potenziale zwischen Ausgangs- und Endzuständen bzw. den Grund- und Übergangszuständen abhängen, die durch die unterschiedliche Ladungsverteilung beeinflusst werden [STAAB, 1964].

Für reversible Redox-Reaktionen lassen sich  $\rho$  und  $\sigma^*$  auch mit dem Halbstufenpotenzial

8 Unter dem induktiven Effekt eines Substituenten versteht man die Ladungsverschiebung, die durch die Induktion eines gleichgerichteten Momentes in der (Bindungs-)Umgebung hervorgerufen wird. Die Stärke des induktiven Effektes hängt von der Polarisierbarkeit der Umgebung ab und pflanzt sich durch Verzerrung der Molekülorbitale der Bindungselektronen vom  $\alpha$ -Atom – unter Abschwächung – über das Molekül fort. Die Polarisierbarkeit von  $\pi$ -Orbitalen ist größer als die von  $\sigma$ -Orbitalen, induktive Effekte sind also in ungesättigten und polaren Molekülen stärker ausgeprägt. [STAAB, 1964]

9 Unter dem mesomeren Effekte versteht man die Ladungsverschiebung, die auftritt wenn ein Substi-

tuent in Konjugationsbeziehung mit dem ungesättigten  $\pi$ -Elektronensystem tritt. Mesomere Effekte können also nur bei Substituenten auftreten, die über entsprechende freie oder leere Elektronenpaare verfügen. Mesomere und induktive Substituenteneffekte können entgegengesetzt wirken, die quantitative Differenzierung ist schwierig. [STAAB, 1964]

10 Eine LFER stellt eine Verknüpfung von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten dar, s. Lehrbücher d. org. Chemie [CHRISTEN, VÖGTLE, 1990; CHRISTEN, VÖGTLE, 1992; CAREY, SUNDBERG, 1995; SYKES, 1988].

11 vgl. Lehrbücher der Physikalischen Chemie z.B. [ATKINS, 1996; WEDLER, 1997; LEVINE, 2003]



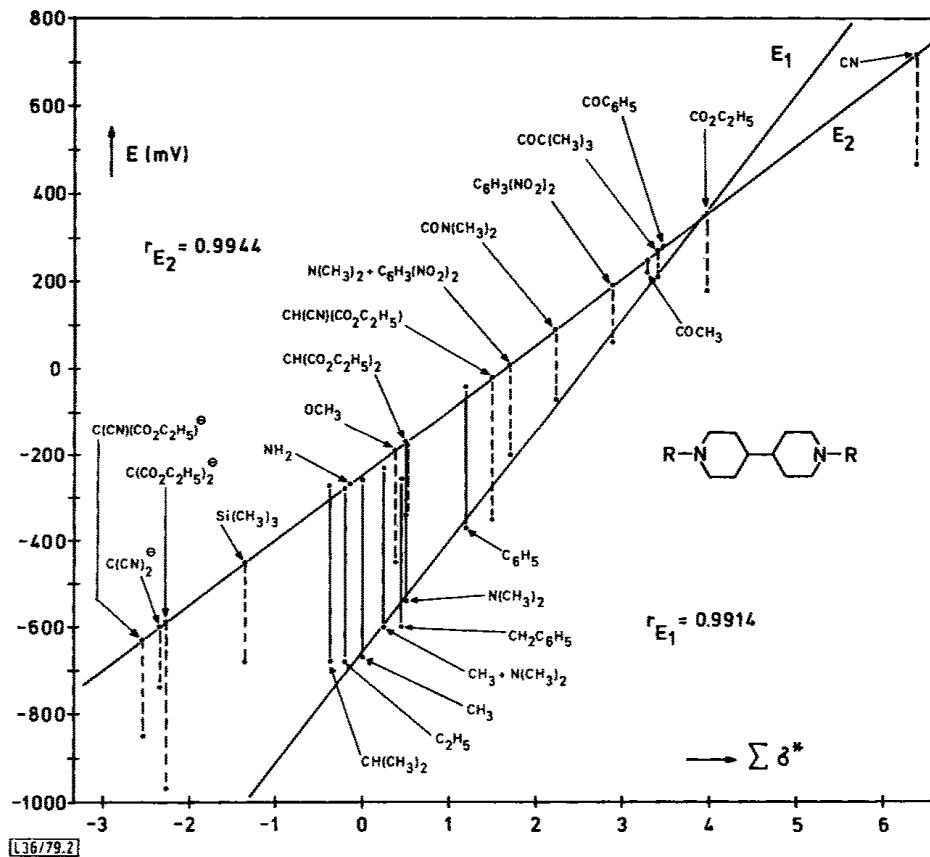


Abbildung 4.6.: Einfluss der Substituenten auf das Reduktionspotenzial von Viologenen.  $\sum \sigma^*$  ist die Summe der jeweiligen Substituentenkonstanten  $\sigma^*$ . Die Potenziale  $E_1$  und  $E_2$  hängen unterschiedlich empfindlich von der  $N,N'$ -Substitution ab. Dies wird durch unterschiedliche Reaktionskonstanten  $\rho$  ausgedrückt. Abb. aus [HÜNIG, SCHENK, 1979]

$E_{1/2}$  korrelieren [LEVENTIS, ZHANG ET AL., 2003]. Abbildung 4.6 zeigt die Abhängigkeit der Standardpotenziale für die beiden Reduktionsschritte in Abhängigkeit von der Substituentenkonstante  $\sigma^*$ .

$$\log \frac{E_{1/2}(X)}{E_{1/2}(0)} = \rho \sigma^* \quad (4.10)$$

Das RedOx-Verhalten von Viologenen lässt sich *in situ* mit zyklischer Voltammetrie untersuchen. Abbildung 4.7 zeigt CVs von Cu(100)/Cl<sup>-</sup> Oberflächen in 0,1 mM DBV bzw. DPV-Lösung in 10 mM Salzsäure.

In Abbildung 4.7 bezieht sich das obere CV auf DBV. Die zyklischen Voltammogramme von Viologenen auf einer  $c(2 \times 2)$ -Cl Cu(100)-Oberfläche sind in der Literatur [SAFAROWSKY, WANDEL ET AL., 2004; PHAM, GENTZ ET AL., 2006; PHAM, WANDEL ET AL., 2007; PHAM, WANDEL ET AL., 2007; BREUER; PHAM ET AL., 2008] bereits ausführlich diskutiert. Die Deutung der Stromwellen beruht hierbei auch auf älteren Arbeiten von ARIHARA, KITAMURA, SAGARA ET AL., die das Redoxverhalten von Alkylviologenen (insbesondere Diheptylviologen) auf HOPG und Quecksilberelektroden untersucht haben. Auf diesen Elektroden findet keine spezifische Anionenadsorption statt, das zugängliche Potenzialfenster ist in anodischer Richtung

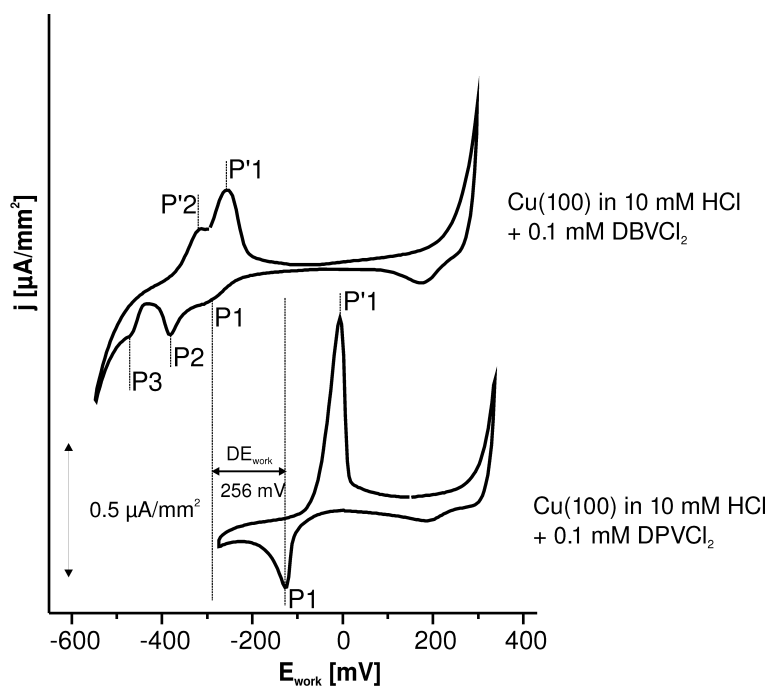


Abbildung 4.7.: CVs einer Cu(100) Elektrode in 0,1 mM Lösungen von DPV bzw. DBV in 10 mM HCl,  $v = 10 \text{ mV}/\text{sec}$ . Die Stromwellen P1 und P1' entsprechen der Umwandlung der Dikationen und Radikalmonokationen, die Stromwellen P2 und P2' der quasi-reversiblen Desorption/Adsorption von Chloridionen, P3 (von der beginnenden Wasserstoffentwicklung überlagert) wird der weitgehend irreversiblen Reduktion des Radikal-Monokations zum neutralen Molekül zugeschrieben.

aber größer als bei Kupferelektroden. [KITAMURA, OHSAKA ET AL., 1993; KITAMURA, OHSAKA ET AL., 1993a; ARIHARA, KITAMURA ET AL., 1999; SAGARA, TSURUTA, 2000; SAGARA, TANAKA ET AL., 2002]

Die Stromwelle P1 bei -284 mV entspricht der Reduktion von DBV-Dikationen zu den entsprechenden Monokationen. Konzentrations- und geschwindigkeitsabhängige Messungen haben gezeigt, dass es sich um eine Überlagerung der Stromwellen für die Reduktion von adsorbierten wie auch gelöstem DBV handelt. Wird das Potenzial weiter erniedrigt, so schreitet die Reduktion (insbesondere in der Lösung) fort. Wie in Abschnitt 4.1.3.1 an hand von *in situ* STM-Abbildungen gezeigt wird, ist die Chlorid-Schicht unter dem organischen Adsorbat weiterhin intakt. Die *ex situ* XPS-Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bestätigen dies auch (s. Abschn. 4.2.5).

Die Stromwelle P2 wird der quasi-reversiblen Desorption von Chlorid-Ionen durch die Viologenlage zugeordnet. Im anodischen Potenzialrücklauf korrespondiert hierzu die Stromwelle P2' der Chloridionen-Readsorption durch die Viologenschicht. [PHAM, GENTZ ET AL., 2006]

Die Stromwelle P3, der die beginnende Wasserstoffentwicklung überlagert ist, entspricht der quasi irreversiblen Reduktion des Monokations  $\text{DBV}^{\bullet+}$  zum ungeladenen Molekül  $\text{DBV}^0$ . Im Vergleich mit dem CV der nicht mit Viologen modifizierten Kupferoberfläche fällt auf, dass die Wasserstoffentwicklung zu niedrigeren Potenzialen verschoben wird. Ein Viologensorbat inhibiert also die Wasserstoffentwicklung in einem bestimmten Potenzialbereich, offensichtlich wird der Elektronendurchtritt durch die Viologenlage behindert. Im anodischen Potenzialrücklauf findet sich keine korrespondierende Stromwelle zu P3. Dies liegt

möglicherweise daran, dass das ungeladene Molekül mit den, in der Lösung noch vorhandenen, Dikationen, nach Gleichung 4.5 zu  $\text{DBV}^{\bullet+}$  synproportionieren kann.

Im anodischen Potenzialrücklauf entspricht die Stromwelle P'1 der Reoxidation der Monokationen zu Dikationen. Das Signal ist größer als das entsprechende Reduktionssignal P1, da einerseits die Reduktion von Monokationen bei negativeren Potenzialen als P1 stetig voranschreitet, andererseits auch durch Synproportionierungen im anodischen Rücklauf weitere Monokationen entstehen.

Das zyklische Voltammogramm von DPV zeigt deutlich die größere Reaktivität gegenüber DBV. Der Reduktionspeak für die Reduktion zum Monokation  $\text{DPV}^{\bullet+}$  wird bereits bei -128 mV, also 256 mV positiver als für DBV, beobachtet. Dieses Resultat entspricht den Ergebnissen von HÜNIG ET AL. Der Phenylsubstituent kann offenbar, trotz der Möglichkeit der Bildung mesomeriestabilisierter Strukturen, die positive Ladung der Bipyridinium-Einheit weniger gut stabilisieren als ein Benzyl-Substituent. Die Stabilisierung durch den Benzyl-Substituenten beruht auf induktiven Effekten, da eine direkte Überlappung von  $\pi$ -Orbitalen wegen der Methylengruppe nicht möglich ist. Anders ausgedrückt, das zusätzliche Elektron im Radikalkation kann auf Grund des mesomeriefähigen Systems im DPV besser „verteilt“ werden, was das entsprechende Monokation gegenüber DBV stabilisiert.

Auch im Falle des DPV korrespondiert die Stromwelle P'1 mit der Reoxidation des Monokations zum entsprechenden DPV Dikation. Elektrochemische Messungen (Zyklovoltammetrie) bei Variation der Viologenkonzentration und der Potenzialvorschubgeschwindigkeit haben gezeigt, dass die Reduktion bzw. Oxidation nur gelöstes DPV betrifft. Adsorbiertes DPV liegt stets als Monokation vor, wie auch an Hand von *ex situ* XPS Untersuchungen noch gezeigt werden wird (s. Abschn. 4.2.2).

Bemerkenswert ist, dass der Beginn der Kupferauflösung ca. 50 mV zu höheren Potenzialen hin verschoben wird. Das adsorbierte  $\text{DPV}^{\bullet+}$  blockiert offenbar aktive Zentren (z.B. Stufenkanten) für die Kupferauflösung. *In situ* STM Untersuchungen der Adsorbatstruktur von DBV haben gezeigt, dass DPV bevorzugt an Stufenkanten adsorbiert (s. Abschn. 4.1.3.2).

### 4.1.3 Strukturen von DBV und DPV auf anionenmodifizierten Cu(100) Oberflächen

Viologene adsorbieren auf Grund ihres kationischen Charakters auf Oberflächen, die eine negative Ladung bzw., Polarisierung aufweisen. Im folgenden werden insbesondere die Strukturen von DBV- und DPV-Adsorbaten auf chloridbedeckten Oberflächen kurz beschrieben. Die strukturklärenden Untersuchungen erfolgten mit *in situ* EC-STM<sup>12</sup>, die im Wesentlichen von C. ZÖRLEIN/SAFAROWSKY, P. BROEKMANN, D.-T. PHAM, K. GENTZ UND M. SARACINO durchgeführt wurden.<sup>13</sup> Für weitergehende Informationen sei auf die zitierte Literatur verwiesen.

Triebkraft für die Adsorption von organischen Kationen auf einer negativ polarisierten Oberfläche ist insbesondere die elektrostatische Anziehung. Diese Art der Fixierung organischer

<sup>12</sup> In den zitierten EC-STM Bildern wird die Bipyridinium-Einheit der Viologene stets heller dargestellt als die Substituenten, die teilweise nicht sichtbar sind. Dies liegt an den elektronischen Eigenschaften des Adsorbates und den Abbildungs-

eigenschaften der verwendeten EC-STMs vom WILMS-Typ [WILMS, 1999D]

<sup>13</sup> Auch in den zitierten Fachartikeln, an denen der Autor dieser Arbeit mitgewirkt hat, stammen *alle* STM-Abbildungen von beteiligten Co-Autoren.

Kationen an der Oberfläche wird auch als „electrostatic anchoring“ bezeichnet [SARACINO, BREUER ET AL., 2012]. Spezifisch adsorbierende Chlorid-Ionen auf der Kupferoberfläche bewirken eine hohe negative Oberflächenladung. Die  $c(2 \times 2)$ -Cl Überstruktur ist hochgeordnet auf Grund des Templat-Effektes der Kupferoberfläche. Diese hochgeordnete Oberfläche kann nun ihrerseits als Templat 2. Ordnung (s. hierzu [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004]) für eine weitere Adsorbatschicht dienen.

Spezifisch adsorbierte Anionen sind jedoch nicht zwingend notwendig für die Bindung einer Kationen-Schicht, da auch durch Anlegen eines elektrischen Potentials eine negativ polarisierte Oberfläche entsteht. PHAM ET AL. konnten zeigen, dass DBV auch auf HOPG bei negativen Potentialen<sup>14</sup> adsorbiert [PHAM, GENTZ ET AL., 2006]. Auch nach Desorption des Halogenids durch die organische Adsorbatschicht, bei niedrigen Potentialen, beobachtet man weiterhin ein – wenig geordnetes – Adsorbat von DBV auf der Oberfläche. Selbst das Auftreten von *geordneten* organischen Adsorbaten ist nicht an die Anwesenheit eines geordneten anionischen Substrates gebunden (s. auf HOPG [PHAM, GENTZ ET AL., 2006]). Die Ausbildung der geordneten Adsorbatstruktur kann dann nicht mehr auf den Templateffekt eines anionischen Substrates zurückgeführt werden. Triebkraft für die Bildung der Adsorbatstruktur muss daher eine Selbstaggregation der Adsorbatmoleküle sein. Die zu Grunde liegenden Kräfte hierfür sind noch wenig untersucht, es kann jedoch angenommen werden, dass es sich hierbei um relativ schwache intermolekulare Wechselwirkungen wie VAN-DER-WAALS-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen handelt. Diese Kräfte spielen möglicherweise auch eine entscheidende Rolle für die Bildung einer *bestimmten* kommensurablen Adsorbatstruktur, die auf den Templateffekt zurückgeführt werden kann.<sup>15</sup>

#### 4.1.3.1 Struktur motive von adsorbierten DBV

DBV adsorbiert auf einer chloridbedeckten Kupferelektrode im gesamten Potenzialfenster zwischen Kupferauflösung und Wasserstoffentwicklung. Beschrieben werden eine Kavitanen- und eine Streifenphase sowie metastabile Strukturen unter reaktiven Bedingungen. Die Kavitanen-Struktur mit vierzähliger Symmetrie, lässt sich adsorbierten Dikationen zuschreiben. Diese Struktur lässt sich bei negativeren Potentialen reversibel in eine Streifenphase umwandeln, die sich adsorbierten Radikalanionen zuschreiben lässt. Wenn DBV in einem Potenzialbereich adsorbiert, bei dem bereits die Reduktion vom Dikation zum Radikalkation erfolgt, beobachtet man die Ausbildung einer metastabilen Dimer-Struktur.

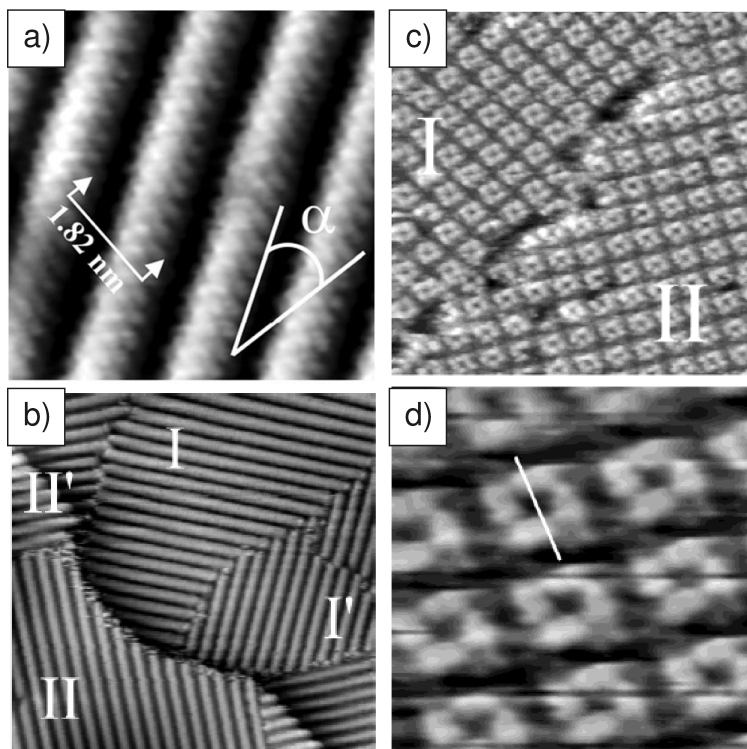
Adsorbieren DBV-Dikationen bei Potentialen positiver als das Reduktionspotential, also in einem Potenzialbereich zwischen Kupferauflösung und ca.  $-50$  mV vs RHE, so beobachtet man auf dem Cu(100)- $c(2 \times 2)$ -Cl Substrat die Kavitanen<sup>16</sup>-Struktur (s. Abb. 4.8 c,d). Vier DBV-Dikationen ordnen sich zu einem „Quadrat“ mit vierzähliger Symmetrie. In hochaufgelösten STM-Bildern erscheinen die Bipyridinium-Einheiten als helle Balken und in ihrer Mitte befindet sich ein *Hohlraum – eine Kavität*. Dies ist das zentrale Strukturmotiv der Kavi-

14 Halogenidionen adsorbieren auf HOPG nicht spezifisch. Daher kann man HOPG bezüglich der spezifischen Anionenadsorption als inerte Elektrode bezeichnen. Bei einem negativen Potential an der HOPG-Elektrode beobachtet man aber die Adsorption von DBV. Allerdings liegt es hier als  $DBV^{\bullet+}$  vor, und bildet die auch auf halogenidbedeckten Kupferoberflächen beobachtete Streifenphase – „stripe-pattern“-Phase – (s. dort).

15 Neuere Arbeiten von SARACINO ET AL. und PHAN ET

AL. beschreiben geordnete Adsorbatstrukturen eines Dipyridinium-Moleküls, bzw. Phthalocyanines auf einer anionenbedeckten Kupferoberfläche. Die dort beobachteten Struktur sind jedoch nicht kommensurabel bezüglich des Substrates. [SARACINO, BREUER ET AL., 2012; PHAN, BREUER ET AL., 2013]

16 lat. cavitand – Hohlraumbildner



**Abbildung 4.8.:** Strukturmodelle von DBV auf Cu(100)/Cl, bei unterschiedlichen Potenzialen, die sich durch Potenzialänderung reversibel ineinander umwandeln lassen. a) DBV Streifenphase („stripe pattern“-Phase),  $E = -200$  mV ( $6,8 \times 6,8$  nm<sup>2</sup>,  $I_t = 4$  nA,  $U_{Bias} = 93$  mV) Der Reihenabstand parallel zur (010)-Richtung des  $c(2 \times 2)$ -Cl Substrates beträgt 1,82 nm, [PHAM, GENTZ ET AL., 2006]; b) Rotations- und Spiegeldomänen der DBV<sup>•+</sup>-Streifenphase,  $E = -340$  mV ( $43 \times 43$  nm<sup>2</sup>,  $I_t = 16$  nA,  $U_{Bias} = 112$  mV) aus [PHAM, TSAY ET AL., 2007a]; c) Spiegeldomänen von DBV<sup>2+</sup> auf Cu(100)/Cl,  $E \approx +250$  mV ( $30 \times 30$  nm<sup>2</sup>,  $I_t = 0,25$  nA,  $U_{Bias} = 86$  mV) aus [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004], d) DBV<sup>2+</sup>-Kavitanden-Phase in submolekularer Auflösung,  $E \approx +250$  mV ( $7,2 \times 7,2$  nm<sup>2</sup>,  $I_t = 1$  nA,  $U_{Bias} = 25$  mV) aus [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004].

tandenphase.<sup>17</sup> [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; SAFAROWSKY, MERZ ET AL., 2004a; PHAM, GENTZ ET AL., 2006; PHAM, WANDELT ET AL., 2007; PHAM, TSAY ET AL., 2007a].

Es existieren zwei Spiegeldomänen dieser Struktur. Die Strukturmodelle der Kavitanden verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, es liegt also ein Fall von zirkularer Chiralität vor. Jedoch sind weder das Substrat, noch das Viologendikation selbst chiral, ein chirales Strukturmodell entsteht erst, wenn das Dikation adsorbiert. Auf Grund der Achiralität von Substrat und Adsorbat ist auch keines der zirkularen Enantiomere bevorzugt und man beobachtet stets ein Racemat aus beiden Domänen. Abbildung 4.9 a zeigt ein Strukturmodell der Kavitanden-Phase.

Die elektronischen Eigenschaften des anionischen Substrates, insbesondere dessen anionische Ladung, spielen offenbar eine entscheidende Rolle für die Adsorption der organischen Kationen aus der Lösung – „cationic-anchoring“, so dass die Struktur der DBV-Kavitandenphase offenbar stark von der Substratsymmetrie mit identischen Chlorid-Anionen-Abständen beeinflusst wird. Die Adsorption von DBV<sup>2+</sup> hat umgekehrt nur geringen Einfluss

<sup>17</sup> Da diese Struktur entfernt an einen Donut erinnert, werden gelegentlich auch die Begriffe „molekulare

Donuts“, bzw. Donut-Phase an Stelle von Kavitand benutzt.

auf die Substratmorphologie, da die Stufenkanten des Substrates weiterhin parallel zu den (100)-Richtungen des Kupfers verlaufen. [PHAM, TSAY ET AL., 2007a] Auf einem pseudohe-xagonalen Substrat Cu(111)-*p* × 330°-Cl fanden PHAM ET AL. abweichende Struktur motive<sup>18</sup> [PHAM, TSAY ET AL., 2007a]. Die Kavitan den-Phase ist jedoch nicht das einzige Strukturmotiv für Viologen- bzw. Dipyridinium-Dikationen<sup>19</sup> auf der chloridmodifizierten Cu(100) Ober-fläche. Für Diheptylviologen (DHV) wird eine sogenannte „dot-Phase“ beschrieben [JIANG, SAK ET AL., 2010; RÖEFZAAD, JIANG ET AL., 2011].

Obwohl die Kavitan den-Phase von DBV bereits intensiv beschrieben wurde ist die Trieb-kraft, welche speziell *die* Kavitan den-Struktur bewirkt, noch unbekannt. Aktuelle Arbei-ten untersuchen daher intensiver die Rolle schwacher intermolekularer Wechselwirkungen (VAN-DER-WAALS- und Wasserstoffbrückenbindungen) und sterischer Effekte, die sich durch Modifikationen am Molekül, wie die Wahl des Substituenten oder Einfügen von „spacer“-Gruppen beeinflussen lassen, auf den Strukturbildungsprozess [SARACINO, BREUER ET AL., 2012; PHAN, BREUER ET AL., 2013].

Der Einfluss, den intermolekulare Wechselwirkungen und sterische Anforderungen auf die Bildung der Struktur haben, zeigt sich auch schon darin, dass DBV- und DHV-Dikationen – die sich in ihrem Bipyridinium-Kern nicht unterscheiden – völlig unterschiedliche Struktu-ren auf dem gleichen Substrat ausbilden.

Wird das Potenzial erniedrigt (unter das Reduktionspotenzial) so erfolgt die Umwandlung der Kavitan den-Phase in die Streifenphase (s. Abb 4.8 a,b). Die Umwandlung von der Ka-vitan den in die Streifenphase erfolgt bei Potenzialen um –250 mV, umgekehrt erfolgt die Rückbildung der Streifen- in die Kavitan den-Phase bei ca. –70 mV [PHAM, WANDELT ET AL., 2007]. Die Streifenphase besteht aus DBV•<sup>+</sup> Radikalkationen, die lange polymere Reihen („1-dimensionale Polymere“) bilden. Hierbei werden die Reihen durch Spinpaarung und  $\pi$ - $\pi$ -/ $\pi$ -VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen der Benzylgruppen stabilisiert. Innerhalb der Reihen lassen sich in hochaufgelösten STM-Bildern einzelne Streifen abbilden. Der Abstand dieser Streifen untereinander beträgt 0,36 nm. Der Reihenabstand parallel zur (010)-Richtung des c(2 × 2)-Cl Substrates beträgt 1,82 nm. Diese kleinen Abstände sind nur möglich, weil die Bipyridinium-Einheit im reduzierten DBV•<sup>+</sup> annähernd planar ist, der Dihedralwinkel des Dikations  $\Phi = 40,1^\circ$  würde eine solche Anordnung nicht erlauben [PHAM, GENTZ ET AL., 2006]. Die attraktiven Wechselwirkung sind die Triebkraft für die Ausbildung der Reihen und ermöglichen auch die Überkompensation repulsiver elektrostatischer Abstoßung der, immer noch kationischen, Moleküle. Abbildung 4.9 b zeigt ein Strukturmodell. Man erkennt in Abbildung 4.8 b, dass die Reihen nicht parallel zu den Stufenkanten ausgerichtet sind. Allerdings wird auch die Streifenphase durch die Stufenkanten begrenzt. Dies weist darauf hin, dass die Chlorid-Schicht unter der Viologen-Phase noch intakt ist<sup>20</sup>. [PHAM, TSAY ET AL., 2007a]

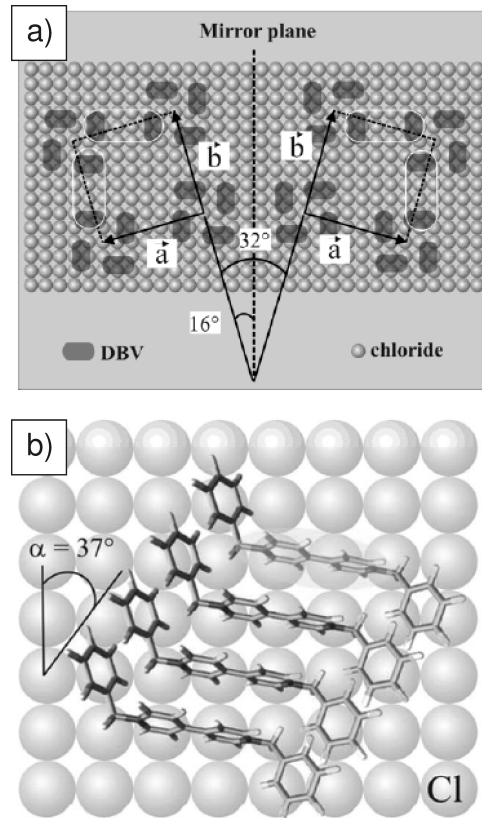
Eine Begrenzung der Streifenphase an Stufenkanten beobachtet man auch noch bei Poten-zialen, bei denen Chlorid desorbieren würden, wenn die Oberfläche nicht mit dem Viologen bedeckt wäre. So ist die Begrenzung durch Stufenkanten auch noch bei  $E_{work} = -300$  mV stabil. Das Potenzial der Chlorid-Desorption ist ungefähr 100 mV negativ verschoben. Die Desorption der Chlorid-Ionen erfolgt durch das Viologen-Adsorbat hindurch. Mit dem STM ließ sich eine DBV-Phase ohne Fernordnung auf der Kupferoberfläche abbilden. Der Prozess ist jedoch reversibel. Wird das Potenzial wieder erhöht, so adsorbieren Chlorid-Ionen durch

---

18 Diese Ergebnisse sind noch nicht publiziert.

19 Für eine, den Viologen ähnliche, Dipyridiniumver-bindung beschreiben SARACINO ET AL. eine sogenann-te „inter-linked-stripe“-Struktur. [SARACINO, BREUER ET AL., 2012]

20 Die Vorzugsrichtungen des Chloridadsorbates liegen parallel zu den Hauptsymmetrierichtungen des Kup-ferssubstrates



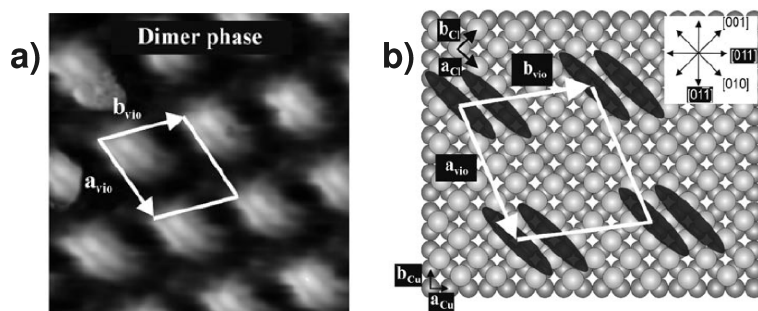
**Abbildung 4.9.:** Strukturmodelle der Kavitäten- und Streifenphase von DBV auf Cu(100)/Cl. **a)** Strukturmodell für die DBV-Kavitätenphase mit zwei chiralen Spiegeldomänen. Die Wood-Notation für die Überstruktur bezogen auf das Chlorid-Substrat lautet  $(\sqrt{53} \times \sqrt{53})R15,9^\circ$  (bzw. bezogen auf das darunterliegende Kupfersubstrat  $(\sqrt{106} \times \sqrt{106})R29,05^\circ$ ) aus [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004]; **b)** Schematisches Strukturmodell einer Spiegelebene auf Cu(100)-c(2 x 2)-Cl der DBV $\bullet^+$  Streifenphase. Diese Phase wird durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert. Aus [PHAM, TSAY ET AL., 2007a].

das Viologen-Adsorbat hindurch und es bildet sich erneut die Streifenphase aus. [PHAM, TSAY ET AL., 2007a]

Lässt man DBV bei Potentialen adsorbieren, bei denen bereits die Reduktion einsetzt (also zwischen  $-150$  und  $-250$  mV vs. RHE), wird die Bildung von Dimer-Strukturen (s. Abb. 4.10 a) beobachtet, wie PHAM ET AL. beschrieben haben. Die Dimer-Phase ist kommensurabel zum Substrat. Abbildung 4.10 b zeigt das Strukturmodell; relativ zum Chlorid-Substrat besteht folgende strukturelle Koinzidenz:

$$\begin{pmatrix} a_{vio} \\ b_{vio} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & -2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{Cl} \\ b_{Cl} \end{pmatrix}$$

Unter reaktiven Bedingungen erfolgt der Elektronentransfer vor oder während der Adsorption. Abhängig vom Probenpotential werden zwei, strukturell unterschiedliche Phasen beobachtet. Typ A, bei Adsorptionspotentialen zwischen  $-120$  und  $-200$  mV, besteht aus deutlich separierten Dimeren (s. Abb. 4.10). Typ B, bei negativeren Adsorptionspotentialen zwischen



**Abbildung 4.10.:** Dimer-Struktur von  $\text{DBV}^{\bullet+}$ , wenn DBV bei Potenzialen adsorbiert wird, bei denen bereits die Reduktion erfolgt. **a)** STM-Abbildung der DBV-Dimer-Phase unter moderaten Tunnelbedingungen. Eingezeichnet sind die Einheitsvektoren der Adsorbatüberstruktur. Adsorption bei  $E \approx -200\text{mV}$  vs. RHE. ( $6,1 \times 6,1 \text{ nm}^2$ ,  $I_t = 0,4 \text{ nA}$ ,  $U_{Bias} = 56 \text{ mV}$ ). **b)** Strukturmodell der Dimer-Phase auf dem  $\text{Cu}(100)\text{-}c(2 \times 2)\text{-Cl}$  Substrat. Es besteht folgende kommensurable Beziehung zum Substrat:  

$$\begin{pmatrix} a_{vio} \\ b_{vio} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5 & -2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{Cl} \\ b_{Cl} \end{pmatrix}$$
 Abbildungen aus [PHAM, WANDELT ET AL., 2007].

$-200$  und  $-250 \text{ mV}$ , zeigt eine kompliziertere Netzstruktur, die wahrscheinlich aus Dimeren aufgebaut wird. [PHAM, 2011D]

Mit dem *in situ* STM lassen sich die Dimere aus DBV Radikal-Monokationen beobachten (s. Abb. 4.10 a), die durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert werden. Gegenüber weiteren Änderungen des Potenzials erweist sich die Dimer-Phase als recht stabil. Die Umwandlung in die DBV Streifen- und Kavitäten-Phase erfolgt erst bei Potenzialen negativer oder positiver als bei der reversiblen Umwandlung dieser beiden Phasen. Dennoch handelt es sich um eine metastabile Phase, deren Bildung nur in einem bestimmten Potenzialfenster während der Adsorption möglich ist. Nach erfolgter Umwandlung in die Kavitäten- oder Streifenphase, die sich weiterhin reversibel ineinander umwandeln lassen, tritt die Dimer-Phase bei Änderung des Potenzials nicht wieder intermediär auf. Auch wenn die Dimer-Phase im Stabilitätsbereich einer der beiden stabilen Phasen durch drastische Tunnelbedingungen entfernt wird („weggekratzt“) beobachtet man bei der Readsorption nicht mehr die Bildung einer Dimer-Phase. [PHAM, WANDELT ET AL., 2007]

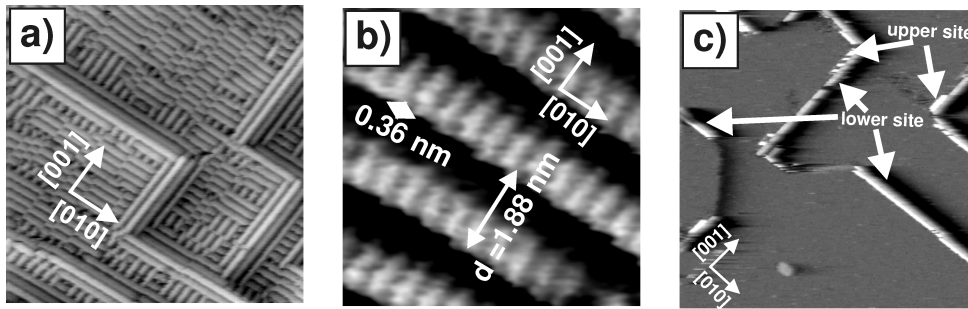
Die Dimere unterscheiden sich jedoch von den polymeren Ketten in dem Winkel, den die Radikalkationen in ihnen zur Oberflächennormale einnehmen. Die Dimere nehmen einen Winkel von ca.  $48^\circ$  zur Oberflächennormale ein, während dieser bei den polymeren Ketten ca.  $75^\circ$  beträgt. Diese Winkel hängen jedoch auch von dem Substrat ab. Während auf einer chloridbedeckten  $\text{Cu}(100)$  die Viologene eher flach auf der Oberfläche liegen, ist die Anordnung auf iodidmodifizierten Oberflächen steiler. Dieses Verhalten korreliert offenbar mit der Elektronegativität des Substrataniones. [RÖEFZAAD, 2011D]

#### 4.1.3.2 Strukturen von DPV auf $\text{Cu}(100)/\text{Cl}^-$

DPV adsorbiert ausschließlich als Radikal-Monokation  $\text{DPV}^{\bullet+}$  und bildet eine Streifenstruktur, in der die Streifen parallel zu den Stufenkanten angeordnet sind.

Die Reduktion von  $\text{DPV}^{2+}$  zu  $\text{DPV}^{\bullet+}$  erfolgt, wie oben schon diskutiert, bereits bei höheren Potenzialen als bei DBV auf Grund des unterschiedlichen Substituenten. Die Reduktion des gelösten DPV erfolgt bereits bei  $-120\text{mV}$ . Im zugänglichen Potenzialfenster bei Verwendung



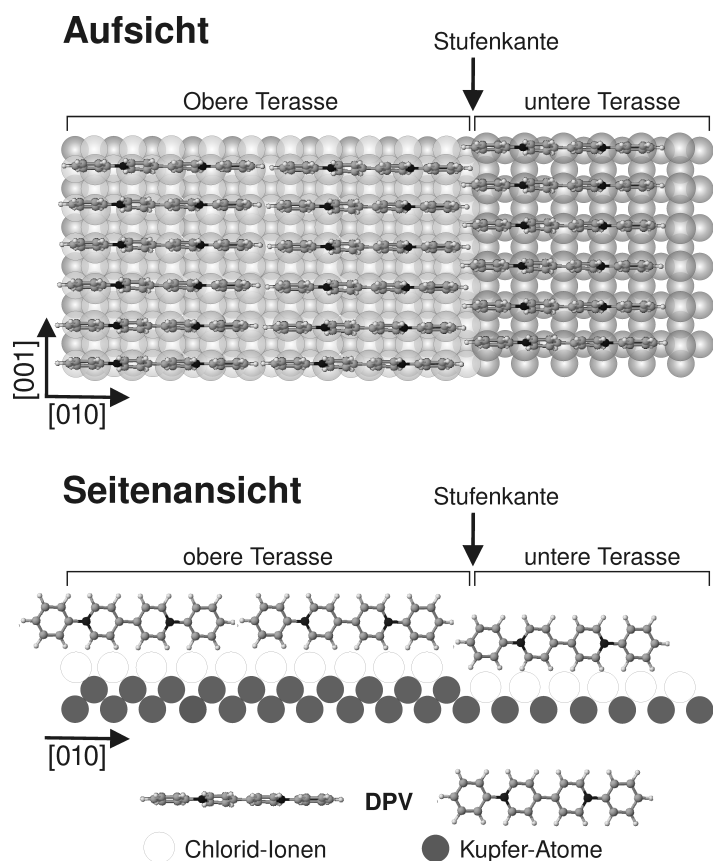


**Abbildung 4.11.:** *In situ* EC-STM Abbildungen von adsorbiertem DPV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl. a) STM-Übersichtsabbildung der DPV-Streifenphase bei  $E = 0$  mV ( $57,6 \times 57,6$  nm<sup>2</sup>,  $I_t = 0,6$  nA,  $U_{Bias} = 350$  mV). b) Hochaufgelöste STM-Abbildung der DPV-Streifenphase bei  $E = 0$  mV ( $4,1 \times 4,1$  nm<sup>2</sup>,  $I_t = 5,0$  nA,  $U_{Bias} = 350$  mV). c) STM-Abbildung der selektiven Adsorption von DPV an den Stufenkanten aus einer stark verdünnten Lösung  $c(\text{DPVCl}_2) = 1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $E = -150$  mV ( $101 \times 101$  nm<sup>2</sup>,  $I_t = 0,1$  nA,  $U_{Bias} = 350$  mV). Abb. aus [BREUER; PHAM ET AL., 2008].

von Kupferelektroden, liegt also DPV in der Lösung noch als Dikation vor. Adsorbiert DPV jedoch, so wird ausschließlich die Bildung einer Streifenphase beobachtet (s. Abb. 4.11 a,b), eine Änderung des Strukturmotives beobachtet man im zugänglichen Potenzialfenster nicht. Dieses Strukturmotiv wurde bei adsorbiertem DBV der reduzierten Radikalkationen-Spezies zugeschrieben. Auch im Falle von DPV handelt es sich um die Radikalkationen-Spezies wie später an Hand der photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen gezeigt wird. DPV bildet bei der Adsorption auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> also immer die reduzierte Spezies DBV<sup>•+</sup>, auch wenn in der Lösung das Dikation noch nicht reduziert ist. Da sich der Oxidationszustand während der Adsorption ändert, spricht man auch von einer „reaktiven Adsorption“ im Gegensatz zur „nicht-reaktiven Adsorption“ von DBV<sup>2+</sup>.

DPV ordnet sich in Reihen parallel zu dem Stufenkanten des Substrates, die auch als Domängengrenzen wirken. Experimente bei sehr niedrigen DPV-Konzentrationen ( $c(\text{DPVCl}_2) = 1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) haben gezeigt, dass DPV auch bevorzugt an den Stufenkanten adsorbiert („Stufendekoration“, s. Abb. 4.11 c). Abbildung 4.12 zeigt das Strukturmodell. Der Abstand der Reihen beträgt 1,88 nm, der Abstand der Streifen innerhalb einer Reihe 0,31 nm ((s. Abb. 4.11 b). Diese Werte sind vergleichbar mit den Ergebnissen für die DBV-Streifenphase. [BREUER; PHAM ET AL., 2008]. Innerhalb der Reihen sind die einzelnen DPV-Radikalanionen – die als Streifen abgebildet werden – annähernd planar und nehmen einen Winkel von ungefähr 75° zur Oberflächennormale ein. [RÖEFZAAD, 2011D]

Die Ausrichtung von DPV entlang der Stufenkanten ermöglicht es, zwischen DPV und der DBV-Streifenphase mit Hilfe des *in situ* EC-STM zu unterscheiden. Die DBV-Streifenphase ist nicht parallel zu den Stufenkanten orientiert. Auch bei konkurrierender Adsorption von DBV und DPV ist die DBV-Streifenphase nicht parallel zu den Stufenkanten ausgerichtet [SARACINO, WANDEL, 2010].



**Abbildung 4.12.:** Strukturmodell für adsorbiertes DPV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl. Das adsorbierte Radikal-Monokation DPV<sup>•+</sup> bildet eine Streifenstruktur, die durch intermolekulare van-der-Waals-Wechselwirkungen und Spinpaarung stabilisiert wird. Die Reihen richten sich bevorzugt parallel zu den Stufenkanten aus. Abb. nach [BREUER; PHAM ET AL., 2008]

## 4.2 Charakterisierung des chemischen und RedOx-Zustandes der adsorbierten Viologene mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die bisher referierten Ergebnisse adsorbierter Viologene lieferten bereits umfangreiche Erkenntnisse über die *Struktur und Elektrochemie* adsorbierter Viologene auf anionenmodifizierten Kupferoberflächen. Diese Methoden sind jedoch nicht sensitiv für die *chemische* Beschaffenheit der Oberfläche. Elektrochemische Untersuchungen liefern zwar deutliche Hinweise auf RedOx-Reaktionen, eine eindeutige Bestimmung des RedOx-Zustandes der adsorbierten Viologenspezies ist damit jedoch nicht möglich. Koadsorbierte Anionen oder auch Wasser lassen sich nicht eindeutig identifizieren, diese spielen aber möglicherweise eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der entsprechenden Phase.

Zur Klärung dieser Fragen wurden adsorbierte Viologene in der SoLiAS Apparat bei BESSY (s. Abschn. 2.1.2 und 2.1.3) *ex situ* mit Röntgen-Photoelektronenspektroskopie un-

tersucht<sup>21</sup>. Diese Methode liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Die chemische Verschiebung einzelner Signale ermöglicht zudem Aussagen über den RedOx-Zustand zu treffen. Da diese Untersuchungen mit Synchrotron-Strahlung durchgeführt wurden, deren Energie quasi-kontinuierlich eingestellt werden kann<sup>22</sup>, kann auch die Zusammensetzung senkrecht zur Oberfläche untersucht werden, wobei die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper von deren kinetischer Energie ausgenutzt wird.

Die elektrochemische Präparation der Proben erfolgt analog den Präparationen für die referierten *in situ* Methoden. Zur Kontrolle werden die zyklischen Voltammogramme während der Präparation mit den literaturbekannten Daten verglichen. Nach der Emersion wird ein evtl. noch vorhandener Flüssigkeitstropfen auf der Probenoberfläche mit Argon weggeblasen. Direkt im Anschluss erfolgt der Transfer unter Argonatmosphäre in die Pufferkammer, die anschließend auf UHV Bedingungen evakuiert wird.

Bei der *ex situ* Untersuchung können Potenzial- und Elektrolytkontrolle bis zur Emersion aufrechterhalten werden. Nach der Emersion befindet sich die Probe quasi in „open-circuit“ Bedingungen<sup>23</sup>. Der Vergleich mit Proben, die bewusst unter open-circuit-Bedingungen präpariert wurden, lässt Rückschlüsse darauf zu, ob es sich um einen „eingefrorenen“ Probenzustand handelt oder schnelle Rückreaktionen nach oder während des Emersionsvorganges stattfinden.

Um eine Beurteilung vorzunehmen, ob sich die Adsorbate von den reinen Ausgangskomponenten unterscheiden, werden die XP Spektren der reinen Salze (DBVCl<sub>2</sub> und DPVCl<sub>2</sub>) mit denen der Adsorbate verglichen. Hierzu werden die Salze auf Goldblech präpariert (s. Abschn. 2.2.3) und können direkt mit XPS untersucht werden.

Insbesondere bei Verwendung sehr intensiver Synchrotronstrahlung muss berücksichtigt werden, dass XPS eine destruktive Methode ist, und sich die Probe während der Messung durch Röntgenstrahlung und Sekundärelektronen verändern kann. Der Einfluss derartiger Strahlschäden wird in Abschnitt 4.2.8 diskutiert.

Die spektroskopischen „Rohdaten“ lassen sich bei Kenntnis der Einflüsse von Transfervorgang und Strahlschäden und Kenntnis der Spektren der reinen Salze mit Literaturdaten ähnlicher Stoffe und Systeme vergleichen und interpretieren. Dies führt zu neuen Erkenntnissen über die chemische Zusammensetzung und den RedOx-Zustand der Viologene im adsorbierten Zustand.

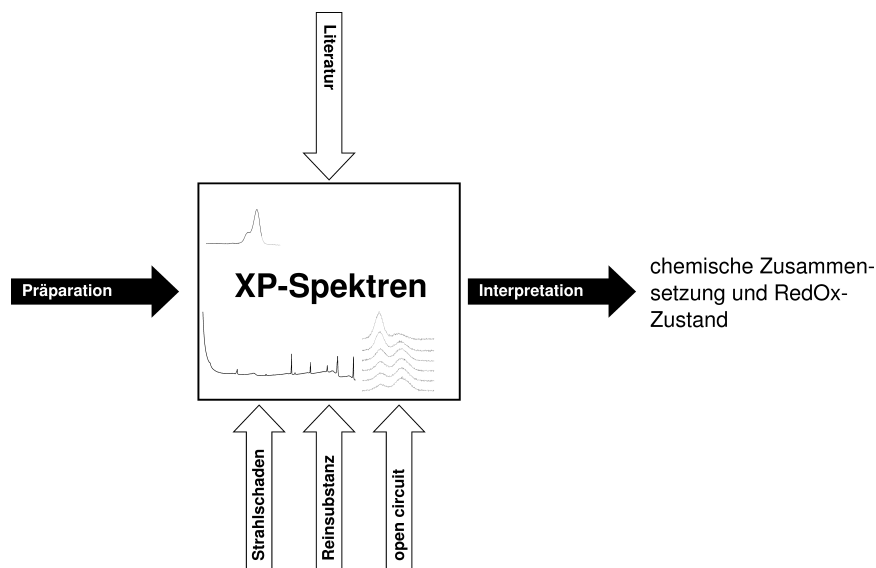
Neben der Kenntnis des RedOx-Zustandes ist es von besonderer Bedeutung, auch Informationen über möglicherweise koadsorbierte Anionen oder Wasser zu erhalten, deren Einfluss auf Stabilisierung und Bildung der Strukturen noch nicht geklärt ist. Diese Informationen ergänzen die Ergebnisse elektrochemischer und struktureller Studien.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Adsorption von DBV auf Cu(100)/Cl bei positiven Potenzialen gezeigt. Es folgen die Ergebnisse der Untersuchungen zur Potenzialabhängigkeit. Das Verhalten von DBV wird mit dem von DPV auf dem gleichen Substrat verglichen. Dann wird der Einfluss der Strahlschäden gezeigt und diskutiert. Den Abschluss bildet eine Untersuchung zur Adsorption auf sulfidmodifiziertem Cu(111), um den Einfluss des Substrates auf den chemischen Zustand zu untersuchen.

21 Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden in Teilen bereits publiziert in [BREUER; PHAM ET AL., 2008; BREUER; PHAM ET AL., 2008a].

22 Bei der verwendeten Beamline zwischen 86 und 1890 eV, s. Abschn. 2.1.3.

23 „open circuit“ bezeichnet, dass eine Probe in Kontakt zu dem Elektrolyt steht, aber kein externes Potenzial angelegt ist.



**Abbildung 4.13.:** Schematische Darstellung des Auswertungsprozesses der XPS-„Rohdaten“. Die Proben werden präpariert wie in der referierten Literatur der *in situ* Studien. Der Vergleich mit Experimenten an den reinen Viologen-Salzen, zum Strahlschaden und unter open-circuit Adsorption sowie der Vergleich mit Literaturdaten (insb. zu XPS) ermöglicht die Interpretation der Ergebnisse.

## 4.2.1 DBV adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup>

### 4.2.1.1 XPS-Untersuchung der Kavitanphenase – Adsorption bei +100 mV

Für adsorbiertes DBV auf der mit Chloridionen modifizierten Cu(100)-Oberfläche wird eine N1s Bindungsenergie von 402,1 eV ermittelt, was zeigt, dass DBV in der Kavitanphenase tatsächlich als Dikation vorliegen muss, die Adsorption erfolgt also nicht-reaktiv. Der Oxidationszustand lässt sich aus der ermittelten Bindungsenergie durch Vergleich mit Literaturwerten und der N1s Bindungsenergie des reinen DBVCl<sub>2</sub> bestimmen (s. Abb.4.13). Der Vergleich der N1s Spektren nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer zeigt, dass Beiträge niedrigerer Bindungsenergie zum Gesamtspektrum durch Strahlschäden verursacht wurden.

Um einen Probenzustand zu erhalten, der die Kavitanphenase von DBV repräsentiert, wird DBV auf einer Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche bei +100 mV vs. RHE adsorbiert. Das Elektrodenpotenzial wurde vorher mehrfach zyklisch in 10 mM Salzsäure variiert (*electro annealing*) um die geordnete Chlorid-modifizierte Substratoberfläche zu erhalten. Unter Potenzialkontrolle erfolgt der Elektrolytwechsel zur 0,1 mM DBV/10 mM HCl Lösung bei + 100 mV.

In dem Übersichtsspektrum (s. Abb. 4.14) sind die XP Signale aller Elemente zu erkennen, die Bestandteil des Substrates oder Adsorbates sind. Da die Photonenenergie 720 eV beträgt, sind allerdings nicht die Cu2p Signale und einige Auger-Signale vorhanden. Die Cu3p, Cu3s und Cl2p Signale sind dem Substrat zuzuordnen, ebenfalls das Cl MNN Auger-Signal, welches aber durch das O1s Signal überlagert wird. Die C1s und N1s Signale sind dem adsorbierten DBV und das O1s Signal koadsorbiertem Wasser zuzurechnen.

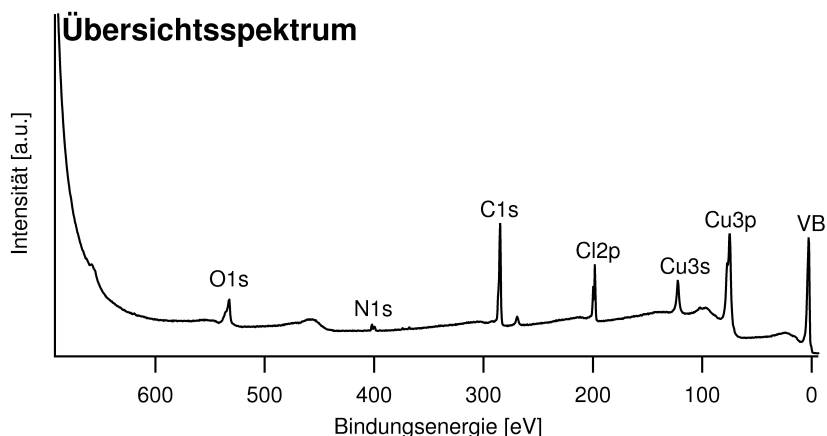


Abbildung 4.14.: Übersichtsspektrum von DBV auf Cu(100)-c(2×2)-Cl. Die entsprechenden Signale sind zugeordnet (VB = Valenzband); Auger-Signale sind nicht angegeben.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

#### 4.2.1.2 Bestimmung des Oxidationszustandes: Auswertung des N1s Signals

In der gewöhnlichen LEWIS-Formelschreibweise des DBV sind die positiven Ladungen formal an den Stickstoffatomen lokalisiert. Da es sich bei den Pyridinium-Ringen um Hückelaromaten handelt, ist die Annahme einer Ladung, die nur an einem einzigen Atom lokalisiert ist, nicht gerechtfertigt, da eine gewisse Delokalisierung im aromatischen Ringsystem, in der einfachen LEWIS-Schreibweise darstellbar durch verschiedene mesomere Grenzformeln, auftritt. Auf Grund der Unterschiede in der Elektronegativität (EN)<sup>24</sup> zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ( $EN(\text{C}) = 2,5$ ;  $EN(\text{N}) = 3,1$ ) werden Elektronen vom Stickstoff auch etwas stärker „angezogen“ als von den benachbarten Kohlenstoffatomen, so dass tatsächlich keine ganze Elementarladung am Stickstoff lokalisiert sein wird. Dennoch wird sich die Bindungsenergie des N1s-Orbitales des „geladenen“ signifikant von der des „neutralen“ Zustandes unterscheiden.<sup>25</sup>

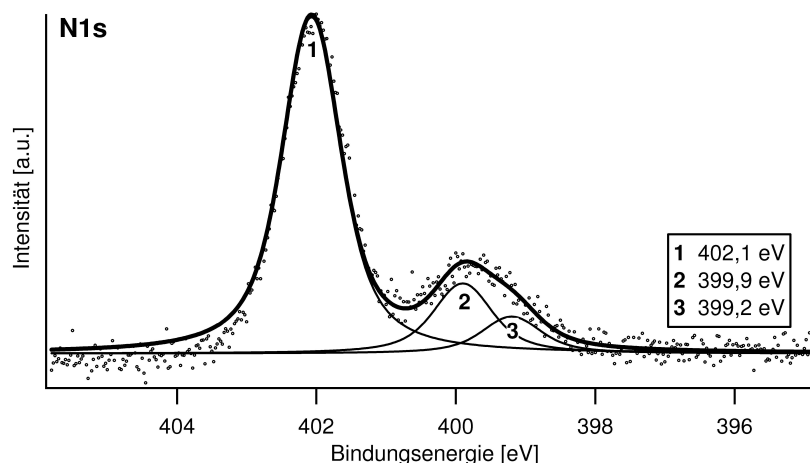
Gegenüber dem C1s Signal bietet das N1s den Vorteil der einfacheren Interpretierbarkeit. Zwar wird auch das C1s Signal von dem Ladungszustand des Moleküls abhängen, aber dieses entsteht als Überlagerung der Einzelsignale mehrerer nichtäquivalenten Kohlenstoffatome. Aus der Strukturformel des DBV wird deutlich, dass dieses mindestens acht unterscheidbare Kohlenstoffspezies aufweist, so dass die exakte Zuordnung schwierig ist. Hingegen gibt es maximal zwei unterschiedliche Stickstoffspezies pro Molekül.

Abbildung 4.15 zeigt das N1s Detailspektrum, aufgenommen unmittelbar nach dem Öffnen des Beamshutters, von bei +100 mV adsorbiertem DBV auf Cu(100)-c(2×2)-Cl. Das Spektrum lässt sich mit drei Komponenten gleicher Halbwertsbreite anfitzen. Auffallend ist das dominante Signal bei 402,1 eV. Weitere Signale deutlich geringerer Intensität finden sich bei 399,9 eV und 399,2 eV. Die Intensitätsverteilung der Signale ist ungewöhnlich für ein Molekül mit zwei Stickstoffatomen. Eher wären zwei ungefähr gleich intensive Signale zu

<sup>24</sup> Die Elektronegativität ist ein Maß für die Fähigkeit eines Atoms, in einer kovalenten Bindung bindende Elektronenpaare zu sich heranzuziehen. Angegeben sind die EN nach ALLRED und ROCHOW der neutralen Atome aus [RIEDEL, 1999].

<sup>25</sup> Ein Beispiel dafür, dass Atome mit unterschiedlichen Formalladungen unterscheidbar sind, beobach-

tet man beim Azid-Anion  $\text{N}_3^-$ . Das zentrale N-Atom trägt eine positive Formalladung und kann deshalb einem Signal bei höherer Bindungsenergie zugeordnet werden. Für ein Beispielspektrum s. [ATKINS, 1996].



**Abbildung 4.15.:** N1s Detailspektrum von DBV Cu(100)-c(2 × 2)-Cl,  $E = +100$  mV,  $E_{\text{photon}} = 720$  eV. Messung des Spektrums unmittelbar nach Öffnen des Beamshutters. Das Signal ist mit drei Komponenten angefitet worden.

erwarten, wenn die Atome nicht äquivalent wären, oder ein Signal im Falle äquivalenter Stickstoffatome.

Der Ursprung der Signale wird offensichtlich, wenn man N1s Detailspektren der gleichen Probe vergleicht, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten gemessen wurden. Abbildung 4.16 zeigt das Signal der Probe nochmals direkt nach dem Öffnen des Beamshutters und nach 12 min unter der Einwirkung des Synchrotronstrahles. Man erkennt, dass die Intensität des Signals bei 402,1 eV deutlich abgenommen hat, die Intensität bei geringerer Bindungsenergie allerdings zugenommen hat. Die Signale bei geringerer Bindungsenergie können also nur unter der Einwirkung von Synchrotron-Strahlung entstanden sein. Es handelt sich demnach um Strahlschaden-Artefakte (s. Abschn. 2.3.1.5.6). Eine ausführliche Diskussion der Strahlschäden folgt in Abschnitt 4.2.8.

Es bleibt also nur das Signal bei 402,1 eV, welches den originären Probenzustand zuzuordnen ist. Da es sich nur um ein Signal handelt, lässt sich bereits schlussfolgern, dass beide Stickstoffatome chemisch identisch sein müssen. Auf Grund der relativ hohen chemischen Verschiebung lässt sich außerdem konstatieren, dass die Stickstoffatome positive Ladung tragen. Typisch für derartige Bindungsenergien sind Ammoniumsalze, die üblicherweise Bindungsenergien des N1s Signals zwischen 400,5–403,2 eV aufweisen [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Für protonierte Amine finden sich vergleichbare Werte (s. Tab. 4.1). Insbesondere für Pyridine sind an gleicher Stelle die Werte für das neutrale und protonierte Pyridiniumion aufgeführt (s. Abb. 4.17). Bereits ein elektronenziehender Substituent, wie im Pyridon führt zu einer deutlichen Erhöhung der Bindungsenergie des N1s Orbitals. Für die Bindungsenergien des N1s Orbitals in substituierten Pyridinen konnten BROWN ET AL. eine lineare Abhängigkeit von der Substituentenkonstante<sup>26</sup>  $\sigma^*$  ermitteln [BROWN, TSE, 1980].

Von besonderer Bedeutung für die vorliegende Arbeit sind sicherlich die Ergebnisse von LIU

<sup>26</sup> Aus linearen freien Enthalpiebeziehungen konnten BROWN ET AL. eine lineare Abhängigkeit der N1s-Bindungsenergie von der Substituentenkonstante  $\sigma$  ermitteln.

$$\Delta E_B(\text{N1s}) = -1,07\sigma^* + 0,06\text{eV}$$

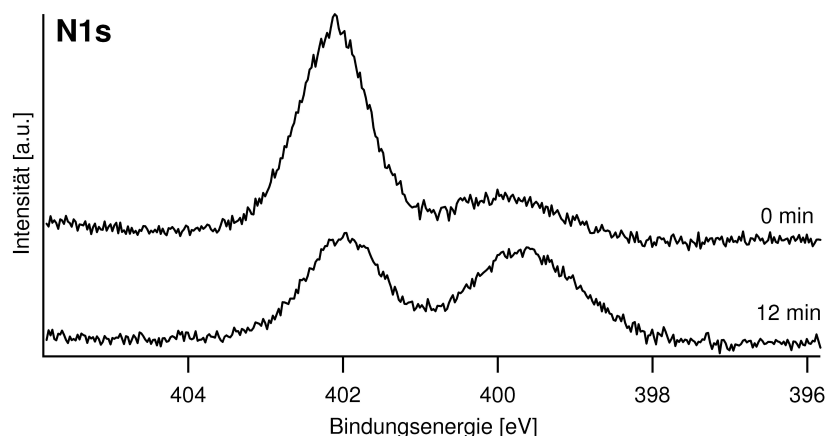
Der Wert -1,07 entspricht der Reaktionskonstante  $\rho$  in

$$y = \rho\sigma^* + b$$

wobei  $y$  der relativen Reaktivität entspricht. Hierzu siehe insbesondere Abschnitt 4.1.2. [BROWN, TSE, 1980]

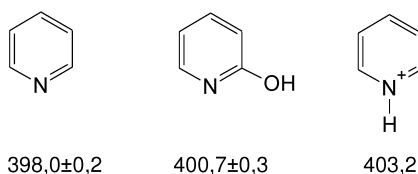
Verbindung	Oxidationszustand	E <sub>B</sub> [eV]	Quelle
aliphat. Amine -NH <sub>2</sub>	-III/0	399,1–399,6	[GRAF, YEGEN ET AL., 2009]
protonierte aliphat. Amine -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	+1	400,9–401,7	
arom. Amine Ar-NH <sub>2</sub>	-III	399,0–399,3	[GRAF, YEGEN ET AL., 2009]
arom. Amine Ar-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	+1	400,6–401,9	
aliphat. N=C	-III	397,8–399,0	[GRAF, YEGEN ET AL., 2009]
arom. N=C	-iii	397,8–399,0	
Ammoniumsalze	+1	400,5–403,2	[MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]
aza-Brücken in ZnPc	-III/0	399,1	45 [NILSON, PALMGREN ET AL., 2008]
Pyrrol-N in ZnPc	-II/0	399,1	
aza-Brücken in H <sub>2</sub> Pc	-III/0	398,9	[ALFREDSSON, BRENA ET AL., 1999]
Pyrrol-N in H <sub>2</sub> Pc	-II/0	398,9	
Pyrrol-NH in H <sub>2</sub> Pc	-III	400,4	
Polypyrrol N	-III	399,7	[SÜZER, 1997]
Polypyrrol N <sup>+</sup>	+1	402,0	
VBV-g-PVDF			[LIU, NEOH ET AL., 2003]
V <sup>2+</sup>	+1	401,7	
V <sup>•+</sup>	+0,5	399,5	
V <sup>0</sup>	0	398,6	
Vinylbenzylviologen			[LIU, NEOH ET AL., 2002]
VBV <sup>2+</sup>	+1	401,7	
VBV <sup>•+</sup>	+0,5	399,5	
VBV <sup>0</sup>	0	398,6	
Nitrobenzen -NO <sub>2</sub>	+I	406,0	[ROODENKO, GENSCHE ET AL., 2007]
protoniertes Imin ≡NH <sup>+</sup>	+1	402,1–402,6	
Amin -NH <sub>2</sub>	-III	399,7 – 400	
Pyridin	-III	398,0 ± 0,2	[WEIDENTHALER, LU ET AL., 2005]
Pyrrol	-III	399,5 ± 0,5	
Pyridon	-III	400,7 ± 0,3	
Pyridinium-Ion	+1	403,2	

**Tabelle 4.1.:** Ausgewählte Bindungsenergien des N1s Signale unterschiedlicher organischer Verbindungen. Zur Unterscheidung wird der Oxidationszustand ionischer Verbindungen mit arabischen, der formal ungeladener Moleküle mit römischen Ziffern gekennzeichnet.



**Abbildung 4.16.:** N1s Signal unmittelbar nach Öffnung des Beamshutters und nach 12 min Bestrahlung. Die Signale bei geringerer Bindungsenergie (399–400 eV) sind Strahlschaden-Artefakte. (Gleiche Probe wie in Abb. 4.15.)  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

#### Bindungsenergie N1s



**Abbildung 4.17.:** N1s Bindungsenergien in Pyridin, Pyridon und Pyridinium-Kation (v.l.). Nach [WEIDENTHALER, LU ET AL., 2005].

ET AL. Sie haben verschiedene Viologene und Polymere mit copolymerisierten Viologen mittels XPS untersucht. Für das Viologen-Dikation wurde von ihnen ein Wert von 401,7 eV bestimmt, für das Radikalkation ein Wert von 399,5 eV sowie für die „neutrale“ Spezies 398,6 eV. [LIU, NEOH ET AL., 2002; LIU, NEOH ET AL., 2002a; LIU, NEOH ET AL., 2003; NG, NEOH ET AL., 2001].

Die von LIU ET AL. ermittelten Werten stimmen mit der Erwartung von literaturbekannten Werten (s. Tab. 4.1) überein. Allerdings liegen die Werte niedriger als die hier ermittelten Werte von DBV. Dennoch lässt sich das Signal bei 402,1 eV eindeutig der dikationischen Spezies  $\text{DBV}^{2+}$  zuordnen. Die Unterschiede in den Werten lassen sich mit strukturellen Unterschieden der verschiedenen Viologene, Matrixeffekten<sup>27</sup> der unterschiedlichen Systeme oder auch der Energiekalibrierungen<sup>28</sup> erklären.

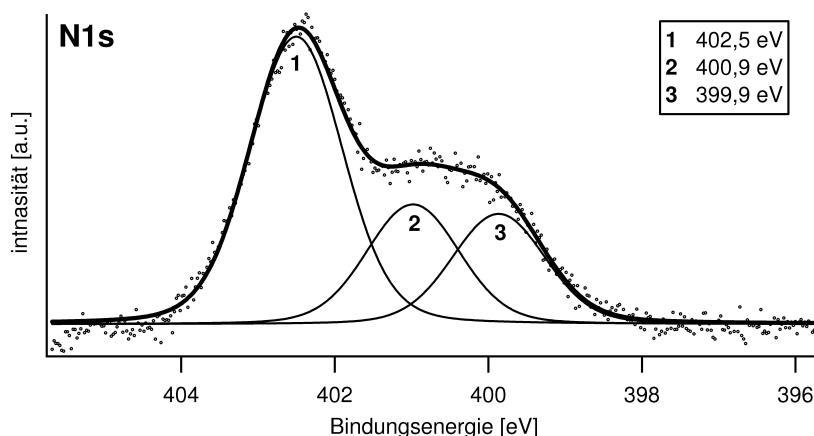
Zur weiterer Abklärung des Signalursprungs wird ein Vergleich mit dem N1s Signal von DBV-Salz auf Goldblech durchgeführt. Abbildung 4.18 zeigt das N1s Spektrum von  $\text{DBVCl}_2$ -

<sup>27</sup> Unter dem Begriff Matrixeffekt wird hier der Einfluss aller „nicht-Viologen“ Bestandteile des Systems (Substrat, Koadsorbate etc.) auf die Bindungsenergie des N1s Orbitales verstanden (z.B. charge transfer, Mesomerie). In der quantitativen Analytik hingegen versteht man als Matrixeffekt gemeinhin den Einfluss aller Probenbestandteile, die den Nachweis des Analyten derart stören, dass ein falsch hoher oder niedriger Wert bestimmt wird [DOERFFEL, GEYER, 1987]. Der

Einfluss auf die Bindungsenergie lässt sich nicht einfach experimentell (z.B. durch Standardadditionsverfahren) bestimmen.

<sup>28</sup> LIU ET AL. haben die von ihnen ermittelten Bindungsenergien auf die Bindungsenergie des C1s Orbitales kalibriert, welche wiederum vom chemischen Zustand abhängt und daher ein weniger zuverlässiger Standard ist.





**Abbildung 4.18.:** N1s Spektrum von  $\text{DBVCl}_2$ -Salz auf Goldblech, angefitet mit drei Komponenten. Die Bindungsenergien liegen höher als bei adsorbierten DBV-Dikationen auf der Chlorid-modifizierten Cu(100)-Oberfläche (s. Abb. 4.15).  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

Salz auf Goldblech. Hier ist wieder ein dominanter Peak bei 402,5 eV vorhanden. Die Signale geringerer Intensität werden wieder durch einen Strahlschaden verursacht, wie Messungen zu unterschiedlichen Zeitpunkten gezeigt haben. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Signale etwas breiter sind als im adsorbierten DBV.

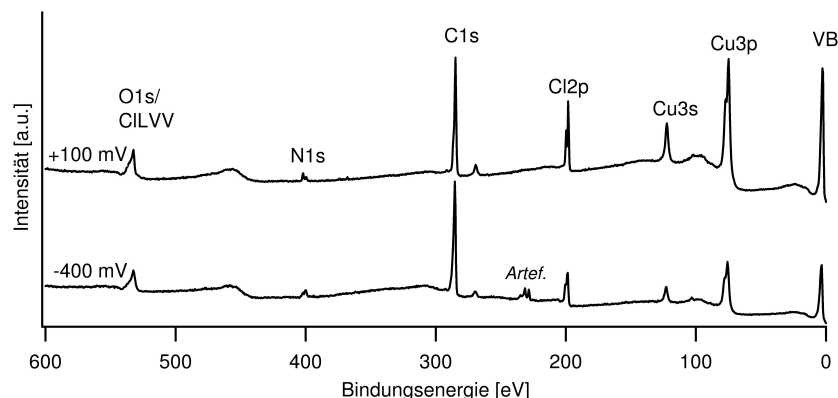
Das so präparierte DBV-Salz kann keine chemische Veränderung in Lösung oder durch elektrochemische Umsetzungen erfahren haben. Die beobachtete Bindungsenergie muss also der des reinen Salzes entsprechen. Die Bindungsenergien im reinen Salz liegen allerdings 0,4 eV über der Bindungsenergie des entsprechenden adsorbierten Viologens<sup>29</sup>. Die Wechselwirkung mit der geordneten, negativ geladenen Substrat-Oberflächen und koadsorbiertem Wasser kann jedoch die Bindungsenergien beeinflussen.

Die größere Signalbreite der Pulverprobe könnte auf unterschiedliche Orientierungen und Umgebung (Gold bzw. DBV-Salz) hinweisen, die sich nur schwer in eindeutig identifizierbare Beiträge aufspalten lassen. Im Umkehrschluss deutet daher das schärfere Spektrum von adsorbiertem DBV darauf hin, dass die Oberflächenstruktur weitgehend intakt transferiert werden kann, da es nur einen Zustand für das unzersetzte Viologen gibt.

Nicht zu klären ist, warum die „Strahlschadensignale“ der Pulverprobe zu höherer Bindungsenergie verschieben. Insbesondere das Signal bei 400,9 eV findet keine Entsprechung im Falle von adsorbiertem DBV. Es kommt aber der Bindungsenergie von DPV auf Cu(100)/Cl nahe (400,7 eV, s. Abschn. 4.2.2). Dieser Zustand wird dem Radikal-Kation zugeschrieben. Die unterschiedlichen Bindungsenergien sind möglicherweise auch auf die strukturellen Unterschiede zwischen der Streifenphase, dem DBV-Feststoff und adsorbiertem  $\text{DBV}^{2+}$  zurückzuführen. Auch die durch Wechselwirkung mit dem anionischen Substrat beeinflussten elektronischen Eigenschaften des Adsorbates können eine entscheidende Rolle spielen.

<sup>29</sup> Diese Spektren der Vergleichsprobe auf Goldblech wurden auf das  $\text{Au}4f_{7/2}$  Signal ( $E_B = 84 \text{ eV}$ ) kalibriert. Eine bloße Verschiebung auf Grund der un-

terschiedlichen Kalibrierung kann allerdings ausgeschlossen werden, da das  $\text{Cl}2p$  Signal (s. dort) ein genau entgegengesetztes Verhalten zeigt.



**Abbildung 4.19.:** Übersichtsspektren von DBV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl adsorbiert bei +100 mV und -400 mV. Die Intensität der Cu3p, Cu3s und Cl2p Signale ist im Spektrum bei  $E_{\text{Emers}} = -400$  mV gegenüber  $E_{\text{Emers}} = +100$  mV gedämpft.  $E_{\text{Photon}} = 720$  eV

#### 4.2.1.3 Untersuchung der DBV-Streifen- und Dimerphase

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass DBV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl bei positiven Potenzialen als Dikation  $\text{DBV}^{2+}$  adsorbiert. Diese *nicht-reaktive Adsorption* entspricht den Erwartungen aus *in situ* EC- und STM-Studien [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; PHAM, WANDELT ET AL., 2007; BREUER; PHAM ET AL., 2008]. Es ist daher von besonderem Interesse, adsorbiertes DBV bei Potenzialen zu untersuchen, bei denen anzunehmen ist, dass die Reduktion zum Radikalkation  $\text{DBV}^{\bullet+}$  – Streifenphase – stattgefunden hat.

Abbildung 4.19 zeigt die Übersichtsspektren von DBV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl bei einem Emersionspotenzial von +100 mV<sup>30</sup> und -400 mV. Bei -400 mV ist nach den Ergebnissen der *in situ* Studien sicher mit dem Vorliegen des Radikalkationes bzw. sogar eines dichten Filmes zu rechnen. Tatsächlich ist von einer dichten Oberflächenbedeckung auszugehen, da die Cu3p, Cu3s und Cl2p Signale im Vergleich zum Spektrum der  $\text{DBV}^{2+}$ -Kavitandenphase gedämpft sind<sup>31</sup>. Darüber hinaus sehen beide Spektren ähnlich aus und zeigen die gleichen Signale, allerdings ist bereits im Übersichtsspektrum eine andere Form des N1s Signals erkennbar. Das Spektrum der mutmaßlichen Streifenphase enthält allerdings ein umgebungsbedingtes Artefakt.

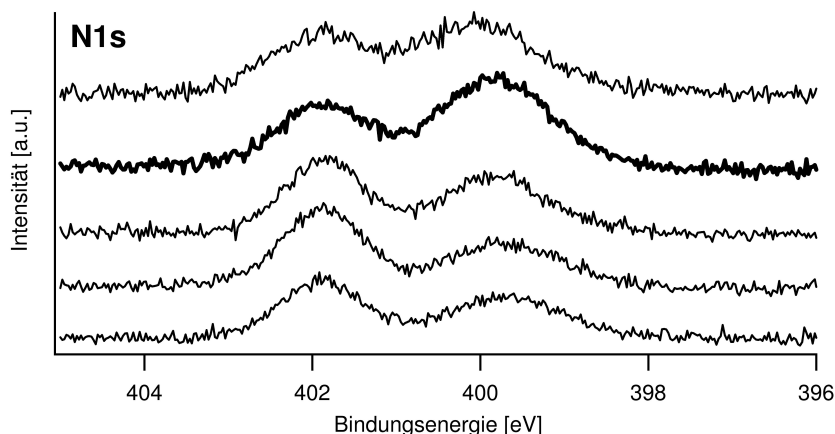
Zur Bestimmung des Oxidationszustandes des adsorbierten DBV wird wieder das entsprechende N1s Spektrum herangezogen, da dieses eine empfindliche Sonde für den Oxidationszustand adsorbierter Viologene ist. Abbildung 4.20 zeigt das N1s Spektrum dieser Probe jeweils an verschiedenen Probenpositionen aufgenommen.<sup>32</sup>

Die Spektren in Abbildung 4.20 zeigen, dass die Zusammensetzung der Probe über den gesamten Probenbereich hinweg nicht einheitlich ist. Je nach Probenpositon dominiert der Signalbeitrag bei höherer Energie ( $\approx 402$  eV), ist annähernd gleich oder von geringerer Intensität wie die Signalbeiträge bei geringerer Bindungsenergie. Das Adsorbat liegt also – wenig-

30 Dieses Spektrum ist bereits in Abb. 4.14 gezeigt worden.

31 Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{\text{MFEP}}$  hängt von der kinetischer Energie der Elektronen ab (s. Abschn. 2.3.1.6.4). Bei Schichtsystemen wird die Intensität von Signalen aus den unteren Schichten daher gedämpft (s. hierzu insbesondere Abschn. 4.2.6).

32 Verschiebung der Probe entlang der  $y$ -Achse in Abständen von 1 mm. Der Fokus der Synchrotronstrahlung ist kleiner, und zwischen den einzelnen Messungen wurde der Beamshutter jeweils geschlossen um Strahlschäden zu vermeiden.



**Abbildung 4.20.:** N1s Spektrum von DBV adsorbiert auf Cu(100)-c(2×2)-Cl, gemessen an verschiedenen Probenpositionen.  $E_{\text{Emers}} = -400$  mV. Das Spektrum mit doppelter Strichstärke ist in Abb.4.21 angefügt.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

tens stellenweise – in einem, im Vergleich zu den bereits gezeigten Ergebnissen, reduzierten Probenzustand vor. Dennoch deutet dieses Verhalten aber auch darauf hin, dass es nur schwer möglich ist, einen definierten Probenzustand zu erhalten. Im Gegensatz hierzu zeigten die bei positiven Potenzialen präparierten Proben eine homogene Zusammensetzung.

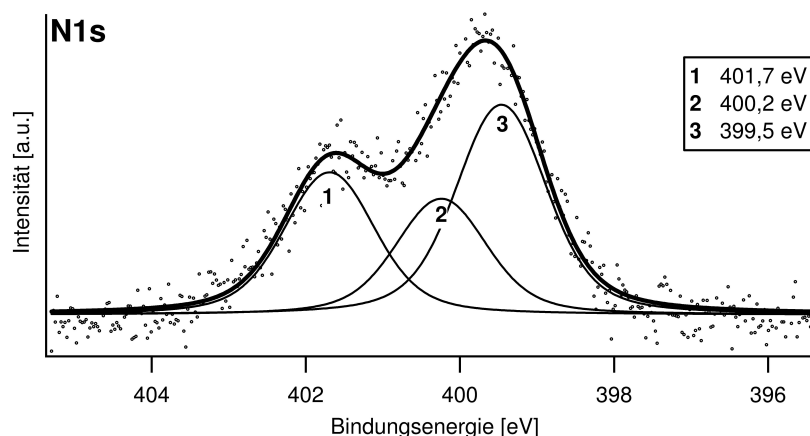
Grund für dieses Verhalten ist wahrscheinlich eine Rückreaktion zum diaktionischen Zustand, wenn nach der Emersion „open-circuit Potenzial“ herrscht. Wie in Abschnitt 4.2.4 gezeigt wird, adsorbiert DBV unter „open-circuit“ Bedingungen als Dikation. Ein Faktor, der den Umfang der Rückreaktion beeinflussen wird, ist die Dicke der Elektrolytschicht nach der Emersion.

Das Spektrum mit der doppelten Strichstärke in Abbildung 4.20 zeigt den größten Anteil der mutmaßlich radikalkationischen Spezies und wird weitergehend untersucht. Abbildung 4.21 zeigt, wie dieses Spektrum in mehrere Komponenten zerlegt ist.

Bei einem Potenzial von  $-400$  mV ist die Bildung einer radikalkationischen Spezies nach den Ergebnissen früherer *in situ* Untersuchungen als sicher anzunehmen, dennoch ist selbst bei derart niedrigen Potenzialen die radikalkationische Spezies nur schwierig nachzuweisen und unterliegt der Rückreaktion. Interessant ist es deshalb auch Phasen zu untersuchen, die bei weniger negativen Potenzial emersiert werden.

Abbildung 4.22 zeigt die N1s Spektren der metastabilen Phasen Typ A und Typ B von DBV auf Cu(100)-c(2×2)-Cl (s. Abschn. 4.1.3.1), die entstehen, wenn man DBV bei Potenzialen adsorbieren lässt, bei denen bereits die Reduktionsreaktion einsetzt. Es bilden sich Dimere, die mutmaßlich aus Radikalkationen  $\text{DBV}^{\bullet+}$  bestehen [PHAM, WANDEL ET AL., 2007].

Die XP-Spektren zeigen jedoch etwa gleich intensive Signalbeiträge bei ca. 402 eV und 400 eV, wobei der niederenergetische Zustand etwas intensiver ist. Es ist dennoch davon auszugehen, dass die metastabilen Spezies tatsächlich radikalkationischen Charakter aufweisen, da im Falle einer reinen dikationischen Spezies das Signal bei 402,1 eV dominieren sollte. Jedoch ist auch diese Spezies einer Untersuchung mit den verwendeten Transfertechniken nicht unverändert zugänglich, da auch hier ein signifikanter Anteil bei der Emersion der Rückreaktion unterliegt.



**Abbildung 4.21.:** N1s Spektrum von DBV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl, gemessen direkt nach Öffnen des Beamshutters.  $E_{\text{Emers}} = -400$  mV.  $E_{\text{Photon}} = 720$  eV. Die Intensität der Komponente (1) ist deutlich geringer, die der Komponenten (2) und (3) deutlich höher als in Abbildung 4.15, die das N1s Spektrum von DBV auf der Chlorid-modifizierte Kupferoberfläche nach Emersion bei +100 mV zeigt.

#### 4.2.2 DPV adsorbiert auf Cu(100)/Cl: XPS-Untersuchung der Streifenphase

DPV adsorbiert auf einem Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Substrat unter Ausbildung der Streifenphase auch bei positiven Potenzialen. DPV wird daher unter vergleichbaren Bedingungen wie DBV (s. Abschn. 4.2.1) präpariert. Das Emersionspotenzial von +130 mV liegt sogar noch ein wenig positiver. Abbildung 4.23 zeigt das XP-Übersichtsspektrum ( $E_{\text{Photon}} = 720$  eV).

Das Übersichtsspektrum ist scheinbar dem des adsorbierten DBV ähnlich. Es sind die typischen Signale von Kupfer (Cu3p, Cu3s), Kohlenstoff (C1s) und Stickstoff (N1s) zu beobachten. Von besonderem Interesse ist, wie auch bei DBV, das N1s Signal für die Bestimmung des Oxidationszustandes, wie in Abschn. 4.2.2.1) gezeigt wird. Allerdings zeigt die niedrigere N1s Bindungsenergie ein Radikalkation (s.u.) an. Auf das C1s Signal wird ausführlich in Abschnitt 4.2.3 eingegangen, da auf Grund der unterschiedlichen Signalformen eine Unterscheidung zwischen DBV und DPV möglich ist.

Ebenfalls interessant sind die Signale, die von Chlorid verursacht werden, insbesondere das Cl LVV Augersignal. Dieses Signal überlappt bei der gewählten Anregungsenergie mit dem Energiebereich des O1s Signales. In Abschnitt 4.2.7 wird jedoch ausführlich gezeigt, dass im Falle von DPV kein Wasser auf der Oberfläche koadsorbiert und deshalb – anders als bei DBV – nur das Cl LVV beobachtet wird und kein O1s Signal.<sup>33</sup>

<sup>33</sup> Ein O1s Signal kann nur von koadsorbiertem Wasser verursacht werden, da außer Wasser keine sauerstoffhaltigen Verbindungen genutzt werden. Die Bildung

einer Oxidschicht auf der Kupferoberfläche kann unter den experimentellen Bedingungen ausgeschlossen werden.

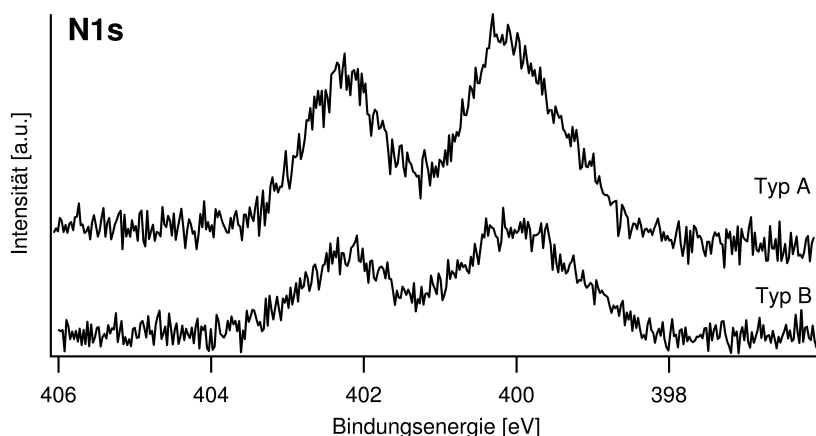


Abbildung 4.22.: N1s Spektren der metastabilen Phasen Typ A und Typ B auf Cu(100)-c(2×2)-Cl.  $E_{\text{photon}} = 720\text{ eV}$ .

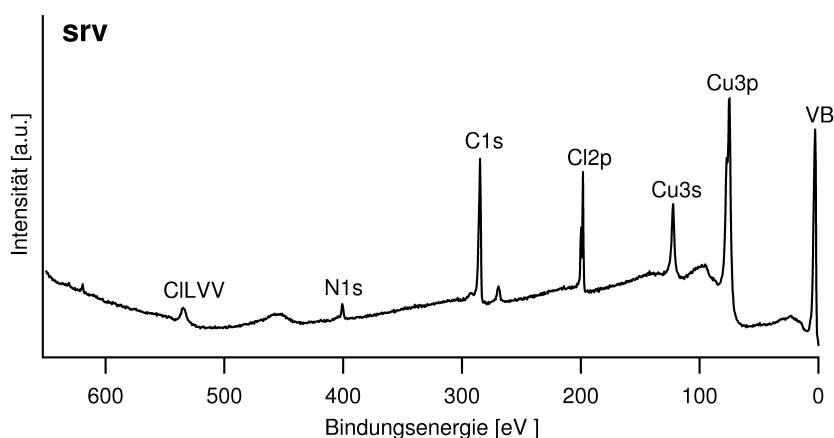


Abbildung 4.23.: XP-Übersichtsspektrum: DPV auf Cu(100)-c(2×2)-Cl.  $E_{\text{Emers}} = +130\text{ mV}$ .  $E_{\text{photon}} = 720\text{ eV}$ .

#### 4.2.2.1 Der Oxidationszustand von adsorbiertem DPV – N1s Spektren

In Abschnitt 4.2.1.2 konnte gezeigt werden, dass das N1s Spektrum eine geeignete Sonde für die Bestimmung des Oxidationszustandes von Viologenen ist. Abbildung 4.24 zeigt die N1s Spektren von DBV und DPV<sup>34</sup> auf der Cu(100)-c(2×2)-Cl Oberfläche.

Aus dem Vergleich der beiden Spektren ist sofort ersichtlich, dass das N1s Spektrum des DPV das Intensitätsmaximum bei deutlich geringerer Bindungsenergie aufweist, als das entsprechende DBV Spektrum. Das Maximum liegt bei etwa 400,7 eV, d.h. 1,5 eV niedriger als das entsprechende DBV Spektrum. Diese niedrigere N1s Bindungsenergie des adsorbierten DPV weist darauf hin, dass es sich in einem anderen chemischen Zustand befinden muss als DBV unter ähnlichen Bedingungen. Es handelt sich also sehr wahrscheinlich um eine reduzierte Spezies. Zusätzlich zu dem Hauptsignal ist bei höherer Bindungsenergie (403,5 eV) ein  $n \rightarrow \pi^*$  shake-up Signal vorhanden.

<sup>34</sup> Auch das Spektrum von DPV wurde unmittelbar nach Öffnen des Beamshutters aufgenommen um den Effekt des Strahlschadens zu minimieren.

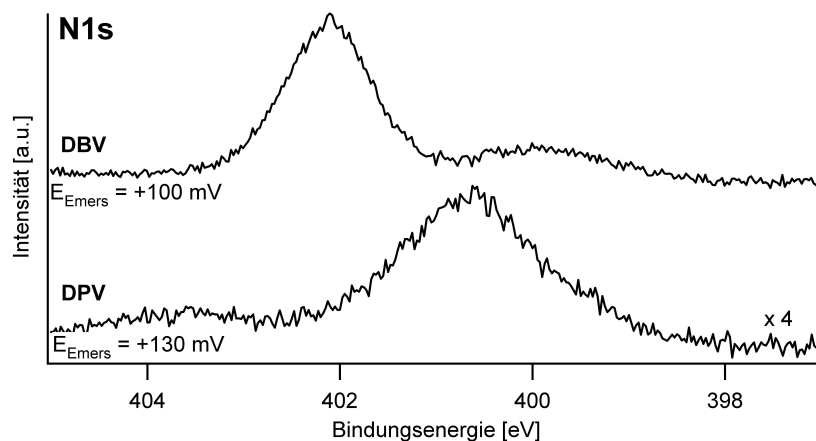


Abbildung 4.24.: Vergleich der N1s Spektren von DPV ( $E_{\text{Emers}} = +130 \text{ mV}$ ) und DBV ( $E_{\text{Emers}} = +100 \text{ mV}$ ) auf der Cu(100)- $c(2 \times 2)$ -Cl Oberfläche.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

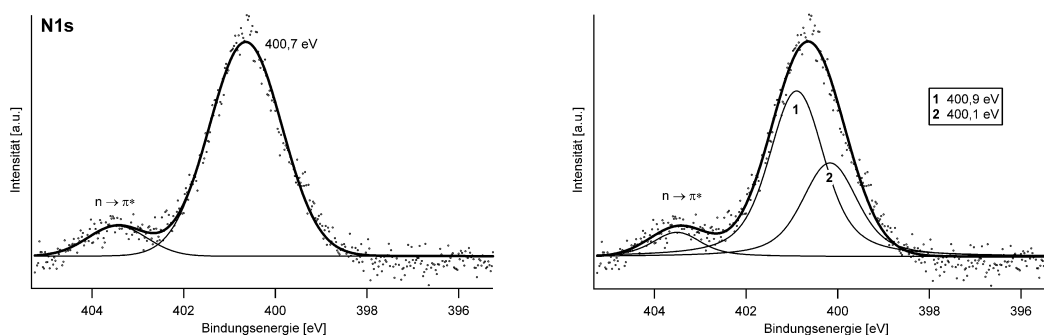


Abbildung 4.25.: N1s Spektrum von DPV (aus. Abb. 4.24) mit einer und zwei Komponenten gefittet.

Die Signalform des Hauptpeaks zeigt jedoch, dass das Signal deutlich breiter ist als das Signal des DBV-Dikations bei 402,1 eV. Abbildung 4.25 zeigt das Signal aus Abbildung 4.24 mit einer und zwei Komponenten gefittet (zusätzlich eine Komponente um das shake-up Signal anzufitten). Versucht man das Signal mit einer Komponente anzufitten, erhält man ein außergewöhnlich breites Signal, wobei der Lorentz-Anteil – 0,01 eV – nahezu vernachlässigt werden kann (typische Lorentzbreiten liegen bei 0,1–0,2 eV); dennoch erreicht man eine gute Anpassung an die Signalform. Es ist aber eher nicht davon auszugehen, dass es nur einen Signalbeitrag gibt. Fittet man das Signal mit zwei Komponenten und typischen Gauß- und Lorentzbreite an, so findet man Komponenten bei 400,9 eV und 400,2 eV, im Verhältnis  $\frac{3}{2}$ . Der Grund für dieses Intensitätsverhältnis ist unklar, allerdings widerspricht es einem elektronischen Zustand, in dem sich das positiv geladene und neutrale Stickstoffatom in einem Molekül eindeutig unterscheiden lassen, da in diesem Fall zwei Signale gleicher Intensität zu erwarten wären.

Die Zuordnung des Oxidationszustandes erfolgt auf Grund der chemischen Verschiebung. Die ermittelten Bindungsenergien liegen zwischen den von LIU ET AL. ermittelten Werten für den dikationischen und den radikalkationischen Zustand (s. Tab. 4.1), im Vergleich zu dem ermittelten Wert für das DBV-Dikation von 402,1 eV jedoch bei signifikant niedrigeren Bindungsenergien. Auch im Falle des DBV Dikations liegen die hier ermittelten Bindungsenergien höher als die von LIU ET AL. bestimmten Werte.

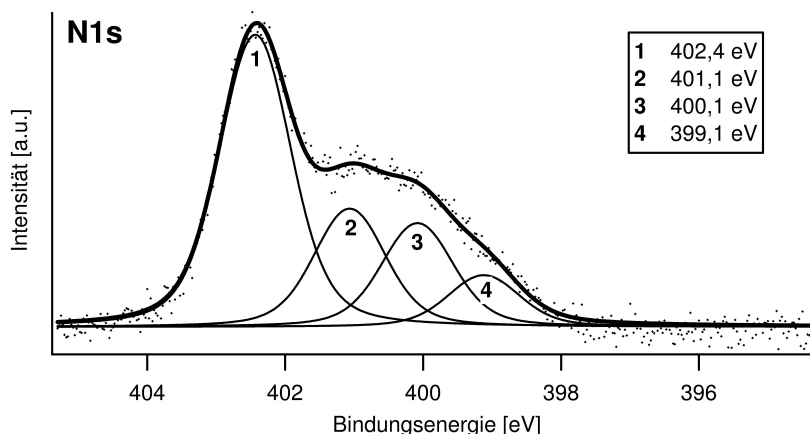


Abbildung 4.26.: N1s Spektrum von  $\text{DPVCl}_2$  auf Goldblech, angefitet mit vier Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

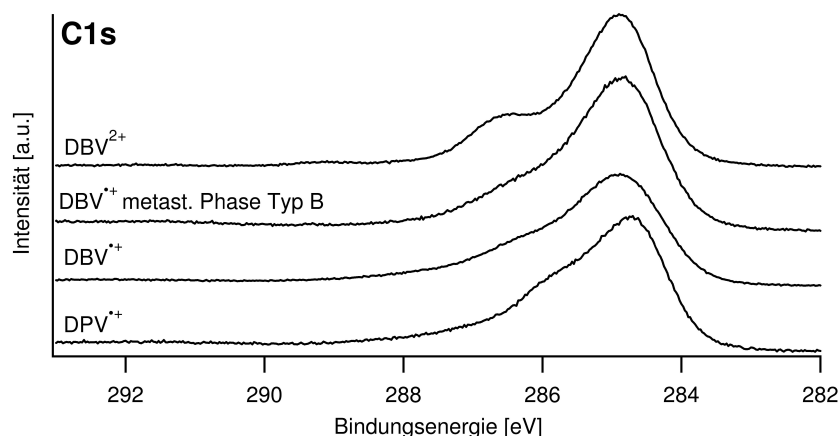
Der Vergleich mit dem Spektrum des reinen  $\text{DPVCl}_2$ -Salz<sup>35</sup> ist auch hier hilfreich. In Abschnitt 4.2.1.2 ist gezeigt worden, dass die N1s-Bindungsenergie im Falle des reinen Salzes noch ein wenig höher liegt als im adsorbierten Zustand. Abbildung 4.26 zeigt das entsprechende Spektrum von  $\text{DPVCl}_2$ -Salz.

Die Bindungsenergie des dominanten Peaks liegt bei 402,4 eV, also bei deutlich höherer Bindungsenergie als die Komponenten des adsorbierten Zustandes. Da das Spektrum in Abbildung 4.25 keinen Beitrag bei dieser Bindungsenergie aufweist, kann daraus geschlossen werden, dass DPV tatsächlich als reduzierte Spezies adsorbiert; das shake-up Signal liegt bei unterscheidbar höherer Bindungsenergie. Da DPV bei der Adsorption reduziert wird spricht man auch von reaktiver bzw. reduktiver Adsorption. Bemerkenswert ist, dass das Spektrum des reinen Salzes Beiträge bei 401,1 eV und 400,1 eV aufweist. Diese Bindungsenergien liegen relativ nahe bei den Werten, die auch für das adsorbierte DPV gefunden wurden. Da auch DPV einem Strahlenschaden bzw. einer Reduktion durch Sekundärelektronen unterliegt (s. hierzu Abschn. 2.3.1.5.6), lassen diese sich mutmaßlich darauf zurückführen. Da die „Reduktion“ durch Sekundärelektronen schlagartig erfolgt und in Abbildung 4.25 keine Hinweise auf ein Signal bei der für Dikationen typischen Bindungsenergie zu erkennen sind, kann ausgeschlossen werden, dass das Spektrum des adsorbierten DPV ein Artefakt auf Grund eines Strahlenschadens ist. Möglicherweise erklärt die Einwirkung der Synchrotronstrahlung das Signal bei 400,1 eV bzw. 400,2 eV (dieses weist auch eine geringere Intensität auf.)

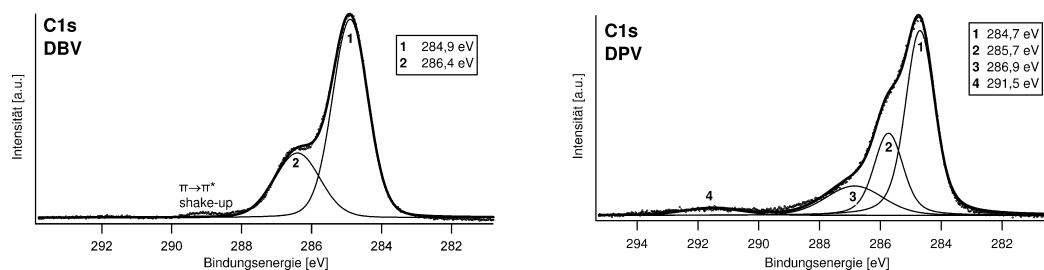
### 4.2.3 C1s Signale – Unterscheidbarkeit von DBV und DPV

In den vorangegangenen Abschnitten wurde vor allem das N1s Signal als empfindliche Sonde zur Bestimmung des Oxidationszustandes des Viologens herausgestellt. Aber auch die Form des C1s Signales ist abhängig von dem verwendeten Viologen und dessen Oxidationszustand. Abbildung 4.27 zeigt die C1s Spektren<sup>36</sup> von DBV (als Dikation  $E_{\text{Emers}} = +100 \text{ mV}$ ,

<sup>35</sup> Schmierpräparation auf Goldblech, s. Abschn. 2.2.3. <sup>36</sup> Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind alle Spektren auf ähnliche Peakhöhen normiert.



**Abbildung 4.27.:** C1s Spektren von DBV (Dikation:  $E_{Emers} = +100$  mV, Radikalkationen: metastabile Phase B:  $E_{Emers} = -270$  mV, dichter Film:  $E_{Emers} = -400$  mV) und DPV (Radikalkation:  $E_{Emers} = +130$  mV).  $E_{Photon} = 720$  eV. Zur besseren Vergleichbarkeit sind alle Spektren auf ähnliche Peakhöhe normiert.



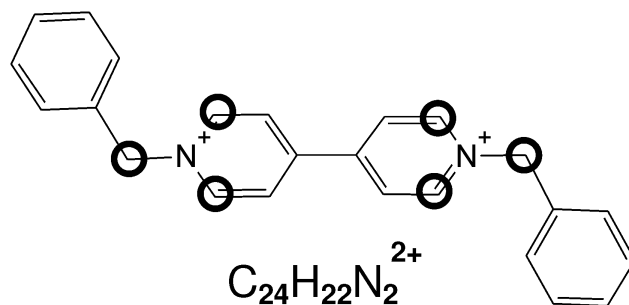
**Abbildung 4.28.:** C1s Spektren aus Abb. 4.27 angefitet mit zwei bzw. 4 Komponenten. Das C1s Spektrum von DBV zeigt einen deutlichen Sattelpunkt bei 286,4 eV und lässt sich mit zwei – breiten – Komponenten anfiten. Das entsprechende Signal bei C1s hingegen zeigt nur eine Schulter und lässt sich nur schwierig (mind. 4 Komponenten) anfiten.

als Radikalkationen der metastabilen Phase B,  $E_{Emers} = -270$  mV, sowie des dichten Films ( $E_{Emers} = -400$  mV) und des DPV Radikalkations ( $E_{Emers} = +130$  mV).

Charakteristisch ist ein Maximum der Bindungsenergie bei etwa 285 eV bei allen Signalen. Dieser Wert ist typisch für organische Verbindungen, insbesondere Aromaten [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Alle Signale zeigen zudem noch signifikante Anteile bei höherer Bindungsenergie. Allerdings hebt sich die Signalform des Dikations DBV<sup>2+</sup> signifikant von den übrigen Signalen ab. Dieses Signal zeigt einen deutlichen „Sattel“ bei 286,4 eV. Hingegen ist bei den übrigen Signalen ein hangartiger Abfall zu höherer Bindungsenergie hin zu beobachten. Die Signalform des C1s Signales hängt also in entscheidender Weise von dem jeweiligen Molekül und dessen Oxidationszustand ab.

Der Sattel im DBV<sup>2+</sup> ist vermutlich Kohlenstoffatomen zuzuschreiben, die direkt an die positiven Stickstoffzentren gebunden sind. Die beobachtete chemische Verschiebung ist zudem typisch für Kohlenstoffatome, die in organischen Verbindungen an Stickstoff gebunden sind (285,3–288 eV) [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Zudem spricht die Intensitätsverteilung für diese Annahme. In Abbildung 4.28 ist das entsprechende C1s Signal angefitet. Es ist allerdings nicht möglich, das Signal so anzufitten, dass die Einzelbeiträge zuverlässig einzelnen





**Abbildung 4.29.:** Zuordnung der Signale im C1s-Signal. Den eingekreisten Kohlenstoffatomen, die direkt an die Stickstoffatome gebunden sind, wird die Bindungsenergie 286,4 eV zugeordnet. Die Bindungsenergie der übrigen Kohlenstoffatome liegt bei etwa 285 eV.

Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Daher sind die Komponenten auch verhältnismäßig breit und entsprechen eher Atomgruppen. Das „eigentliche“ Signal setzt sich aus zwei Signalen bei 284,9 eV und 286,4 eV zusammen. Von deutlich geringerer Intensität ist ein  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Signal bei ungefähr 289 eV. Für das C1s-Signal gilt folgendes Intensitätsverhältnis:

$$\frac{J_{286,4}}{J_{284,9}} \approx \frac{1}{3,1} \approx 0,32$$

Aus Abbildung 4.29 ist ersichtlich, dass es in DBV 6 von 24 Kohlenstoffatome gibt, die direkt an Stickstoffatome gebunden sind. Dies entspräche einem Intensitätsverhältnis  $\frac{6}{24} = \frac{1}{4}$ . Aus den experimentellen Daten ergibt sich ein etwas höherer Wert, allerdings sind die einschränkenden Annahmen des Fittes zu berücksichtigen.

Ein Zusammenhang mit dem Oxidationszustand wird deutlich beim Vergleich mit den Signalen der reduzierten DBV-Spezies  $DBV^{\bullet+}$ . In den Spektren dieser Verbindung ist der Sattel nicht mehr so stark ausgeprägt. Allerdings sind diese Signale auch etwas breiter. Da  $DBV^{\bullet+}$  nach der Emersion nicht stabil ist und stets eine Rückreaktion erfolgt, ist anzunehmen, dass das Signal aus Beiträgen der dikationischen und radikalkationischen Spezies zusammengesetzt ist. Der Sattel ist jedoch charakteristisch für das dikationische  $DBV^{2+}$ . In Abschnitt 4.2.8 wird gezeigt, dass die Signalform sich auch bei längerer Bestrahlung in der entsprechenden Weise ändert. Auch dort wird das Auftreten einer reduzierten Spezies auf Grund einer „trockenen Reduktion“ durch Sekundärelektronen angenommen.

Auch im Falle von DPV, das als Radikalkation adsorbiert, ist der Sattel nicht ausgeprägt. Hier ist jedoch nicht nur der Oxidationszustand ausschlaggebend, da auch  $DPVCl_2$  Salz einen derartigen Sattel nicht aufweist.<sup>37</sup> Eine Aufspaltung des C1s Signales des DPV-Radikalkations in Einzelkomponenten erweist sich als schwierig. Eine Anpassung mit nur 2 Komponenten (zzgl. Signalbeitrag für *shake-up*) wie im Falle des DBV führt zu keiner befriedigenden Signalanpassung. Abbildung 4.28 zeigt einen Vierkomponentenfit. Die größte Intensität wird bei einer Bindungsenergie von 284,7 eV beobachtet, vergleichbar wie im Falle von DBV. Geringere Signalintensität wird bei 285,7 eV und 286,9 eV beobachtet. Letzteres Signal ist ungewöhnlich breit, möglicherweise liegt hier auch bereits eine Superposition mit einem *shake-up* Signal vor. Auch hier wird ein  $\pi \rightarrow \pi^*$  *shake-up* Signal bei 291,5 eV beobachtet.

<sup>37</sup> Die Summenformel ist  $C_{22}H_{18}N_2Cl_2$ . In diesem Molekül sind 6 von 22 Kohlenstoffatomen direkt an Stickstoff gebunden, was einem höheren Anteil der stickstoffgebundenen Komponente an der Gesamtintensität entspricht. Ein etwaiger Sattel würde schon

eher einer Schulter entsprechen. Zum anderen ist nicht auszuschließen, dass der Einfluss der positiven Ladungszentren im DBV besser „delokalisiert“ werden kann.

Da Radikalkationen und Dikationen eine andere Orientierung auf der Oberfläche einnehmen [RÖEFZAAD, JIANG ET AL., 2011; PHAM, 2011D] und die Radikalkationen zusätzlich durch  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert werden liegt hierin ein weiterer möglicher Grund für die unterschiedlichen Signalformen. Durch die unterschiedlichen Orientierungen und Wechselwirkungen wird nämlich auch die nähere chemische Umgebung der Atome beeinflusst.

#### 4.2.4 Adsorption von DBV und DPV bei *open-circuit* Potenzial

Die Adsorptions-/Emersionsexperimente bei „open-circuit“ haben gezeigt, dass DBV als Dikation und DPV als Radikalkation adsorbieren.

In Abschnitt 4.2.1.3 wurde gezeigt, dass die radikalkationische Spezies  $\text{DBV}^{\bullet+}$  bei der Emersion bzw. dem Transfervorgang wieder zu dem dikationischen Zustand  $\text{DBV}^{2+}$  zurückreagiert. Dies wird durch einen signifikanten Beitrag einer Spezies mit einer Bindungsenergie von ca. 402 eV im N1s Spektrum angezeigt, die bereits als typisch für den dikationischen Zustand identifiziert wurde. Im Gegensatz hierzu adsorbiert DPV, auch bei positiven Potenzialen, als Radikalkation  $\text{DPV}^{\bullet+}$ . Aus vorangegangenen *in situ* Untersuchungen [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; PHAM, WANDELT ET AL., 2007; PHAM, TSAY ET AL., 2007a; BREUER; PHAM ET AL., 2008] war bereits zu schließen, dass das DBV bei positiven Potenzialen nicht-reaktiv als Dikation adsorbiert, während DPV auch unter diesen Bedingungen zum Radikalkation reduziert wird.

Um das Reaktionsverhalten der Probe während Emersion und Transfer beurteilen zu können ist es erforderlich, den Probenzustand nach einer Adsorption unter „open-circuit“ Bedingungen zu kennen. Das bedeutet, während der Adsorption des Viologens ist kein externes Potenzial angelegt. Abbildung 4.30 zeigt die N1s, C1s und Cl2p Spektren von DBV und DPV auf Cu-c(2 × 2)-Cl nach der open-circuit Adsorption.<sup>38</sup>

Der Oxidationszustand der adsorbierten Viologene wird durch die Bindungsenergie des N1s-Signales angezeigt. DBV zeigt ein dominantes Signal bei 402,1 eV, welches den Probenzustand als Dikation charakterisiert. Bei niedrigerer Bindungsenergie zeigt das Signal ein ungewöhnliches Aussehen, dessen Ursprung sich nicht eindeutig klären lässt (evtl. Artefakt); in diesem Signalbereich liegen üblicherweise Signale, die auf Grund eines Strahlschadens entstehen. Das entsprechende N1s Signal von DPV zeigt ein dominantes Signal bei 400,7 eV, was dem Signal des oben diskutierten Probenzustandes entspricht, und dem radikalkationischen Zustand zuzuordnen ist.

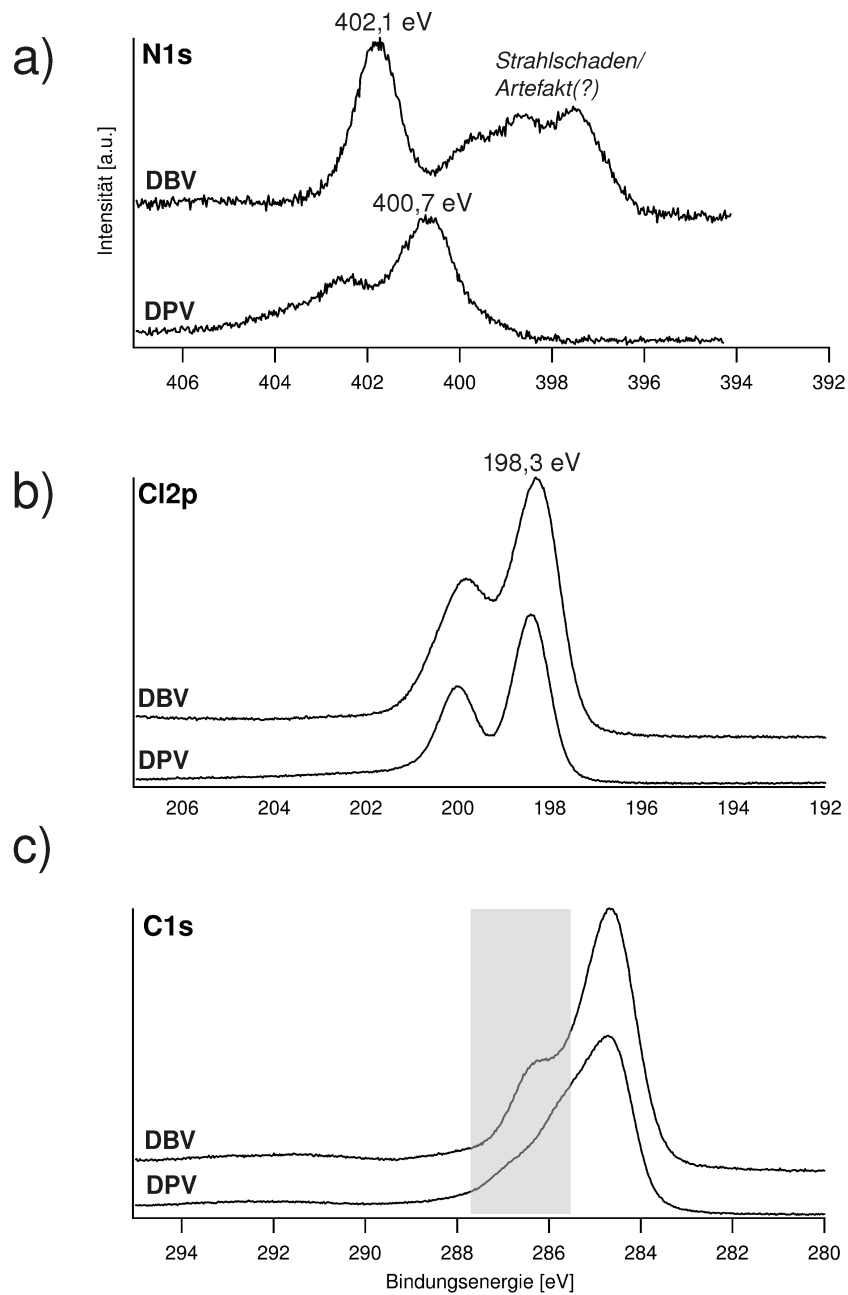
Die Zuordnung eines Spektrums zu DBV oder DPV ist an Hand der Form des C1s Spektrums möglich. Das C1s Spektrum zeigt den typischen Sattel bei 286,4 eV während das DPV Spektrum nur eine „kontinuierliche Schulter“ zu höheren Bindungsenergien aufweist. Diese Signalformen stimmen mit den Spektren der bei festgelegtem Potenzial präparierten Proben überein. Da auch die C1s Signale mit denen der definierten Probenzustände übereinstimmen, unterstützt dies die obige Zuordnung der Probenzustände.

Das Cl2p Signal wird durch das Substrat verursacht. Die Bindungsenergie von 198,3 eV weist auf spezifisch adsorbierte Chloridionen auf der Kupfer-Oberfläche hin. Allerdings erscheint das Cl2p Signal im Falle von DBV weniger scharf als bei DPV. Dies könnte mög-

---

<sup>38</sup> Beide Viologene wurden in unterschiedlichen Experimenten untersucht. Das Substrat Cu(100)-c(2 × 2) wurde wie üblich elektrochemisch präpariert. Der

Elektrolytwechsel und die anschließende Adsorption (5 min) und Emersion fanden unter open-circuit Bedingungen statt.



**Abbildung 4.30.:** Die a) N1s, b) C1s (der DBV typische Sattel ist durch einen grauen Balken hervorgehoben) und c) Cl2p von DBV und DPV auf Cu(100)-c(2×2)-Cl nach Adsorption und Emersion bei „open-circuit“ Potenzial.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$

cherweise durch koadsorbierte Chloridionen verursacht werden, diese müssten allerdings eine etwas höhere Bindungsenergie aufweisen<sup>39</sup>. Da DBV bei *open-circuit*-Potenzial offensichtlich als Dikation adsorbiert adsorbiert, ist anzunehmen, dass die Kavitätenstruktur gebildet wird. In diesem Fall können die unterschiedlichen Signalbreiten auch durch strukturelle Unterschiede der Adsorbate erklärt werden. DPV-Radikalkationen adsorbieren unter Ausbildung dichter Reihen, die die Oberfläche vollständig bedecken. Hingegen ist die Kavitätenstruktur offener und weniger dicht. Das Substrat ist nicht vollständig abgedeckt, so dass die Umgebung für die Chloridionen eher heterogen ist und Signale nah beieinanderliegender Bindungsenergie überlappen.

#### 4.2.5 XP-Spektren von Chlorid

Die *in situ* Untersuchungen adsorbierter Viologene lassen keine definitiven Aussagen über eine mögliche Koadsorption von Halogeniden *in* der Viologenlage zu, allerdings gibt es deutliche Hinweise darauf, dass bei sehr niedrigen Potenzialen Halogenidionen durch das organische Adsorbat hindurch desorbieren können. XPS stellt ergänzende Untersuchungsmöglichkeiten zur Klärung und Absicherung dieser Fragestellungen bereit.

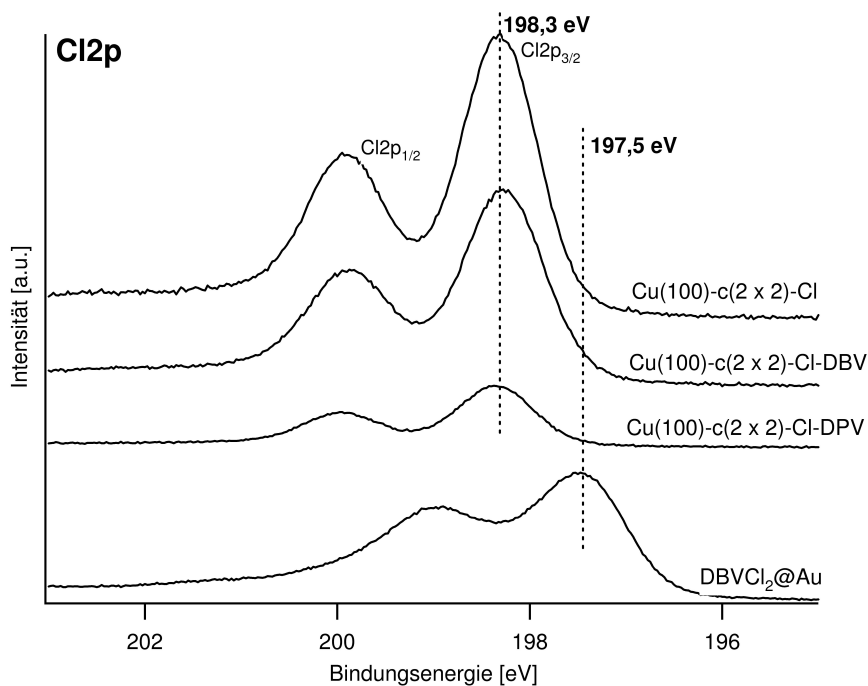
Das Cl2p Signal koadsorbiertes Halogenid-Ionen auf oder in dem Viologenschicht sollte, verglichen mit den auf der Kupferoberfläche adsorbierten Chloridionen, eine andere chemische Verschiebung erfahren und daher sollte sich die Bindungsenergie von dem Wert 198,3 eV, welcher für die Adsorption von Chlorid auf Kupfer beobachtet wurde, deutlich unterscheiden. Intuitiv wäre ein ähnlicher Wert, wie für die reinen Viologensalze auf Goldblech, anzunehmen. Abbildung 4.31 zeigt die Cl2p Spektren des reinen Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Substrates sowie nach Adsorption von DBV (+100 mV) bzw. DPV (+130 mV). Zum Vergleich ist das Cl2p-Spektrum des reinen DBVCl<sub>2</sub> auf Goldblech (Schmierpräparation) dargestellt. Die Cl2p Spektren nach Adsorption von DBV und DPV erscheinen bei gleicher Bindungsenergie, wie die des spezifisch adsorbierten Chlorids auf Kupfer bei  $E_B = 198,3$  eV. Es liegen auch keine Anhaltspunkte vor, die für eine Koadsorption von Chlorid in der Viologenschicht sprechen, da die Signale die gleiche Breite aufweisen<sup>40</sup>. Allerdings sind die Signalintensitäten nach der Adsorption von DBV und insbesondere DPV gedämpft, was auf die Bildung der Schicht aus organischen Kationen auf dem Substrat zurückgeführt werden kann (s. hierzu insbesondere Abschn. 4.2.6).

Im Vergleich dazu ist das Cl2p Signal des reinen DBVCl<sub>2</sub>-Salzes zu einer geringeren Bindungsenergie  $E_B = 197,5$  eV verschoben<sup>41</sup>. Die Verschiebung zu einer geringeren Bindungsenergie deutet auf einen „anionischeren“ Charakter des Chloridions in dem organischen Salz hin als im Falle des spezifisch adsorbierten Chlorids (die Bindungsenergie von 198,3 eV entspricht den Literaturwerten für Chlorid in Alkalimetallchloriden [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]). In dem organischen Salz befinden sich in der nächsten Umgebung des Chlori-

<sup>39</sup> Auch wenn das Signal mit zwei Komponenten angefügt wird, wird noch nicht eine befriedigende Anpassung an die Signalform erreicht. Die zweite Komponente hätte in diesem Fall eine Bindungsenergie von 198,9 eV. Diese Bindungsenergie entspricht Literaturwerten für CuCl<sub>2</sub> [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Für das reine Salz wurde ein Wert von 197,5 eV gefunden. Die Signalverbreiterung wird nur bei dem Cl2p Signal beobachtet. Die Breite der Cu3p Signale ist in beiden Experimenten gleich.

<sup>40</sup> Dies lässt sich für das reine Substrat und das Substrat nach DBV-Adsorbat zeigen, wenn die Signale auf gleiche Intensität skaliert werden.

<sup>41</sup> Ein identisches Verhalten beobachtet man bei DPVCl<sub>2</sub>. Eine Fehlzuordnung des Signales auf Grund einer nicht korrekten Energiekalibrierung kann ausgeschlossen werden, da im Falle der N1s-Signale genau das entgegengesetzte Verhalten (Verschiebung zu höherer  $E_B$  beobachtet wurde, s. Abschn. 4.2.1.1).



**Abbildung 4.31.:** Cl<sub>2</sub>p Spektren der reinen Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche und nach Adsorption von DBV (bei +100 mV) bzw. DPV (+130 mV). Zum Vergleich das Cl<sub>2</sub>p Spektrum von DBVCl<sub>2</sub>-Salz auf Goldblech. Das Signal des reinen Salzes ist signifikant zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

diones wahrscheinlich weniger positive Ladungszentren, wie in einem Alkalisalz mit NaCl-Struktur.<sup>42</sup>

Elektrochemische Untersuchungen haben bereits eindeutige Hinweise auf die Desorption von Chlorid durch den Viologenfilm hindurch geliefert. Abbildung 4.32 zeigt das Cl<sub>2</sub>p Spektrum von DBV nach einer Emersion bei +100 mV und -400 mV. Deutlich ist zu erkennen, dass die Intensität des Chloridsignales bei negativem Potenzial signifikant reduziert ist. Ein vollständiges Verschwinden des Cl<sub>2</sub>p Signales bei diesen Bedingungen würde der Erwartung aus den vorangegangenen *in situ* Studien entsprechen. Gegen ein solches Ergebnis sprechen allerdings die Tatsache, dass die Chlorid-Desorption nicht schlagartig erfolgt, sowie die Neigung zur Rückreaktion des DBV zum Dikation nach der Emersion, was dazu führen würde, dass Chloridionen in der Grenzschicht gebunden werden. Die signifikante Abnahme der Signalintensität zeigt jedoch deutlich, dass auch hier eine Desorption der Chloridionen, wenigstens teilweise, stattgefunden hat.

#### 4.2.6 Dichte der Viologenadsorbate – Oberflächensensitive Cl<sub>2</sub>p Signale

Die STM-Abbildungen der Streifenphase von DPV und der Kavitäten-Phase von DBV weisen darauf hin, dass bei vergleichbarem Potenzial die Streifenphase die Oberfläche wesent-

<sup>42</sup> Daten zu einer mittels Röntgenbeugung ermittelten Elementarzelle von DBVCl<sub>2</sub> konnten nicht ermittelt werden. Für das Salz (DMV<sup>2+</sup>)Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> fanden SCOTT,

WILLET ET AL. schwache Kontakte zwischen den Halogeniden und den Stickstoffzentren im Dimethylviologen (Paraquat, DMV) [SCOTT, WILLET, ET AL., 1979].

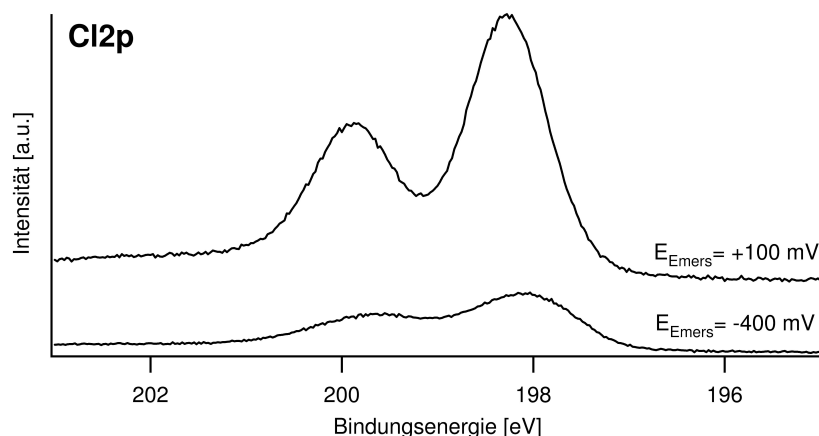


Abbildung 4.32.: Cl<sub>2</sub>p Spektrum von Cu(100)/Cl<sup>-</sup>/DBV bei +100 mV (Kavitandenphase) und -400 mV (ungeordnete Radikalkationenphase nach „Cl-Desorption“).  $E_{\text{Photon}} = 720 \text{ eV}$ .

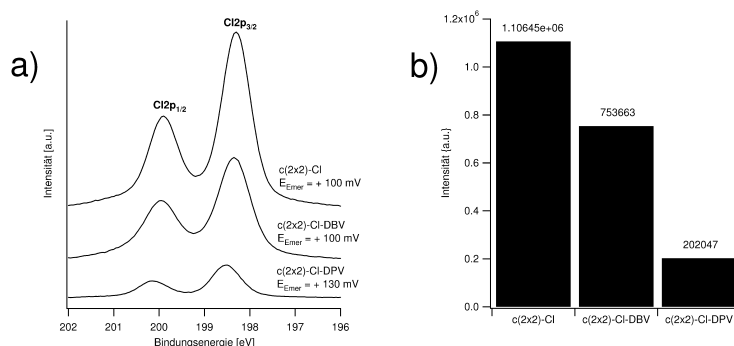


Abbildung 4.33.: a) Oberflächensensitive Cl<sub>2</sub>p Detailspektren des unbedeckten Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Substrates und nach Adsorption von DBV bzw. DPV.  $E_{\text{Photon}} = 245 \text{ eV}$ . b) Die Flächeninhalte der linksstehenden Spektren (zw. 196 u. 202 eV).

lich geschlossener bedeckt als die Kavitandenphase. Bei Verwendung von Synchrotronstrahlung bietet XPS eine elegante Möglichkeit, diese These zu überprüfen. Gleichzeitig ist diese Information auch notwendig, um Aussagen über die Qualität des Probentransfers zu treffen.

In Abschnitt 2.3.1.6.4 ist beschrieben, dass die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen ihr Minimum bei ca. 40–70 eV aufweist, d.h. Messungen, bei denen die kinetische Energie der Photoelektronen in diesem Bereich liegt, sind besonders oberflächensensitiv. Es wäre naheliegend direkt die normalisierten Intensitäten der N1s oder C1s Signale zu vergleichen. Diese Werte würden direkt mit der Oberflächenkonzentration  $\Gamma$  korrelieren.

Die Oberflächenkonzentration  $\Gamma = \frac{N}{A}$  gibt die Anzahl  $N$  der Moleküle pro Flächeneinheit an. Diese Information ist aber nicht hinreichend, um zu beurteilen, ob das Adsorbat auch eine geschlossene Struktur auf der Oberfläche bildet, da prinzipiell mehrere Möglichkeiten der Anordnung für die Moleküle bestehen. Daher ist es sinnvoll, die Intensität der Cl<sub>2</sub>p Signale zu vergleichen, und zwar bei einer Energie, die eine besonders oberflächensensitive Messung zulässt. Da  $E_B(\text{Cl}2p_{3/2}) \approx 199 \text{ eV}$  beträgt, ist dies bei Anregungsenergie  $E_{\text{Photon}}$  zwischen 240–270 eV gegeben.

Abbildung 4.33 a zeigt die Cl<sub>2</sub>p Detailspektren des freien Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Substrates

und nach Adsorption von DBV bzw. DPV. Die Emersionspotenziale liegen nah beieinander in einem Potenzialbereich, bei dem aus EC-STM Untersuchungen keine Strukturänderungen bekannt sind. Die Anregungsenergie beträgt 245 eV, die kinetische Energie der Photoelektronen daher ungefähr 45 eV. Auf Grund der bei dieser Energie geringen mittleren freien Weglänge  $\lambda_{\text{IMPF}}$  der Photoelektronen ist die Messung extrem oberflächensensitiv. Im Falle beider Adsorbate ist eine signifikante – und zu erwartende – Abschwächung des Signals zu erkennen. Im Falle von DPV ist sie jedoch erheblich stärker ausgeprägt. Abbildung 4.33 b zeigt die Flächeninhalte der jeweiligen Spektren (zwischen 196 und 202 eV). Da die Abschwächung der Signalintensität bei DPV stärker ausgeprägt ist als bei DBV, muss die Adsorbatstruktur von DPV auf dem Substrat geschlossener sein. Dieses Resultat stimmt qualitativ mit den Erwartungen aus EC-STM Untersuchungen überein.

Die verstärkte Anreicherung der radikalkationischen Spezies an der Oberfläche ist nicht verwunderlich, sondern kann bereits mit der GIBBSSchen Adsorptionsgleichung, aus den physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen Spezies, vorhergesagt werden.

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{V}{N_L} \cdot \frac{d\sigma}{dN} \quad (4.11)$$

Hierbei sind  $\Gamma$  die Oberflächenkonzentration<sup>43</sup> und  $\sigma$  die Grenzflächenspannung. Die Grenzflächenspannung oder spezifische freie Grenzflächenenthalpie

$$\sigma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T,n_A^{OF},n_B^{OF}} \quad (4.12)$$

( $n_A^{OF}$ ,  $n_B^{OF}$  sind die Stoffmengen des Lösungsmittels und des Adsorptivs in der Grenzschicht) entspricht der Arbeit, die erforderlich ist, eine Flächeneinheit der Oberfläche gegenüber einem angrenzenden Medium reversibel und isotherm aufzubauen. Die Grenzflächenspannung eines Lösungsmittels kann durch die Anwesenheit gelöster Stoffe verändert werden und wird immer in Bezug zu dem angrenzenden Medium gemessen. Stoffe, die mit steigender Volumenkonzentration  $\sigma$  herabsetzen, werden in der Grenzschicht angereichert, d.h. (positiv) adsorbiert. Dies ist die mathematische Aussage der GIBBSSchen Adsorptionsgleichung; wird die Volumenkonzentration  $c$  durch den Ausdruck  $c = \frac{N \cdot N_L}{V}$  ersetzt wird dies anschaulich als Eigenschaft der gelösten Teilchen ausgedrückt. Hydrophobe Stoffe besitzen in der Regel recht kleine Grenzflächenspannungen und setzen auch die Grenzflächenspannung wässriger Lösungen herab.<sup>44</sup> Dies ist verständlich, da die Oberflächenspannung auf der Wirkung des Binnendruckes beruht. Die Stärke des Binnendruckes hängt von den intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle ab. In hydrophoben Stoffen dominieren schwache VAN-DEER-WAALS-Kräfte, während in hydrophilen Stoffen stärkere Wasserstoffbrückenbindungen und ionische Wechselwirkungen dominieren. [EGGERT, HOCK, 1948]

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, dass die Schicht aus Radikalkationen der Viologene deutlich hydrophobere Eigenschaften besitzt, als die der Dikationen. Daher ist nach den obigen Ausführungen nach der GIBBSSchen Adsorptionsgleichung zu erwarten, dass diese in der Grenzschicht stärker angereichert werden, als die Dikationen.

43 Eigentlich der Oberflächenexcess  $\Gamma_B^E$  des Stoffes B

$$\Gamma_B^E = \Gamma_B - \frac{n_B}{n_A} \Gamma_A$$

Er entspricht der Differenz der Stoffmenge des Stoffes B in der Grenzfläche und einer Volumenschicht solchen Volumens, dass sie die gleiche Stoffmenge Lösungsmittelmoleküle A enthält wie die Grenzschicht. Im Falle der Adsorption an Festkörperoberflächen

können Oberflächenexcess und Oberflächenkonzentration in guter Näherung gleichgesetzt werden.

44 Diese Verhalten wird empirisch durch die TRAU-  
BESCHE Regel (nach ISIDOR TRAUBE, 1860–1943, dt. Physikochemiker und Pionier der biophysikalischen Chemie, u.a. an der landwirtschaftlichen Akademie in Bonn-Poppelsdorf tätig) ausgedrückt, die besagt, dass die Grenzflächenspannung in einer homologen Reihe organischer Verbindungen mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. [TRAUBE, 1923]

Darüber hinaus lässt sich mit der oberflächensensitiven Messung der Cl2p Signale zeigen, dass die Streifenphase wohl weitgehend intakt transferiert wird. Wertet man die ermittelten Intensitäten nach Gleichung 2.23 aus,<sup>45</sup> erhält man für  $z$  einen Wert von 1,9 nm. Dieser Wert darf nur zur Abschätzung der Größenordnung, die im Bereich von ungefähr 1 nm liegt, herangezogen werden. Insbesondere wird  $\lambda_{\text{IMFP}}$  nur für organische Adsorbate allgemein berechnet, also nicht stoffspezifisch, zudem lassen Intensitätsvergleiche unterschiedlicher Messungen nur *semiquantitative* Auswertungen<sup>46</sup> zu. Im Vergleich zu Ergebnissen aus EC-STM Studien [SAFAROWSKY, WANDEL ET AL., 2004; PHAM, WANDEL ET AL., 2007; RÖEFZAAD, JIANG ET AL., 2011], die Schichtdicken  $z < 0,5$  nm ergaben, ist die Schichtdicke hier überschätzt. Dennoch ist von einer weitgehend intakten Adsorbatschicht auszugehen.

#### 4.2.7 Die Koadsorption von Wasser – Beeinflussung der Hydrophilie durch verschiedene chemische Zustände der adsorbierten Viologene

Abbildung 4.14 zeigt das Übersichtsspektrum von DBV<sup>2+</sup> auf Cu(100)/Cl (s. Abschn. 4.2.1). Dort wurde bereits darauf hingewiesen, dass das O1s Signal wahrscheinlich auf koadsorbiertes Wasser zurückzuführen ist, ohne weiter darauf einzugehen. Da jedoch keine weiteren sauerstoffhaltigen Substanzen während der Präparation verwendet wurden, können die Sauerstoffsignale nur durch koadsorbiertes Wasser verursacht werden. Im entsprechenden Übersichtsspektrum von DPV auf der gleichen Oberfläche ist das Signal kaum zu erkennen. Dies zeigt, dass die so präparierten Oberflächen offenbar eine signifikant unterschiedliche Affinität zu Wasser haben.

Es wurde bereits gezeigt, dass DPV bei Potenzialen um +100 mV offensichtlich als Radikalkation adsorbiert (reaktive Adsorption) während DBV unter gleichen Bedingungen als Dikation adsorbiert (nicht reaktive Adsorption). Die beiden Moleküle sind ähnlich groß. Die Praxis<sup>47</sup> zeigt dem Chemiker, dass vergleichbar große organische Ionen um so besser von polaren Lösungsmitteln (insbesondere Wasser) gelöst werden, je größer ihre Ladung ist. Entsprechend ist anzunehmen, dass das dikationische Adsorbat eine stärkere Affinität zu Wasser zeigt, als das Radikalkation. Ein weiterer Punkt ist, dass die Kavitationen-Phase weniger geschlossen ist und so das mit Chlorid-Anionen bedeckte Substrat weniger stark abschirmt, welches ebenfalls hydrophil ist (s. hierzu Abschn. 4.2.6).

Abbildung 4.34 zeigt die O1s Spektren im Falle der Adsorption von DBV bei + 100 mV und DPV bei + 130 mV auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl. Das Spektrum überlappt mit dem Cl LVV-Auger-Signal,<sup>48</sup> dessen „scheinbare Bindungsenergie“<sup>49</sup> eingezeichnet ist. Da die genaue Form, Energie und Intensität dieses Signals nicht ermittelt werden kann, lässt sich das Spektrum nicht sinnvoll anfitzen. Offensichtlich ist jedoch, dass im Falle des DBV die Gesamtintensität des O1s Signals signifikant größer ist. Für die Auswertung der Intensität werden Energien über 534 eV, die auf eine Überlappung des O1s und Cl-Augersignals zurückzuführen

45 Ein Wert  $\lambda_{\text{IMFP}} = 1,1$  nm lässt sich nach Gleichung 2.22 und den Werten in Tabelle 2.3 für eine kinetische Energie von 45 eV berechnen.

46 Gründe sind u.a. eine Veränderung der Photoelektronenvervielfachung in den Channeltrons des Analysators sowie eine Aufräumung der Kristalloberfläche in Folge zahlreicher Elektropolituren, was zu einer Änderung der geometrischen Oberfläche führt.

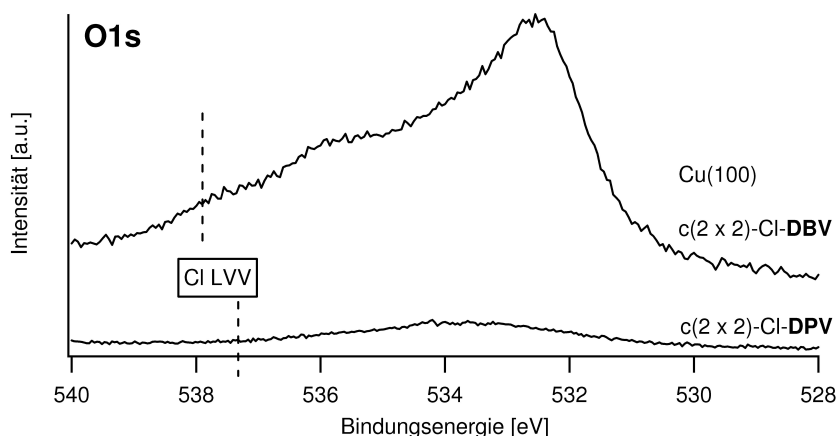
47 Bereits den mittelalterlichen Alchemisten war an-

geblich der lateinische Lehrsatz bekannt: *Similia similibus solvuntur*. (Ähnliches wird von Ähnlichem gelöst.)

48  $E_{\text{kin}} = 181$  eV. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist für Chlorate und Perchlorate bestimmt worden.

49 Die tatsächliche Photonenenergie war bei den beiden Experimenten tatsächlich geringfügig unterschiedlich, so dass die Energie ca. 0,6 eV verschoben sind.





**Abbildung 4.34.:** O1s Spektren von DBV ( $E_{\text{emer}} = +100$  mV) und DPV ( $E_{\text{emer}} = +130$  mV) auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV, die scheinbare Bindungsenergie der ungefähren Lage des Cl LVV Auger-Signals ist eingezeichnet.

sind, nicht betrachtet. Die folgende Diskussion basiert daher auf dem dominanten Signal bei 532,5 eV. Diese Bindungsenergie stimmt gut mit der Bindungsenergie von Wasser auf der Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Oberfläche ohne organische Adsorbate überein. Ein Hinweis, dass dieser Peak auf koadsorbiertes Wasser zurückzuführen sein muss, ist, dass dieser im entsprechenden DPV-Spektrum nicht erscheint. Die Abschätzung auf Grund der integrierten Intensitäten führt zu der weitgehend qualitativen Aussage eines hydrophoben bzw. hydrophilen Probenzustands, da Wasser unter UHV Bedingungen verhältnismäßig schnell verdunstet und deshalb die *ex situ* Untersuchung nicht dem originären Zustand in elektrochemischer Umgebung entsprechen kann.

Das Verhältnis von koadsorbiertem Wasser zu DBV lässt sich aus den integrierten Intensitäten des O1s Signals (bei 532,5 eV) und des N1s Signals abschätzen. Die Intensitäten werden jeweils mit dem energieabhängigen Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  korrigiert. Für das Intensitätsverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff der Kavitanen Phase gilt:

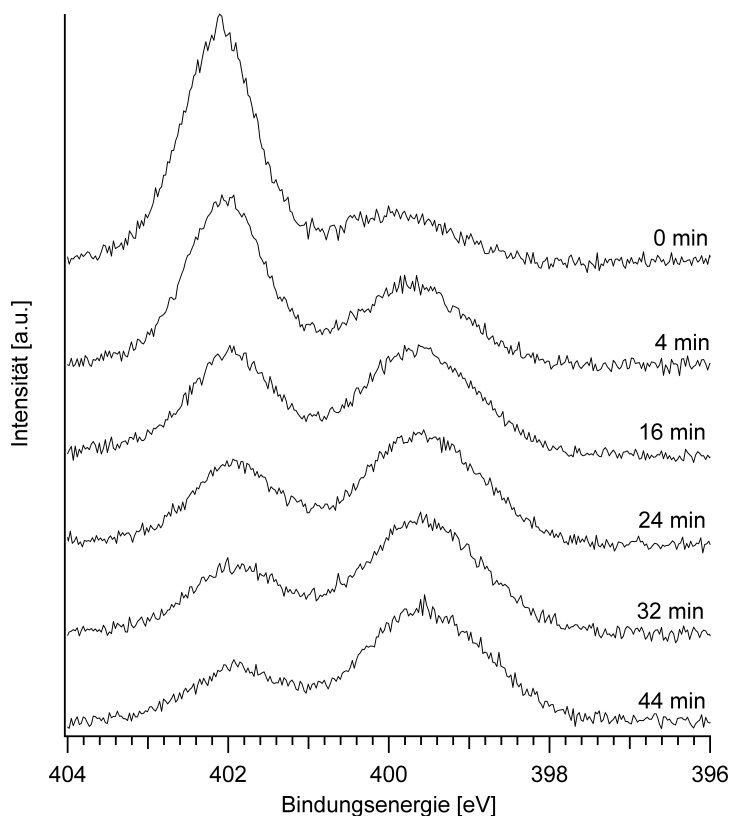
$$\frac{N_{\text{O}}}{N_{\text{N}}} = \frac{I_{\text{O1s}}/\sigma_{\text{O1s}}}{I_{\text{N1s}}/\sigma_{\text{N1s}}} = \frac{2,2}{1} \quad (4.13)$$

Bei einer Photonenenergie von 720 eV gilt  $\sigma_{\text{O1s}} = 0,28$  und  $\sigma_{\text{N1s}} = 0,19$  [YEH, LINDAU, 1985]. Für das Verhältnis von Wasser zu DBV ergibt sich tatsächlich

$$\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{DBV}}} = 2 \cdot \frac{2,2}{1} = \frac{4,4}{1} \approx 4$$

da ein Molekül DBV zwei Stickstoffatome enthält, d.h. auf ein DBV-Molekül kommen mindestens vier Wassermoleküle. Dieser Wert repräsentiert allerdings nur das untere Limit an Wasser auf und in dem DBV-Adsorbat. Zum einen wird ein Teil des koadsorbierten Wassers nach dem Transfer ins UHV desorbiert, zum anderen wird nicht die gesamte Intensität des O1s Signals für die Auswertung genutzt. Wie aber Tabelle 3.2 zeigt, wird in der Literatur berichtet, dass gerade bei koadsorbiertem Wasser an organischen Filmen, Bindungsenergien oberhalb 534 eV beobachtet werden.

Die Kavitanen-Phase von DBV lässt sich also als *hydrophil* charakterisieren, während die Streifenphase des DBV deutlich *hydrophobe* Eigenschaften zeigt. Damit ist auch indirekt ein



**Abbildung 4.35:** N1s Spektrum von DBV auf Cu(100)-c(2×2)-Cl adsorbiert bei  $E = +100$  mV vs. RHE. Dargestellt ist die Entwicklung der Intensität des N1s-Signals für den Zeitraum von 44 min unter andauernder Bestrahlung.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV. Die Intensität des Signals bei 402,1 eV nimmt mit der Zeit ab. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals um 400 eV zu. Mit fortschreitender Zeit findet zudem eine Verbreiterung des Signals zu niedrigerer Bindungsenergie hin statt, was die Bildung einer weiteren Spezies anzeigt.

weiterer experimenteller Hinweis erbracht, dass DPV tatsächlich als Radikal-Kation, während DBV jedoch als Dikation vorliegt.

#### 4.2.8 Strahlenschäden an Viologenen

Die N1s Spektren dikationischer Viologenspezies zeigen neben einem dominanten Signal bei etwa 402 eV, welches den Stickstoffatomen in den Pyridiniumringen zugeschrieben wird, auch immer einen kleineren Signalbeitrag bei geringerer Bindungsenergie. Betrachtet man ein N1s Detailspektrum über einen längeren Zeitraum, so erkennt man eine Zunahme dieser Signalintensität bei geringerer Bindungsenergie, gleichzeitig nimmt die Intensität des Signals der dikationischen Spezies ab. Die Abnahme entspricht einer Kinetik 2. Ordnung, wie unten gezeigt wird.

Abbildung 4.35 zeigt die Veränderungen des N1s Spektrums von DBV, adsorbiert auf Cu(100)-c(2×2)-Cl bei  $E = +100$  mV vs. RHE, über einen Zeitraum von 44 min. N1s Spektren

wurden alle 4 min aufgenommen (der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Spektren in 8 min Abständen dargestellt.) Das Spektrum bei 0 min wurde unmittelbar nach Öffnen des Beamshutters aufgenommen. Man erkennt ein dominantes Signal bei 402,1 eV, welches bereits den Stickstoffatomen in den Pyridiniumringen des Dikations zugeschrieben wurde. Die Signalintensität bei niedrigerer Bindungsenergie ist zunächst gering. Über den gesamten Zeitraum wird die Probe mit Synchrotronlicht  $E_{\text{photon}} = 720$  eV bestrahlt. Mit fortschreitender Zeit erkennt man, dass die Signalintensität bei 402,1 eV kontinuierlich abnimmt, während bei etwa 400 eV (genau 399,9 eV) die Signalintensität zunimmt. Die Signalbeiträge bei niedriger Bindungsenergie sind also eindeutig durch Strahlschäden verursacht.

Betrachtet man die Entwicklung des Signalbeitrages bei geringerer Bindungsenergie über die Zeit genauer, so erkennt man eine geringe Verbreiterung des Signals zu niedrigerer Bindungsenergie hin ab etwa 16 min. Diese Verbreiterung des Signals zeigt die Bildung einer weiteren Spezies an. Die Bindungsenergie dieser Spezies liegt bei 399,1 eV.

Da die neuen Signale bei geringerer Bindungsenergie erscheinen, ist anzunehmen, dass es sich um eine reduzierte Spezies handelt<sup>50</sup>. Die Bindungsenergie liegt mit 399,9 eV niedriger als die Bindungsenergie für das Radikal-Monokation von DPV. Die chemische Identität dieser Spezies lässt sich mit den genutzten Methoden nicht eindeutig klären. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass eine reduzierte Spezies, verursacht durch Sekundärelektronen, entsteht. Dies wäre eine Art „trockene Reduktion“ [BREUER; PHAM ET AL., 2008] des Dikations unter UHV Bedingungen. Wenn das Dikation wirklich zu einem radikalischen  $\text{DBV}^{\bullet+}$  Monokation reduziert wird, so wäre in Lösung zu erwarten, dass die Radikalkationen nach



dimerisieren bzw. schließlich sogar polymerisieren. Voraussetzung ist allerdings eine ausreichende Beweglichkeit (Diffusion) auf der Oberfläche. Für einer Dimerisierung wäre eine Kinetik 2.Ordnung zu erwarten. Das entsprechende integrierte Geschwindigkeitsgesetz (s. Lehrbücher der Physikalischen Chemie z.B. [WEDLER, 1997]) lautet:

$$[\text{DBV}^{2+}] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[\text{DBV}^{2+}]_0}} \quad (4.15)$$

Hierbei ist  $[\text{DBV}^{2+}]$  die Intensität des Signals bei 402,1 eV in willkürlichen Einheiten, die der Konzentration von  $\text{DBV}^{2+}$  proportional ist. Entsprechend ist  $[\text{DBV}^{2+}]_0$  die Intensität zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$ .  $k$  ist die Geschwindigkeitskonstante.

Abbildung 4.36 zeigt die Veränderung des Signals bei 402,1 eV mit der Zeit. Die entsprechenden Intensitätswerte wurden durch Fitten der Einzelspektren ermittelt<sup>51</sup>. Anschließend wurden alle so ermittelten Intensitäten auf das Signal bei  $t = 0$  min normiert und sind deshalb auch dimensionslos.

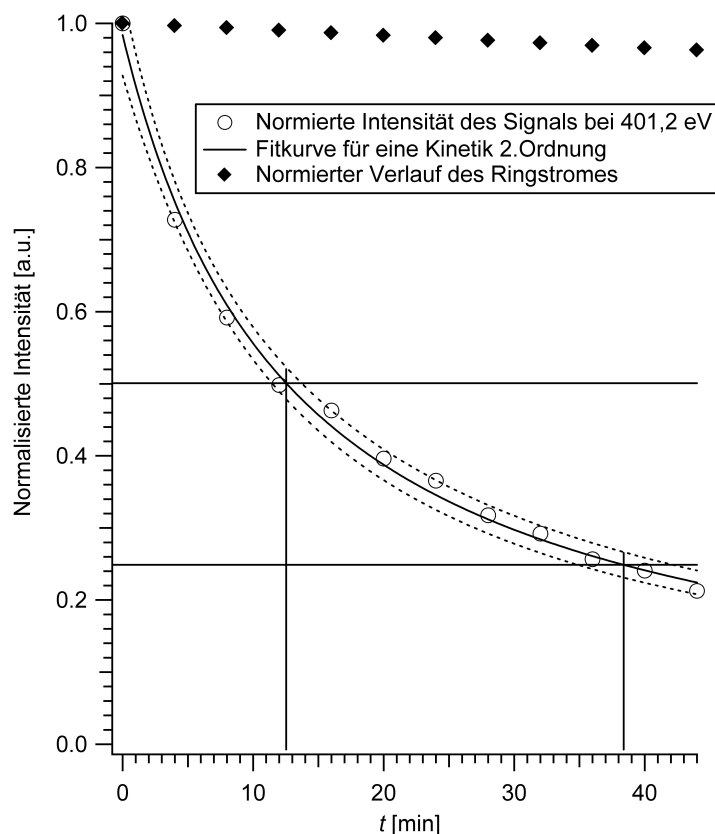
$$I_{t,\text{normiert}} = \frac{I_t}{I_0} \quad (4.16)$$

Betrachtet man die eingezeichneten Halbwertszeiten, so zeigt sich, dass diese umgekehrt

50 s. hierzu Abschn. 2.3.1.2: Die chemische Verschiebung

51 Gefittet wurden die Einzelspektren mit drei Kom-

ponenten bei 402,1 eV, 399,9 eV und 399,1 eV. Alle Komponenten haben die gleichen Halbwertsbreiten.



**Abbildung 4.36.:** Abnahme der Intensität des N1s Signals bei  $E_B = 402,1$  eV mit der Zeit. Das Signal ist dem DBV<sup>2+</sup> Dikation zuzuschreiben. Die Abnahme der Intensität entspricht dem Verhalten, das für eine Kinetik 2.Ordnung zu erwarten wäre, wie die eingezeichneten Zeitabstände der Halbwertszeiten zeigen. Die Signalintensität ist aus den Intensitäten von den entsprechenden Signalfits der in Abb. 4.35 gezeigten Zeitreihe ermittelt und auf das intensivste Signal bei 0 min normiert. Zum Vergleich ist der ebenfalls auf  $t_0 = 0$  min normierte Ringstrom gezeigt.

proportional zur Ausgangskonzentration ist. Dies kennzeichnet eine Kinetik 2.Ordnung<sup>52</sup>. Weiterhin wurde der Intensitätsverlauf mit Gl. 4.15 angefitet. Der resultierende Fit zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Kinetik 2.Ordnung (alle Messpunkte liegen innerhalb eines 95% Konfidenzintervalls). Aus dem Fit ergibt sich  $k = 0,078 \frac{1}{\text{min} \cdot \text{a.u.}}$ . Zusätzlich ist in Abbildung 4.36 der, ebenfalls auf  $t_0 = 0$  min normierte, zeitliche Verlauf des Ringstromes eingezeichnet. Dieser ändert sich im Zeitintervall nur gering und in 1.Näherung linear<sup>53</sup>. Die Signalintensität ist proportional dem Photonenfluss  $f$  (s. Gl. 2.19), der

52 Methode der charakteristischen Halbwertszeiten (s. Lehrbücher der Physikalischen Chemie, z.B. [WEDLER, 1997]). Mit der Definition der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  bei der gilt

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

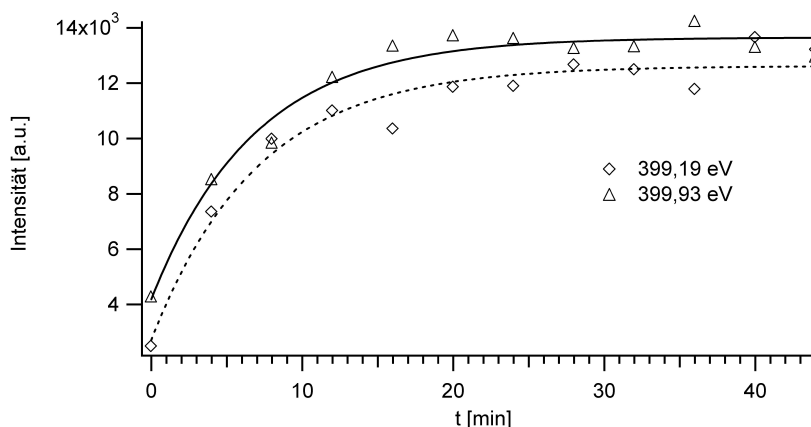
wobei  $[A]$  die Konzentration der Spezies A, eingesetzt in das integrierte Geschwindigkeitsgesetz für einer Reaktion 2.Ordnung (ein Edukt)

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{A} - \frac{1}{[A]_0} \right)$$

erhält man für die Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Ausgangskonzentration  $[A]_0$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot [A]_0}$$

53 Tatsächlich liegt eine exponentielle Abnahme des Ringstromes vor.



**Abbildung 4.37.:** Zeitliche Änderung der Signale bei 399,9 eV und 399,1 eV. Die Intensitäten wurden aus einem Dreikomponentenfit der in Abb. 4.35 gezeigten Zeitreihe ermittelt.

dem Ringstrom proportional ist. Es kann sich also nicht um eine Änderung der Signalintensität auf Grund einer zeitlichen Änderung des Ringstromes handeln. Da die Abnahme der Signalintensität bei 402,1 eV einer Kinetik 2. Ordnung folgt, und damit einer entsprechenden Abnahme der Oberflächenkonzentration von  $\text{DBV}^{2+}$ , liegt ein wichtiger Hinweis vor, der auf die Annahme einer „trockenen Reduktion“ hindeutet.

Abbildung 4.37 zeigt den zeitlichen Verlauf der Signalintensitäten der Signale bei 399,9 eV und 399,1 eV. Die Signale sind aus Dreikomponentenfits der einzelnen Signale der Abb. 4.35 gezeigten Zeitreihe ermittelt. Im Gegensatz zu Abb. 4.36 sind die Werte nicht normiert. Die Intensität des Signals bei 399,1 eV steigt erst mit einer zeitlichen Verzögerung an. Es ist also offensichtlich einer Spezies zuzurechnen, die erst in einer Folgereaktion aus der Spezies mit der N1s Bindungsenergie 399,9 eV entsteht. In den letzten 15 min der Zeitreihe scheint die Intensität des Signals bei 399,9 eV, leicht abzunehmen, während die Intensität des Signals bei 399,1 eV evtl. leicht ansteigt. Diese Werte zeigen jedoch ein deutlich stärkeres Rauschen, als die Werte in Abb. 4.36, so dass eine eindeutige Interpretation auf Grund der vorliegenden Werte nicht möglich ist.

Wenig ausgeprägt sind Strahlschadeneffekte bei den Chloridionen, die auf der Kupferoberfläche adsorbieren. Abbildung 4.38 zeigt das entsprechende Spektrum. Die Bildung einer neuen Spezies, erkennbar am Auftreten eines neuen Peaks bei anderer Bindungsenergie oder einer Verbreiterung des Spektrums, ist nicht erkennbar.

Anders verhält es sich beim C1s Spektrum. In Abbildung 4.38 ist auch die Zeitreihe für das entsprechende C1s Spektrum abgebildet. In dem Spektrum, welches eine Minute nach Öffnen des Beamshutters aufgenommen wurde, erkennt man neben einem intensiven Signal bei 284,9 eV eine Schulter bei 286,4 eV. Die Intensität dieser Schulter nimmt mit fortschreitender Zeit deutlich ab. Aufgrund der Bindungsenergie lässt sich dieses Signal einer Kohlenstoffspezies zuordnen, die stark elektronegative Bindungspartner aufweisen muss, in Frage kommen hier die Stickstoffatome der Pyridiniumgruppen. Die Intensitätsverhältnisse lassen sich nur abschätzen, da eine Zerlegung des Spektrums in Einzelbeiträge, die allen chemisch inäquivalenten Kohlenstoffatomen entsprechen, nicht sinnvoll möglich ist. Aus den Peakhöhen ergibt sich ein Verhältnis von  $\frac{1}{2,6}$ . Das Verhältnis der Kohlenstoffatome, die direkt an Stickstoff binden zu den übrigen Kohlenstoffatomen beträgt  $\frac{6}{18} = \frac{1}{3}$ . Die Abnahme der Intensität dieser hochenergetischen Komponente korreliert mit der Abnahme der Intensität

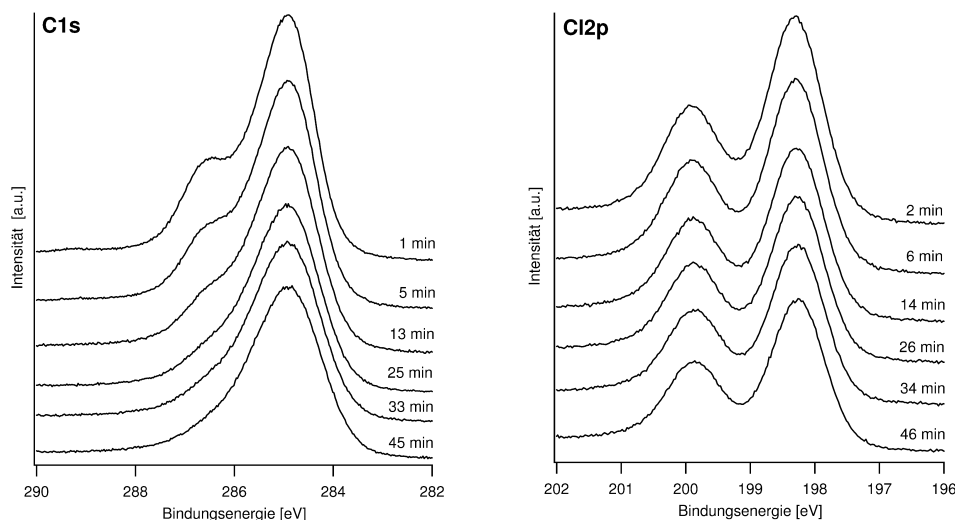


Abbildung 4.38.:  $\text{DBV}^{2+}$  adsorbiert auf  $\text{Cu}(100)/\text{Cl}^-$ . Zeitreihen des C1s und Cl2p Spektrens.

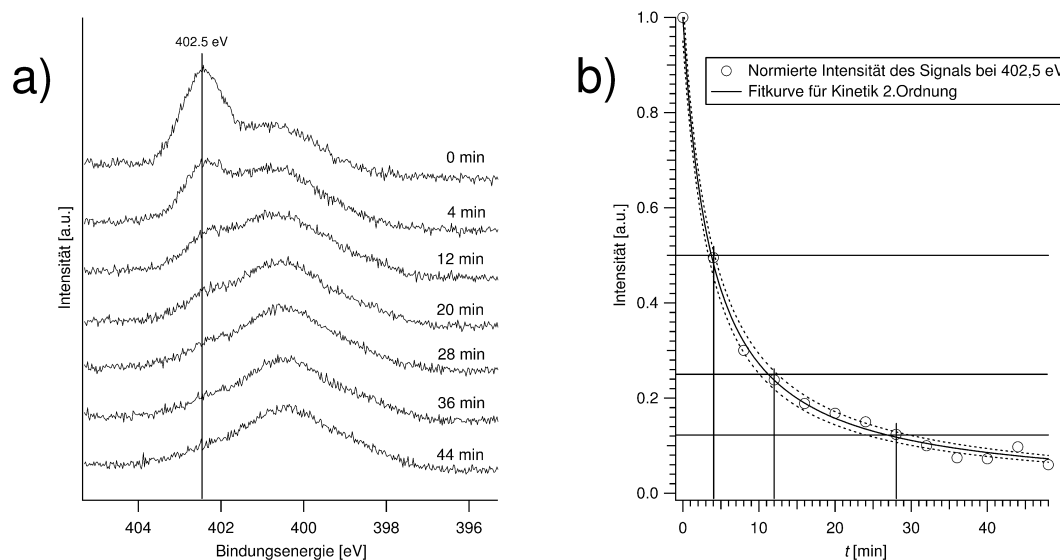
des Stickstoffatoms bei 402,1 eV. Die Gesamtintensität der C1s und Cl2p Signale nimmt mit der Zeit auch etwas ab, diese Abnahme ist jedoch erheblich geringer, als bei dem N1s Signal bei 401,2 eV. Möglicherweise ist die Abnahme der Signalintensität auf Desorptionseffekte im Ultrahochvakuum zurückzuführen.

Auch  $\text{DPVCl}_2$  Salz, welches auf Goldblech präpariert ist, zeigt unter fortwährender Bestrahlung ein ähnliches Verhalten wie adsorbiertes  $\text{DBV}^{2+}$ . Abbildung 4.39 zeigt die zeitliche Veränderung des N1s Spektrens und die normierte Intensität des Signalbeitrages bei 402,5 eV.

Im Salz entspricht das Signal bei 402,5 eV der dikationischen Spezies. Unter fortwährender Bestrahlung nimmt auch die Intensität dieses Signals ab, während bei geringerer Bindungsenergie die Signale intensiver werden. Auch die bereits beschriebene Verbreiterung zu noch negativeren Bindungsenergien wird ab ca. 12 min beobachtet (Abb. 4.39 a). Betrachtet man auch hier die Abnahme der Signalintensität (Abb. 4.39 b), so entspricht auch diese einer Kinetik 2.Ordnung. Für die Geschwindigkeitskonstante gilt  $k = 0,267 \frac{1}{\text{min} \cdot \text{a.u.}}$ . Der Wert  $k$  ist größer als bei dem Experiment mit adsorbiertem  $\text{DBV}^{2+}$ , es ist aber nicht möglich, diesen allein auf die mutmaßlich größere Reaktivität von DPV, bezüglich der Reduktion, zurückzuführen, da das Experiment mit  $\text{DPVCl}_2$  auf Goldblech bei einem erheblich größeren Ringstrom, der eine höhere Strahlintensität bewirkt, durchgeführt wurde. Zudem ist die Atommasse des Substrats (Gold) höher als die von Chlor, bzw. Kupfer. Die Photoelektronenausbeute steigt auch mit der Atommasse eines Elementes an.

Bei dem Experiment mit adsorbiertem DBV konnte man eine Änderung der Signalform am Kohlenstoffsignal erkennen. Bei DPV ist dies nicht der Fall. Das C1s Signal von DPV zeigt aber auch nicht die ausgeprägte Schulter bei 286,3 eV, sondern nur eine Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien hin.

Abbildung 4.40 zeigt den Verlauf des N1s Signals von adsorbiertem DPV auf  $\text{Cu}(100)\text{-c}(2 \times 2)\text{-Cl}$  unter fortwährender Bestrahlung. Da DPV als Radikalkation adsorbiert, ist kein Signal bei 402,1 eV zu beobachten. Daher liegt das Maximum des Signals unmittelbar nach Öffnung des Beamshutters bei 400,7 eV. Allerdings ist, wie auch im Falle von adsorbiertem



**Abbildung 4.39.:** a) Änderung des N1s Signals von DPVC1<sub>2</sub>, welches auf Goldblech präpariert ist, unter fortwährender Bestrahlung.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ . b) Änderung der Signalintensität des Signals bei 402,5 eV (die Intensitäten wurden aus Fits der Einzelspektren ermittelt), die einer Kinetik 2.Ordnung mit  $k = 0,267 \frac{1}{\text{min} \cdot \text{a.u.}}$  entspricht.

DBV und DPV-Salz, nach längerer Bestrahlung eine Verschiebung des Signalmaximums zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass wieder eine ähnliche Spezies, wie im Falle der dikationischen Spezies entsteht.

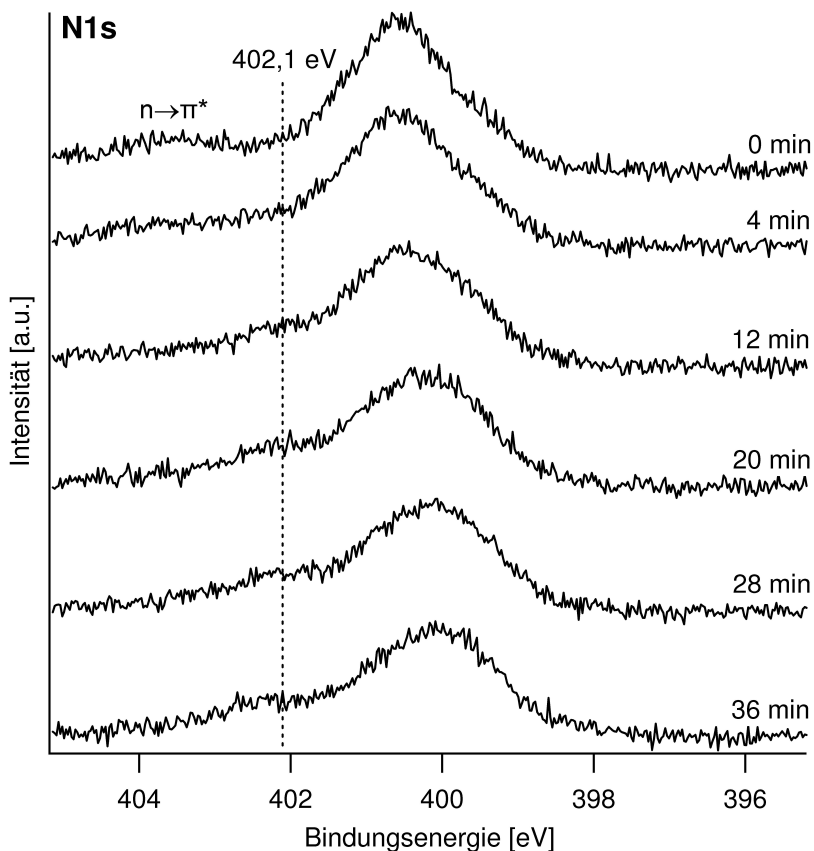
#### 4.2.9 Der Einfluss des Substrates: XPS Untersuchungen von DBV und DPV auf sulfidbedeckten Cu(100) Oberflächen

Ergänzend zu den Untersuchungen der Adsorption von Viologenen auf Cu(100)/Cl wurde auch die Adsorption von DBV und DPV auf sulfidbedeckten Cu(111) Oberflächen mit *ex situ* XPS untersucht<sup>54</sup>. Dieses Substrat ist besonders interessant, da potenzialabhängig verschiedene Sulfidüberstrukturen beobachtet werden können. Insbesondere die  $\sqrt{7}$  und  $2\sqrt{7}$  Sulfid-Überstruktur sind von großem Interesse als Substrat für die Adsorption von organischen Kationen da sie, wie die Cu(100)-c(2 × 2)-Cl Struktur, hochgradig geordnet sind (s. Abschn.3.2).

Es existieren leider keine EC-STM Studien zur Adsorption von Viologenen auf sulfidbedeckten Kupferoberflächen, so dass deshalb keine Informationen über die Struktur von adsorbierten Viologenen auf diesem Substrat vorliegen. Daher ist auch nicht bekannt, ob die Viologene eine geordnete Adsorbatstruktur unter diesen Bedingungen bilden. Es ist aber auch hier

<sup>54</sup> Es wurden auch einige Experimente zur Adsorption von DBV und DPV auf iodidbedeckter Cu(100) Oberflächen durchgeführt. Bei diesen Experimente lagen jedoch erhebliche Probleme mit der Energiekonstanz der Synchrotronstrahlung vor. Die Ergebnisse sind in sich nicht konsistent und werden daher in die Diskussion nicht mit aufgenommen.

Ein Einzelexperiment (Adsorption bei positivem Potenzial) mit der bromidmodifizierten Oberfläche liefert Ergebnisse, die denen auf einer chloridmodifizierten Oberfläche entsprechen. Da es sich hierbei nur um ein singuläres Experiment handelt, wird es hier nicht weiter betrachtet.



**Abbildung 4.40:** N1s Signal von DPV auf Cu(100)/Cl unter fortwährender Bestrahlung. Das Maximum des Signals ( $t_0 = 0$  min liegt bei 400,7 eV, da DPV unter diesen Bedingungen als Radikalkation adsorbiert. Deshalb ist auch kein signifikanter Signalbeitrag bei 402,1 eV zu beobachten.  $E_{\text{Emers}} = +130$  mV.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

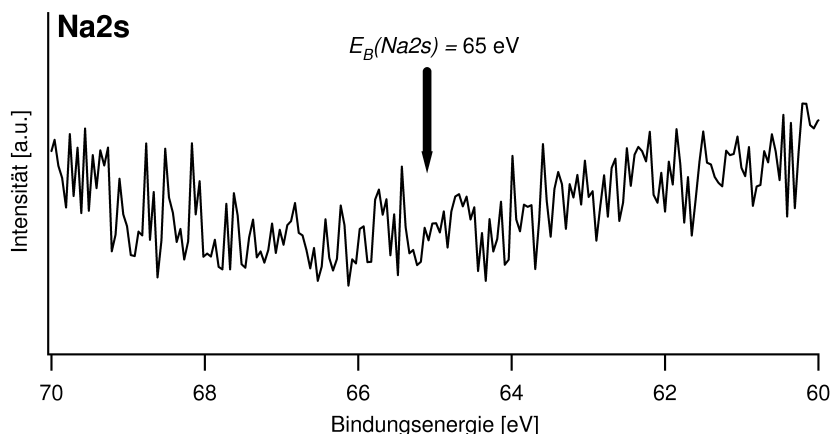
davon auszugehen, dass eine elektrostatische Bindung zur Anionen-bedeckten Oberfläche besteht („electrostatic anchoring“). Wenn eine geordnete Struktur beobachtet werden kann, ist von Interesse ob diese durch Templatkontrolle oder Selbstaggregation des Adsorbates bestimmt wird. Hierzu sind jedoch weitergehende *in situ* Untersuchungen notwendig.

Die Diskussion im Folgenden stützt sich daher ausschließlich auf *ex situ* XPS-Daten der Viologenadsorption bei verschiedenen Potenzialen. Die Zuordnung des chemischen und RedOx-Status des Adsorbates erfolgt durch den Vergleich mit den bereits vorgestellten Ergebnissen der Viologene auf der chloridmodifizierten Kupferoberfläche.

#### 4.2.9.1 DBV Adsorption auf Cu(111)/S<sup>2-</sup>

Wie bereits oben erwähnt lassen die  $\sqrt{7}$  und  $2\sqrt{7}$  Strukturen von Sulfid auf Cu(111) günstige Eigenschaften für die Adsorption von organischen Kationen erwarten. Die  $2\sqrt{7}$ -Struktur kann aber, zumindest ohne weiteres Adsorbat, nicht ins UHV transferiert werden [HÜMANN, 2007D].





**Abbildung 4.41.:** Na2s Spektrum nach Adsorption von DBV auf der  $\sqrt{7}$ -Sulfidphase auf Cu(111). Da kein Peak beobachtet wird, ist der Elektrolyttausch vollständig erfolgt und es kam nicht zur Elektrolyteintrocknung.  $E_{\text{Photon}} = 730 \text{ eV}$ .

Die  $\sqrt{7}$ -Struktur ist in einem Potenzialbereich von  $-450$  bis  $-100 \text{ mV}$  zu beobachten [SPÄNIG, 2004D; SPÄNIG, BROEKMANN ET AL., 2005], wobei deren Stabilitätsbereich mit den Stabilitätsbereichen der  $2\sqrt{7}$  und Moiré-Struktur überlappt (s. Abb. 3.16). Die Präparation der  $\sqrt{7}$ -Struktur erfolgte, nach dem Protokoll von HÜMANN, bei einem Potenzial von  $-380 \text{ mV}$  vs. RHE (in  $1 \text{ mM Na}_2\text{S}/5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ ). Für den Elektrolytwechsel (zu  $0,1 \text{ mM DBV}/5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ ) wurde das Potenzial auf  $-100 \text{ mV}$  erhöht, knapp oberhalb des Potentials bei dem die Bildung einer metastabilen  $\text{DBV}^{\bullet+}$ -Dimerphase auf Cu(100)/Cl beobachtet wurde. Danach wurde das Potenzial wieder zu etwas negativeren Werten erniedrigt (ca.  $-250 \text{ mV}$ ). Wie frühere Studien [PHAM, WANDELT ET AL., 2007] auf Cu(100)- $(2 \times 2)$ Cl zeigen konnten, bleibt eine einmal gebildete Kavitanenphase bestehen, auch wenn das Potenzial soweit erniedrigt wird, dass eigentlich die reduktive Adsorption mit Dimer-Bildung zu erwarten wäre.

Es kann gezeigt werden, dass der Elektrolytwechsel vollständig erfolgt ist. Hierzu wurde das Na2s-Signal herangezogen (s. Abb. 4.41). Dieses XP-Spektrum zeigt lediglich das übliche Untergrundrauschen, d.h. in der Grenzschicht befinden sich bei der Emersion der Probe keine  $\text{Na}^+$ -Kationen mehr. Die Abwesenheit von  $\text{Na}^+$ -Kationen ist routinemäßig bei allen Experimenten überprüft worden.

In Abbildung 4.42 ist das Übersichtsspektrum nach der Adsorption von  $\text{DBV}^{2+}$  bei einem Emersionspotenzial von  $-250 \text{ mV}$  gezeigt. Die Adsorption von  $\text{DBV}^{2+}$  wird durch ein intensives C1s sowie das N1s Signal angezeigt. Darüber hinaus sind die Cu3p und Cu3s Signale zu erkennen. Bereits im Übersichtsspektrum ist zu erkennen, dass das S2p Spektrum zwei verschiedene Spezies anzeigt (s. unten). Auch das weniger intensive S2s Signal ( $\approx 225 \text{ eV}$ ) ist erkennbar in zwei Spezies (Sulfid und Sulfat/Sulfit) aufgespalten. Da kein Cl2p Signal beobachtet wird, kann ausgeschlossen sein, dass Chlorid-Ionen (vom DBV-Salz) koadsorbiert sind. Das O1s Signal wird durch die koadsorbierten Sulfat-Ionen und evtl. koadsorbiertes Wasser verursacht.

Wie im Falle der Adsorption auf der chloridmodifizierten Kupferoberfläche werden die N1s und C1s Spektren für die Beurteilung des Oxidations- und chemischen Zustandes des adsorbierten DBV herangezogen. Die Bindungsenergie des N1s Signals und die Form des C1s Signals sind charakteristisch für den Oxidationszustand sowie die nicht-reaktive bzw. reaktive Adsorption (Dimer oder Streifenphase).

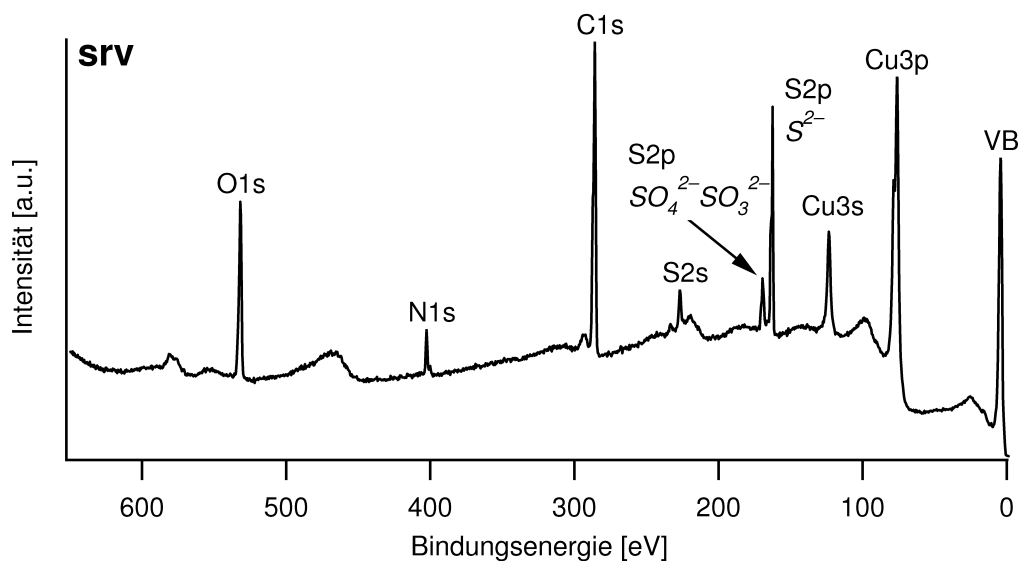


Abbildung 4.42.: Übersichtsspektrum nach DBV-Adsorption bei  $-250$  mV auf Cu(111)/S. Auger-Signale sind nicht bezeichnet.  $E_{\text{photon}} = 730$  eV.

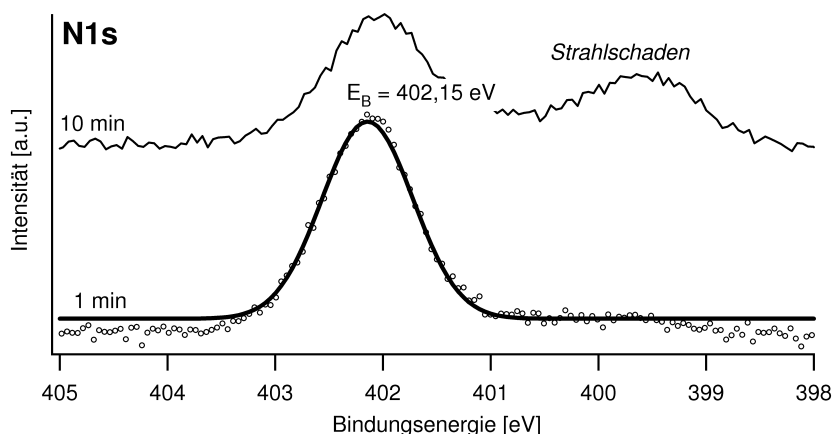
In Abbildung 4.43 ist zunächst das N1s Detailspektrum gezeigt. Das untere Spektrum wurde unmittelbar nach Öffnung des Beamshutters aufgenommen, es zeigt also den „ursprünglichen“ Zustand des Adsorbates. Dieses Spektrum lässt sich gut mit einer Komponente anfitten. Die Bindungsenergie beträgt  $402,2$  eV. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Werten für das adsorbierte  $\text{DBV}^{2+}$  Dikation, die im Falle der Adsorption auf Cu(100)/Cl ermittelt wurden ( $402,1$  eV, s. Abschn. 4.2.1.2). Es kann also auch hier geschlossen werden, dass DBV auf der  $\sqrt{7}$ -Sulfidstruktur als  $\text{DBV}^{2+}$  Dikation adsorbiert.

Beiträge bei geringerer Bindungsenergie werden durch die Einwirkung der Synchrotronstrahlung auf das Adsorbat verursacht (Strahlschaden, „trockene Reduktion“, s. Abschn. 4.2.8). Das obere Spektrum in Abbildung 4.43 wurde nach zehnmütiger Strahleneinwirkung gemessen. Es ist offensichtlich, dass der Anteil bei niedrigerer Bindungsenergie zugenommen, während der Signalanteil bei  $402,1$  eV abgenommen hat. Auch dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit den entsprechenden Beobachtungen auf Cu(100)/Cl.

Neben dem N1s-Spektrum entspricht auch das C1s-Spektrum den Beobachtungen, die für das Dikation auf Cu(100)/Cl gemacht wurden. In dem in Abbildung 4.44 gezeigten Spektrum ist der charakteristische Sattel für das  $\text{DBV}^{2+}$  Dikation zu sehen (s. Abschn. 4.2.3). Die Bindungsenergie des dominanten Peaks liegt bei  $285$  eV. Der Sattel wird bei  $286,4$  eV beobachtet. Dies stimmt mit den ermittelten Werten auf Cu(100)/Cl gut überein. Der Beitrag bei höherer Bindungsenergie ist auf einen  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang zurückzuführen.

Die vorgestellten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass chemischer und Oxidationszustand des  $\text{DBV}^{2+}$  Dikations auf der  $\sqrt{7}$ -Sulfidphase denen auf Cu(100)/Cl entsprechen. Auch hier ist von einer nicht-reduktiven Adsorption auszugehen. Einschränkend ist aber zu sagen, dass sich diese Schlussfolgerung nur auf die Eigenschaften beschränken kann, die mittels XPS zugänglich sind. Es liegen keine Ergebnisse zu einer Struktur von DBV auf sulfidmodifizierten Kupferoberflächen vor.

Interessant ist außerdem, die Eigenschaften bei negativeren Potentialen zu untersuchen. Bei negativeren Potenzialen wandelt sich die  $\sqrt{7}$ -Sulfidphase in Folge der Desorption von Sulfid-



**Abbildung 4.43.:** N1s Spektrum von adsorbiertem DBV ( $-250$  mV) auf der  $\sqrt{7}$ -Sulfidphase. Im unteren Teil der Abbildung ist das Spektrum zu sehen, welches unmittelbar nach Öffnung des Beamshutters aufgenommen wurde. Der dominierende Peak lässt sich gut mit einer Komponente bei einer Bindungsenergie  $402,2$  eV anpassen. Dies weist auf die Adsorption als Dikation hin. Beiträge bei niedriger Bindungsenergie werden durch Strahlschäden verursacht, wie das obere Spektrum nach  $10$  min der Strahleneinwirkung zeigt.  $E_{\text{photon}} = 730$  eV.

ionen in die  $2\sqrt{7}$ -Sulfidphase um. Diese kann in einem Potenzialfenster zwischen  $-650$  mV und  $-350$  mV vs. RHE beobachtet werden (s. Abb.3.16). Hierbei überschneiden sich der Stabilitätsbereich zu positiveren Potenzialen hin, wie bereits erwähnt, mit der  $\sqrt{7}$ -Phase und zu negativeren Potenzialen hin mit der wenig geordneten und schlecht charakterisierten  $(4 \times 4)$ -Sulfidphase. Gleichzeitig liegt die  $2\sqrt{7}$ -Phase in einem Potenzialbereich, in dem DBV auf Cu(100)/Cl, zumindest unter *in situ* Bedingungen bei aufgezwungenem Potenzial, in der reduzierten Form als Radikalkation  $\text{DBV}^{\bullet+}$  vorliegt.

Im Folgenden wird ein Probenzustand diskutiert, bei dem zunächst bei  $-380$  mV Sulfid auf der Oberfläche adsorbiert wurde. Der Elektrolytaustausch wurde wie im vorigen Experiment bei  $-150$  mV –  $-100$  mV durchgeführt und anschließend das Potenzial auf  $-500$  mV erniedrigt.

Abbildung 4.45 a zeigt die S2p-Spektren ( $E_{\text{photon}} = 730$  eV) dieser und der vorhergehenden Präparation (d.h. bei positiverem Adsorptions- und Emersionspotenzial).

Es fällt bei beiden Spektren dieser Abbildung auf, dass neben den scharfen Signalen des Sulfides ( $161,6$  eV) noch weitere Spezies bei höherer Bindungsenergie zu beobachten sind. Dieses Signal zwischen  $167$  und  $170,8$  eV erscheint im Vergleich zu dem Sulfidsignal von schlecht definierter Form, die durch die Überlagerung von mindestens zwei Spezies verursacht wird. Von HÜMANN wurden dieses Signal koadsorbiertem Sulfat bzw. durch Strahlschaden daraus entstandenem Sulfit zugeschrieben. Diese beiden Spezies sind chemisch verhältnismäßig ähnlich, was sich durch die nahe beieinanderliegenden Bindungsenergien ( $S_{2p_{3/2}}$ ) von  $167,8$  eV und  $168,5$  eV äußert.<sup>55</sup> Diese Werte stimmen mit einer Vielzahl an referierten Bindungsenergien überein [LA SURFACE]. Das Auftreten sowohl von Sulfat wie auch Sulfit, welches zu der eher undefinierten Peakform führt, wurde von HÜMANN als Strahlschaden identifiziert [HÜMANN, 2007D].

Es ist ferner deutlich zu erkennen, dass die Intensität der S2p Signale jetzt erheblich ver-

<sup>55</sup> HÜMANN hat ohne organisches Adsorbat Bindungs-

energien von  $167,9$  eV für Sulfat und  $166,7$  eV für Sulfit gefunden [HÜMANN, 2007D].

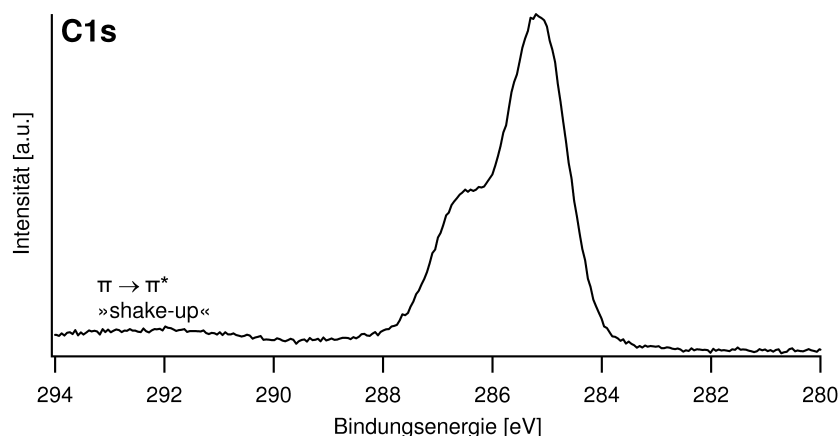


Abbildung 4.44.: C1s Spektrum von DBV auf der  $\sqrt{7}$ -Sulfid-Phase adsorbiert ( $E = -250$  mV). Das C1s-Signal zeigt die typische Form für das adsorbierte  $\text{DBV}^{2+}$  Dikation, die einen ausgeprägten Sattel aufweist. ( $E_{\text{photon}} = 730$  eV).

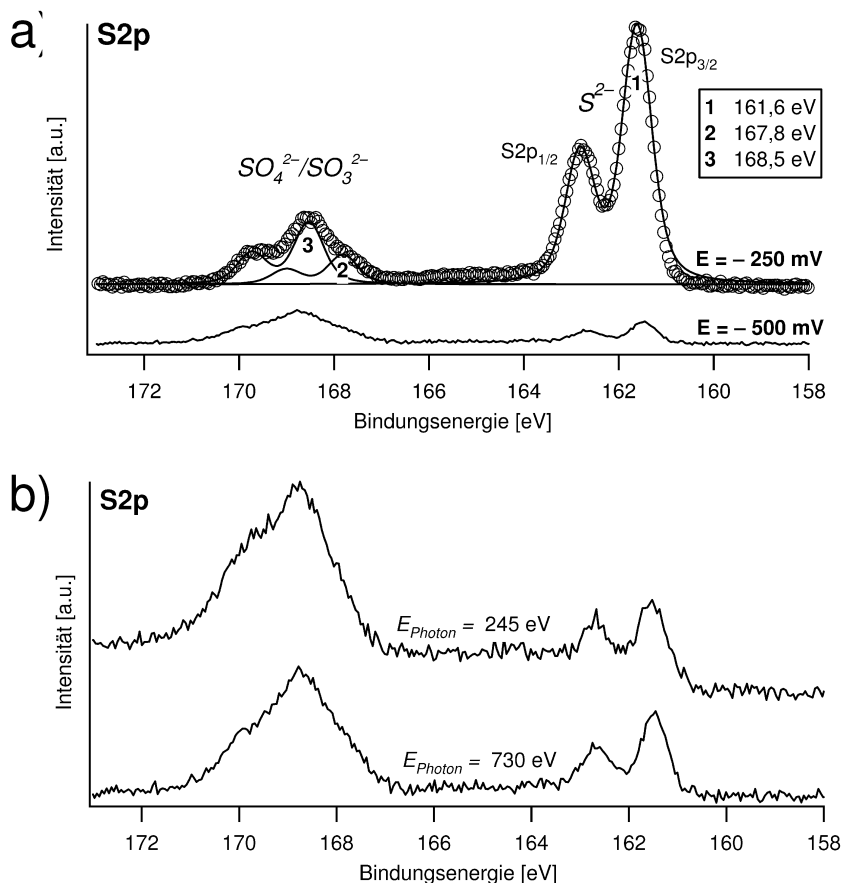
ringert ist gegenüber der vorhergehenden Präparation. Dies gilt insbesondere für die sulfidische Komponente ( $E_B(\text{S}2p_{3/2}) = 161,6$  eV). Die beobachtete Bindungsenergie ist typisch für Sulfide [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Diese Dämpfung der Signalintensität kann durch zwei Faktoren erklärt werden. Erstens die Desorption von Sulfidionen infolge der Erniedrigung des Potentials und zweitens der Bildung einer (im Vergleich zur dikationischen Spezies) dichteren Adsorbatstruktur des Viologens (vgl. Abb. 4.33). Für die erste Erklärung spricht das aufgezwungene Potenzial, welches im Stabilitätsbereich der  $2\sqrt{7}$ -Struktur liegt. Dies würde aber bedeuten, dass Sulfidionen durch das organische Adsorbat diffundieren und die  $2\sqrt{7}$ -Struktur unter einem organischen Adsorbat stabilisiert wird. Die zweite Erklärung wird durch ähnliche Resultate auf dem chloridmodifiziertem Substrat unterstützt. Ferner zeigen die bisherigen *in situ* STM-Studien den Trend auf, dass die radikalkationischen Viologenspezies dichtere gepackte Oberflächenstrukturen<sup>56</sup> bilden, was die Hypothese einer solchen Struktur auch auf dem sulfidischen Substrat rechtfertigt. Selbstverständlich kann auch eine Kombination beider Effekte vorliegen, worauf auch die sehr starke Dämpfung des Sulfidsignals hinweist. Für die weitere Abklärung beider Hypothesen sind weitergehende Strukturinformationen (EC-STM Studie) unerlässlich.

Abbildung 4.45 b zeigt das S2p Spektrum der Präparation bei  $-500$  mV aufgenommen mit zwei verschiedenen Anregungsenergien: 730 eV und 245 eV. 245 eV liegt ca. 80 eV oberhalb der Bindungsenergien von S2p Orbitalen, die Photoelektronen besitzen daher eine kinetische Energie von ungefähr 80 eV, was einer sehr oberflächensensitiven Messung entspricht. Vergleicht man die Signale für die Sulfid- und Sulfat-/Sulfitspezies bei beiden Anregungsenergien, so erkennt man, dass im Falle der Anregung mit 245 eV der relative Anteil der „Sulfat-/Sulfit-Emission“ gegenüber der des Sulfits deutlich erhöht ist. Dies bedeutet, dass Sulfat-Ionen auf (oder zumindest in), der organischen Adsorbatlage adsorbieren müssen, während die Sulfidlage sich darunter befindet. Das Sulfid fungiert also tatsächlich als Substrat.

Bei dieser Präparation konnte auch ein Cl2p Signal beobachtet werden (Abb. 4.46). Dies

<sup>56</sup> Eine dichter gepackte Struktur führt zu einer höheren Oberflächenkonzentration  $\Gamma_B$ . Da mit der Reduktion der Viologenspezies auch die Ladungsdichte reduziert wird, werden die Radikalkationen ein

hydrophoberes Adsorbat. Die Erhöhung der Oberflächenkonzentration bei hydrophoberen Adsorbaten kann mit der GIBBSschen Adsorptionsgleichung (s. Abschn. 4.2.6) vorhergesagt werden.



**Abbildung 4.45.:** S2p Spektren nach DBV Adsorption bei unterschiedlichen Potenzialen. a) Adsorption bei  $-250$  mV (gefittet mit drei Komponenten) und  $-500$  mV.  $E_{\text{Photon}} = 730$  eV. b) S2p Spektren der Präparation bei  $-500$  mV mit zwei Photonenergien 245 eV und 730 eV.

war bei der Präparation bei  $-250$  mV nicht der Fall. Die Bindungsenergie ( $\text{Cl}2p_{3/2}$ ) beträgt 198,2 eV, ein Wert der adsorbierten Chloridionen sehr ähnlich ist. Da dieses Signal nicht bei der Präparation beobachtet wird, welche im Potenzialfenster der  $\sqrt{7}$ -Sulfidstruktur liegt, handelt es sich um einen weiteren Hinweis, dass es sich hier um die  $2\sqrt{7}$ -Sulfidstruktur unter der Viologenlage handelt. Da die Dichte der Sulfidionen in der  $2\sqrt{7}$  Struktur geringer ist, als im Falle der  $\sqrt{7}$ -Struktur, erfolgt die Adsorption von Chloridionen, zusätzlich zu Sulfationen, um insgesamt ein elektrisch neutrales Adsorbatsystem zu erhalten.<sup>57</sup> Als Quelle für die Chloridionen kommen nur die Gegenionen des Viologensalzes in Frage, da die Präparation ansonsten chloridfrei ist (10 mM Salzsäure wurde durch 5 mM Schwefelsäure ersetzt).

Wie weiter oben bereits erwähnt, kann die Dämpfung des S2p Signals der Präparation bei  $-500$  mV auch damit erklärt werden, dass das  $\text{DBV}^{\bullet+}$  Radikalkation eine, im Vergleich zum Dikation, dichtere Adsorbatphase (z.B. Streifenphase) bilden könnte. Ein derartiges Verhalten würde den Beobachtungen auf dem  $\text{Cu}(100)/\text{Cl}$  Substrat entsprechen. Dies bedarf jedoch noch geeigneter struktursensitiver Studien (z.B. *in situ* EC-STM).

<sup>57</sup> Ein weiterer Grund könnte bei diesem Potenzial auch die Bildung eines Viologenprecipitates sein, welches interkalierte Chloridionen aufweist. Allerdings ist die beobachtete Bindungsenergie von 198,2 eV deut-

lich höher, als die Werte, die im Falle von Viologensalzen beobachtet wurden (197,5 eV), was gegen die Bildung eines Precipitates spricht.

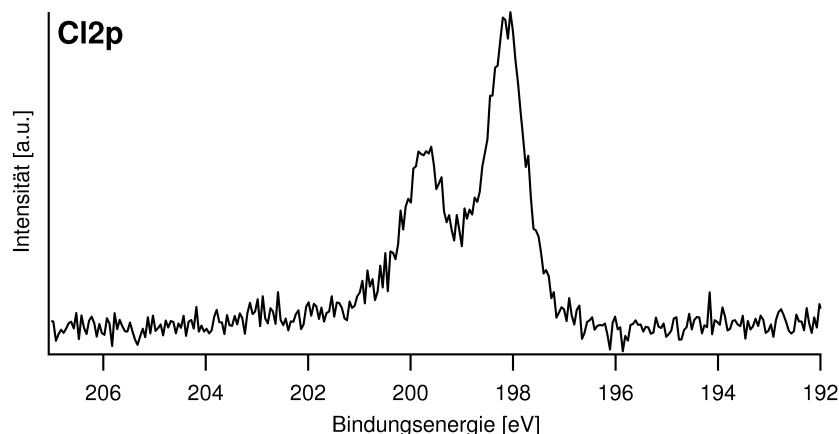


Abbildung 4.46.: C1s Spektrum welches bei der Adsorption von DBV auf Cu(111)/S<sup>2-</sup> beobachtet wird.  $E = -500$  mV.  $E_{\text{photon}} = 730$  eV.

Zur Überprüfung des Oxidationszustandes wird wiederum das N1s Spektrum herangezogen (Abb. 4.47). Im Gegensatz zur vorhergehenden Präparation (s. Abb. 4.43) dominiert der Signalbeitrag bei 400,6 eV. Desweiteren ist eine Spezies bei höherer (401,4 eV) und geringerer Bindungsenergie (ca. 400 eV) zu erkennen. Letzteres Signal kann dem schon bekannten Strahlschaden zugeschrieben werden.

In Abschnitt 4.2.1.3 konnte bereits gezeigt werden, dass es offensichtlich nicht möglich ist, eine reine Phase adsorbierter Radikalkationen mittels der verwendeten Untersuchungstechnik zu charakterisieren. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten ist eine Rückreaktion zur dikationischen Spezies DBV<sup>2+</sup>. Die durchgeführten Experimente weisen auch hier darauf hin, dass die Adsorption von DBV bevorzugt als Dikation erfolgt.<sup>58</sup> Dennoch zeigt das dominante Signal bei 400,6 eV die Reduktion zum Radikalkation DBV<sup>•+</sup> an. Diese Bindungsenergie ist in guter Übereinstimmung mit den Werten des Radikalkations DPV<sup>•+</sup>, allerdings etwas höher (0,4 eV) als bei den vorhergehenden Experimenten mit DBV bei negativen Adsorptionspotenzialen (s. Abschn. 4.2.1.3).

Abbildung 4.48 zeigt die C1s Spektren nach beiden Präparationen. Während bei  $-250$  mV ein deutlicher Sattel zu erkennen ist, ist dieser einer weniger gut definierten Schulter bei negativem Adsorptionspotenzial gewichen. Das beobachtete Signal ist außergewöhnlich breit. Diese Signalform weist ebenfalls auf die Bildung einer radikalkationischen Spezies hin (s. Abschn. 4.2.3). Auf Grund der Ergebnisse der N1s Spektren ist anzunehmen, dass es sich bei den C1s Spektren der radikalkationischen Spezies ebenfalls um eine Überlagerung der Spektren von Dikation und Radikalkation handelt. Eine derartige Überlagerung erklärt auch, dass das Maximum des C1s Spektrums im Falle der radikalkationischen Spezies gegenüber dem Dikation geringfügig verschoben ist.

In Abb. 4.48 ist zu beachten, dass die Spektren auf vergleichbare Intensitäten skaliert sind. Dies bedeutet insbesondere, dass die tatsächliche Signalintensität des Spektrum der radikalkationischen Spezies intensiver ist als die des Dikationes auf Cu(111)/S. Dies unterstützt

<sup>58</sup> Die Koadsorption, Inklusion oder Eintrocknung von DBV<sup>2+</sup> aus der Lösung kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die, im Vergleich zum adsorbierten Dikation, geringfügig höhere Bindungsenergie

könnte diesen Schluss zulassen. Die reinen Viologensalze weisen ebenfalls eine, verglichen mit dem Adsorbat, höhere Bindungsenergie auf.

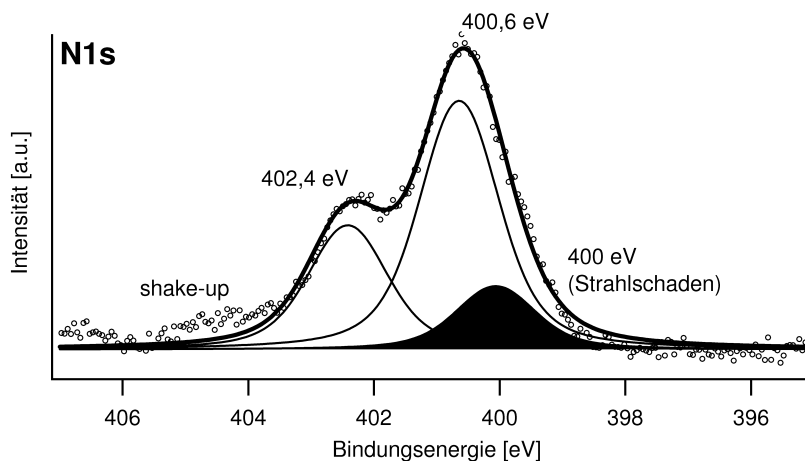


Abbildung 4.47.: N1s Spektrum von DBV adsorbiert auf Cu(111)/S<sup>2-</sup> bei  $E_{\text{Emers.}} = -500$  mV, angefitzt mit drei Komponenten. Die signale bei 402,4 eV und 400,6 eV können dem Viologen-Dikation bzw. Radikalkation zugeordnet werden. Das schwarze Signal bei 400 eV ist ein Strahlschadenartefakt.

die bereits weiter oben geäußerte Vermutung (s. Abb. 4.45), dass die Radikalkationen eine dichtere Oberflächenbedeckung<sup>59</sup> aufweisen oder sogar einen geschlossenen Film bilden.

#### 4.2.9.2 DPV Adsorption auf Cu(111)/S<sup>2-</sup>

Analog zu den vorstehend beschriebenen Experimenten zur Adsorption von DBV auf der sulfidmodifizierten Cu(111) Oberfläche wurde auch die Adsorption von DPV untersucht. Die Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen auf der chloridbedeckten Cu(100) Oberfläche überein.

Der RedOx-Zustand des adsorbierten DPV wird wiederum mit Hilfe des bewährten N1s Spektrums bestimmt. Abbildung 4.49 zeigt das N1s Spektrum nach einer Emersion bei  $E = -380$  mV. Dieses Potenzial liegt im Stabilitätsbereich der  $\sqrt{7}$ -Sulfidstruktur. Das Spektrum zeigt ein Signal bei einer Bindungsenergie von 400,6 eV. Dieser Wert ist typisch für das DPV<sup>•+</sup> Radikalkation und stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit den ermittelten Werten für das Radikalkation auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> (400,7 eV, s. Abschn. 4.2.2) überein. Es kann also auch hier davon ausgegangen werden, dass DPV reduktiv unter Bildung des Radikalkations adsorbiert.

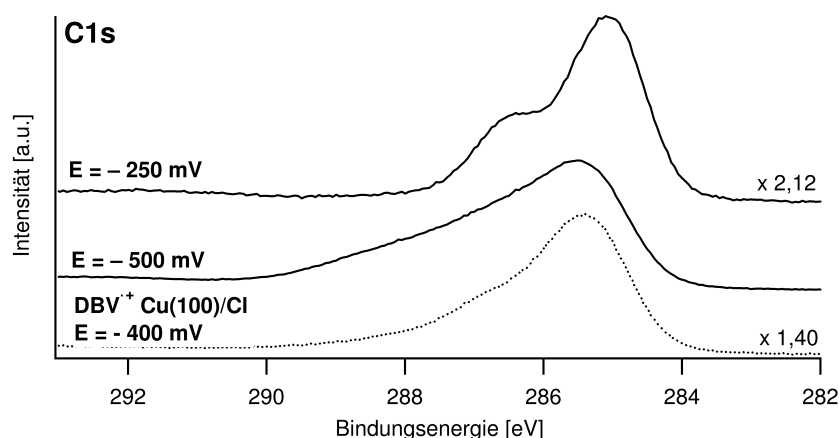
Wie im Falle der Adsorption auf der chloridmodifizierten Oberfläche konnte keine potenzialabhängige Veränderung des Signals beobachtet werden. Dies zeigt, dass DPV offensichtlich bevorzugt als Radikalkation adsorbiert und dabei nur wenig durch das Substrat beeinflusst wird. Möglicherweise kann auch auf dem sulfidischen Substrat eine  $\pi$ -stacking-Struktur beobachtet werden, entsprechende EC-Studien liegen zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vor.

Neben dem N1s Signal zeigt auch das C1s ein Adsorptionsverhalten des DPV auf der sulfidbedeckten Oberfläche, das dem auf der chloridbedeckten Oberfläche entspricht. Abbildung 4.50 zeigt das entsprechende Spektrum.

Auch hier weist das C1s Spektrum nur eine Schulter und keinen ausgeprägten Sattel auf. Die

<sup>59</sup> Weiter oben wurde diese Vermutung geäußert auf Grund der stärkeren Dämpfung des – insbesondere

sulfidischen – S2p Signals gegenüber der dikationischen Phase.



**Abbildung 4.48.:** C1s Spektren von DBV auf Cu(111)/S<sup>2-</sup> nach Emersion bei – 250 mV und – 500 mV (solide Linie,  $E_{\text{photon}} = 730\text{eV}$ ) verglichen mit DBV<sup>+</sup> auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> (gepunktete Linie,  $E_{\text{photon}} = 720\text{eV}$ ). Die Spektren sind auf gleiche Intensität normiert.

beiden Signale, N1s und C1s, sind sensitiv auf den elektronischen Zustand des Viologens. Es kann also hier geschlossen werden, dass der elektronische Zustand des Viologens auf Cu(111)/S<sup>2-</sup> dem auf der chloridbedeckten Oberfläche entspricht.

Das in Abbildung 4.51 gezeigte S2p Spektrum zeigt die aus dem vorhergehenden Abschnitt bekannten Signale. Bei niedrigerer Bindungsenergie liegt das Signal, welches von adsorbiertem Sulfid hervorgerufen wird ( $E_B = (S2p_{3/2} = 161,5\text{ eV})$ , bei höherer Bindungsenergie als das Signal, das sich auf koadsorbierte Sulfat- und Sulfiten zurückführen lässt. Wegen des oben diskutierten Strahlschadens überlagern sich die beiden letzteren Signale zu einer schlecht definierten Form.

Die Spektren wurden sowohl mit einer Anregungsenergie von 730 eV wie auch – sehr oberflächensensitiv – 245 eV gemessen. Es fällt auf, dass im Falle des bei 245 eV gemessenen Spektrums die relative Intensität<sup>60</sup> des „Sulfat-/Sulfit-Signals“ gegenüber dem „Sulfidsignal“ größer ist als in dem bei 730 eV gemessenen Spektrum (245 eV: 1,1; 730 eV: 0,52).

Dies zeigt, dass Sulfationen<sup>61</sup> auf – oder zumindest in – der Viologenlage adsorbieren. Das Phänomen der Koadsorption von Gegenanionen auf/in der Viologenschicht ist im Falle von Chlorid nicht beobachtet worden. Es ist hier nicht zu klären, ob dieses Phänomen auf die unterschiedlichen Substrate zurückzuführen ist oder im Falle von Sulfat als Gegenion stärker ausgeprägt ist. Allerdings lassen sich koadsorbierte Tosylationen auf/in adsorbiertem TMPyP auf dem Substrat Cu(100)/Cl<sup>-</sup> nachweisen (s. dort)<sup>62</sup>.

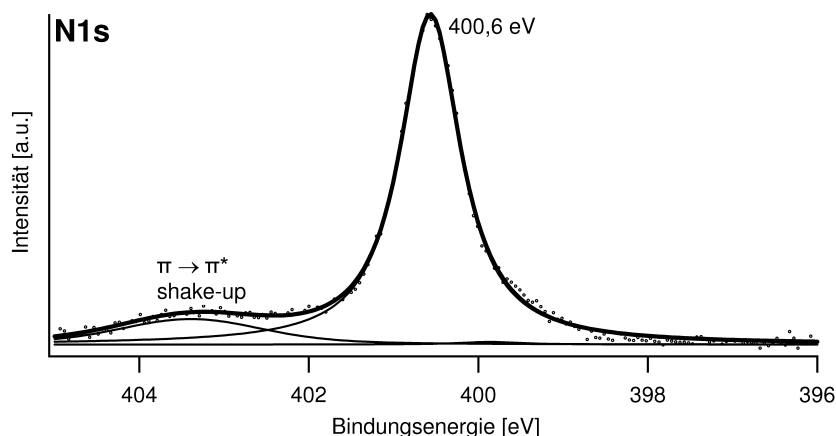
60 Die Intensitäten wurden durch Integration der Signale nach Tougaard Untergrundabzug bestimmt.

61 Da Sulfiten nur unter dem Einfluss der Bestrahlung entstehen (Strahlschaden) handelt es sich tatsächlich nur um die Adsorption von Sulfationen.

62 Bei Tosylationen muss für die Wechselwirkung mit

dem organischen Kation neben ionischer Wechselwirkung auch eine Wechselwirkung des hydrophoben organischen Restes in Betracht gezogen werden.





**Abbildung 4.49.:** N1s Spektrum von DPV adsorbiert auf Cu(111)/S<sup>2-</sup>,  $E_{\text{Emers.}} = -380$  mV. Angefittet mit zwei Komponenten. Die Bindungsenergie von 400,6 eV weist auf Radikalkationen hin.  $E_{\text{Photon}} = 730$  eV.

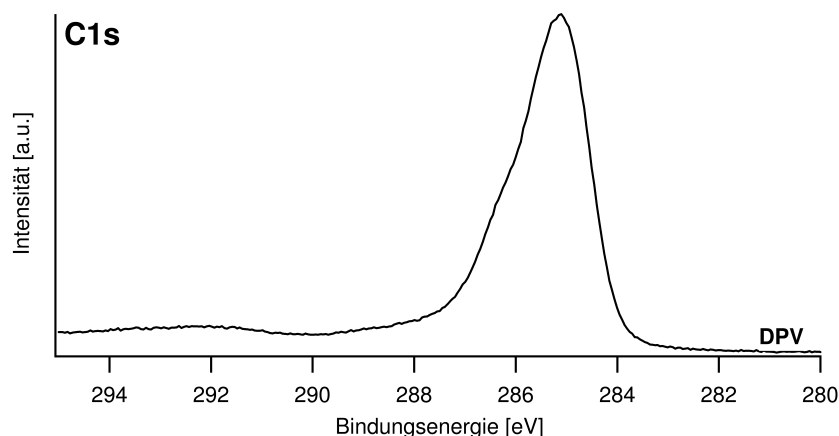
### 4.3 Zusammenfassung

Der chemische und RedOx-Zustand von adsorbierten Viologenen auf chlorid- und sulfidmodifizierten Kupferoberflächen wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Exemplarisch wurden die beiden Viologene (N,N'-substituierte 4,4'-Bipyridiniumsalze) Dibenzylviologen (DBV) und Diphenylviologen (DPV) untersucht.

Viologene sind redoxaktive Moleküle. Die Umwandlung zwischen Dikation  $V^{2+}$  und dem entsprechenden Radikalkation  $V^{\bullet+}$  erfolgt im Allgemeinen vollständig reversibel. Hingegen erfolgt die Umwandlung zwischen dem Radikalkation und dem neutralen Bipyridinderivat weitgehend irreversibel. [BIRD, KUHN, 1981] Die RedOx-Potenziale werden durch die jeweiligen Substituenten beeinflusst. Die Abhängigkeit der RedOx-Potenziale von den Substituenten lässt sich durch eine Lineare-Freie-Enthalpie Beziehung ausdrücken [HÜNIG, SCHENK, 1979]. Die RedOx-Potenziale adsorbierter Viologene weichen signifikant von denen im Lösungsbulk ab [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; BREUER; PHAM ET AL., 2008].

Frühere *in situ* Studien mittels EC-STM [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; PHAM, WANDELT ET AL., 2007; BREUER; PHAM ET AL., 2008] und IRRAS [RÖEFZAAD, 2011D] konnten bereits die Adsorbatstruktur, u.a. der genannten Viologene, auf – insbesondere chloridbedeckten – Cu(100) Substraten aufklären.

DBV adsorbiert potenzialabhängig unter Ausbildung von mindestens vier unterscheidbaren Strukturen. Bei Potenzialen oberhalb der Oberflächenreduktions-Stromwelle findet eine nicht-reduktive (nicht-reaktive) Adsorption des Dikations statt und es wird die Bildung einer *Kavitanden-Struktur* aus vier DBV Dikationen beobachtet. Die Erniedrigung des Potentials führt zur Reduktion der adsorbierten Dikationen und ist mit einer Strukturänderung verbunden. Die Radikalkationen bilden eine *Streifenstruktur* aus „ $\pi$ -stacking-Reihen“, in denen sich die einzelnen Molekülonen schindelförmig überlappen. Führt man die Adsorption bei Potenzialen durch, die im Bereich der Oberflächen-Reduktions-Stromwelle liegen beobachtet man – potenzialabhängig – die Ausbildung von zwei unterschiedlichen *metastabilen Strukturen*: Typ A aus separierten Dimeren und Typ B, eine Netzstruktur aus Dimeren [PHAM,



**Abbildung 4.50:** C1s Spektrum von DPV adsorbiert auf Cu(111)/S<sup>2-</sup>. Emersion bei - 380 mV ( $\sqrt{7}$ -Struktur).  $E_{\text{photon}} = 730 \text{ eV}$ .

2011D]. Beide metastabilen Strukturen können durch entsprechende Potenzialänderung irreversibel in die Streifen- oder Kavitanenphase umgewandelt werden.

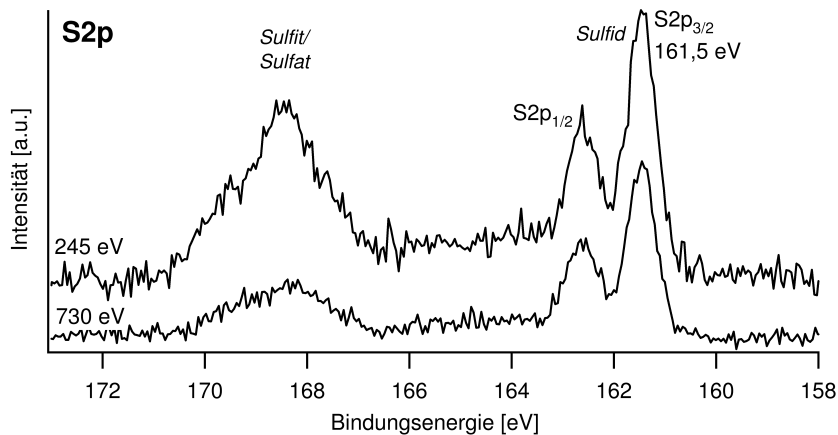
Der wesentliche Beitrag dieser Arbeit liegt darin, dass der RedOx-Zustand der Adsorbate mittels Photoelektronenspektroskopie direkt bestimmt werden konnte. Hierzu wurden die gemessenen N1s-Bindungsenergien (s. Tabelle 4.2) mit denen der reinen Salze und Literaturwerten (s. Tab. 4.1) verglichen.

System	Bindungsenergie [eV]
Cu(100)/Cl/DBV <sup>2+</sup>	402,1 eV
Cu(100)/Cl/DBV <sup>•+</sup>	400,2 eV
Cu(111)/S/DBV <sup>2+</sup>	402,2 eV
Cu(111)/S/DBV <sup>•+</sup>	400,6 eV
Cu(100)/Cl/DPV <sup>•+</sup>	400,7 eV
Cu(111)/S/DPV <sup>•+</sup>	400,6 eV
DBVCl <sub>2</sub> /Au-Blech	402,5 eV
DPVCl <sub>2</sub> /Au-Blech	402,4 eV

**Tabelle 4.2:** Zusammenstellung der, im Rahmen dieser Arbeit, ermittelten N1s Bindungsenergien von DBV und DPV auf unterschiedlichen Substraten in verschiedenen Redox-Zuständen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Kavitanen Phase aus nicht-reduktiv adsorbierten DBV<sup>2+</sup> Dikationen besteht. Der dikationische Charakter wird durch die N1s Bindungsenergie von 402,1 eV angezeigt. Auch bei spontan adsorbiertem DBV auf der chloridbedeckten Oberfläche ohne angelegtes äußeres Potenzial („open circuit potential“ – ocp) beobachtet man diese N1s Bindungsenergie, was zeigt, dass die Adsorption von DBV als Dikation bevorzugt ist.

Zwingt man dem System ein entsprechend negatives Potenzial auf, beobachtet man bei der anschließenden *ex situ* Untersuchung mit XPS einen erheblich höheren Signalbeitrag bei geringeren N1s Bindungsenergien (400,2 eV) als bei den vorhergehenden Experimenten. Während des Transferprozesses unterliegt das System aber wahrscheinlich der Rückreaktion, da hier wiederum ocp-Bedingungen vorliegen, unter denen das Dikation bevorzugt ist. Den-



**Abbildung 4.51.:** S<sub>2p</sub> Spektren nach Adsorption von DPV auf Cu(111)/S<sup>2-</sup> ( $E_{\text{Emission}} = -380$  eV) bei Anregungsenergien von 245 eV und 730 eV nach Abzug eines Tougaard-Untergrundes. Die unterschiedlichen Verhältnisse der Intensitäten des Sulfat-/Sulfit-Signals zum Sulfid-Signal fallen auf.

noch konnte gezeigt werden, dass hier eine radikalkationische Spezies  $\text{DBV}^{\bullet+}$  vorliegt. Dies gilt auch für die beschriebenen metastabilen Dimerstrukturen.

Auch bei erwartetem dikationischen Probenzustand beobachtet man immer auch einen – signifikant geringeren – Signalbeitrag bei Bindungsenergien um 400 eV, die gut mit den Bindungsenergien der reduzierten Formen übereinstimmen. Zeitreihenmessungen konnten jedoch zeigen, dass die relative Intensität dieser Signale mit steigender Bestrahlungsdauer zunimmt. Dies wird auf eine „trockene Reduktion“ durch Sekundärelektronen zurückgeführt. Untersucht man die Abnahme des dikationischen Signals mit der Zeit genauer, so folgt sie einer Kinetik zweiter Ordnung, was mit der Annahme, dass die radikalkationischen Spezies überwiegend Dimere bilden, übereinstimmt.

Vorhergehende EC-STM Studien [BREUER; PHAM ET AL., 2008; PHAM, 2011D] konnten zeigen, dass DPV nur unter Ausbildung einer Streifenstruktur adsorbiert. Diese Struktur wird im gesamten Potenzialfenster von Kupfer in der wässrigen Lösung beobachtet. Diese Struktur weist eine große Ähnlichkeit mit der beschriebenen Streifenphase von  $\text{DBV}^{\bullet+}$  auf. Die in den XPS-Experimenten dieser Arbeit ermittelte N1s Bindungsenergie von 400,7 eV zeigt, dass DPV tatsächlich im gesamten zugänglichen Potenzialfenster als Radikalkation adsorbiert.

Neben dem N1s Signal, was eine sehr empfindliche Sonde für den RedOx-Zustand darstellt, kann auch das C1s Signal als Indikator für das Vorliegen von  $\text{DBV}^{2+}$  herangezogen werden. Das  $\text{DBV}$ -Dikation führt zu einem charakteristischen Sattel im C1s-Spektrum bei 286 eV.

Die Chloridlage unter der Viologenschicht lässt sich ins UHV transferieren. Die bereits aus den struktursensitiven *in situ* Studien bekannte größere Dichte der Streifenphase gegenüber der Kavitanenphase konnte hier bei besonders oberflächensensitiver Messung ( $E_{\text{photon}} = 245$  eV) durch die unterschiedlich stark ausgeprägte Dämpfung der Signale (Cl2p) der unten liegenden Chloridlage bestätigt werden.

Darüber hinaus konnte an Hand unterschiedlich intensiver O1s Signale, die von koadsorbiertem Wasser verursacht werden, demonstriert werden, dass die offenere, aus Dikationen bestehende, Kavitanenphase eher hydrophil ist (mind. 4 Wassermoleküle pro Viologenmolekül) ist, während die Streifenphase von DPV ausgeprägt hydrophob ist.

Das RedOx-Verhalten der genannten Viologene konnte auf einer sulfidbedeckten Cu(111) Oberfläche reproduziert werden. Die N1s Bindungsenergien sind denen auf dem Chlorid-modifizierten Substrat sehr ähnlich. Allerdings wurde bei allen Experimenten eine Koadsorption von Sulfationen auf oder in der organischen Schicht nachgewiesen. Diese ist bei Potenzialen negativer als das Umwandlungspotenzial der  $\sqrt{7}$ -Struktur des Sulfids in die  $2\sqrt{7}$ -Struktur deutlich ausgeprägter. Zusätzlich beobachtet man bei diesen Potenzialen auch die Koadsorption zusätzlicher Chloridionen. Eine wahrscheinliche Erklärung für dieses Verhalten kann das Streben des Systems nach Elektroneutralität sein. Im Falle der Adsorption auf Cu(100)/Cl wurden keine Hinweise für eine Koadsorption zusätzlicher Chloridionen auf oder in der Viologenschicht gefunden.

# 5 *Ex situ*-Charakterisierung von adsorbiertem Porphyrin (Tetramethylpyridiniumporphyrin TMPyP)

## 5.1 Die Stoffklasse der Porphyrine

Porphyrine<sup>1</sup> sind eine in der Natur natürlich vorkommende Stoffklasse. Das Porphin-Grundgerüst (bei substituierten Porphyrinen im Folgenden auch als *Porphyrinkern* bezeichnet) besteht aus vier Pyrrolringen, die durch Methin-Gruppen zyklisch miteinander verbunden sind (s. Abb. 5.1). Die Struktur des Porphins ist das Grundgerüst aller Porphyrine und gehört auf Grund seiner Symmetrie der Punktgruppe  $D_{2h}$  an. Das  $\pi$ -Elektronensystem ist über das gesamte Molekül delokalisiert und enthält insgesamt 26 Elektronen (inkl. der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen), es ist also ein  $[4n + 2]\pi e^{\ominus}$  Hückel-Aromat mit  $n = 6$ .

Auf Grund ihres großen delokalisierten Elektronensystems sind Porphyrine häufig farbig. Von ihrer Farbigkeit leitet sich auch die Bezeichnung „Porphyrine“ ab. Das griechische Wort  $\rhoορφύρα$  (*porphyrá*) bezeichnet den Purpurfarbstoff<sup>2</sup>. Die bekanntesten Vertreter aus der Stoffgruppe der Porphyrine sind auch die farbigen Verbindungen Chlorophyll<sup>3</sup>, Hauptbestandteil des grünen Blattfarbstoffes, und das Häm *b*, welches Bestandteil des Hämoglobins – des roten Blutfarbstoffes – ist. Chlorophylle und Häme – es gibt mehrere – sind  $\beta$ -substituierte Porphyrine deren Porphin-Gruppe als Chelatligand für ein Metallion dient:  $Mg^{2+}$  bei den Chlorophyllen und  $Fe^{2+}$  bei den Hämen. Die unterschiedlichen Häme und Chlorophylle unterscheiden sich in den Substituenten an der Porphin-Gruppe.<sup>4</sup>

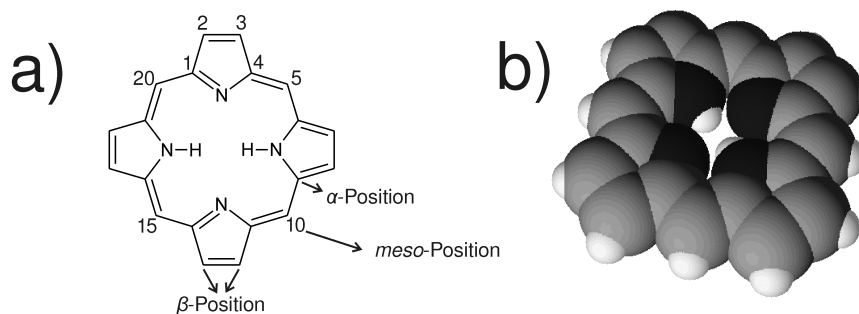
1 Zur Einführung in die „Porphyrin-Chemie“, s. u.a. folgenden Übersichtsartikel: [KRÁL, KRÁLOVÁ ET AL., 2006].

2 Tatsächlich handelt es sich bei dem traditionell aus Purpurschnecken gewonnenen Purpur um einen Indigofarbstoff.

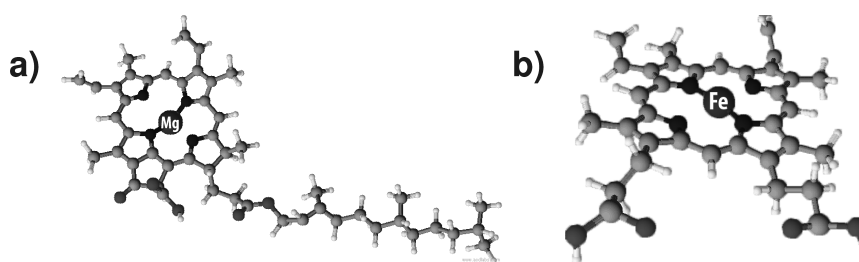
3 Die meisten grünen Pflanzen enthalten sowohl Chlo-

rorophyll a und b, die sich lediglich in einem Substituenten unterscheiden.

4 Hierzu, s. Lehrbücher der organischen Chemie und Biochemie z.B. [CHRISTEN, VÖGTLE, 1990].



**Abbildung 5.1.:** Porphin, das Grundgerüst der Porphyrine. a) Vereinfachte Konstitutionsformel. Insgesamt finden sich in dem Molekül  $26 = [4n + 2]\pi e^-$ , es handelt sich also um einen Hückel-Aromaten (nur eine mesomere Grenzstruktur ist dargestellt). Ebenfalls sind die übliche Nummerierung der Kohlenstoffatome und Bezeichnungen herausgehobener Positionen am Porphyrin Grundgerüst eingezeichnet. b) Darstellung als raumfüllendes Kalottenmodell, gut zu erkennen ist die quaderförmige Molekülgestalt mit quadratischer Grundfläche.



**Abbildung 5.2.:** a) Chlorophyll (dargestellt ist Chlorophyll a) und b) Häm b, Bestandteil des Hämoglobins der roten Blutkörperchen, die beiden bekanntesten Vertreter aus der Stoffgruppe der Porphyrine.

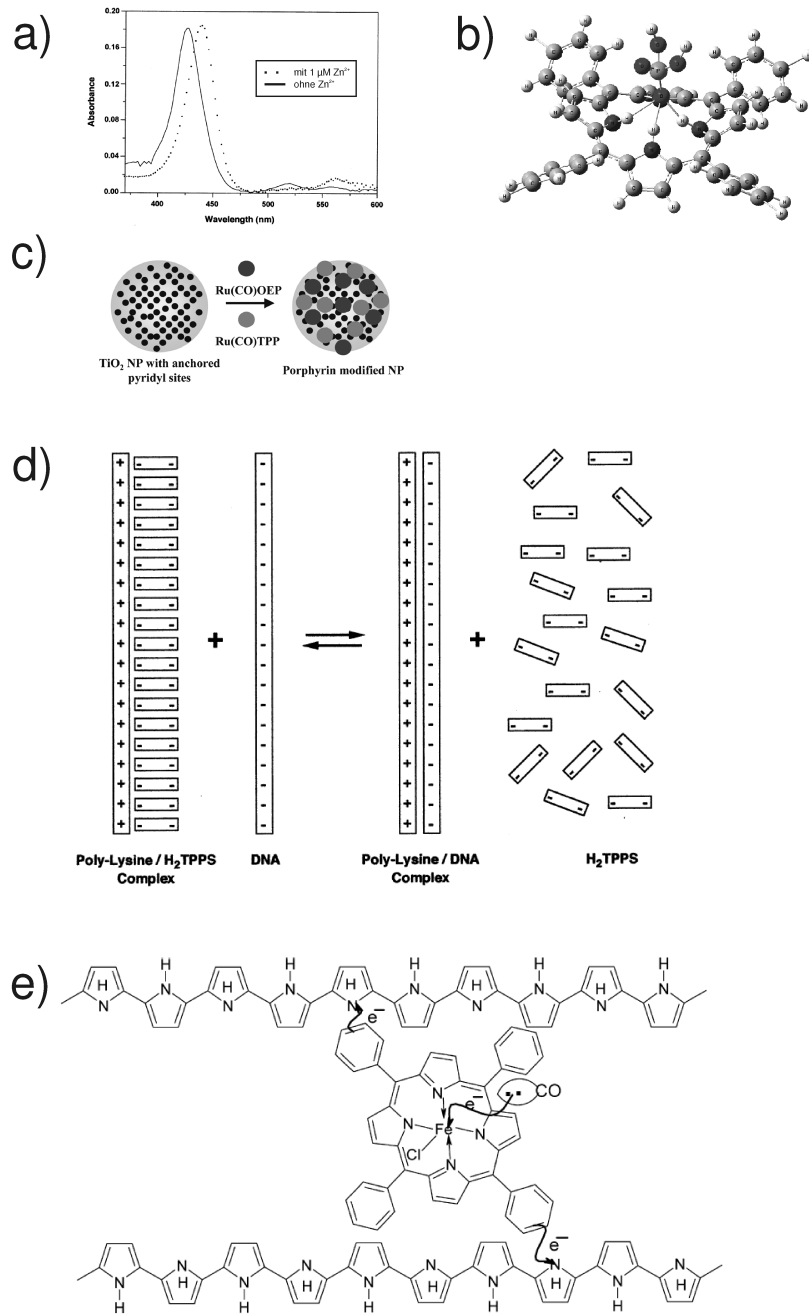
Sauerstoff bindet an das Eisenion in Hämoglobin, die Bindung ist reversibel. Kohlenmonoxid bildet mit Hämoglobin erheblich stärkere Komplexe als Sauerstoff aus. Da CO gesättigtes Hämoglobin nicht mehr für den Sauerstofftransport zur Verfügung steht, resultiert hieraus die Toxizität von Kohlenmonoxid<sup>5</sup>. „Hämoglobin“ mit einem dreiwertigen Eisenion ist nicht mehr sauerstoffaffin und wird als Methämoglobin<sup>6</sup> bezeichnet.

Neben ihrer Bedeutung als Naturstoffe, haben Porphyrine auch eine große wissenschaftliche und technologische Relevanz. Dies beruht zum einen auf der Eigenschaft der Porphyrine auf Grund ihres delokalisierten Elektronensystems leicht photochemisch angeregt zu werden. Diese Eigenschaft kann durch chromophore Seitengruppen noch verstärkt werden. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Porphyrine ist es, auf Grund ihrer freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen des Porphyrinkernes als Chelatligand Komplexe mit Metallkationen zu bilden. Auch hier ist es möglich, das Porphyringerüst durch Substituenten zu modifizieren, die ihrerseits als Liganden fungieren können.

<sup>5</sup> Auf Grund der 3-dimensionalen Struktur des Hämoglobins (entscheidend ist der Imidazolring einer Histidin-Einheit) ist die Längsachse des O<sub>2</sub>-Moleküls (und auch des CO) nicht senkrecht zur Porphyrinebene orientiert. Andernfalls wäre die Bindung des CO an das Eisenkation so stark, dass selbst die geringen Konzentrationen, in denen Kohlenmonoxid als Neurotransmitter im Organismus vorkommt, ausreichen würden, um nahezu alle Häm-Gruppen mit CO zu sättigen. [VOLLHARDT, SCHORE, 2000]

<sup>6</sup> Cyanidionen weisen jedoch eine hohe Affinität zu

dreiwertigen Eisenionen auf. Daher werden Methämoglobinbildner (*p*-Dimethylaminophenol DMAP) bei der Therapie von Cyanid- und Blausäurevergiftungen eingesetzt. Cyanidionen werden durch Komplexierung der Eisenionen im Blut gebunden und können nicht mehr in das Gewebe übertreten und die Zellatmung (Cytochromoxidasehemmer) hemmen. So gebundene Cyanidionen können enzymatisch zu Thiocyanaten metabolisiert werden, was durch Gabe von Schwefelverbindungen (Natriumthiosulfat) beschleunigt wird. [REICHL, 2009]



**Abbildung 5.3.:** Beispielhaft ausgewählte Anwendungen von Porphyrinen in der Sensorik und Nanotechnologie: a) TMPyP als Sensor für Schwermetalle, hier  $Zn^{2+}$ . Schon geringe Zinkkonzentrationen verschieben das Adsorptionsmaximum. Abb. aus [PURRELLO, GURRIERI ET AL., 1999], Legende nachträglich eingefügt. b) Selektive Detektion von  $H_2PO_3^-$ . Das Anionen bindet an die protonierten Stickstoffatome des Porphyrinkernes. Abb. aus [ZHI, LU ET AL., 2009]. c) Bindung von Metalloporphyrinen an  $TiO_2$ -Nanopartikel. Abb. aus [BRUMBACH, BOAL ET AL., 2009]. d) Porphyrine zur Detektion von DNA. Die polyanionische DNA bindet an die polykationische Membran und verdrängt das ebenfalls anionische Porphyrin. Abb. aus [PURRELLO, GURRIERI ET AL., 1999]. e) Porphyrin-basierter CO-Sensor. CO bindet an das  $Fe^{III+}$  Zentrum des Porphyrins, das in einen Polypyrrolfilm eingelagert ist. Abhängig von der CO-Beladung ändert sich der Leitwert des Polypyrrols (halbleitendes Polymer). Abb. aus [PAUL, AMALRAY MET AL., 2009].

In Lösung können photochemisch angeregte Porphyrine<sup>7</sup> Charge-Transfer-Komplexe zu einem leicht polarisierbaren Anion, speziell Iodid, ausbilden. Der Elektronentransfer erfolgt hierbei vom Iodid zum photochemisch angeregten Singulett-Zustand des Kations. [MUKERJEE, RAY, 1966; GÖRNER, 2011]

Mit Platin(II) und Palladium(II) können einige Porphyrinketone stark phosphorisierende Komplexe bilden. Die Lebensdauer der Phosphoreszenz lässt sich durch Bindung von Sauerstoff an den Komplex beeinflussen. Die Messung dieser Lebensdauer ermöglicht es, derartige Komplexe als Sensoren für den Sauerstoffgehalt der Umgebung einzusetzen. Durch die Modifikation von Seitengruppen lassen sich zudem die chemischen und physikalischen Eigenschaften variieren (u.a. ist auch die Bindung an Membranen möglich). [PAKOVSKY, PONOMAREV ET AL., 1995]

Die Fähigkeit der Porphyrine als Komplexbildner zu wirken, wobei sich auch ihre elektronische Struktur verändert, macht sie zu interessanten Ausgangsmaterialien für Sensoren, da die Detektion üblicherweise kolorimetrisch oder mittels optischer Spektroskopie im sichtbaren oder ultravioletten Bereich<sup>8</sup> erfolgen kann. Abbildung 5.3 zeigt einige ausgewählte Anwendungen. EZOE ET AL. beschreiben ein Zinkporphyrin, welches als spezifischer Sensor für Viologene eingesetzt werden kann [EZOE, YAGI ET AL., 2006]. Eine potenzielle Anwendung ergibt sich in der Rückstandsanalytik, da Viologene auch als Pflanzenschutzmittel (Paraquat, s. Abschn. 4.1) eingesetzt werden. Weitere Anwendungen sind die selektive kolorimetrische oder photometrische Detektion von Anionen (s. Abb. 5.3 b) [LEE, LEE ET AL., 2001; ZHANG, LI ET AL., 2005; ZHI, LU ET AL., 2009]. PURELLO ET AL. referieren auch die Verwendung als fluoreszierende pH-Sensoren, Sensor für DNA (s. Abb. 5.3 d), wo bei polyanionische DNA ein anionisches Porphyrin von einer Membran verdrängt, sowie die Verwendung als Indikator zur Schwermetallbestimmung (s. Abb. 5.3 a) im nano- und mikromolaren Bereich<sup>9</sup> [PURELLO, GURRIERI ET AL., 1999].

Neben der photometrischen Detektion werden auch die Verwendung als potenziometrischer Sensor zur Detektion von Ascorbinsäure (Vitamin C) in Soft-Drinks beschrieben<sup>10</sup> [GUERREIRO, KAMEL ET AL., 2010]. Die außerordentlich starke Bindungsfähigkeit von Kohlenmonoxid an Hämoglobin [REICHL, 2009] legt den Schluss nahe, Eisenporphyrine auch als Sensor für Kohlenmonoxid zu verwenden. PAUL ET AL. beschreiben einen derartigen Sensor, der auf einem Eisen(III)porphyrin beruht, welches in Polypyrrol (ein halbleitendes Polymer) eingelagert ist (s. Abb. 5.3 e). Die Detektion erfolgt durch Messung des Leitwertes. [PAUL, AMALRAY MET AL., 2009]

Andere Porphyrine kommen, neben den strukturell ähnlichen Phthalocyaninen sowie Anthocyanen<sup>11</sup>, auch in Farbstoffsolarzellen zum Einsatz (GRÄTZEL-Zellen) [O'REGAN, GRÄTZEL, 1991; HARIKISUN, DESILVESTRO, 2011]. Hierbei erfolgt die Absorption nicht durch den Halbleiter selber, sondern durch den organischen Farbstoff. Hierbei handelt es sich im Prinzip um eine „technische Photosynthese“. Der Farbstoff (z.B. ein Porphyrin) ist hierbei an einen Halbleiter gebunden (i.A. dotiertes Titandioxid). Die Bindung an TiO<sub>2</sub> kann u.a. durch Pyridinderivate vermittelt werden, welche sowohl an das Titandioxid als auch an ein Metallzentrum des Porphyrins koordinieren (s. Abb. 5.3 c) wie BRUMBACH ET AL. im Falle von TiO<sub>2</sub> Nanopartikeln beschreiben [BRUMBACH, BOAL ET AL., 2009].

<sup>7</sup> GÖRNER hat verschieden substituierte Styrylpyridinium-porphyrine verwendet.

<sup>8</sup> UV-Vis Spektroskopie, s. Lehrbücher der Analytik u.a. [SKOOG, LEARY, 1996; KUNZE, SCHWEDT, 1996].

<sup>9</sup> Hierzu wird das auch in dieser Arbeit verwendete TMPyP eingesetzt.

<sup>10</sup> Es handelt sich um ein membrangebundenes (PVC) Eisenporphyrin. Das Potenzial hängt nicht direkt von

dem Gehalt an Ascorbinsäure ab, sondern vom Gehalt an Periodat. Ascorbinsäure reduziert Periodat zu Iodat, der Gehalt kann also aus dem noch vorhandenen Periodat bestimmt werden.

<sup>11</sup> Anthocyane sind wasserlösliche Pflanzenfarbstoffe. Es handelt sich um 2-Phenyl-benzopyrilium Derivate, die sich durch unterschiedliche Substituenten unterscheiden.



Eine weitere wichtige Anwendung finden Porphyrinverbindungen in der Photodynamische Therapie zur Behandlung bestimmter Krebserkrankungen [MACDONALD, DOUGHERTY, 2001].<sup>12</sup>

Die Fähigkeit von Porphyrinen als Komplexbildner zu wirken kann auch im Falle metallorganischer Verbindungen im Rahmen der homogenen Katalyse ausgenutzt werden. MAYER ET AL. beschreiben einen Ruthenium-Komplex mit zentralem Porphyrinmolekül, der die elektrokatalytische Oxidation von Sulfit und Nitrit ermöglicht. [MAYER I., TOMA ET AL., 2006]

Einige Porphyrine sind fluoreszierend und eignen sich als fluoreszierender Tumormarker oder als Sonde in der Fluoreszenz-Mikroskopie. Durch gezielte Derivatisierungen der Seitengruppen ist es möglich, diese derart zu funktionalisieren, dass sie spezifisch an bestimmte Membranen binden. In einer aktuellen Arbeit werden glykolisierte *meso*-verbrückte Diporphyrine beschrieben, die spezifisch an bestimmte Zellmembranen binden und *in vitro* wie *in vivo* als Fluoreszenzmarker eingesetzt werden können. Durch die Modifizierung des Porphyrin-Dimer mit Glucose- oder Lactosegruppen wird sowohl die Wasserlöslichkeit erhöht als auch die Spezifität für bestimmte Membrantypen.<sup>13</sup> [WU, YU ET AL., 2013]

### 5.1.1 TMPyP: Tetra(4-N-methylpyridinium)porphyrin

Die Porphyrine sollen, wie auch die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Viologene, aus wässrigen Lösungen (salzsaure oder schwefelsaure Lösungen) auf anionenmodifizierten Kupferoberflächen adsorbieren. Das Porphin-Molekül selbst ist jedoch ein weitgehend hydrophobes Molekül und deshalb in Wasser nahezu unlöslich, hingegen gut in Dioxan oder unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol.

Für die Experimente dieser Arbeit ist es also nötig ein derart modifiziertes Porphyrin zu ver-

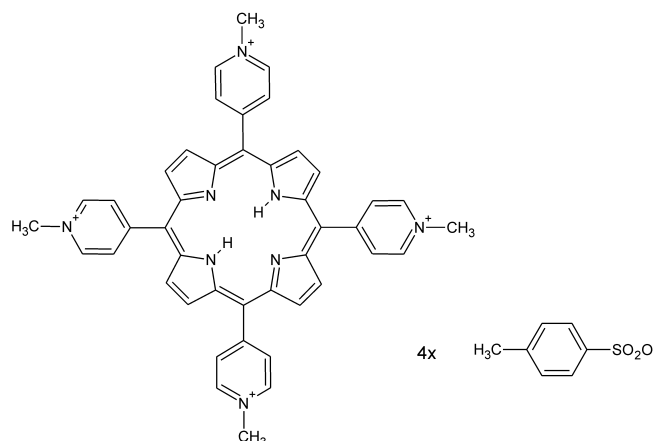
<sup>12</sup> Die Photodynamische Therapie (PDT) (für einen Übersichtsartikel s. [MACDONALD, DOUGHERTY, 2001]) ist bereits zu einer gängigen Therapie für die Behandlung von Lungen- und obstruktiven Speiseröhrenkrebs entwickelt worden. Eine neuere und wichtige Anwendung ist die Behandlung der Netzhautdegeneration (*Visudyne*®, Novartis). Bislang verbreitetes Therapeutikum für die Behandlung von Krebserkrankungen ist ein Porphyrinderivat: *Photofrin*®, [NDA Photofrin], AXCAN Pharma. [DOUGHERTY, 2002]

Bei der PDT nutzt man ein photoaktives Molekül (Sensibilisator), welches durch Bestrahlung mit Laserlicht (üblicherweise im roten Bereich des sichtbaren Spektrums oder im nahen Infrarot, 600–900 nm) in einen angeregten Triplett-Zustand gebracht wird. Das Molekül im Triplett-Zustand kann RedOx-Reaktionen eingehen (Typ-I-Photoreaktion), dabei können radikalische Zwischenstufen entstehen, welche mit sauerstoffhaltigen Verbindungen zu verschiedenen reaktiven Sauerstoffverbindungen (z.B. Peroxyradikale) reagieren können. Ein alternativer Reaktionsweg ist die Reaktion des Triplett-Photosensibilisators mit Sauerstoffmolekülen im Grundzustand zu reaktiven Singulett-Sauerstoffmolekülen (Typ-II-Photoreaktion). Reaktive Sauerstoffspezies reagieren mit Proteinen und Lipiden in ihrer nächsten Nachbarschaft zum

Photosensibilisator, was zum raschen Zelltod führt (Apoptose, d.h. „programmierter Zelltod“ der nach bestimmten starken Zellschädigungen eintritt). [USUDA, KATO ET AL., 2006]

Für die PDT werden vorwiegend hydrophobe aromatische Moleküle verwendet, die an Zellmembranen binden können. Eine Akkumulation im Zellkern findet üblicherweise nicht statt, so dass die Gefahr für DNA-Mutationen, welche zu einer weiteren Carcinogenese führen können, gering ist. Photofrin® akkumuliert in den mitochondrialen Membranen, dem endoplasmatischen Reticulum und dem Golgi-Apparat von Tumor Zellen. Die selektive Bestrahlung von Tumorzellen mit Laserlicht durch ein endoskopisches System ermöglicht die gezielte Behandlung von Tumorzellen. [USUDA, KATO ET AL., 2006] Rotes oder nahes Infrarotlicht wird für die PDT genutzt, da Licht bei dieser Wellenlänge verhältnismäßig tief in menschliches Gewebe eindringen kann. Ziel aktueller Entwicklungen ist es, Photosensibilisatoren zu entwickeln, welche ihr stärkstes Absorptionsmaximum in diesem Spektralbereich aufweisen, z.B. Verbindungen mit konjugierten Substituenten (Vinyl- oder Carboxylgruppen) [ERIKSSON, ERIKSSON, 2011]

<sup>13</sup> *In vivo* Experimente konnten zeigen, dass die Embryonenhülle (Chorion) von Zebrafischen zuckerbindende Proteine enthält. [WU, YU ET AL., 2013]



**Abbildung 5.4.:** Strukturformel von Tetra(4-*N*-methylpyridinium)porphyrin tetratosylat: TMPyP. Dieses Porphyrin wird in dieser Arbeit verwendet und ist durch seine vier kationischen Pyridiniumgruppen gut wasserlöslich. Die vier Tosylationen dienen als Gegenionen.

wenden, das ausreichend wasserlöslich ist. Dies ist bei Porphyrinderivaten mit polaren bzw. ionischen Gruppen gegeben. Für die Modifikation des Porphyrin-Gerüsts eignet sich die Substitution von Wasserstoffatomen durch funktioneller Gruppen in *meso*- oder  $\beta$ -Position, wobei der aromatische Charakter des Porphyrinkernes erhalten bleibt.

Synthetisch ist eine symmetrische Funktionalisierung in *meso*-Position leicht zu erreichen (s. nächster Abschnitt). In dieser Arbeit wird das Tetra-5,10,15,20-(4-*N*-methylpyridinium)porphyrin<sup>14</sup> verwendet, im folgenden Text nur noch *TMPyP* genannt. Von HAI konnte in EC-STM Studien bereits gezeigt werden, dass dieses Porphyrin auf anionenmodifizierten Kupferoberflächen adsorbiert und geordnete Strukturen bildet (s.u.) [HAI, GASPAROVIC ET AL., 2007; HAI, 2007D; HAI, FURUKAWA ET AL., 2009]. Dieses Porphyrin ist durch seine vier kationischen Pyridiniumgruppen sehr gut wasserlöslich. Anders als das nichtmethylierte *tetra*-Pyridylporphyrin, welches nur in stark sauren Lösungen löslich ist, ist TMPyP unabhängig vom pH-Wert wasserlöslich.

Die kationischen Eigenschaften des TMPyP bedingen, dass das entsprechende Pyridiniumsalz stets Gegenanionen benötigt, um die Elektroneutralität zu gewährleisten. Kommerziell<sup>15</sup> ist TMPyP mit unterschiedlichen Gegenionen erhältlich. In dieser Arbeit – und in den Arbeiten von HAI – wurde als Gegenanion Tosylat ausgewählt. Tosylat als Gegenion wurde, der ebenfalls kommerziell verfügbaren, Chloridverbindung gegenüber bevorzugt, da es ein deutlich schwächer spezifisch adsorbierendes Anion (vergleichbar Sulfat) ist und so nicht in starke Konkurrenz zu einer Anionenbedeckung (insbesondere Sulfat) tritt.

<sup>14</sup> An Stelle einer numerischen Positionsangabe der Methylpyridinium Substituenten verwenden manche Autoren (z.B. [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970]) auch griechische Buchstaben:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  zur Bezeichnung der vier *meso*-Positionen der Porphyrine.

<sup>15</sup> Die in dieser Arbeit verwendeten TMPyP Sal-

ze stammen von FrontierScientific Inc., Logan (Utah/USA). Inverkehrbringer in Deutschland ist LivChem GmbH, Frankfurt/Main.

### 5.1.2 Synthese von Porphyrinen

In dieser Arbeit ist ausschließlich kommerziell erhältliches TMPyP ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt und nicht selbst synthetisiert worden. Die grundsätzliche Synthese der Porphyrine, sowie speziell des hier verwendeten TMPyP, wird hier nur kurz angerissen.

Symmetrisch substituierte Porphyrine sind durch die Umsetzung von Pyrrol und Aldehyd (*Rothemund-Synthese*) zugänglich. Der Substituent in *meso*-Position (s. Abb. 5.1 a) wird hierbei durch den jeweiligen Aldehyd vorgegeben. Abbildung 5.5 zeigt das grundsätzliche Syntheschema.

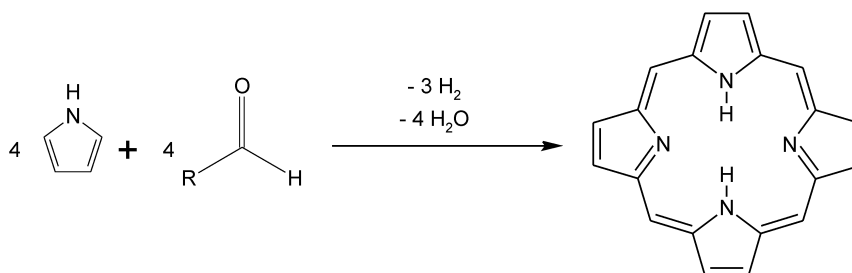


Abbildung 5.5.: Syntheschema der *Rothemund*-Synthese.

Nach dieser Methode ist auch die Synthese der Tetra(4-pyridyl)-porphyrine möglich. FLEISCHER beschreibt die Synthese ausgehend von 4-Pyridincarboxyaldehyd. Dort wird dem Reaktionsansatz zusätzlich Zinkacetat zugesetzt, so dass man zunächst den entsprechenden Zink-Komplex erhält. Die freie Porphyrin-Base wird durch Umsetzung mit 6 M Salzsäure erhalten. [FLEISCHER, 1962]. Die Methylierung der Pyridylgruppen zu Pyridiniumgruppen kann durch Umsetzung mit Methyljodid (z.B. in DMF) im Überschuss erreicht werden [LIN, CHUANG ET AL., 2004].

Die Synthese, des in dieser Arbeit genutzten Tetra-methylpyridinium-porphyrins (TMPyP), wird von HAMBRIGHT UND FLEISCHER beschrieben. Die Synthese geht von Zink-Tetrapyrroldiporphyrin aus, das mit einem 300fachen Methyljodid Überschuss, in Ethanol/Chloroform (10% / 90%) unter Rückfluss in einer Stickstoffatmosphäre, methyliert wird. Die Zinkkationen wurden durch Protonen verdrängt und das entsprechende Diacid erhalten. Die Substitution der Zinkionen durch Protonen erfolgt in 1N Perchlorsäure. Durch Zugabe von konzentrierter Natriumperchlorat Lösung („Aussalz“-Effekt<sup>16</sup>) kann TMPyP als Perchloratsalz ausgefällt werden. [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970]

Metall-II-Chelate mit Porphyrinen lassen sich grundsätzlich durch die direkte Umsetzung der Metallsalze mit den freien Porphyrinen erhalten. THOMAS UND MARTELL beschreiben die Umsetzung von Tetraphenylporphyrinen zu den entsprechenden Cu, Co, Ni, Pd, und Pt-Chelatkomplexen. Die Umsetzung der entsprechenden Metallacetate mit dem Porphyrin erfolgt unter Rückfluss in Eisessig oder Eisessig/Dioxan-Mischungen. Anschließend können die Produkte chromatographisch aufgereinigt werden. Durch die Komplexbildung der Metallionen erhält man einen vollständig symmetrischen Porphyrin-Chelatliganden auch dann, wenn die freie Base eine leichte Verzerrung aufweist. [THOMAS, MARTELL, 1959].

16 s. Lehrbücher der physikalischen Chemie

[WEDLER, 1997] oder organischen Synthesetechnik [ORGANIKUM, 1984].

Die Synthese von ungleichartig substituierten Porphyrinen wird u.a. von LIN, CHUANG ET AL. beschrieben ausgehend vom Ni- $\alpha, \gamma$ -Biphenylporphyrin [LIN, CHUANG ET AL., 2004].

## 5.2 RedOx und Protolyse-Chemie von Porphyrinen

Die Fähigkeit von Porphyrinen RedOx- und Protolyse-Reaktionen einzugehen ist für ihr Verhalten in protischen Lösungsmitteln, insbesondere sauren wässrigen Lösungen, von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden wird speziell nur auf das verwendete Porphyrin TMPyP eingegangen. Besonders im Falle von Porphyrinen mit Metallzentrum ist die Redoxchemie komplizierter, da hierbei sowohl Redox-Reaktionen am Metall wie auch am Porphyrin-Gerüst stattfinden können [WILSON, NERI, 1973].

### 5.2.1 Protolyse- und Komplexchemie der Porphyrine

Porphyrin-Moleküle weisen an zwei Stickstoffatomen im Porphyrin-Kern ein freies Elektronenpaar („Imin-Stickstoffatome“), an den zwei anderen Stickstoffatomen je ein Wasserstoffatom („Pyrrol-Stickstoffatome“) auf. Porphyrine können also sowohl als Protonenacceptoren (Brönstedt-Base) wie auch als Protonendonator (Brönstedt-Säure) wirken. Da die Fähigkeit als Brönstedt-Säure zu wirken nur gegenüber starken Basen besteht wird im Folgenden nur auf die Protonenacceptor-Eigenschaften der Porphyrine, speziell des in dieser Arbeit verwendeten TMPyP, eingegangen.

In saurer Lösung liegt  $\text{H}_2\text{TMPyP}(0)^{4+}$  als Porphyrin Diacid-Kation  $\text{H}_4\text{TMPyP}(0)^{6+}$  vor. Für das Protolyse-Gleichgewicht



werden in der Literatur  $pK_S$ -Werte von  $2,2 \pm 0,2$  [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970] bzw. 4,01 [NERI, WILSON, 1972] angegeben. Die korrespondierenden  $pK_B$  Werte der freien Base liegen demnach bei 11,8 bzw. 9,99. Vergleichbare Werte weisen beispielsweise das Acetat- oder Dihydrogenphosphatanion auf.<sup>17</sup> Es handelt sich demnach bei  $\text{H}_2\text{TMPyP}(0)^{4+}$  um eine mittelschwache Base, die wie entsprechende *anorganische* Basen in saurer Lösung in Form ihrer konjugierten Säure ( $S'$ ) vorliegt.<sup>18</sup> Im Falle adsorbierter Spezies ist noch zu berücksichtigen, dass die Oxoniumionen-Konzentration in der Grenzschicht signifikant höher ist als im Lösungsbulk (s. Abschn. 3.2.1), d.h. der lokale pH-Wert in der Grenzschicht ist niedriger als im Lösungsbulk – rechnerisch ergeben sich sogar negative pH-Werte. Die Anreicherung von Oxoniumionen in der Grenzschicht konnte mit Hilfe von oberflächensensitiver Röntgenbeu-

<sup>17</sup> Es gilt:

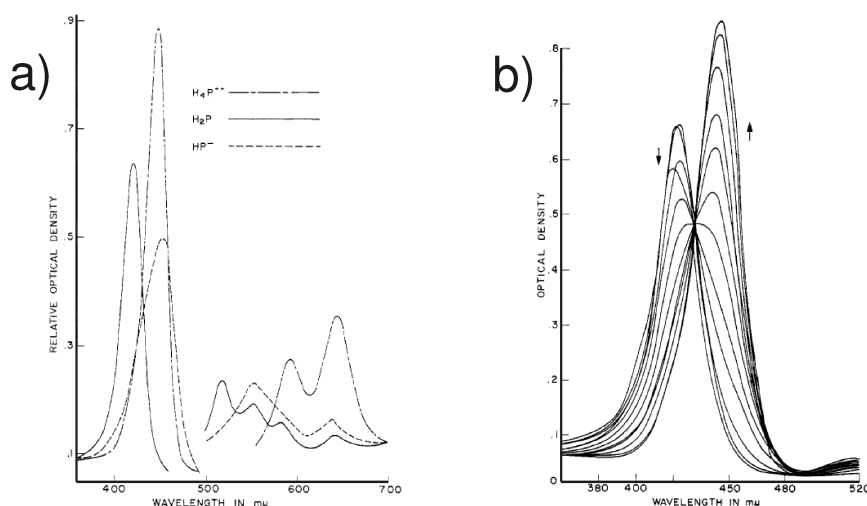
$$pK_B = -\lg K_B = 14 - pK_{S'}$$

$$\text{CH}_3\text{COO}^-: pK_B = 9,25; \text{H}_2\text{PO}_4^-: pK_B = 12,04; \text{[RIEDEL, 1999]}$$

<sup>18</sup> Der Anteil der protonierten Spezies kann mit der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung

$$pH = pK_S + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

berechnet werden. Unter Berücksichtigung des  $pK_a$  Wertes von HAMBRIGHT U. FLEISCHER ergibt sich ein Anteil von 37% der Molekülonen als protoniert, nach dem von NERI U. WILSON ermittelten Wert 99%. Die Berechnung entspricht der Anwendung der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung auf Gleichgewichte von Säure-Base-Indikatoren.



**Abbildung 5.6.:** UV-VIS Spektren von TMPyP bei unterschiedlichen pH-Werten. **a)** Absorptionsspektren des Diacids bei pH 0, der freien Porphyrin-Base H<sub>2</sub>TMPyP bei pH 7 und des deprotonierten Porphyrins HTMPyP bei pH 14. **b)** Rotverschiebung des Soret-Bandes bei spektrometrischer Titration der freien Porphyrin-Base mit Salzsäure. (Die für die Wellenlänge verwendete Maßeinheit mμ entspricht der heute gebräuchlichen Schreibweise nm.) Abb. aus [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970].

gung gezeigt werden, der lokale pH-Wert an der Oberfläche ist aber nicht einfach messbar<sup>19</sup> und für die Systeme dieser Arbeit nicht bekannt. Daher stellen Rechnungen, in die der – bekannte – pH-Wert der Volumenphase eingeht, nur eine Näherung dar, die die Konzentration protonierter Molekülonen zu niedrig schätzt.

Durch entsprechende Protonierung (bzw. Deprotonierung im stark alkalischen Milieu) ändert sich die elektronische Struktur des TMPyP. Optische UV-VIS Spektroskopie ist sensitiv für Veränderungen der elektronischen Struktur. Abbildung 5.6 zeigt UV-VIS Spektren von TMPyP bei unterschiedlichen pH-Werten die von HAMBRIGHT UND FLEISCHER publiziert wurden. Bei niedrigen pH-Werten liegt TMPyP als Diacid vor, bei pH Werten zwischen 4 und 7 als freie Porphyrin-Base und unter stark alkalischen pH-Werten als deprotoniertes Porphyrin. [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970]

Abbildung 5.6 a zeigt das Absorptionsspektrum<sup>20</sup> bei drei pH-Werten: 0, 7 und 14. Sowohl die Form als auch die Position der Banden sind abhängig vom Protolyse-Zustand des Porphyrins. Das Diacid zeigt eine Rotverschiebung sowohl der Q-Banden<sup>21</sup> im sichtbaren Bereich als auch des intensiven Soret-Bandes<sup>22</sup> im nahen ultravioletten Spektralbereich gegenüber der freien Porphyrin Base. Auch für die deprotonierte Form HTMPyP bei pH 14 beobachtet man eine Rotverschiebung. Die Form der Banden weicht jedoch von der des Diacids ab,

<sup>19</sup> Der pH-Gradient zwischen dem lokalen pH-Wert der Grenzfläche und der Lösungsphase erstreckt sich nur über wenige μm. Die Messung des lokalen pH-Wertes an der Oberfläche ist schwierig. Die Verwendung von rotierenden Scheibenelektroden (die Dicke der Grenzschicht ist über die Drehzahl kontrollierbar), deren Oberfläche pH-sensitiv ist (z.B. Iridiumoxid) [STEEGSTR, AHLBERG, 2012], oder Glasmikroelektroden, die mit einer netzartigen Schicht der Arbeitselektrode (z.B. Gold) beschichtet sind [KUN, CHAN, 1983] sind Möglichkeiten zur Messung des lokalen pH-Wertes.

<sup>20</sup> Zur UV-VIS-Absorptionsspektroskopie von Porphyrinen s. [GOUTERMAN, 1961; GIOVANNETTI, 2012].

<sup>21</sup> Alle freien Porphyrinbasen zeigen im UV-VIS Spektrum vier moderate Banden zwischen 500 und 660 nm, die auf  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen beruhen. [GOUTERMAN, 1961]

<sup>22</sup> Intensive Absorptionsbande von  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergängen im blau-violetten bis nahem UV-Wellenlängenbereich, die bei Porphyrinen beobachtet wird. Der Name leitet sich von ihrem Entdecker JACQUES-LOUIS SORET (1827–1890) ab. Alternativ ist die Bezeichnung B-Bande gebräuchlich.

was auf Grund der abweichenden elektronischen Struktur auch zu erwarten ist. Darüber hinaus ist die Intensität der Signale vermindert. [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970] Eine neuere Arbeit von LIU, ZHU ET AL. liefert für die UV-VIS Spektroskopie von Tetraphenylporphyrin (TPP und H<sub>2</sub>TPP) in Chloroform ähnliche Ergebnisse. Des Weiteren konnten die dort beobachteten nichtlinearen Absorptionseigenschaften nicht mit rein elektronischen Effekten erklärt werden. Zusätzlich zu den elektronischen Änderungen müssen die Spektren durch eine nichtplanare Verzerrung der Molekülonen auf Grund der Diacidbildung – eine sattelförmige Konformation [CHIRVONY, VAN HOEK ET AL., 2000] – erklärt werden. [LIU, ZHU ET AL., 2007]

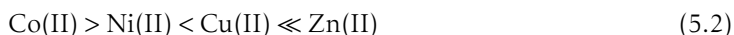
Abbildung 5.6 b zeigt das Soret-Band in Abhängigkeit vom pH-Wert (spektrometrische Titration mit HCl). Bei Zugabe von HCl beobachtet man eine Verschiebung des Maximums zu höherer Wellenlänge und einen Anstieg der Absorbanz<sup>23</sup>. Das Signal mit einem Maximum bei etwa 430 nm weist darauf hin, dass bei bestimmten pH-Werten sowohl die freie Base als auch das Diacid nebeneinander in der Lösung vorliegen können. [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970]

Für die in Abbildung 5.6 gezeigten Spektren gilt (bei pH-Werten zwischen 0 und 7) das LAMBERT-BEER-Gesetz über einen großen Konzentrationsbereich. Da dieses eine Proportionalität zwischen der Absorbanz einer Probe und ihrer Konzentration (bei const. Schichtdicke) bedingt, gehen HAMBRIGHT UND FLEISCHER davon aus, dass sowohl das Diacid als auch die freie Porphyrin-Base in Lösung als Monomere vorliegen.

Für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen XP-Untersuchungen der adsorbierten Porphyrine ist es entscheidend, dass im Diacid-Kation alle Stickstoffatome im Porphyrin-Kern protoniert sind. Da ein konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem vorliegt, können die positiven Ladungen durch mesomere Effekte delocalisiert werden. Die Konsequenz ist, dass in diesem Falle die Stickstoffatome des Porphyrinkernes nicht mehr unterscheidbar sind.

In Abschnitt 5.1.2 ist bereits erwähnt worden, dass Porphyrine Metallkationen komplexieren können. Die Metallionen lassen sich in saurer Lösung aus dem Komplex verdrängen, die Gleichgewichtslage hängt sowohl vom pH-Wert als auch vom jeweiligen Metallion ab. CAUGHEY UND CORWIN haben die Stabilität verschiedener Metalloetioporphyrine II<sup>24</sup> gegenüber Schwefelsäure untersucht.

In derartigen Metalloporphyrinen stellt der Porphyrinkern mit seinen vier Stickstoffatomen einen vierzähligen Liganden für das Metallkation dar. Bei ausreichend hoher Säurekonzentration werden die Metallzentren durch Protonen verdrängt und man erhält die freie Base, bzw. das Porphyrindiacid. Für Metallo-Etioporphyrine wird folgende Reihe (geordnet nach der Stellungen im Periodensystem) der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Verdrängung der Metallionen durch Protonen beschrieben:



Der Ni-Komplex ist hierbei am stabilsten gegenüber einer Verdrängung durch Protonen. [CAUGHEY, CORWIN, 1977] Die Verdrängung von Metallionen durch Protonen ist auch im Falle von Metallophthalocyaninen in salzsaurer Lösung festgestellt worden [PHAN, BREUER ET AL., 2013].

<sup>23</sup> Absorbanz, auch als Extinktion oder optische dichte bezeichnet:

$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I}$$

<sup>24</sup> Etioporphyrine weisen Methyl- bzw. Ethylsubstituenten an allen  $\beta$ -Positionen auf. Etioporphyrine II sind 2,8,12,18-Tetraethyl-3,7,13,17-tetramethyl Porphyrine, s.a. Abb. 5.11 a.

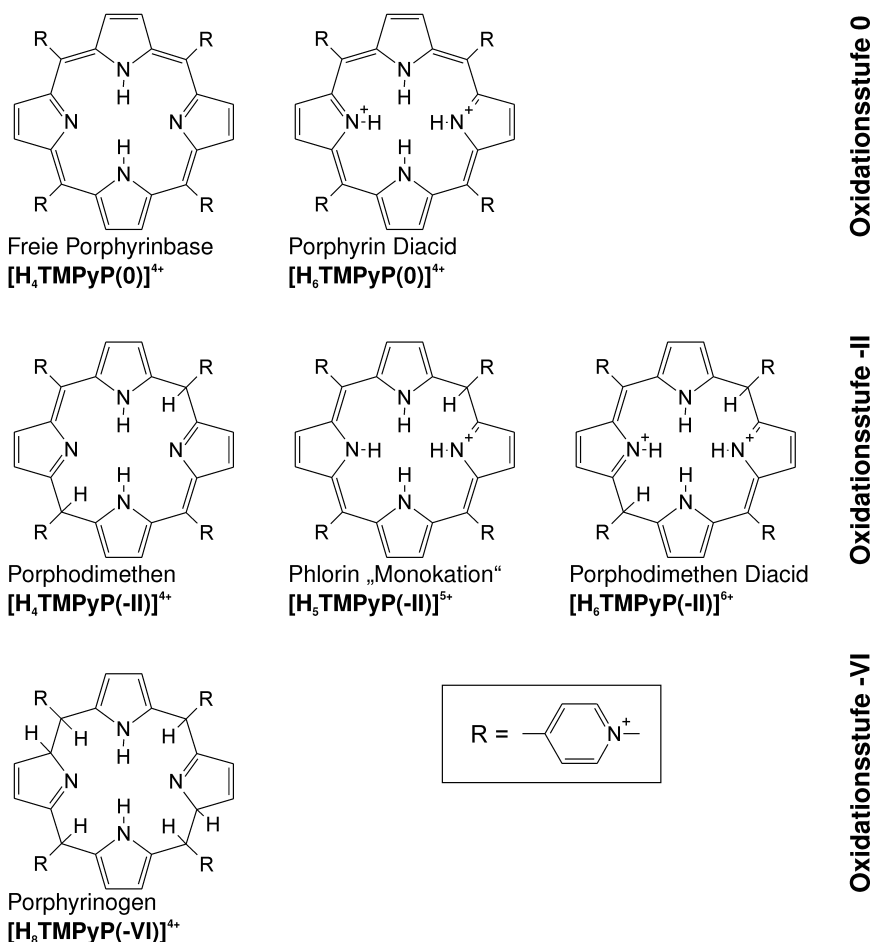


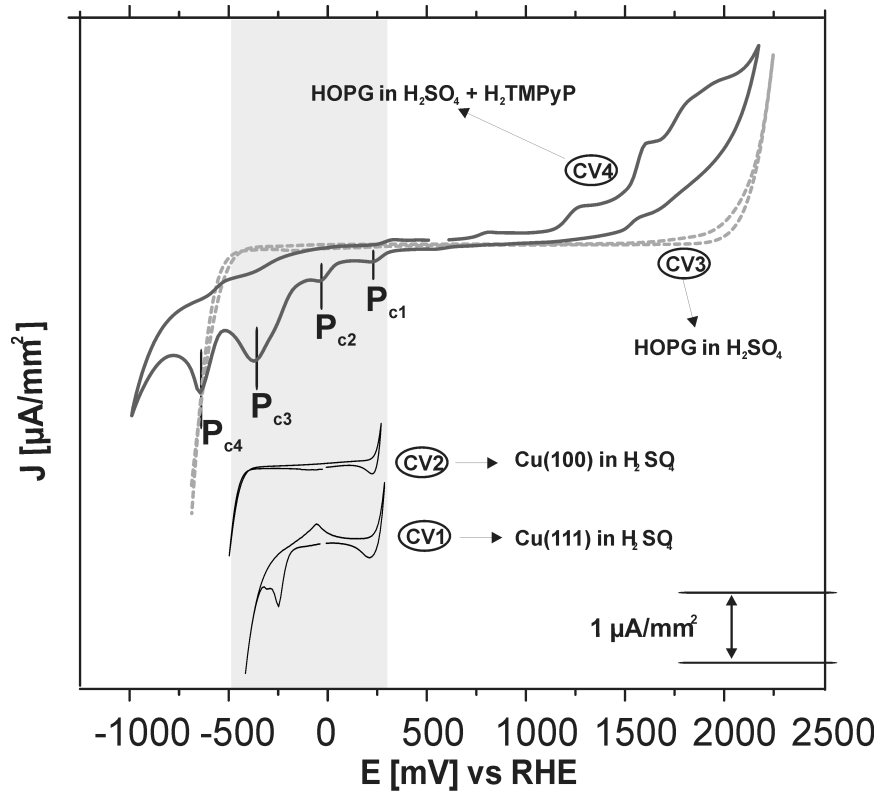
Abbildung 5.7.: Der Porphyrinkern (teilweise protoniert) in den Oxidationsstufen (0), (-II) und (-VI). Phlorin wie Porphodimethen weisen beide die Oxidationsstufe (-II) auf, wobei das Phlorin stabiler ist.

### 5.2.2 RedOx-Verhalten der Porphyrine

Das RedOx-Verhalten von TMPyP wurde in den 1970er Jahren von NERI, LANGHUS, WILSON ET AL. mit Hilfe der klassischen elektrochemischen Methoden grundlegend charakterisiert. NGUYEN hat in ihrer Dissertation speziell das RedOx-Verhalten von TMPyP an Kupfereinkristallelektroden in Gegenwart verschiedener Anionen untersucht [HAI, 2007D]. Porphyrine, bzw. ihre Reduktionsprodukte, kommen in mindestens vier Oxidationsstufen vor: 0, -II, -IV und -VI. In wässrigen Lösungen erfolgen Protolyse- und RedOx-Reaktionen kombiniert. Abbildung 5.7 zeigt verschiedene Strukturen der Oxidationsstufen 0, -II und -VI.

Der (nahezu) komplette redoxaktive Bereich von TMPyP kann an HOPG-Elektroden (s. Abb. 5.8) untersucht werden [HAI, 2007D]. In einem Potenzialfenster<sup>25</sup> zwischen + 900 mV und 300 mV liegen die Molekülonen stabil in der Oxidationsstufe 0 vor. Bei Potenzialerniedrigung (Maximum der Stromwelle + 160 mV) erfolgt die Reduktion zur Oxidationsstufe -II. Diese Reaktion ist prinzipiell reversibel. Das stabile Endprodukt dieser Reaktion ist mit

<sup>25</sup> Alle Potenziale bezogen auf NHE.



**Abbildung 5.8.:** CV von TMPyP in 5 mM Schwefelsäure an HOPG,  $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  (solide graue Linie). Die Stromwellen für die einzelnen Redoxschritte des Porphyrins sind erkennbar. Daneben sind das Deck-schichtdiagramm von HOPG sowie Cu(100) und Cu(111) im gleichen Elektrolyten dargestellt. Abbildung aus [HAI, 2007D].

großer Sicherheit ein Phlorin [LANGHUS, WILSON, 1979]. Die Bruttogleichung

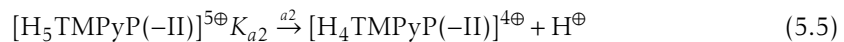


entspricht einer 2-Elektronen-Reduktion. Untersuchungen von LANGHUS UND WILSON haben aber gezeigt, dass die Reduktion tatsächlich, ausgehend vom Porphyrin Diacid, in zwei aufeinanderfolgenden 1-Elektronen-Transferprozessen und einer Deprotonierungsreaktion (das entstandene Porphodimethen Diacid ist instabil) erfolgt.<sup>26</sup> Der Zerfall des Porphodimethens erfolgt in einer Reaktion erster Ordnung.

$$\frac{d}{dt} [\text{H}_4\text{TMPyP}(-\text{II})]^{4\oplus} = -k_1 t \quad (5.4)$$

LANGHUS hat die Zerfallskonstante  $k_1 = 0,25 \pm 0,02 \text{ sec}^{-1}$  bestimmt<sup>27</sup>. [NERI, WILSON, 1972; LANGHUS, WILSON, 1979]

Zwischen dem Phlorin Monokation und dem Porphodimethen liegt ein Protolysegleichgewicht vor.



<sup>26</sup> Man spricht auch von einem EEC-Mechanismus (Elektro-Elektro-Chemische-Reaktion).

<sup>27</sup> In Abhängigkeit von der verwendeten Methodik nennen LANGHUS, WILSON zwei, im Rahmen der

Messunsicherheit übereinstimmende, Werte:  $0,25 \pm 0,02 \text{ sec}^{-1}$  durch zyklische Voltammetrie bestimmt und  $0,3 \pm 0,05 \text{ sec}^{-1}$  durch Spektroelektrochemie ermittelt.



Da die Konzentration an TMPyP in dieser Arbeit deutlich geringer ist als die der Mineralsäure (typisch sind beispielsweise  $c(\text{HCl}) : c(\text{TMPyP}) = 10 \text{ mM} : 0,1 \text{ mM}$ ) verändern die Protolysereaktionen des TMPyP den pH-Wert der Lösung nicht signifikant. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Phlorin Monokation (Säure  $\text{H}_5\text{P}$ ) und Porphodimethen (korrespondierende Base  $\text{H}_4\text{P}$ ) kann bei const. pH-Wert ( $\text{pH} \approx 2$ ) mit der HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung berechnet werden.  $pK_{a2}$  beträgt 0,96 [NERI, WILSON, 1972].

$$\text{pH} = 2 = 0,96 + \log \frac{[\text{H}_4\text{P}]}{[\text{H}_5\text{P}]} \quad (5.6)$$

Im Gleichgewicht liegen ca. 90% der entsprechenden Molekülonen (Oxidationsstufe –II) als Porphodimethen vor; das Phlorin Monokation ist eine stärkere Säure als das Porphyrin Diacid.

Wird das Probenpotenzial auf Werte unter  $-200 \text{ mV}$  erniedrigt, erfolgt in zwei 2-Elektronen-Schritten oder einem 4-Elektronentransferschritt die Reduktion zum Porphyrinogen<sup>28</sup> (–VI). Das Porphyrinogen ist vermutlich wenig wasserlöslich [HAI, 2007D]. Ausgehend vom Porphyrin-Diacid sind für die vollständige Reduktion zum Porphyrinogen insgesamt 8 Elektronen erforderlich.

Kupferelektroden weisen, gegenüber HOPG, ein kleineres Potenzialfenster auf ( $+300 \text{ mV}$  bis  $-400 \text{ mV}$ ). Der Stabilitätsbereich der nicht-reduzierten Spezies (Oxidationsstufe 0) liegt oberhalb der Kupferauflösung. Dies bedeutet, dass bei Verwendung von Kupferelektroden die Molekülonen in der Grenzschicht permanent und irreversibel reduziert werden. HAI hat in ihrer elektrochemischen Charakterisierung auch kathodische Ströme während der Porphyrin-Adsorption beschrieben [HAI, 2007D]. Die dort wiedergegebenen CVs stellen eine Überlagerung der RedOx-Reaktionen des Adsorbates, der Kupferauflösung, der Wasserstoffentwicklung und von Prozessen, die in der Anionenschicht (z.B. Adsorption und Desorption durch den organischen Film) ablaufen, dar. Darüberhinaus konnte HAI zeigen, dass bei beginnender Kupferauflösung die entstehenden Kupferionen durch TMPyP-Molekülonen komplexiert werden. Die entsprechenden CVs weisen auch keine Stromwelle der Kupferdeposition auf.

Die beschriebenen RedOx-Reaktionen erfolgen alle am Porphyrin-Kern in *meso*-Position (s. Abb. 5.1). Die Pyridiniumgruppen sind von den RedOx-Reaktionen nicht direkt betroffen. In Abschnitt 4.1.2 wurde referiert, dass das Reduktionspotenzial von nicht direkt aneinander gebundenen Pyridinium-Ringen in wässriger Lösung nicht zugänglich ist, da es deutlich negativer liegt als die Wasserstoffentwicklung. Neuere Arbeiten [SARACINO, BREUER ET AL., 2012] bestätigen dies ebenfalls. Für die Diskussion der XP-Spektren ist es außerdem wichtig, dass die reaktiven Stellen (*meso*-Positionen) nicht direkt die Stickstoffatome, sondern das Kohlenstoffgerüst betreffen.

Neben den Phlorinen bzw. Porphodimethenen stellen auch Chlorine und Bacteriochlorine (s. Abb. 5.9) reduzierte Porphyrinspezies dar. Chlorine und Bacteriochlorine sind Porphyrine, die eine Hydrierung<sup>29</sup> in  $\alpha$ -Positionen aufweisen. Gemeinsam mit Phlorinen bzw. Porphodimethenen ist ihnen der Symmetriebruch in der Elektronendichteverteilung [KARWEIK, WINOGRAD, 1976]; folglich ist der Porphyrinkern auch kein Aromat mehr. Das mesomere  $\pi$ -Elektronensystem, in dem die Elektronendichte delokalisiert ist, wird kleiner bzw. aufgebrochen.

<sup>28</sup> Porphyrinogene, übersetzbar als Porphyrinbildner, treten in Stoffwechselprozessen als, i.d.R. farblose Porphyrinvorstufen auf. Porphyrinogene weisen dasselbe Grundgerüst wie Porphyrine auf, allerdings liegen einige Bindungen, die im Porphyrin Doppelbin-

dungen sind, im Porphyrinogen nur als Einfachbindungen vor.

<sup>29</sup> Die Hydrierung einer Doppelbindung bedingt eine Abnahme der Oxidationszahl, entspricht also formal einer Reduktion.

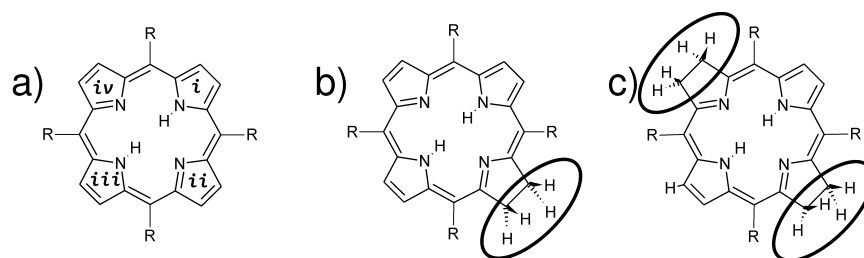


Abbildung 5.9.: Strukturen der a) freien Porphyrin-Base (mit nummerierten Pyrrol-Ringen *i - iv*), b) Chlorin und c) Bacteriochlorin.

### 5.3 *Ex situ* XPS-Untersuchungen der TMPyP Adsorption auf anionenmodifizierten Kupferoberflächen

Die Charakterisierung des Adsorptionszustandes von adsorbiertem TMPyP auf unterschiedlichen anionenmodifizierten Kupfereinkristalloberflächen stellt, neben den bereits vorgestellten Untersuchungen der Viologene, den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Die Diskussion der XP-Spektren des adsorbierten TMPyP beruht teilweise auch auf den Ergebnissen des „Viologen-Kapitels“. Daher ist es logisch, dieses Kapitel auf die Arbeiten über die Viologene folgen zu lassen.<sup>30</sup>

In den folgenden Abschnitten werden die XP-Spektren von adsorbiertem TMPyP auf den verschiedenen anionenmodifizierten Kupferoberflächen vorgestellt und diskutiert. Die Substratoberflächen unterscheiden sich sowohl in ihrer kristallographischen Orientierung, Cu(100) und Cu(111), als auch in ihrer Anionenmodifikation, d.h. Chlorid, Sulfat, Iodid und Sulfid. Da in diesem Kapitel lediglich ein Adsorbatmolekül – TMPyP – untersucht wird, die Adsorbatstrukturen aber im Wesentlichen von den verwendeten Substraten abhängen, erfolgt eine kurze Beschreibung der Adsorbatstrukturen in den entsprechenden Abschnitten. Die Beschreibung der Strukturen beruht auf den von N.T.M HAI in ihrer Dissertation [HAI, 2007D] wiedergegebenen EC-STM Studien.

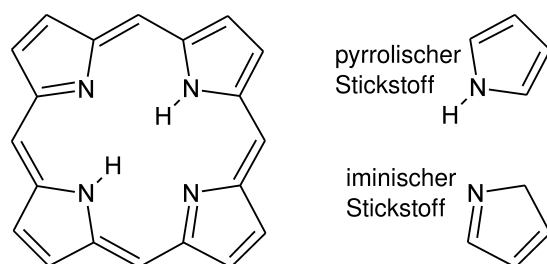
Auch im Falle des untersuchten TMPyPs ist das N1s Signal das mit Abstand wichtigste XPS-Signal zur Charakterisierung des Adsorbatzustandes. Im Fokus des folgenden Abschnittes zum methodischen Vorgehen bei den XPS-Untersuchungen steht daher eine Übersicht der Literaturdaten zur N1s Bindungsenergien in Porphyrinen und ihren Derivaten sowie den strukturell ähnlichen Phthalocyaninen, die alle auf UHV Studien beruhen.

#### 5.3.1 Methodisches Vorgehen bei der *ex situ* XPS Untersuchung von adsorbiertem TMPyP

Die experimentelle Vorgehensweise bei der *ex situ* XPS-Untersuchung<sup>31</sup> des adsorbierten TMPyP entspricht der Vorgehensweise bei den Viologenen. Die Systeme werden elektro-

<sup>30</sup> Tatsächlich entspricht diese Abfolge auch weitestgehend dem chronologischen Gang der experimentellen Arbeiten.

<sup>31</sup> Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse sind bereits teilweise in [BREUER; PHAM ET AL., 2010] publiziert worden.



**Abbildung 5.10.:** Strukturformel des Porphinmoleküls. Herausgestellt sind die Pyrroleinheiten mit *pyrrolischen* und *iminischen* Stickstoffatomen (auch als *aza-* oder Pyrrolidin-Stickstoffatome bezeichnet).

chemisch, basierend auf den Arbeiten von HAI ET AL., präpariert. Da die hier vorgestellten Untersuchungen alle an der SoLiAS-Apparatur bei BESSY durchgeführt worden sind, sind auch die Kupferkristalle immer durch Elektropolitur präpariert worden, da an dieser Apparatur nicht die Möglichkeit zur UHV-Präparation mittels Sputtern und Tempern gegeben ist.

Die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Auswertung der XP-Spektren ist dieselbe wie bei den Viologen (s. Abschn. 4.2).

Für den Vergleich der experimentell bestimmten N1s Bindungsenergien stehen Literaturdaten von UHV-Studien zur Verfügung. In diesen Studien wurden die Porphyrine auf die blanken Metallsubstrate entweder mittels Schmierpräparation (s. Abschn. 2.2.3) oder durch Aufdampfen aufgebracht. Herauszuheben ist hier sicherlich die Arbeit von KARWEIK UND WINOGRAD aus dem Jahre 1976, die auch in zahlreichen aktuellen Arbeiten zitiert wird.<sup>32</sup>

Das Porphyringerüst enthält, im Falle der freien Porphyrinbasen, zwei nicht äquivalente Stickstoffatome (s. Abb. 5.10). Die Bindungsenergie<sup>33</sup> des Imin-Stickstoffs (auch als *aza-* oder Pyrrolidin-Stickstoff bezeichnet) beträgt ungefähr 398 eV; die des Pyrrol-Stickstoffs ungefähr 400 eV. Die Intensität beider Signale ist (nahezu) identisch. Die Tatsache, dass man im Falle der freien Porphyrinbasen zwei unterscheidbare Signale erhält, zeigt, dass die Wasserstoffatome im Molekül (für die Dauer des Photoionisationsprozesses) an zwei Stickstoffatomen lokalisiert sind. In Metalloporphyrinen sind alle Kern-Stickstoffatome äquivalent und weisen die gleiche Bindungsenergie von etwa 399 eV auf [MACQUET, MILLARD ET AL., 1978]. Besonders häufig wurde das Tetraphenylporphyrin, sowohl als freie Base wie auch als Metalloporphyrin, untersucht. Besonders interessant für die Interpretation der Ergebnisse dieser Arbeit sind die Arbeiten von SILIPIGNI ET AL. und FRIESEN ET AL. SILIPIGNI ET AL. haben die freie TMPyP-Base untersucht, sowohl als „Nanokomposit“ (sic!) wie auch als Multilagenfilm des reinen Salzes [SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006]. FRIESEN ET AL. haben ein Porphyrin (Tetrakis (4-sulfonatophenyl) Porphyrin TSPP) nach Adsorption aus stark saurer Lösung (Salz-

<sup>32</sup> Insgesamt lassen sich mindestens 51 Arbeiten ermitteln, die den genannten Artikel zitieren. Eine mittels der SciFinder-Datenbank (American Chemical Society) durchgeführte Suche nennt dabei alleine neun Arbeiten aus dem Jahre 2012, die diesen Artikel noch zitieren.

<sup>33</sup> In den verschiedenen Veröffentlichungen gibt es Abweichungen für gleiche Porphyrine. Dies ist auf die Verwendung unterschiedlicher Referenzniveaus für die Energiekalibrierung der Spektren zurückzuführen, worauf in den Originalarbeiten teilweise auch hingewiesen wird [MACQUET, MILLARD ET

AL., 1978]. Hauptsächlich wurden für die Kalibrierung der Spektren das Au4f<sub>7/2</sub> bzw. Au4f<sub>5/2</sub> Signal (KARWEIK U. WINOGRAD, SUGIURA ET AL.) oder das C1s Signal verwendet. Insbesondere das C1s Signal stellt ein weniger präzises Referenzniveau dar, zumal unterschiedliche Arbeitsgruppen unterschiedliche Bindungsenergien zu Grund legen: 285,0 eV [MACQUET, MILLARD ET AL., 1978; SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006], bzw. 284,8 eV [NIWA, KOBAYASHI ET AL., 1974; NIWA, KOBAYASHI ET AL., 1974a; SARNO, MATIENZO ET AL., 2001].

säure, pH 0) auf Au(111) und HOPG untersucht. Tabelle 5.1 zeigt die N1s Bindungsenergien verschiedener Porphyrine.

Die beobachtete höhere Bindungsenergie protonierter Kern-Stickstoffatome im Vergleich zu den iminischen Kern-Stickstoffatomen ist auch durch Rechnungen<sup>34</sup> gezeigt worden [GHOSH, 1997]. Die von GHOSH berechneten Unterschiede der N1s Bindungsenergien zwischen protonierten und nicht-protonierten Kern-Stickstoffatomen entsprechen den referierten experimentellen Daten.

SILIPIGNI ET AL. beschreiben in ihrer Arbeit XPS-Untersuchungen an der freien TMPyP-Base mit dem gleichen Gegenanion, welches auch in dieser Arbeit verwendet wird: Tosylat. Dabei wurde sowohl ein Multilagenfilm des reinen Salzes wie auch eine Interkalationsverbindung (in unprotonierter Form) mit Lithium-Mangan-Thiophosphit<sup>35</sup> untersucht. Ihre N1s Bindungsenergien der pyrrolischen und iminischen Stickstoffe liegen etwa 1 eV höher als die Ergebnisse anderer Autoren.<sup>36</sup> Der interessanteste Punkt in deren Arbeit ist jedoch die ermittelte Bindungsenergie der Pyridiniumgruppen. Dort wird ein Wert von 399,9 eV genannt. Das entsprechenden Signal wurde an Hand des Intensitätsverhältnisses zugeordnet. Auf Grund dieser Bindungsenergie gehen SILIPIGNI ET AL. davon aus, dass die Pyridiniumgruppen nicht in kationischer Form vorliegen und führen dies auf eine starke Wechselwirkung mit den Tosylat-Anionen oder den polyanionischen Lagen in der Einschlussverbindung zurück. [SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006] Eine Reduktion der Pyridiniumgruppen ist in wässriger Lösung jedoch nicht beschrieben worden. Vorausgreifend sei hier erwähnt, dass in dieser Arbeit sehr ähnliche Bindungsenergien ermittelt wurden, diese aber nicht wie von SILIPIGNI ET AL. den Pyridiniumgruppen zugeordnet werden.

Da in einem Metalloporphyrin alle Stickstoffatome eine Bindung zu dem Zentralion aufweisen, können sie nicht mehr in Pyrrol- und Imin-Stickstoffatome unterschieden werden, sie sind also entartet. Folglich unterscheiden sich auch die Bindungsenergien der Stickstoffatome des Porphyrinkernes nicht, eine Aufspaltung wird nicht beobachtet. Abbildung 5.11 b zeigt die, mittels Röntgenbeugung ermittelte, Elektronendichte in einem Ni-Etioporphyrin Komplex. Die Elektronendichte ist völlig symmetrisch und gleichmäßig über den Porphyrinkern verteilt.<sup>37</sup> [CRUTE, 1959]

Die N1s Bindungsenergie der Metalloporphyrine korreliert schwach mit der Elektronegativität (EN) des metallischen Zentralatoms (s. Abb. 5.12), so dass im Falle einer höheren EN des Zentralatoms auch eine etwas höhere Bindungsenergie beobachtet wird.<sup>38</sup> Die Elektronegativität ist ein Maß für die Stärke, mit welcher ein Atom in einem Molekül Elektronen

34 GHOSH hat *ab initio* Hartree Fock (HF) Rechnungen durchgeführt. Die Geometrie der Moleküle wurde mittels Local Density Functional (LDF) Methoden vorher optimiert. Die nach den HF Rechnungen ermittelten Bindungsenergien entsprechen den einfachen Orbitalenergien (Koopmans-Theorem, daher auch als HF-KT-Rechnungen bezeichnet). [GHOSH, 1997]

35  $(C_{72}H_{66}N_8O_{12}S_4)_{0,065}Li_{2 \cdot 0,25}Mn_{1 \cdot 0,25}PS_3$  Aus der Summenformel der Interkalationsverbindung ist ersichtlich, dass der Anteil des interkalierten Porphyrins, bezogen auf die anorganische Matrix, gering ist. [SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006]

36 Solche Abweichungen der absoluten Werte können u.a. durch einen fehlerhaften Wert der Bindungsenergie des Referenzniveaus – SILIPIGNI ET AL. referenzieren auf C1s (285,0 eV) – verursacht werden.

37 In Metallophthalocyaninen, die auf einer (010)-Fläche

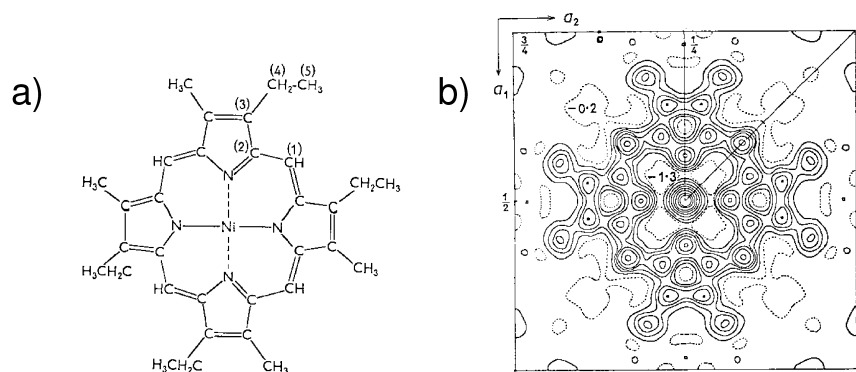
adsorbiert sind, schlägt KITAIGORODSKII eine spiegelsymmetrische Elektronendichte mit einer verringerten Dichte um das Zentralmetall entlang einer Spiegellachse, die zwei zentrale Stickstoffatome schneidet, vor. KITAIGORODSKII zitiert in [STEINBACH, HILTNER, 1973].

A.a.O. wird folgende Originalarbeit zitiert: A.J. KITAIGORODSKII, Akad. d. Wissenschaften, USSR, Moskau, 1955.

38 Die von SUGIURA ET AL. ermittelten Daten lassen diesen Trend nicht eindeutig erkennen. In der genannten Arbeiten wurde aber auch ein anderes Porphyrin – mit sehr raumfordernden Substituenten (3,5-Di-tert-butyl-phenylgruppen) – verwendet. [SUGIURA, IWASAKI, ET AL., 1999].

<b>H<sub>2</sub>TPP</b>			
Referenz	=N-H (N1, N3) Pyrrol-N	≡N Imin-N	Δ BE
1	399,2 ± 0,05	397,2 ± 0,05	2,0
2	400,3 ± 0,1	398,5 ± 0,01	1,8
3 a	400,3 ± 0,05	398,2 ± 0,05	2,1
3 b	399,7 ± 0,05	397,7 ± 0,05	2,0
3 c	399,9 ± 0,05	398,4 ± 0,05	1,5
4	400,2	398,2	2,0
6	400,04	397,94	2,1
<b>H<sub>2</sub>TMPyP</b>			
5 a	401,1	398,9	2,2
5 b	401,0	398,7	2,3
<b>H<sub>2</sub>[H<sub>4</sub>TSPP]</b>			
6	399,98	—	—
<b>MeTPP</b>			
Referenz	„Porphyrin“-N	Metall	
1	397,8 ± 0,1	Mg	
	397,8 ± 0,1	Zn	
	398,5 ± 0,1	Ni	
	398,1 ± 0,1	Co	
	398,2 ± 0,1	Cu	
	398,5 ± 0,1	Ag	
4	398,9	Cu	
<b>TDtBPP</b>			
7	398,2 ; 400,1	2H	1,9
	398,9 ± 0,1	Zn(II)	
	399,0 ± 0,1	Ni(II)	
	399,0 ± 0,1	Cu(II)	

**Tabelle 5.1.:** N1s-Bindungsenergien (in eV) verschiedener Porphyrine, sowohl der freien Basen als auch verschiedener Metalloporphyrine. Die Daten stammen von 1 [KARWEIK, WINOGRAD, 1976], 2 [SARNO, MATIENZO ET AL., 2001] und 3 [BUCHNER, ZILLNER ET AL., 2006] als a) H<sub>2</sub>TPP Multilage, b) H<sub>2</sub>TPP Monolage auf Ag(111) und Au(111) und c) H<sub>2</sub>TPP Monolage auf Cu(111). 4 [NIWA, KOBAYASHI ET AL., 1974a]. 5 [SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006] TMPyP als a) Multilagenfilm des Salzes und b) als Interkalationsverbindung. 6 Tetrakis(4-sulfonatophenyl) Porphyrin H<sub>2</sub>[H<sub>4</sub>TSPP] Es wird nur ein N1s Signal beobachtet, da alle Kern-Stickstoffatome (sowie zwei Sulfonatgruppen) protoniert sind. [FRIESEN, WIGGINS ET AL., 2011], 7 Tetrakis-(di-*t*-butyl-phenyl)-porphyrin (TDtBPP) als freie Base und Metalloporphyrine [SUGIURA, IWASAKI, ET AL., 1999].



**Abbildung 5.11.:** Strukturformel (Die Nummerierung stimmt nicht mit den Konventionen in Abb. 5.1 a überein.) a) und Elektronendichteverteilung b) im Ni-Etioporphyrin II. Abb. aus [CRUTE, 1959].

an sich zieht.<sup>39</sup> Tatsächlich nimmt die Elektronendichte an den Kern-Stickstoffatomen mit steigender Elektronegativität des Metalls ab, was sich in dem Anstieg der Bindungsenergie ausdrückt. Diese Abhängigkeit wurde bereits von KARWEIK UND WINOGRAD beschrieben. Der Wert für die protonierte Spezies  $H_4TPP^{2+}$  (in Abb. 5.12) ist kein in der Literatur referierter Messwert, sondern entspricht dem arithmetischen Mittel der jeweiligen Mittelwerte aus den Bindungsenergien der pyrrolischen und iminischen Stickstoffatome, die in verschiedenen Quellen [KARWEIK, WINOGRAD, 1976; SARNO, MATIENZO ET AL., 2001; BUCHNER, ZILLNER ET AL., 2006] genannt werden.

In einem Porphyrinkern mit vollständig protonierten Pyrrolgruppen sind alle Kern-Stickstoffatome, ähnlich einem Metalloporphyrin, äquivalent. Die positiven Ladungen können, da es sich um ein vollständig konjugiertes System handelt, auf Grund von Mesomerieeffekten über das gesamte Molekül delocalisiert werden, was zu einer Stabilisierung dieses Zustandes beiträgt. Daher sind die Bindungsenergien aller Kern-Stickstoffatome gleich und sich deshalb mittels XPS nicht unterscheidbar. FRIESEN ET AL. beschreiben die Bindungsenergie der Kern-Stickstoffatome in TSPP nach Adsorption aus salzsaurer Lösung auf HOPG- und Au(111)-Substraten.<sup>40</sup> Verglichen werden die N1s Bindungsenergien in  $H_2TPP$ -Pulver und – dem protonierten –  $H_2[H_4TSPP]$ -„Nanorod“-Aggregaten<sup>41</sup> nach Adsorption aus salzsaurer Lösung. Für das  $H_2TPP$  beobachten FRIESEN ET AL., wie auch andere Autoren, zwei Signale nahezu gleicher Intensität bei 397,94 eV (iminischer Stickstoff) und 400,04 eV (pyrrolischer Stickstoff). Diese Werte sind vergleichbar zu denen in [SARNO, MATIENZO ET AL., 2001] und [BUCHNER, ZILLNER ET AL., 2006] für  $H_2TPP$  Multilagen. Für die  $H_2[H_4TSPP]$ -Aggregate jedoch, beobachten FRIESEN ET AL. nur ein einziges Signal bei 399,98 eV. Da alle Stickstoffatome im Porphyrinkern protoniert sind, lassen sie sich auch nicht mehr mit XPS unterscheiden. [FRIESEN, NISHIDA ET AL., 2009; FRIESEN, WIGGINS ET AL., 2011]

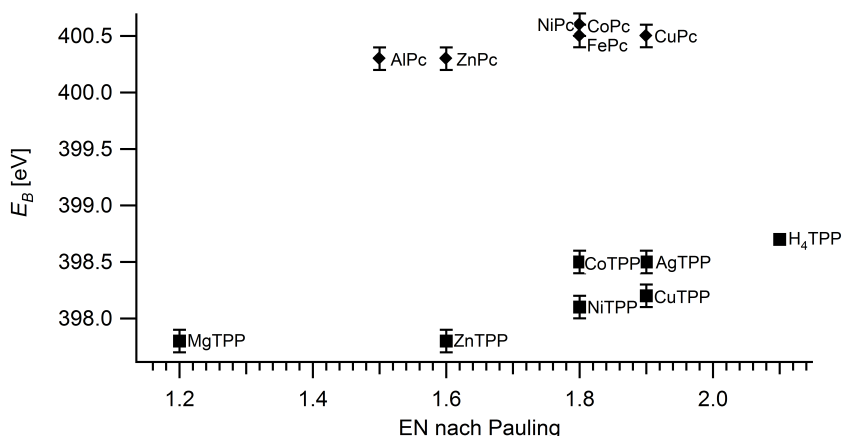
Neben den Stickstoffatomen des Porphyrinkernes weist TMPyP auch noch (positiv geladene)

<sup>39</sup> Diese Definition der Elektronegativität stammt von LINUS PAULING (1901–1994), Nobelpreis für Chemie 1954, Friedensnobelpreis 1962: „[...] the qualitative property which the chemist calls *elctronegativity*, the power of an atom to attract electrons to itself.“ [PAULING, 1948]

<sup>40</sup> Die Proben wurden präpariert, indem die salzsaurer Porphyrin-Lösung (pH 0) direkt auf das Substrat getropft wurde und nach 40 min (Monolagen) oder 1 h („Nanorod“-Aggregate) „Spin“-getrocknet wurden

( $\omega = 4000 \text{ min}^{-1}$ ). [FRIESEN, NISHIDA ET AL., 2009; FRIESEN, WIGGINS ET AL., 2011]

<sup>41</sup> TSPP verfügt über vier Sulfonat-Gruppen in den *meso*-Positionen. Diese werden in saurer Lösung ebenfalls teilweise protoniert. FRIESEN ET AL. benutzen daher die Schreibweise  $H_2[H_4TSPP]$ . Hierbei gibt der Index in der Klammer die Anzahl der Wasserstoffatome im Porphyrin-Kern an, der Index außerhalb der Klammer die Anzahl der Wasserstoffatome der Sulfonsäuregruppen.



**Abbildung 5.12.:** Auftragung der N1s Bindungsenergie verschiedener Metalloporphyrine [KARWEIK, WINOGRAD, 1976] und -phthalocyanine [FLUCK, 1973] gegen die Elektronegativität (nach Pauling) des Zentralatoms. Die eingezeichnete N1s Bindungsenergie des H<sub>4</sub>TPP ist kein gemessener Wert, sondern der arithmetische Mittelwert der Bindungsenergie der Pyrrol- und Imin-Stickstoffatome basierend auf verschiedenen Arbeiten [KARWEIK, WINOGRAD, 1976; SARNO, MATIENZO ET AL., 2001; BUCHNER, ZILLNER ET AL., 2006].

Stickstoffatome in den *meso*-Substituenten auf. Hierbei handelt es sich um Methyl-Pyridiniumgruppen. Die Pyridiniumgruppen sind wesentliches Strukturelement der Viologene. Deshalb stellen die in Abschnitt 4.2 ermittelten N1s Bindungsenergien der Viologen-Dikationen auch geeignete Vergleichswerte für die Pyridiniumgruppen des TMPyP dar.

Arbeiten zu XPS-Untersuchungen an den strukturell ähnlichen Phthalocyaninen werden ergänzend herangezogen [FLUCK, 1973; ALFREDSSON, BRENA ET AL., 1999; NILSON, PALMGREN ET AL., 2008; SCHMID, KAFTAN ET AL., 2012].

Das einfache metallfreie Phthalocyanin – H<sub>2</sub>Pc – ist ein Kondensationsprodukt aus 4 Äquivalenten Phthalsäure mit acht Äquivalenten Ammoniak. Die Phthalocyanine sind den Porphyrinen strukturell ähnlich, allerdings befindet sich in der *meso*-Position des Porphyringerüsts bei den Phthalocyaninen ein aza-Brückenstickstoff und an den Pyrrolgruppen befindet sich ein anellierter Benzenring.

In den metallfreien Phthalocyaninen unterscheiden sich die N1s-Bindungsenergien der aza-Brückenstickstoffatome und iminischen Pyrrolstickstoffatome nur schwach. ALFREDSSON ET AL. geben hierfür einen Wert von 398,6 eV<sup>42</sup> an, für die NH-Stickstoffatome, deren Abschirmung durch das Wasserstoffatom stark herabgesetzt ist, 400,4 eV. Die Intensitäten der beiden Signale stehen im Verhältnis 3:1, was dem Verhältnis der beschriebenen Stickstoffatome im H<sub>2</sub>Pc entspricht. FLUCK nennt höhere Werte von 400,2 eV bzw. 401,9 eV.<sup>43</sup> Auch konnten in einer aktuellen Studie höhere N1s Bindungsenergien bei einem anderem Phthalocyanin, mit Pyridyloxy-Substituenten, welches wahrscheinlich vollständig protoniert ist und ebenfalls auf einem anionischen Substrat adsorbiert ist, gemessen werden [PHAN, BREUER ET AL., 2013].

<sup>42</sup> Nach DFT basierten Rechnungen ist ein Unterschied der Bindungsenergien von etwa 0,4 eV zu erwarten [ALFREDSSON, BRENA ET AL., 1999]. Neuere Arbeiten [MASLYUK, ARISTOV ET AL., 2009; SCHMID, KAFTAN ET AL., 2012] konnten diesen Unterschied bei Metallo-

phthalocyaninen auch durch Messungen nachweisen.

<sup>43</sup> Die Werte von ALFREDSSON ET AL. sind auf das Fermi-niveau des verwendeten Silbersubstrates bezogen. FLUCK nennt in seiner Arbeit das Referenzniveau nicht.

Im Falle der Metallophthalocyanine wird, wie bei den Metalloporphyrinen, eine Entartung der N1s Bindungsenergie der pyrrolischen Stickstoffatome beobachtet. NILSON ET AL. nennen für ZnPc eine Bindungsenergie von 399,1 eV. FLUCK nennt auch hier wieder eine höhere Bindungsenergie (400,3 eV)<sup>44</sup>. Messungen von FLUCK an anderen Metallophthalocyaninen weisen ähnliche Werte auf, wobei auch eine schwache Korrelation mit der EN des Zentralatoms beobachtet wird. Abbildung 5.12 zeigt eine Auftragung der Bindungsenergien verschiedener Metalloporphyrine [KARWEIK, WINOGRAD, 1976] und -phthalocyanine<sup>45</sup> [FLUCK, 1973] gegen die Elektronegativität<sup>46</sup> des Zentralatoms [PAULING, 1962].

In den Arbeiten von FLUCK und NILSON ET AL. wird für die Metallophthalocyanine jeweils nur ein gemeinsamer Wert für die Stickstoffatome der aza-Brücken und Pyrrolgruppen bzw. für die aza-Brücken und iminischen Stickstoffatome der Pyrrolgruppen (hier auch ALFREDSON ET AL.) genannt. SCHMID ET AL. konnten in einer hochaufgelösten SXPS-Studie für CoPc zeigen, dass es sich tatsächlich um die Superposition zweier gleich intensiver Signale handelt, die sich nur gering (0,4 eV) in ihrer Bindungsenergie unterscheiden und daher die umhüllende Kurve nur ein Maximum aufweist [SCHMID, KAFTAN ET AL., 2012]. Eine geringe Aufspaltung der Signale ist für alle Metallophthalocyanine wahrscheinlich. HÖCHST, GOLDMANN ET AL. konnten an Hand der Signalbreite zeigen, dass, bei gleichartigen Phthalocyaninen der Betrag der Aufspaltung auch von der Natur des zentralen Metallions abhängt [HÖCHST, GOLDMANN ET AL., 1976].

Im Gegensatz zu Porphyrinen (und Phthalocyaninen) weisen Chlorine und Bacteriochlorine, auf Grund hydrierter (d.h. reduzierter) Pyrrolgruppen, kein vollständig (d.h. über das gesamte Molekül ausgedehntes) konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem über alle Kohlenstoff-Atome auf. Tabelle 5.2 zeigt die von KARWEIK ET AL. ermittelten Bindungsenergien von verschiedenen Porphyrinen, Chlorinen und Bacteriochlorinen sowohl als freie Basen als auch mit zentralem Metallion.

Die Chlorine und Bacteriochlorine zeigen eine, im Vergleich zum Porphyrin, erhöhte N1s-Bindungsenergie. Diese betrifft in geringem Maße die „Porphyrin-N-Atome“, d.h. die Stickstoffatome in *nicht*hydrierten Pyrrolgruppen und in signifikantem Maß die „Chlorin- bzw. „Bacteriochlorin-Stickstoffatome“. Die Differenz der Bindungsenergien zwischen den, nun auch im Metalloporphyrin, unterscheidbaren Stickstoffatomen beträgt etwa 1 eV.

KARWEIK UND WINOGRAD erklären diese Beobachtungen mit der Bildung eines elektronenziehenden Zentrums als Ergebnis der Reduktion. Dies führt zu einer Verringerung der Elektronendichte der Stickstoffatome, obwohl an diesen keine unmittelbaren Veränderungen stattfinden. Die Elektronendichte in Chlorinen und Bacteriochlorinen ist daher asymmetrisch verteilt (Symmetriebruch). Die Verringerung der Elektronendichte an den Stickstoffatomen führt zu einer höheren Bindungsenergie. Dieser Effekt ist am stärksten ausgeprägt bei den Stickstoffatomen in hydrierten Ringen. [KARWEIK, WINOGRAD, 1976]

44 Die Differenz zwischen den Werten von einerseits FLUCK und andererseits NILSON bzw. Alfredson beträgt etwa 1,2 eV.

45 Obwohl offensichtlich eine systematische Abweichungen der Werte von FLUCK im Vergleich zu neueren Arbeiten besteht, wurde hier auf diese Werte zurückgegriffen, da sie für verschiedene Metallophthalocyanine vorliegen.

46 Hier wird die Elektronegativitätsskala nach PAULING verwendet. Nach PAULING berechnet sich die Elektronegativitätsdifferenz  $x_A - x_B$  einer Bindung nach

$$0,18\sqrt{\Delta'} = x_A - x_B$$

Mit  $\Delta'$ , der „Ionen-Kovalenz-Resonanzenergie“, die sich aus den Dissoziationsenergien  $D$  berechnen lässt:

$$\Delta' = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$$

Der Faktor 0,18 gilt für kaloriebasierte Einheiten. Früher wurde statt des geometrischen Mittels in der zweiten Gleichung das arithmetische Mittel verwendet. Zur Berechnung von Elektronegativitätsdifferenzen gilt  $x(\text{Fluor}) = 4,0$ . [PAULING, 1962] Neben der EN-Skala nach PAULING existieren auch alternative Skalen, die ähnliche Werte liefern (s. [GORDY, THOMAS, 1956]).



freie Basen Verbindung	=N-H (N1, N3) Pyrrol-N	≡N (N2, N4) Imin-N	Δ BE
H <sub>2</sub> OEP	399,4 ± 0,05	397,4 ± 0,05	2,0
H <sub>2</sub> TPrP	399,3 ± 0,1	397,3 ± 0,1	2,0
H <sub>2</sub> TPP	399,2 ± 0,05	397,2 ± 0,05	2,0
H <sub>2</sub> TPC	399,5 ± 0,05	397,6 ± 0,05	1,9
H <sub>2</sub> TPBC	399,6 ± 0,05	397,8 ± 0,05	1,8
Metalloporphyrine und -chlorine Verbindung	„Porphyrin“-N	„Chlorin“-N	Δ BE
MgTPP	397,8 ± 0,1		
MgTPC	397,8 ± 0,1	398,7 ± 0,1	1,1
ZnTPP	397,8 ± 0,1		
ZnTPC	397,8 ± 0,1	398,7 ± 0,1	1,1
NiTPP	398,5 ± 0,1		
NiTPC	398,5 ± 0,1	399,2 ± 0,1	0,7
CoTPP	398,1 ± 0,1		
CoTPC	398,2 ± 0,1	399,9 ± 0,1	1,1
CuTPP	398,2 ± 0,1		
CuTPC	398,3 ± 0,1	399,3 ± 0,1	1,0
AgTPP	398,5 ± 0,1		
AgTPC	395,6 ± 0,1	400,5 ± 0,1	0,9

Tabelle 5.2.: N1s-Bindungsenergien (in eV) verschiedener Porphyrine P, Chlorine C und Bacteriochlorine BC nach [KARWEIK, WINOGRAD, 1976]. (Die Nummerierung der N-Atome korrespondiert zu Abb. 5.9 a.)

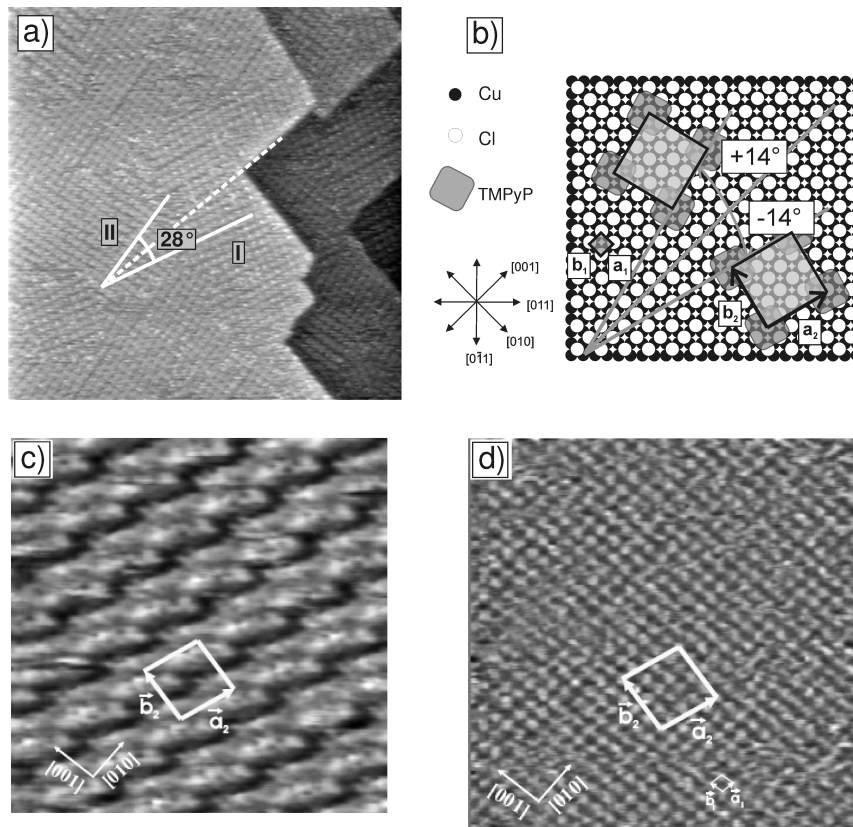
Rechnungen von GHOSH können die von KARWEIK UND WINOGRAD beschriebenen Eigenschaften der freien Porphyrin-Basen, der Chlorine und Bacteriochlorine reproduzieren. Anzumerken ist jedoch, dass die mittels DFT berechneten N1s Bindungsenergien gut mit experimentellen Befunden übereinstimmen; hingegen die mittels *ab initio* Hartree Fock Methoden berechneten Energien nur für das einfachste Porphyrin, bzw. die entsprechenden Chlorine und Bacteriochlorine, akkurate Ergebnisse liefern, nicht jedoch für Porphyrine mit Substituenten in *meso*-Position. [GHOSH, 1997]. Ältere Molekülorbital-Rechnungen<sup>47</sup> (MO), welche KARWEIK UND WINOGRAD referieren, liefern Werte für die Netto-Elektronendichte und korrelieren qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen.

### 5.3.2 TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> bei + 100 mV

Um die Vergleichbarkeit zu den in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Experimenten mit Viologen zu ermöglichen, die zum größten Teil auf dem Substrat Cu(100)/Cl<sup>-</sup> durchgeführt worden sind, steht dieses Substrat auch am Beginn der Arbeiten über Porphyrine. Zunächst werden die Ergebnisse des bei + 100 mV adsorbiertem TMPyP auf diesem Substrat diskutiert, in den folgenden Abschnitten auch bei niedrigerem und *open-circuit* Potenzial.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass bei + 100 mV ohne vorangehendes CV wahrscheinlich die protonierte Form, das Diacid, adsorbiert und eine Reduktion zum Porphodi-

47 Folgende Originalarbeiten werden a.a.O referiert: GOUTERMAN, WAGNIERE, SNYDER, J. Mol. Spectr., 11, 1963, 108–127; und KNOP, FUHRHOP, Z. Naturforsch. B, 25, 1970, 729–734.



**Abbildung 5.13.:** STM Abbildungen und Strukturmodell für TMPyP auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup>. **a)** Übersichtsabbildung mit erkennbaren Stufenkanten.  $65,5 \times 65,5 \text{ nm}^2$ ,  $i_T = 0,6 \text{ nA}$ ,  $U_{\text{Bias}} = 84 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{Work}} = -450 \text{ mV}$  vs. Ag/AgCl. **b)** Strukturmodell von HAI für die beiden Spiegeldomänen, abgeleitet aus STM-Abbildungen mit unterschiedlichen Tunnelparametern. **c)** die adsorbierten TMPyP Molekülionen  $i_T = 0,38 \text{ nA}$ ,  $U_{\text{Bias}} = 256 \text{ mV}$ , und **d)** die darunter liegende Chloridlage,  $i_T = 5 \text{ nA}$ ,  $U_{\text{Bias}} = 225 \text{ mV}$ , bei gleichem Abbildungsmaßstab  $7,9 \times 7,9 \text{ nm}^2$  und Elektrodenpotenzial  $E_{\text{Work}} = -600 \text{ mV}$  vs. Ag/AgCl. STM-Abbildung aus [HAI, 2007D].

methen nur in geringem Umfang erfolgt. Es findet eine Koadsorption von Tosylat-Anionen statt und es können zwei unterschiedliche Chloridspezies identifiziert werden, die auf Koadsorption oder ausgezeichnete Plätze, z.B. Stufenkanten zurückgeführt werden können.

### 5.3.2.1 Struktur des adsorbierten TMPyP

Die strukturelle und elektrochemische Charakterisierung des System Cu(100)-c(2 × 2)Cl-TMPyP wurde von N.T.M. HAI in ihrer Dissertation beschrieben [HAI, 2007D]. TMPyP adsorbiert auf dem Chlorid-bedeckten Substrat spontan unter Bildung einer geordneten Struktur. Die Oberflächenmorphologie der c(2 × 2)-Cl Struktur mit den charakteristischen 90° Stufenkanten bleibt erhalten (s. Abb. 5.13 a). Dies deutet bereits darauf hin, dass die Chloridlage unter den adsorbierten TMPyP Kationen erhalten bleibt.

Die Überstruktur des Porphyrins zeigt eine nahezu quadratische Symmetrie und besteht aus mindestens zwei verschiedenen (Spiegel-)Domänen I und II. Eine dicht gepackte Reihe der Domäne schließt mit einer Stufenkanten einen Winkel von  $(14 \pm 2)^\circ$  ein; der Winkel

zwischen zwei Domänen beträgt  $(28 \pm 2)^\circ$ . Da also die Symmetrie des Substrates nicht auf das Adsorbat übertragen wird, beruht die Strukturbildung wahrscheinlich auf Selbstaggregation und nicht auf einem Templat-Effekt. Auf Grund des abweichenden Winkels sind entlang der Stufenkanten die Reihen der Überstruktur weniger geordnet. [HAI, 2007D]

Abbildung 5.13 b zeigt das von HAI vorgeschlagene Strukturmodell für die beiden Spiegel-domänen. Dieses Modell konnte aus der Überlagerung von STM-Abbildungen mit unterschiedlichen Tunnel-Parametern (s. Abb. 5.13 c,d), aber gleichem Abbildungsmaßstab und Elektrodenpotenzial ermittelt werden. Diese STM-Abbildungen zeigen einerseits die adsorbierten TMPyP Molekülonen,<sup>48</sup> andererseits das darunter liegende Substrat. Aus der Überlagerung lässt sich deren strukturelle Beziehung ermitteln. Zwischen dem Adsorbat und Substrat besteht die – kommensurable – Beziehung:

$$\begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & -1 \\ 1 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

Diese Beziehung zeigt, dass das 2-dimensionale Adsorbatgitter eine quadratische Symmetrie aufweist. Die STM Untersuchungen konnten zeigen, dass die TMPyP Molekülonen flach auf der Substratoberfläche liegen. [HAI, 2007D] Aus den STM-Abbildungen lässt sich jedoch nicht eindeutig erkennen, ob die Pyridiniumgruppen in einer Ebene mit dem Porphyrinkern liegen und die TMPyP Molekülonen vielleicht in sich deformiert sind (z.B. Sattelform).

### 5.3.2.2 XPS-Untersuchung

Für die XPS-Untersuchung wurde nach dem „Electroannealing“ in 10 mM HCl bei + 100 mV bei gleichem Potenzial der Elektrolyt gewechselt (10 mM HCl gegen 1 mM TMPyP in 10 mM HCl). Die Probe wurde während der Adsorption des Porphyrins weitere 5 min auf diesem Potenzial gehalten. Nach dem Elektrolytwechsel wurde das Probenpotenzial nicht zyklisch variiert.

#### 5.3.2.2.1 Übersichtsspektrum

Abbildung 5.14 zeigt das Übersichtsspektrum (gemessen bei  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ ) der beschriebenen Präparation. Neben den bereits, von der Untersuchung der Viologene her bekannten Signalen für die Elemente Cu, C, N, Cl, und O, sind hier zusätzlich S2s und S2p Signale zu erkennen, die auf die Koadsorption von Tosylat-Anionen zurückzuführen sind. Auf die Signale der Anionen – Chlorid und Tosylat – wird weiter unten noch näher eingegangen. Neben dem O1s Signal befindet sich bei etwas höherer Energie ein weiteres, recht breites, Signal. Hierbei handelt es sich um ein ClLVV Auger-Signal<sup>49</sup>.

Auf die Koadsorption kann nicht nur auf Grund der Anwesenheit der S2s und S2p Signale geschlossen werden, sondern auch das Intensitätsverhältnis der C1s und N1s Signale weist darauf hin.

$$\frac{N_C}{N_N} = \frac{J_C}{J_N} = \frac{\frac{506928}{0,10}}{\frac{442756}{0,18}} = 11,5 \quad (5.8)$$

48 In Abb. 5.13 sind die – eigentlich quadratischen – TMPyP Einheiten rechteckig abgebildet. HAI führt dies auf mögliche elektronische Effekte zurück, die zu einer verzerrten Abbildung führen. [HAI, 2007D]

49 Die mittlere kinetische Energie der Cl LVV-Augerelektronen beträgt 181 eV [LA SURFACE]. Bei  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$  erscheint das Signal bei 539 eV. Wegen seiner Breite überlappt es mit dem O1s Signal.

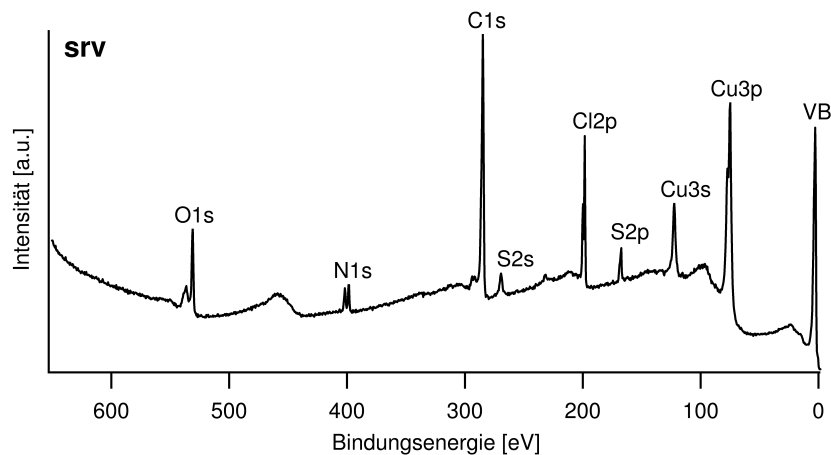


Abbildung 5.14.: Übersichtsspektrum von TMPyP auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl,  $E = +100$  mV. Die PES Signale sind bezeichnet.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

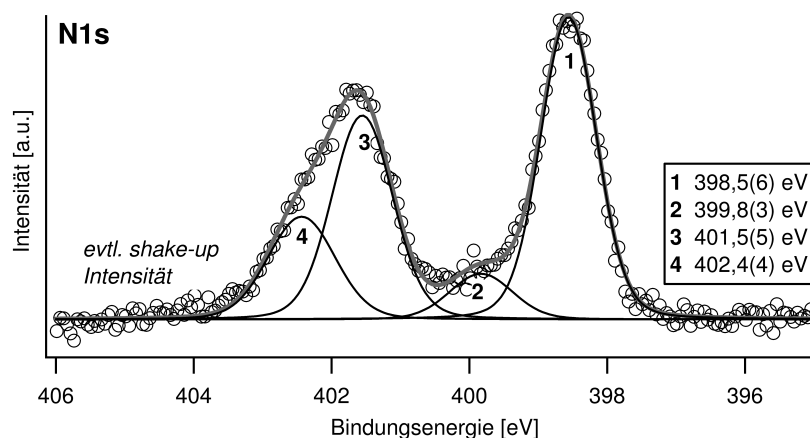
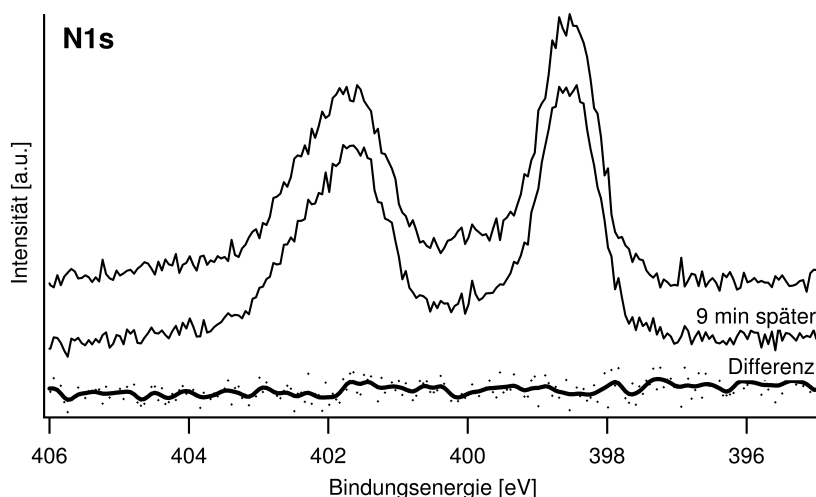


Abbildung 5.15.: N1s Spektrum von TMPyP auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl,  $E_{\text{Work}} = +100$  mV. Angefittet mit vier Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV

Aus der Summenformel des TMPyP-Kations  $C_{44}C_{38}N_8^{4+}$  ergibt sich das Verhältnis  $\frac{N_C}{N_N} = 5,5$ . Der deutlich höhere, experimentell ermittelte Wert kann auf die Anwesenheit von koadsorbierten Tosylat-Ionen als Kohlenstoffquelle zurückgeführt werden. Weiterhin kann in einem geringeren Umfang die Oberfläche auch durch koadsorbiertes Restgas während des Aufenthaltes in der Pufferkammer kontaminiert worden sein.

### 5.3.2.2 Bestimmung des chemischen Zustandes des Adsorbats: Auswertung des N1s Signals

Die Strukturformel der freien Porphyrinbase, wie auch des Porphodimethens (der reduzierten Form), zeigt im Porphyrinkern zwei unterschiedliche Stickstoffatome in den Pyrroleinheiten. Die protonierten oder pyrrolischen Stickstoffatome und die nicht-protonierten oder iminischen Stickstoffatome. Es werden also zwei unterscheidbare Signale gleicher Intensität erwartet. Die in Abschnitt 5.3.1 referierten UHV-Studien an freien Porphyrinbasen und strukturell ähnlichen Phthalocyaninen bestätigen dies auch.



**Abbildung 5.16.:** Vergleich der N1s Signale von TMPyP auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> nach unterschiedlicher Bestrahlungsdauer, sowie das Differenzspektrum (Punkte bzw. deren gleitender Durchschnitt, dicke solide Linie). Ein signifikanter – auf einem Strahlschaden beruhender – Unterschied ist zwischen den beiden Spektren nicht zu erkennen.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

Abbildung 5.15 zeigt das N1s Spektrum nach der Präparation bei + 100 mV ohne Variation des Potenzials während der Adsorption. Deutlich erkennbar ist ein Signal (1) bei etwa 398,6 eV und ein breiterer Bereich, der von zwei Signalen (3 u. 4) hervorgerufen wird, um 402 eV. Die Analyse des Signals durch Anfitzen mit GAUSS-LORENTZ-Kurven offenbart ein weiteres Signal (2) geringer Intensität bei 399,8 eV. Ein  $n \rightarrow \pi^*$  shake-up Peak kann evtl. bei 405 eV, nur schwach vom Untergrund verschieden, vermutet werden.

Anders als bei den Viologen scheint die Form und Intensität des Spektrums, zumindest bei Adsorption auf dem Substrat Cu(100)/Cl<sup>-</sup>, nicht signifikant durch fortwährende Bestrahlung (Strahlschaden, s. Abschn. 4.2.8) beeinflusst zu werden. Abbildung 5.16 zeigt das N1s Spektrum unmittelbar nach Öffnen des Beamshutters und nach einer weiteren Bestrahlungsdauer von 9 min. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Spektren erkennbar und die Differenz der beiden Spektren entspricht nur dem statistischen Rauschen.

Die Signale 3 und 4 mit den Bindungsenergien 401,5(5) eV und 402,4(4) eV können, auf Grund der hohen Bindungsenergie, einer kationischen Stickstoffspezies zugeordnet werden. Der Vergleich mit den Bindungsenergien für Viologen-Dikationen, welche im vorangegangenen Kapitel ermittelt wurden, zeigt, dass es sich um die Pyridiniumgruppen handeln muss. Für die Viologen-Dikationen wurden, je nach Präparationszustand (s. Tab. 4.2), Bindungsenergien zwischen 402,1 eV und 402,5 eV ermittelt; in der Literatur [LIU, NEOH ET AL., 2002; LIU, NEOH ET AL., 2002a; LIU, NEOH ET AL., 2003] werden auch geringere Bindungsenergien von etwa 401,6 eV genannt. Auf Grund der chemischen Verschiebung ist eine Zuordnung zu den Pyridiniumgruppen also möglich. Darüber hinaus weichen diese Bindungsenergien deutlich von den in Abschnitt 5.3.1 referierten Bindungsenergien anderer Arbeitsgruppen für die Kern-Stickstoffatome ab, so dass sicher ausgeschlossen werden kann, dass diese Signale von den Kern-Stickstoffatomen hervorgerufen werden.

Ein weiterer Punkt, der die Zuordnung der Signale 3 und 4 zu den Pyridiniumgruppen plausibel erscheinen lässt, zeigt sich, wenn man die Intensitätsverhältnisse vergleicht. Die Sum-

me der Signale 3 und 4 entspricht 49,3% der Gesamtintensität<sup>50</sup>, die der Signale 1 und 2 Intensität von 50,7%. Da ein TMPyP Molekülion sowohl vier Stickstoffatome im Kern und vier Stickstoffatome in den Pyridiniumgruppen enthält, sollte man für beide Signalgruppen ein Intensitätsverhältnis 50% : 50% erhalten. Die experimentell bestimmten Werte weichen von diesem theoretischen Wert um weniger als 1% ab.

Obwohl die Pyridiniumgruppen im TMPyP alle äquivalent sein sollten, beobachtet man eine Aufspaltung in die beiden Signale 3 und 4. Für das Verhältnis der beiden Signale gilt

$$\frac{J_3}{J_4} = \frac{3}{1} \quad (5.9)$$

Dies deutet darauf hin, dass von den vier Stickstoffatomen in den Pyridiniumgruppen, im Mittel eines ein anderes Verhalten, nämlich eine Verschiebung der N1s Bindungsenergie zu höheren Werten, hin aufweist. Dieser Befund ist schwer zu erklären. XPS ist eine integrale Methode, es kann also aus den vorliegenden Daten nicht geschlossen werden, ob es sich um jeweils eine Pyridiniumgruppe pro TMPyP Molekülion handelt, die ein abweichendes Verhalten aufweist, oder ob alle Pyridiniumgruppen in einem Molekülion tatsächlich äquivalent sind, aber etwa ein Viertel aller adsorbierten TMPyP Molekülionen ein abweichendes Verhalten zeigen. Letzteres könnte vielleicht durch die Adsorption an ausgezeichneten Plätzen wie Stufenkanten oder Domänengrenzen verursacht werden.

Weiterhin ist die Beeinflussung der Bindungsenergie durch koadsorbierte Anionen (s. nächster Abschnitt) möglich; auch hier kann nicht geklärt werden, ob dies einen Teil aller Molekülionen betrifft oder nur eine Pyridiniumgruppe jedes einzelnen Molekülions. Die im weiteren Verlauf diskutierten Ergebnisse auf einer Cu(111)/Cl<sup>-</sup> Oberfläche weisen möglicherweise darauf hin, dass die Bindung von Tosylationen auf den TMPyP Molekülionen nicht so stark ist, dass sie vollständig transferiert werden können.

Auch ein „mismatch“ (Fehlanpassung) zwischen den adsorbierten Molekülionen und dem Substratgitter kann zu einer Änderung der Bindungsenergie führen. In diesem Falle wäre wahrscheinlich je eine Pyridiniumgruppe pro Molekülionen betroffen. Auf einen derartigen „mismatch“ könnte die in einigen STM-Abbildungen von H<sub>AI</sub> beobachtete rechteckige Verzerrung der eigentlich quadratischen TMPyP Molekülionen hinweisen. Die Verzerrung der Molekülionen könnte eventuell auf eine nicht koplanare Stellung der Pyridiniumgruppen zum Porphyrinkern zurückzuführen sein. Eine mittels Molekularmechanik<sup>51</sup> optimierte, allerdings auf die Gasphase bezogene, Struktur der wahrscheinlichen TMPyP Spezies (Diacid, s. Abb.5.17 b) zeigt ein Molekülion, dessen Pyridiniumgruppen einen Winkel von ca. 33° mit der Ebene des Porphyrinkernes einschließen. Arbeiten von CHIRVONY ET AL. weisen ebenfalls auf eine Verzerrung des Porphyrin-Gerüsts auf Grund der Bildung von Diaciden hin [CHIRVONY, VAN HOEK ET AL., 2000].

Da die Intensität der beiden Signale um 402 eV nahezu 50% der Gesamtintensität des N1s

<sup>50</sup> Die Gesamtintensität  $J_{ges}$  ist hier definiert als

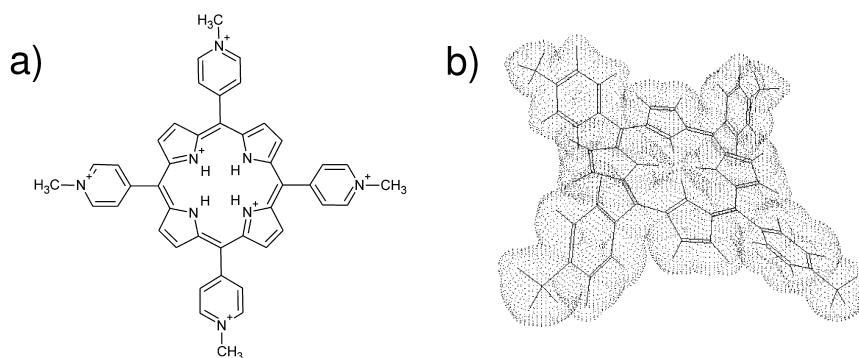
$$J_{ges} = \sum_{n=1}^4 J_n$$

$J_n$  sind die Intensitäten der einzelnen, angeftiterten Signale. Bezieht man die Intensitätsanteile der beiden Signalgruppen auf die durch Integration bestimmte Gesamtintensität  $J_{Int}$ , so erhält man sehr ähnliche relative Verhältnisse, beide Werte sind jedoch etwas kleiner als 50%, da  $J_{ges} < J_{Int}$ , weil die Fläche unter dem gefitteten Spektrum ein wenig klei-

ner ist, als unter dem gemessenen Spektrum (wg. Rauschen).

<sup>51</sup> Die Molekularmechanik („molecular mechanics“) wendet die Gesetzmäßigkeiten der klassischen Mechanik an, um die Struktur von Molekülen zu modellieren. Die potenziellen Energien der Systeme werden mittels Kraftfeldern berechnet.

Für die in Abb. 5.17 b gezeigte Strukturoptimierung wurde der in dem Programm ACD/ChemSketch 12.01 (Freeware) verwendete Algorithmus genutzt. Dieser beruht auf der CHARMM-Parametrisierung der Kraftfelder (s. a. [BROOKS, BRUCCOLERI ET AL., 1983]).



**Abbildung 5.17.:** H<sub>2</sub>TMPyP<sup>6+</sup>: Diacid – die protonierte Form der freien Porphyrin Base. a) Strukturformel und b) optimiertes 3-dimensionale Modell („molecular-mechanics“). Die Pyridiniumgruppen sind nicht koplanar mit dem Porphyrinkern.

Signals entspricht, kann es sich bei dem Signal bei 398,6 eV nur um das Signal der Kern-Stickstoffatome handeln; auf das kleine Signal bei 399,8 eV wird weiter unten eingegangen. Anders als bei den Pyridiniumgruppen würde man für die freie Porphyrin-Base zwei Signale gleicher Intensität erwarten, deren N1s Bindungsenergien sich um knapp 2 eV unterscheiden. Hier beobachtet man nur ein Signal, dessen Bindungsenergie zwischen der Bindungsenergie der iminischen Stickstoffatome (ca. 397,5 eV) und der protonierten Stickstoffatome (399,3 eV) liegt.

Das beobachtete Verhalten deutet also auf eine „Entartung“ der Stickstoffatome hin, wie sie auch bei den Porphyrinen mit zentralem Metallion beobachtet wird. Die Bindungsenergie von 398,6 eV weist ebenfalls darauf hin, da auch im Falle der Metalloporphyrine die experimentell bestimmte N1s Bindungsenergie ungefähr dem Mittel der beiden Bindungsenergien in der freien Base entspricht.

Die Ursache für die Entartung der Stickstoffatome liegt in ihrer Protonierung. Da in recht saurer Lösung (pH 2) gearbeitet wird und oberflächennah ein noch niedrigerer lokaler pH-Wert vorliegt, ist eine Protonierung der iminischen Stickstoffatome, wie in Abschnitt 5.2.1 referiert wurde, wahrscheinlich<sup>52</sup>. Da die positiven Ladungen der Protonen über Mesomerie delocalisiert werden können, sind alle Kern Stickstoffatome äquivalent. Abbildung 5.17 zeigt die Konstitutionsformel und die optimierte 3-dimensionale Struktur (Molekularmechanik) des entsprechenden Diacids.

Für H<sub>2</sub>[H<sub>4</sub>TSP] wird eine Entartung des N1s Signals der Kern-Stickstoffatome von FRIESEN ET AL. beschrieben. Es handelt sich um das Tetrakis(4-sulfonatophenyl)Porphyrin, dessen vier Kern-Stickstoffatome und zwei Sulfonsäuregruppen in 1 M Salzsäure protoniert vorliegen. Wie bei TMPyP wurde nur eine einzige Bindungsenergie für das protonierte Porphyrin ermittelt (s. Tab. 5.1), diese liegt jedoch deutlich höher als das arithmetische Mittel der, von diesen Autoren bestimmten, N1s Bindungsenergien im TPP (Tetraphenylporphyrin). Dies kann aber sowohl durch die Substituenten (Sulfonsäure-/Sulfonat-Gruppen) als auch auf eine Aggregation der Moleküle verursacht werden. [FRIESEN, NISHIDA ET AL., 2009; FRIESEN, WIGGINS ET AL., 2011]

Insgesamt ist die beobachtete Bindungsenergie etwas höher als das Mittel der Bindungsener-

<sup>52</sup> Neben den hier gezeigten XP-Spektren, zeigen in früheren Arbeiten publizierte UV-VIS-Spektren die Protonierung von Porphyrinen in saurer Lösung [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970; YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008].

Da die Protonierung eine Veränderung des  $\pi$ -Elektronensystems bewirkt ist die UV-VIS Spektroskopie sensitiv für derartige Veränderungen des Moleküls.

gien der Kernstickstoffatome in den referierten Literaturstudien. Da die Gesamtladung des TMPyP Kations durch die Protonierung um zwei Elementarladungen erhöht wird, ist diese Beobachtung auch intuitiv zu erwarten. Im Falle der Metalloporphyrine, die Komplexe mit Metallkationen darstellen, beobachtet man eine analoge Erhöhung der Bindungsenergie, die dort (s. oben) schwach mit der Elektronegativität des Zentralatoms korreliert.

Die Beobachtung führt zu dem Schluss, dass die protonierte Form des Porphyrins, das Diacid, auf der Oberfläche adsorbiert. Auf Grund des referierten RedOx-Verhaltens der Porphyrine wäre es eigentlich zu erwarten, dass die reduzierte Form des Porphyrins, ein Porphodimethen, bei dem gewählten Potenzial thermodynamisch stabil sein sollte. Da die experimentellen Befunde aber eher auf ein Diacid hinweisen, welches sich von der freien Base her ableitet, kann angenommen werden, dass es sich hier um eine nicht-reaktive Adsorption handelt. In der – stark sauren (pH 2) – Lösung liegt das Porphyrin als Diacid vor; dieses adsorbiert – weitestgehend – ohne einen Reduktionsschritt. Also ist der präparierte Probenzustand wahrscheinlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, zu erwarten wäre ein Porphodimethen oder Phlorin [NERI, WILSON, 1972]. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass das Potenzial während des gesamten Adsorptionsexperimentes nicht geändert wurde. Ein Porphodimethen mit vollständig protonierten Kernstickstoffatomen ist wenig stabil. Die Protonierung zum Diacid inhibiert daher möglicherweise die Reduktionsreaktion.

Zur weiteren Erklärung muss hier ein Vorgriff auf weitere Experimente erfolgen (s. unten). Es konnte gezeigt werden, dass im Falle der reduzierten Spezies, mutmaßlich dem Porphodimethen, die Bindungsenergie der Kernstickstoffatome ansteigt. Experimentell wurden Bindungsenergien 399,8–400,2 eV ermittelt. Ähnliche Werte wurden bereits für die Chlorine und Bacteriochlorine referiert. Das schwache Signal (2) bei 399,8 eV in Abbildung 5.15 wird daher auf einen kleinen Anteil der reduzierten Spezies zurückgeführt, die thermodynamisch eigentlich zu erwarten wäre.

Die Hypothese einer weitgehend nicht-reduktiven Adsorption des TMPyP wird durch Adsorptionsexperimente unter *open-circuit*-Bedingungen (ocp), d.h. ohne angelegtes äußeres Potenzial, bestätigt. Nach der Elektropolitur wurde der Kristall lediglich in 10 mM Salzsäure emergiert und anschließend erfolgte der Elektrolytaustausch. Die Probe befand sich bis zum Transfer in die UHV-Apparatur ca. 5 min. in Kontakt mit der 1 mM TMPyP Lösung in 10 mM Salzsäure. Abbildung 5.18 zeigt das entsprechende N1s Spektrum.

Das Spektrum kann wiederum mit vier Komponenten angefüttet werden. Die Komponente (1) bei 398,9(8) eV und die Komponente (2), deutlich geringerer Intensität, bei 400,1(6) eV können dem Porphyrinkern zugeordnet werden. Die beiden anderen Komponenten (3) bei 402,2(1) eV und Komponente (4) bei 403,1(2) eV den Pyridiniumgruppen. Das N1s Signal von TMPyP welches unter *open-circuit* Bedingungen adsorbiert, zeigt ebenfalls keinen nennenswerten Einfluss eines Strahlschadens.

Insgesamt sind die Bindungsenergien höher als bei dem bereits vorgestellten Experiment unter Potenzialkontrolle. Eine systematische Abweichung der Bindungsenergien kann jedoch ausgeschlossen werden, da bei anderen Signalen des Experimentes eine derartige Verschiebung nicht beobachtet werden kann. Signal (1) liegt ca. 0,4 eV höher als bei dem Experiment unter Potenzialkontrolle, jedoch deutlich niedriger als im Falle der reduzierten Spezies. Ungewöhnlich hoch liegt die Bindungsenergie der Komponente (4). In anderen Experimenten lag die Bindungsenergie von Pyridiniumgruppen stets zwischen 401,5 eV und 402,6 eV. Allerdings ist eine Bindungsenergie um 403 eV im Falle von Pyridiniumgruppen in der Literatur durchaus bekannt [WEIDENTHALER, LU ET AL., 2005].



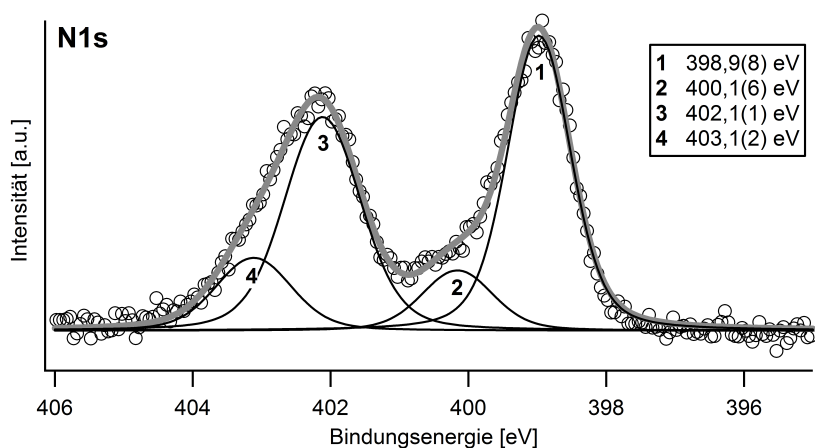


Abbildung 5.18.: N1s Spektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> unter *open-circuit* Bedingungen, angefitet mit vier Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 730 \text{ eV}$

Läge das *open-circuit* Potenzial niedriger als + 100 mV vs. NHE besteht möglicherweise auch eine Potenzialabhängigkeit für die Bindungsenergien der Pyridiniumgruppen, da auch bei negativen Potenzialen (s. dort) eine leicht höhere N1s-Bindungsenergie ermittelt wurde.

Auf Grund der Bindungsenergien der Kern-Stickstoffatome ist davon auszugehen, dass TMPyP unter *open-circuit* Bedingungen vornehmlich nicht-reduktiv adsorbiert. Bei der Komponente (2) handelt es sich wahrscheinlich um die bereits erwähnte – thermodynamisch bevorzugte – reduzierte Porphyrinspezies, die sich allmählich bildet. Die Bildung der reduzierten Spezies (Porphodimethen oder Phlorin) ist – wenigstens kinetisch – nicht allzu begünstigt bei positivem äußeren Potenzial oder unter *open-circuit* Bedingungen.

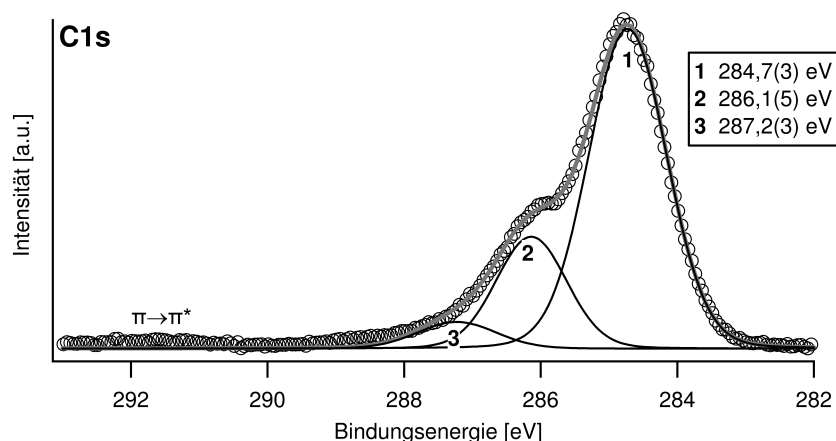
### 5.3.2.2.3 Das C1s Signal – Zuordnung zu Molekülbestandteilen

Es konnte bei den Viologen gezeigt werden, dass die Form des C1s Signals charakteristisch für den chemischen und Redox-Zustand des Adsorbates ist. Es konnte so, ähnlich wie das N1s Signal, als Sonde für den Zustand des Adsorbates eingesetzt werden. Dies ist ähnlich auch bei den Porphyrinen gegeben.

Bei der Diskussion des Übersichtsspektrums dieses Probenzustandes ist bereits erwähnt worden, dass die Intensität des C1s Signals nicht allein durch das adsorbierte Porphyrin verursacht werden kann, da das Verhältnis  $\frac{N_C}{N_N}$  hierfür zu groß ist. Auf Grund der Anwesenheit der S2p Signale wurde ein Teil der C1s Intensität koadsorbierten Tosylat-Anionen zugeschrieben.

Abbildung 5.19 zeigt das entsprechend C1s Detailspektrum, angefitet mit breiten Peaks. Das C1s Signal kann in drei Teilsignale zerlegt werden; (1) 284,7(3) eV, (2) 286,1(5) eV und ein breiteres Signal (3) 287,2(3) eV sowie ein schwaches  $\pi \rightarrow \pi^*$  shake-up Signal um 291 eV. Da das TMPyP Molekülion und die koadsorbierten Tosylatanionen über verschiedene nicht-äquivalente Kohlenstoffatome verfügen ist eine atompräzise Zuordnung nicht möglich. Es kann also nur eine grobe Klassifizierung vorgenommen werden. Aus diesem Grunde ist das Spektrum auch mit breiten Signalen angefitet.

Aus der Struktur des TMPyP ist zu ersehen, dass 20 Kohlenstoffatome an Stickstoffatome gebunden sind, 24 Kohlenstoffatome weisen nur Kohlenstoff-Kohlenstoff oder Kohlenstoff-



**Abbildung 5.19.:** C1s Spektrum von TMPyP auf Cu(100)-c(2×2)-Cl,  $E_{\text{Work}} = +100$  mV. Angefittet mit vier Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV

Wasserstoffbindungen auf. Die Kohlenstoffatome in den C-N Bindungen sollten, wegen der höheren Elektronegativität des Stickstoffes, ein leichtes Elektronendichtedefizit aufweisen und folglich eine höhere Bindungsenergie. Aus dem Verhältnis  $\frac{20}{24} = \frac{1}{1,2}$  sollte das Intensitätsverhältnis in einem Porphyrin Molekülion folgen. Da aber auch die Kohlenstoffatome der koadsorbierten Tosylat-Anionen zu dem C1s Signal beitragen gilt für das Verhältnis:

$$\frac{N_{\text{C-N}}}{N_{\text{C-C}}} < \frac{1}{1,2} \quad (5.10)$$

Das Signal (1) bei 284,7(3) eV kann den Kohlenstoffatomen im TMPyP zugeordnet werden, welche nur Bindungen zu Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen ausbilden sowie zu den Kohlenstoffatomen in den Tosylat-Anionen. Dieser Wert entspricht typischen Bindungsenergien in aromatischen Systemen [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992].

Die beiden verbleibenden Signale müssen demnach den Kohlenstoffatomen zugeordnet werden, welche Bindungen zu Stickstoffatomen aufweisen. Betrachtet man das Intensitätsverhältnis der beiden Signale, so verhalten sie sich wie

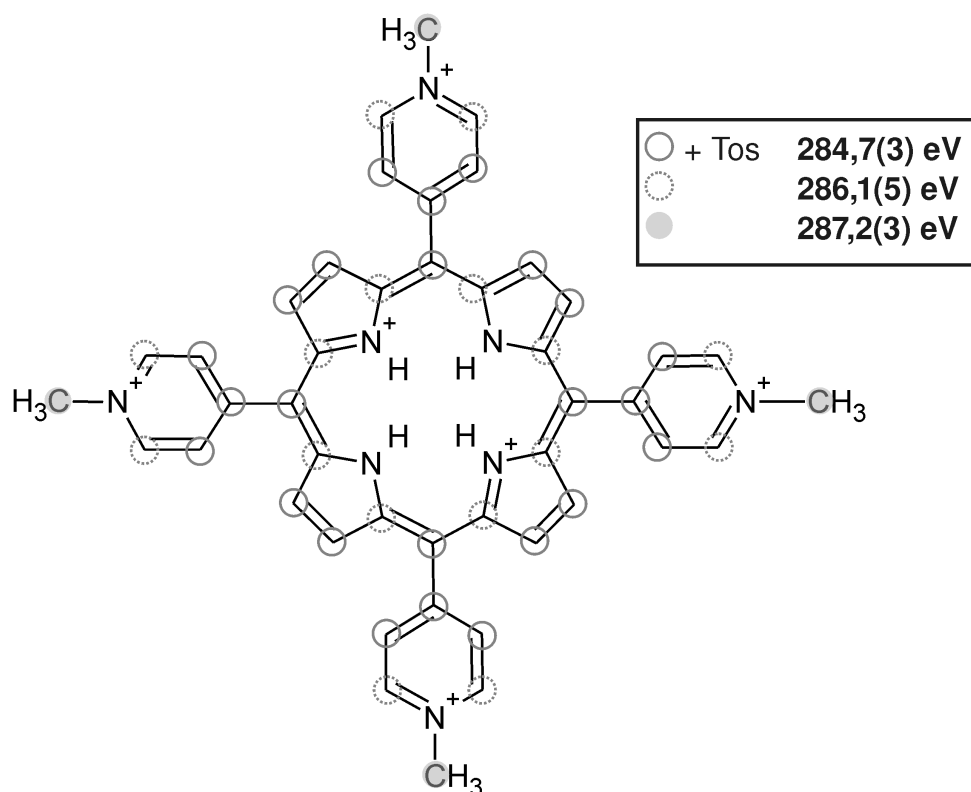
$$\frac{J_{286\text{ eV}}}{J_{287\text{ eV}}} \approx \frac{4}{1} \quad (5.11)$$

Dies ist genau das Verhältnis der Kohlenstoffatome in den Methylgruppen zu den Kohlenstoffatomen in dem aromatischen Ringsystem. Daher ist es plausibel das Signal (3) bei 287,2(3) eV den Kohlenstoffatomen in den Methylgruppen und das Signal (2) bei 286,1(5) eV den Kohlenstoffatomen, welche Bindungen zu den elektronenziehenden, und wenigstens partiell positiv geladenen, Stickstoffatomen zuzuschreiben.<sup>53</sup>

Abbildung 5.20 fasst die vorstehenden Überlegungen zur Zuordnung der ermittelten Bindungsenergien zu Gruppen von Atomen, klassifiziert nach ihren Bindungspartnern, zusammen.

<sup>53</sup> Da es sich bei dem Signal (3) um ein recht breites Signal handelt, kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um ein shake-up Satelliten oder um die Superposition mit einem solchen Signal

handelt. Ein solches shake-up Signal bei Porphyrinen und Phthalocyaninen ist in der Literatur ebenfalls bekannt. [NIWA, KOBAYASHI ET AL., 1974; SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006]



**Abbildung 5.20.:** Zuordnung der C1s Bindungsenergien zu verschiedenen Atomen im TMPyP. Es ist zu beachten, dass die Zuordnung zu *Gruppen* von Kohlenstoffatomen erfolgt, die auf Grund ihrer Bindungspartner klassifiziert werden, und keine atompräzise Zuordnung darstellt.

Den Sattel im C1s Signal bei ca. 286 eV beobachtet man auch, wenn TMPyP unter *open-circuit* Bedingungen adsorbiert (hier nicht gezeigt). Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass es sich dabei um die nichtreduzierte Spezies handelt.

#### 5.3.2.2.4 Die Rolle der Anionen: S2p und Cl2p Signale

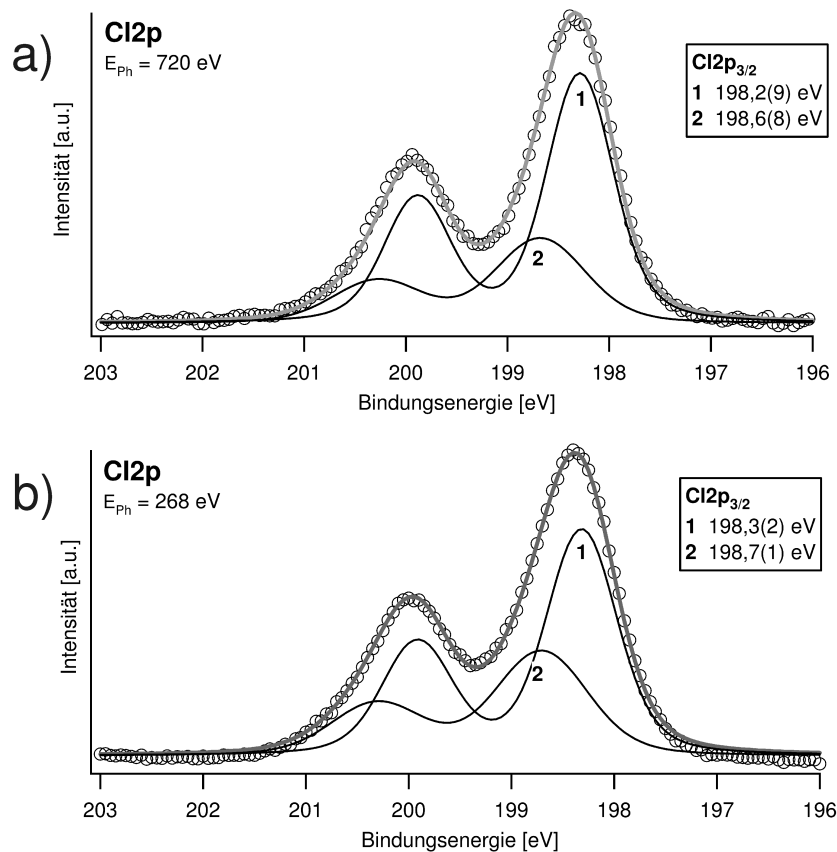
Aus dem Übersichtsspektrum (s. Abb. 5.14) konnte bereits geschlossen werden, dass der untersuchte Probenzustand Chlorid- und Tosylationen enthalten muss. Die Anwesenheit von Chloridionen ist, wegen des verwendeten Substrates, klar und konnte mittels EC-STM Studien auch bestätigt werden [HAI, 2007D]. Die Anwesenheit von Tosylationen jedoch konnte bisher mittels EC-STM noch nicht gezeigt werden.

Abbildung 5.21 zeigt das Cl2p Spektrum, gemessen mit unterschiedlichen Photonenenergien: 720 eV und 268 eV. In beiden Spektren können zwei Komponenten identifiziert werden, deren Bindungsenergien nahezu übereinstimmen. Von denen (1) bei  $\langle E_B \rangle = 198,3$  eV in beiden Spektren die höhere Intensität aufweist und (2) bei  $\langle E_B \rangle = 198,7$  eV<sup>54</sup> liegt. Der Anteil der Komponente (2) am gemessenen Signal ist jedoch, in dem mit  $E_{\text{Photon}} = 268$  eV aufgenommenen Spektrum, höher.

In Abschnitt 3.2.1.0.2 konnte bereits gezeigt werden, dass eine Bindungsenergie von

<sup>54</sup>  $\langle E_B \rangle$  bezeichnet das arithmetische Mittel der bei

$E_{\text{Photon}} = 720$  eV und 235 eV ermittelten S2p Bindungsenergien.



**Abbildung 5.21.:** Cl2p Detailspektren von TMPyP auf Cu(100)-c(2x2)-Cl ( $E_{Work} = +100 \text{ mV}$ ) bei unterschiedlichen Anregungsenergien a) 720 eV und b) 268 eV.

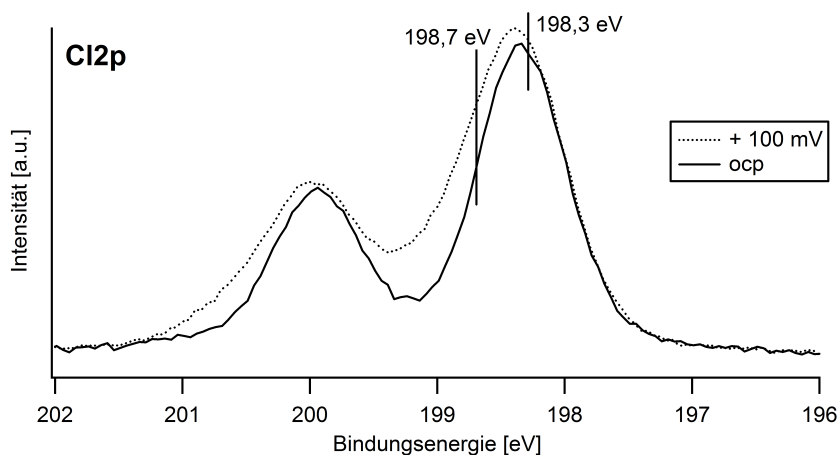
198,3 eV charakteristisch ist für spezifisch adsorbierte Chloridionen auf der Cu(100)-Oberfläche. Das Signal (1) bei 198,2(9) eV bzw. 198,3(2) eV der beiden Cl2p Spektren darf also spezifisch adsorbierten Chloridionen zugeordnet werden.

Das Signal bei 198,7 eV weist, auf Grund der höheren Bindungsenergie, eine tendenziell geringere negative Ladung auf. Dennoch handelt es sich immer noch um einen Wert, wie er typischerweise auch bei Metall- und Alkalimetallchloriden gemessen wird [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Da die relative Intensität<sup>55</sup> dieser Spezies bei geringerer Anregungsenergie zunimmt, muss es sich, senkrecht zur Probenoberfläche, um eine Spezies in einer geringeren Tiefe oder mit geringerer Abdeckung durch andere Adsorbate, welche die Intensität dämpfen, handeln. Möglich wäre es demnach, dass es sich um Chloridionen an ausgewählten Adsorptionsplätzen (z.B. Stufenkanten) oder um koadsorbierte Chloridionen auf oder in der organischen Schicht handelt. Die tatsächliche Ursache ist noch nicht bekannt.

Für die erste Hypothese (Adsorption an ausgezeichneten Positionen, insbesondere Stufenkanten) spricht der STM-Befund von HAI, dass TMPyP nicht an den Stufenkanten adsorbiert und dort ein schmaler Bereich nicht mit TMPyP Molekülonen bedeckt ist. Allerdings müsste man diese Bindungsenergie dann auch in dem TMPyP freien Substrat beobachten, da es

<sup>55</sup> Die Wirkungsquerschnitte müssen hierbei nicht berücksichtigt werden, da zwei Signale des gleichen Elementes, und damit praktisch gleichen Wirkungs-

querschnittes, bei jeweils einer Anregungsenergie verglichen werden.



**Abbildung 5.22.:** Cl<sub>2</sub>p Detailspektrum einer mit TMPyP bedeckten Cu(100)/Cl<sup>-</sup> Oberfläche bei + 100 mV und *open-circuit* Potenzial. Die Spektren sind zur besseren Vergleichbarkeit auf annähernd gleiche Peakhöhen skaliert.  $E_{\text{photon}} = 268 \text{ eV}$ .

auch dort Stufenkanten gibt. Dies wurde allerdings nicht gefunden, so dass es sich nicht um einen alleinigen Effekt von Chloridionen an Stufenkanten handeln kann.

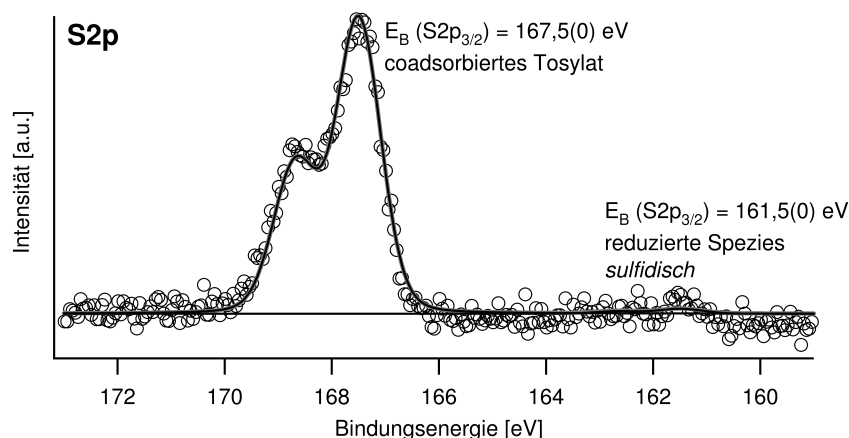
Gegen die zweite Hypothese (Koadsorption) spricht vor allem der Vergleich mit den Cl<sub>2</sub>p Bindungsenergien der reinen Viologensalze<sup>56</sup> (s. Abschn. 4.2.1.2). Dort wurden Cl<sub>2</sub>p Bindungsenergien von 197,5 eV, also ein tendenziell anionischerer Charakter, ermittelt. Allerdings können bei den Pulverproben keine abschirmenden Wirkungen z.B. durch koadsorbiertes Wasser auftreten, die vielleicht hier zu berücksichtigen wären. Für die Hypothese koadsorbiertes Chloridionen spricht allerdings die dort ermittelte N1s Bindungsenergie (402,4 eV), die höher liegt als bei dem Viologen auf spezifisch adsorbierten Chloridionen. Ein Wert, der hier ebenfalls bei den Pyridiniumgruppen beobachtet wurde und vielleicht auf direkte Ionenpaare aus Chloridionen und Pyridiniumgruppen zurückzuführen ist.

Möglich wäre auch noch die Annahme, dass es sich um Chloridionen handelt, die zwar spezifisch auf dem Substrat adsorbiert sind, aber auf Plätzen „zwischen“ adsorbierten TMPyP Molekülen. Dadurch hätten sie eine andere chemische Umgebung, die sich in einer Veränderung der Bindungsenergie niederschlägt.

Vergleicht man aber ein oberflächensensitives Cl<sub>2</sub>p Spektrum der bei *open-circuit* Potenzial präparierten Probe mit dem bei + 100 mV (s. Abb. 5.22), fällt sofort auf, dass das Signal bei Adsorption unter ocp-Bedingungen schmäler ist. Die Intensität zwischen den beiden Maxima ist bei dem Signal, dessen Probe bei + 100 mV präpariert wurde, höher, was auf das oben diskutierte zweite Signal (198,7 eV) zurückzuführen ist. Bei weiter kathodischem Potenzial (s. Abb. 5.31) kann man das zusätzliche Signal ebenfalls nicht mehr (kaum noch) beobachten. Es ist also wahrscheinlich, dass dieses Signal auf eine potenzialabhängige Koadsorption zurückzuführen ist.

Überraschender als die Anwesenheit von Chloridionen ist der Befund, dass auf der Probe auch adsorbierte Tosylationen gefunden werden. Bereits bei der Diskussion des Übersichtsspektrums konnte aus der Anwesenheit der S<sub>2</sub>p und S<sub>2</sub>s Signale geschlossen werden, dass Tosylationen koadsorbiert sein müssen, da eine andere Quelle für die Schwefelsignale – es

<sup>56</sup> Die reinen Viologensalze DBVCl<sub>2</sub> bzw. DPVCl<sub>2</sub> wurden als Pulver direkt auf Goldblech präpariert (Schmierpräparation, s. Abschn. 2.2).



**Abbildung 5.23:** S2p Detailspektrum nach TMPyP Adsorption auf Cu(100)-c(2 × 2)-Cl bei + 100 mV. Die S2p<sub>3/2</sub> Bindungsenergie von 167,5 eV ist typisch für Tosylat-Ionen.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

wird in salzsaurer Lösung gearbeitet – mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Die Signale können also nur auf die Tosylationen, welche als Gegenionen des TMPyP fungieren, zurückgeführt werden.

Die Tendenz zur Koadsorption von Tosylatanionen mit TMPyP wurde auch im Falle einer Interkalationsverbindung von TMPyP in Mangan Thiophosphat berichtet. Dort wurde als Triebkraft eine starke Wechselwirkung zwischen den Pyridiniumgruppen und den Tosylatanionen angenommen, die sogar zu einem Ladungstransfer von den Tosylationen zu den Pyridiumgruppen führen soll. [SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006]

Abbildung 5.23 zeigt das S2p Detailspektrum der Probe, gemessen bei einer Photonenenergie von 720 eV. Man erkennt ein dominantes Signal bei 167,5(0) eV und ein sehr kleines Signal bei 161,5(0) eV. Die Bindungsenergien der beiden Komponenten wurden durch Anfitzen von Gauß-Lorentz-Signalen mit der charakteristischen Spin-Bahn-Aufspaltung (1,18 eV) bestimmt.

Die Strukturen<sup>57</sup> von Sulfat-, Tosylat-, und Sulfitionen sind sehr ähnlich (s. Abb. 5.24), folglich sind auch die S2p Bindungsenergien sehr ähnlich. In Abschnitt 3.2.5.0.4 wurde die S2p Bindungsenergie in Sulfationen zu 168,2 eV bestimmt, die entsprechende Bindungsenergie für Sulfitionen zu 167,5 eV. Diese Werte sind konsistent mit den literaturbekannten Bindungsenergien<sup>58</sup>. [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. Die Oxidationsstufe des Schwefels in Tosylat liegt zwischen der in Sulfat- bzw. Sulfitionen, demnach sollte auch die Bindungsenergie zwischen den Werten für Sulfit und Sulfat liegen. Der hier gefundene Werte (167,5 eV) ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten für die S2p Bindungsenergien in Tosylatgruppen in Polymeren [CRISPIN, MARCINIAK, ET AL., 2003; ZOTTI, ZECCHIN ET AL., 2003], wobei für verschiedene Probenzustände Werte zwischen 166,8–168,3 eV genannt werden.<sup>59</sup>

Das Signal bei 161,5 eV ist nur von geringer Intensität und schlecht definiert. Es kann, auf Grund der Bindungsenergie, einer sulfidischen Schwefelspezies zugeordnet werden. Hierbei

<sup>57</sup> Hier ist die chemische Umgebung der Schwefelatome gemeint.

<sup>58</sup> Die referierten Bindungsenergien umfassen jeweils Intervalle von ca. 1 eV.

<sup>59</sup> Deutlich höhere Bindungsenergien werden von MIKALO, APPEL ET AL. für Tosylat-dotierte (leitende)

Polypyrrole, welche mit kleinen Mengen Silber bedampft werden. Allerdings weisen sämtliche dort genannten Bindungsenergien einen Offset von ca +5 eV gegenüber den sonst üblichen Werten auf. [MIKALO, APPEL ET AL., 2001]

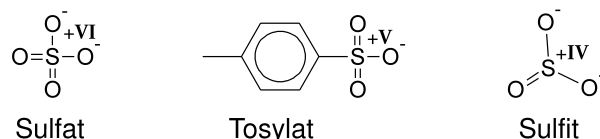


Abbildung 5.24.: Strukturformeln von Sulfat, Tosylat und Sulfit sowie die zugehörige Oxidationsstufe des Schwefels

handelt es sich um ein Strahlenschadenprodukt, dessen Intensität mit fortschreitender Messzeit ansteigt. CRISPIN, MARCINIAK ET AL. beschreiben ähnliche Spezies. Es handelt sich hierbei um Degeneration des Polymers durch Elektronen. In einem Modellexperiment von CRISPIN, MARCINIAK ET AL. wurden die Proben 3 keV Elektronen ausgesetzt<sup>60</sup>. [CRISPIN, MARCINIAK, ET AL., 2003] In den Messungen dieser Arbeit handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Sekundärelektronen, deren Fluss bei Verwendung von brilliantem Synchrotronlicht hoch ist und die Reduktion bewirken. Die Wirkung der Sekundärelektronen ist vergleichbar der Bestrahlung mit Elektronen.

Das S2p Spektrum wurde auch bei einer Anregungsenergie von 235 eV gemessen. Das Verhältnis der integralen Intensitäten<sup>61</sup> des S2p Signals beträgt  $\frac{J_{235}}{J_{720}} = 8,8$ . Das entsprechende Verhältnis der Wirkungsquerschnitte [YEH, LINDAU, 1985] beträgt jedoch  $\frac{\sigma_{S2p}(235)}{\sigma_{S2p}(720)} = 15$ . Die Intensität des Signals steigt also weniger stark an, als die Wirkungsquerschnitte. Für das O1s Signal beobachtet man für Messungen bei 605 eV und 720 eV ebenfalls, dass die Intensitäten nicht so stark wie die Wirkungsquerschnitte steigen, allerdings weniger stark ausgeprägt. Letzteres ist verständlich, da die Schwefelatome in den Tosylationen von Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffatomen annähernd tetraedrisch umgeben sind. Die Sauerstoffatome „schatten“ also das Schwefelatom teilweise ab, somit ist eine oberflächensensitive Messung für das Schwefelatom weniger präzise, als für die Sauerstoffatome. Dennoch zeigen die Messungen, auch bei Berücksichtigung der Messungen für Sauerstoff, dass die „Sulfatgruppe“ des Tosylations nicht die oberste Lage darstellt. Weitergehende Aussagen zum Adsorptionsplatz, z.B. Adsorption in der organischen Schicht zwischen den Porphyrinen oder eine Adsorption mit der (negativ geladenen) Sulfatgruppe auf positiven Ladungszentren der Porphyrine (eine intuitive Schlussfolgerung), können aus den vorliegenden Daten nicht getroffen werden.

### 5.3.2.3 TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup>: Resümee

Das System TMPyP auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> ist an den Anfang des Abschnittes über XPS-Untersuchungen des, in der fest-flüssig Grenzschicht adsorbierten TMPyP gestellt worden, da es sich um das strukturell einfachste und mit EC-STM bestcharakterisierte Substrat Cu(100)-c(2 × 2)-Cl handelt; es bietet die größten Vergleichsmöglichkeiten zu den, in den vorangegangenen Abschnitten dieser Arbeit diskutierten Ergebnissen der Viologene.

Dennoch lieferte dieses System bereits wichtige und überraschende Resultate, welche bei den folgenden Systemen immer wieder beobachtet werden. Die TMPyP-Moleküle liegen in der stark sauren Lösung mit vollständig protoniertem Porphyrinkern vor und adsorbieren auch in diesem Zustand. Dies ist an der Äquivalenz und Bindungsenergie der

60 Crispin, Marciniak et al. haben als Röntgenquelle eine normale (allerdings monochromatische) Al-K $\alpha$  Röntgenröhre verwendet, welche nicht die Intensität von Synchrotronlicht erreichen kann.

vall [165,171] eV nach Normierung und Untergrundabzug.

61 Numerische Integration der Intensitäten im Inter-

Kern-Stickstoffatome zu erkennen. Weiterhin ist überraschend, dass das Molekülionen offenbar als Porphyrin-Diacid und nicht als Porphodimethen adsorbiert. Dies kann zum einen daran liegen, dass es möglich ist, einen metastabilen Adsorbatzustand (Adsorption unter Nichtgleichgewichtsbedingung) zu erreichen oder die Reduktion wegen der Protonierung des Porphyrinkernes gehemmt ist, da ein protoniertes Porphodimethen nicht stabil wäre. Ein weitgehend nicht-reduktiver Adsorbatzustand konnte auch in *open-circuit* Experimenten erhalten werden. Dies deutet darauf hin, dass die Reduktion, zumindest kinetisch, bei positiven oder fehlenden äußeren Potenzial, nicht allzu begünstigt ist.

Auch konnte für die Pyridiniumgruppen keine uniforme Bindungsenergie ermittelt werden; ob die Ursache dafür intramolekulare Verzerrungen oder inäquivalente Adsorptionsplätze sind, ist noch unbekannt. Die abweichenden Bindungsenergien des *open-circuit* Experimentes zeigen, dass die N1s-Bindungsenergien aber sehr stark vom tatsächlichen Adsorbatzustand abhängen.

Weniger überraschend sind die Ergebnisse des C1s Signals. Auf Grund der Komplexität des Molekülions ist eine Entfaltung in atompräzise Beiträge gar nicht erwartet worden. Lediglich die, im Vergleich zum N1s Signal, zu hohe Intensität ist ungewöhnlich. Dies kann aber auf die, nicht erwartete, Koadsorption von Tosylationen zurückgeführt werden. Die Koadsorption von Tosylationen sowie einer zweiten Chloridspezies, zusätzlich zu den spezifisch adsorbierten Chloridionen mit der typischen Bindungsenergie, ist vermutlich mit dem Bestreben erklärbar, einen Zustand zu erreichen in dem die positive Ladung der TMPyP Molekülionen kompensiert wird.

### 5.3.3 TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> bei – 400 mV

#### 5.3.3.1 Struktur des Adsorbates

HAI hat die Struktur von adsorbiertem TMPyP auf einer chloridmodifizierten Cu(100) oberfläche bei verschiedenen Potenzialen mit EC-STM und zyklischer Voltammetrie untersucht. Zwischen der in Abschnitt 5.3.2.1 referierten Struktur des TMPyP im Doppelschichtbereich (Phase I) existieren bei kathodischeren Potenzialen bis zur Wasserstoffentwicklung zwei weitere geordnete Adsorbattstrukturen (Phasen II und III). EC-STM Abbildungen und ein Strukturmodell (mit einer Hartkugeldarstellung des Substrats) sind in Abbildung 5.25 gezeigt. [HAI, 2007D]

Phase II (s. Abb. 5.25 b) wird zwischen – 650 und – 750 mV vs. Ag/AgCl<sup>62</sup> beobachtet. Bei diesem Potenzial liegt das Maximum einer Stromwelle im CV (P<sub>C3</sub>, vgl. Abb. 5.8). Ein hoch aufgelöstes STM-Bild (Abb. 5.25 d) zeigt, dass die Adsorption in zig-zag-Reihen erfolgt. Abbildung 5.25 e zeigt das Strukturmodell. Bezogen auf das Chloridsubstrat besteht die Beziehung

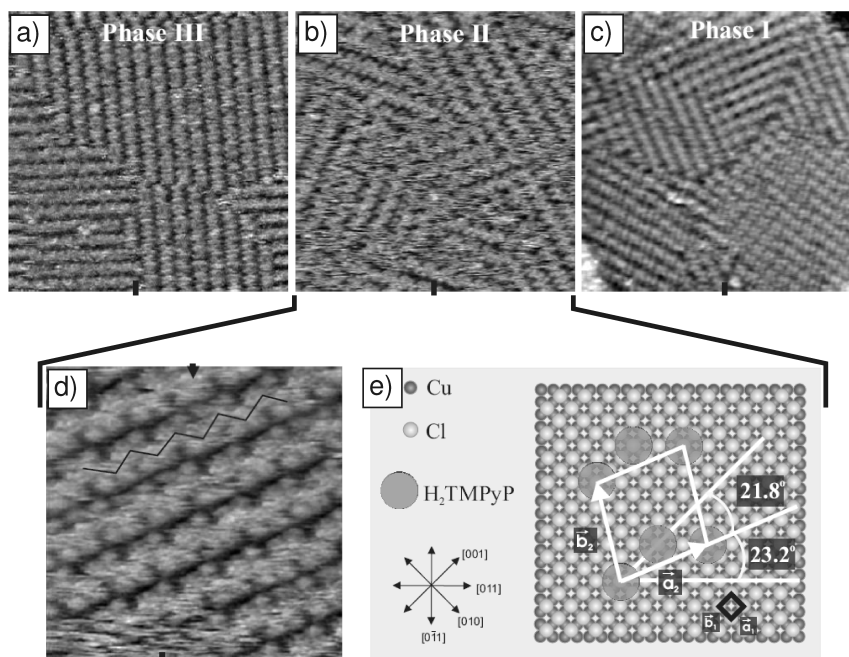
$$\begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,5 & 1,5 \\ -1 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

Aus der Transformationsmatrix ist ersichtlich, dass die Einheitszelle, bezogen auf das Substrat, kleiner ist als bei positiveren Potenzialen. Dies bedingt eine höhere Oberflächenkon-

<sup>62</sup> Das Potenzial der Ag/AgCl Referenzelektrode vs. NHE ist von HAI nicht angegeben. Das genaue Potenzial hängt von der Chloridionenaktivität ab. Aus

den Ergebnissen von HAI kann auf einen Wert von  $E_{\text{Ag/AgCl}} = (300 \pm 100)$  mV vs. NHE geschlossen werden.





**Abbildung 5.25.:** EC-STM Abbildungen von TMPyP auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> bei unterschiedlichen Potenzialen. a) Phase III,  $26,8 \times 26,8 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Bias}} = 201 \text{ mV}$ ,  $E = -800 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . b) Phase II,  $26,8 \times 26,8 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Bias}} = 287 \text{ mV}$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . c) Phase I (Doppelschichtbereich)  $26,8 \times 26,8 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Bias}} = 166 \text{ mV}$ ,  $E = -444 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . d) Hochaufgelöste Abbildung von Phase II (Zig-Zag Struktur)  $10,5 \times 10,5 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{Bias}} = 287 \text{ mV}$ ,  $E = -700 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . e) Strukturmodell der Phase II. Abbildungen aus [HAI, 2007D], Nummerierung angepasst.

zentration des Adsorbats. HAI ermittelte eine ca. 10% höhere Oberflächendichte als bei Phase I (s. Glg. 5.7).

Auch hier ist davon auszugehen, dass es sich um einen weiter reduzierten Zustand handelt. HAI geht von  $[\text{H}_6\text{TMPyP}(-\text{IV})]^{4+}$  aus. Gegenüber dem Phlorin oder Porphodimethen entsteht dieser Zustand bei Aufnahme von zwei weiteren Elektronen.

Auch bei weiterer Potenzialerniedrigung bleibt, anders als auf der iodidmodifizierten Kupferoberfläche, eine geordnete Struktur bestehen. Der Übergang erfolgt nahezu kontinuierlich. Abbildung 5.25 a zeigt die EC-STM Abbildung bei  $-800 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . EC-STM Untersuchungen von HAI konnten bereits zeigen, dass die Chloridionenlage selbst bei stark negativen Potenzialen ( $-950 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ) noch auf der Oberfläche verbleibt, da noch deutliche Stufenkanten erhalten bleiben. Bei diesen Potenzialen findet in reiner Salzsäurelösung bereits die Desorption von Chloridionen statt. Adsorbiertes TMPyP kann also die Desorption von spezifisch adsorbierten Chloridionen verhindern.

### 5.3.3.2 XPS Untersuchung

#### 5.3.3.2.1 Übersichtsspektrum

Abbildung 5.26 zeigt das Übersichtsspektrum ( $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ ) von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> bei einem Emersionspotenzial von  $-400 \text{ mV}$  und nach mehreren CV-Zyklen.

Das Spektrum ähnelt stark dem in Abbildung 5.14. Es sind die gleichen elementspezifischen

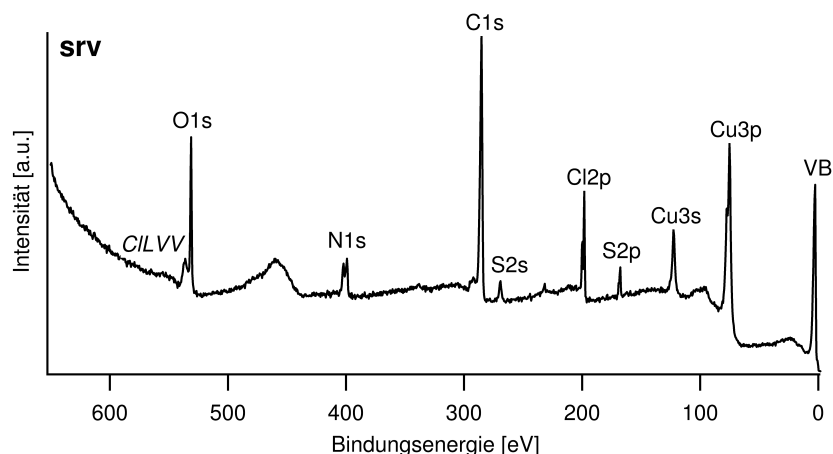


Abbildung 5.26.: TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> bei -400 mV: Übersichtspektrum.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

Signale vorhanden wie im vorstehenden Probenzustand. Auf detaillierte Unterschiede der einzelnen Signale wird weiter unten noch genauer eingegangen.

Der deutlichste Unterschied ergibt sich beim Verhältnis der Intensitäten des C1s Signales zu dem N1s Signal. Wurde im vorhergehenden Abschnitt (s. Abschn. 5.3.2.2.1) ein Kohlenstoff zu Stickstoffverhältnis<sup>63</sup> von 11,5 ermittelt, so beträgt es hier lediglich 7,7. Dieser Wert ist deutlich näher an 5,5. Letztgenannter Wert folgt aus der Summenformel für ein TMPyP-Molekülion ohne Gegenionen. Da der, im Vergleich zum TMPyP Molekülion, höhere Kohlenstoffanteil im Wesentlichen koadsorbierten Tosylationen zugeschrieben wurde, kann man hier schließen, dass ein Teil der koadsorbierten Tosylationen bereits desorbiert ist. Da hier das Potenzial deutlich niedriger ist, handelt es sich nicht um ein ungewöhnliches, sondern sogar um ein erwartetes Resultat.

### 5.3.3.2.2 N1s Signal - Veränderung des Adsorbatzustandes

In früheren Abschnitten ist bereits gezeigt worden, dass das N1s Signal eine gut geeignete Sonde für den chemischen Zustand von stickstoffhaltigen heterozyklischen Molekülen ist. In Abbildung 5.27 sind die N1s Signale von diesem ( $E_{\text{Work}} = -400 \text{ mV}$ , unteres Spektrum) und dem vorangegangenen Probenzustandes ( $E_{\text{Work}} = +100 \text{ mV}$ , oberes Spektrum) dargestellt. Bei der Probe, welche bei negativerem Potenzial präpariert wurde, ist das N1s Signal insgesamt zu höherer Bindungsenergie verschoben.<sup>64</sup> Es ist auch deutlich erkennbar, dass das untere Spektrum offensichtlich nicht mit Komponenten bei gleicher Bindungsenergie wie das obere Spektrum angefüllt werden kann.

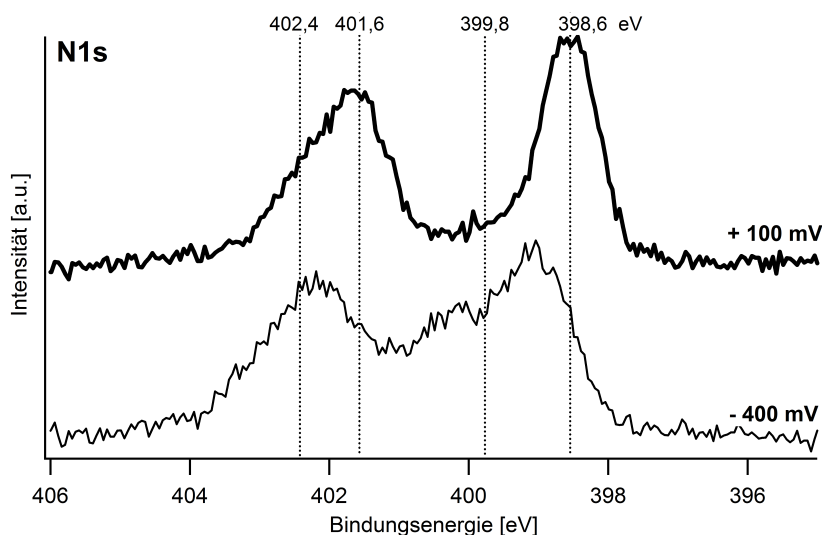
Das Spektrum lässt sich mit vier Signalen gleicher Halbwertsbreite anfitzen. Abbildung 5.28 zeigt das entfaltete Spektrum. Neben einem shake-up Signal bei ca. 404,5 eV sind vier Signale erkennbar: (1) bei 399,0(4) eV, (2) bei 400,3(2) eV, (3) bei 401,9(9) eV und (4) bei 402,8(4) eV.

Die Bindungsenergie keines der Signale entspricht denen des Probenzustandes bei +100 mV.

<sup>63</sup> Nach Berücksichtigung der unterschiedlichen Wirkungsquerschnitte s. Gl. 5.8.

<sup>64</sup> Eine Verschiebung des gesamten Spektrums, z.B. durch fehlerhafte Energiekalibrierung oder Aufladungseffekte, kann ausgeschlossen werden, da die

Cu3p Signale (hier nicht gezeigt) in beiden Experimenten bei gleicher Bindungsenergie liegen.



**Abbildung 5.27.:** Vergleich der N1s Spektren von TMPyP bei + 100 mV und - 400 mV. Die Bindungsenergien aus einem Fit des oberen Spektrums sind eingezeichnet.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

Es liegt offensichtlich ein chemisch verändertes Adsorbat vor. Lediglich das Signal bei - 400,3(2) eV kommt der typischen Bindungsenergie reduzierter Porphyrinspezies – dem Porphodimethen –, dessen Bindungsenergien um 400 eV liegen, einigermaßen nahe. Diese Werte wurde für die reduzierte Spezies auf Cu(111)/Cl<sup>-</sup> und Cu(100)<sup>-</sup> sowie Cu(100) mit Sulfatbedeckung gefunden (s.u.). Das Signal bei 399,0(4) eV liegt nahe bei den Werten einer N-H Einheit in den Pyrrol-Gruppen (399,2 eV [KARWEIK, WINOGRAD, 1976]), aber auch andere Bindungsenergien sind hierfür in der Literatur genannt, die teilweise bereits dem zweiten Signal sehr nahe kommen (s. Tabelle 5.1).

Eine ähnliche N1s Bindungsenergie wie bei Signal (1) findet sich auch bei der Adsorption unter open-circuit Bedingungen. Dort wurde ein Signal mit einer Bindungsenergie von 399,9(8) eV beobachtet. Hierbei könnte es sich demnach um ein Signal handeln, dass auf eine unter ocp-Bedingungen adsorbierte Spezies während des Transferprozesses oder das Produkt einer Rückreaktion (vgl. DBV) zurückzuführen ist. Allerdings zeigen die Signale der Pyridiniumgruppen stärkere Abweichungen vom ocp-Zustand.

Bei dem angelegten Arbeitspotenzial , - 400 mV, sollte bereits eine weitergehende Reduktion des TMPyP – also über den Zustand des Porphodimethens bzw. Phlorins hinaus – erfolgt sein (s. CV in Abb. 5.8). Im Endprodukt der Reduktion, dem Porphyrinogen, liegen „quasi isolierte“ Pyrrol-Einheiten vor, die nicht mehr innerhalb eines aromatischen bzw. mesomeriefähigen Systems liegen. Für isolierte Pyrrol-Moleküle wurde eine N1s-Bindungsenergie von 399,5 eV berichtet [WEIDENTHALER, LU ET AL., 2005].

Auch die Signale „um 402 eV“ erscheinen nun bei höheren Bindungsenergien. Ungewöhnlich hoch ist die Bindungsenergie des Signales (4) mit 402,8(4) eV. Ein ähnlich hoher Wert wurde für Pyridiniumgruppen nach Adsorption unter *open-circuit*-Bedingungen gemessen. Allerdings sind für Pyridiniumkationen (jedoch protoniert und nicht methyliert) in der Literatur auch Werte von 403,2 eV [WEIDENTHALER, LU ET AL., 2005] berichtet worden.

Ein möglicher Grund für die Verschiebung zu höheren Werten könnte die, zumindest teilweise, Desorption von Anionen sein. Die Desorption von Anionen überlagert von der Wasserstoffentwicklung setzt auf der nicht Adsorbat-bedeckten Kupferoberfläche bereits bei

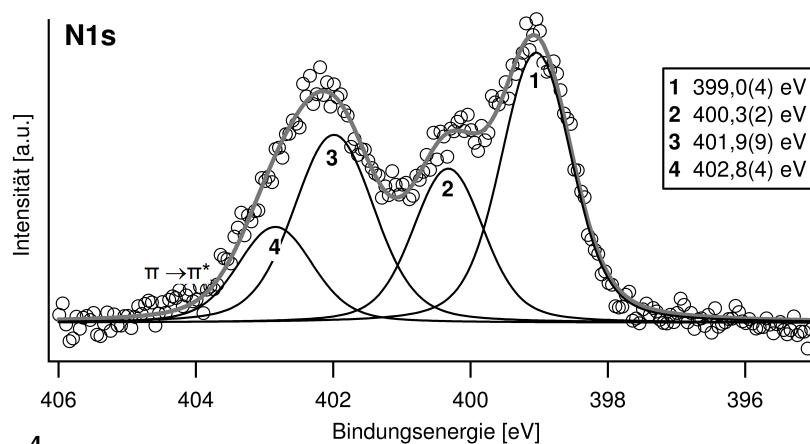


Abbildung 5.28.: N1s Spektrum von TMPyP auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> angefitet mit vier Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

– 350 mV ein. Es ist allerdings nicht unüblich, dass organische Adsorbate sowohl die Anionendesorption wie auch die Wasserstoffentwicklung zu negativeren Potenzialen verschieben können. Dies konnte auch im Falle der adsorbierten Porphyrine gezeigt werden [HAI, 2007D].

Eine Korrelation zwischen „Anionendichte“ und der N1s-Bindungsenergie von Pyridiniumgruppen besteht möglicherweise. In Abschnitt 4.2.1.2 wurden die N1s Bindungsenergien von adsorbierten DBV-Diaktionen mit denen des reinen Salzes auf einem Goldblech verglichen. Im Falle des Goldbleches wurde ebenfalls eine um 0,4 eV höhere Bindungsenergie gefunden als im Falle der adsorbierten Spezies. Eine niedrigere Anionendichte könnte also ursächlich für die höheren Bindungsenergiewerte sein.

Schwierigkeiten bereitet jedoch die Intensitätsverteilung der Signale. Ordnet man die beiden niederenergetischeren Signale den Kern-Stickstoffatomen zu, die beiden anderen den Pyridiniumgruppen, so wäre die von den Kern-Stickstoffatomen verursachte Intensität deutlich größer. Eher unwahrscheinlich erscheint, dass bei dem angelegten Potenzial die Pyridiniumgruppen bereits reduziert werden<sup>65</sup>. Dies gilt umso mehr, wenn man annimmt, dass das TMPyP Molekulation weiter reduziert wird und dabei ein Ringsystem entsteht, das kein vollständig konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem mehr besitzt.

Es handelt sich aber um einen strukturell schlecht definierten Probenzustand. In STM-Untersuchungen konnte bei diesen Potenzialen keine geordnete Adsorbatstruktur mehr beobachtet werden [HAI, 2007D]. Der Verlust eines geordneten Adsorbatzustandes kann zum einen auf die Molekülstruktur des Porphyrinogens zurückgeführt werden, die gegenüber dem Porphyrin, deutlich verzerrt ist, zum anderen auf die Desorption von Anionen, vermutlich aus dem organischen Film (s.u.), was wegen des hier negativen Probenpotenzial möglich ist. Nicht völlig auszuschließen, ist die Bildung von Bi- bzw. Multilagenn aus TMPyP-Molekulationen<sup>66</sup>. In letzterem Falle könnte ein Teil der Pyridiniumgruppen von einer weiteren Lage verdeckt sein. Ebenfalls könnte eine ungünstige Adsorptionsgeometrie in einer Monolage für eine Abschwächung des Signales der Pyridiniumgruppen verantwortlich sein.

<sup>65</sup> In Abschnitt 4.1.2 wurde bereits diskutiert, dass die Reduktion einer Pyridiniumgruppe bzw. einer Pyridiniumgruppe, die nicht in Konjugation mit einem

aromatischen System steht, bei deutlich negativeren Potenzialen als die Wasserstoffentwicklung erfolgt.

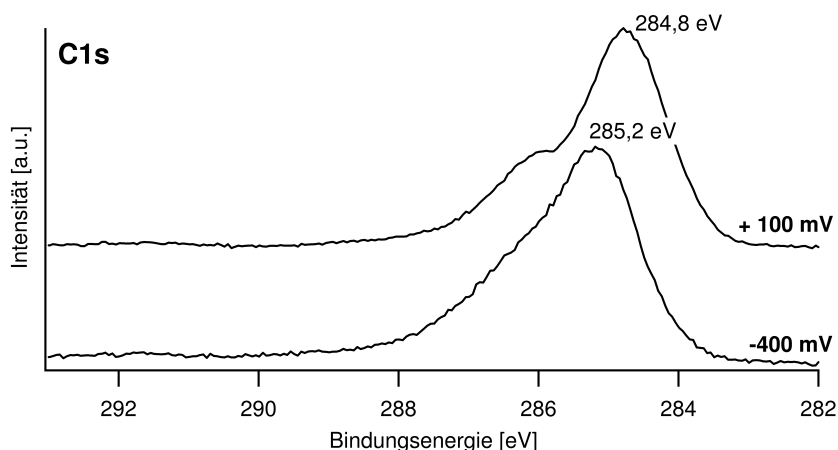
<sup>66</sup> Eine Doppellage von TMPyP Molekulationen wurde auf Cu(111)/Cl<sup>-</sup> beobachtet [HAI, 2007D].

Ohne weitergehende strukturelle Untersuchungen sind diese Hypothesen allerdings spekulativ.

### 5.3.3.2.3 C1s Spektrum – eine weitere Sonde für den chemischen Zustand

Das C1s Signal wird, ebenso wie das N1s Signal, stark vom chemischen Zustand der TMPyP Molekülonen beeinflusst. Ausschlaggebend ist der potenzialabhängige RedOx-Zustand des Adsorbats. Wesentliches Charakteristikum des Probenzustandes bei höherem Emersionspotenzial ist ein Sattel bei 286,2 eV. Man beobachtet insgesamt eine Verschiebung der Signale zu höherer Bindungsenergie.

Abbildung 5.29 zeigt die beiden C1s Spektren von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> bei den unterschiedlichen Emersionspotenzialen. Die Signale sind, der besseren Übersichtlichkeit geschuldet, auf gleiche Peakhöhen normiert. Tatsächlich weist das Spektrum bei einem Emersionspotenzial von + 100 mV eine ca. 1,5fach höhere Intensität auf. Die geringere Intensität des anderen Signales wurde bereits damit erklärt, dass wahrscheinlich ein erheblicher Teil der Tosylat-Anionen (welche ebenfalls zur Intensität des C1s Signales beitragen) desorbiert sind. Hierauf konnte aufgrund des geringeren Kohlenstoff zu Stickstoff-Verhältnisses bei der Diskussion des Übersichtsspektrums geschlossen werden.

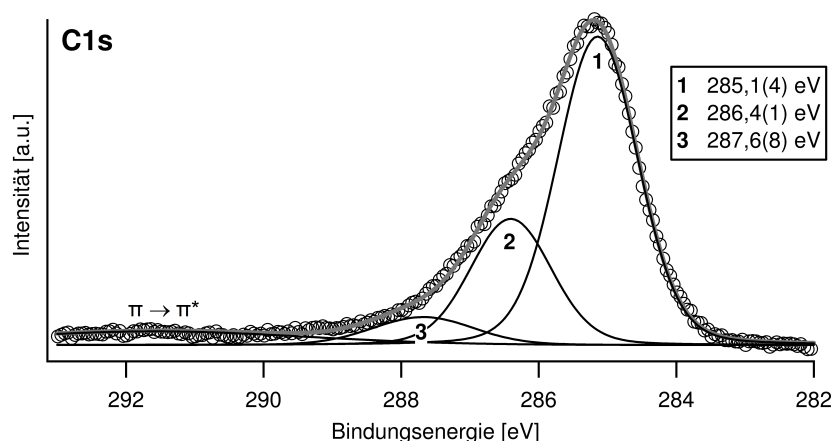


**Abbildung 5.29.:** C1s Spektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> bei verschiedenen Emersionspotenzialen. Oben + 100 mV, unten – 400 mV und mehrere vorhergehende CV-Zyklen.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ . Die Spektren sind auf gleiche Peakhöhen skaliert.

Vergleicht man die Form und Peaklage der beiden Spektren, so fällt auf, dass das obere Signal einen ausgeprägten Sattel bei etwa 286,2 eV aufweist. Weiterhin liegt das Maximum des Signales dort bei niedrigerer Bindungsenergie. Im unteren Spektrum ist der ausgeprägte Sattel einer hangförmigen Schulter gewichen.

Qualitativ wurde diese Abhängigkeit der Signalform vom RedOx-Zustand auch bei der Untersuchung von Viologen beobachtet, wenn man den dikationischen und radikalkationischen Zustand des adsorbierten DBV miteinander vergleicht. Diese Ähnlichkeit ist aber wahrscheinlich zufällig. Zum einen weisen Viologe und Porphyrine erhebliche strukturelle Unterschiede auf, zum anderen wird im Falle des Porphyrins eine erhebliche Desorption von Tosylationen beobachtet, die die C1s Signalform ebenfalls mitbestimmen.

Um die Unterschiede der C1s Spektren genauer zu untersuchen, wird das C1s des – mutmaß-



**Abbildung 5.30:** TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> bei -400 mV: C1s Spektrum angefitet mit vier Komponenten. Das Signal bei 291,6 eV ist ein  $\pi \rightarrow \pi^*$  shake-up Übergang.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

lich reduzierten – Probenzustandes in verschiedene Signalbeiträge zerlegt, indem es mit vier Komponenten angefitet wird.

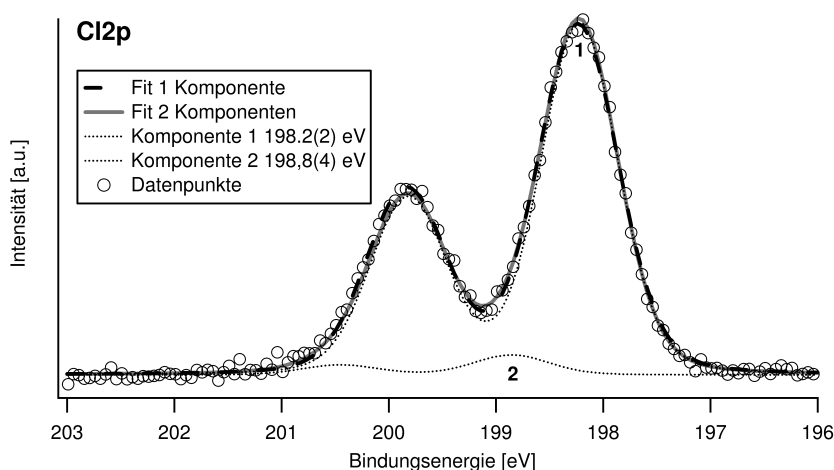
Man erhält, neben einem breiten  $\pi \rightarrow \pi^*$  shake-up-Signal geringer Intensität bei 291,5(8) eV, drei wesentliche Beiträge zum Gesamtsignal, und zwar (1) bei 285,1(4) eV, (2) bei 286,4(1) eV und ein etwas breiteres Signal (3) bei 287,6(8) eV. Wie auch bei anderen angefiteten C1s Signalen dieser Arbeit repräsentieren die einzelnen Fitkurven keine atompräzise Zuordnung, sondern im besten Falle Gruppen von Kohlenstoffatomen ähnlicher Bindungsenergie, was auch zu den breiten Signalen führt. Insbesondere Signal (3) ist sehr breit. Hier ist auch die bereits erwähnte Superposition mit einem shake-up-Signal nicht auszuschließen.

Das Spektrum des Probenzustandes bei  $E_{\text{Emers}} = -400$  mV lässt sich nicht mit Signalen anfiten, deren Bindungsenergien mit den in Abschnitt 5.3.2.2.3 ermittelten Bindungsenergien übereinstimmen. Insgesamt ist eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien bei allen Signalen zu erkennen. Die Interpretation der angefiteten Kohlenstoffsignale ist jedoch deutlich schwieriger als bei anderen Signalen. Auch bei den Untersuchungen zu den Viologenen war es nicht möglich, die C1s Spektren der dikationischen und radikalkationischen Spezies mit Signalen gleicher Bindungsenergie anzufitten.

Ein möglicher Grund für die Verschiebung des Signalmaximums hin zu höherer Bindungsenergie ist die vermutete Desorption der Tosylat-Anionen. Wenn deren Oberflächenkonzentration abnimmt, muss auch der Beitrag der Kohlenstoffatome des Tosylates an der Gesamtintensität des C1s Signales abnehmen. Die Bindungsenergie C1s Elektronen in aromatischen Systemen mit elektronenziehenden Substituenten beträgt typischerweise 284,4 eV bis 284,7 eV [LA SURFACE]. Genau in diesem Energiebereich hat die Intensität des Spektrums stark abgenommen, so dass nicht nur die Intensität, sondern auch die Signalform Hinweise auf die Desorption von Tosylationen liefert.

#### 5.3.3.2.4 Die XP-Spektren der Anionen

Aus dem Übersichtsspektrum dieses Probenzustandes (s. Abb. 5.26) ist bereits ersichtlich, dass auch bei negativem Probenpotenzial Chloridionen und Tosylationen in die chemische Zusammensetzung des Adsorbates eingehen.



**Abbildung 5.31.:** Cl<sub>2</sub>p Detailspektrum von TMPyP auf Cu(100)-c(2×2)-Cl ( $E_{\text{Work}} = -400$  mV), angefitet einerseits mit einer Komponente (gestrichelte schwarze Linie) und andererseits mit zwei Komponenten (gepunktete Linien, Summe: solide graue Linie).  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

Abbildung 5.31 zeigt das Cl<sub>2</sub>p Spektrum des Probenzustands, ( $E_{\text{photon}} = 720$  eV) angefitet mit einer (gestrichelte dicke schwarze Linie) und zwei Komponenten (gepunktete Linien, Summe: solide graue Linie).

Vergleicht man die solide graue und die gestrichelte schwarze Linie, so ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Auch der Unterschied der  $\chi^2$ -Werte, deren Minimierung beim Anfiten angestrebt wird, beträgt nur etwa 1%.<sup>67</sup> Der Anteil der Komponente (2) an der Gesamtintensität ist also nahezu vernachlässigbar. Verglichen hiermit weist die Komponente bei  $E_B = 198,8$  eV in den in Abbildung 5.21 gezeigten Spektren, präpariert bei + 100 mV, eine deutlich höhere relative Intensität gegenüber der Komponente bei 198,3 eV auf.

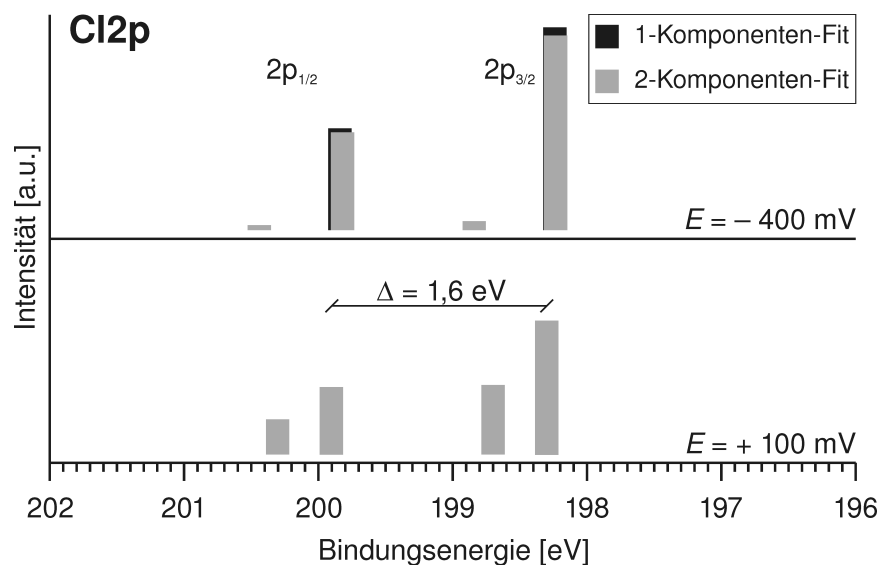
Ferner ist die Bindungsenergie der Komponente (1) um 0,07 eV geringer als bei der Probe, die bei + 100 mV präpariert wurde (s. Abb. 5.21 a). Dieser – verhältnismäßig kleine – Unterschied liegt zwar noch im Rahmen der Messgenauigkeit, kann aber auch auf das deutlich geringere Probenpotenzial zurückzuführen sein. Gleichzeitig ist die Bindungsenergie der Komponente (2) weiter erhöht gegenüber dem Probenzustand bei + 100 mV, wobei dies auch gerade ein Hinweis dafür sein kann, dass diese Komponente eben nicht signifikant zur Gesamtintensität des Spektrums beiträgt.

Abbildung 5.32 zeigt zusammenfassend die Bindungsenergien und die relativen Intensitäten der einzelnen Chloridspezies der Probenzustände bei den beiden unterschiedlichen Potenzialen. Die Signale sind vereinfachend durch Balken dargestellt, deren Höhe die relative Intensität der jeweiligen Spezies an dem  $p_{3/2}$  bzw.  $p_{1/2}$  Signal repräsentiert. Für den Probenzustand, der bei – 400 mV präpariert wurde, sind die Ergebnisse des Fits mit einer Komponente (schwarz) und zwei Komponenten (grau) dargestellt.

Zieht man ergänzend den Befund heran, dass bei + 100 mV die relative Intensität des höherenergetischen Signals bei geringerer Anregungsenergie (268 eV, s. Abb. 5.21 b) gegenüber dem Signal bei 198,3 eV angestiegen ist, weist dies darauf hin, dass dieses Signal Chloridionen zuzuschreiben ist, die senkrecht zur Oberfläche, weniger tief in der organischen Schicht

<sup>67</sup> Die Gauß- und Lorentzbreiten des Signals sind bei dem Fit mit einer Komponente geringfügig größer

(ca. 4%) um eine vergleichbar gute Anpassung zu erreichen.



**Abbildung 5.32.:** Gegenüberstellungen der Bindungsenergien und relativen Intensitäten der Komponenten des Cl<sub>2</sub>p Spektrums für TMPyP auf Cu(100)-(2 × 2)-Cl bei - 400 mV (oben, aus Abb. 5.31) und + 100 mV (unten, aus Abb. 5.21 a). Dargestellt sind jeweils die Intensitäten für das p<sub>3/2</sub> und p<sub>1/2</sub> Signal. Die grauen Balken beziehen sich auf den Fit mit zwei Komponenten, die schwarzen Balken auf den Fit mit einer Komponente. Die Intensitäten sind für beide Probenzustände auf die Spektren mit E<sub>photon</sub> = 720 eV bezogen.

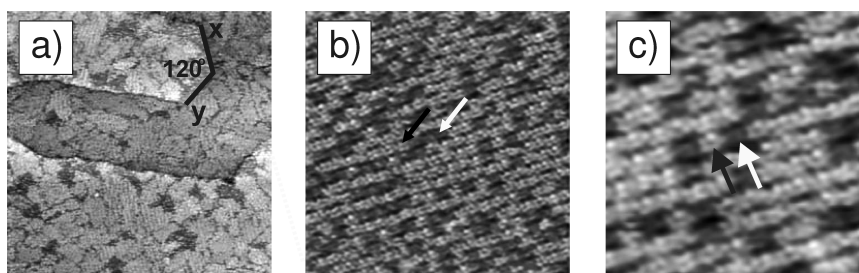
gebunden sind. Diese sind daher wahrscheinlich schwächer gebunden als die spezifisch auf der Kupferoberfläche adsorbierten Chloridionen und desorbieren bei Potenzialerniedrigung leichter. Auf Grund des negativeren Probenpotenzials könnten sie auch entbehrlich sein für den Ausgleich der positiven Ladungen des Adsorbats. Intuitiv scheint es, dass die Chloridionen, die in oder auf der organischen Schicht gebunden sind, leichter desorbieren können, als die Chloridionen zwischen Kupferoberfläche und organischen Adsorbat, welche durch letzteres *hindurch* desorbieren müssen.

Die EC-STM Studien von HAI deuteten bereits darauf hin, dass die Chloridlage auch bei sehr negativen Potenzialen (genannt werden - 950 mV vs Ag/AgCl) bestehen bleibt. Die Anwesenheit einer TMPyP Lage kann eine spezifisch adsorbierte Chloridlage stabilisieren, auch bei Potenzialen, welche kathodischer als das Desorptionspotenzial von Chloridionen in verdünnter Salzsäure liegen. [HAI, 2007D] Das Signal bei 198,2 eV lässt sich daher eindeutig Chloridionen zuordnen, welche auf der Kupferoberfläche adsorbiert sind.

Aus dem Übersichtsspektrum (Abb. 5.26) ist bereits ersichtlich, dass auch hier Tosylationen Bestandteil des Adsorbates sind. Das S<sub>2</sub>p Signal unterscheidet sich, abgesehen von der Intensität, nicht von dem in Abbildung 5.23 und wird deshalb hier nicht gezeigt. Die gemessene S<sub>2</sub>p Bindungsenergie von 167,5 eV zeigt, ebenso wie auch ein Vergleich des Intensitätsverhältnisses der Stickstoff- und Kohlenstoffsignale, die Anwesenheit von Tosylationen an. Die Intensitäten der Signale ermöglichen es, zwei Hypothesen über die Bindungsverhältnisse der Tosylationen abzuleiten.

Das Intensitätsverhältnis der Cl<sub>2</sub>p und S<sub>2</sub>p Spektren entspricht annähernd dem Probenzustand bei + 100 mV; die Intensität beider Signale ist demnach hier gegenüber dem Probenzustand bei + 100 mV in gleichem Ausmaß erniedrigt. Das C/N-Verhältnis deutet zwar immer noch auf Tosylationen hin, ist aber gegenüber dem Probenzustand bei + 100 mV ver-





**Abbildung 5.33.:** EC-STM Abbildung des TMPyP Adsorbats auf Cu(111)/Cl<sup>-</sup>. a) Übersichtabbildung; verschiedene Domänen sowie 120° Winkel an den Stufenkanten sind erkennbar (335 nm × 335 nm;  $I_T = 0,76$  nA;  $U_{Bias} = 443$  mV;  $E_{Work} = -550$  mV vs AgAgCl). Detailliertere Abbildungen mit submolekularer Auflösung zeigen b) (27,5 nm × 28,5 nm;  $I_T = 0,1$  nA;  $U_{Bias} = 245$  mV;  $E_{Work} = -327$  mV vs AgAgCl) und c) (15,13 nm × 15,13 nm;  $I_T = 0,1$  nA;  $U_{Bias} = 245$  mV;  $E_{Work} = -327$  mV vs AgAgCl). Die Pfeile markieren dunkle TMPyP Molekülonen der ersten (unteren) Lage und helle TMPyP Molekülonen der zweiten (oberen) Lage. Abbildungen aus [HAI, 2007D], Nummerierung angepasst.

ringert.<sup>68</sup> Ein Teil der Tosylationen muss also bei dem negativen Potenzial desorbieren und hinsichtlich ihrer Desorptionsneigung müssten dann auch unterschiedlich „stark, gebundene Tosylatanionen existieren.

Aus den Daten lässt sich auch schließen, dass Tosylationen und Chloridionen unterschiedliche Neigung zur Koadsorption in der organischen Schicht aufweisen. Da hier die Chloridspezies bei höherer Bindungsenergie (fast) nicht erkennbar zum Gesamtsignal beiträgt, wäre die Koadsorption bei Tosylationen stärker ausgeprägt, wozu nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen Tosylationen und den TMPyP Molekülonen beitragen können. Die insgesamt geringere Intensität der Tosylationen ließe sich erklären, da im Falle des reduzierten Probenzustandes weniger Anionen zum Ausgleich positiver Ladungen erforderlich wären.

### 5.3.4 TMPyP adsorbiert auf Cu(111)/Cl<sup>-</sup>

#### 5.3.4.1 Unterschiede in der Struktur zu Cu(100)

Chloridionen adsorbieren auf Cu(111) unter Ausbildung einer hydrophoben ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Cl Struktur. In Abschnitt 3.2.2 wird die XPS-Untersuchung dieses Substrates mit Photoelektronenspektroskopie beschrieben. Die Cl2p Bindungsenergie der Chloridionen liegt geringfügig niedriger als auf der Cu(100) Oberfläche.

Die Struktur adsorbierter TMPyP Molekülonen auf diesem Substrat wurde, wie auch die anderen in diesem Kapitel diskutierten Systeme, von HAI mittels *in situ* EC-STM untersucht und die Struktur bei  $E_{Work} = +100$  mV beschrieben. Die Präparation erfolgt analog der auf Cu(100), die Adsorbatstruktur ist jedoch schwieriger abzubilden. Abbildung 5.33 zeigt *in situ* EC-STM-Abbildungen dieser Struktur.

Obwohl das Substrat eine hexagonale Symmetrie aufweist, bilden die TMPyP Molekülonen

68 Bei + 100 mV:  $\frac{N_C}{N_N} = 11,5$   
Bei - 400 mV:  $\frac{N_C}{N_N} = 7,7$

Für das TMPyP-Molekülon ohne Tosylat-Gegenionen erwartet man ein Verhältnis von 5,5

eine Überstruktur quadratischer Symmetrie. Dieser Symmetriebruch weist auf eine hohe Tendenz der Molekülonen zur Selbstaggregation hin. HAI geht davon aus, dass die darunterliegende Chloridlage erhalten bleibt, da die Stufenkanten  $120^\circ$  Winkel aufweisen. Insgesamt werden drei Rotationsdomänen mit unscharfen Domänengrenzen beobachtet. Innerhalb der Domänen existieren dichtgepackte Reihen der TMPyP Molekülonen, welche parallel zu dichtgepackten Chloridreihen verlaufen. [HAI, 2007D]

Innerhalb der abgebildeten TMPyP Molekülonen-Schicht wurden von HAI helle und dunkle Quadrate beobachtet. Dies wurde als Adsorption in zwei Lagen gedeutet. Die hellen Quadrate können TMPyP Molekülonen auf geometrisch äquivalenten<sup>69</sup> Adsorptionsplätzen (relativ zum Substrat) zugeordnet werden, die sich aber in der zweiten Lage befinden. Die Molekülonen in der zweiten Lage sind deutlich mobiler, was auf eine schwächere Bindung zur Oberfläche hindeutet, und lagern sich bereits während der Beobachtungszeit zu größeren, dichter gepackten Bereichen zusammen<sup>70</sup>. Das Auftreten der Doppellage auf dem hexagonalen Substrat kann möglicherweise damit erklärt werden, dass die Oberflächenkonzentration und damit die negative Ladung an der Oberfläche im Falle der hexagonal gepackten Chloridionen höher ist als in der quadratischen Struktur auf Cu(100). In der Folge könnten mehr positiv geladene TMPyP Molekülonen angezogen werden. [HAI, 2007D]

#### 5.3.4.2 Untersuchung mit Photoelektronenspektroskopie

Ein wesentlicher Unterschied zur TMPyP Adsorption auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> ist die Bildung einer Doppellage auf Cu(111) unter sonst gleichen Bedingungen. Daher ist es von besonderem Interesse, die Photoelektronenspektren dahingehend auszuwerten, ob Unterschiede zu den Ergebnissen auf Cu(100) erkennbar sind, die auf TMPyP Molekülonen in unterschiedlichen Schichten hinweisen.

##### 5.3.4.2.1 Das N1s Spektrum

Das N1s Spektrum ist die bewährte Sonde für den chemischen Zustand des Adsorbats. Nach elektrochemischer Präparation des Substrates wurde der Elektrolyt unter Potenzialkontrolle bei + 100 mV gewechselt<sup>71</sup> und bei diesem Potenzial TMPyP fünf Minuten lang adsorbiert. Abbildung 5.34 zeigt das N1s Detailspektrum.

Das Signal lässt sich mit vier Signalen anfitten. Wobei zwei die Signale (1) bei 398,6(0) eV und (2) bei 399,9(0) eV dem Porphyrinkern zugeordnet werden können. Die beiden anderen Signale (3) bei 401,6(8) eV und (4) bei 402,7(8) eV auf Grund ihrer chemischen Verschiebung den Pyridiniumgruppen.

Bei den Signalen, die dem Pyridiniumkern zuzuordnen sind, dominiert das Signal bei 399,9 eV, welches als charakteristisch für die reduzierte Spezies identifiziert worden ist. HAI beschreibt bei diesem System, auch bereits bei diesem Potenzial, einen kontinuierlichen kathodischen Strom, der auch nach mehreren CV-Zyklen nicht zum Erliegen kommt [HAI, 2007D]. Damit kann das charakteristische Signal mit dem Vorliegen einer reduzierten Spezies erklärt werden, und eine nicht-reaktive Adsorption, wie sie auf Cu(100) beobachtet wurde, ist unwahrscheinlich. Die Form des C1s Spektrums (hier nicht wiedergegeben) entspricht

69 Hierunter ist die 2-dimensionale Äquivalenz der Adsorptionsplätze relativ zum Chlorid bzw. Kupfersubstrat zu verstehen.

70 Die bevorzugte Bildung größerer, geschlossener Adsorbatbereiche auf Kosten einzelner kleiner Adsor-

batbereiche (oder auch Tropfen bzw. Kristalle) ist ein bekanntes Phänomen und wird als OSTWALD-Reifung [OSTWALD, 1900] bezeichnet.

71 Von 10 mM HCl zu 1 mM TMPyP in 10 mM HCl.

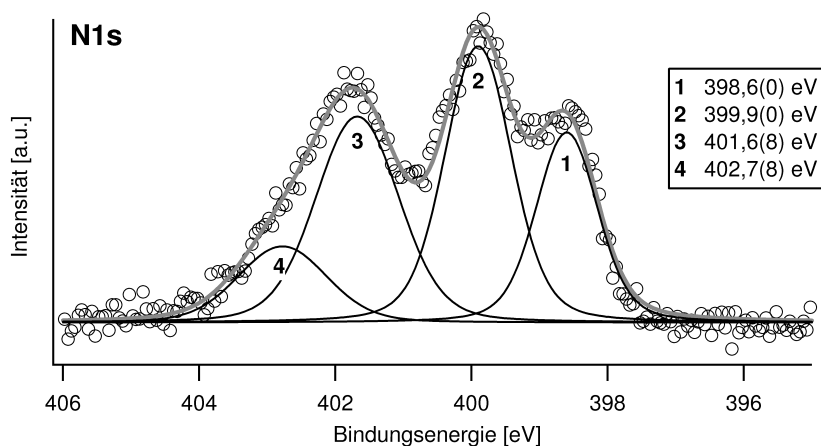


Abbildung 5.34.: N1s Spektrum von TMPyP auf Cu(111)/Cl<sup>-</sup>  $E_{\text{Work}} = +100$  mV, angefitet mit vier Komponenten.  $E_{\text{Photon}} = 720$  eV.

weitestgehend dem in Abbildung 5.30 gezeigten Spektrum. Auch dieser Befund ist im Einklang mit der Annahme einer reduzierten Spezies.

Das Signal (1) weist auf die nicht-reduzierte Spezies hin. Dabei könnte es sich um TMPyP Molekülonen in der zweiten Lage handeln welche vielleicht nicht-reduktiv adsorbieren. In diesem Fall müsste ein oberflächensensitiveres N1s Spektrum, in diesem Fall bei  $E_{\text{Photon}} = 472$  eV, eine signifikant andere Signalverteilung liefern. Ein bei dieser Anregungsenergie gemessenes Spektrum (hier nicht gezeigt) zeigt jedoch eine nahezu identische Intensitätsverteilung, so dass diese Hypothese ausgeschlossen werden kann.<sup>72</sup> Daher ist wahrscheinlicher, dass ein gewisser Anteil des adsorbierten TMPyPs noch nicht reduziert ist.

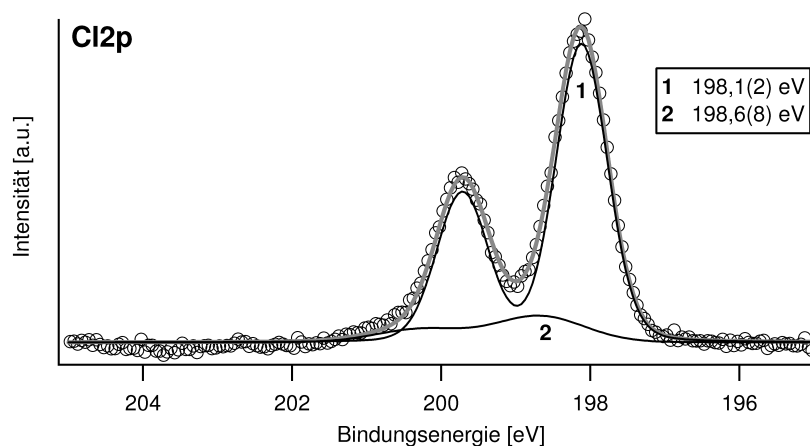
Für die Adsorption des TMPyP kann dann geschlossen werden, dass zunächst eine nicht-reduktive Adsorption stattfindet und die adsorbierten Molekülonen in endlicher Zeit auf der Oberfläche reduziert werden. Eine Oberflächenreduktion bei Potentialen oberhalb der Reduktion im Lösungsvolumen ist auch bei den Viologen beobachtet worden.

Dass die N1s Spektren bei unterschiedlichen Anregungsenergien keine signifikanten Unterschiede aufweisen, deutet darauf hin, dass die zweite Lage der TMPyP Molekülonen nicht transferiert wird. Da in diesem Fall ein Unterschied der chemischen Umgebung wahrscheinlich wäre, müssten auch die beiden Spektren bei unterschiedlicher Anregungsenergie deutlichere Unterschiede aufweisen. Zur weiteren Klärung dieser Frage werden aber auch noch die Spektren der anionischen Spezies untersucht.

Da bereits von HAI beobachtet wurde, dass die Molekülonen der zweiten Lage erheblich mobiler als jene der ersten Lage sind, kann eine erheblich schwächere Bindung dieser Molekülonen in der Grenzschicht vermutet werden. Eine Desorption der zweiten Lage beim Transfer ist also plausibel. Auch der von HAI beobachtete kontinuierliche kathodische Strom unterstützt die Annahme einer mobilen Schicht schwach gebundener Molekülonen, die in einem dynamischen Gleichgewicht mit nichtreduzierten Molekülonen aus dem Lösungsvolumen stehen.

<sup>72</sup> Auch eine Eintrocknung des Elektrolyten nach dem Transfer kann ausgeschlossen werden, da Signale die

davon verursacht werden, ebenfalls in einer oberflächensensitiven Messung auffallen müssten.



**Abbildung 5.35:** Cl2p Spektrum nach TMPyP Adsorption  $E_{\text{Work}} = +100$  mV auf Cu(111)/Cl<sup>-</sup>, angefitzt mit zwei Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

#### 5.3.4.2.2 Die XP Spektren der Anionen

Wie auf Cu(100) beobachtet man auch auf Cu(111) die Adsorption von Chloridionen und Tosylationen<sup>73</sup>, erkennbar an den Cl2p und S2p Signalen.

Das Cl2p-Spektrum (s. Abb.5.35) kann mit zwei Komponenten angefitzt werden, einer dominanten Komponente (1) bei 198,1(2) eV und einer breiteren Komponente (2) bei 198,6(8) eV. Die Intensität der letztgenannten Komponente beträgt 9% der Hauptkomponente. Oberflächensensitivere Spektren (268 eV, hier nicht gezeigt) unterscheiden sich nicht wesentlich.

Die Bindungsenergie der Hauptkomponente weist auf spezifisch adsorbierte Chloridionen hin. Auch ohne organische Adsorbate wurde auf Cu(111) eine etwas niedrigere Bindungsenergie beobachtet als bei der Cu(100) Oberfläche (s. Abschn. 3.2.2). Bei der Komponente mit höherer Bindungsenergie könnte es sich um Chloridionen handeln, die in der organischen Schicht koadsorbiert sind. Die vergleichsweise hohe Bindungsenergie weist auf eine geringere negative Ladungsdichte hin. Dies könnte auf einen „Ladungstransfer“ zu einem – stark elektronenziehenden – Bindungspartner zurückzuführen sein. Diese Spezies wurde bereits bei den vorangegangenen Experimenten auf einer Cu(100) Oberfläche beobachtet und dort einer Chloridspezies zugeschrieben, die in oder auf der organischen Schicht adsorbiert. Allerdings war der Anteil dieser Spezies an der Gesamtintensität höher.

Die Auswertung des S2p Spektrums (s. Abb. 5.36) zeigt wiederum Tosylationen an. Diese können auf Grund ihrer Bindungsenergie (167,5 eV) identifiziert werden. Daneben wird eine weitere Spezies bei deutlich höherer Bindungsenergie (169,1 eV), wie auch schon in anderen Experimenten, beobachtet.

Ein oberflächensensitivere Spektrum liefert auch hier keinen Hinweis auf unterschiedliche Tosylatspezies in der Grenzschicht. Dies stimmt jedoch mit dem Befund auf der Cu(100) Oberfläche überein (s. dort).

Sowohl die Auswertung der N1s Spektren als auch der Spektren der (ko)adsorbierten Anionen liefert keinen Hinweis auf eine zweite Lage der TMPyP-Molekülonen. Als wahrschein-

<sup>73</sup> Da die verwendeten analysereinen Reagenzien keine Schwefelverbindungen enthalten, kann das S2p

Signal nur durch koadsorbierte Tosylationen verursacht werden.

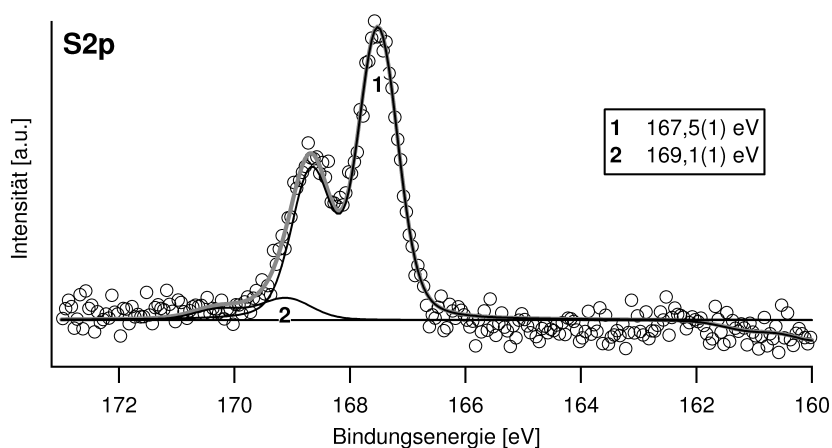


Abbildung 5.36.: S2p Spektrum nach TMPyP Adsorption  $E_{\text{Work}} = +100$  mV auf Cu(111)/Cl<sup>-</sup>, angefitzt mit zwei Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

lich wird angesehen, dass diese Lage erheblich schwächer gebunden ist als die erste Lage und daher nicht oder nur in sehr geringem Maße in das UHV transferiert werden kann. Für eine Desorption dieser Lage spricht auch, dass der Anteil der Chloridspezies bei höherer Bindungsenergie geringer ist als bei den Experimenten auf einer Cu(100) Oberfläche. Da diese Spezies wahrscheinlich auf oder in der organischen Schicht adsorbiert, desorbiert sie möglicherweise mit der zweiten TMPyP Lage. In diesem Falle wären die Chloridionen stärker an die Pyridiniumgruppen der Molekülonen in der zweiten Lage gebunden. Dies würde gleichzeitig nahelegen, dass diese Chloridspezies *auf* der ersten TMPyP adsorbiert.

### 5.3.5 TMPyP adsorbiert auf sulfatbedecktem Cu(100)

#### 5.3.5.1 Struktur des adsorbierten TMPyP

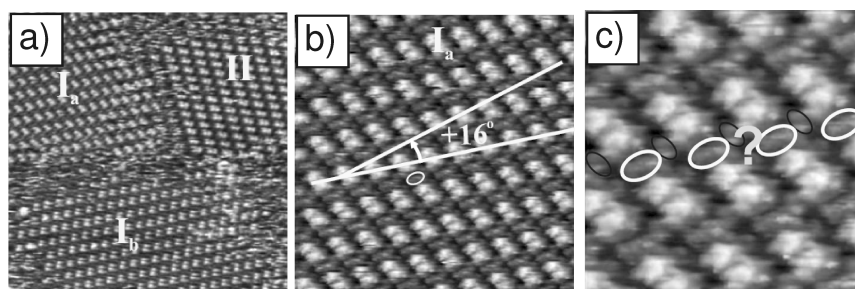
Sulfationen bilden auf Cu(100) kein geordnetes Adsorbat, dessen Struktur mit dem ECSTM<sup>74</sup> aufgelöst werden kann [VOGT, LACHENWITZER, ET AL., 1998]. Experimente mit CV und Infrarotspektroskopie haben allerdings gezeigt, dass Sulfationen dennoch auf Cu(100) adsorbieren, wenn auch unter Bildung eines mobilen Filmes [KOGA, WATANABE ET AL., 2001].

HAI konnte zeigen, dass auch auf einer sulfatbedeckten Cu(100) Oberfläche TMPyP Molekülon unter Ausbildung einer geordneten Struktur adsorbieren. Abbildung 5.37 zeigt EC-STM Aufnahmen von TMPyP bei  $-150$  mV vs. RHE. Zu anderen Potenzialen liegen keine STM-Daten von diesem System vor.

Die TMPyP Molekülonen bilden bei der Adsorption Reihen. Es existieren zwei Domänen, die einen Winkel<sup>75</sup> von etwa  $90^\circ$  bilden (s. Abb. 5.37 a). Die intermolekularen Abstände in den Reihen sind geringer als die Abstände zwischen den Reihen. Letztere Abstände sind

<sup>74</sup> Mit Hilfe des EC-STM kann lediglich die  $(1 \times 1)$  des darunterliegenden Kupfers – diffus – aufgelöst werden. [VOGT, LACHENWITZER, ET AL., 1998; HAI, 2007D]

<sup>75</sup> HAI hat experimentell einen Winkel von  $92^\circ$  bestimmt, führt die Abweichung vom rechten Winkel aber auf eine Driftverzerrung zurück. [HAI, 2007D]



**Abbildung 5.37:** EC-STM Abbildungen von TMPyP in einer Sulfat-modifizierten Cu(100) Grenzfläche. **a)** Geordnete Struktur in Reihen mit unterschiedlichen Domänen.  $83,2 \times 83,2 \text{ nm}^2$ ,  $I_t = 0,1 \text{ nA}$ ,  $U_{\text{Bias}} = 165 \text{ mV}$ . **b)** Detailansicht einer einzelnen Domäne. Die TMPyP Molekülonen werden mit zwei hellen, rechteckigen Bereichen dargestellt.  $10,88 \times 10,88 \text{ nm}^2$ ,  $I_t = 0,1 \text{ nA}$ ,  $U_{\text{Bias}} = 158 \text{ mV}$ . **c)** Detailansicht in submolekularer Auflösung. Zwischen den TMPyP Reihen sind helle Punkte zu erkennen.  $5,5 \times 5,5 \text{ nm}^2$ ,  $I_t = 0,1 \text{ nA}$ ,  $U_{\text{Bias}} = 302 \text{ mV}$ . **a-c)**  $E_{\text{Work}} = -150 \text{ mV}$  vs. RHE. Abbildungen aus [HAI, 2007D], Nummerierung angepasst.

größer als bei anderen von HAI untersuchten Systemen.<sup>76</sup> Innerhalb der Reihen sind alle Molekülonen gleichartig orientiert, die Molekülachse schließt mit der Richtung der Adsorbatriehen einen Winkel von  $(16 \pm 2)^\circ$  ein. Durch Messungen bei unterschiedlichen Tunnelbedingungen konnte eine TMPyP Überstruktur bezüglich des Kupfergitters bestimmt werden: Cu(100)- $c(16 \times 6)\text{rect-TMPyP}$ . Interessant ist dieser Struktur ist einerseits, dass sich eine geordnete Struktur auf einem mobilen – nicht periodisch geordnetem – Substrat ausbildet, andererseits schlägt sich die Symmetrie ( $90^\circ$  Winkel) der Kupferoberfläche im Adsorbat nieder. Der erste Punkt weist auf eine Struktur hin, die durch Selbstaggregation entsteht, während der zweite Befund einen Templateffekt der Kupferoberfläche nahe legt. [HAI, 2007D]

Die TMPyP Molekülonen werden als zwei helle Rechtecke mit einer Spiegelebene in der Mitte dargestellt (s. Abb. 5.37 b), HAI geht davon aus, dass es sich hierbei um Molekülonen in der Oxidationsstufe (–II) handelt. Bei submolekularer Auflösung (s. Abb. 5.37 c) konnte HAI zwischen den TMPyP Molekülonen helle Punkte beobachten. Als wahrscheinlichste Erklärung sieht sie darin koadsorbierte Sulfationen, die möglicherweise einen immobilisierenden Effekt für die adsorbierten TMPyP Molekülonen haben. [HAI, 2007D]

### 5.3.5.2 XPS Untersuchung der Adsorbatzustände

#### 5.3.5.2.1 Das N1s Spektrum – Sonde für den RedOx-Zustand

Der RedOx-Zustand der adsorbierten TMPyP-Molekülonen wird wiederum mit Hilfe des N1s Signals bestimmt. Der Einfluss des Adsorptionspotenzials auf den RedOx-Zustand und die damit verbundene Änderung des N1s Signals der Stickstoffatome des Porphyrinkernes wird im Folgenden gezeigt.

Abbildung 5.38 zeigt das N1s Detailspektrum bei einem Adsorptionspotenzial von + 100 mV. Bei gleichem Potenzial erfolgte der Elektrolytwechsel von 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu dem TMPyP-haltigen Elektrolyten (1 mM TMPyP in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach dem Elektrolytwechsel wurde das Potenzial bis zum Transfer in die UHV Apaparatur 5 min gehalten.

Das N1s Signal wird mit vier Signalen angefitet und kann in folgende Beiträge zerlegt wer-

<sup>76</sup> Der Abstand zwischen zwei TMPyP Molekülonen innerhalb einer Reihe beträgt 1,54 nm, der Reihenabstand 2,19 nm. Die Oberflächenkonzentration be-

trägt  $\Gamma_{\text{max}} = 3,18 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  bzw. der Bedeckungsgrad bezogen auf die Kupferatome  $\theta_{\text{Cu}} = 0,021$ . [HAI, 2007D].

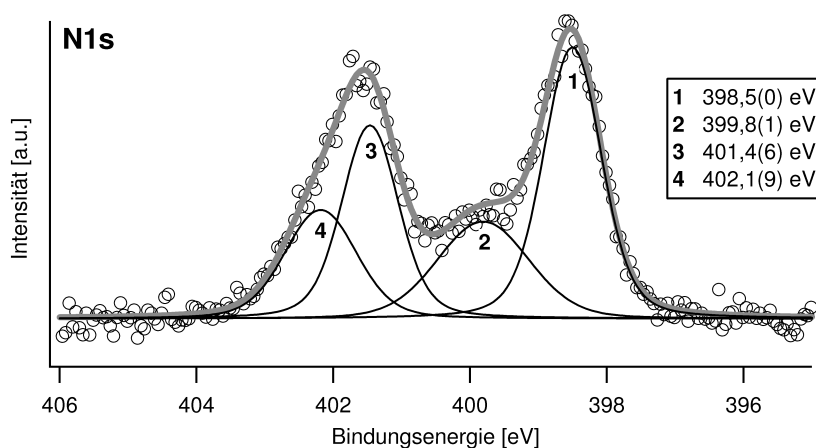


Abbildung 5.38.: N1s Detailspektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bei +100 mV, angefitet mit vier Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

den: (1) 398,5(0) eV, ein Signal geringerer Intensität (2) bei 399,8(1) eV, sowie (3) 401,4(6) eV und ein breiteres Signal (4) bei 402,1(9) eV. Das Spektrum zeigt große Ähnlichkeit mit dem N1s Spektrum von TMPyP, welches bei gleichem Potenzial auf einer Chlorid-modifizierten Cu(111) Oberfläche adsorbiert (s. Abb. 5.15). Die Bindungsenergien der einzelnen Signale weichen nur gering von denen des dort besprochenen Spektrum ab<sup>77</sup>. Daher ist es plausibel, diese Signale in gleicher Weise den verschiedenen Stickstoffspezies zuzuordnen. Das Signal bei 398,5(0) eV wird den (protonierten) Stickstoffatomen der Pyrroleinheiten zugeordnet, die beiden Signale bei höherer Bindungsenergie den Stickstoffatomen der Pyridiniumgruppen und das Signal bei 399,8 eV den Kern-Stickstoffatomen der reduzierten Spezies. Letzteres Signal wird im folgenden ausführlicher diskutiert.

Abbildung 5.39 hingegen zeigt das N1s Spektrum von TMPyP, welches bei –300 mV adsorbiert wurde. Auch der Elektrolytwechsel erfolgt bei diesem Potenzial. Die Adsorptionszeit beträgt wiederum 5 min bis zum Probentransfer.

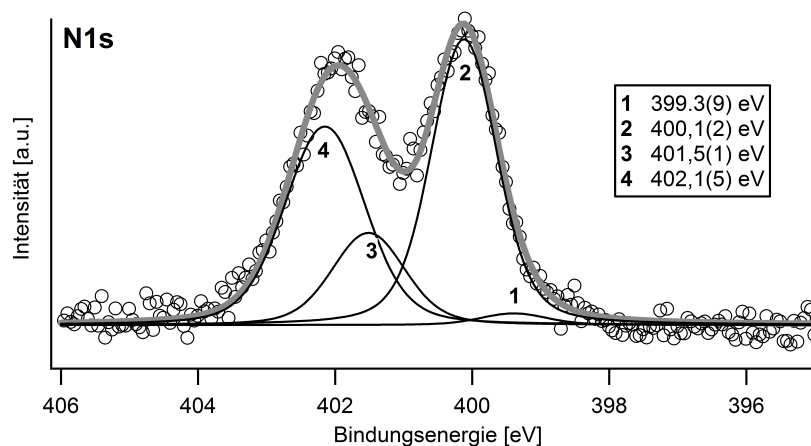
Auch dieses Signal kann wieder in vier Signale zerlegt werden. Ein Signal sehr geringer Intensität (1) bei 399,3(9) eV, ein dominantes Signal (2) bei 400,1(2) eV und zwei weitere Signale (3) bei 401,5(1) und (4) bei 402,1(5) eV. Die beiden Signale (3) und (4) können wiederum den Stickstoffatomen der Pyridiniumgruppen zugeordnet werden.

Abbildung 5.40 zeigt die N1s Spektren bei beiden Potenzialen im direkten Vergleich. Deutlich wird ersichtlich, dass die beiden Signale bei 398,5 eV und 400,1 eV mit dem Potenzial, bei welchem die Probe präpariert wird, korrelieren: Das Signal bei 400,1 eV kann einem reduzierten Probenzustand zugeordnet werden, das Signal bei 398,5 eV dem oxidierten Probenzustand.

Die Erhöhung der Bindungsenergie der Kern-Stickstoffatome in einem reduzierten Molekül widerspricht scheinbar der Intuition, da man für einen reduzierten Zustand zunächst eine niedrigere Bindungsenergie erwarten würde. Bei dem reduzierten Zustand handelt es sich allerdings um ein Phlorin bzw. Porphonalsethen. Reaktive Molekülpositionen bei der Reduktion der Porphyrine sind die *meso*-Positionen. Die Reduktion zum Porphodimethen

<sup>77</sup> Beim Anfiten der Signale werden mehrere Variablen verändert (Bindungsenergie, Intensität, in begrenztem Maße auch die Peakbreiten). Der  $\chi^2$ -Wert kann

daher bei ähnlicher Güte mehrere Minima aufweisen, so dass geringe Abweichungen bei Fits komplexer Signale nicht völlig auszuschließen sind.



**Abbildung 5.39:** N1s Detailspektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bei – 300 mV, angefitzt mit vier Komponenten. Im Vergleich zu Abbildung 5.38 fallen besonders die Unterschiede in den Intensitäten der Komponenten (1) und (2) auf.  $E_{\text{Photon}} = 720 \text{ eV}$ .

bzw. Phlorin erfordert zwei Elektronen. Gleichzeitig werden zwei *meso*-Positionen hydriert. Durch diese Reduktion verliert das Porphyrin-Molekül seinen aromatischen Charakter, es handelt sich nicht mehr um ein vollständig konjugiertes und durch Mesomerie stabilisiertes System.

Die Zunahme der Bindungsenergie der N1s Signale des Porphyrin-Kerns ist auch von KARWEIK ET AL. beobachtet worden (s. Abschn. 5.3.1). Diese verglichen die N1s Bindungsenergien freier Porphyrin-Basen mit denen der Chlorine und Bacteriochlorine. Dabei handelt es sich um reduzierte Porphyrin-Spezies, die durch Hydrierung in  $\beta$ -Positionen entstehen.

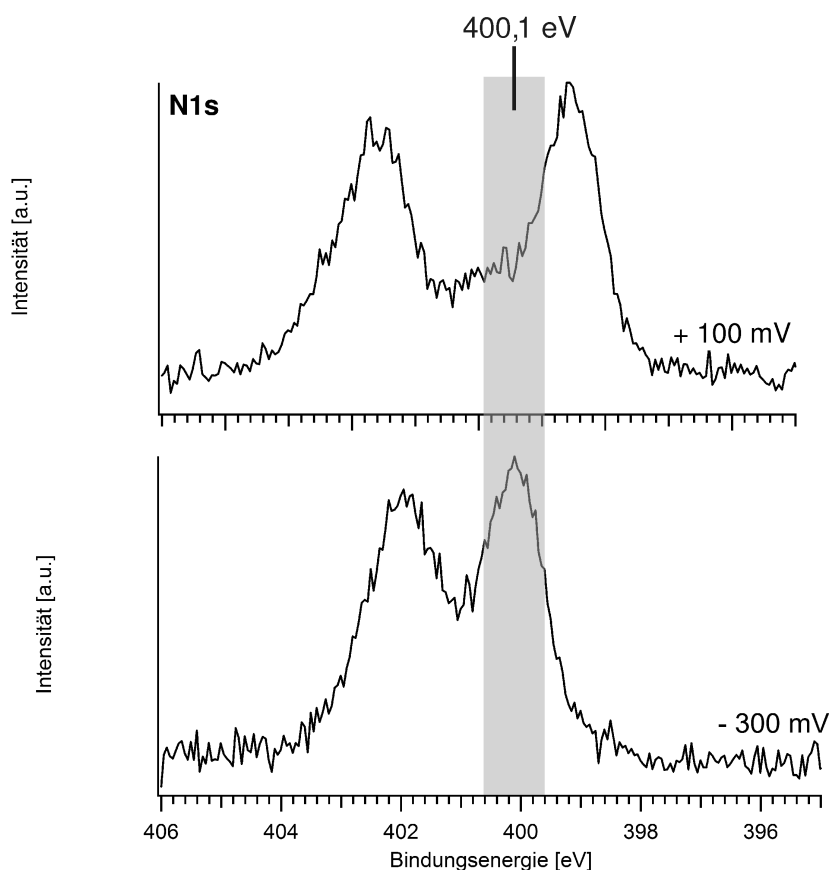
KARWEIK UND WINOGRAD haben im Falle der freien Porphyrin-Basen<sup>78</sup> N1s Bindungsenergien von 399,4 eV für die pyrrolischen Stickstoffatome und etwa 397,4 eV für die iminischen Stickstoffatome ermittelt. Sie erläutern, dass die Interpretation der Bindungsenergien der reduzierten Spezies nicht auf Basis des molekularen Grundzustandes („initial state“) erfolgen könne, sondern Relaxationseffekte des finalen „Elektronen-Loch-Zustandes“ (s. Abschn. 2.3.1.5.1) berücksichtigt werden müssen. Bei derartigen „final-state“-Effekten wird die Stabilisierung (oder *hier* Destabilisierung), die der Lochzustand nach der Elektronenemission erfährt, berücksichtigt. Eine leicht polarisierbare chemische Umgebung, insbesondere mesomere Systeme, können einen Lochzustand effektiver stabilisieren. KARWEIK ET AL. konnten zeigen, dass freie Porphyrin-Basen, mit aromatischen Substituenten in den *meso*-Positionen eine etwas geringere N1s Bindungsenergie aufweisen, als solche mit aliphatischen Substituenten. Die Erhöhung der N1s Bindungsenergien der Chlorine und Bacteriochlorine wird auf eine elektronenziehende Wirkung eines asymmetrischen Zentrums der hydrierten  $\beta$ -Positionen zurückgeführt. [KARWEIK, WINOGRAD, 1976]

Auch die Porphodimethene und Chlorine weisen einen Symmetriebruch gegenüber der freien Base auf (s. Abb. 5.41 a). Eine mesomere Konjugation über den gesamten Porphyrin-Kern ist daher auch nicht mehr möglich. Daher ist es plausibel, die höhere gemessene Bindungsenergie der reduzierten Spezies, auch mit einem Symmetrieabbau und der Verkleinerung des mesomeren  $\pi$ -Elektronensystems zu erklären.

<sup>78</sup> Die Mehrzahl der Messungen von KARWEIK ET AL. beruht auf Messungen an Tetraphenylporphyrin (TPP) und den entsprechenden Chlorinen, Bacteriochloro-

chinen und Metalloderivaten. [KARWEIK, WINOGRAD, 1976].



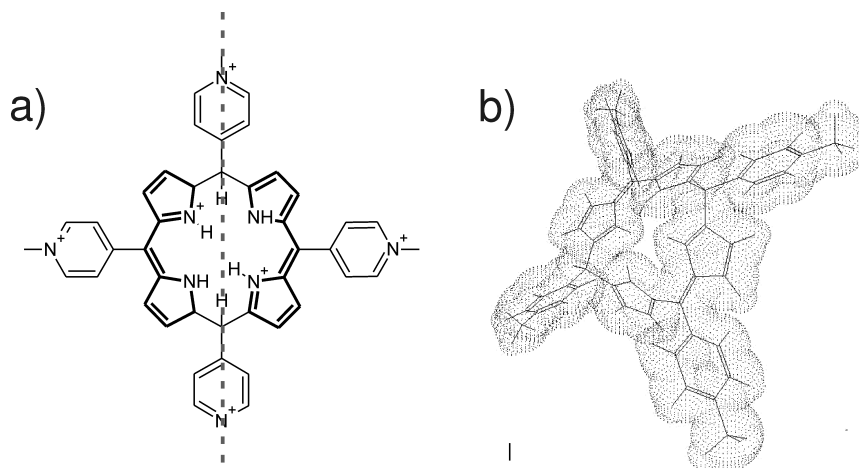


**Abbildung 5.40.:** N1s Spektrum von TMPyP auf einer sulfatmodifizierten Cu(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Potenzialen. Oben bei + 100 mV; unten bei – 300 mV.  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

Im Falle einer vollständigen Protonierung der freien Elektronenpaare ist wiederum davon auszugehen, dass alle Kern-Stickstoffatome äquivalent sind. Dies gilt insbesondere für das Porphodimethen(diacid), dieses besitzt aber zumindest in Lösung, nur eine begrenzte Lebensdauer. Aus den Ausführungen zur Protolysechemie der Porphyrine (s. Abschn. 5.2.1) ist bei den vorliegenden pH-Werten vom Vorliegen des Porphodimethens auszugehen. Dies unterstützen auch STM-Untersuchungen von HAI, die unter bestimmten Tunnelbedingungen TMPyP Molekülonen zeigen, deren Elektronendichte durch eine Spiegelebene getrennt erscheint.

Allerdings kann dies vielleicht auch auf eine Verzerrung des Molekülon selbst zurückzuführen sein. Durch die Reduktion ist das Molekülon nicht mehr „vollständig aromatisch“, muss also nicht mehr komplett planar sein. Die STM-Bilder würden dann verzerrte Molekülonen zeigen, deren Projektionsebene parallel zur Oberfläche ist. Eine molekularmechanische Optimierung des Porphodimethens ergibt tatsächlich ein in sich verzerrtes Molekülon (s. Abb. 5.41 b).

Ein so dominantes Signal bei 400,1 eV wie in Abbildung 5.39 wird nicht immer beobachtet. Abbildung 5.42 zeigt ein N1s Spektrum einer Probe, welche unter gleichen Bedingungen präpariert wurde wie die vorstehend diskutierte Probe (vgl. Abb. 5.39,  $E_{\text{Work}} = -300 \text{ mV}$ ). Das Spektrum ist wiederum mit vier Komponenten angefitet worden, zeigt aber eine andere Signalverteilung.



**Abbildung 5.41.:** a) Strukturformel des protonierten Porphodimethens und b) 3-dimensionale Struktur (basierend auf Molekularmechanik). In der Strukturformel sind die mesomeriefähigen Teilbereiche des Porphyrinkerns durch fettgedruckte Linien gekennzeichnet; die „Symmetrieebene“ ist gestrichelt eingezeichnet.

Das Signal (1) wird bei 398,6(0) eV beobachtet, das andere Signal (2) bei 400,0(7) eV. Beide Signale können wegen der beobachteten chemischen Verschiebung den Stickstoffatomen des Porphyrin-Kernes zugeordnet werden. Zwei breitere Signale werden (3) bei 401,6(1) eV und (4) bei 402,6(1) eV beobachtet. Diese Signale werden den Stickstoffatomen der Pyridiniumgruppen zugeordnet.

Die Bindungsenergien der Signale (1) und (2) sind bereits aus der Diskussion der in den Abbildungen 5.38 und 5.39 gezeigten Spektren bekannt. 398,6 eV entsprechen der Bindungsenergie der Kern-Stickstoffatome der protonierten, unreduzierten Spezies. Die N1s Bindungsenergie wurde bereits der reduzierten Spezies zugeordnet. Für das Intensitätsverhältnis  $\frac{J_2}{J_1}$  gilt:

$$\frac{J_2}{J_1} = \frac{2,3}{1} \quad (5.13)$$

Auf Grund dieses Intensitätsverhältnisses ist es unwahrscheinlich, dass es sich, nach (Symmetrie-)Analyse der Konstitution, um das N1s Spektrum eines Phlorins oder Phlorin-Monokations handelt, da in diesem Falle ein Signalverhältnis 3 : 1 zu erwarten gewesen wäre. Wahrscheinlicher ist, dass sowohl die reduzierte und nicht-reduzierte Spezies gemischt vorliegen. Hierfür spricht die gute Übereinstimmung der Bindungsenergien mit den vorstehend beschriebenen Spektren bei unterschiedlichen Potenzialen. Aus dem Spektrum geht aber nicht hervor, ob beide Spezies gemeinsam in einer Monolage vorliegen, ob vielleicht die nicht-reduzierte Spezies der Lösung auf der reduzierten Spezies adsorbiert (eine Art von Eintrocknung während des Transferprozesses) oder ob diskrete Bereiche mit Molekülen unterschiedlichen RedOx-Zustandes vorliegen.

Stimmig mit der Hypothese eines Adsorbates mit gemischten Oxidationszuständen sind die breiten Signale, die den Pyridiniumgruppen zugeschrieben werden. Bereits in den vorstehend beschriebenen Experimenten wurde eine Abhängigkeit dieser Signale vom Probenzustand beobachtet. Die breiten Signale deuten nun darauf hin, dass es sich tatsächlich um gemischt vorliegende Oxidationszustände handelt. Da die Bindungsenergie des Signale (4) mit 402,6 eV sehr hoch liegt, könnte dies auf eine Adsorption unter *open-circuit* (ocp) Bedingungen während des Transfers hindeuten; unter ocp-Bedingungen wurden N1s Bindungsenergi-

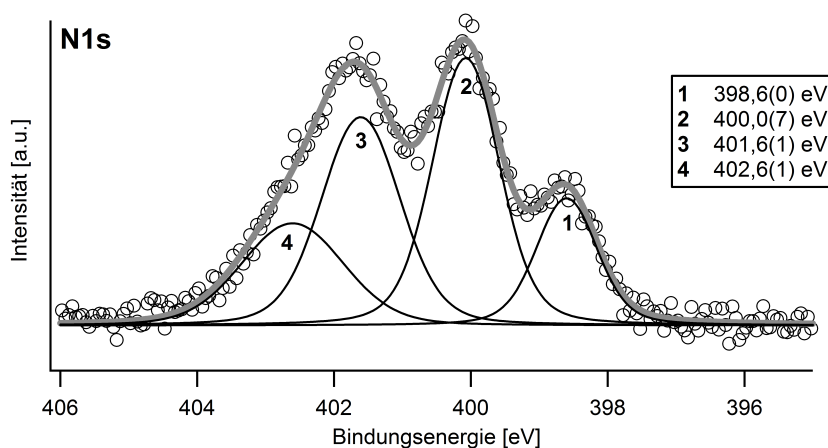


Abbildung 5.42.: N1s Spektrum, angefitet mit vier Signalen, bei gleicher Präparation ( $E_{\text{Work}} = -300$  mV) wie Abb. 5.39. Die Intensitätsverteilung weicht von dem in Abb. 5.39 gezeigten Spektrum ab.  $E_{\text{Photon}} = 730$  eV.

en bis 403 eV ermittelt (s. Abb. 5.18). Nicht-reduzierte Porphyrinmolekülonen adsorbieren dann auf der reduzierten Spezies. Eine höhere N1s Bindungsenergie beobachtet man einerseits auf dem Chlorid-modifizierten Substrat bei negativen oder *open-circuit* Bedingungen, aber auch bei den Viologensalzen, wenn diese nicht auf einem anionischen Substrat adsorbiert, sondern als Pulver untersucht werden. In letzterem Fall, den Viologensalzen, befinden sich nur die Gegenanionen in der Probe und keine auf dem Substrat adsorbierten Anionen, was wiederum auf einen Einfluss der Anionen auf die Bindungsenergie der N1s Bindungsenergien der Pyridiniumgruppen hinweist.

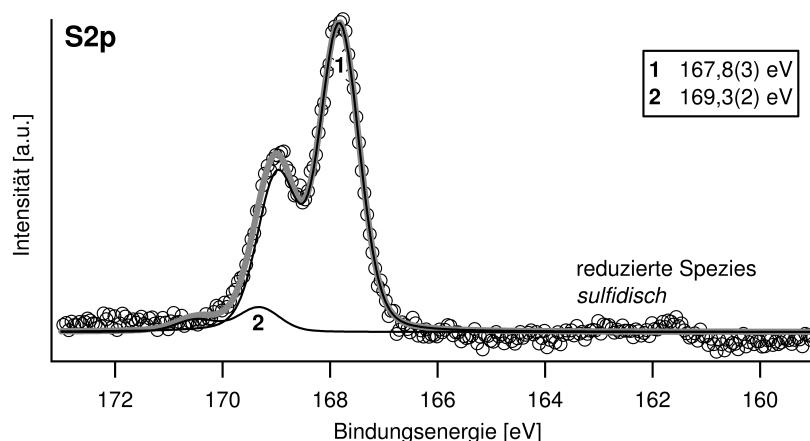
### 5.3.5.2.2 S2p-Spektren – Anionenkoabsorption

Neben den typischen Signalen (C1s und N1s) des TMPyP-Molekülonen sowie den Kupfersignalen beobachtet man auch ein S2p Signal. Dieses wird durch (ko)adsorbierte Sulfat- oder Tosylationen verursacht. Abbildung 5.43 zeigt das S2p Detailspektrum der bei + 100 mV präparierten Probe. Das Spektrum lässt sich mit zwei Komponenten anfiten. Einer dominanten Spezies mit einer S2p<sub>3/2</sub> Bindungsenergie bei 167,8(3) eV und einer weiteren, erheblich weniger intensiven Komponente bei 169,3(2) eV.

Die Bindungsenergie der Schwefelspezies<sup>79</sup> bei 167,8 eV weist eher auf Tosylatanionen als auf Sulfatanionen hin. Die Bindungsenergie liegt allerdings höher als bei den in früheren Abschnitten (s. Abschn. 5.3.2.2.4) beschriebenen Experimenten auf einer chloridmodifizierten Oberfläche. Andererseits liegt die Bindungsenergie aber geringfügig unterhalb der Bindungsenergien, die Sulfat auf einer Cu(100) unter *open circuit* Bedingungen zeigt (s. Abschn. 3.2.3). Daher kann auf Grund dieser Bindungsenergie alleine keine eindeutige Zuordnung der Spezies erfolgen.

<sup>79</sup> In einem Experiment bei - 300 mV konnte eine Bindungsenergie von 168,8 eV für die dominierende Schwefelspezies beobachtet werden. Diese Bindungsenergie ist typisch für Sulfatanionen. Ebenfalls konnte eine höhere Strahlempfindlichkeit, ähnlich wie bei Sulfaten, beobachtet werden. Dieses Experiment

zeichnet sich jedoch auch durch eine hohe Kontamination des Probenzustandes mit Chloridionen aus. Für  $\frac{N_C}{N_N}$  konnte ein Wert von 16,1 bestimmt werden. Dieses Verhältnis deutet darauf hin, dass das Kohlenstoffsignal zu einem erheblichen Anteil von Tosylationen verursacht werden muss.



**Abbildung 5.43:** S2p Detailspektrum von TMPyP adsorbiert auf Cu(100)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bei + 100 mV angefitet mit zwei Komponenten. Das Signal wird hervorgerufen durch Tosylat- oder Sulfatanionen.  $E_{\text{Photon}} = 720$  eV.

Die hier ermittelte S2p Bindungsenergie wird daher mit der weiterer Experimente<sup>80</sup> verglichen, bei denen koadsorbierte Tosylationen mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Die Adsorption von Octa-pyridyloxy-phthalocyanin (H<sub>n</sub>PcPyMe)<sup>81</sup> aus schwefelsaurer Lösung auf einer iodidbedeckten Cu(100) wird u.a. mit XPS untersucht. Mittels XPS-Untersuchungen kann die Koadsorption von Sulfationen in der organischen Schicht gezeigt werden. Da bei der Präparation keine Reagenzien mit Tosylationen eingesetzt werden, kann es sich nur um Sulfationen handeln. [PHAN, BREUER ET AL., 2013]

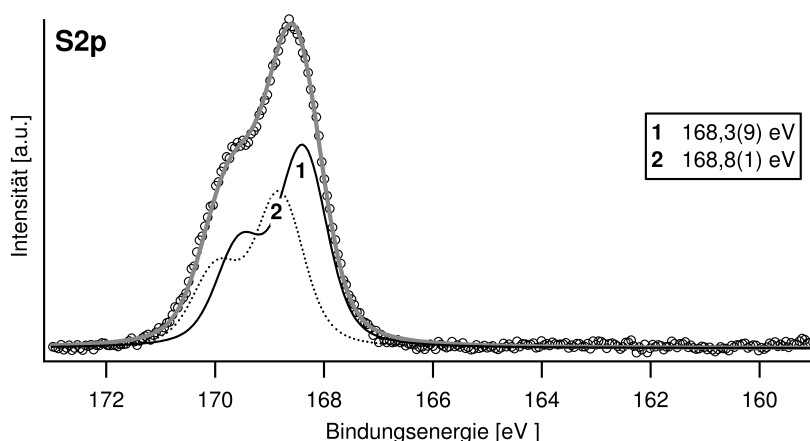
Abbildung 5.44 zeigt das S2p Detailspektrum dieser Präparation. Das S2p Signal ist weniger scharf ausgebildet als das, welches auf die koadsorbierte Spezies bei den Experimente mit adsorbiertem TMPyP hinweist. Mit zwei Spezies gleicher Breite, deren S2p<sub>3/2</sub> Bindungsenergien 168,3(9) eV und 168,8(1) eV betragen, kann das Signal gut angefitet werden. Die Intensität der zweiten Spezies beträgt 77% der ersten Spezies.

Diese Bindungsenergien stimmen mit Literaturwerten für Sulfationen überein [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992]. HÜMANN nennt einen niedrigeren Wert – 167,9 eV – für koadsorbierte Sulfationen auf einer sulfidbedeckten Cu(111) Oberfläche [HÜMANN, 2007D]. Unter ähnlichen Bedingungen konnte in dieser Arbeit ein etwas höherer Wert – 168,2 eV – ermittelt werden (s. Abschn. 3.2.5.0.4). Die Cl2p Spektren haben bereits die Anwesenheit von zwei unterscheidbaren Chloridspezies im Adsorbatsystem gezeigt. Ähnliches könnte auch bei den Sulfatspezies ursächlich für die Aufspaltung in zwei unterschiedliche Spezies sein. Als weitere Möglichkeit käme die Reduktion der Sulfationen zu Sulfitionen unter dem Einfluss des Synchrotronstrahles (bzw. des Sekundärelektronenflusses) in Betracht. Allerdings ist die Bindungsenergie der hier beobachteten Spezies (1) höher, als die Bindungsenergien, welche üblicherweise bei Sulfitionen beobachtet werden.

<sup>80</sup> Diese Untersuchungen sind nicht Bestandteil dieser Arbeit und werden hier nur in Auszügen zum Vergleich der S2p Bindungsenergien herangezogen. Die Ergebnisse werden in einer weiteren Publikation [PHAN, BREUER ET AL., 2013] publiziert. Teile sind bereits in [PHAN, 2012D] veröffentlicht.

<sup>81</sup> Eingesetzt wird das entsprechende Zn-Phthalocyanin. Das Zinkkation wird in der Grenz-

schicht durch Protonen ersetzt, so dass es sich bei der adsorbierten Spezies um eine Phthalocyaninspezies handelt, deren Pyrrolgruppen (wenigstens teilweise) protoniert sind, wie XP-Untersuchungen zeigen. Die Pyridyloxygruppen sind am Stickstoffatom methyliert (der genaue Methylierungsgrad kann variieren) oder protoniert. [PHAN, BREUER ET AL., 2013]



**Abbildung 5.44.:** S2p Detailspektrum von koadsorbierten Sulfationen in einer Schicht adsorbierter Phthalocyaninmolekülen ( $H_nPcPyMe$ ) auf einer iodidmodifizierten Cu(100) Oberfläche. Die  $S2p_{3/2}$  Bindungsenergie beträgt  $168,5(7)$  eV.  $E_{\text{photon}} = 730$  eV.

Die letztgenannte Möglichkeit – ein Strahlenschaden – kann aber als Ursache für die beiden Spezies ausgeschlossen werden. Hierzu wird ein oberflächensensitives S2p Spektrum ( $E_{\text{ph}} = 245$  eV, Daten hier nicht gezeigt) des gleichen Probenzustandes herangezogen. In diesem Spektrum können die beiden beschriebenen Spezies wiedergefunden werden.<sup>82</sup> Die Intensitätsverhältnisse der beiden Spezies (1) und (2) sind aber nahezu umgekehrt. Da die Intensität der Spezies (2) dort größer ist, ist diese Spezies wahrscheinlich *auf* der organischen Schicht adsorbiert. Weiterhin wird klar, dass es sich um zwei unterschiedliche Spezies handelt. Bei Spezies (1) kann es sich nicht um das Produkt handeln, das in einer Strahlenschadenreaktion aus Spezies (2) entsteht. Dies kann sicher ausgeschlossen werden, da das Spektrum bei  $E_{\text{ph}} = 245$  eV zu einem späteren Zeitpunkt wie das gezeigte Spektrum aufgenommen wurde und die Probenposition währenddessen nicht geändert wurde. Andernfalls hätte die Intensität der Spezies (1) dort weiter ansteigen müssen. Ebenfalls ist es unwahrscheinlich, dass die Spezies (2) unter dem Einfluss von Synchrotronstrahlung aus Spezies (1) hervorgeht, da im Falle von Sulfationen unter diesen Bedingungen bisher nur die Reduktion zu Sulfiten (bzw. weiter reduzierten Spezies<sup>83</sup>) beschrieben wurde [HÜMANN, 2007D]. Die Bildung einer Sulfit Spezies unter dem Einfluss von Synchrotronstrahlung konnte in Abschnitt 3.2.5 gezeigt werden.

Die S2p Bindungsenergien der koadsorbierten Spezies bei den Experimenten zur TMPyP Adsorption liegen niedriger, als die der koadsorbierten Sulfationen in einer Phthalocyanin-Schicht. Unter der Annahme, dass sich die S2p Bindungsenergien von Sulfationen, welche in einer Phthalocyanin-Schicht koadsorbiert sind, nicht wesentlich von denen in einer TMPyP-Schicht unterscheiden, führt dies zu dem Schluss, dass die hier beobachtete Bindungsenergie auf koadsorbierte Tosylationen und nicht auf Sulfationen hindeutet.

Eine Tendenz zur Adsorption bzw. Koadsorption von Tosylatanionen ist nicht völlig auszuschließen. VOGLER hat die Adsorption von Tosylatanionen und Sulfationen<sup>84</sup> in der Grenz-

<sup>82</sup> Minimale Abweichungen der Bindungsenergie liegen innerhalb der Messgenauigkeit.

<sup>83</sup> Tatsächlich zeigt das bei  $E_{\text{ph}} = 245$  eV gemessene Spektrum eine Intensität bei ca. 161 eV die einer sulfidartigen Komponente zugeordnet werden könnte.

<sup>84</sup> Lösungen von Tosylationen weisen immer auch eine geringe Kontamination mit Sulfationen auf [VOGLER, 1999D].

schicht einer Cu(111) Elektrode mit *in situ* IR-Spektroskopie<sup>85</sup> und mit zyklischer Voltammetrie untersucht. Sowohl die zyklische Voltammetrie als auch die IR-Spektroskopie konnten zeigen, dass Tosylat ähnlich wie Sulfat auf der Oberfläche adsorbiert. Allerdings desorbiert Tosylat bei niedrigeren Potenzialen als Sulfat, was sowohl potenzialabhängigen IR Spektren wie auch den CVs entnommen werden kann. Hingegen ist bei anodischeren Potenzialen die Adsorption von Sulfat in gemischten Elektrolyten stärker ausgeprägt. [VOGLER, 1999D]

*In situ* EC-STM Untersuchungen konnten zeigen, dass in gemischten Tosylat/Sulfat-Lösungen, auf einer Cu(111) Oberfläche Bereiche der Tosylat- und Sulfationen auf Grund ihrer unterschiedlichen Morphologie unterschieden werden können [BROECKMANN, 2000D].

Der Arbeitselektrolyt enthält 1 mM TMPyP in 5 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Da ein Molekülion TMPyP vier Tosylatanionen enthält, ist die Konzentration der Tosylatanionen 4 mmol/L und damit größenordnungsmäßig vergleichbar mit der Konzentration der Sulfationen, welche 5 mmol/L beträgt. Im Falle ähnlicher Adsorptionenthalpien kann man in diesem Fall erwarten, dass beide Anionen auf der Oberfläche adsorbieren. Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Tosylationen und den TMPyP-Molekülionen (Wasserstoffbrückenbindungen oder VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen) könnten zu einer bevorzugten Adsorption von Tosylationen und ggf. zur vollständigen Verdrängung der Sulfationen von der Oberfläche führen. Eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen Tosylationen und TMPyP-Molekülionen wird von anderen Autoren angenommen [SILPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006]. *In situ* STM-Untersuchungen von HAI zeigen helle Punkte, die zwischen den Reihen aus TMPyP Molekülionen lokalisiert sind, welche sie koadsorbierten Sulfationen zugeordnet hat [HAI, 2007D]. Da das EC-STM nicht chemisch sensitiv ist, ist eine definitive chemische Charakterisierung damit aber nicht möglich.

Sehr ähnlich dem in Abbildung 5.43 gezeigten Spektrum ist das S2p-Signal der Experimente bei - 300 mV (hier nicht gezeigt). Allerdings wird dort ein breites, wenig definiertes Signal, einer Spezies bei 169 eV beobachtet, dessen Intensität ca. 10% des Tosylat-typischen Signals entspricht. Bindungsenergie und die wenig gut definierte Signalform weisen darauf hin, dass dieses Signal möglicherweise von Sulfationen verursacht wird.

Auf den Anteil der adsorbierten Tosylationen in der Grenzfläche kann auch aus dem Kohlenstoff zu Stickstoff Verhältnis geschlossen werden. Für das Experiment bei + 100 mV konnte  $\frac{N_C}{N_N} = 12,6$  und bei - 300 mV  $\frac{N_C}{N_N} = 8,2$  beobachtet werden. Dies zeigt, dass bei + 100 mV der Anteil an Tosylationen in der Grenzschicht höher ist. Dieser Befund stimmt mit der Erwartung überein, dass Anionen bei kathodischeren Potenzialen desorbieren. Da für ein TMPyP Molekülion ohne Tosylationen ein Wert von 5,5 erwartet wird, kann in beiden Fällen von einer Koadsorption der Tosylationen ausgegangen werden.

Die Form der C1s Signale weist auch darauf hin, dass bei anodischeren Potenzialen mehr Tosylationen in der Grenzschicht adsorbieren. Das Maximum des C1s Signals bei + 100 mV liegt bei 284,8 eV. Diese Bindungsenergie wurde bereits den Kohlenstoffatomen in den Tosylationen zugeordnet (s. Abschn. 5.3.2.2.3). Zu höherer Bindungsenergie hin ist ein leichter Sattel zu erkennen. Dieser Sattel ist bei kathodischeren Potenzial nur noch als Schulter zu erkennen, das scharfe Maximum bei 284,8 eV ist nicht als erkennbarer Einzelpeak ausgebildet. Abbildung 5.45 zeigt die entsprechenden Spektren.

85 In der zitierten Arbeit wurde der IR-Strahl mittels Spiegeln und Prismen und durch den Elektrolyten auf die Probe gelenkt. Von der Probe wurde der

Strahl reflektiert (IRRAS – Infrared Absorption in Reflective mode Spectroscopy).

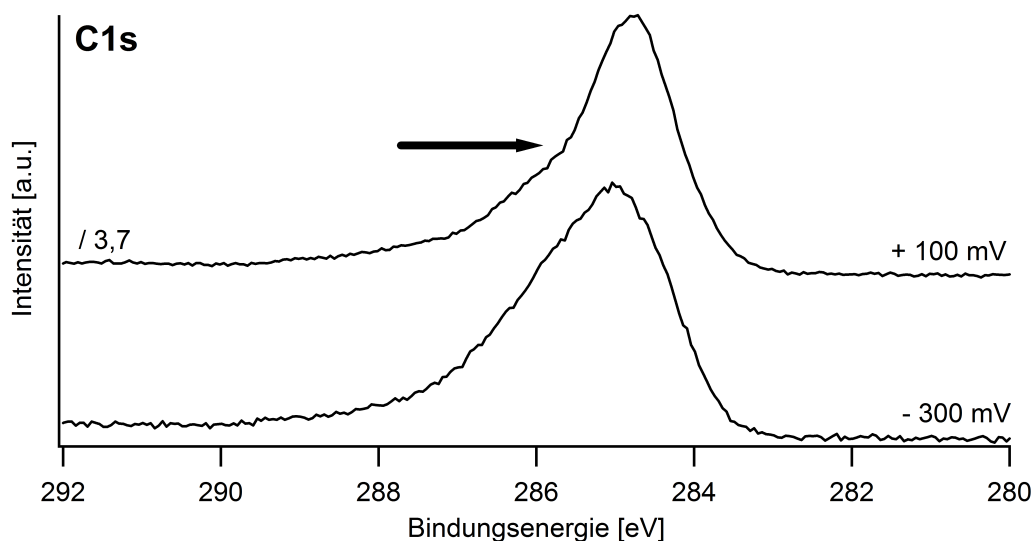


Abbildung 5.45.: C1s Spektren von TMPyP auf Sulfat-modifizierter Cu(100) Oberfläche bei unterschiedlichen Adsorptionspotenzialen. Oben + 100 mV, unten – 300 mV. Im oberen Spektrum ist der Übergang zwischen dem Peak bei 284,8 eV und den übrigen Signalbeiträgen markiert. Die Spektren sind auf gleiche Peakhöhen normiert.  $E_{\text{Photon}} = 720 \text{ eV}$ .

### 5.3.6 TMPyP adsorbiert auf sulfatbedecktem Cu(111)

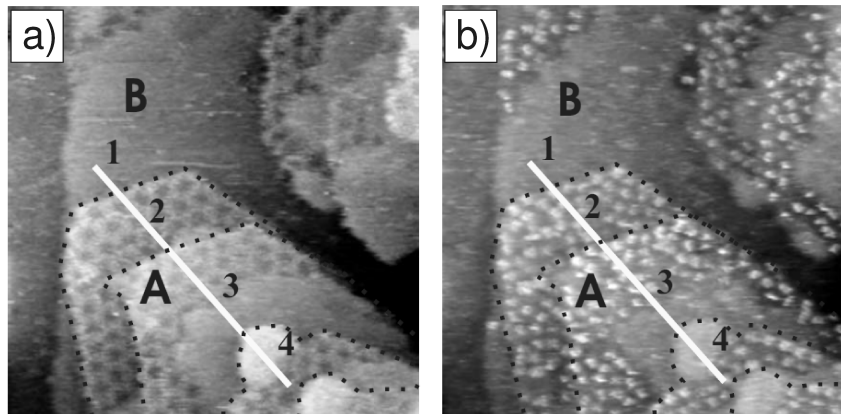
Die Adsorption von TMPyP wurde auch auf der Sulfat-modifizierten Cu(111) Oberfläche mit Photoelektronenspektroskopie untersucht. Der chemische Zustand des Adsorbates ist dem auf der entsprechenden Cu(100) Oberfläche vergleichbar. Für das N1s Signal kann eine ähnliche Potenzialabhängigkeit (Signalform und Bindungsenergien) beobachtet werden wie bei der Cu(100) Oberfläche. Auch hier kann die Identität der koadsorbierten Anionen mit XPS nicht vollständig geklärt und die Koadsorption von Tosylat an Stelle von Sulfationen nicht ausgeschlossen werden.

#### 5.3.6.1 Struktur des adsorbierten TMPyP auf der Sulfat-modifizierten Cu(111) Oberfläche

Die Beschreibung der Adsorbatstruktur beruht wieder auf den Arbeiten von HAI. Sie hat das Adsorbat bei verschiedenen Potenzialen mittels *in situ* EC-STM untersucht. [HAI, 2007D]

Die Adsorption von Sulfationen auf der Cu(111) Oberfläche (s. Abschn. 3.2.4) erfolgt reversibel und ist bereits elektrochemisch, wie auch mittels EC-STM [BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999] und IRRAS [LENNARTZ, BROEKMANN ET AL., 1999] untersucht worden. Bei der Adsorption von Sulfationen wird eine langreichweitige Moiré-Struktur mit hexagonaler Symmetrie auf der Kupferoberfläche induziert (siehe Abschn. 3.2.4).

HAI konnte zeigen, dass mittels STM eine beobachtbare Überstruktur an TMPyP Molekülen parallel zur Adsorption und Desorption von Sulfationen (was durch entsprechende Stromwellen im CV angezeigt wird) erfolgt. Die Desorption von Sulfationen – und mutmaßlich TMPyP Molekülen – erfolgt bei etwa – 300 mV vs. RHE, die Readsorption bei etwa –50 mV, also gegenüber der TMPyP-freien Oberfläche um ca 60 mV zu kathodischeren Po-



**Abbildung 5.46.:** Adsorption von TMPyP auf Cu(111)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. **a)** Sulfatbedeckte Kupferoberfläche. Die Moiré-Struktur zeigt eine geordnete Adsorbatsstruktur (45 nm×45 nm,  $t_T = 0,1$  nA,  $U_{\text{Bias}} = 249$  mV,  $E_{\text{Work}} = -100$  mV). **b)** Die gleiche Stelle bei anderen Tunnelparametern (45 nm×45 nm,  $t_T = 0,4$  nA,  $U_{\text{Bias}} = 249$  mV,  $E_{\text{Work}} = -100$  mV): TMPyP-Molekülonen werden dargestellt. Die TMPyP Molekülonen adsorbieren nur auf den geordneten Bereichen des Substrats. Abbildungen aus [HAI, 2007D].

tenzialen hin verschoben. Die kathodische Stromwelle der Sulfatdesorption ist dort von der Wasserstoffentwicklung und Porphyrindesorption überlagert. [HAI, 2007D]

Die Adsorption von TMPyP erfolgt auf Cu(111) – im Gegensatz zu Cu(100) – nur auf der geordneten Moiré-Struktur und nicht auf der mobilen Sulfatphase. TMPyP Molekülonen können als große helle Punkte<sup>86</sup> beobachtet werden. Unter bestimmten, relativ drastischen Tunnelbedingungen<sup>87</sup>, können die TMPyP Molekülonen mit der STM-Spitze von der Oberfläche entfernt werden. Die Readsorption findet auf den gleichen Adsorptionsplätzen statt. Die geordnet und spezifisch adsorbierten Sulfationen üben einen immobilisierenden Effekt auf die adsorbierten TMPyP Molekülonen aus. Die Triebkraft für die Adsorption ist die elektrostatische Anziehung zwischen den kationischen TMPyP Molekülonen und den anionischen Sulfationen. Die Oberflächenkonzentration beträgt  $\Gamma = 2,87 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . [HAI, 2007D]

Die STM-Abbildungen des Adsorbats zeigen eine weniger gut geordnete Struktur als auf anderen Substraten. Dennoch konnte gezeigt werden, dass mindestens drei Domänen existieren, wobei innerhalb einer Domäne eine Selbstaggregation der Molekülonen unter Ausbildung von Reihen erfolgt. Innerhalb der Domänen weisen die TMPyP Molekülonen die gleiche Orientierung auf. Die Molekülonen werden teilweise ungleichartig abgebildet. HAI erklärt dies mit der Annahme einer Adsorption auf nicht-äquivalenten Plätzen (Moiré). Es ist schwierig, die absoluten Adsorptionsplätze zu ermitteln. Daneben wurden noch weitere Adsorbatsstrukturen von HAI beobachtet, die sowohl auf flache wie auch verzerrte intramolekulare Adsorptionsgeometrien hinweisen. [HAI, 2007D]

86 D.h. größer als wie üblicherweise Sulfationen mittels EC-STM abgebildet werden.

87 Die TMPyP-Molekülonen können bei  $I_T = 0,1$  nA

und  $U_{\text{Bias}} = 210$  mV abgebildet werden. Bei  $I_T = 0,1$  nA und  $U_{\text{Bias}} = 20$  mV können sie mit der STM-Spitze entfernt werden.



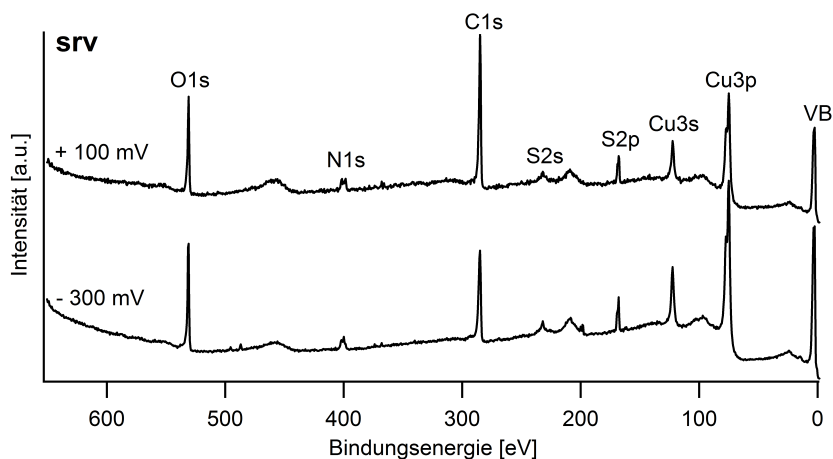


Abbildung 5.47.: XP-Übersichtsspektren von TMPyP auf „Sulfat-modifizierter“ Cu(111) Oberfläche bei + 100 mV (oben) und – 300 mV (unten).  $E_{\text{photon}} = 720 \text{ eV}$ .

### 5.3.6.2 XPS-Untersuchung des Adsorbates

Der Adsorbatzustand auf einer „Sulfat-modifizierten“ Cu(111) wird bei zwei Emersionspotenzialen + 100 mV und – 300 mV untersucht. Letzteres entspricht dem Potenzial, bei dem, wie von HAI beschrieben, Porphyrinreduktion und die gemeinsame Desorption von Anionen und TMPyP Molekülonen erfolgt.

Für die Präparation beider Probenzustände wird, nach Elektropolitur der Cu(111) Kristalle, das Potenzial zunächst einige Male zyklisch zwischen Wasserstoffentwicklung und Kupferkorrosion im Grundelektrolyt – 5 mM Schwefelsäure – variiert. Beim geplanten Emersionspotenzial erfolgt der Elektrolytaustausch unter Potenzialkontrolle. Arbeitselektrolyt ist eine 1 mM TMPyP Lösung (in 5 mM Schwefelsäure). Nach dem Elektrolytaustausch wird das Potenzial nicht mehr verändert. Nach 10 min unter Potenzialkontrolle erfolgt die Emersion aus der Lösung und der Transfer in das UHV System.

Die Adsorption bei – 300 mV findet also bei einem Potenzial statt, bei dem eine Reduktion des Porphyrins stattgefunden haben sollte. Bei der Auswertung der XP-Spektren sind daher zwei wesentliche Fragen von besonderem Interesse: I. Lassen sich nach dem Transfer bei diesem Potenzial überhaupt noch TMPyP Molekülonen und Anionen auf der Probe nachweisen? II. Wenn ja, in welchem chemischen Zustand liegen sie vor?

#### 5.3.6.2.1 Übersichtsspektren

Abbildung 5.47 zeigt die Übersichtsspektren der beschriebenen Präparationen bei den genannten Potenzialen: + 100 mV und – 300 mV vs. RHE.

Die beiden Spektren zeigen die elementspezifischen Signale, die für den Präparationszustand erwartet werden. Zwei Details lassen jedoch einen Unterschied der Proben erkennen. Die Form des N1s Signales unterscheidet sich in den beiden Spektren. Nach der Präparation bei 100 mV ist offenbar eine deutlichere Aufspaltung in zwei Maxima zu erkennen. Der weitere augenfällige Unterschied bezieht sich auf die Intensität des C1s Signals. Diese ist, insbesondere bezogen auf das N1s Signal, im Falle der Präparation bei negativem Potenzial erheblich geringer. In den vorangegangenen Abschnitten ist das Verhältnis  $\frac{N_C}{N_N}$  bereits für

die Abschätzung des Anteils an koadsorbierten Tosylatanionen herangezogen worden. Die Oberflächenkonzentration der TMPyP Molekülonen ändert sich aber nicht in diesem Maße, da die Intensität des N1s Signales nahezu konstant ist.

Des weiteren erscheint die Intensität des Cu3p Signals<sup>88</sup> bei + 100 mV gegenüber dem Spektrum bei – 300 mV gedämpft. Dies kann auf ein dichteres Adsorbat bei + 100 mV zurückgeführt werden. Naheliegend<sup>89</sup> ist hierbei eine entscheidende Rolle der Tosylat-Anionen.

Darüber hinaus kann qualitativ aus den Übersichtsspektren geschlossen werden, dass sich sowohl TMPyP-Molekülonen (wegen der N1s Signale) wie auch schwefelhaltige Anionen (d.h. Sulfat oder Tosylat wegen des S2p Signales) auf der Oberfläche der bei – 300 mV präparierten Probe nachweisen lassen; das Verhältnis  $\frac{N_C}{N_N} > 5,5$  in beiden Spektren weist aber auf die Koadsorption von Tosylationen hin, welche aber bei – 300 mV weniger stark ausgeprägt ist. Da aber das S2p Signal nur geringfügig von der Potenzialänderung beeinflusst ist, kann dieses ein Hinweis auf eine bevorzugtere Adsorption von Sulfationen bei niedrigeren Potenzialen sein. Letzteres stünde im Einklang mit Arbeiten von VOGLER zur Adsorption von Tosylat- und Sulfationen auf Kupferoberflächen ohne weitere Adsorbate [VOGLER, 1999D].

### 5.3.6.2.2 N1s Spektren

Um chemische Unterschiede der, bei den beiden unterschiedlichen Potenzialen adsorbierten, TMPyP Molekülonen aufzuspüren, werden die N1s Spektren der unterschiedlichen Präparationen verglichen. Abbildung 5.48 zeigt beide Spektren, angefüttet mit jeweils vier Signalen. Beide Spektren lassen sich mit Signalen vergleichbarer Bindungsenergie anfitzen, die Intensitätsverteilungen sind jedoch, wie bereits an unterschiedlichen Signalformen im Übersichtsspektrum zu sehen, unterschiedlich. Wesentlicher Unterschied in beiden Spektren ist eine „Inversion“ des Intensitätsverhältnisses der Signale (1) und (2) bei Änderung des Emersionspotenzials. Signale in diesem Bindungsenergiebereich konnten bereits den Stickstoffatomen des Porphyrinkernes zugeordnet werden (s. vorangehende Abschnitte). Signal (1) bei 398,6 eV weist auf Stickstoffatome des nicht-reduzierten Porphyrins hin, Signal (2) bei 400,0 eV auf Kern-Stickstoffatome einer reduzierten Spezies.

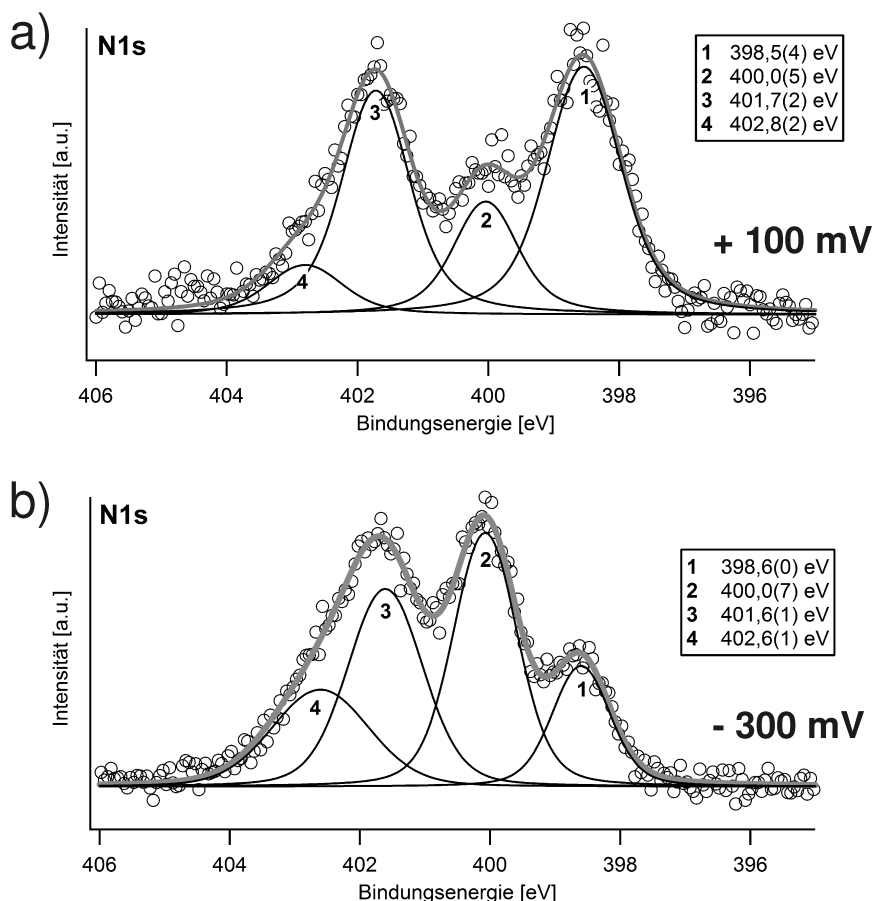
Da das Probenpotenzial bei diesen Experimenten während der Adsorption nicht geändert wird und dem Emersionspotenzial entspricht, ist eine nicht-reduktive Adsorption bei + 100 mV möglich, in Übereinstimmung mit den Resultaten früherer Abschnitte. Das N1s Spektrum bei + 100 mV stimmt im Wesentlichen mit dem auf der Cu(100) Oberfläche unter sonst vergleichbaren Bedingungen überein (s. Abb. 5.38)<sup>90</sup>. Da gleichzeitig Signal (1) und – mit geringerer Intensität – Signal (2) beobachtet werden ist davon auszugehen, dass ein Teil der adsorbierten TMPyP Molekülonen bereits in der, bei diesem Potenzial stabilen, reduzierten Form vorliegen. Die Reduktion bei – 300 mV erfolgt nicht so rasch, wie auf der Cu(100) Oberfläche, wo ein Signalbeitrag der nicht-reduzierten Spezies nur in sehr geringem Maße zur Gesamtintensität beiträgt (s. Abb. 5.39). Die TMPyP-Reduktion kann wahrscheinlich stark von der Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst werden. In einem Experiment, das dem Abbildung 5.39 (d.h. auf Cu(100)) zugrundeliegenden ähnlich ist, wurde auch ein erheblich

88 Gleiches gilt auch für das Cu3s Signal, da dieses aber immer eine geringere Intensität als das Cu3p Signal aufweist, ist der Effekt dort nicht so offensichtlich ausgeprägt.

89 Da die Intensität des N1s Signales nicht in dem Maße abnimmt, wie die des C1s Signals, wird die „Dich-

te“ des Adsorbats hier auch signifikant von Tosylat-Ionen bestimmt.

90 Dort wird jedoch Signal (2) bei etwas niedrigerer Bindungsenergie ( $\Delta = -0,2$  eV) beobachtet und ist auch weniger intensiv aber breiter.



**Abbildung 5.48.:** N1s Detailspektren von TMPyP adsorbiert auf einer „Sulfat-modifizierten“ Cu(111) Oberfläche bei a) + 100 mV und b) – 300 mV; jeweils angefitzt mit vier Komponenten.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

höherer Anteil nicht-reduzierter Molekülonen beobachtet. Allerdings konnten dort neben Sulfat-/Tosylat-Ionen auch Chlorid-Ionen in der Grenzschicht nachgewiesen werden.<sup>91</sup>

Die Signale (3) und (4) in den beiden Spektren werden auf Grund ihrer chemischen Verschiebung den Stickstoffatomen der Pyridiniumgruppen zugeordnet. Die Aufspaltung in zwei Signale, die zudem etwas breiter sind als die des Porphyrinkerns, wird auch bei anderen Experimenten beobachtet. Die N1s Bindungsenergien liegen hier aber höher als auf einer sulfatbedeckten Cu(100) Oberfläche<sup>92</sup> und sind vergleichbar denen auf den chloridbedeckten Oberflächen (vor allem bei signifikantem Anteil der reduzierten Spezies). Die Ursache für eine derartige Abhängigkeit der Bindungsenergien vom Substrat ist nicht bekannt, verschiedene Möglichkeiten werden in den vorangehenden Abschnitten diskutiert.

Betrachtet man die Intensitätsverteilung der Pyridinium- und Kernstickstoffsignale, so fällt ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Spektren auf. Da ein TMPyP Molekülon vier Kern- und vier Pyridinium-Stickstoffatome enthält, erwartet man eine Intensitätsverteilung von 1:1 für die Gruppen beider Signale. Im Falle des Spektrums nach Emersion bei – 300 mV

<sup>91</sup> Dies ist kein gezielt hergestellter Probenzustand, sondern das Resultat einer Kontamination, wahrscheinlich auf Grund einer Verunreinigung der EC-Zellen mit Spuren von Salzsäure.

<sup>92</sup> Dort für Signal (3) 401,5–401,6 eV und 402,1 bzw. 402,6 eV (Signal 84); vgl. Abschn. 5.3.5.2.1)

ist dies auch gut erfüllt (50,6% Porphyrin Kern, 49,4% Pyridinium-Gruppen).<sup>93</sup> Hingegen beobachtet man bei + 100 mV einen zu geringen Beitrag der Pyridiniumgruppen zur Gesamtintensität. Die Kern-Stickstoffatome tragen zu 55,6% und die Pyridinium-Stickstoffatome zum 44,4% zur Gesamtintensität des Signals bei. Da eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Pyridinium-Gruppen und den Tosylat-Anionen – von anderen Autoren [SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006] – angenommen wird, findet möglicherweise eine verstärkte Koadsorption der Tosylationen an oder auf den Pyridiniumgruppen statt, was zu einer Dämpfung des entsprechenden Stickstoffsignals führt.

### 5.3.6.2.3 Anionenkoadsorption: S2p Spektren

Da die verwendeten Elektrolyte nur die Anionen Sulfat und Tosylat enthalten, kann es sich bei koadsorbierenden Anionen nur um diese Spezies handeln. XP-Spektren haben zudem gezeigt, dass auch keine Kontamination durch Chloridionen vorliegt. Abbildung 5.49 zeigt die S2p Spektren der bei + 100 mV und – 300 mV präparierten Probenzuständen. Beide Spektren sind mit zwei Komponenten angefüttet. In beiden Fällen beträgt die Bindungsenergie der dominanten Spezies 167,8 bzw. 167,9 eV. Auf Grund dieser Bindungsenergie ist eine Zuordnung zu Tosylationen wahrscheinlicher, da im Falle von Sulfationen eine etwas höhere Bindungsenergie beobachtet wurde, diese Zuordnung ist jedoch nicht eindeutig. Spezies (2) ist von deutlich geringerer Intensität und wird bei höherer Bindungsenergie beobachtet. In Abbildung 5.49 b ist sie zudem von etwas höherer Intensität und weniger scharf.

Auf die Koadsorption von Tosylat-Ionen kann aus dem  $\frac{N_C}{N_N}$  Verhältnis geschlossen werden, da dieses in beiden Fällen über 5,5 (dem Verhältnis in einem TMPyP Molekülion) liegt. Bei + 100 mV wurde ein Wert von 12,6 ermittelt, bei - 300 mV ein Wert von 8,2. Dies weist darauf hin, dass bei niedrigerem Potenzial offenbar weniger Tosylationen auf der Oberfläche koadsorbieren.

Zieht man als Maß für die Koadsorption schwefelhaltiger Anionen insgesamt, das  $\frac{N_S}{N_N}$  Verhältnis<sup>94</sup> heran, erhält man hierfür bei + 100 mV den Wert 1,01 und bei – 300 mV den Wert 0,74. Auch diese Verhältnisse zeigen, dass insgesamt die Koadsorption schwefelhaltiger Anionen bei – 300 mV geringer ausgeprägt ist. Der Vergleich der beiden Verhältnisse<sup>95</sup> gibt nun Auskunft über Veränderungen der Koadsorbatzusammensetzung. Dies zeigt, dass das Verhältnis  $\frac{N_S}{N_N}$  bei Verringerung des Emersionspotenzials weniger stark abnimmt, als das Verhältnis  $\frac{N_C}{N_N}$ . Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass die Koadsorption von Tosylat-Ionen stärker abnimmt, als die Koadsorption von schwefelhaltigen Anionen (d.h. Sulfat oder Tosylat) überhaupt. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, dass bei – 300 mV mehr Sulfationen koadsorbieren, als bei + 100 mV.

93 Ermittelt durch Integration des Spektrums nach Untergrundabzug. Abzug in zwei Gruppen: 397–400,7 eV (Kern-N-Atome) und 400,7–405 eV (Pyridinium-Stickstoffatome).

94 Berechnet aus den integralen Intensitäten dividiert durch den energieabhängigen Wirkungsquerschnitt.  $E_{\text{Photon}} = 720$  eV. Integrationsintervall (S2p) 165–172 eV, nach Untergrundabzug.

95 Vergleich der beiden Verhältnisse bei den unter-

schiedlichen Potenzialen:

$$\frac{\frac{N_C}{N_N}(-300 \text{ mV})}{\frac{N_C}{N_N}(+100 \text{ mV})} = 0,65$$

wird verglichen mit

$$\frac{\frac{N_S}{N_N}(-300 \text{ mV})}{\frac{N_S}{N_N}(+100 \text{ mV})} = 0,73$$

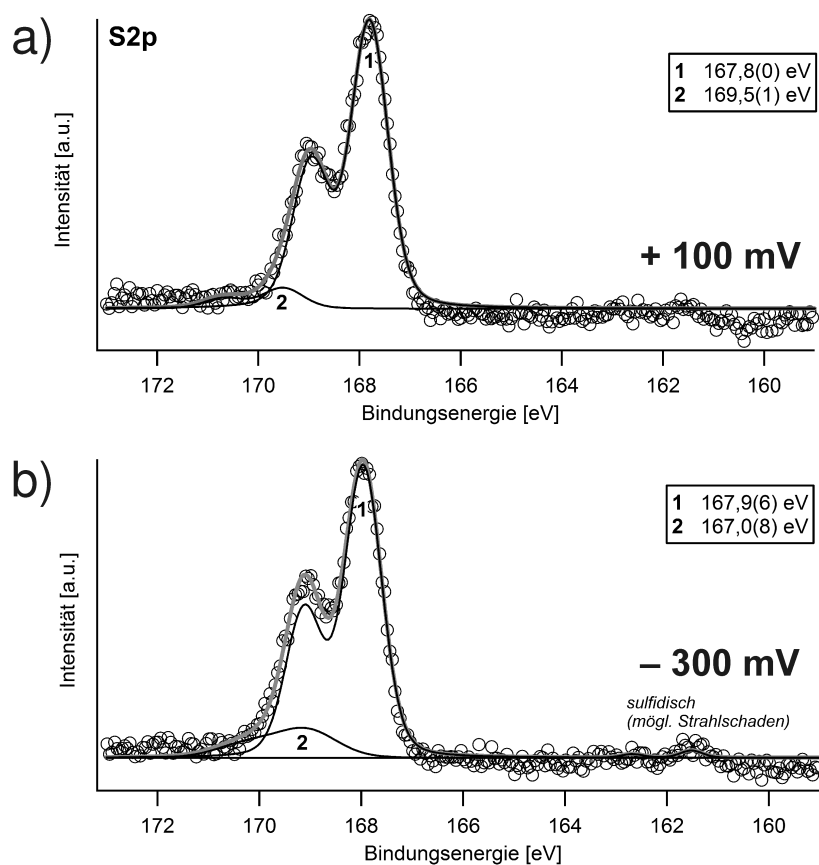


Abbildung 5.49.: S2p Detailspektren nach TMPyP Adsorption auf einer „Sulfat-modifizierten“ Cu(111) Oberfläche bei (a) + 100 mV und (b) - 300 mV.  $E_{\text{photon}} = 720$  eV.

## 5.4 Zusammenfassung

TMPyP (Tetramethylpyridiniumporphyrin) wurde bei unterschiedlichen Potenzialen und auf unterschiedlichen Anionen-modifizierten Kupferoberflächen elektrochemisch präpariert und der chemische und RedOx-Zustand mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Präparationsbedingungen und Substrat haben großen Einfluss auf RedOx-Zustand und Zusammensetzung des Adsorbates.

Porphyrine, deren grundlegende Struktur auf das Porphin-Molekül zurückzuführen ist, sind aromatische Verbindungen. Die bekanntesten Vertreter dieser Stoffgruppe sind die in der Natur vorkommenden Farbstoffe Hämoglobin und Chlorophyll. In dieser Arbeit werden die Experimente mit dem, wegen der Pyridiniumgruppen in *meso*-Position, wasserlöslichen TMPyP durchgeführt. Dieses ist kommerziell erhältlich und wird als Tosylat-Salz verwendet.

Porphyrine können mit den vier Stickstoffatomen des Porphyrinkernes (d.h. des Porphin-Gerüsts) sowohl Chelatligand für Metallionen sein wie auch an Protolysereaktionen teilnehmen. Ausgeprägt ist hier die Fähigkeit als Brönstedt-Base zu fungieren, als Protonendonor können die Pyrrol-Gruppen nur gegenüber starken Basen wirken. Darüber hinaus sind Porphyrine auch RedOx-aktiv. Ausgehend von der freien Porphyrin-Base erfolgt die Reduktion

der Porphyrine durch Hydrierung in den *meso*-Positionen, dies erfolgt auf Kosten des Verlustes eines vollständig durchkonjugierten aromatischen Moleküls. Innerhalb des Potenzialfensters von Kupferelektroden in wässrigen Lösungsmitteln sind nur reduzierte Porphyrinspezies thermodynamisch stabil.

Die Adsorption von TMPyP wurde sowohl auf der Cu(100) als auch auf der Cu(111) Oberfläche nach Adsorption von Sulfat und Chlorid bei unterschiedlichen Potenzialen und Präparationsbedingungen untersucht. Die Adsorption von TMPyP auf diesen Substraten wurde von HAI bereits umfassend mit *in situ* EC-STM charakterisiert [HAI, 2007D].

Wie auch bei den Viologenen liegt der wesentliche Beitrag dieser Arbeit darin, Charakteristika der XP-Spektren mit Veränderungen des Adsorbatzustandes auf Grund unterschiedlicher Potenziale, Substrate oder Präparationsbedingungen zu korrelieren. Insbesondere konnten potenzialabhängige Änderungen der N1s Spektren auf Grund unterschiedlicher RedOx-Zustände sowie eine Koadsorption von Tosylationen nachgewiesen werden.

#### 5.4.1 Der RedOx-Zustand des adsorbierten TMPyP

Das N1s Signal konnte, wie bei den Viologenen, als Sonde herangezogen werden, dessen Änderungen mit Änderungen des chemischen oder RedOx-Zustandes des Adsorbates erklärt werden konnten. Bedeutend für die Interpretation des N1s Signales ist es, dass man zwei Gruppen von Stickstoffatomen in einem TMPyP Molekülion betrachten muss: Die Stickstoffatome der Pyrrol-Gruppen – die Kern-Stickstoffatome – und die Stickstoffatome der Pyridiniumgruppen – die Pyridinium-Stickstoffatome. Dies führt auch zu einer Aufspaltung des N1s Signals in zwei „Signalgruppen“, die gleiche Intensitäten aufweisen und so alleine auf Grund eines Intensitätsvergleiches zugeordnet werden können. Die Pyridinium-Stickstoffatome erscheinen bei Bindungsenergien um 402 eV und es tragen zwei Signale zur Gesamtintensität der Pyridinium-Stickstoffatome bei. Die genauen Bindungsenergien dieser beiden Signale wie auch deren Intensitäten variieren mit unterschiedlichen Präparationsbedingungen, eine Übersicht über die in dieser Arbeit gemessenen N1s Bindungsenergien gibt Tabelle 5.3.

Die N1s-Bindungsenergie der Pyridinium-Stickstoffatome korreliert mit dem Anteil koadsorbiert Anionen; sinkt der Anteil koadsorbiert Anionen – Chlorid oder Tosylat – so steigt die N1s-Bindungsenergie der Pyridiniumgruppen. In ähnlicher Weise wurde dies auch bei den Viologensalzen (insbesondere DBV) beobachtet, wenn man die N1s Bindungsenergie im Viologensalz<sup>96</sup> mit der einer adsorbierten Spezies<sup>97</sup> vergleicht (vgl. Abschn. 4.2.1.2). Eine Desorption von koadsorbierten Anionen beobachtet man bei kathodischeren Potenzialen, so dass ein stärker negativ polarisiertes Substrat in Konkurrenz zu einer starken Wechselwirkung zwischen Anionen und Pyridiniumgruppe, welche möglicherweise die N1s Bindungsenergie zu niedrigeren Bindungsenergien verschieben kann [SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006], tritt. Neben dem Einfluss der Anionenkoadsorption können auch die Adsorption der TMPyP-Molekülionen an ausgezeichneten Probenpositionen und intramolekulare Verzerrungen des Molekülions auf Grund einer Änderung des RedOx-Zustandes als Ursachen für die Aufspaltung und Verschiebungen dieses Signales in Frage kommen.

Von besonderem Interesse sind die N1s Signale der Kern-Stickstoffatome, da diese mit Ände-

<sup>96</sup> D.h. Schmierpräparation der reinen Salze auf Goldblech. <sup>97</sup> Hier: DBV<sup>2+</sup> auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup>.

E vs. NHE	$E_B$ in eV			
	(1)	(2)	(3)	(4)
<b>A: Cu(100)/Cl<sup>-</sup></b>				
+ 100 mV	398,6	399,8	401,6	402,4
ocp	399,0	400,2	402,1	403,1
- 400 mV	399,0	400,3	401,9	402,8
<b>B: Cu(111)/Cl<sup>-</sup></b>				
+ 100 mV	398,6	399,9	401,7	402,8
<b>C: Cu(100)/„SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>“</b>				
+ 100 mV	398,5	399,8	401,4	402,2
- 300 mV	399,4	400,1	401,5	402,2
<b>D: Cu(111)/„SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>“</b>				
+ 100 mV	398,5	400,1	401,7	402,8
- 300 mV	398,6	400,1	401,6	402,6

**Tabelle 5.3.:** N1s-Bindungsenergien, ermittelt durch Anfitzen der gemessenen Spektren mit vier Signalen, von TMPyP auf verschieden modifizierten Kupferoberflächen. Die verwendete Bezeichnung bezieht sich auf das TMPyP freie Substrat.

rungen des Molekülions auf Grund von Änderungen des RedOx-Zustandes korreliert werden können. Es können zwei Signale unterschieden werden, die den Kern-Stickstoffatomen zugeordnet werden: Ein Signal bei etwa 398,5 eV und ein Signal bei etwa 400,0 eV.<sup>98</sup> Ersteres ist dominant bei einem Emersionspotenzial um + 100 mV, letzteres, mit höherer Bindungsenergie, bei kathodischeren Emersionspotenzialen (um - 300 mV). Die unterschiedlichen Signale werden also durch unterschiedliche Probenpotenziale bei der Präparation verursacht. Verzichtet man bei einem Adsorptionspotenzial von + 100 mV auf eine vorhergehende zyklische Variation des Probenpotenzials, so wird das Signal bei 400 eV nur in geringem Ausmaß beobachtet. Auf Grund der N1s Bindungsenergie kann das Signal bei 398,5 eV eindeutig Kern-Stickstoffatomen zugeordnet werden. Ein Vergleich mit Literaturdaten [KARWEIK, WINOGRAD, 1976; MACQUET, MILLARD ET AL., 1978; SARNO, MATIENZO ET AL., 2001] ergibt, dass für die freie Porphyrin-Base eigentlich zwei Signale gleicher Intensität, deren Bindungsenergie sich um ca. 2 eV unterscheidet (s. Tabelle 5.1), zu erwarten sind. Eine „Entartung“ dieser Signale wurde bei Metalloporphyrinen beobachtet, d.h. ein Signal doppelter Intensität bei mittlerer Bindungsenergie. Ähnlich kann auch das N1s Signal hier gedeutet werden: Durch vollständige Protonierung des Porphyrinkernes werden alle Stickstoffatome der Pyrrolgruppen äquivalent und können daher nicht mehr mittels XPS unterschieden werden. Eine Protonierung der Kern-Stickstoffatome in saurer Lösung wurde auch in früheren UV-VIS Studien [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970; YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008] gezeigt. Dieses Signal wird einer nicht-reduzierten Porphyrinspezies zugeschrieben, die zunächst nicht-reduktiv adsorbiert.

Alternativ könnte die nicht-reduzierte Spezies auch nach der Emersion bei *open-circuit* Potenzial durch Rückreaktion entstehen. Dem stehen aber der experimentelle Befund nach *open-circuit* Bedingungen, sowie die Tatsache, dass die Intensität des Signales bei 400 eV erheblich intensiver ist, wenn die Probe bei kathodischen Potenzialen präpariert wurde oder das Probenpotenzial vorher mehrmals zyklisch variiert wurde, entgegen.

Das Signal bei 400 eV ist dominant bei kathodischeren Potenzialen, tritt aber auch – mit unterschiedlicher Intensität – nach längerer Präparationszeit oder mehreren CV-Zyklen im

<sup>98</sup> Je nach System können die genauen Bindungsenergien etwas abweichen, s. Tabelle 5.3.

TMPyP-haltigen Elektrolyten auf. Das Abbildung 5.40 zugrunde liegende Experiment zeigt, dass der Ursprung dieses Signals in einer Potenzialerniedrigung liegt, daher kann geschlussfolgert werden, dass es mit einer Änderung des Molekülions auf Grund einer Reduktion korreliert. Dies ist plausibel, obwohl eine höhere Bindungsenergie nach einer Reduktion zunächst kontraintuitiv erscheint, da die Veränderung des Molekülions durch eine Hydrierung der *meso*-Positionen verursacht wird, die Änderung also gar nicht direkt an den Stickstoffatomen stattfindet. Nach der Reduktion zum Phlorin oder Porphodimethen, liegt jedoch kein aromatisches System mehr vor, dass sich über das ganze Molekülion erstreckt. Die Erhöhung der N1s Bindungsenergie der Kern-Stickstoffatome ist also die Folge des Symmetriebruchs und der Verkleinerung des aromatischen Systems.<sup>99</sup>

Bei einigen Präparationen, insbesondere bei einem dominanten Anteil des Signales bei etwa 400 eV, beobachtet man statt des Signals bei 398,5 eV ein Signal bei 399,0 eV oder höheren Bindungsenergien. Da dieses Signal vor allem dann auftritt, wenn ein signifikanter Anteil einer reduzierten Spezies auf der Oberfläche vorliegt (Signal bei 400 eV), handelt es sich bei diesem Signal auch um ein Signal, das einer reduzierten Spezies zuzurechnen ist.

### 5.4.2 Anionen-Koadsorption

Überraschend ist das Ausmaß der Koadsorption von Anionen mit den TMPyP Molekülionen. TMPyP Molekülionen weisen mindestens vier positive Ladungszentren in den Pyridiniumgruppen auf. Wegen der wahrscheinlichen Protonierung des Porphyrinkernes wird die Ladung um zwei weitere Elementarladungen erhöht. Die Koadsorption der Anionen beruht also auf elektrostatischen Wechselwirkungen und erfolgt, um ein ladungsneutrale Grenzschicht zu erhalten.

Sowohl Chlorid- wie auch Tosylat-Ionen können auf oder – wahrscheinlicher – in der organischen Schicht koadsorbieren, angezeigt durch zwei unterscheidbare Chloridspezies oder durch ein S2p Signal in einem sulfatfreien Elektrolyten. Die Koadsorption der Anionen ist potenzialabhängig und erfolgt in geringerem Maße bei zunehmend kathodischem Potenzial.

Auf der Chlorid-modifizierten Cu(100) Oberfläche konnten zwei verschiedene Chloridspezies bei + 100 mV beobachtet werden. Neben dem Signal bei 198,3 eV für spezifisch adsorbierte Chloridionen findet man ein weiteres Signal (geringerer Intensität) bei 198,7 eV (s. Abb. 5.21). Letzteres Signal ist bei kathodischerem Potenzial, selbst bei *open-circuit* Potenzial, nahezu verschwunden. Daher kann dieses Signal einer koadsorbierten Chloridspezies zugeordnet werden, welche vor allem bei positivem Probenpotenzial koadsorbiert. Eine besonders oberflächensensitive Messung<sup>100</sup> des Cl2p Signals zeigt für dieses Signal eine größere relative Intensität gegenüber dem Signal bei 198,3 eV. Gleichzeitig steigt die Intensität dieses Signals weniger stark als der Energieabhängigkeit der entsprechenden Wirkungsquerschnitte [YEH, LINDAU, 1985] entsprechen würde, was eine Chloridspezies nahelegt, die nicht in der obersten Lage adsorbiert ist.

Dieses Cl2p-Signal bei 198,7 eV ist bei gleichem Potenzial auf der Cu(111) Oberfläche signifikant schwächer. Gleichzeitig konnten in den *ex situ* gemessenen Spektren keine Hinweise auf eine – von HAI *in situ* beobachtete [HAI, 2007D] – zweite Lage TMPyP Molekülionen gefunden werden. Das deutet darauf hin, dass einerseits diese Lage erheblich schwächer an das

<sup>99</sup> In ähnlicher Weise wird auch die höhere N1s Bindungsenergie in Chlorinen und Bacteriochlorinen erklärt [KARWEIK, WINOGRAD, 1976].  
<sup>100</sup>  $E_{\text{photon}} = 268 \text{ eV}$ .



Substrat gebunden ist, da sie sich offenbar nicht ins UHV transferieren lässt, andererseits die Bindung koadsorbiertes Anionen, speziell der Chloridionen, wohl zu den Molekülonen der zweiten Lage stärker ist, d.h. die Anionen „desorbieren“ mit der zweiten Lage.

Neben der Koadsorption von Chloridionen konnte auch die Koadsorption von Tosylationen beobachtet werden. Koadsorbierte Tosylationen werden durch das S2p angezeigt. Die S2p Bindungsenergie im Tosylat beträgt 167,5–168,0 eV. Das S2p Signal ist bei sulfatfreier Präparation (d.h. auf Chlorid-modifizierten Kupferoberflächen) eindeutig koadsorbierten Tosylationen zuzuschreiben. Bei Sulfat-modifizierten Oberflächen ist diese Zuordnung nicht mehr eindeutig, da die S2p Bindungsenergien von Sulfaten sehr nahe bei den für Tosylat beobachteten liegen, so dass eine eindeutige Unterscheidung nicht möglich ist. Allerdings konnte in Experimenten mit adsorbierten Phthalocyanin-Molekülonen auf einer iodidbedeckten Cu(100) Oberfläche, nach tosylatfreier Präparation, die Bindungsenergie koadsorbiertes Sulfation zu 168,4 eV bzw. 168,8 eV bestimmt werden. Als weiteren Indikator für das Ausmaß der Tosylat Koadsorption wird das  $\frac{N_C}{N_N}$  Verhältnis herangezogen. Für ein einzelnes TMPyP Molekülion ohne Tosylation beträgt es 5,5. Die experimentell beobachteten Werte sind jedoch stets deutlich größer. Gleichzeitig konnte in allen Experimenten ein S2p Signal beobachtet werden.

Die Koadsorption von Tosylat ist bei kathodischeren Potenzialen geringer ausgeprägt, was sich in kleineren Werten für  $\frac{N_C}{N_N}$  bemerkbar macht, dennoch kann sie stets beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass Tosylationen stärker koadsorbiert als Chloridionen. Hierauf weist insbesondere der Probenzustand auf der Chlorid-modifizierten Cu(100) Oberfläche bei –400 mV hin. Gleichzeitig zeigen die S2p Spektren neben *einer* Spezies bei 167,5–167,9 eV noch eine weitere Spezies bei 169 eV, welche erheblich weniger intensiv ist und evtl. einer Sulfatspezies zugeordnet werden kann. Die beobachtete S2p Bindungsenergie einer TMPyP-freien Sulfat-bedeckten Oberfläche (s. Abb. 3.13) liegt bei 167,9(9) eV und ist damit innerhalb der Messgenauigkeit nicht von einer Tosylatspezies zu unterscheiden. Aufgrund des  $\frac{N_C}{N_N}$  Verhältnisses ist jedoch von einer stark ausgeprägten Tosylat-Koadsorption auszugehen. Möglicherweise sogar von einer dominierenden Adsorption von Tosylat, bei der Sulfationen, die weniger stark an das Kupfersubstrat gebunden sind als Chloridionen, aus der Grenzschicht (nahezu) verdrängt werden können.

Wegen der Koadsorption von Tosylat-Ionen ist das C1s Signal im Falle der Porphyrine nicht geeignet, um Änderungen des RedOx-Zustandes zu verfolgen, da auf Grund der unterschiedlichen nicht-äquivalenten Kohlenstoffatome im TMPyP, aber auch in koadsorbierten Tosylationen, eine Entfaltung in atompräzise Beiträge nicht möglich ist. Aber auch beim C1s Signal nach TMPyP Adsorption konnte auf gleichen Substraten eine Abhängigkeit der Signalform vom Emersionspotenzial beobachtet werden. Diese ähnelt scheinbar dem, bei den Viologen beobachteten Verhalten. Das C1s Signal von TMPyP zeichnet sich auch durch einen Sattel bei etwa 286 eV aus, wenn die Adsorption bei positiveren Potenzialen stattfindet. Bei der Interpretation der C1s Spektren ist aber zu berücksichtigen, dass sowohl die TMPyP Molekülonen wie auch die koadsorbierten Tosylationen zur Gesamtintensität beitragen. Letztere desorbieren jedoch bei kathodischeren Potenzialen zu einem wesentlichen Teil. Dies führt zu einem zu einer geringeren Gesamtintensität des C1s Signals, speziell zu einer Abnahme eines scharfen Maximums bei etwa 284 eV, welches auf Grund der chemischen Verschiebung den Tosylationen zugeordnet werden kann. Auf eine ähnliche ausgeprägt Abhängigkeit der Form des von TMPyP Molekülonen verursachten C1s Signals kann also nicht geschlossen werden.

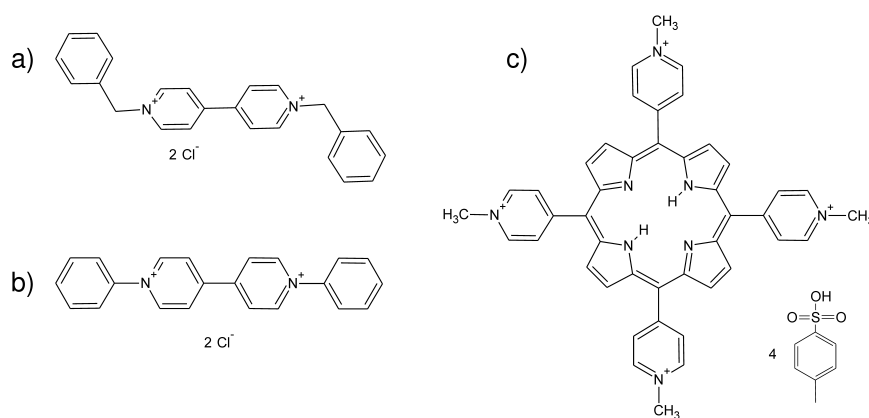


# 6 Zusammenfassung und Ausblick

## 6.1 Zusammenfassung

### 6.1.1 Thema der Arbeit

Der chemische Zustand geordneter organischer Adsorbate (s. Abb. 6.1) auf anionen-modifizierten Kupferoberflächen wurde mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) charakterisiert, wobei die Mehrzahl der Experimente an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin durchgeführt wurde.



**Abbildung 6.1.:** Die in dieser Arbeit untersuchten organischen Adsorbate: **a)** Dibenzyldiethylviologen (DBV), **b)** Diphenyldiethylviologen (DPV); Gegenionen bei beiden Viologensalzen sind Chloridionen. **c)** Tetramethylpyridinium-porphyrin (TMPyP) mit Tosylat-Gegenanionen.

Inhaltlich ist die Arbeit in 5 Kapitel gegliedert. Ein einleitendes Kapitel beschreibt die Grundlagen zur elektrochemischen flüssig-fest-Grenzschicht, die Adsorption und Struktur-bildung organischer Kationen auf Oberflächen sowie die Wahl der experimentellen Methoden. Im folgenden Kapitel werden die für die Arbeit benutzten Experimentierapparaturen, die Probenpräparation und die benutzten *ex situ* Untersuchungsmethoden dargestellt. Kapitel 3 enthält eine Beschreibung und Charakterisierung der verwendeten Substrate (Anionen-

bedeckte Kupferoberflächen). Die beiden folgenden Kapitel bilden den Schwerpunkt dieser Arbeit über die Untersuchung der Adsorbate, die zwei unterschiedlichen Molekülklassen (s. Abb. 6.1) angehören: Kapitel 4 enthält die Ergebnisse der adsorbierten Viologene, in Kapitel 5 werden in entsprechender Form die Resultate des adsorbierten Tetramethyl-pyridinium-porphyrins (TMPyP) gezeigt.

Die Wechselwirkungen organischer Moleküle mit Oberflächen, wie auch die Reaktionsmöglichkeiten redoxaktiver Moleküle in komplexen Systemen sind gleichermaßen Gegenstand aktiver (Grundlagen-)Forschung als auch bereits wirtschaftlich interessanter Anwendungen. Auf atomarer Ebene bestimmen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und Atomen die Haftfähigkeit von Lacken oder Klebstoffen oder die Bindung von Farben an den Untergrund. Für die Herstellung von Computerchips spielen im Rahmen des Kupfer-Damaszen-Prozesses redoxaktive organische Verbindungen eine entscheidende Rolle. RedOx-aktive Verbindungen und Systeme spielen eine wichtige Rolle in der Katalyse, vielen bei biochemischen Prozessen sowie in der Batterie- und Akkumulatortechnologie.

Geordnete Adsorbate sind besonders interessant. Für funktionale Anwendungen ist es oft gewünscht, dass die Adsorbate geordnet auf der Oberfläche vorliegen. Darüber hinaus sind geordnete Strukturen im nanoskaligen Maßstab auch ästhetisch reizvoll. Zwei Phänomene führen zur Ausbildung geordneter Strukturen auf Oberflächen: Die Selbstaggregation der Moleküle und die Orientierung auf Grund eines Templat-Effektes. Bei der Selbstaggregation bilden die Adsorbatmoleküle auf Grund von intermolekularen Wechselwirkungen eine geordnete Struktur aus. Beim Templat-Effekt sind Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat für die Strukturbildung entscheidend. Die Struktur des Adsorbates wird durch die Struktur des Substrates vorbestimmt. Tatsächlich ist es oft schwierig zu entscheiden, ob der Templat-Effekt oder die Selbstaggregation die Ursache für die beobachtete Struktur ist.

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Viologene (4,4'-Bipyridylverbindungen) und ein Porphyrin auf verschiedenen Anionen-modifizierten einkristallinen Kupferoberflächen untersucht. Die Struktur der organischen Adsorbate auf den meisten in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen ist bereits aus *in situ* STM-Studien bekannt. Die Schnittfläche der Kupferkristalle legt bereits die Symmetrie des Substrates fest. Cu(100) weist eine quadratische Symmetrie auf, Cu(111) eine hexagonale Symmetrie. Halogenid- (im Rahmen dieser Arbeit nur Chlorid) und Sulfidionen adsorbieren spezifisch auf diesen Oberflächen unter Ausbildung geordneter Adsorbatstrukturen. Die Kupferoberflächen sind Template für die Anionensorption. Sulfationen adsorbieren nur auf der Cu(111) Oberfläche in einer langreichweitig geordneten Moiré-Struktur, hingegen auf Cu(100) nur unter Ausbildung eines mobilen ungeordneten Films.

Die geordneten Anionenschichten können ihrerseits ein Substrat für die Adsorption der organischen Kationen darstellen. Zwischen der negativ polarisierten/geladenen Oberfläche und den organischen Kationen besteht eine elektrostatische Anziehung. Die Strukturuntersuchungen mit *in situ* STM zeigen verschiedene Strukturen, die vom jeweiligen Molekülion, dem Substrat und dem elektrochemischen Potenzial abhängen. In einigen Fällen besteht eine direkte Korrelation zwischen Substrat- und Adsorbatsymmetrie, was auf einen Templat-Effekt der Anionen-modifizierten Oberfläche hindeutet. Andere Systeme zeigen zwar eine geordnete Struktur des Adsorbats, sogar auf dem mobilen Film der Sulfationen auf der Cu(100) Oberfläche, aber ohne dass eine direkte Abhängigkeit von der Substratsymmetrie besteht, was auf Selbstaggregation hinweist.

In dieser Arbeit werden adsorbierte Dibenzylviologen- (DBV) und Diphenylviologen-Moleküle (DPV) auf der Cu(100)-c(2 × 2)-Cl und der Sulfid-bedeckten Cu(111) Oberfläche untersucht. Letztere Oberfläche ist als Substrat besonders interessant, da potenzialab-

hängig zwei unterschiedliche Sulfidüberstrukturen und -bedeckungen möglich sind: Die Cu(111)-( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ )R19°-S und, bei Potenzialerniedrigung in Folge von Anionendesorption, die Cu(111)-( $2\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$ )R19°-S Struktur.

Adsorbiertes Tetramethyl-pyridinium-porphyrin (TMPyP) – ein wasserlösliches Porphyrin – wird auf den Cu(100)-c(2×2)-Cl, Cu(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Cl Oberflächen und auf den sulfatbedeckten Cu(100) und Cu(111) Oberflächen präpariert und untersucht.

Die Präparation der Adsorbate wird unter den Bedingungen durchgeführt, bei denen auch die früheren *in situ* Untersuchungen zur Struktur der Adsorbate durchgeführt worden sind.

Organische Adsorbate können auf eine Festkörperoberfläche im Vakuum aufgedampft werden („surface science approach“). Die Herstellung der Adsorbatstrukturen bedingt dann jedoch zwingend aufwendiges Arbeiten im Ultrahochvakuum oder wenigstens Hochvakuum. Zudem müssen die Moleküle eine hinreichende Temperaturstabilität aufweisen, um intakt verdampft werden zu können. Technisch interessanter ist die Präparation aus Lösung bzw. durch elektrochemische Präparation. Da in dieser Arbeit die elektrochemisch präparierten Proben mit XPS untersucht werden, ist es *nur* für die durchgeführte Untersuchung des Adsorbats erforderlich, UHV-Apparaturen einzusetzen.

Die elektrochemische Präparation ermöglicht es prinzipiell, Oberflächen genauso kontaminationsarm zu präparieren wie im UHV. Erforderlich sind lediglich hochreine Reagenzien und Geräte. Die Moleküle müssen im Lösungsmittel löslich sein. In dieser Arbeit wurde in wässrigen Lösungen gearbeitet. Eine ausreichende Wasserlöslichkeit kann erreicht werden, wenn die Moleküle über hydrophile Gruppen verfügen oder es sich um Molekülonen handelt, die auf Grund ihrer Ladung bereits wasserlöslich sind. In dieser Arbeit wurde mit kationischen Molekül*kationen* gearbeitet.

Die elektrochemische Präparation erlaubt es, den RedOx-Zustand der adsorbierten Moleküle wie auch die Substratstruktur durch Variation des elektrochemischen Potentials gezielt zu verändern. Für das Verständnis der Systeme ist es deshalb erforderlich den RedOx-Zustand und die Zusammensetzung der elektrochemisch präparierten Adsorbate zu kennen. Mit den in früheren Arbeiten verwendeten *in situ* Methoden – zyklische Voltammetrie (CV) und elektrochemische Rastertunnelmikroskopie (EC-STM) – war es nicht möglich, dies direkt zu bestimmen, da dort die Strukturaufklärung und elektrochemische Charakterisierung im Fokus der Arbeiten stand.

### 6.1.2 Experimentelle Methode

Die Strukturen des adsorbierten TMPyP wie auch der Viologene auf verschiedenen anionenmodifizierten Kupfersubstraten und der Substrate selbst sind seit einiger Zeit bekannt. Unter *in situ* Bedingungen konnten die Strukturen mit EC-STM und teilweise Röntgenbeugung und Infrarotspektroskopie beobachtet sowie das elektrochemische Verhalten mit zyklischer Voltammetrie untersucht werden.<sup>1</sup> Die Ergebnisse dieser Methoden sind entscheidend für die Aufklärung der Adsorbatstrukturen und des elektrochemischen Verhaltens der Systeme; aber sie sind nicht geeignet die Frage nach dem RedOx-Zustand der Adsorbate direkt zu beantworten.

<sup>1</sup> Siehe hierzu u.a. folgende Arbeiten: [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; SPÄNIG, 2004D; HAI, 2007D;

HÜMANN, 2007D; RÖEFZAAD, 2011D; PHAM, 2011D; SARACINO, 2013D]

Diese Frage kann beantwortet werden mit Methoden, welche die nötige chemische Sensitivität bieten. Die Photoelektronenspektroskopie ist die bewährte Methode zur Untersuchung von Festkörperoberflächen im Ultrahochvakuum („surface science approach“), die sensitiv für die chemische Zusammensetzung und besonders die RedOx-Zustände der Oberfläche ist. Da der RedOx-Zustand eines Atoms die Bindungsenergie seiner Rumpfelektronen beeinflusst, kann man ihn mit XPS direkt bestimmen. Partikelbasierte Methoden eignen sich jedoch nicht für die *in situ* Anwendung zur Untersuchung der fest-flüssig-Grenzfläche, da die mittlere freie Weglänge der emittierten Partikel – der Photoelektronen – in kondensierter Materie nur einige Å, bestenfalls wenige nm, beträgt. Aber auch mit Gasmolekülen kollidierenden Photoelektronen, wobei sie Impuls und Ladung übertragen. Die *in situ* Anwendung der Photoelektronenspektroskopie in einem typischen elektrochemischen Experiment, bei dem die Dicke der Elektrolytschicht wenigstens einige mm beträgt, ist also nicht möglich.

Da es aber gerade das Ziel dieser Arbeit ist, die chemische Zusammensetzung und die RedOx-Zustände innerhalb der Grenzschicht zu charakterisieren, werden die Proben *ex situ* mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. In XP-Spektren beobachtet man scharfe elementspezifische Signale, deshalb wird hier XPS der Vorzug gegenüber der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) gegeben, die speziell Informationen über das Valenzband gibt. Die Proben werden elektrochemisch in einer klassischen Drei-Elektronenanordnung präpariert. Der Präparationsprozess kann dabei *in situ* mittels zyklischer Voltammetrie kontrolliert werden.

Es werden sowohl eine XPS-Transferapparatur am Institut in Bonn, wie auch die SoLiAS<sup>2</sup>-Transferapparatur an der Synchrotronlichtquelle BESSY II genutzt. Die elektrochemischen Zellen befinden sich unter Schutzgasatmosphäre und sind direkt mit den UHV-Apparaturen verbunden, so dass eine Kontamination der Probe während des Transfers minimiert wird. Bei sorgfältiger Emersion der Proben aus dem Elektrolyten kann zwar die Doppelschicht erhalten,<sup>3</sup> aber es verbleibt kein dicker Elektrolyttropfen auf der Oberfläche.

Synchrotronlicht bietet gegenüber einer Röntgenröhre, wie sie an der Bonner Apparatur benutzt wird, den Vorteil der höheren Brillanz und vor allem der kontinuierlichen Variierbarkeit der Energie. Letztere Eigenschaft ermöglicht es, Informationen über die Zusammensetzung der Probe senkrecht zur Oberfläche zu erhalten, da die freie Weglänge der Photoelektronen von ihrer kinetischen Energie abhängt. So ist es möglich – extrem oberflächensensitiv – die oberste Lage<sup>4</sup> zu charakterisieren, wie auch bei anderen Energien tiefergelegene Schichten.

Die Interpretation der XP-Spektren wird dadurch erschwert, dass die meisten Studien organischer Adsorbate auf metallischen Substraten reine UHV-Arbeiten sind und andere, thermisch stabile, Moleküle verwendet werden, die auf die Probe aufgedampft werden. Unter derartigen Bedingungen kann der RedOx-Zustand des Adsorbats nicht durch das elektrochemische Potenzial verändert werden, so dass nur wenige Literaturdaten verfügbar sind, in denen die Veränderung der Bindungsenergien in Abhängigkeit vom RedOx-Zustand einer Verbindung beschrieben ist.

Für ergänzende Untersuchungen können an den UHV-Apparaturen noch Ionen-Streuspektroskopie (LEIS) und Elektronenbeugung (LEED) verwendet werden. Bei LEIS wird die Probenoberfläche mit He<sup>+</sup> Ionen beschossen. Die kinetische Energie der gestreuten He<sup>+</sup> Ionen hängt von der Masse und damit der Art des streuenden Atoms (in der Regel

---

2 Akronym für: Solid-Liquid-Analysis-System

3 Siehe u.a. folgende Arbeiten: [HANSEN, WANG ET AL., 1978; LENNARTZ, 2000D]

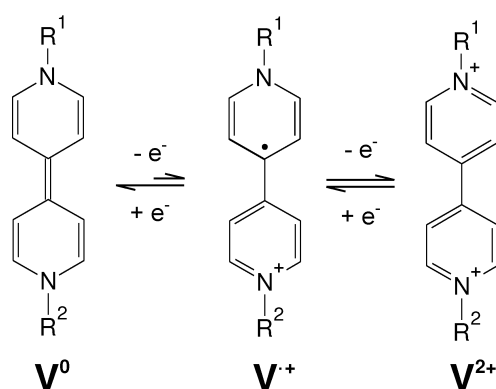
4 Bei einer kinetischen Energie der Photoelektronen

zwischen 50 und 80 eV. Die Anregungsenergie muss also um diesen Betrag höher liegen, als die entsprechende Bindungsenergie.

Atome der obersten Lage) ab. Da gleichzeitig Atome von der Oberfläche abgetragen werden (Sputtereffekt) kann man damit gleichzeitig die Zusammensetzung senkrecht zur Oberfläche charakterisieren (Tiefenprofil); diese Information kann durch XPS-Messungen noch ergänzt werden. Mit LEED können Strukturen mit regelmäßiger Fernordnung unter UHV-Bedingungen bestimmt werden, wobei das Beugungsbild die Ordnung im reziproken Raum wiedergibt.

### 6.1.3 Viologene

Viologene,  $N,N'$ -substituierte Bipyridyle, sind ein typisches Modellsystem für redox-aktive organische Verbindungen (s. Abb. 6.2). Reversibel erfolgt die Reduktion des Dikations<sup>5</sup> in das Radikal-Monokation. Die weitere Reduktion zum neutralen Molekül erfolgt nahezu irreversibel. Der RedOx-Zustand adsorbierter Viologene auf chlorid- und sulfidbedeckten Kupferoberflächen wurde in dieser Arbeit mit XPS charakterisiert, während die Struktur des Adsorbates auf der Cu-c(2 × 2)-Cl Struktur bereits in früheren Arbeiten mittels *in situ* STM umfangreich charakterisiert worden ist.<sup>6</sup>



**Abbildung 6.2.:** Die drei RedOx-Zustände der Viologene: (v.l.) neutrales Molekül, Radikal-Monokation und Dikation. Die Umwandlung zwischen Mono- und Dikation ist vollständig reversibel, hingegen die Reduktion des Monokations zum neutralen Molekül nahezu irreversibel.

Bei den RedOx-Umwandlungen der Viologene ändert sich die Oxidationsstufe der Stickstoffatome in den Pyridyleinheiten<sup>7</sup> der Moleküle. Da die Oxidationsstufe eines Atoms an Hand der Bindungsenergie der Rumpfelektronen bestimmt werden kann, ist das N1s Signal im XP-Spektrum *die* geeignete Sonde, um den RedOx-Zustand des Adsorbats zu bestimmen.

Tatsächlich lassen sich an Hand der N1s Bindungsenergie Dikationen, Radikal-Monokationen und neutrale Moleküle unterscheiden. Die Bindungsenergie der Dikationen liegt oberhalb von 402 eV, die der Monokationen um 400,6 eV und die der neutralen Moleküle unter 400 eV. Diese Zuordnung konnte durch einen Vergleich der gemessenen Bindungsenergien mit denen der reinen Salze auf Goldblechen, Literaturdaten [LIU, NEOH ET

<sup>5</sup> Die Salze der Viologendikationen (Bipyridinium-Salze) sind stabil.

<sup>6</sup> Siehe u.a. die folgenden Arbeiten: [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; RÖEFZAAD, 2011D; PHAM, 2011D; SARACINO, 2013D]

<sup>7</sup> Bei den Dikationen werden diese präziser als Pyridinium-Einheiten bezeichnet.

AL., 2002; WEIDENTHALER, LU ET AL., 2005] und der Veränderung der Bindungsenergie unter längerer Bestrahlung mit intensiver Röntgenstrahlung (*Strahlschaden*) getroffen werden.

Intensive Röntgenstrahlung (Synchrotronstrahlung) führt zu einem hohen Fluss an Photoelektronen und Sekundärelektronen. Diese Elektronen können mit den adsorbierten Dikationen wechselwirken und eine „trockene Reduktion“ im UHV bewirken. Die kinetische Auswertung dieses Strahlschadens zeigt, dass es sich dabei tatsächlich um eine Reduktion des Adsorbats handelt. Die Intensität des Signals bei 402 eV nimmt mit der Zeit ab und folgt dabei einer Kinetik 2. Ordnung, was für die Bildung von Dimeren spricht, welche auch als metastabiles Strukturmotiv der DBV-Monokationen [PHAM, TSAY ET AL., 2007a] beobachtet worden sind.

Es besteht ein bedeutender Unterschied der chemischen Eigenschaften zwischen den beiden untersuchten Viologen Dibenzyl-Viologen (DBV) und Diphenyl-Viologen (DPV): DBV adsorbiert spontan als Dikation<sup>8</sup>, erst bei Potenzialerniedrigung wird die adsorbierte Spezies zum Radikal-Monokation umgewandelt.<sup>9</sup> Dieses Radikalmonokation ist auch nicht stabil gegenüber einem Transfer zur *ex situ* Charakterisierung, und es findet zu einem gewissen Teil die Rückreaktion statt, da bei der Emersion aus dem Elektrolyten die Potenzialkontrolle verloren geht („open-circuit“-Potenzial, ocp). DPV adsorbiert hingegen bei allen Potenzialen innerhalb des Potenzialfensters von Kupfer als Radikal-Monokation.

Auf der Sulfid-bedeckten Cu(111) wird das gleiche RedOx-Verhalten mit *ex situ* XPS beobachtet, wie auf der Chlorid-modifizierten Cu(100) Oberfläche. Allerdings ist die Struktur der Viologene auf der Sulfid-modifizierten Oberfläche noch unbekannt. Auf diesem Substrat konnte man jedoch die Koadsorption von Anionen aus der Lösung (Sulfat, Chlorid) beobachten, wobei diese noch von der potenzialinduzierten strukturellen Veränderung des Substrates ( $\sqrt{7} \rightarrow 2\sqrt{7}$  Struktur) beeinflusst wird.

Die beiden RedOx-Zustände – Dikation und Radikal-Monokation – unterscheiden sich nicht nur bezüglich ihrer Struktur motive. Auch die Adsorbatdichte und Hydrophobie der beiden Zustände ist unterschiedlich. Bereits STM-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Streifenphase der Radikal-Monokationen beider Moleküle dichter gepackt ist als die Kavitan denphase aus DBV-Dikationen. Durch den Vergleich der Intensitäten von oberflächensensitiv gemessenen Cl2p Signalen der darunterliegenden Chloridlage, konnte dies mit XPS in einem unabhängigen Experiment bestätigt werden. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die Schichten aus adsorbierten Dikationen hydrophil sind, die Schichten aus Radikal-Monokationen hingegen hydrophob, was unterschiedlich intensive O1s Signale des koadsorbierten Wassers zeigen. Die Intensität der O1s Signale ist proportional zur Zahl der koadsorbierten Wassermoleküle.

#### 6.1.4 TMPyP

Die Verbindungsklasse der Porphyrine besteht aus einer Vielzahl aromatischer Moleküle, deren gemeinsames strukturelles Merkmal das Porphin-Gerüst (Porphyrin-Kern) ist. Bekannteste Vertreter dieser Stoffklasse sind die Naturstoffe Chlorophyll sowie die Häm-Gruppe

<sup>8</sup> Auf Cu(100)/Cl<sup>-</sup> wird von DBV die sogenannte *Kavitanden*-Struktur gebildet. Von anderen Viologen sind auf dem gleichen Substrat andere Strukturen bekannt [JIANG, SAK ET AL., 2010].

<sup>9</sup> Strukturell erfolgt die Umwandlung der Kavitan den-

in eine Streifenstruktur schindelartig übereinander liegender DBV-Molekülonen („ $\pi$ -stacking“).

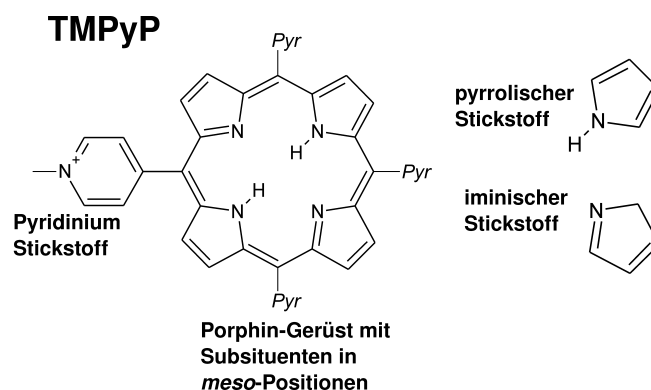


im Hämoglobin. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Molekülion *Tetramethyl-pyridinium-porphyrin* (TMPyP) untersucht, nachdem es auf verschiedenen anionenbedeckten Kupferoberflächen adsorbiert wurde. Durch die kationischen Pyridiniumgruppen ist es positiv geladen und wasserlöslich.

Adsorbiertes TMPyP wurde auf den unterschiedlichen Substraten bereits *in situ* mittels ECSTM charakterisiert [HAI, 2007D]. Diese Ergebnisse zeigten, dass die Strukturbildung des adsorbierten Porphyrins in hohem Maße von der Symmetrie des Kupfersubstrats, der chemischen Natur der Anionen und dem elektrochemischen Potenzial abhängt.

Ähnlich wie bei den Viologen wird in dieser Arbeit auch bei den Porphyrinen die Frage nach dem RedOx-Zustand und der chemischen Zusammensetzung des Adsorbats gestellt und *ex situ* mittels XPS untersucht. Methodisch bauen diese Untersuchungen auf denen zu den adsorbierten Viologen auf. Wie bei den Viologen hat sich auch bei den Porphyrinen das N1s Signal als wichtigste Sonde für die Charakterisierung des RedOx-Zustandes herausgestellt.

Im TMPyP gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Arten von Stickstoffatome: Die Stickstoffatome des Porphyrinkerns in den Pyrroleinheiten und die Stickstoffatome in den Pyridiniumgruppen. Letztere weisen kationischen Charakter auf und können daher mit denen in den Viologen-Dikationen verglichen werden. Im Porphyrin-Kern (s. Abb. 6.3) gibt es bei den freien Porphyrin-Basen zum einen zwei Stickstoffatome, an die ein Wasserstoffatom gebunden ist („pyrrolische“ Stickstoffatome) und zum anderen zwei Stickstoffatome, die an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Doppelbindung zu einem benachbarten Kohlenstoffatom aufweisen („iminische“ Stickstoffatome). Unter UHV Bedingungen lassen sich diese Stickstoffatome leicht an ihren unterschiedlichen Bindungsenergien ( $\Delta E_B \approx 2$  eV) unterscheiden [KARWEIK, WINOGRAD, 1976; MACQUET, MILLARD ET AL., 1978].



**Abbildung 6.3.:** Tetramethylpyridinium-porphyrin, herausgestellt sind eine Methylpyridiniumgruppe in *meso*-Position (die drei übrigen Methylpyridinium-Substituenten sind mit *Pyr* bezeichnet), das Porphin-Gerüst und die Pyrroleinheiten mit den „pyrrolischem“ und „iminischem“ Stickstoff.

Die iminischen Stickstoffatome haben jedoch auch die Eigenschaft einer Brönstedt-Base. Unter sauren Bedingungen können sie daher protoniert werden, es resultiert ein Porphyrin-Diacid. In diesem Porphyrin-Diacid sind die Kern-Stickstoffatome nicht mehr zu unterscheiden, so wie in einem Metalloporphyrin. Neben Protolyse- und Komplexreaktionen können Porphyrine auch RedOx-Reaktionen eingehen.

Die RedOx-Chemie der Porphyrine ist komplizierter als jene der Viologene und weist mehrere Oxidationsstufen auf (s. Abb. 5.7). Wichtig sind vor allem die freie Porphyrinbase (0)

und das Porphodimethen/Phlorin (-II), welches innerhalb des Potenzialfensters von Kupfer stabil ist. Die Reduktion erfolgt über metastabile Zwischenstufen, wobei sich, anders als bei den Viologen, die Oxidationsstufe der Stickstoffatome im Porphyrinkern nicht ändert, da bei der Reduktion der Porphyrinkern in *meso*-Position hydriert wird.

Das N1s Signal der Stickstoffatome im Porphyrinkern ist bei TMPyP aber dennoch die Sonde für die Analyse des chemischen Zustandes des Adsorbates. Anders als bei den Viologen, wo dessen Bindungsenergie direkt mit dem RedOx-Zustand korreliert werden kann, hängt die Bindungsenergie beim TMPyP sowohl von der Oxidationsstufe wie auch von der Protonierung in komplizierter Weise ab. Um diese Abhängigkeiten aufzuklären, ist es notwendig, mehrere Experimente miteinander zu vergleichen und die beobachteten Bindungsenergien in einen Zusammenhang zu bringen. Die Deutung des RedOx-Zustandes ist nicht mehr nur auf Basis des Molekülgrundzustandes möglich, da die N1s Bindungsenergien in erheblichen Maße von Relaxationseffekten beeinflusst werden.

Weitere Informationen über die Zusammensetzung des Adsorbates können aus den übrigen Signalen und den Intensitätsverhältnissen im Spektrum entnommen werden. Folgende Aussagen können nach Auswertung der Daten über den RedOx-Zustand und die chemische Zusammensetzung von TMPyP-Adsorbaten auf Anionen-modifizierten Kupferoberflächen getroffen werden:

1. Alle Stickstoffatome im Porphyrinkern sind vollständig protoniert.
2. Die N1s Bindungsenergie der Kern-Stickstoffatome des freien Porphyrins (genauer Porphyrindiacids) liegt um 398,5 eV und die der reduzierten Spezies um 400 eV.<sup>10</sup>
3. Die Porphyrinmolekülonen adsorbieren zunächst *nicht-reaktiv* als Porphyrindiacid, die Reduktion des Adsorbats zum Porphodimethen bzw. Phlorin (der zu erwartende RedOx-Zustand) erfolgt in signifikantem Ausmaß nur bei negativem Potenzial oder nach längerer Zeit bzw. mehreren CV-Zyklen vor der Emersion.
4. Die N1s Bindungsenergie der Pyridiniumgruppen liegt um 402 eV und ist immer in zwei Signale aufgespalten, deren Intensitätsverteilung und genaue Bindungsenergie hängt vom Probenzustand und insbesondere der Anionenkoabsorption ab.
5. Auf oder zwischen den stark positiv geladenen TMPyP Molekülonen (4 positive Ladungen in den Pyridiniumgruppen und zwei zusätzliche Protonen im Porphyrinkern) koabsorbieren Anionen in erheblichen Maße. Das gilt sowohl für Tosylationen<sup>11</sup> wie auch Chloridionen.
6. Die Wechselwirkungen zwischen TMPyP und Tosylat-Ionen scheinen sehr stark zu sein. Selbst auf Sulfat-modifizierten Oberflächen koabsorbieren in erheblichen Maße Tosylationen.<sup>12</sup>

<sup>10</sup> Die höhere Bindungsenergie für die Stickstoffatome im reduzierten Zustand beruht darauf, dass bei der Reduktion von TMPyP eine Hydrierung des Porphyrinkerns in *meso*-Position stattfindet und das „verkleinerte“ aromatische System den Lochzustand nach Emission eines Photoelektrons weniger gut stabilisieren kann (Relaxationseffekt).

<sup>11</sup> TMPyP-Salz wird in dieser Arbeit ausschließlich mit Tosylat-Gegenionen eingesetzt.

<sup>12</sup> Dies kann aus den Intensitäts-Verhältnissen der C1s und N1s Signale geschlossen werden, da die Intensität der C1s Signale nur mit der Koabsorption von Tosylationen erklärt werden kann. Eine eindeutige Differenzierung zwischen Sulfationen und Tosylationen nur mittels der S2p Bindungsenergie ist auf Grund sehr ähnlicher Bindungsenergien nicht möglich.

## 6.2 Ausblick

### 6.2.1 Optimierung der experimentellen Methodik

Sowohl die Substrate, wie auch die verschiedenen Adsorbate konnten strukturell mittels EC-STM *in situ* charakterisiert werden. Die vorgestellten XPS-Untersuchungen dieser Arbeit sind aber *ex situ* durchgeführt worden. Folglich besteht immer eine Unsicherheit, ob der untersuchte Probenzustand tatsächlich mit dem *in situ* Probenzustand übereinstimmt. Verschiedene Untersuchungen in der Vergangenheit [LENNARTZ, 2000D; VOGLER, 2003D] konnten zeigen, dass es tatsächlich möglich ist, einen elektrochemisch präparierten Probenzustand unverändert ins UHV zu transferieren, indem man ihn sowohl im Elektrolyten wie auch im UHV mit der gleichen Methode (in diesem Fall: IRRAS) untersucht. Diese Validierbarkeit ist bei XPS nicht gegeben, da eine *in situ* Charakterisierung der Probe mit XPS schwierig ist.

Bei der Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse sind vor allem die folgenden Probleme immer wieder diskutiert worden, die zu einer Veränderung des Probenzustandes führen: Der Verlust der Potenzialkontrolle, Rückfall auf *open-circuit*-Potential, während der Emerision, was zu einer Veränderung des RedOx-Zustandes führen kann. Die Eintrocknung der Elektrolytlösung auf dem Kristall, was zu untersuchende Schichtdicken verursachen kann, die deutlich über einer Monolage liegen. Die – zumindest teilweise – Desorption von Wasser aus der Elektrolytschicht und die Adsorption organischer Verbindungen aus dem Restgas auf der Probe; beide Effekte verändern die chemische Zusammensetzung der Grenzschicht und die Ergebnisse unterscheiden sich von einer Probe, die unter *in situ* Bedingungen untersucht werden könnte.

Wasserstoffatome ( $^1\text{H}$ ) bestehen aus einem Proton und einem Elektron. In Verbindungen befindet sich dieses Elektron daher immer in einem bindenden Molekülorbital. Da Wasserstoff keine weiteren Rumpfelektronen besitzt, die zu elementspezifischen Linien im XP-Spektrum führen, ist es prinzipbedingt nicht möglich, mit dieser Methode gebundenen Wasserstoff spezifisch zu detektieren. Hilfreich wäre es deshalb, auch eine zusätzliche Methode zu verwenden, mit der Wasserstoffatome bestimmt werden können, um den Protonierungsgrad der adsorbierten Moleküle bestimmen zu können. Die N1s Spektren des adsorbierten TMPyP führten indirekt zu dem Schluss, dass alle Stickstoffatome im Porphyrinkern protoniert sind.

Ziel sollte es also sein, eine Methode zu finden, welche einerseits die Informationen bietet, welche mit XPS gewonnen werden können (chemische Zusammensetzung, RedOx-Zustände, Oberflächensensitivität) und andererseits *in situ* angewendet werden kann, wie EC-STM oder optische Spektroskopie. Prinzipiell ist es möglich, XPS *in situ* zu verwenden. Derartige Anwendungen benötigen UHV-Systeme welche aus mehreren differenziell gepumpten Kaskaden bestehen. Ein solches System würde „lediglich“ einen anderen technischen Aufbau benötigen, aber es gibt noch eine weitere – prinzipielle – Herausforderung: Die Ausdringtiefe von Photoelektronen in kondensierter Materie ist bei den XPS-üblichen Photonenenergien so gering, dass nur sehr dünne Elektrolytfilme untersucht werden können, deren Dicke geringer ist als die NERNSTsche Diffusionsschicht. Die Ausdringtiefe lässt sich zwar erhöhen indem man Photonen höherer Energie benutzt<sup>13</sup>, allerdings würde man in diesem Fall auch Photoelektronen aus der Volumenphase der Lösung, bzw. des Festkörpers erhalten. Dort können sich die interessanten Spezies chemisch von denen in der Grenz-

<sup>13</sup> Derartige hochenergetische Röntgenstrahlung kann von Synchrotronstrahlungsquellen in hoher Brillanz

bereitgestellt werden, z.B. bei BESSY an der sogenannten HIKE-Beamline (HIGH Kinetic Energy).

schicht unterscheiden. Nötig ist also eine Fokussierung der Röntgenstrahlung, die nur in der Grenzschicht Photoelektronen erzeugt.

Da ein derart optimiertes XPS-Experiment noch nicht zur Verfügung steht, kann ein weiterer Wegpunkt angesteuert werden: Strukturelle Charakterisierung des Adsorbats nach Emersion und Transfer ins UHV. Dies könnte in einer Transferapparatur erfolgen, die einerseits die Möglichkeit zur elektrochemischen Präparation, andererseits unter UHV-Bedingungen die strukturelle Charakterisierung der Probe mit einem Rastertunnelmikroskop ermöglicht. Ließe sich die Adsorbatstruktur unverändert transferieren, wäre dies ein weiterer starker Hinweis darauf, dass sich der *ex situ* charakterisierte Probenzustand chemisch nicht von dem unter *in situ* Bedingungen unterscheidet.

### 6.2.2 Unklarheiten über die Struktur von Viologenen auf der sulfidmodifizierten Oberfläche

Am Beispiel der DBV- und DPV-Adsorption auf der chloridbedeckten Cu(100)-Oberfläche konnte gezeigt werden, dass sich deren RedOx-Zustände, wie sie aus früheren *in situ* EC-STM Studien geschlossen wurden, anhand der hier präsentierten (mit XPS bestimmten) N1s-Bindungsenergien bestätigen lassen. Andererseits wurde hier mittels XPS auch die chemische Zusammensetzung und der RedOx-Zustand von DBV und DPV auf der sulfidmodifizierten Cu(100) Oberfläche untersucht.

Die Struktur dieses Systems ist allerdings noch unbekannt, da noch keine *in situ* EC-STM Studien an diesem System durchgeführt worden sind. Die XPS-Resultate weisen auf ein interessantes und komplexes System hin. Gegenüber dem Substrat Cu(100)/Cl<sup>-</sup> ist eine noch größere potenzialabhängige Dynamik zu erwarten. Nicht nur der RedOx-Zustand des Adsorbates kann hierbei potenzialabhängig verändert werden, sondern auch die Struktur des Substrates. Bei Potenzialerniedrigung erfolgt ein Übergang der dichteren  $\sqrt{7}$ -Sulfidstruktur zur offeneren  $2\sqrt{7}$ -Sulfidstruktur. Die sulfidmodifizierte Cu(111) Oberfläche ist daher auch ein besonders interessantes Substrat, um den Einfluss der Substratstruktur und Ladungsdichte auf die Struktur organischer Adsorbate zu studieren. Bei den Viologenen ist auch deren RedOx-Zustand abhängig vom elektrochemischen Potenzial. Die Adsorbatstruktur ist also nicht nur von der Substratstruktur abhängig. Hingegen wären geordnete organische Adsorbate, die keine Änderungen ihres RedOx-Zustandes im gleichen Potenzialbereich wie die Umwandlung der  $\sqrt{7}$  in die  $2\sqrt{7}$  Sulfidstruktur aufweisen, ideale Sonden für die Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Substrat- und Adsorbatstruktur.

### 6.2.3 Verständnis der Strukturbildung

Diese Arbeit konnte einen Beitrag dazu leisten, mehr über den RedOx-Zustand, die Zusammensetzung und die Struktur zweier Viologene und eines Porphyrins, adsorbiert auf wenigen Anionen-bedeckten Kupferoberflächen, zu erfahren. Die verwendete Methodik ist geeignet auch andere Systeme in ähnlicher Weise zu charakterisieren.

Ein wichtiger Meilenstein der Oberflächenchemie und supramolekularen Chemie wird aber erst erreicht sein, wenn man den Prozess der Strukturbildung organischer Adsorbate auf

geordneten Substraten vollständig verstanden hat. Es ist noch nicht möglich, präzise vorherzusagen, wie ein bestimmtes Substrat die Adsorbatstruktur durch einen Templateffekt steuern kann, welche Struktur durch die Selbstaggregation der Moleküle gebildet wird und wie derartige Strukturen durch äußere Bedingungen wie elektrochemisches Potenzial, Licht, Temperatur, Lösungsmittel oder pH-Wert gezielt modifiziert werden können.

Das Verständnis der Strukturbildung auf geordneten Oberflächen wird auch dazu beitragen, Vorgänge auf komplexen Oberflächen – technischen Katalysatoren oder biologische Oberflächen (z.B. Membranen) seien beispielhaft genannt – besser zu verstehen. Dies kann nur durch die Bündelung spektroskopischer, bildgebender und theoretischer Methoden erreicht werden.



# Literaturverzeichnis

- [ALFREDSSON, BRENA ET AL., 1999] Y. ALFREDSSON, B. BRENA, K. NILSON, J. AHLUND, L. KJELDGAARD, M. NYBERG, Y. LUO, N. MARTENSSON, A. SANDELL, C. PUGLIA, H. SIEGBAHN, *Electronic structure of a vapour-deposited metal-free phthalocyanine thin film*, The Journal of Chemical Physics, 122, **2005**, 214723 6pp.
- [ARIHARA, KITAMURA ET AL., 1999] KAZUKI ARIHARA, FUSAO KITAMURA, KOHKI NUKANOBU, TAKEO OHSAKA, KOICI TOKUDA, *Voltammetric and spectroscopic study of the adsorption of alkyl viologens on a HOPG electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 473, **1999**, 138–144.
- [ATKINS, 1996] P.W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [AZIZ BEKHIT, 2007D] EMAD FLEAR AZIZ BEKHIT, *Local Electronic and Geometric Structure of Ions, Molecules, and Polymers in Liquid Phase*, Dissertation, FU Berlin, **2007**.
- [BABANOV, MENTSOVA ET AL., 2010] YU. A. BABANOV, O.M. NEMTSOVA, I.YU. KAMENSKY, S.S. MIKHAILOVA, *The determination of true profile of XPS line by regularization method: Mathematical algorithms and numerical simulations*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 182, **2010**, 90–96.
- [BARON, WILLIAMS, 1976] BILL BARON, FERD WILLIAMS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of amorphous ice*, The Journal of Chemical Physics, 64, **1976**, 3896–3897.
- [BÈNARD, OUDAR, 1979] J. BÈNARD, J. OUDAR ET AL., *The Thermodynamics of some Metallic 2D Sulphides*, Surface Science, 88, **1979**, L35–L41.
- [BIRD, KUHN, 1981] C.L. BIRD, A.T. KUHN, *Electrochemistry of the Viologens*, Chemistry Society Reviews, 10, **1981**, 49–82.
- [BOERMA, 2001] D.O. BOERMA, *Surface physics with low-energy ion scattering*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 183, **2001**, 73–87.
- [BREUER, 2006D] STEPHAN BREUER, *Ex-situ spektroskopische Charakterisierung einer Cu(111)-Oberfläche nach elektrochemischer Abscheidung von Cadmium und Sulfid*, Diplomarbeit, **2006**.
- [BREUER; PHAM ET AL., 2008a] STEPHAN BREUER, DUC-THANH PHAM, SASCHA HÜMANN, RALF HUNGER, THOMAS MAYER, PETER BROEKMANN, KLAUS WANDELT, *Redox-Chemistry of Viologens on Halogenide-Covered Cu(100) Monitored by SXPS*, BESSY Annual Report, 26, **2008**, 74–76.
- [BREUER; PHAM ET AL., 2008] STEPHAN BREUER, DUC-THANH PHAM, SASCHA HÜMANN, KNUD GENTZ, CAROLINE ZÖRLEIN, RALF HUNGER, KLAUS WANDELT, PETER BROEKMANN, *Organic layers at metal/electrolyte interfaces: molecular structure and reactivity of viologen monolayers*, New Journal

of Physics, 10, 2008, 125033 24pp.

- [BREUER; PHAM ET AL., 2010] STEPHAN BREUER, DUC-THANH PHAM, GENNADY CHERKASHININ, THOMAS MAYER, PETER BROEKMANN, KLAUS WANDELT, *SXPS Studies of Porphyrin-Adsorption at Copper/Electrolyte Interfaces*, BESSY Annual Report, 27, 2010, 622–624.
- [BRIGGS, 1977] D. BRIGGS (ED.), *Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Heyden, London, 1977.
- [BROEKMANN, WILMS ET AL. 1999] PETER BROEKMANN, MICHAEL WILMS, MICHAEL KRUF, CHRISTOPHER STUHLMANN, KLAUS WANDELT, *In-situ STM investigation of specific anion adsorption on Cu(111)*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 467, 1999, 307–324.
- [BROEKMANN, 2000D] PETER BROEKMANN, *Atomare Struktur und Dynamik von Kupfer/Elektrolyt Grenzflächen*, Dissertation, Universität Bonn, 2000.
- [BROEKMANN, WILMS ET AL., 2001] P. BROEKMANN, M. WILMS, A. SPÄNIG, K. WANDELT, *Morphological aspects of sulfate-induced reconstruction of Cu(111) in sulfuric acid solution: in situ STM study*, Progress in Surface Science, 67, 2001, 57–77.
- [BROEKMANN, ANASTASESCU ET AL., 2001] P. BROEKMANN, M., A. SPÄNIG, W. LISOWSKI, K. WANDELT, *Atomic structures and dynamics of a Cu(100) electrode in dilute hydrobromic acid: An in situ STM study*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 500, 2001, 241–254.
- [BROOKS, BRUCCOLERI ET AL., 1983] BERNHARD R. BROOKS, ROBERT E. BRUCCOLERI, BARRY D. OLAFSON, DAVID J. STATES, S. SWAMINATHAN, MARTIN KARPLUS, *CHARMM: A Program for Macromolecular Energy, Minimization, and Dynamics Calculation*, Journal of Computational Chemistry, 4, 1983, 187–217.
- [BROWN, TSE, 1980] R.S. BROWN, A. TSE,  *$N_{1s}$  core binding energies for 2-, 3- and 4-substituted pyridines determined by x-ray photoelectron spectroscopy. Correlations with theoretical models, substituent parameters and gas phase basicities.*, Canadian Journal of Chemistry, 58, 1980, 694–703..
- [BRUMBACH, BOAL ET AL., 2009] MICHAEL T. BRUMBACH, ANDREW K. BOAL, DAVID R. WHEELER, *Metalloporphyrin Assemblies on Pyridine-Functionalized Titanium Dioxide*, Langmuir, 25, 2009, 10685–10690.
- [BRISARD, ZENATI, 1995] G.M. BRISARD, E. ZENATI, *Underpotential Deposition of Lead on Copper(111): A Study using a Single-Crystal Rotating Ring Disk Electrode and ex Situ Low-Energy Electron Diffraction and Auger Electron Spectroscopy*, Langmuir, 11, 1995, 2221–2230.
- [BROWN, TSE, 1980] BROWN, TSE,  *$N_{1s}$  core binding energies for 2-, 3- and 4-substituted pyridines determined by X-ray photoelectron spectroscopy. Correlations with theoretical models, substituent parameters, and gas phase basicity*, Canadian Journal of Chemistry, 58, 1980, 694–703.
- [BRONGERSMA, DRAXLER ET AL., 2006] H.H. BRONGERSMA, M. DRAXLER, M. DE RIDDER, P. BAUER, *Surface composition analysis by low energy ion scattering*, Surface Science Reports, 62, 2000, 63–109.
- [BUCHNER, ZILLNER ET AL., 2006] FLORIAN BUCHNER, ELISABETH ZILLNER, MICHAEL RÖCKERT, STEFANIE GLÄSSEL, HANS-PETER STEINRÜCK, HUBERTUS MARBACH *Substrate-Mediated Phase Separation of Two Porphyrin Derivatives on Cu(111)*, Chemistry – A European Journal, 17, 2011, 10226–10229.
- [CAMPBELL, KOEL, 1987] CH. T. CAMPBELL, BR. E. KOEL,  *$H_2S/Cu(111)$  A Model Study of Sulfur Poisoning of Water-Gas Shift Catalysts*, Surface Science, 183, 1987, 100–112.
- [CAREY, SUNDBERG, 1995] FRANCIS A. CAREY, RICHARD J. SUNDBERG, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim 1995.
- [CARLEY, JOYNER, 1978] ALBERT F. CARLEY, RICHARD W. JOYNER, *The Application of Deconvolution Methods*



- in *Electron Spectroscopy – A Review*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 16, 1978, 1–23.
- [CAUGHEY, CORWIN, 1977] WINSLOW S. CAUGHEY, ALSOPH H: CORWIN, *The Stability of Metalloetioporphyrins toward Acids*, Journal of American Chemical Society, 77, 1955, 1509–1513.
- [CAVELL, ALLISON, 1977] RONALD G. CAVELL, DAVID A. ALLISON, *Side Protonation in Aromatic and Acyclic Amines and Acyclic Amides Revealed by N1s Core Level Electron Spectroscopy*, Journal of American Chemical Society, 99, 1977, 4203–4204.
- [CHAPMAN, 1913] DAVID LEONARD CHAPMAN, *A contribution to the theory of electrocapillarity*, Philosophical Magazine Series 6, 25, 1913, 475–481.
- [CHEN, QIN ET AL., 2009] ZONGHAI CHEN, YAN QIN, KHALIL AMINE, *Redox shuttles for safer lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta, 54, 2009, 5605–5613.
- [CHIBA, OHMORI ET AL., 2000] KUNIKIKO CHIBA, RUMI OHMORI, HASAHI TANIGAWA, TOSHIAKI YONEOKA, SATORU TANAKA, *H<sub>2</sub>O trapping on various material studies by AFM and XPS*, Fusion Engineering and Design, 49–50, 2000, 791–797.
- [CHIRVONY, VAN HOEK ET AL., 2000] VLADIMIR S. CHIRVONY, ARIE VAN HOK, VICTOR A. GALIEVSKY, IGOR V. SAZANOVICH, TJEERD J. SCHAAFSMA, DEWEY HOLTEN, *Comparative Study of the Photophysical Properties of Nonplanar Tetraphenylporphyrin and Octaethylporphyrin Diacids*, Journal of Physical Chemistry B, 104, 2000, 9909–9917.
- [CRISPIN, MARCINIAK, ET AL., 2003] X. CRISPIN, S. MARCINIAK, W. OSIKOWICZ, G. ZOTTI, A.W. DENIER VAN DER GON, F. LOUWET, M. FAHLMANN, L. GROENENDAAL, F. DE SCHRYWER, W.R. SALANECK, *Conductivity, Morphology, Interfacial Chemistry, and Stability of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)-Poly(styrene sulfonate): A Photoelectron Spectroscopy Study*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 41, 2003, 2561–2583.
- [CHRISTEN, VÖGTLE, 1992] HANS-RUDOLF CHRISTEN, FRITZ VÖGTLE, *Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung*, Band I, Salle+Sauerländer, Frankfurt, 1995.
- [CHRISTEN, VÖGTLE, 1990] HANS-RUDOLF CHRISTEN, FRITZ VÖGTLE, *Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung*, Band II, Salle+Sauerländer, Frankfurt, 1990.
- [CHUANG, BRUNDLE ET AL., 1976] T.J. CHUANG, C.R. BRUNDLE, D.W. RICE, *Interpretation of the X-ray Photoemission Spectra of Cobalt Oxides and Cobalt Oxide Surfaces*, Surface Science, 59, 1976, 413–429.
- [CLAVILIER, 1980] J. CLAVILIER, R. FAURÉ, G. GUINET, R. DURANT, *Preparation of Monocrystalline Pt Microelectrodes and Electrochemical Study of the Plane Surfaces Cut in the Direction of the {111} and {110} Planes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1980, 205–209.
- [CLAVILIER, 1980a] J. CLAVILIER, *The Role of Anion on the Electrochemical Behaviour of a {111} Platinum Surface, an Unusual Splitting of the Voltammogram in the Hydrogen Region*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1980, 211–216.
- [CLAVILIER, 1999] J. CLAVILIER, *Flame Annealing and Cleaning Technique* in: A. WIECKOWSKI, HRSG., *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [CRUTE, 1959] M.B. CRUTE, *The Crystal Structure of Nickel Etioporphyrin II*, Acta Crystallographica, 12, 1959, 24–28.
- [DAVISSON, GERMER, 1927] C. DAVISSON, L.H. GERMER, *Diffraction of electrons by a single crystal of Nickel*, Physical Review, 30, 1927, 705–740.
- [DOERFFEL, GEYER, 1987] K. DOERFFEL, R. GEYER (HRSG.), *Analytikum*, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1987.

- [DOUGHERTY, 2002] THOMAS J. DOUGHERTY, *An Update on Photodynamic Therapy Applications*, Journal of Clinical Laser Medicine and Surgery, 30, 2002, 3–7.
- [EBEL,FALK, 1975] H. EBEL, H. FALK, *Strukturanalyse mit Röntgenphotoelektronen- und Augerelektronenspektroskopie*, Zeitschrift für Analytische Chemie, 273, 1975, 368–373.
- [EBEL, 1986] MARIA F. EBEL, *Röntgen-Phototelektronen-Spektrometrie* in M. GRASSERBAUER, J. DUDEK, M.F. EBEL, *Angewandte Oberflächenanalyse*, Springer, Berlin, 1986, 221–295.
- [EGGERT, HOCK, 1948] JOHN EGGERT, LOTHAR HOCK, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, S. Hirzel, Leipzig, 1948<sup>7</sup>.
- [EHLERS, STICKNEY, 1990] CHARLES B. EHLERS, JOHN L. STICKNEY, *Surface chemistry of Cu(100) in acidic sulfate solutions*, Surface Science, 239, 1990, 85–102.
- [EINSTEIN, 1905] ALBERT EINSTEIN, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Annalen der Physik, 17, 1905, 132–148.
- [ERIKSSON, ERIKSSON, 2011] EMMA S.E. ERIKSSON, LEIF A. ERIKSSON, *Computational design of chlorin based photosensitizers with enhanced absorption properties*, Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 2011, 11590–11596.
- [ERTL, 1980] GERHARD ERTL, *Surface Science and Catalysis—Studies on the Mechanism of Ammonia Synthesis: The P. H. Emmett Award Address*, Catalysis Reviews, 21, 1980, 201–223.
- [ERTL, KÜPPERS, 1985] GERHARD ERTL, JÜRGEN KÜPPERS, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, 1985.
- [ERTL, 2008] GERHARD ERTL, *Reaktionen an Oberflächen: vom Atomaren zum Komplexen (Nobel-Vortrag)*, Angewandte Chemie, 120, 2008, 3578–3590.
- [EZOE, YAGI ET AL., 2006] MASAYUKI EZOE, SHIGEYUKI YAGI, HIROYUKI NAKAZUMI, MITSUNARI ITOU, YASUYUKI ARAKI, OSAMU ITO, *Molecular recognition of viologen by zinc porphyrinic receptors with diarylurea sidearms. Toward construction of a supramolecular electron transfer system*, Tetrahedron, 62, 2006, 2501–2510.
- [FALK, HOFER ET AL., 1974] H. FALK, O. HOFER, H. LEHNER, *Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 2.Mitt.*, Monatshefte für Chemie, 105, 1974, 366–378.
- [FALTA, MÖLLER, 2010] JENS FALTA, THOMAS MÖLLER, *Forschung mit Synchrotronstrahlung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010.
- [FEHMER, UELHOFF, 1972] H. FEHMER, W. UELHOFF, *Die Züchtung versetzungsfreier Kupfereinkristalle*, Journal of Crystal Growth, 13/14, 1972, 257–261.
- [FENG, WANG ET AL., 2011] LIHENG FENG, YUE WANG, FEI LIANG, XIAOJU WANG, LIWEI ZHANG, *Detection of glucose based on reversible “on-off” fluorescence systems in aqueous solution*, Sensors and Actuators B: Chemical, 156, 2011, 499–503.
- [FLEISCHER, 1962] EVERLY B. FLEISCHER,  *$\beta\gamma\delta$ -Tetra-(4-pyridyl)-porphine and Some of its Metal Complexes*, Inorganic Chemistry, 1, 1962, 493–495.
- [FLUCK, 1973] E. FLUCK, *MÖSSBAUER- und ESCA-Untersuchungen an Phthalocyaninen*, 37–52 in: HEINZ KROPE, FRIEDRICH STEINBACH (HRSG.), *Katalyse an Phthalocyaninen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- [FORTH, HENSCHLER ET AL., 1987] WOLFGANG FORTH, DIETRICH HENSCHLER, WALTER RUMMEL (HRSG.), *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 5.Auflage, 1987.

- [FRIESEN, NISHIDA ET AL., 2009] BENJAMIN A. FRIESEN, KRISTA R.A. NISHIDA, JEANNE L. MCHALE, URSULA MAZUR, *New Nanoscale Insights into the Internal Structure of Tetrakis(4-sulfonatophenyl) Porphyrin Nanorods*, The Journal of Physical Chemistry C, 113, 2009, 1709–1718.
- [FRIESEN, WIGGINS ET AL., 2011] BENJAMIN A. FRIESEN, BRYAN WIGGINS, JEANNE L. MCHALE, URSULA MAZUR, K.W. HIPPS, *A Self-Assembled Two-Dimensional Zwitterionic Structure: H<sub>6</sub>TSPP Studied on Graphite*, The Journal of Physical Chemistry C, 115, 2011, 3990–3999.
- [FURUKAWA, FUJISAWA ET AL., 2003] M. FURUKAWA, H. FUJISAWA, S. KATANO, H. OGASAWARA, Y. KIM, T. KOMEDA, A. NILSSON, M. KAWAI, *Geometrical characterization of pyrimidine base molecules adsorbed on Cu(110) surfaces: XPS and NEXAFS studies*, Surface Science, 532–533, 2003, 261–266.
- [GABRIELLI, MOÇOTÉGUY ET AL., 2006] C. GABRIELLI, P. MOÇOTÉGUY, H. PERROT, D. NIETO-SNAZ, A. ZDUNEK, *A model for copper deposition in the damascene process*, Electrochimica Acta, 51, 2006, 1462–1472.
- [GERTHSEN, VOGEL, 1999] CHRISTIAN GERTHSEN, HEINZ VOGEL, *Gerthsen Physik*, Springer, Heidelberg, 1999.
- [GARDNER, SINGAMSETTY ET AL., 1995] STEVEN D. GARDNER, CHAKRARVARTY S.K. SINGAMSETTY, GLYN L. BOTH, GUO-REN HE, *Surface Characterization of Carbon Fibers Using Angle Resolved XPS and ISS*, Carbon, 33, 1995, 587–595.
- [GELIUS, JOHANSSON ET AL., 1972] U. GELIUS, G. JOHANSSON, H. SIEGBAHN, C.J. ALLAN, D.A. ALLISON, J. ALLISON, K. SIEGBAHN, *Chemical Shifts in ESCA and NMR*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1, 1972, 285–295.
- [GHOSH, 1997] ABHIK GHOSH, *Theoretical Comparative Study of Free Base Porphyrin, Chlorin, Bacteriochlorin, and Isobacteriochlorin: Evaluation of the Potential Roles of ab-Initio Hartree-Fock and Density Functional Theories in Hydroporphyrin Chemistry*, Journal of Physical Chemistry B, 101, 1997, 3290–3297.
- [GIOVANNETTI, 2012] RITA GIOVANNETTI, *The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins*, 87–108; in: JAMAL UDDIN (ED.), *Macro to Nano Spectroscopy*, InTech Europe, Rijeka, 2012.
- [www.intechopen.com/books/macro-to-nano-spectroscopy/](http://www.intechopen.com/books/macro-to-nano-spectroscopy/)
- [GON, CORTENRAAD ET AL., 2000] A.W. DENIER VAN DER GON, W.P.A. JANSEN, M.A. REIJME, H.H. BRONGERSMA, *In situ surface analysis by low energy ion scattering*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 161–163, 2000, 56–64.
- [GÖRNER, 2011] HELMUT GÖRNER, *Charge transfer fluorescence of trans-stryrylpyridinium iodides*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 218, 2011, 199–203.
- [GORDY, THOMAS, 1956] WALTER GORDY, W.J. ORVILLE THOMAS, *Electronegativities of the Elements*, The Journal of Chemical Physics, 24, 1956, 439–444.
- [GOUTERMAN, 1961] MARTIN GOUTERMAN, *Spectra of Porphyrins*, Journal of Molecular Spectroscopy, 6, 1961, 138–163.
- [GRAF, YEGEN ET AL., 2009] NORA GRAF, EDA YEGEN, THOMAS GROSS, ANDREAS LIPPITZ, WILFIED WEIGEL, SIMONE KRAKERT, ANDREAS TERFORT, WOLFGANG E.S. UNGER, *XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces*, Surface Science, 603, 2009, 2849–2860.
- [GRANT, 1984] J. T. GRANT, *Background subtraction techniques in surface analysis*, J. Vacuum Science Technology A, 2(2), 1984, 1135–1140.
- [GREEN, DECLEVA, 2005] JENNIFER C. GREEN, PIERO DECLEVA, *Photoionization cross-sections: a guide to electronic structure*, Coordination Chemistry Reviews, 249, 2005, 209–228.

- [GRÜNDER, KAMINSKI ET AL., 2010] Y. GRÜNDER, D. KAMINSKI, F. GOLKS, K. KRUG, J. STETTNER, O.M. MAGNUSSEN, A. FRANKE, J. STREMMER, E. PEHLKE, *Reversal of chloride-induced Cu(001) subsurface buckling in the electrochemical environment: An in situ surface x-ray diffraction and density functional theory study*, Physical Review B, 81, **2010**, 174114-1 – 17414-2.
- [GUERREIRO, KAMEL ET AL., 2010] J. RAFAELA L. GUERREIRO, AYMAN H. KAMEL, M. GORETI F. SALES, *FIA potentiometric system based on periodate polymeric membrane sensors for the assessment of ascorbic acid in commercial drinks*, Food Chemistry, 120, **2010**, 934–939.
- [HAI, GASPAROVIC ET AL., 2007] N.T.M. HAI, B. GASPAROVIC, K. WANDELT, P. BROECKMANN, *Phase transition in ordered porphyrin layers on iodide modified Cu(111): An EC-STM study*, Surface Science, 601, **2007**, 2597–2602.
- [HAI, HÜMANN ET AL., 2007] NGUYEN T.M. HAI, SASCHA HÜMANN, RALF HUNGER, WOLFRAM JÄGERMANN, KLAUS WANDELT, PETER BROECKMANN, *Combined Scanning Tunneling Microscopy and Synchrotron X-Ray Photoemission Spectroscopy Results of the Oxidative CuI Film Formation on Cu(111)*, Journal of Physical Chemistry C, 111, **2007**, 14768–14781.
- [HAI, 2007D] NGUYEN T.M. HAI, *Preparation and characterization of copper-iodide thin films and organic supramolecular layers at copper/electrolyte interfaces*, Dissertation, Universität Bonn, **2007**.
- [HAI, FURUKAWA ET AL., 2009] NGUYEN T.M. HAI, SHUHEI FURUKAWA, TOM VOSCH, STEVEN DE FEYTER, PETER BROECKMANN, KLAUS WANDELT, *Electrochemical reactions at a porphyrin-copper interface*, Physical Chemistry Chemical Physics, 11, **2009**, 5422–5430.
- [HAMANN, VIELSTICH, 1998] CARL H. HAMANN, WOLF VIELSTICH, *Elektrochemie*, VCH, Weinheim, **1998**.
- [HAMBRIGHT, FLEISCHER, 1970] PETER HAMBRIGHT, EVERLY B. FLEISCHER, *The Acid-Base Equilibria, Kinetics of Copper Ion Incorporation, and Acid-Catalyzed Zinc Ion Displacement from the Water-Soluble Porphyrin  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetra(4-N-methylpyridine)porphine*, Inorganic Chemistry, 9, **1970**, 1757–1761.
- [HAMMETT, 1937] LOUIS P. HAMMETT, *The Effect of Structure upon Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives*, Journal of the American Chemical Society, 59, **1937**, 96–103.
- [HANSEN, WANG ET AL., 1978] WILFORD N. HANSEN, C.L. WANG, THOMAS W. HUMPHERYS, *A Study of Electrode Immersion and Emersion*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 93, **1978**, 87–98.
- [HANSEN, KOLB ET AL., 1979] W.N. HANSEN, D. M. KOLB, *The Work Funktion of Emersed Electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 100, **1979**, 369–373.
- [HANSEN, KOLB ET AL., 1980] W.N. HANSEN, D. M. KOLB, D.L. RATH, R. WILLE, *An ESCA Study on Emersed Electrodes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 369, **1980**, 369–373.
- [HARIKISUN, DESILVESTRO, 2011] RAVI HARIKISUN, HANS DESILVESTRO, *Long-term stability of dye solar cells*, Solar Energy, 85, **2011**, 1179–1189.
- [HEINZ, 2012] KLAUS HEINZ, *Low-Energy Electron Diffraction (LEED)*, 93–150; in: KLAUS WANDELT (ED.), *Surface and Interface Science*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [HEINZE, 1984] JÜRGEN HEINZE, *Cyclovoltammetrie – die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers*, Angewandte Chemie, 96, **1984**, 823–916.
- [HELMHOLTZ, 1879] HERRMANN HELMHOLTZ, *Studien über elektrische (sic!) Grenzschichten*, Annalen der Physik und Chemie – Neue Folge, 7, **1879**, 337–382.
- [HENZLER, GÖPEL, 1994] MARTIN HENZLER, WOLFGANG GÖPEL, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [HESSE, MEIER ET AL., 1995] MANFRED HESSE, HERBERT MEIER, BERND ZEEH, *Spektroskopische Methoden*

- in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [HINTERBERGER, 2008] FRANK HINTERBERGER, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik*, Springer, Heidelberg, 2008.
- [HÖCHST, GOLDMANN ET AL., 1976] H. HÖCHST, A. GOLDMANN, S. HÜFNER, H. MALTER, *X-Ray Photoelectron Valence Band Studies on Phthalocyanine Compounds*, *Physica Status Solidi*, 76, 1976, 559–568.
- [HOFFMANN, SCHMEISSER, 2003] <https://www.physik.tu-cottbus.de/physik/ap2/download/beamline/beschreibung.pdf>  
, zuletzt abgerufen: 02.02.2012: PATRICK HOFFMANN, DIETER SCHMEISSER, U 49/2-PGM-2 (technische Beschreibung), BTU Cottbus, Lehrstuhl für angewandte Physik II/BESSY, 2003.
- [HOLLEMANN, WIBERG, 1995] ARNOLD F. HOLLEMANN, EGON WIBERG, NILS WIBERG, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [HOLZE, 1998] RUDOLF HOLZE, *Leitfaden der Elektrochemie*, Teubner, Stuttgart, 1998.
- [HÜFNER, 2003] STEFAN HÜFNER, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 3th Edition, textbf2003.
- [HUH, 1999] CHIH-AN HUH, *Dependence of the decay rate of  $^7\text{Be}$  on chemical forms*, *Earth and Planetary Science Letters*, 171, 1999, 325–328.
- [HÜMANN, HAI ET AL., 2006] SASCHA HUEMANN, NGUYEN T.M. HAI, PETER BROEKMANN, KLAUS WANDEL, HUBERT ZAJONZ, HELMUT DOSCH, FRANK RENNER, *X-ray Diffraction and STM Study of Reactive Surfaces under Electrochemical Control: Cl and I on Cu(100)*, *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006, 24955–24963.
- [HÜMANN, 2007D] SASCHA HÜMANN, *Elektrochemische Präparation ultradünner Cadmiumsulfid- und Cadmiumjodid-Filme auf niedrigindizierten Kupfereinkristallelektroden*, Dissertation, Universität Bonn, 2007.
- [HÜNIG, SCHENK, 1979] SIEGFRIED HÜNIG, WOLFGANG SCHENK, *Synthese von N,N'-disubstituierten 4,4'-Bipyridylen und 1,1',4,4'-Tetrahydro-4,4'-bipyridinen*, *Liebigs Annalen der Chemie*, 1979, 727–742.
- [HÜNIG, SCHENK, 1979a] SIEGFRIED HÜNIG, WOLFGANG SCHENK, *Einfluß von N-Substituenten in 4,4'-Bipyridylen auf das Redoxverhalten, die Radikalstabilität und die Elektronenspektren*, *Liebigs Annalen der Chemie*, 1979, 1523–1533.
- [HÜNIG, ORT ET AL., 1985] SIEGFRIED HÜNIG, BURKHARD ORT, HERMANN WENNER, *Synthese, spektroskopische und elektronische Eigenschaften 1-substituierter 4-(Dimethylamino)pyridinium-Salze*, *Liebigs Annalen der Chemie*, 1985, 751–755.
- [HZB, Beamline Summary] HELMHOLTZ ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALIEN UND ENERGIE (HZB), Beamline Summary.  
  
[http://www.bessy.de/bit/bit\\_show\\_object.html.php?i\\_bit\\_id\\_object=39](http://www.bessy.de/bit/bit_show_object.html.php?i_bit_id_object=39)  
zuletzt abgerufen: 06.02.2012
- [HZB, Undulator Overview] HELMHOLTZ ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALIEN UND ENERGIE (HZB), Undulator Overview.

[http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/grossgeraete/undulatoren/geraete/index\\_en.html](http://www.helmholtz-berlin.de/forschung/grossgeraete/undulatoren/geraete/index_en.html)

zuletzt abgerufen: 08.02.2012

[HZB, Website] HELMHOLTZ ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALIEN UND ENERGIE (HZB), Website.

<http://www.helmholtz-berlin.de>

zuletzt abgerufen: 08.02.2012

[IGS STOFFLISTE, 2011] LANDESAMT FÜR NATUR, UMWELT UND VERBRAUCHERSCHUTZ NORDRHEIN-WESTFALEN, *Informationssystem für gefährliche Stoffe*, Stoffliste 02/2011, Abgerufen **30.08.2011**.

[http://igsvtu.lua.nrw.de/igs\\_portal](http://igsvtu.lua.nrw.de/igs_portal)

[JABLONSKI, 2009] A. JABLONSKI, *Quantification of surface-sensitive electron spectroscopies*, Surface Science, 603, **2009**, 1342–1352.

[JEONG, KIM ET AL., 2005] KYUNG SEOK JEONG, SUN YOUNG KIM, UEON-SANG SHIN, MICHAEL KOGEJ, NGUYEN T.M. HAI, PETER BROEKMANN, NAKCHEOL JEONG, BARBARA KIRCHNER, MARKUS REIHER, CHRISTOPH A. SCHALLEY, *Synthesis of Chiral Self-Assembling Rhombs and their Characterization in Solution, in the Gas Phase, and at the Solid-Liquid Interface*, Journal of American Chemical Society, 127, **2005**, 17672–17685.

[JIANG, SAK ET AL., 2010] MIN JIANG, EMILIA SAK, KNUD GENTZ, ALEKSANDER KRUPSKI, KLAUS WANDELT, *Redox Activity and Structural Transition of Heptyl Viologen Adlayers on Cu(100)*, ChemPhysChem, 11, **2010**, 1542–1549.

[KANNAPPAN, BUCHER ET AL., 2010] RAMU KANNAPPAN, CHRISTOPHE BUCHER, ERIC SAINT-AMAN, JEAN-CLAUDE MOUTET, ANNE MILET, MIRCEA OLTEAN, ESTELLE MÉTAY, STÉPHANE PELLET-ROSTAING, MARC LEMAIRE, CAROLE CHAIX, *Viologen-based redox-switchable anion-binding receptors*, New Journal of Chemistry, 34, **2010**, 1373–1386.

[KELLER, SARACINO ET AL., 2010] HUBERT KELLER, MARTINO SARACINO, HAI M.T. NGUYEN, PETER BROEKMANN, *Templating the near-surface liquid electrolyte: In situ surface x-ray diffraction study on anion/cation interactions at electrified interfaces*, Physical Review B, 82, **2010**, 245425-1 - 245425-7.

[KELLER, SARACINO ET AL., 2012] HUBERT KELLER, MARTINO SARACINO, HAI M.T. NGUYEN, THI MIEN TRUNG HUYNH, PETER BROEKMANN, *Competitive Anion/Water and Cation/Water Interactions at Electrified Copper/Electrolyte Interfaces Probed by in Situ X-ray Diffraction*, Journal of Physical Chemistry C, 116, **2012**, 11068–11076.

[KARWEIK, WINOGRAD, 1976] D.H. KARWEIK, N. WINOGRAD, *Nitrogen Charge Distributions on Free-Base Porphyrins, Metalloporphyrins, and their Reduced Analogues by X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Inorganic Chemistry, 15, **1976**, 2236–2342.

[KICHI, CHINOMI ET AL., 1979] KOSAKU KICHI, KEIKO CHINOMI, YOSHIHIDE INOUE, SHIGERO IKEDA, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Adsorption of Benzene, Pyridine, Aniline, and Nitrobenzene on Evaporated Nickel and Iron*, Journal of Catalysis, 60, **1979**, 228–240.

[KINNE, FUHRMANN ET AL., 2004] M. KINNE, T. FUHRMANN, B. TRÄNKENSCHUH, R. DENNECKE, H.-P. STEINRÜCK, *Coadsorption of D<sub>2</sub>O and CO on Pt(111) Studied by in Situ High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Langmuir, 20, **2004**, 1819–1826.

[KITAMURA, OHSAKA ET AL., 1993] FUSAO KITAMURA, TAKEO OHSAKA, KOICHI TOKUDA, *Adsorption behavior of viologen derivatives on hanging mercury electrode surfaces*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 347, **1993**, 371–381.

- [KITAMURA, OHSAKA ET AL., 1993a] FUSAO KITAMURA, TAKEO OHSAKA, KOICHI TOKUDA, *In situ infrared reflection absorption of heptyl viologen adsorbed on a mercury electrode surface*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 353, 1993, 323–328.
- [KLEBER, BAUTSCH ET AL., 1998] WILL KLEBER, HANS-JOACHIM BAUTSCH, JOACHIM BOHM, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, 1998.
- [KOGA, WATANABE ET AL., 2001] O. KOGA, Y. WATANABE, M. TANIZAKI, Y. HORI, *Specific adsorption of anions on a copper (100) single crystal electrode studied by charge displacement by CO adsorption and infrared spectroscopy*, Electrochimica Acta, 46, 2001, 3083–3090.
- [KOLB, PRZASNYSKI ET AL., 1974] D.M. KOLB, M. PRZASNYSKI, H. GERISCHER, *Underpotential Deposition of Metals and Work Function Differences*, Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 54, 1974, 25–38.
- [KOLB, 1986] DIETER M. KOLB, *UHV Techniques in the Study of Electrode Surfaces*, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 154, 1987, 179–199.
- [KOLB, 2001] DIETER M. KOLB, *Electrochemical Surface Science*, Angewandte Chemie International Edition, 40, 2001, 1162–1181.
- [KOLB, 1986] DIETER M. KOLB, *An atomistic view of electrochemistry*, Surface Science, 500, 2002, 722–740.
- [KOOPMANS, 1930] T. KOOPMANS, *Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms*, Physica, 1, 1930, 104–113.
- [KORTÜM, 1966] GUSTAV KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1966<sup>4</sup>.
- [KOWALCZYK, LEY ET AL., 1975] S.P. KOWALCZYK, L. LEY, R.L. MARTIN, F.R. McFEELY, D.A. SHIRLEY, *Relaxation and Final State Structure in XPS of Atoms, Molecules, and Metals*, Faraday Discussions of the Chemical Society, 60, 1975, 7–17.
- [KRÁL, KRÁLOVÁ ET AL., 2006] V. KRÁL, J. KRÁLOVÁ, R. KAPLÁNEK, T. BŘÍZA, P. MARTASEK, *Quo vadis porphyrin chemistry?*, Physiological Research, 55, 2006, S3–S26.
- [KRALJ, WANDELT, 2012] MARKO KRALJ, KLAUS WANDELT, *Experimental Basics*, 73–92; in: KLAUS WANDELT (Ed.), *Surface and Interface Science*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [KRIEGER, 2007] HANNO KRIEGER, *Grundlagen der Strahlungsphysik und des Strahlenschutzes*, Teubner, Wiesbaden, 2007.
- [KRÖHNKE, 1976] FRITZ KRÖHNKE, *The Specific Synthesis of Pyridines and Oligopyridines*, Synthesis, 1976, 1–24.
- [KRUFIT, WOHLMANN ET AL., 1997] M. KRUFIT, B. WOHLMANN, C. STUHMANN, K. WANDELT, *Chloride adsorption on Cu(111) electrodes in dilute HCl solutions*, Surface Science, 377–379, 1997, 601–604.
- [KUHN, CHAN, 1983] A.T. KUHN, C.Y. CHAN, *pH changes at near-electrode surfaces*, Journal of Applied Electrochemistry, 13, 1983, 189–207.
- [KUNZE, SCHWEDT, 1996] UDO R. KUNZE, GEORG SCHWEDT, *Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse*, Thieme, Stuttgart, 1996.
- [LANGHUS, WILSON, 1979] DAVID L. LANGHUS, GEORGE, S. WILSON, *Spectroelectrochemistry and Cyclic Voltammetry of the EE Mechanism in a Porphyrin Diacid Reduction*, Analytical Chemistry, 51, 1979, 1139–1144.
- [LANGMUIR, 1922] IRVIN LANGMUIR, *Reactions on Surfaces*, Transitions of the Faraday Society, 442, 1922, 607–620.

- [LANGMUIR, 1922a] IRVIN LANGMUIR, *The Mechanism of the Catalytic Action of Platinum in the Reactions*  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  and  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ , *Transactions of the Faraday Society*, 442, 1922, 621–654.
- [LAUSCHE, HUMMELSHÖJ ET AL., 2012] ADAM C. LAUSCHE, JENS S. HUMMELSHÖJ, FRANK ABILD-PEDERSEN, FELIX STUDDT, JENS K. NÖRSKOV, *The Mechanism of the Catalytic Action of Platinum in the Reactions*  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  and  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ , *Transactions of the Faraday Society*, 442, 1922, 621–654.
- [LA SURFACE] LA SURFACE,  
[www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)  
, Ed.: Thermo Fisher Scientific – Thermo Electron France, zuletzt abgerufen: 15.07.2013.  
**Hinweis:** Bibliographische Daten der hier veröffentlichten Werte (Bindungs- und Augereenergien) sind über LA SURFACE verfügbar.
- [LEE, CHANG ET AL., 2009] YIHUI LEE, CHINZEN CHANG, SHUELIN YAU, LIANGJEN FAN, YAWWEN YANG, LIANGYUEH OU YANG, KINGO ITAYA, *Conformations of Polyaniline Molecules Adsorbed on Au(111) Probed by in Situ STM and ex Situ XPS and NEXAFS*, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 2009, 6488–6474.
- [LEE, LEE ET AL., 2001] CHANYHO LEE, DONG HOON LEE, JONG-IN HONG, *Colorimetric anion sensing by porphyrin-based anion receptors*, *Tetrahedron Letters*, 42, 2001, 8665–8668.
- [LENNARTZ, BROEKMANN ET AL., 1999] MICHAEL LENNARTZ, PETER BROEKMANN, MICHAEL ARENZ, CHRISTOPHER STUHLMANN, KLAUS WANDELT, *Sulfat adsorption on Cu(111) by in-situ STM and in-situ IRRAS: Assignment of adsorption site and symmetry*, *Surface Science*, 442, 1999, 215–222.
- [LENNARTZ, 2000D] MICHAEL LENNARTZ, *Vergleichende in-situ und ex-situ spektroskopische Untersuchungen elektrochemischer Grenzflächen*, Dissertation, Universität Bonn, 2000.
- [LEVENSPIEL, 1999] OCTAVE LEVENSPIEL, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley and Sons, Hoboken, 1999.
- [LEVENTIS, ZHANG ET AL., 2003] NICHOLAS LEVENTIS, UOHUI ZHANHG, ABDEL-MONEM M. RAWASHDEH, CHARIKLIA SOTIRIOU-LEVENTIS, *Electrochemical reduction of 4-benzoyl-N-(4-substituted benzylpyridinium cations*, *Electrochimica Acta*, 48, 2003, 2799–2806.
- [LEVINE, 2003] IRA N. LEVINE, *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Boston, 2003.
- [LIN, CHUANG ET AL., 2004] CHING-YAO LIN, LI-CHIEH CHUANG, YU-CHIN LIN, CHIA-LIANG LIN, *Preparation, electrochemical and spectral properties of N-methyl-pyridylethynyl nickel porphyrins*, *Dalton Transactions*, 2004, 4006–4009.
- [LINN, SWARTZ, 1984] J.H. LINN, W.E. SWARTZ JR., *An XPS Study of the Water Adsorption/Desorption Characteristics of Transition Metal Oxide Surfaces: Microelectronic Implications*, *Applications of Surface Science*, 20, 1984, 154–166.
- [LIU, NEOH ET AL., 2002] XIN LIU, K.G. KANG, LUPING ZHAO, E.T. KANG, *Surface Functionalization of Glass and Polymeric Substrates via Graft Polymerization of Viologen in an Aqueous Medium*, *Langmuir*, 18, 2002, 2914–2921.
- [LIU, NEOH ET AL., 2002a] XIN LIU, K.G. KANG, E.T. KANG, *Viologen-Functionalized Conductive Surface: Physicochemical and Electrochemical Characteristics, and Stability*, *Langmuir*, 18, 2002, 9041–9047.
- [LIPKOWSKI, SHI ET AL., 1998] JACEK LIPKOWSKI, ZHICHAO SHI, AICHENG CHEN, BRUNO PETTINGER, CHRISTOPH BILGER, *Ionic adsorption at the Au(111) electrode*, *Electrochimica Acta*, 43, 1998, 2875–2888.



- [LIU, NEOH ET AL., 2003] X.LIU, K.G. NEOH, E.T. KANG, *Redox-Sensitive Microporous Membranes Prepared from Poly(vinylidene fluoride) Grafted with Viologen-Containing Side Chains*, *Macromolecules*, 36, 2003, 8361–8367.
- [LIU,ZHU ET AL., 2007] -Bo Liu, Yan Zhu, Yi-Zhou Zuh, Jan-Guo tian, Jian-Yu Zheng, *Study on Nonlinear Spectroscopy of Tetraphenylporphyrin and Dithiaporphyrin Diacids*, *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 2007, 14136–14142.
- [LOGLIO, INNOCENTI ET AL., 2004] F. LOGLIO, M. INNOCENTI, G. PEZZATINI, M.L. FORESTI, *Ternary cadmium and zinc sulfides and selenides: electrodeposition by ECALE and electrochemical characterization*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 562, 2004, 117–125.
- [LOUATI, EL MERAY ET AL., 1985] A. LOUATI, M. EL MERAY, J.J. ANDRÉ, J. SIMON, K.M. KADISH, M. GROSS, A GIRAudeau, *Electrochemical Reduction of New, Good Electron Acceptors: The Metallooctacyanophthalocyanines*, *Inorganic Chemistry*, 24, 1985, 1175–1179.
- [LUNDHOLM, SIEGBAHN ET AL., 1986] M. LUNDHOLM, H. SIEGBAHN, S. HOLMBERG, M. ARBMAN, *Core Electron Spectroscopy of Water Solutions*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 40, 1986, 163–180.
- [LUSTENBERGER, ROHRER ET AL., 1988] P. LUSTENBERGER, H. ROHRER, R. CHRISTOPH, H. SIEGENTHALER, *Scanning Tunneling Microscopy at Potential Controlled Electrode Surfaces in Electrolytic Environment*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443, 1988, 225–235.
- [MACDONALD, DOUGHERTY, 2001] IAN J. MACDONALD, THOMAS J. DOUGHERTY, *Basic principles of photodynamic therapy*, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 5, 2001, 105–129.
- [MACQUET, MILLARD ET AL., 1978] J.P. MACQUET, M.M. MILLARD, T. THEOPAHNIDES, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Porphyrins*, *Journal of the American Chemical Society*, 100, 1978, 4741–4746.
- [MAGNUSSEN, 2002] OLAF M. MAGNUSSEN *Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces*, *Chemical Reviews*, 102, 2002, 679–725.
- [MASLYUK, ARISTOV ET AL., 2009] V.V. MASLYUK, V.Y. ARISTOV, O.V. MOLODTSOVA, D.V. VYALIKH, V.M. ZHILIN, Y.A. OSSIPYAN, T. BREDOW, I. MERTIG, M. KNUPFER, *The electronic structure of cobalt phthalocyanine*, *Applied Physics A*, 94, 2009, 485–489.
- [MARSHALL, MEDLIN, 2011] STEPHEN T. MARSHALL, J. WILLIAM MEDLIN, *Surface-level mechanistic studies of adsorbate-adsorbate interactions in heterogenous catalysis by metals*, *Surface Science Reports*, 66, 2011, 173–184.
- [MAYER, LEBEDEV ET AL., 2005] TH. MAYER, M. LEBEDEV, R. HUNGER, W. JAEGERMANN, *Elementary processes at semiconductor/electrolyte interfaces: perspectives and limits of electron spectroscopy*, *Applied Surface Science*, 252, 2005, 31–42.
- [MAYER, HECKEL, 2006] GÜNTER MAYER, ALEXANDER HECKEL, *Biologisch aktive Moleküle mit Lichtschalter*, *Angewandte Chemie*, 118, 2006, 2–25.
- [MAYER I., TOMA ET AL., 2006] ILDEMAR MAYER, HENRIQUE E. TOMA, KOITI ARAKI, *Electrocatalysis on tetra-ruthenated nickel and cobalt porphyrins electrostatic assembled films*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 590, 2006, 111–119.
- [MEHRAN, KEIZER ET AL., 1991] A. MEHRAN, T. DE KEIZER, J. LYKLEMA, *Effect of Temperature on the Adsorption of Organic Cations on Charged Surfaces*, *Langmuir*, 7, 91, 3094–3098.
- [MERZ, ERNST, 2010] LEO MERZ, KARL-HEINZ ERNST, *Unification of the matrix notation in molecular surface science*, *Surface Science*, 604, 2010, 1049–1054.
- [MICHAELIS, HILL, 1933] LEONOR MICHAELIS, EDGAR S. HILL, *The Viologen Indicators*, *The Journal of General Physiology*, 16, 1933, 859–873.

- [MIKALO, APPEL ET AL., 2001] R.P. MIKALO, G. APPEL, P. HOFFMANN, D. SCHMEISSER, *Band bending in doped conducting polypyrrole: interaction with silver*, Synthetic Metals, 122, 2001, 249–261.
- [MOFFAT, 1998] T.P. MOFFAT, *Oxidative Chloride Adsorption and Lead Upd on Cu(100): Investigations into Surfactant-Assisted Epitaxial Growth*, Journal of Physical Chemistry B, 102, 1998, 10020–10026.
- [MOULDER, STICKLE ET AL., 1992] JOHN F. MOULDER, WILLIAM F. STICKLE, PETER E. SOBOL, KENNETH D. BOMBEN, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, 1992.
- [MUKERJEE, RAY, 1966] PASUPATI MUKERJEE, AHOKA RAY, *Charge-Transfer Interactions and the Polarity at the Surface of Micelles of Long-chain Pyridinium Iodides*, The Journal of Physical Chemistry, 70, 1966, 2144–2150.
- [MURALIDHARAN, HAYES, 1980] S. MURALIDHARAN, R.G. HAYES, *Intense Satellites in the N1s X-ray Photoelectron Spectra of Certain Metalloporphyrins*, Journal of the American Chemical Society, 102, 1980, 5106–5107.
- [NAKAKURA, ZHENG ET AL., 1998] C.Y. NAKAKURA, G. ZHENG, E.I. ALTMANN, *Atomic-scale mechanisms of the halogenation of Cu(100)*, Surface Science, 401, 1998, 173–184.
- [NAKAKURA, ALTMANN, 1998] C.Y. NAKAKURA, E.I. ALTMANN, *Scanning tunneling microscopy study of the reaction of Br<sub>2</sub> with Cu(100)*, Surface Science, 398, 1998, 281–300.
- [NERI, WILSON, 1972] BRUCE P. NERI, GEORGE S. WILSON, *Electrochemical Studies of meso-Tetra(4-N-Methylpyridyl)porphin in Acid Solution*, Analytical Chemistry, 44, 1972, 1002–1009.
- [NERNST, 1898] WALTER NERNST, *Ein experimenteller Beitrag zur osmotischen Theorie*, Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 5, 1898, 233–235.
- [NDA Photofrin] NEW DRUG APPLICATION, *PHOTOFRIN® – Porfimer Sodium for Injection*, U.S. Food and Drug Administration, NDA 21-525, NDA 20-451/S012, Abgerufen am 17.08.2011, 34 Seiten.  
[http://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda\\_docs/label/2003/20451s012\\_photofrin\\_1b1.pdf](http://www.accessdata.fda.gov/drugsatfda_docs/label/2003/20451s012_photofrin_1b1.pdf)
- [NG, NEOH ET AL., 2001] S.W. NG, K.G. NEOH, Y.T. WONG, J.T. SAMPANTHAR, E.T. KANG, K.L. TAN, *Surface Graft Copolymerisation of Viologens on Polymeric Substrates*, Langmuir, 17, 2001, 1766–1772.
- [NG, NEOH ET AL., 2001a] S.W. NG, K.G. NEOH, J.T. SAMPANTHAR, E.T. KANG, K.L. TAN, *Conversion of Polyaniline from Insulating to Conducting State in Aqueous Viologen Solutions*, Journal of Physical Chemistry B, 105, 2001, 5618–5625.
- [NIEHUS, HEILAND ET AL., 1993] HORST NIEHUS, WERNER HEILAND, EDMUND TAGLAUER, *Low Energy Ion Scattering at Surfaces*, Surface Science Reports, 17, 1993, 213 – 303.
- [NILSON, PALMGREN ET AL., 2008] K. NILSON, P. PALMGREN, J. AHLUND, J. SCHISSLING, E. GÖTHELID, N. MARTENSSON, C. PUGLIA, M. GÖTHELID, *STM and XPS characterisation of zinc phthalocyanine on InSb(001)*, Surface Science, 602, 2008, 452–459.
- [NIWA, KOBAYASHI ET AL., 1974] YOSHIO NIWA, HIROSHI KOBAYASHI, TOSHIKAZU TSUCHIAYA, *X-ray photoelectron spectroscopy of azaporphyrines*, Inorganic Chemistry, 13, 1974, 2891–2896.
- [NIWA, KOBAYASHI ET AL., 1974a] YOSHIO NIWA, HIROSHI KOBAYASHI, TOSHIKAZU TSUCHIAYA, *X-ray photoelectron spectroscopy of tetraphenylporphin and phthalocyanine*, The Journal of Chemical Physics, 60, 1974, 799–807.
- [NOBELPRIZE.ORG] <http://www.nobelprize.org>  
, *The Official Web Site of the Nobel Prize*, abgerufen am: 30.01.2012.

- [O'CONNOR, 2012] D. JOHN O'CONNOR, *Ion Scattering Spectroscopy*, 269–310; in: KLAUS WANDEL (ED.), *Surface and Interface Science*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [OKU, HIROKAWA, 1976] MASAOKI OKU, KICHINOSUKE HIROKAWA, *X-ray Photoelectron Spectroscopy of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and Related Compounds*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8, 1976, 475–481.
- [O'REGAN, GRÄTZEL, 1991] BRIAN O'REGAN, MICHAEL GRÄTZEL, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films*, *nature*, 353, 1991, 737–740.
- [ORGANIKUM, 1984] KLAUS SCHWETLICK (ED.), HEINZ G.O. BERGER, WERNER BERGER, GÜNTHER DOMSCHKE, EGON FANGHÄNEL, JÜRGEN FAUST, MECHTHILD FISCHER, FRITHJOF GENTZ, KARL GEWALD, REINER GLCUH, ROLAND MAYER, KLAUS MÜLLER, DIETRICH PAVEL, HERRMANN SCHMIDT, KARL SCHOLLBERG, ERIKA SEILER, GÜNTHER ZEPPENFELD, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1984<sup>15</sup>.
- [OSTERWALDER, 2012] JÜRG OSTERWALDER, *Photoelectron Spectroscopy and Diffraction*, 151–214; in: KLAUS WANDEL (ED.), *Surface and Interface Science*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [OSTWALD, 1900] W. OSTWALD, *Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 34, 1900, 495–503.
- [DOMANGE, OUDAR, 1968] J.L. DOMANGE, J. OUDAR, *Structure et Conditions de Formation de la Couche d'Adsorption du Soufre le Cuivre*, *Surface Science*, 11, 1968, 124–142.
- [PAPKOVSKY, PONOMAREV ET AL., 1995] DMITRI B. PAPKOVSKY, GELLI V. PONOMAREV, WOLFGANG TRETNAK, PAUL O'LEARY, *Phosphorescent Complexes of Porphyrin Ketones: Optical Properties and Application to Oxygen Sensing*, *Analytical Chemistry*, 67, 1995, 4112–4117.
- [PARK, LEE ET AL., 1985] KWANGHEE KOH PARK, JAEBONG LEE, DUHEE HAN, *Synthesis and  $^1\text{H}$ -nmr of N-arylated Nitrogen-Containing Aromatic Heterocycles*, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 6, 1985, 141–144.
- [PARK, MOON ET AL., 1987] KWANGHEE KOH PARK, GYEOUNG UN MOON, KI-SUNG KWON, *Structural Studies on Cyclic Compounds. Substituent Effects on the Reducing Ability of Dihydropyridines*, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 8, 1987, 168–170.
- [PARK, 1988] C. PARK, *Growth of Ag, Au and Pd on Ru(0001) and CO Chemisorption*, *Surface Science*, 203, 1988, 395–411.
- [PARSONS, 1990] ROGER PARSONS, *Electrical Double Layer: Recent Experimental and Theoretical Developments*, *Chemical Reviews*, 90, 1990, 813–826.
- [PAULING, 1948] LINUS PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1948<sup>2</sup>.
- [PAULING, 1962] LINUS PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- Anm.: Deutschsprachige Übersetzung der dritten, veränderten, Auflage des vorstehend genannten Werkes.*
- [PARTHENOPOULOS, 2009D] MICHAEL PARTHENOPOULOS, *Elektrochemische und spektroskopische Untersuchung dünner Edelmetallfilme auf einer Ruthenium(0001)-Oberfläche*, Dissertation, Universität Bonn, 2009.
- [PAUL, AMALRAY MET AL., 2009] SANTOSH PAUL, FRANCIS AMALRAY, S. RADHAKRISHNAN, *CO sensor based on polypyrrrole functionalized with iron porphyrin*, *Synthetic Metals*, 159, 2009, 1019–1023.
- [PAULY, TOUGAARD, 2011] N. PAULY, S. TOUGAARD, *Core hole and surface excitation correction parameter for XPS peak intensities*, *Surface Science*, 605, 2011, 1553–1559.

- [PHAM, GENTZ ET AL., 2006] DUC-THANH PHAM, KNUD GENTZ, CAROLINE ZÖRLEIN, NGUYEN T.M. HAI, SUNG-LIN TSAY, BARBARA KIRCHNER, SIMONE KOSSMANN, KLAUS WANDEL, PETER BROEKMANN, *Surface redox chemistry of adsorbed viologens on Cu(100)*, New Journal of Chemistry, 30, 2006, 1439–1451.
- [PHAM, WANDEL ET AL., 2007] DUC THANH PHAM, KLAUS WANDEL, PETER BROEKMANN, *2D Ordering Phenomena Under Non-Equilibrium Conditions: An In Situ STM Approach*, ChemPhysChem, 8, 2007, 2318–2320.
- [PHAM, TSAY ET AL., 2007a] DUC THANH PHAM, SUNG-LIN TSAY, KNUD GENTZ, CAROLINE ZÖRLEIN, SIMONE KOSSMANN, JYH-SHEN TSAY, BARBARA KIRCHNER, KLAUS WANDEL, PETER BROEKMANN, *Quasi-Reversible Chloride Adsorption through a Polycationic Organic Film on Cu(100)*, Journal of Physical Chemistry, 8, 2007, 2318–2320.
- [PHAM, 2011D] DUC THANH PHAM, *Self-assembly of viologen molecules at metal/electrolyte interfaces under non-reactive and reactive conditions*, Dissertation, Universität Bonn, 2011.
- [PHAN, 2012D] THANH HAI PHAN, *In-situ characterization of self-assembled organic layers at anion modified metal/electrolyte interfaces*, Dissertation, Universität Bonn, 2012.
- [PHAN, BREUER ET AL., 2013] T.-H. PHAN, S. BREUER, U. HAHN, T. TORRES, K. WANDEL, *Ordering of Phthalocyanine Molecules at Metal/Electrolyte Interfaces studied by in-situ STM and XPS*, Journal of Physical Chemistry C, eingereicht, 2013.
- [PROTSAILO, FAWCETT, 2002] LESIA V. PROTSAILO, W. RONALD FAWCETT, *Electrochemical Impedance Spectroscopy at Alkanethiol-Coated Gold in Propylene Carbonate*, Langmuir, 14, 2002, 8933–8941.
- [PURRELLO, GURRIERI ET AL., 1999] ROERTO PURRELLO, SERGIO GURRIERI, ROSARIA LAUCERI, *Porphyrin assemblies as chemical sensors*, Coordination Chemistry Reviews, 190–192, 1999, 683–706.
- [RAFAELA, GUERREIRO ET AL., 2010] J. RAFAELA, L. GUERREIRO, AYMAN H. KAMEL, M. GORETI, F. SALES, *FIA potentiometric system based on a periodate polymeric membrane sensors for the assessment of ascorbic acid in commercial drinks*, Food Chemistry, 120, 2010, 934–939.
- [REICHL, 2009] FRANZ-XAVER REICHL, *Taschenatlas Toxikologie*, Thieme, Stuttgart, 3. Auflage, 2009.
- [RENIERS, TEWELL, 2005] FRANÇOIS RENIERS, CRAIG TEWELL, *New improvements in energy and spatial (x,y,z) resolution in AES and XPS application*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 142, 2005, 1–25.
- [RICHARZ, WOHLMANN, ET AL., 1995] FRANK RICHARZ, BERND WOHLMANN, KLAUS WANDEL, *Surface and electrochemical characterization of electrodeposited PtRu alloys*, Surface Science, 335, 1995, 361–371.
- [RICHARZ, 1995D] FRANK RICHARZ, *Elektrochemisch erzeugte Pt-, Ru- und PtRu-Elektroden: Charakterisierung und Elektrooxidation von Kohlenmonoxid*, Dissertation, Universität Bonn, 1995.
- [RIEDEL, 1999] ERWIN RIEDEL, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, (1999).
- [ROODENKO, GENSCHE ET AL., 2007] K. ROODENKO, M. GENSCHE, J. RAPPICH, K. HINRICHS, N. ESSER, R. HUNGER, *Time Resolved Synchrotron XPS Monitoring of Irradiation-Induced Nitrobenzene Reduction for Chemical Lithography*, Journal of Physical Chemistry B, 111, 2007, 7541–7549.
- [RÖEFZAAD, 2011D] MELANIE RÖEFZAAD *Ordnungsphänomene redox-aktiver Moleküle auf Elektrodenoberflächen unter reaktiven Bedingungen*, Dissertation, Universität Bonn, 2011.
- [RÖEFZAAD, JIANG ET AL., 2011] MELANIE RÖEFZAAD, MIN JIANG, VLAD ZAMLYNNY, KLAUS WANDEL *Potential dependent structure transitions of heptyl viologens on Cu(100) studied by in situ STM and IRRAS*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 662, 2011, 219–228.

- [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004] CAROLINE SAFAROWSKY, KLAUS WANDELT, PETER BROECKFAN, *Formation of Supramolecular Cavities on Copper Electrode Surfaces*, Langmuir, 20, 2004, 8261–8269.
- [SAFAROWSKY, MERZ ET AL., 2004a] CAROLINE SAFAROWSKY, LEO MERZ, ALEXANDER RANG, PETER HERRMANN, B.A. HERRMANN, CHRISTOPH A. SCHALLEY, *Second-Order Templatation: Ordered Deposition of Supramolecular Squares on a Chloride-Covered Cu(100) Surface*, Angewandte Chemie International Edition, 43, 2004, 1291–1294.
- [SAFAROWSKY, RANG ET AL., 2005] CAROLINE SAFAROWSKY, ALEXANDER RANG, CHRISTOPH A. SCHALLEY, KLAUS WANDELT, PETER BROECKMANN, *Formation of 2D supramolecular architectures at electrochemical solid/liquid interfaces*, Electrochimica Acta, 50, 2005, 4257–4268.
- [SAGARA, TSURUTA, 2000] TAKAMASA SAGARA, HIROAKI TSURUTA, NAOTOSHI NAKASHIMA, *Does thiol-functionalized viologen monolayer memorize anion present when forming the monolayer?*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 500, 2000, 255–263.
- [SAGARA, TANAKA ET AL., 2002] TAKAMASA SAGARA, SAORI TANAKA, KOSUKE MIUCHI, NAOTOSHI NAKASHIMA, *Characteristics of faradaic phase transition of an adsorption layer of heptyl viologen at a basal plane HOPG electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 524–525, 2002, 68–76.
- [SARACINO, WANDELT, 2010] MARTINO SARACINO, KLAUS WANDELT, *Konkurrierende Adsorption zweier Viologenspezies auf einem Chlorid/Cu(001)-Templat*, Posterbeitrag, Workshop SFB 624 Projekt C2, 2010.
- [SARACINO, BREUER ET AL., 2012] MARTINO SARACINO, STEPHAN BREUER, GHOLAM BARATI, EMILIA SAK, KURT HINGERL, SIGURD HÖGER, UTE MÜLLER, MANFRED MÜLLER, KLAUS WANDELT, *The impact of intramolecular  $\pi$ -coupling and steric flexibility on the ordering of organic films at solid/liquid interfaces*, Surface Science, 607, 2012, 74–81.
- [SARACINO, 2013D] MARTINO SARACINO, *Self-Assembly of Ordered Pyridinium Layers at Halide Precovered Copper(100)/Electrolyte Interfaces*, Dissertation, Universität Bonn, 2013.
- [SARNO, MATIENZO ET AL., 2001] DAVID M. SARNO, LUIS J. MATIENZO, WAYNE E. JONES, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy as a Probe of Intermolecular Interactions on Porphyrin Polymer Thin Films*, Inorganic Chemistry, 40, 2001, 6308–6315.
- [SATO, YOSHIMOTO ET AL., 2006] KAZUHIRO SATO, SOICHIRO YOSHIMOTO, JUNJI INUKAI, KINGO ITAYA, *Effect of sulfuric acid concentration on the structure of sulfat adlayer on Au(111) electrode*, Electrochemistry Communications, 8, 2006, 725–730.
- [SCHINDLER, KIRCHNER, 1996] W. SCHINDLER, J. KIRCHNER, *Ultrathin magnetic films: Electrochemistry vs. molecular beam epitaxy*, Physical Reviews B, 55, 1996.
- [SCHMICKLER, HENDERSON, 1986] WOLFGANG SCHMICKLER, DOUGLAS HENDERSON, *New Models for the Structure of the Electrochemical Interface*, Progress in Surface Science, 22, 1986, 323–420.
- [SCHMICKLER, 1996] WOLFGANG SCHMICKLER, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg, Braunschweig, 1996, R1989–R1992..
- [SCHMID, KAFTAN ET AL., 2012] MARTIN SCHMID, ANDRE KAFTAN, HANS-PETER STEINRÜCK, J. MICHAEL GOTTFRIED, *The electronic structure of cobalt(II) phthalocyanine adsorbed on Ag(111)*, Surface Science, 2012, angenommen.  
doi:10.1016/j.susc.2012.02.012
- [SCOTT, WILLET, ET AL., 1979] BRAIN SCOTT, ROGER WILLET, ANDREA SACCANI, FRANCO SANDROLINI, B.I. RAMAKRISHNA, *A study of pseudo 1-D copper(I)halide systems exhibiting anomalous copper(II) character: physical characterization of (paraquat)  $Cu_2X_4$  ( $X = Cl, Br, I$ )*, Inorganica Chimica Acta, 248, 1996, 73–80.

- [SEAH, DENCH, 1979] M.P. SEAH, W.A. DENCH, *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*, Surface and Interface Analysis, 1, **1979**, 2.
- [SHCHUKAREV, 2006] A. SHCHUKAREV, *XPS at solid-aqueous solution interface*, Advances in Colloid and Interface Science, 122, **2006**, 149–157.
- [SHERWOOD, 1985] PETER M.A. SHERWOOD, *Photoelectron Spectroscopic Studies of Electrode and Related Surfaces*, Chemical Society Reviews, 41, **1985**, 1–44.
- [SHAW, HAMBRIGHT, 1970] BHARAT SHAW, PETER HAMBRIGHT, *Acid catalyzed solvolysis reactions of zinc porphyrin*, Journal of inorganic nuclear Chemistry, 32, **1970**, 3420–3422.
- [SHIRLEY, 1972] D.A. SHIRLEY, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Physical Review B, 5, **1972**, 4709–4714.
- [SIEGBAHN K., 1982] KAI SIEGBAHN, *Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules, and Condensed Matter*, Science, 217, **1982**, 111–121.
- [SIEGBAHN, 1985] HANS SIEGBAHN, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis of Liquids and Solutions*, Journal of Physical Chemistry, 89, **1985**, 897–909.
- [SILIPIGNI, DE LUCA ET AL., 2006] L. SILIPIGNI, G. DE LUCA, T. QUATTRONE, L. MONSÙ SCOLARO, G. SALVATO, V. GRASSO, *An XPS analysis of the interaction of meso-tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphyrin with exfoliated manganese thiophosphate*, Journal of Physics: Condensed Matter, 18, **2006**, 5759–5772.
- [SKOOG, LEARY, 1996] D.A. SKOOG, J.J. LEARY, *Instrumentelle Analytik*, Springer, Heidelberg, **1996**.
- [SOKOLOWSKI, NORDLING ET AL., 1958] EVELYN SOKOLOWSKI, CARL NORDLING, KAI SIEGBAHN, *Chemical shift in inner electronic levels of copper due to oxidation*, Physical Review, 110, **1958**, 776.
- [SOLUMUN, RICHTERING ET AL., 1987] T. SOLOMUN, W. RICHTERING, H. GERISCHER, *Electrochemical Reactivity of Ordered and Disordered n-GaAs(110) Surfaces. A Combined XPS, LEED and Electrochemical Study*, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 91, **1987**, 412–416.
- [SPÄNIG, 2004D] ALEXANDER SPÄNIG, *Potentialinduzierte Phasenübergänge in anodischen Adsorbatschichten auf niedrigindizierten Kupfereinkristallelektroden* Dissertation, Universität Bonn, **2004**.
- [SPÄNIG, BROEKMANN ET AL., 2005] ALEXANDER SPÄNIG, PETER BROEKMANN, KLAUS WANDELT, *Atomic structure of adsorbed sulfide on Cu(111) in acidic solutions: In situ STM studies*, Electrochimica Acta, 50, **2005**, 4289 – 4296.
- [SPECS, 1995] SPECS GMBH, *User's manual Specs EA10 plus*, Firmenschrift, Nr. 1165001, Berlin, **1995**.
- [SPECS, 2008] SPECS GMBH, *State of the Art Energy Analyzer Series PHOIBOS 100/150*, Firmenschrift, Berlin, **2008**.
- [STAAB, 1964] HEINZ A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1964**<sup>4</sup>.
- [STEEGSTRÄ, AHLBERG, 2012] PATRICK STEEGSTRÄ, ELEISABET AHLBERG, *In situ pH measurements with hydrous iridium oxide in a rotating disc configuration*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 685, **2012**, 1–7.
- [SPITZER, LÜTH, 1985] A. SPITZER, H. LÜTH, *An XPS Study of the Water Adsorption on Cu(110)*, Surface Science, 160, **1985**, 353–361.
- [STEINBACH, HILTNER, 1973] F. STEINBACH, K. HILTNER, *Phthalocynain-Pulverkatalysatoren als Modelle für oberflächenreine Einkristalle am Beispiel der Propanol-(2)-dampfoxidation*, 122–138 in: HEINZ

- KROPF, FRIEDRICH STEINBACH (HRSG.), *Katalyse an Phthalocyaninen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- [STICKNEY, EHLERS ET AL., 1988] JOHN L. STICKNEY, CHARLES B. EHLERS, BRIAN W. GREGORY, *Adsorption of Gaseous and Aqueous HCl on the Low-Index Planes of Copper*, *Langmuir*, 4, 1988, 1368–1373.
- [STUHLMANN, HOFFSCHULZ ET AL., 1998] CHRISTOPHER STUHLMANN, HENNING HOFFSCHULZ, KLAUS WANDL, *Properties of Bimetallic Electrodes: Spectroscopic Characterization and Electrocatalysis* in: A. WIECKOWSKI, HRSG., *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [SUGGS, VILLEGAS ET AL., 1991] D.W. SUGGS, I. VILLEGAS, B.W. GREGORY, J.L. STICKNEY, *Formation of compound semiconductors by electrochemical atomic layer epitaxy*, *Journal Vacuum Science Technology A*, 10(4), 1991, 886–891
- [SUGGS, BARD, 1994] D. WAYNE SUGGS, ALLEN J. BARD, *Scanning Tunneling Microscopy Study with Atomic Resolution of the Dissolution of Cu(111) in Aqueous Chloride Solutions*, *Journal of the American Chemical Society*, 116, 1999, 10725–10733.
- [SUGGS, BARD, 1995] D. WAYNE SUGGS, ALLEN J. BARD, *Scanning Tunneling Microscopy Study with Atomic Resolution of the Dissolution of Cu(100) in Aqueous Chloride Solutions*, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 1995, 8349–8355.
- [SÜZER, 1997] SEFIK SÜZER, *Electron spectroscopic investigation of polymers and glasses*, *Pure and Applied Chemistry*, 69, 1997, 163–168.
- [SUGIURA, IWASAKI, ET AL., 1999] KEN-ICHI SUGIURA, KENTARO IWASAKI, KAZUNORI UMISHITA, SHOJUN HIRONO, HIRONORI OGATA, SEICHI MIYAJIMA, YOSHITERU SAGATA, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Metallo Porphyrins having Bulky Substituents: Standard Values of Core Ionization Potentials*, *Chemistry Letters*, 1999, 841–842.
- [STERN, 1924] OTTO STERN, *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*, *Zeitschrift für Elektrochemie*, 30, 1924, 507–516.
- [SWORN, BROWN, 1972] C.H. SWORN, C.H. BROWN, *The Growth of Dislocation-Free Copper Crystals*, *Journal of Crystal Growth*, 15, 1972, 195–203.
- [SYKES, 1988] PETER SYKES, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1988, Kap. 13 *Lineare Freie Enthalpie Beziehungen*, 423–465.
- [TACCONI, RAJESHWAR, 1996] N.R. DE TACCONI, K. RAJESHWAR, *Study of Copper Sulfide Film Formation by Voltammetry Combined with Electrochemical Quartz Crystal Microgravimetry/Coulometry and Optical Spectroscopy*, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 1996, 18234–18239.
- [TANNER, 1972] B.K. TANNER, *The Perfection of Czochalski Grown Copper Single Crystals*, *Journal of Crystal Growth*, 16, 1972, 86–87.
- [TANUMA, POWELL ET AL., 1988] S. TANUMA, C.J. POWELL, D.R. PENN, *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials*, *Surface and Interface Analysis*, 11, 1988, 577–589.
- [TANUMA, POWELL ET AL., 1993] S. TANUMA, C.J. POWELL, D.R. PENN, *Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths*, *Surface and Interface Analysis*, 21, 1993, 165–176.
- [THOMAS, MARTELL, 1959] DANIEL W. THOMAS, ARTHUR E. MARTELL, *Metal Chelates of Tetraphenylporphine and of Some p-Substituted Derivatives*, *Journal of the American Chemical Society*, 81, 1959, 5111–5119.
- [THOMPSON, REID, 1927] G.P. THOMPSON, A. REID, *Diffraction of cathode rays by a thin film*, *Nature*, 119, 1927, 890.
- [TOLENTINO, DE SANTIS ET AL., 2007] HÉLIO C.N. TOLENTINO, MAURIZIO DE SANTIS, YVES GAUTHIER, VE-

- RONIQUE LANGLAIS, *Chlorine Chemisorption on Cu(001) by surface X-ray diffraction: Geometry and substrate relaxation*, Surface Science, 601, 2007, 2962–2966.
- [TOUGAARD, SIGMUND, 1982] SVEN TOUGAARD, PETER SIGMUND, *Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids*, Physical Review B, 25, 1982, 4452–4467.
- [TOUGAARD, 1989] S. TOUGAARD, *Practical Algorithm for Background Subtraction*, Surface Science, 216, 1989, 343–360.
- [TOUGAARD, 2010] SVEN TOUGAARD, *Energy loss in XPS: Fundamental processes and applications for quantification, non-destructive depth profiling and 3D imaging*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 178–179, 2010, 128–153.
- [TRABOLSI, KHASHAB ET AL., 2009] ALI TRABOLSI, NIVEEN KHASHAB, ALBERT C. FAHRENBACH, DOUGLAS C. FRIEDMANN, MICHAEL T. COLVIN, KARLA K. COTI, DIEGO BENITEZ, EKATERINA TKATCHOUK, JOHN-CARL OLSEN, MATTHEW E. BELOWICH, RAANAN CARMIELLI, HUSSAM A. KHATIB, WILLIAM A. GODDARD III, MICHAEL R. WASIELEWSKI, J. FRASER STODDART, *Radically enhanced molecular recognition*, nature chemistry, 2, 2010, 42–49.
- [TRAUBE, 1923] ISIDOR TRAUBE, *Haftdruck, Oberflächenaktivität und die Tendenz zur Submikronenbildung*, Kolloid Zeitschrift, 32, 1923, 22–24.
- [UMRATH, 1997] WALTER UMRATH, *Grundlagen der Vakuumtechnik*, Leybold-Oerlikon Firmenschrift, Köln, 1997.
- [USUDA, KATO ET AL., 2006] JITSUO UDUDA, HARUBUMI KATO, TETSUYA OKUNAKA, KINYA FURUKAWA, HIDEMITSU TSUTSUI, KIMITU YAMADA, YASUHIRO SUGA, HIDETOSHI HONDA, YOSHITAKA NAGATSUKA, TATSUO OHIRA, MASAHIRO TSUBOI, TAKASHI HIRANO, *Photodynamic Therapy (PDT) for Lung Cancers*, Journal of Thoracic Oncology, 1, 2006, 489–493.
- [VIELSTICH, GERISCHER, 1955] W. VIELSTICH, H. GERISCHER, *Zur Elektrolyse bei konstantem Potenzial*, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 4, 1955, 10–23.
- [VOGLER, 1999D] ELISABETH VOGLER, *In-situ spektroskopische Charakterisierung einer Cu-(111)-Oberfläche in sulfonsauren Lösungen*, Diplomarbeit, Universität Bonn, 1999.
- [VOGLER, 2003D] ELISABETH VOGLER, *Elektrochemische Adsorption von Anionen auf Kupfereinkristalloberflächen*, Dissertation, Universität Bonn, 2003.
- [VOGT, MÖLLER, ET AL., 1996] M.R. VOGT, F.A. MÖLLER, C.M. SCHILZ, O.M. MAGNUSSEN, R.J. BEHM, *Adsorbate-induced step faceting of Cu(100) electrodes in HCl*, Surface Science, 367, 1996, L33–L41.
- [VOGT, LACHENWITZER, ET AL., 1998] M.R. VOGT, A. LACHENWITZER, O.M. MAGNUSSEN, R.J. BEHM, *In-situ STM study of the initial stages of corrosion on Cu(100) electrodes in sulfuric and hydrochloric acid solution*, Surface Science, 399, 1998, 49–69.
- [VOLLHARDT, SCHORE, 2000] K. PETER C. VOLLHARDT, NEIL E. SCHORE, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, 2000.
- [WAGNER, DAVIS ET AL., 1981] C.D. WAGNER, L.E. DAVIS, M.V. ZELLER, J.A. TAYLOR, R.H. RAYMOND, L.H. GALE, *Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, Surface and Interface Analysis, 3, 1981, 211–225.
- [WAHL, 2001D] PETER WAHL, *Untersuchungen zur Unterpotentialabscheidung von Blei auf Cu(111)*, Diplomarbeit, Universität Bonn, 2001.
- [WALTER, MANOLOPOULOS ET AL., 1996] WENDY K. WALTER, DAVID E. MANOLOPOULOS, ROBERT G. JONES, *Chlorine adsorption and diffusion on Cu(111)*, Surface Science, 348, 1996, 115–132.



- [WANDEL, 1982] KLAUS WANDEL, *Photoemission Studies of Adsorbed Oxygen and Oxide Layers*, Surface Science Reports, 2, 1982, 1–121.
- [WANDEL, 1997] KLAUS WANDEL, *The local work function: Concept and implications*, Applied Surface Science, 111, 1997, 1–10.
- [WANG, SAGARA ET AL., 1992] HONG XIAN WANG, TAKAMASA SAGARA, KISAKUNI SATO, KATSUMI NIKI, *Electroreflectance study of redox reaction of heptylviologen at a silver electrode*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 331, 1992, 925–943.
- [WANG, WAN ET AL., 2002] D. WANG, L.-J. WAN, CH.-L. BAI ET AL., *Atomic structures of adsorbed sulfur on Cu(111) in perchloric acid solution by in situ ECSTM*, Surface Science, 499, 2002, L159–L163.
- [WEDLER, 1997] GERD WEDLER, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1997.
- [WEIDENTHALER, LU ET AL., 2005] CLAUDIA WEIDENTHALER, AN-HUI LU, WOLFGANG SCHMIDT, FERDI SCHÜTH, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of PAN-based ordered mesoporous carbons (OMC)*, Microporous and Mesoporous Materials, 88, 2005, 238–243.
- [WILLE, 1996] KLAUS WILLE, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, Teubner, Stuttgart, 1996.
- [WILLSAU, HEITBAUM, 1984] J. WILLSAU, J. HEITBAUM, *The Influence of Pt-Activation on the Corrosion of Carbon in Gas Diffusion Electrodes - A DEMS Study*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 161, 1984, 93–101.
- [WILMS, BROEKMANN ET AL., 1998] MICHAEL WILMS, PETER BROEKMANN, CHRISTOPHER STUHLMANN, KLAUS WANDEL, *In-situ investigation of adsorbate structures on Cu(111) in sulfuric acid electrolyte*, Surface Science, 416, 1998, 121–140.
- [WILMS, BROEKMANN ET AL., 1998a] MICHAEL WILMS, PETER BROEKMANN, MICHAEL KRUF, CHRISTOPHER STUHLMANN, KLAUS WANDEL, *STM investigation of step orientation and surface dynamics of Cu(111) in hydrochloric acid electrolyte*, Applied Physics A, 66, 1998, S473–S475.
- [WILMS, 1999D] MICHAEL WILMS, *Potentiodynamische Rastertunnelmikroskopie an Fest/Flüssig-Grenzflächen*, Dissertation, Universität Bonn, 1999.
- [WILSON, NERI, 1973] GEORGE S. WILSON, BRUCE P. NERI, *Cyclic Voltammetry of Porphyrins and Metalloporphyrins*, Annals of the New York Academia of Science, 206, 1973, 568–578.
- [WINTER, AZIZ ET AL., 2007] BERND WINTER, EMAD F. AZIZ, UWE HERGENHAHN, MANFRED FAUBEL, INOLF V. HERTEL, *Hydrogen Bonds in Liquid Water Studied by Photoelectron Spectroscopy*, Journal of Chemical Physics, 126, 2007, 124504-1–124504-6.
- [WOHLMANN, PARK ET AL., 1998] BERND WOHLMANN, ZIN PARK, MICHAEL KRUF, CHRISTOPHER STUHLMANN, KLAUS WANDEL, *An in-situ and ex-situ study of chloride adsorption on Cu(111) electrodes in dilute HCl solutions*, Colloids and Surfaces A, 134, 1998, 15–19.
- [WOODRUFF, DELCHAR, 1994] D.P. WOODRUFF, T.A. DELCHAR, *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [WU, YU ET AL., 2013] MING WU, ZUO-WEI YU, YANG LIU, DAO-FU FENG, JIA-JIA YANG, XUE-BO YIN, THAO ZHANG, DONG-YAN CHEN, TIAN-JUN LIU, XI-ZENG FENG, *Glycosyl-Modified Diporphyrins for in Vitro and in Vivo Fluorescence Imaging*, ChemBioChem, 14, 2013, 979–986.
- [XIE, SHERWOOD, 1990] YAOMING XIE, PETER M.A. SHERWOOD, *X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Carbon Fiber Surfaces. 11. Differences in the Surface Chemistry and Bulk Structure of Different Carbon Fibers Based on Poly(acrylonitrile) and Pitch Comparison with Various Graphite Samples*, Chemical Materials, 2, 1990, 293–299.

- [YE, HE ET AL., 2005] TAO YE, YUFAN HE, ERIC BORGUET, *Adsorption and Electrochemical Activity: An In Situ Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy Study of Electrode Reactions and Potential-Induced Adsorption of Porphyrins*, Journal of Physical Chemistry B, 110, 2005, 6141–6147.
- [YEH, LINDAU, 1985] J.J. YEH, I. LINDAU, *Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters:  $1 \leq Z \leq 103$* , Atomic Data and Nuclear Data Tables, 32, 1985, 1–155.
- [YOUNG, HOF LUND ET AL., 1990] VANEICA Y. YOUNG, GAR B. HOF LUND, A.C. MILLER, *A model for analysis and quantification of ion scattering spectroscopy data*, Surface Science, 235, 1990, 60–66.
- [YOSHIMOTO, SAWAGUCHI, 2008] SOICHIRO YOSHIMOTO, TAKAHIRO SAWAGUCHI, *Electrostatically Controlled Nanostructure of Cationic Porphyrin Diacid on Sulfate/Bisulfate Adlayer at Electrochemical Interfaces*, Journal of the American Chemical Society, 130, 2008, 15944–15949.
- [YUE, JIANG ET AL., 1999] Z.R. YUE, W. JIANG, L. WANG, S.D. GARDNER, C.U. PITTMAN JR., *Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers*, Carbon, 37, 1999, 1785–1796.
- [ZAERA, 2011] FRANCISCO ZAERA, *Surface chemistry at the liquid/solid interface*, Surface Science, 605, 2011, 1141–1145.
- [ZENG, MOON ET AL., 1998] XIANGQUN ZENG, SEONGBAE MOON, STANLEY BRUCKENSTEIN, A. HILLMANN, *XPS Study of Counterion Incorporation into Poly(vinylferrocene)*, Analytical Chemistry, 70, 1998, 2613–2617.
- [ZHAO, NEOH ET AL., 2002] LUPING ZHAO, K.G. NEOH, E.T. KANG, *Photoinduced and Thermal Doping of Polyaniline*, Chemical Materials, 14, 2002, 1098–1106.
- [ZHANG, LI ET AL., 2005] YING ZHANG, MEI XIAN LI, MENG YUAN LU1, RONG HUA YANG, FENG LIU, KE AN LI, *Anion Chelation-Induced Porphyrin Protonation and Its Application for Chloride Anion Sensing*, Journal of Physical Chemistry A, 109, 2005, 7442–7448.
- [ZHI, LU ET AL., 2009] FUPENG ZHI, XIAOQUAN LI, JIANDONG YANG, XIAOYAN WANG, HUI SHANG, SHAOHUA ZHANG, ZHONGHUA XUE, *Selective Anion Sensing through a Self-Assembled Monolayer of Thiol-End-Functionalized Porphyrin*, Journal of Physical Chemistry C, 113, 2009, 13166–13172.
- [ZOTTI, ZECCHIN ET AL., 2003] G. ZOTTI, S. ZECCHIN, G. SCHIAVON, F. LOUWET, L. GROENENDAAL, X. CRISPIN, W. OSIKOWICZ, W. SALANECK, M. FAHLMANN, *Electrochemical and XPS Studies toward the Role of Monomeric and Polymeric Sulfonate Counterions in the Synthesis, Composition and Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*, Macromolecules, 36, 2003, 3337–3344.

# Anhang



# A Danksagung

Abschließend möchte ich allen danken, die diese Arbeit ermöglicht haben und zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Klaus Wandelt danke ich für die Ermöglichung und wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, seine Geduld, sein stetes Interesse und seine Diskussionsbereitschaft und seine Unterstützung bei allen während der gesamten Zeit. Besonders danken möchte ich ihm auch dafür, dass er mir während der Promotion die Möglichkeit zu einem sechsmonatigen Auslandsaufenthalt gegeben hat.

Herrn Professor Dr. Helmut Baltruschat danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Professor Dr. Werner Mader und Herrn Professor Dr. Klaus Mohr danke ich für die Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Herrn PD Dr. Peter Broekmann danke ich für zahlreiche wissenschaftliche Anregungen zu dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern der Werkstätten, besonders den Herren Peter Königshoven, Martin Böhm, Rolf Paulig und Karl-Heinz Langen danke ich für die kompetente, prompte und freundliche Hilfeleistung bei allen technischen Problemen, die während der Arbeit aufgetreten sind. Frau Kirschfink und Frau Jurofsky danke ich für die Unterstützung bei administrativen Tätigkeiten.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie und speziell der AG Wandelt für die immer freundliche und harmonische Arbeitsatmosphäre bedanken.

Herrn Dr. Michael Parthenopoulos danke ich für die intensive Einarbeitung und Unterstützung an der Bonner XPS-Transferapparatur sowie die gute Büro- und Laboratmosphäre.

Dr. Jan Markus Essen, Dr. Knud Gentz, Dr. Jan Haubrich, Michael Liesenfeld, Dr. Patrick Meisner, Dr. Marco Moors, Tobias Pertram, Dr. Thanh Hai Phan, Dr. Melanie Röefzaad, Emilia Sak-Saracino, Dr. Martino Saracino danke ich für die zahlreichen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Gespräche und Unternehmungen im Institut und auf Dienstreisen.

Herrn Dr. Roland Schlesinger danke ich für die Möglichkeit herausfordernde – aber interessante – Aufgaben in der Lehre übernehmen zu dürfen.

Herrn Dr. Sascha Hümann danke ich für die große Hilfe und Anleitung bei den ersten BESSY-Aufenthalten. Dr. Duc-Pham Than, Dr. Andreas Seemayer, Dr. Knud Gentz, Dr. Thanh-Hai Phan, Tomasz Kosmala und Michael Liesenfeld danke ich ebenfalls für ihre Unterstützung und gute Zusammenarbeit bei den BESSY-Messaufenthalten.

Dem Helmholtz Zentrum Berlin bin ich zu Dank verpflichtet für die Chance und die finanzielle Unterstützung, die meine Messungen an der Synchrotronlichtquelle BESSY II möglich gemacht haben.

Ich möchte mich auch bei Herrn Professor Dr. Jägermann und Dr. Thomas Mayer von der TU Darmstadt dafür bedanken, dass ich ihre SoLiAS Station für meine Messungen benutzen durfte. Natürlich möchte ich mich ebenso bei den Mitarbeitern der AG Jägermann bedanken, die mich bei BESSY unterstützt haben: Dr. Ralf Hunger, Dr. Gennady Cherkashinin, Dr. René Hock und Dr. Wolfram Calvet.

Für die Unterstützung bei BESSY bedanke ich mich auch bei Professor Dr. Christian Pettenkofer, Dr. Patrick Hoffmann, Wolfgang Bremsteller, Herbert Sehnert und Helmut Pfau sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern vom HZB die direkt und indirekt diese Arbeit unterstützt haben.

Professor Dr. Claudio Goletti, Professor Dr. Pietro Chiaradia, Dr. Beatrice Bonanni, Marco DiGiovannantonio, Giulia Serrano, Laura Fazi und Luca Persico möchte ich für die angenehme und interessante Zusammenarbeit an der Universität „Tor Vergata“ in Rom danken. *Grazie a tutti!*

Meiner Familie möchte ich dafür danken, dass sie mir das Studium und die Promotion ermöglicht hat und mich immer unterstützt hat.

## B Scope and Summary

The aim of the present work was to study the chemical state of adsorbed organic molecules, namely Dibenzylviologen (DBV), Diphenylviologen (DPV) and Tetra-methylpyridinium-porphyrin (TMPyP), on anion precovered Cu(100) and Cu(111) surfaces with *ex situ* x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The adsorbate systems are prepared electrochemically and monitored by cyclic voltammetry (CV).

In previous *in situ* studies these systems have been identified by *in situ* EC-STM as self-organizing systems resulting in ordered structures. Self-organization means that the structure formation of the adsorbate on the respective substrate, under given external conditions like e.g. composition of the solution and electrochemical potential, is driven by both the interactions between the adsorbed molecules themselves as well as the interactions between the adsorbate molecules and the substrate. One intention of the present work was to modify the latter by varying the pre-adsorbed anion layer.

### Experimental technique: *ex situ* XPS

The previous *in situ* EC-STM and CV studies<sup>1</sup> have revealed the structure of the adsorbates and the substrates as well as details about their electrochemical behaviour. Neither CV nor STM, however, is sensitive to the redox-state and the chemical nature of the molecules in the observed structures. A well established technique in surface science which provides surface sensitive information about the chemical composition and the oxidation state is XPS. However, since XPS is a particle (electron) based technique it is neither possible to apply XPS to the studied systems *in situ*, i.e. in solution, nor does an equivalent *in situ* method exist.

Therefore, in this study, an *ex situ* approach is chosen. The samples are prepared in an electrochemical 3-electrode setup under the same conditions as in the *in situ* STM and CV-studies. The electrochemical cell was part of the XPS transfer chamber, which allows the

---

<sup>1</sup> Selected publications: [SAFAROWSKY, WANDELT ET AL., 2004; PHAM, GENTZ ET AL., 2006; PHAM, WANDELT ET AL., 2007; HAI, 2007D; BREUER; PHAM ET AL., 2008]

electrochemical preparation of the sample under inert gas atmosphere and its subsequent contamination-free transfer into the UHV system which houses the analysis setup, i.e. the x-ray source and the electron analyser.

In this work two XPS transfer systems were used<sup>2</sup>, a system in Bonn with a typical Mg-Al X-ray-source and the SoLiAS (Solid-Liquid-Analysing-System) at the synchrotron source BESSY II in Berlin. The majority of the presented data was measured at BESSY, because synchrotron radiation provides a much higher brilliance than laboratory x-ray-sources, and the photon energy can be continuously varied (within a certain energy range depending on the characteristics of the storage ring, the undulator or wiggler and the monochromator optics). This variability of the photon energy allows measurements to be done from very surface sensitive measurements (thickness < 1 nm) to more bulk phase related measurements, because the escape depth of the photoelectrons depends on their kinetic energy.

In some experiments also Low Energy Electron Diffraction (LEED) and Low Energy Ion Scattering (LEIS) with He<sup>+</sup> ions were applied. LEED provides information about the long range structural order of the surface. LEIS is a very surface sensitive technique which is sensitive to the chemical composition of the surface and, due to its sputter effect, provides chemical depth-profiles.

## Substrates

Here the adsorption of the organic molecules was studied on the following anion precovered substrates: Chloride precovered Cu(100) and Cu(111), sulphate precovered Cu(100) and Cu(111), and sulphide precovered Cu(111). The chloride and sulphide ions form highly ordered structures on the copper crystals. Sulphate ions form on Cu(111), within a distinct potential window, a Moiré superstructure, while on Cu(100) they form only a mobile disordered adsorbate layer.

The adsorbed anions lead to an excess negative surface charge which allows the adsorption of the organic cations over a wide potential range due to „electrostatic anchoring“. An ordered anion structure guides the molecules to arrange also in an ordered structure in some cases even a commensurable structure (template effect).

A very interesting substrate is the sulphide covered Cu(111) surfaces, because the adsorbate coverage and structure changes as a function of electrode potential. Two stable structures are known, the Cu(111)-(2√7 × 2√7)R19°-S (in short 2√7-S) structure and at more anodic potentials the Cu(111)-(√7 × √7)R19°-S (in short √7-S) structure. All these substrates are characterized by XPS (and also by LEIS and LEED) in order to be able to compare the chemical state of these „reference“ surfaces with their state after adsorption of the organic molecules.

---

<sup>2</sup> See for the „Bonn-system“ [RICHARZ, WOHLMANN, ET AL., 1995] and for the SoLiAS [MAYER, LEBEDEV ET AL., 2005].



---

## Viologen adsorption

Viologens are redox active 4,4'-substituted-bipyridinium molecules. These studies focused only on DBV and DPV among the various viologens. Three redox states are known from viologens: The dication  $V^{2+}$ , the radical monocation  $V^{\bullet+}$  and the neutral bipyridyl molecule  $V^0$ . Their redox activity makes them ideal model systems to be study.

The structure and electrochemistry of DBV and DPV on the chloride precovered Cu(100) surface has already been investigated extensively in the previous *in situ* EC-STM studies. DBV adsorbs spontaneously and forms a cavitand structure, each cavitand consisting of four individual molecules. However, reducing the potential of the molecule covered surface *below* -280 mV leads to a stripe structure, while DBV adsorption at this transition-potential leads to the formation of dimers. DPV adsorbs within the whole potential window of copper in a stripe structure similar to that of DBV, but with another orientation to the substrate underneath.

Here, DBV and DPV are studied on the chloride *and* sulphide precovered copper surfaces. At positive potentials DBV adsorbs spontaneously as dication which is identified by XPS due to its N1s binding energy ( $\approx 402$  eV). This state is connected to the „cavitand-structure“. A potential decrease leads to the reduction of the adsorbed viologen to the monocationic state with the related N1s binding energy of 400,2 eV, which forms the stripe structure. Upon emersion, however, the sample is at open circuit potential during which a part of the adsorbed molecules react back to dications. It is not possible to transfer the radical cation unaltered to UHV. The same is also observed for the dimer phase, formed upon adsorption at the transition potential, because the dimers are also formed from radical cations. Hence, the N1s binding energies are found to be a sensitive probe which allows to differentiate between the two redox states, i.e. the dication- and the monocation-radical state, respectively, and which thereby is a strong support for the previous interpretation of the cavitand- and stripe-structure seen with EC-STM.

The assignment of the binding energy of the dication is based on a comparison with the  $DBVCl_2$  salt prepared on a gold foil (and also literature data<sup>3</sup>); there a N1s binding energy of around 402,5 eV is observed. Besides the peak at 402,5 eV a smaller signal around 400,7 eV was also observed which grows with increasing exposure time to the x-ray radiation. This species is assigned to a reduction product which forms under the radiation induced electron flux (beam damage). A kinetic analysis of the time evolution of this product (2nd order) suggests that dimers of radical-cations are formed.

On the other hand, DPV adsorbs on Cu(100)/Cl<sup>-</sup> throughout the complete potential window only in its radical-cationic state indicated by its N1s binding energy of 400,7 eV. Thus, the stripe structure, observed by STM, is a typical feature of the monocationic state. The assignment of this low binding energy to the radical cation state is again supported by the N1s binding energy of 402,4 eV found for the  $DPVCl_2$ -salt, which contains only DPV-dications.

It is worth mentioning, that also the shape of the C1s signal depends on the redox state of the molecules, but these changes are less pronounced than those of the N1s signal.

The XPS data revealed a further characteristic difference in the properties of the DBV-cavitand structure compared to the stripe structure of both DBV and DPV: While the N1s

---

<sup>3</sup> Selected Publications: [LIU, NEOH ET AL., 2002; LIU, NEOH ET AL., 2003; WEIDENTHALER, LU ET AL., 2005]

signal of the dicationic DBV cavitand structure was accompanied by an intense O1s signal this was not observed with the stripe structures. This O1s signal arises from coadsorbed water molecules which are transferred into the UHV-chamber. In contrast to the densely packed monocationic stripe-phases the more open dicationic DBV cavitand phase behaves hydrophobic. Interesting is also that in all these cases only one Cl2p signal could be measured, i.e. that of chloride specifically adsorbed on the copper substrate, no extra chloride is held within the viologen layers on top of the chloride precovered copper substrate.

The structure of viologen layers on the sulphide precovered Cu(111) surface is currently not known, but XP-spectra show that DBV and DPV do adsorb on that substrate. As in the case of the chloride substrates, the redox state can be revealed by the N1s binding energy. The redox behavior and the XPS binding energies are very similar to the ones found on the chloride covered substrate.

The most important difference to the Cu(100)/Cl<sup>-</sup> substrate is the *co*-adsorption of anions. Sulphate ions (from the electrolyte) coadsorb within the organic layer on the sulfide precovered surface. This is more pronounced at negative potentials below the transition potential from the  $\sqrt{7}$ -S to the  $2\sqrt{7}$ -S structure. On the  $2\sqrt{7}$ -S structure also a coadsorption of chloride ions is observed. This is probably to establish electro-neutrality, because the change from the  $\sqrt{7}$ -S to the  $2\sqrt{7}$ -S structure is accompanied by a desorption of sulphide anions.

## Porphyrim (TMPyP) adsorption

Porphyrim are important molecules due to their role in nature (hemoglobine, chlorophyll), medicine (photodynamic therapy) and technology (dyes). Here the water soluble (due to its cationic pyridinium groups) TMPyP-tosylate was studied by XPS on different substrates: Cu(100)/Cl<sup>-</sup>, Cu(111)/Cl<sup>-</sup>, Cu(100)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Cu(111)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The structures and the electrochemistry of these systems has already been studied<sup>4</sup> by in situ EC-STM and CV, and the structure formation was found to depend strongly on the symmetry of the substrate, the chemical nature of the adsorbed anions and the applied electrode potential.

The N1s signal is again the most important signal to study the adsorbed TMPyP, but the assignment of the chemical state is more difficult than in the case of the viologens, because the N1s binding energies of the porphyrim core depend not only on the redox-state, but also on the protonation of the molecules and the adsorbate structure. Yet, the following important results could be obtained in this work.

All nitrogen atoms of the porphyrim core are completely protonated as indicated by a single N1s binding energy of 398,5 eV for all core nitrogen atoms if the porphyrim molecules adsorb without reduction (non reactive adsorption), or 400 eV in case of the reduced species (phlorin or porphodimethene). The higher N1s binding energy of the reduced species, which at first glance appears counterintuitive, can be explained by relaxation effects. If the porphyrim molecule would not be completely protonated two N1s signals of equal intensity for the protonated and non-protonated core nitrogen atoms would have to be observed.<sup>5</sup> Since this was not found all core nitrogen atoms must be protonated under the chosen conditions.

<sup>4</sup> see: [HAL, 2007D]

<sup>5</sup> see for literature data (selection): [KARWEIK, WINO-

GRAD, 1976; MACQUET, MILLARD ET AL., 1978; FRIESEN, NISHIDA ET AL., 2009]

---

The porphyrin molecules adsorb as porphyrindiacids. The reduction to the, in the potential window of copper thermodynamic stable, porphodimethene resp. phlorin takes place at cathodic potentials only after some time.

The binding energy of the nitrogen atoms in the pyridinium groups is around 402 eV. Usually the signal is split and the intensity pattern depends on the substrate, the potential and the coadsorbed anions.

The *co*-adsorption of anions, both tosylate (the counter ion of the used porphyrin) and chloride (from the electrolyte), within the organic layer is pronounced. This is favored by the high positive charge of the adsorbed molecules.

The interaction between TMPyP and tosylate ions seems to be very strong. Even on the sulphate precovered surfaces a considerable amount of tosylate ions coadsorbs with the porphyrin molecules. It is difficult to differentiate between tosylate and sulphate ions by their S2p binding energy, but a carbon to nitrogen ratio higher than that pertaining to the porphyrin molecules strongly suggests the *co*-adsorption of tosylate ions.

## Outlook

As emphasized before, all the XPS measurements could only be done *ex situ*, i.e. after transfer of the sample into the UHV analysis chamber. Considering the importance of XPS as a unique probe on the chemical state of a sample surface, one big challenge for the future must be the development of a method which provides the same information as XPS but *in situ*, i.e. directly from the solid/liquid interface.



## C Abstract (Deutsch)

Der chemische Zustand geordneter, elektrochemisch präparierter, organischer Adsorbate auf anionen-modifizierten einkristallinen Kupferoberflächen wird ex-situ mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) charakterisiert, wofür XPS-Transferapparaturen genutzt werden. Ergänzende Untersuchungen der Substrate werden mittels Ionenstreu-spektroskopie (LEIS) und Elektronenbeugung (LEED) durchgeführt.

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Viologene (4,4'-Bipyridylverbindungen) – Dibenzylviologen (DBV) und Diphenylviologen (DPV) – und ein Porphyrin auf verschiedenen anionen-modifizierten einkristallinen Kupferoberflächen untersucht. Speziell die Cu(100), mit quadratischer Symmetrie, und die Cu(111), mit hexagonale Symmetrie, wurden ausgewählt. Nach Adsorption von Chlorid-, Sulfid oder Sulfationen stellen die modifizierten Oberflächen auf Grund elektrostatischer Wechselwirkungen ein Substrat für die Adsorption der organischen Kationen dar. Geordnete bilden sich auf Grund von Selbstaggregations- oder Templat-Effekten.

In dieser Arbeit werden adsorbierte Dibenzylviologen- (DBV) und Diphenylviologen-Moleküle (DPV) auf der Chlorid-bedeckten Cu(100) und der Sulfid-bedeckten Cu(111) Oberflächen untersucht. Adsorbiertes Tetramethyl-pyridinium-porphyrin (TMPyP) – ein wasserlösliches Porphyrin – wird auf den chlorid- sowie sulfatbedeckten Cu(100) und Cu(111) Oberflächen präpariert und untersucht.

Die elektrochemische Präparation erlaubt es, den RedOx-Zustand der adsorbierten Moleküle wie auch die Substratstruktur durch Variation des elektrochemischen Potentials gezielt zu verändern. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist daher die Untersuchung des RedOx-Zustandes der Adsorbate mittels XPS. Das N1s-Signal erweist sich als empfindliche Sonde für den RedOx-Zustand der untersuchten Adsorbate. An Hand der N1s Bindungsenergie können Viologen-Dikationen, Radikal-Monokationen und neutrale Moleküle unterscheiden. Die Bindungsenergie der Dikationen liegt oberhalb von 402 eV, die der Monokationen um 400,6 eV und die der neutralen Moleküle unter 400 eV. Auch der RedOx-Zustand und Protonierungsgrad von adsorbiertem TMPyP korreliert mit der N1s Bindungsenergie.

Darüber hinaus können die Koadsorption von Wassermolekülen an Hand des O1s Signals untersucht werden und unterschiedlich hydrophile/hydrophobe Eigenschaften der beiden Viologenadsorbate gezeigt werden. Die Dichte und Dicke der Adsorbate kann mittels oberflächensensitiver Cl2p Signale abgeschätzt werden. Cl2p und S2p Signale konnten außer-

dem die Koadsorption von Anionen im Falle von TMPyP sowie auf der sulfidmodifizierten Oberfläche, auch für Viologene, zeigen.

Schlüsselwörter: Viologen, Porphyrin, Kupfer, Oberfläche, Selbstorganisation, Templat, XPS, Electrochemie, N1s, Cl2p, O1s, S2p

## D Abstract (English)

The chemical state of ordered, electrochemically prepared, organic adsorbates on anion precovered copper single crystal electrodes is studied by ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). XPS transfer systems are used. Further characterisations of the substrates are done with Low Energy Ion Scattering Spectroscopy (LEIS) and Low Energy Electron Diffraction (LEED).

Here, two viologens (4,4-Bipyridyls) – namely Dibenzylviologen (DBV) and Diphenylviologen (DPV) – and one kind of water-soluble porphyrin (Tetra-methylpyridinium-porphyrin, TMPyP) are studied on several anion precovered copper surfaces. The Cu(100) surface, with quadratic symmetry, and the Cu(111) surface, with hexagonal symmetry, are chosen. After the adsorption of chloride, sulphide or sulphate anions, these surfaces serve as substrates for the adsorption of organic cations due to attractive electrostatic interactions. Ordered structures are formed due to template or self-assembly effects.

Here the adsorbed viologens are studied on the chloride precovered Cu(100) and the sulphide precovered Cu(111) substrates. Adsorbed TMPyP is prepared and characterized on the chloride and sulphate precovered Cu(100) and Cu(111) surfaces.

Electrochemistry allows to change the redox state and the structure of the adsorbates by changing the potential. Hence, an important objective of the present work is the identification of the adsorbate's redox state. The N1s signal is a sensitive probe for the redox state of the studied molecules. Due to the N1s binding energy it is possible to differ between viologen dications, radical cations and neutral molecules. The binding energy of the dications is around 402 eV, that of the radical cations around 400.6 eV and that of the neutral molecules below 400 eV. Also the redox state and the degree of protonation influences the N1s binding energy.

Further, O1s signals allow to study the coadsorption of water molecules and differences in the hydrophily/hydrophoby of viologen adsorbates are revealed. The density and thickness of the adsorbates is estimated due to surface sensitive Cl2p signals. Cl2p and S2p signals are also used to show the coadsorption of anions in case of adsorbed TMPyP and on sulphide precovered surfaces in case of the viologens.

Keywords: viologen, porphyrin, copper, surface, self organisation, template, XPS, electrochemistry, N1s, Cl2p, O1s, S2p





## **E Publikationen und Konferenzbeiträge**

## Publikationen

- [1] **BESSY Jahresbericht 2007**  
*Stephan Breuer, Duc-Thanh Pham, Sascha Hümann, Ralf Hunger, Thomas Meyer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; SXPS Studies of Adsorbed Viologens on Halogenide Precovered Cu(100)*, BESSY Annual Report 2007, **2008**, 26, 74–76.
- [2] **New Journal of Physics 2008**  
*Stephan Breuer, Duc-Thanh Pham, Sascha Hümann, Knud Gentz, Caroline Zörlein, Ralf Hunger, Klaus Wandelt, Peter Broekmann, Organic layers at metal/electrolyte interfaces: molecular structure and reactivity of viologen monolayers*, N. J. Phys., **2008**, 10, 125033 (24pp).
- [3] **BESSY Jahresbericht 2008**  
*Stephan Breuer, Duc-Thanh Pham, Gennady Cherkashinin, Peter Broekmann, Klaus Wandelt, SXPS Studies of Porphyrin-Adsorption at Copper/Electrolyte Interfaces*, BESSY Annual Report 2008, **2010**, 622–624.
- [4] **Chimia 2009**  
*Duc Thanh Pham, Hubert Keller, Stephan Breuer, Sascha Huemann, Nguyen T. M. Hai, Carolin Zoerlein, Klaus Wandelt, Peter Broekmann, Anion/Cation Layers at Electrified Interfaces: A Comprehensive STM, XRD and XPS Case Study*, Chimia, **2009**, 63, 115–122.
- [5] **Surface Science, 2012**  
*Martino Saracino, Stephan Breuer, Gholam Barati, Emilia Sak, Kurt Hingerl, Ute Müller, Manfred Müller, Sigurd Höger, Klaus Wandelt, The Impact of Intramolecular  $\pi$ -Coupling and Steric Flexibility on the Ordering of Organic Films at solid-Liquid-Interfaces*, Surface Sciences, 607, **2012**, 74–81.
- [6] **Journal of Physical Chemistry C, 2014**  
*Thanh Hai Phan, Stephan Breuer, Duc Thanh Pham, Uwe Hahn, T. Torres, K. Wandelt, Unusual Demetallation and Self-assembly of a Pyridine-appended Zinc Phthalocyanine at Metal-electrolyte Interfaces studied by in-situ STM and XPS*, Journal of Physical Chemistry C, 118, **2014**, 457–467.
- [7] **Publikation in Vorbereitung**  
*Gianlorenzo Bussetti, Adriano Violante, Knud Gentz, Stephan Breuer, Marco DiGiovannantonio, Beatrice Bonanni, Klaus Wandelt, Claudio Goletti, Chloride Adsorption and Desorption at Cu(110): A combined EC-STM, RAS and XPS study [Arbeitstitel]*, in Vorbereitung.

## Konferenzbeiträge

- [1] **BESSY User Meeting 2007**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Sascha Hümann, Ralf Hunger, Thomas Meyer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; *SXPS Studies of Adsorbed Viologens on Halogenide Precovered Cu(100)*, Poster, Berlin-Adlershof.
- [2] **DPG Spring Meeting 2008**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Sascha Hümann, Ralf Hunger, Thomas Meyer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; *SXPS Studies of Adsorbed Viologens on Halogenide Precovered Cu(100)*, Poster, Berlin.
- [3] **SFB 624 Workshop 2008**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Gennady Cherkashinin, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; *SXPS Untersuchungen von adsorbiertem Porphyrin an Kupfer/Elektrolyt-Grenzflächen*, Poster, Bad Honnef.
- [4] **BESSY User Meeting 2008**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Gennady Cherkashinin, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; *SXPS Studies of Porphyrin at Copper/Electrolyte Interfaces*, Poster, Berlin-Adlershof.
- [5] **SFB 624 Evaluation 2009**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Gennady Cherkashinin, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; *SXPS Untersuchungen von adsorbiertem Porphyrin an Kupfer/Elektrolyt-Grenzflächen*, Poster, Bonn.
- [6] **DPG Spring Meeting 2009**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Gennady Cherkashinin, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; *SXPS Studies of Porphyrin Adsorption on Copper/Electrolyte Surfaces*, Poster, Dresden.
- [7] **2<sup>nd</sup> Bonn-Wroclaw Workshop on Applied Surface Science**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Gennady Cherkashinin, Thomas Mayer, Klaus Wandelt; *Porphyrin Adsorption on Copper Single Crystal Electrodes Studied by SXPS*, Vortrag, Bonn.
- [8] **International Society of Electrochemistry, Annual Meeting 60, 2009**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh-Pham, Nguyen T.M. Hai, Gennady Cherkashinin, Klaus Wandelt, *Combined SXPS and EC-STM study on structural and redox state of adsorbed porphyrin on chloride precovered copper electrodes*, Vortrag, Peking (China).

- [9] **ACSIN 10, 2009, Granada (Spanien)**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Knud Gentz, Gennady Cherkashinin, Thomas Mayer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt, *Chemical characterization of porphyrins at copper/electrolyte interfaces using SXPS*, Poster, Granada (Spanien).
- [10] **1<sup>st</sup> Rome-Bonn-Workshop on Surface Science**  
*Stephan Breuer\**, D.T. Pham, K. Gentz, S. Hümann, N.T.M. Hai, C. Zörlein, R. Hunger, G. Cherkashinin, Th. Mayer, P. Broekmann, K. Wandelt; *Template controlled formation of self assembled monolayers studied by SXPS*, Vortrag, Rom (Italien).
- [11] **HZB User Meeting 2009**  
*Stephan Breuer\**, K. Gentz, Th. Mayer, K. Wandelt; *Porphyrin adsorbed on iodide modified copper surfaces studied by SXPS*, Poster, Berlin-Adlershof.
- [12] **DPG Spring Meeting 2010**  
*Stephan Breuer\**, Knud Gentz, Thanh Hai Phan, Duc Thanh Phan, Thomas Mayer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt, *Chemical Characterization of Organic Molecules Adsorbed on Anion Modified Copper Electrodes: An SXPS Study*, Posterbeitrag, Regensburg.
- [13] **IVC Conference 2010**  
*Stephan Breuer*, Duc Thanh Pham, Thanh Hai Phan, Thomas Mayer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt\*; *Selfassembled Viologen Layers on Copper Single Crystal Surfaces: XPS Studies after Electrochemical Preparation*; Poster, Peking (China).
- [14] **CMD 23, 2010**  
*Stephan Breuer\**, Duc Thanh Pham, Thanh Hai Phan, Thomas Mayer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; *Ex-situ XPS characterization: Organic adsorbates electrochemically prepared on copper surfaces*, Vortrag, Warschau (Polen).
- [15] **3<sup>rd</sup> Bonn-Wroclaw-Workshop on Applied Surface Science, 2010**  
*Stephan Breuer\**, Duc Thanh Pham, Knud Gentz, Thanh Hai Phan, Thomas Meyer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt; *Organic adsorbates electrochemically prepared on anion precovered copper single crystal surface: An ex-situ XPS characterization*, Vortrag, Breslau (Polen).
- [16] **2<sup>nd</sup> Rome-Bonn Workshop on Surface Science**  
*Stephan Breuer\**, Duc-Thanh Pham, Thanh-Hai Phan, Thomas Mayer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt, *Ex situ chemical analysis of solid-liquid interfaced: XPS of organic adsorbates*, Vortrag, Rom (Italien).

- [17] **Pacificchem 2010**  
*Stephan Breuer\**, Thanh Hai Phan, Duc Thanh Pham, Knud Gentz, Thomas Meyer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt, *A combined EC-STM and SXPS study: Self assembled monolayers of organic molecules formed by template control*, Vortrag, Honolulu (USA).
- [18] **DPG Spring Meeting 2011**  
*Stephan Breuer\**, Thanh Hai Phan, Thomas Mayer, Peter Broekmann, Klaus Wandelt, *Influence of the substrate on the chemical state of adsorbed molecules: A XPS-study*, Vortrag, Dresden.
- [19] **DPG Spring Meeting 2011**  
Michael Schneider\*, *Stephan Breuer*, Tomasz Kosmala, Klaus Wandelt, *Self-Organized Porphyrin Monolayer on Halide-Modified Noble Metal Surfaces*, Vortrag, Dresden.
- [20] **ECOSS 2011**  
Michael Schneider\*, *Stephan Breuer*, Tomasz Kosmala, Klaus Wandelt, *Self organized porphyrin-monolayers on anion-modified noble metal surfaces*, Vortrag, Breslau (Polen).
- [21] **223<sup>rd</sup> ECS Meeting, 2013**  
Thanh Hai Phan, Tomasz Kosmala\*, *Stephan Breuer*, Klaus Wandelt, *Self-assembly of porphyrin molecules at electrified interfaces*, Toronto (Kanada).
- [22] **IVC 19, 2013**  
Beatrice Bonanni, Gianlorenzo Bussetti, Marco DiGiovannantonio, Giulia Serrano, Adriano Violante, Claudio Goletti, *Stephan Breuer*, Knud Gentz, Klaus Wandelt\*, *A combined in situ study of chlorine adsorption on Cu(110) surface by means of EC-STM, RAS, CV and XPS*, Paris (Frankreich).

\* präsentierender (Co)-Autor