

---

# Wachstum, Reaktivität und elektronische Eigenschaften dünner Porphyrinfilme

---

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Jakob Hauns

1. Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

2. Referent: apl. Prof. Dr. Florian Weigend

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2022



# Zusammenfassung

Die folgende Arbeit stellt spektroskopische und spektrometrische Studien an massenselektiv abgeschiedenen Porphyrinfilmen vor.

Die Filme wurden dabei durch Deposition langsamer, massenselektierter Ionen auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit erzeugt und mittels verschiedener oberflächenphysikalischer Methoden unter UHV-Bedingungen vermessen.

Dabei konnten die Bindungsenergie von  $\text{H}_2\text{TPP}$ ,  $\text{NiTPP}$ ,  $\text{CoTPP}$  und  $\text{RuTPP} - 2\text{H}$  zu HOPG durch TDS bestimmt werden. STM-Messungen ermöglichten die Abbildung der Morphologie derart abgeschiedener Filme des  $\text{CoTPP}$  und  $\text{RuTPP} - 2\text{H}$ , sowie die Strukturaufklärung von  $\text{RuTPP} - n\text{H}$  Dimeren.

Anhand von UPS und XPS konnte die elektronische Struktur des  $\text{CoTPP}$  und  $\text{RuTPP} - 2\text{H}$  untersucht, und mit Vorhersagen quantenchemischer Rechnungen verglichen werden. Diese Methoden ermöglichten weiterhin das Verfolgen der Reaktionen von  $\text{RuTPP} - 2\text{H}$  mit CO sowie  $\text{CoTPP}$  mit atomarem Sauerstoff. Dabei konnten charakteristische Veränderungen in der elektronischen Struktur mittels massenspekttral aufgelöster TDS und quantenchemischen Rechnungen auf chemische Veränderungen in den Molekülen zurückgeführt werden.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Apparaturübersicht DEPO I</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Modifikation von Oberflächen</b>	<b>5</b>
3.1	Grundlagen der Adsorption . . . . .	6
3.2	Oberflächenmodifikation durch molekulare und atomare Gase . . . . .	8
3.3	Wachstumsmodi der Adsorbate . . . . .	10
3.4	Abscheidung von neutralen und ionischen Molekülen und Atomen auf Oberflächen . . . . .	11
3.4.1	Neutrale Atome und Moleküle . . . . .	12
3.4.2	Filmabscheidung mittels präparativer Massenspektrometrie . . . . .	13
3.4.3	Ionenerzeugung . . . . .	15
3.4.4	Deposition und Probenhalter . . . . .	20
3.4.5	Hochorientierter pyrolytischer Graphit . . . . .	22
3.4.6	Porphyrine . . . . .	23
3.5	Transferkoffer . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Analytische und quantenchemische Methoden: Grundlagen und Ex- periment</b>	<b>27</b>
4.1	Quantenchemische Berechnungen . . . . .	27
4.1.1	Ablauf quantenchemischer Rechnungen . . . . .	31
4.2	Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS) . . . . .	33
4.2.1	Theoretische Grundlagen der TDS . . . . .	34
4.2.2	Frequenzfaktor . . . . .	37
4.2.3	Bindungsenergie . . . . .	39
4.2.4	Massenspektral-aufgelöstes TDS (MSTDS) . . . . .	40
4.3	Rastertunnelmikroskopie (STM): Grundlagen und Experiment . . . . .	41
4.4	Grundlagen der Photoelektronenspektroskopien an Festkörpern . . . . .	43
4.4.1	Inelastischer freier Weg . . . . .	45
4.4.2	Halbkugelanalysator . . . . .	47
4.4.3	Strahlungsquellen . . . . .	49
4.5	Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	51
4.6	Grundlagen der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) . . . . .	53
4.7	XPS an nichtleitenden Proben . . . . .	55

<b>5</b>	<b>Wachstum und Desorption massenselektierter Porphyrinfilme auf HOPG</b>	<b>65</b>
5.1	Charakteristische Massenspektren . . . . .	66
5.2	Bindungsenergie und Filmmorphologie von Porphyrin-Filmen auf HOPG	68
5.2.1	Bestimmung der Bindungsenergie zwischen Porphyrinen und HOPG . . . . .	69
5.2.2	Morphologie und elektronische Struktur massenselektierter Porphyrinfilme auf HOPG . . . . .	74
<b>6</b>	<b>Dünne RuTPP-Filme auf HOPG: Elektronische Eigenschaften und Reaktivität</b>	<b>79</b>
6.1	Thermisch induzierte Dehydrogenierung von RuTPP . . . . .	80
6.2	Desorption und Dimerisierung von RuTPP-2H auf HOPG . . . . .	87
6.3	Untersuchung und Modifikation der elektronischen Struktur von RuTPP-2H Filmen auf HOPG . . . . .	93
6.3.1	Elektronische Struktur von Mono- und Multilagenfilmen des RuTPP-2H auf HOPG . . . . .	94
6.3.2	Adsorption von CO auf RuTPP-2H Filmen . . . . .	100
6.4	Morphologie massenselektierter monomerer und dimerer RuTPP-2H-Filme auf HOPG . . . . .	115
<b>7</b>	<b>Atomare Oxidation von CoTPP</b>	<b>123</b>
7.1	CoTPP-Filme auf HOPG . . . . .	126
7.2	Vorbemerkungen zu plasmainduzierten Reaktionen und potentiellen Produkten . . . . .	131
7.3	Oxidation von CoTPP-Multilagen . . . . .	136
7.4	Oxidation von CoTPP-Submonolagen auf HOPG . . . . .	140
7.5	CoTPP auf präoxidiertem HOPG . . . . .	146
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>153</b>
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>155</b>
	<b>Literatur</b>	<b>177</b>

# 1 Einleitung

Porphyrine sind unverzichtbare Bausteine der belebten Natur. Als zentraler Teil des Hämoglobins ermöglichen Porphyrine den Sauerstofftransport im menschlichen Blut, als Teil des Lichtsammelkomplexes im Chlorophyll tragen sie maßgeblich zur Photosynthesefähigkeit der Pflanzen bei und sogar in Bakterien erfüllen Porphyrin-ähnliche Systeme wichtige Funktionen.

Insbesondere ihre Stabilität in Kombination mit der Möglichkeit, einzelnen Metallionen zu komplexieren und über Funktionalisierung der Moleküle an nahezu alle Oberflächen zu binden machen diese auch für technologische Anwendungen interessant. Auf Basis des Chlorophylls beispielweise schlug Grätzel 1991 einen neuen Typ Solarzelle vor, die Farbstoffsolarzelle.[1] Aber auch in Bereich der Sensorik, Elektrochemie und Katalyse erfahren Porphyrine vermehrt Anwendung. So lassen sich beispielsweise auf deren Basis verschiedenste optoelektronische Sensoren für kleine Gasmoleküle,[2] Elektroden für die elektrochemische Wasserspaltung[3] oder Katalysatoren organischer Reaktionen realisieren.[4, 5]

In vielen dieser Systeme spielen Grenzflächeneffekte eine bedeutende Rolle, daher verwundert es nicht, dass Porphyrine auch Gegenstand ausgiebiger oberflächenphysikalischer Untersuchungen wurden und auch weiterhin sind.[6–8] Ein extensiv untersuchtes Feld stellt dabei beispielsweise die Metallierung des Tetraphenylporphyrins ( $H_2TPP$ ) auf Oberflächen durch Atome aus der Gasphase oder des Substrats dar. Durch diese Studien unter kontrollierten und sauberen Bedingungen war es nicht nur möglich, die Energetik des Prozesses nachzuvollziehen, sondern auch oberflächeninduzierte oder oberflächenspezifische Effekte wie beispielsweise starke Metall-Substrat-Wechselwirkungen zu untersuchen.[9, 10]

Anhand von Kobalt(II)-Tetraphenylporphyrin (CoTPP) auf einer Ni(001)-Oberfläche konnte zudem exemplarisch der Einfluss kleiner Moleküle auf makroskopische Systemeigenschaften gezeigt werden. Das offenschalige CoTPP koppelt hierbei ferromagnetisch an die Nickeloberfläche. Durch kontrollierte Adsorption von Stickstoffmonoxid am Kobaltzentrum entsteht ein nichtmagnetischer Komplex, welcher sich bei thermischer Aktivierung jedoch wieder zersetzt. Auf Basis dieses Systems ist somit eine chemisch schaltbarer Magnetisierung auf Einzelmolekülbasis realisierbar.[11]

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten einige bisher nicht oder nur unzulänglich untersuchte Gebiete dieses Themenfeldes erschlossen werden. Dazu wurden masseselektierte Porphyrine auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) ab-

geschieden und mittels verschiedener, in den Kapiteln 2-4 genauer beschriebenen, Techniken und Aufbauten untersucht. HOPG ist als Substrat von besonderem Interesse, da es gemeinhin als inert gilt, also keine starke elektronische Wechselwirkung mit Adsorbaten eingeht, sondern diese nur über *van-der-Waals*-Kräfte bindet.

Kapitel 5 befasst sich einleitend mit typischen Massenspektren der verwendeten Porphyrine. Weiterhin wird die Desorption der Porphyrine und die daraus bestimmbare Bindungsenergie zu HOPG vergleichend diskutiert. Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit einem Einblick zur Morphologie massenselektiv abgeschiedener CoTPP-Filme.

Das darauf folgende Kapitel 6 beschäftigt sich genauer mit der elektronischen und geometrischen Struktur von Ruthenium(II)-Tetraphenylporphyrinfilmen (RuTPP). Dieses Molekül wurde ausgewählt, da es bekannterweise in der Lage ist Kohlenstoffmonoxid als zusätzlichen axialen Liganden zu binden. Anhand des Valenzbandes und der Austrittsarbeit der Filme wird die Reaktion mit CO verfolgt. Das Kapitel schließt mit rastertunnelmikroskopischen Studien an Mono- und Dimeren dieser Moleküle.

Kapitel 7 enthält Untersuchungen zur Einfluss der Oxidation des CoTPP durch atomaren Sauerstoff und vollständig oxidiertem HOPG auf die elektronische Struktur der Filme. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt: Zum Einen ist über die Reaktion von atomarem Sauerstoff mit großen Molekülen wie CoTPP wenig bekannt. Aus solchen Studien können möglicherweise Aufschlüsse über Spezies erhalten werden, welche unter harschen oxidierenden Bedingungen, beispielsweise im Rahmen der elektrochemischen Wasserspaltung, gebildet werden. Zum Anderen stellt dies eine Erweiterung der vorhergegangenen Dissertation von J. Weippert[12] dar, in welcher die Reaktion von atomarem Sauerstoff mit kleineren planaren Kohlenwasserstoffen untersucht wurde. CoTPP weist diesen gegenüber eine größere chemische Komplexität, aber auch mehrere nutzbare Sonden der Reaktivität auf.

Ergänzt werden die experimentellen Studien, wo dies möglich ist, durch quantenchemische Rechnungen zur elektronischen Struktur.



## 2 Apparaturübersicht DEPO I

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurde an einer spezifisch konstruierten UHV-Apparatur, der DEPO I, im Arbeitskreis Kappes durchgeführt. Aufgebaut von P. Weis und A. Böttcher,[13] wurde sie in den letzten 20 Jahren kontinuierlich im Rahmen von Doktor-, Diplom- und anderen Abschlussarbeiten weiterentwickelt. An Entwicklung und Betrieb hatte auch die enge Kooperation mit der Feinmechanischen Werkstatt des IPC, unter D. Walz und T. Franzke, sowie mit der Elektronikwerkstatt um K. Stree und H. Halberstadt maßgeblichen Anteil. Die Bezeichnung DEPO I folgt aus der besonderen Zielsetzung dieses Aufbaus, der massenselektiven Deposition von Ionen auf Oberflächen.

Anfangs standen unter A. Bihlmeier,[14] D. Löffler[15] und S. Ulas[16] noch Studien an massenselektierten Fullerenen und Clustern im Fokus der Forschung. Die Arbeit von J. Weippert entfernte sich bereits weiter hiervon und erschloss kleine polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) als Forschungsgebiet.[12]

Schematisch dargestellt ist die Apparatur in Abb.2.1. Sie besteht aus drei Hauptkammern: Der Präparations-, Analyse- und Depositionskammer, welche durch Plattenventile getrennt und separat evakuierbar sind. Während Präparations- und Depositionskammer meist Drücke im Bereich von  $10^{-9}$ mbar aufweisen, erreicht die Analysekammer routinemäßig  $<5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Proben werden über eine Transferschleuse eingebracht. Zur Molekül und Ionenabscheidung stehen neben Knudsenquellen auch eine Elektronenstoßionisationsquelle und eine Magnetron-Sputterquelle zur Verfügung.

Die einzelnen Kammern beherbergen eine Vielzahl verschiedener Zugänge für analytische und präparative Zwecke, welche in den folgenden Kapiteln eingehender dargestellt werden:

- Präparationskammer: Sputterquelle, RF-Plasmaquelle zur Erzeugung atomarer Gase, Titansublimationspumpe, Eingang Manipulator für Probenbewegung
- Analysekammer: Photoelektronenspektroskopien (XPS, UPS), Quadrupol-Massenspektrometer (TDS, MSTDS, Reaktivitätsstudien), Leckventile zur Gasdosage, optischer Zugang für Raman
- Depositionskammer: Knudsenquellen, Elektronenstoß- und Magnetron-Sputterquelle

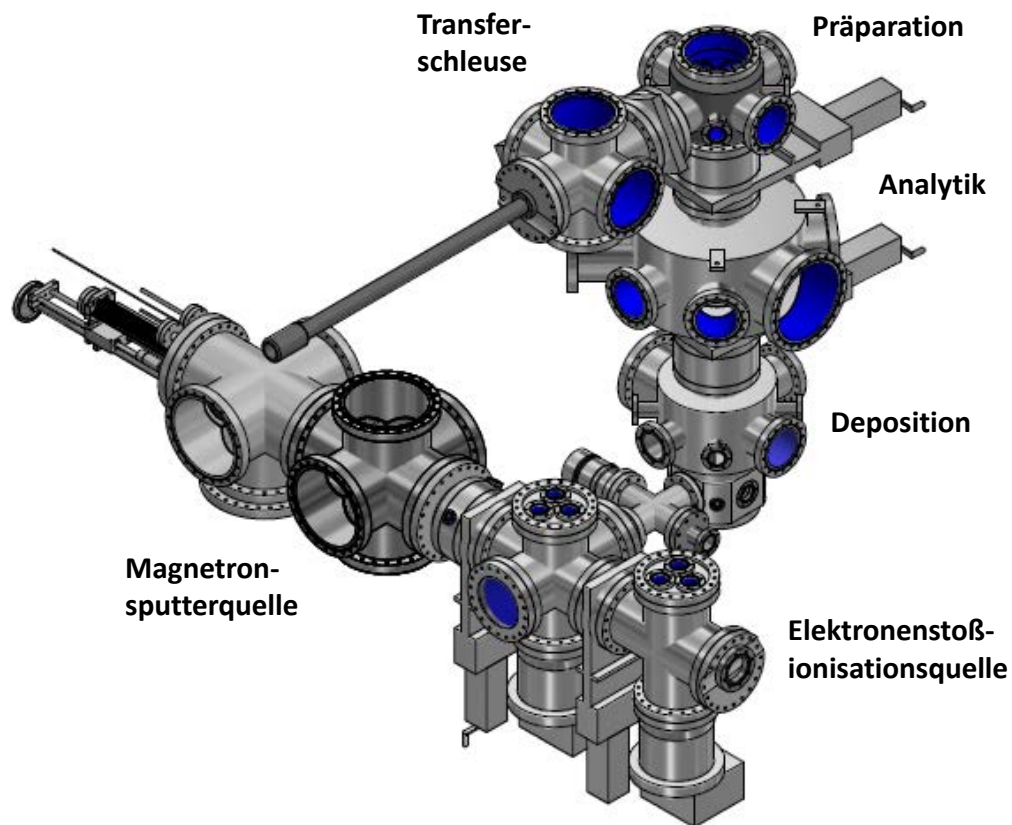


Abbildung 2.1: Übersichtszeichnung DEPO I, D. Walz.

Oberflächen können somit unter gut definierten UHV-Bedingungen präpariert, charakterisiert und mit Adsorbaten bedeckt werden. Deren elektronische und chemische Eigenschaften können anschließend mittels einer Vielzahl an Spektroskopien und Spektrometrien untersucht werden ohne das Vakuum zu brechen. Weiterhin ermöglichen die Schleuse und ein Vakuum-Transferkoffer den Transfer derart präparierter Proben in externe Apparaturen, z.B. in STM-Aufbauten am Campus Nord, zur weiteren Charakterisierung.

# 3 Modifikation von Oberflächen

Grundlage jeder oberflächenphysikalischen Untersuchung ist die genaue Kenntnis und präzise Präparation der verwendeten Oberfläche. Hierzu steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, welche systemspezifisch angewendet werden müssen. Einen Überblick über diese Methoden geben die einschlägigen Lehrbücher der Oberflächenphysik.[17–19]

Erster Schritt bei der Herstellung einer gut definierten Oberfläche ist meist das Splitten eines entsprechenden Kristalls entlang der gewünschten Richtung.[19] Durch nachfolgende Politur werden Splitter und grobe Verunreinigungen von dieser entfernt. Eine Besonderheit stellt hier Graphit dar: Aufgrund der geringen Adhäsionskraft zwischen den Schichten können Graphitoberflächen durch mehrmaliges Abziehen mit Klebestreifen präpariert werden. Auf diese Art können auch Monolagen von Graphen erzeugt und vermessen werden.[20] Die so erhaltenen Oberflächen adsorbieren schnell Verunreinigungen aus der Umgebung oder zeigen Spuren von Politurgemischen oder Fetten. Zudem weisen die Oberflächen Defekte und Fehlstellen auf. Diese lassen sich im Vakuum auf mehrere Arten entfernen.

Eine sehr einfache Methode zur Oberflächenreinigung stellt das Heizen im Vakuum dar. Durch das Erreichen hoher Temperaturen können leicht flüchtige Verunreinigungen von der Oberfläche desorbiert werden. Auf Graphit führen Temperaturen von 1100K zur Entfernung der meisten Oxidverunreinigungen von der intakten Oberfläche und Defekten.[21] Viele Metalloberflächen zeigen ein ähnliches Verhalten, jedoch werden Kohlenstoffverunreinigungen häufig nicht vollständig entfernt sondern unter Ausblidung von Carbiden im Material gelöst. Fehlstellen und Fehlorderungen werden auf Oberflächen meist durch Diffusion behoben. Ein gutes Maß der hierfür notwendigen Temperaturen sind die Hüttig-,  $T_H$ , und Tamman-Temperatur,  $T_T$ . Diese sind als der Bruchteil der Schmelztemperatur,  $T_S$ , definiert, bei welchem Oberflächenatome oder Bulkatome zu diffundieren beginnen.  $T_H$  wird als  $0,3 \cdot T_S$  und  $T_T$  als  $0,5 \cdot T_S$  definiert.[22]

Heizen allein entfernt häufig jedoch nicht alle Verunreinigungen. Besonders auf Metalloberflächen lassen sich Carbide, Sulfide und Oxide auch nach längerem Ausheizen nachweisen. Diese können durch Sputtern mit Edelgasen oder Reaktion mit atomaren und molekularen Gasen entfernt werden.[23] Beim Sputtern wird durch eine hohe Spannung eine Gasentladung in einem Edelgasstrom erzeugt. Die damit erhaltenen Kationen, häufig verwendet wird  $\text{Ar}^+$ , werden mit Spannungen zwischen 0,5 und 1,5kV in Richtung der Oberfläche beschleunigt und entfernen deren ober-

te Schichten. Nach diesem Prozess ist häufig eine Rekristallisierung durch Heizen notwendig. Kohlenstoffverunreinigungen können oft auch durch partielle Oxidation von Edelmetalloberflächen in CO oder CO<sub>2</sub> konvertiert, und damit entfernt werden. Die entstehenden Oxide lassen sich entweder thermisch oder durch Behandlung mit Wasserstoff entfernen.[24, 25]

Derart aufwändig präparierte Oberflächen bleiben jedoch nicht lange rein, sofern kein Ultrahochvakuum (UHV), also etwa 10<sup>-10</sup>mbar, anliegt. Die Adsorption von Restgasmolekülen bei Drücken von 10<sup>-8</sup>mbar kann mittels der kinetischen Gastheorie abgeschätzt werden und ergibt, dass eine Exposition von wenigen Minuten gegenüber Gasen mit hohen Haftkoeffizienten wie CO oder H<sub>2</sub>O für eine vollständige Bedeckung der Oberfläche ausreicht. Das daher notwendige UHV wird in der verwendeten DEPO I durch Turbomolekularpumpen aufrecht erhalten. Nach Belüften der Apparatur muss diese mehrere Tage bei 150°C ausgeheizt werden, vorwiegend um Wasser zu entfernen.

### 3.1 Grundlagen der Adsorption

Kenntnisse der Nomenklatur des Adsorptionsprozesses sind für die Lektüre der vorliegenden Arbeit essentiell, daher werden sie hier kurz dargestellt. Oberflächen, auf denen Adsorption stattfindet werden als **Substrat** oder **Adsorbent** bezeichnet. Teilchen welche in der Gasphase über dem Adsorbat vorliegen erfassen die Begriffe **Adsorpt** oder **Adsorptiv**, an die Oberfläche gebundene sind das **Adsorbat**. Bedeckungen, bei denen nicht alle verfügbaren Oberflächenplätze besetzt sind werden als **Submonolage** benannt, die vollständige Bedeckung dem folgend als **Monolage**. Diese werden in der Arbeit als **ML** abgekürzt, die Bedeutung variiert kontextuell zwischen STM- und TDS-Studien und ist in den entsprechenden Einführungskapiteln dazu erläutert. Höhere lokale Bedeckungen jenseits der Monolage werden, unabhängig davon ob die Monolage auf der gesamten Oberfläche vollständig ist, als **Multilage** bezeichnet.

Adsorbate werden typischerweise auch noch hinsichtlich ihrer Bindungsenergie zur Oberfläche klassifiziert. Liegt diese unter 0,5eV, bezeichnet man dies als Physisorption. Die Abstände zwischen Adsorbat und Substrat sind dabei signifikant größer als Werte für kovalente Bindungen. Bei Bindungsenergien größer als 0,5eV liegt Chemisorption vor. Diese zeichnet sich durch Bindungsabstände im Bereich kovalenter Bindungen und häufig dem Transfer von Ladung zwischen Oberfläche und Adsorbat aus. Hieraus lassen sich auch die dominierenden Bindungskräfte ableiten: Physisorption liegt vor, wenn die Wechselwirkung zwischen den beteiligten Spezies hauptsächlich durch *van-der-Waals*-Kräfte vermittelt wird, Chemisorption sobald eine chemische Bindung ausgebildet wird. Letzteres lässt sich spektroskopisch, durch Mikroskopie oder kalorimetrisch bestimmen. Die angegebenen Bindungsenergien beziehen sich

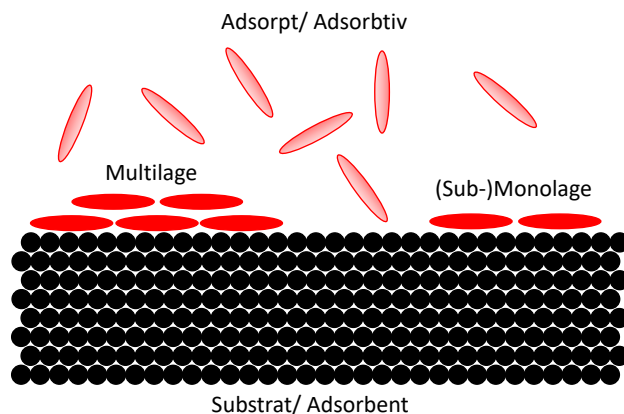


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der vorgestellten Nomenklatur des Adsorptionsprozesses. Das Adsorbat wird anhand der Schichtdicke klassifiziert.

auf Atome oder kleine Moleküle, größerer Adsorbate müssen entsprechend skaliert werden. Hier bietet sich dann auch die spektroskopische oder mikroskopische Klassifizierung anstelle der Energie als Kriterium an.

Physisorptive Prozesse werden häufig mittels des Lennard-Jones-Potentials beschrieben, Gl.3.1.[26] Dieses Potential ist empirischer Natur, es beruht einerseits auf dem exakt bestimmbar attraktiven Anteil mit  $r^{-6}$ -Verhalten und einem, aus praktischen Gründen, gewählten repulsiven  $r^{-12}$ -Term. Beide Terme werden über Konstanten passend skaliert.

$$E_{LJ} = \left( \frac{C_{12}}{r^{12}} \right) - \left( \frac{C_6}{r^6} \right) \quad (3.1)$$

Hintergrund der phänomenologischen Darstellung der Physisorption ist ihre theoretisch schwierige Beschreibung. Für Dispersionswechselwirkungen existiert kein praktikabler *a-priori*-Ansatz, in quantenchemischen Rechnungen werden daher oft Parametrisierungen verwendet.[27]

Chemisorption hingegen lässt sich prinzipiell mit den gängigen quantenchemischen Methoden näherungsweise exakt beschreiben. Hemmnis hierbei ist aber häufig der hohe Rechenaufwand, welcher mit der Beschreibung periodischer Systeme verbunden ist.

Temperaturinduziert können Adsorbate die Bindung zur Oberfläche auch wieder lösen, man spricht von der Desorption des Adsorbats vom Substrat unter Bruch der Adsorbat-Substrat-Bindung. Das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption bei gegebenen Bedingungen lässt sich generell über die BET-Isotherme beschreiben.[28] Diese beschreibt die Bedeckung  $\Theta$  für den generellen Fall von Monolagen- und Multilagenbildung, Gl.3.2.

$$\Theta = \frac{p_a + 2p_a^2 \exp\left(\frac{\epsilon_{aa} - \epsilon_{sa}}{k_B T}\right) / p_0(T)}{p_0(T) + p_a + 2p_a^2 \exp\left(\frac{\epsilon_{aa} - \epsilon_{sa}}{k_B T}\right) / p_0(T)} \quad (3.2)$$

$\epsilon_{aa}$  ist die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten in höheren Schichten,  $\epsilon_{sa}$  zwischen Substrat und Adsorbat.  $p_0$  ergibt sich nach:

$$p_0(T) = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} k_B T \exp\left( -\frac{\epsilon_{sa}}{k_B T} \right) \quad (3.3)$$

Vereinfachte Formen dieser Beschreibung, welche sich nur auf (Sub-)Monolagen beschränken stellen die Langmuir- oder Frumkin-Isothermen dar. Die Frumkin-, oder auch Frumkin-Fowler-Guggenheim-Isotherme ist dabei eine generelle Form der Langmuir-Isotherme.

Die Rate der Adsorption  $r_{ad}$  eines Adsorbats auf einer Oberfläche lässt sich mittels der kinetischen Gastheorie vereinfacht wie folgt schreiben:

$$r_{ad} = \frac{sp}{\sqrt{2\pi m k_B T}} (1 - \theta) \quad (3.4)$$

Mit dem Haftkoeffizienten  $s$  und dem angelegten Gasdruck  $p$ . Die Desorption des Adsorbats lässt sich mit der in Kap.4.2 genauer erläuterten Polanyi-Wigner-Gleichung beschreiben:

$$r_{des} = -\nu \theta^n \exp(-E_{sa}/k_B T) \quad (3.5)$$

$\nu$  ist dabei der sogenannte Frequenzfaktor und  $n$  die Ordnung der Desorption. Im Gleichgewicht gilt  $r_{ad} = r_{des}$  und durch Umformen wird die folgende Form der Langmuir Isotherme erhalten:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{s}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \cdot \frac{p}{N_{ad} \nu \theta^n \exp(-E_{sa}/k_B T)} = \frac{\alpha}{\beta} p \quad (3.6)$$

dabei ist  $N_{ad}$  die absolute Anzahl verfügbarer Adsorptionsplätze auf der Oberfläche. Das Verhältnis aus besetzten und unbesetzten Oberflächenplätzen ist damit linear vom Druck abhängig. Zudem sind sowohl die Rate der Adsorption als auch der Desorption direkt Temperaturabhängig.

In der vorliegenden Arbeit werden Adsorbate abgeschieden, deren Desorptionswahrscheinlichkeit bei Raumtemperatur quasi 0 ist, also nur Adsorption vorliegt. Die Desorption kann thermisch aktiviert werden, die daraus abgeleitete thermische Desorptionsspektrometrie (TDS) wird in Kap.4.2 beschrieben.

## 3.2 Oberflächenmodifikation durch molekulare und atomare Gase

Die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung kann gezielt genutzt werden um Substratoberflächen physikalisch und chemisch zu modifizieren, so können z.B. Reaktionen herbeigeführt oder die elektronischen Eigenschaften verändert werden. Ein klassi-

sches Beispiel hierfür ist die Adsorption von Sauerstoff auf Edelmetalloberflächen, welcher oberflächeninduziert dissoziiert und damit Oberflächenoxide bildet. Dabei ändert sich nicht nur die lokale Bandstruktur sondern auch die Austrittsarbeit.[29] Molekulare Gase werden in dieser Arbeit über saphirgedichtete Leckventile in das Vakuumsystem eingebracht. Für die Gasdosis, der eine Oberfläche oder ein Adsorbat ausgesetzt wird, ist in der Oberflächenphysik die Einheit Langmuir gebräuchlich. 1L entspricht der Dosis welche innerhalb einer Sekunde bei einem Druck von  $10^{-6}$ mbar auf die Oberfläche trifft. In dieser Arbeit wurden Sauerstoff (Messer-Griesheim, 99,999%), Kohlenstoffmonoxid (Messer-Griesheim, 99,999%), Wasserstoff (Air Liquide, 99,999%), Argon (Linde-Gas, 99,9999%) und Helium (Air Liquide, 99,999%) regelmäßig verwendet. Zur Bestimmung der Zahl aufgenommener Sauerstoffatome wurden Reaktionen mit  $^{18}\text{O}$  (Linde-Gas, keine Reinheitsangabe durch Hersteller) durchgeführt. Vor der Dosierung wurden die Gasleitungen bis zu einem jeweiligen Druck von  $10^{-8}$ mbar ausgeheizt.

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenreaktion besteht in der Exposition gegenüber reaktiven atomaren Gasen. HOPG beispielsweise ist gegenüber  $\text{O}_2$  bei Raumtemperatur nicht reaktiv, und verbrennt bei höheren Temperaturen unter  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Bildung. Mit atomarem Sauerstoff bilden sich aber bereits bei Raumtemperatur Epoxide, und an Fehlstellen Ether, Alkohole, Carbonsäuren und Ketone.[21] Diese Reaktion ermöglicht also die gezielte Präparation gut definierter Graphenoxide im Vakuum. Schwer zugängliche Verbindungen wie Goldoxide sind auf diesem Wege ebenfalls darstellbar.[30, 31]

Die Generation von atomarem Sauerstoff ( $\text{O}^*$ ) geschah in dieser Arbeit unter Verwendung einer *Tetra GenII PBS*-Plasmaquelle, Abb.3.2.[32] Ein Magnetron mit 2,45GHz treibt hierbei die induktive RF-Plasmaentladung in einem Sauerstoffstrom. Dabei entstehen sowohl thermisch und elektronisch angeregtes  $\text{O}_2$ , atomarer Sauerstoff,  $\text{O}^*$ , sowie molekulare und atomare Ionen. Letztere können durch eine Ablenkelektrode vom effundierenden Plasma abgetrennt werden. Typischerweise wird diese Ringelektrode bei 400V betrieben und reduziert den die Probe erreichenden Ionenstrom auf unter 3nA. Somit erfährt die Probe Stöße mit  $\text{O}_2$  im Grund- und angeregten Zustand sowie dem reaktiven  $\text{O}^*$ . Der Beitrag der angeregten Sauerstoffmoleküle sollte bei den gewählten Bedingungen vernachlässigbar klein sein.[33, 34] Aus Studien an ähnlichen Plasmen ist weiterhin bekannt, dass der atomare Sauerstoff hauptsächlich im  $^3P_j$ -Grundzustand vorliegt.[35]  $\text{O}^*$ -Flüsse konnten mittels eines Restgasanalysators kalibriert werden und betragen  $8,3 \cdot 10^{12} \text{O} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$  bei einem Kammerdruck von  $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, sowie  $9,6 \cdot 10^{13} \text{O} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}$  bei  $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Es ist an dieser Stelle noch sinnvoll darauf hinzuweisen, dass molekularer Sauerstoff, dessen Energieverteilung ein Maximum von unter 0,07eV aufweist, Graphenoberflächen nicht durchdringen kann und damit nicht mit Graphen reagiert.[36]

Im Rahmen vorangegangener Arbeiten wurden an der Apparatur auch Reaktion mit

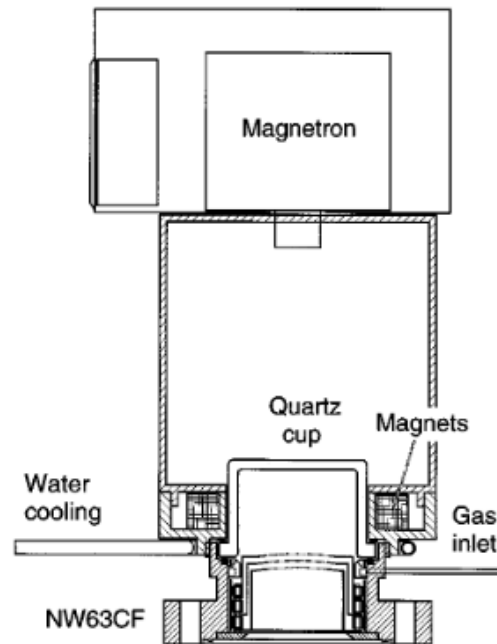


Abbildung 3.2: Schema der verwendeten Plasmaquelle zur Erzeugung von atomaren Reaktandgasen. Nachdruck aus [32] mit Erlaubnis von AIP Publishing.

atomarem Deuterium durchgeführt.[15]

### 3.3 Wachstumsmodi der Adsorbate

Maßgeblich für die Struktur der aufgewachsenen Adsorbatfilme ist die Wechselwirkungsenergie zwischen Substrat und Adsorbat,  $\epsilon_{sa}$ , sowie der Adsorbate in den höheren Schichten untereinander,  $\epsilon_{aa}$ . Für die Beschreibung des Wachstums existieren mehrere Modelle, welche in der Folge vorgestellt werden.

Ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat deutlich größer als die Wechselwirkung der Adsorbate untereinander, bildet sich zuerst eine kommensurate Monolage aus. Auf dieser wachsen in der Folge weitere Schichten des Adsorbats auf. Dieser Wachstumsmodus wird als *Frank-van-der-Merwe-Wachstum* bezeichnet. Ist hingegen die Ausbildung der Monolage thermodynamisch deutlich ungünstiger als die Anlagerung der Adsorbate an bereits vorhandene, so bildet sich keine geschlossene Monolage aus. Stattdessen wachsen Inseln in die Höhe, da die Ausbildung der Multilagen deutlich gegenüber einer fortschreitenden Benetzung des Substrats begünstigt ist. Bekannt ist dieser Modus als *Volmer-Weber-Wachstum*. Zwischen diesen beiden Extrema liegt das *Stranski-Krastanov-Wachstum*. Hierbei bilden sich anfänglich geschlossene Adsorbatlagen aus, auf welchen in der Folge Inseln aufwachsen.[19, 37] Im Gegensatz zum *Frank-van-der-Merwe-Wachstum* kommt es nicht zur Ausbildung geschlossener Schichten. Einen Überblick über die beschriebenen Modi gibt Abb.3.3.

Alle beschriebenen Annahmen gelten nur im thermodynamischen Gleichgewicht.



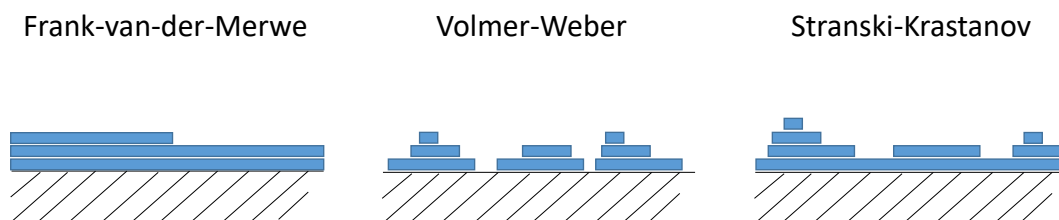


Abbildung 3.3: Drei hauptsächliche Wachstumsmodi von Adsorbaten auf Oberflächen: *Frank-van-der-Merwe*- oder Schichtwachstum, *Volmer-Weber*- oder Inselwachstum und *Stranski-Krastanov*-Wachstum, welches eine Mischform der ersten beiden darstellt. Alle gezeigten Schemata sind im thermodynamischen Gleichgewicht anwendbar, welches aber nicht zwingend bei der Adsorption erreicht wird.

Beim Aufwachsen der Filme durch Abscheidung aus der Gasphase wird dies aber häufig nicht erreicht. Grund dafür sind die mitunter hohen Diffusionsbarrieren der Adsorbate auf dem Substrat und den bereits bestehenden Lagen. Es ist bekannt, dass das initiale Wachstum häufig an Stufenkanten und Defekten beginnt, da diese hohe *Ehrlich-Schwöbel*-Barrieren der Diffusion darstellen, also als kinetische Hemmschwellen fungieren.[38, 39] Gleichzeitig fungieren diese statischen Adsorbate aber auch als Keime für das Wachstum von Monolagenfragmenten. Trifft nun ein Adsorbat aus der Gasphase nicht auf das Substrat sondern auf ein solches, so verhindert die Korrugation dieser Lage unter Umständen die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Temperatur der Filme deutlich unter der *Hüttig*-Temperatur liegt. Beobachtet wird in solchen Fällen dann eine Art *Stranski-Krastanov* Wachstum mit ausgedehnten Monolagen, auf welchen statistisch Multilagen aufwachsen.

Aufgehoben werden können diese eingefrorenen Zustände durch Tempern, also längeres Erhitzen der Filme unterhalb der Desorptionstemperatur.

In dieser Arbeit wurden häufig nur geringe Bedeckungen abgeschieden und anschließend desorbiert, auf das Tempern der Filme wurde verzichtet. Hintergrund dessen ist, dass die Heizrate beim Desorptionsvorgang den Adsorbaten ausreichend Energie und Zeit vor der Desorption zum Ausheilen der Filme zur Verfügung stellt.

### 3.4 Abscheidung von neutralen und ionischen Molekülen und Atomen auf Oberflächen

Die Abscheidung von Atomen und Molekülen auf Oberflächen zur Modifikation katalytischer und optoelektrischer Eigenschaften oder als präparativer Prozess zur Schaffung neuer Funktionsmaterialien hat in den letzten 50 Jahren weitreichende Bedeutung gewonnen. So dient die Molekularstahlepitaxie der Herstellung hochgenau definierte Halbleiterfilme, auch können Kohlenstoffnanoröhren und künstliche Dia-

manten mittels chemischer Gasphasenabscheidung gewonnen werden.[40–42]

In dieser Arbeit wurden zwei weitere Methoden der Präparation von gut definierten dünnen Filmen auf Oberflächen ausgiebig verwendet: Knudsen-effusion für die Abscheidung neutraler Adsorbate und die *Low Energy Cluster Beam Deposition*, **LECBD** für ionische Spezies. Letztere ist ein Spezialfall der präparativen Massenspektrometrie.

### 3.4.1 Neutrale Atome und Moleküle

Durch kontrollierte Sublimation können Moleküle und Atome auf Oberflächen aufgedampft werden. Hierzu wird die gewünschte Substanz in einem nicht reaktiven Tiegel mit einer kleinen Öffnung vorgelegt. Durch Erhitzen auf ausreichende Temperaturen dieser Probenvorlage sublimieren die Moleküle und effundieren durch die Öffnung auf eine davor positionierte Probe. Dieser Prozess lässt sich recht einfach mittels der kinetischen Gastheorie beschreiben, solange die Abmessungen der Öffnung deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen ist, da hierbei Festkörper und Gasphase näherungsweise im Gleichgewicht stehen. Diese Methode der Oberflächenpräparation geht auf eine Publikation von M. Knudsen zurück und wird entsprechend als Knudsen-Effusion bezeichnet.[43]

Größter Vorteil dieser Methode ist ihre einfache technische Realisierung. Es werden lediglich ein chemisch inerter Tiegel, eine passende Heizung und eine Möglichkeit zur Temperaturmessung benötigt. Zur besseren Kontrolle des Effusionsstroms ist weiterhin eine rotierbare Blende sinnvoll. Ein entsprechender Aufbau, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abb.3.4 dargestellt. Als Heizquelle wurden durch eine Korundisolierung abgeschirmte Wolframdrähte (Goodfellow, 0,3mm) verwendet. Die Probenvorlage ist eine Quarz-Ampulle mit kleiner Öffnung, welche in einen Edelstahlbecher eingeschlossen ist. Letzteres dient der besseren Trennung von Kammer und Quelle. An der Quellenrückseite sind wassergekühlte Kupferkontakte angebracht.

Während mit dieser Methode also relativ einfach Filme erzeugt werden können ist der bedeutendste Nachteil der Methode die Reinheit der hergestellten Filme. Leicht flüchtige Verunreinigungen wie Wasser, Lösungsmittel und kleine Gaseinschlüsse können häufig durch ausreichend langes Ausheizen und Evakuieren aus der Probe entfernt werden. Verunreinigungen mit ähnlicher Sublimationstemperatur bleiben aber enthalten und effundieren entsprechend ebenfalls auf die Oberfläche. Ein für diese Arbeit relevantes Beispiel sind  $H_2TPP$  Verunreinigungen in Metalloporphyrinen. Diese sind häufig entweder synthesebedingt nicht vollständig aus der Substanz zu entfernen und weisen eine Sublimationstemperatur nahe jener der metallierten Moleküle auf. Ihre Abtrennung ist nur für manche Metalloporphyrine thermisch möglich. Weitere Nachteile sind das häufig beobachtete Sintern oder die Thermolyse



Abbildung 3.4: Front-(links) und Längsansicht(rechts) einer verwendeten Knudsenquelle ohne Abschirmung. Die Quartz-Probenvorlage wird durch die Korundisolierung fixiert. Rückseitig befinden sich die Zuleitungen für Heizstrom und Wasserkühlung. Im Betrieb wird der vordere Teil zusätzlich durch einen Edelstahlschild abgeschirmt und mit einem beweglichen Verschluss versehen.

der Probe durch langes Erhitzen.[44]

### 3.4.2 Filmabscheidung mittels präparativer Massenspektrometrie

Neben der Abscheidung von Neutralteilchen ist weiterhin die Abscheidung von Ionen auf Oberflächen möglich. Diese Technik weist eine Reihe von Vorteilen auf:

- Massenselektion: Ionen können anhand ihres  $m/z$  selektiert werden, unerwünschte Koadsorbate oder Verunreinigungen aus der Ursubstanz können damit ausgeschlossen werden.
- Reaktive Fragmente: Durch Elektronenstoß können Fragmentierungen induziert werden, welche den Zugang zu reaktiven Spezies ermöglichen. Untersucht werden können damit Filme aus chemisch-synthetisch nicht zugänglichen oder instabilen Spezies.
- Modifikation der kinetischen Energie: Durch Variation der Aufprallenergie lassen sich Prozesse wie Entladung, Streuung, Energiekonversion und die daraus abgeleiteten Oberflächenmorphologien untersuchen.
- Ortsauflösung: Der Ionenstrahl lässt sich durch Ablenkspannung präzise steuern, lokal gut definierte Strukturen sind herstellbar.

In dieser Arbeit wurden Ionen durch Elektronenstoß (EI-) erzeugt und mit niedriger kinetischer Energie auf den Substraten abgeschieden. Bezeichnet wird dieser Modus als *Low Energy Cluster Beam Deposition*, **LECBD** und stellt einen Spezialfall der EI-Massenspektrometrie (EI-MS) dar. Grundbauteil dieser Technik ist erneut eine

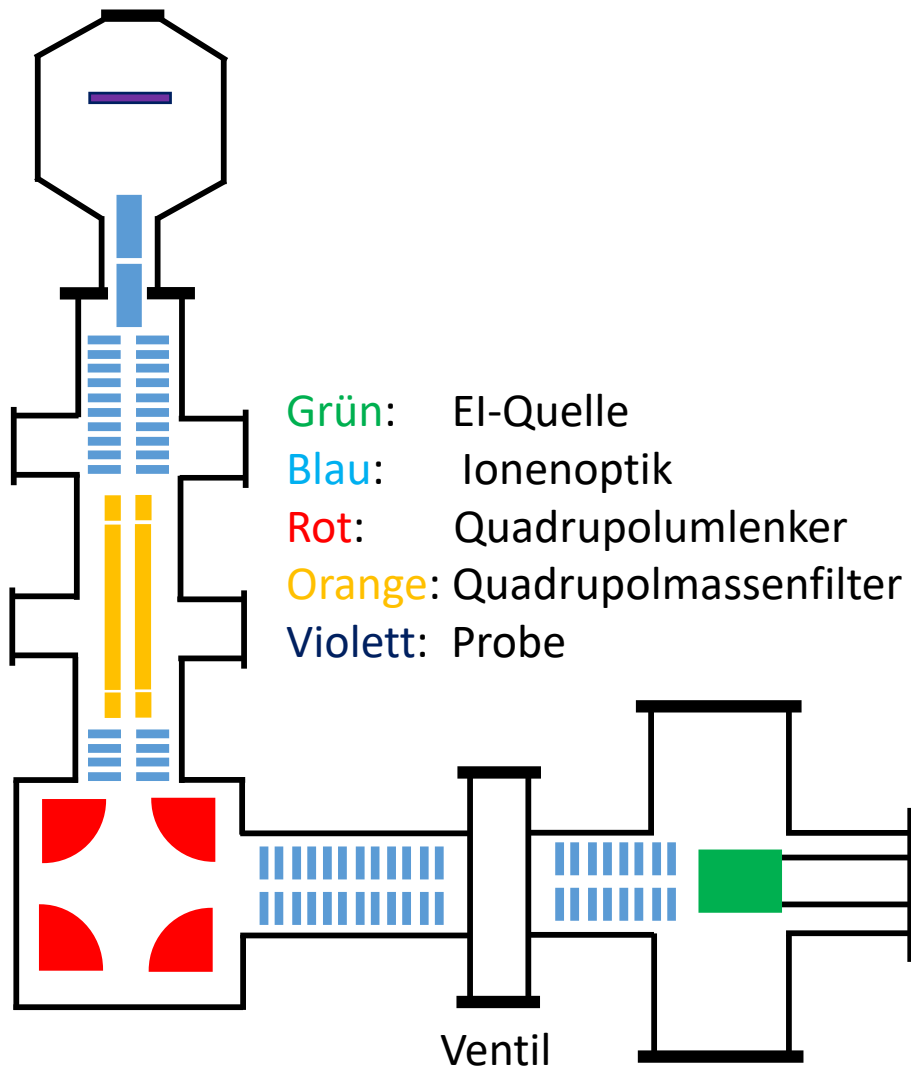


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus zur Ionenabscheidung an der DEPO I.

Knudsenquelle, welche aber noch um einige Funktionalitäten erweitert werden muss. Einen Überblick des verwendeten Aufbaus gibt Abb.3.5. Die beteiligten Komponenten sind nachfolgend aufgelistet und werden in den folgenden Abschnitten genauer diskutiert.

- Ionenquelle: Verwendet wird eine Knudsenquelle mit zusätzlichem Wolfram-Filament als Quelle thermischer Elektronen, erzeugt werden überwiegend Kationen. Zur Ionisierung werden üblicherweise Elektronen mit einer kinetischen Energie von 70eV verwendet.
- Ionenoptik: Elektrostatische Linsen dienen der Fokussierung und Führung der Ionen.
- Quadrupolumlenker: Neutralteilchen und Anionen müssen aus dem Kationenstrahl abgetrennt werden. Dazu werden vier hyperbolische Elektroden als Umlenker verwendet. Gegenüberliegende Elektroden sind paarweise verbunden, benachbarte weisen gegensätzliche Polaritäten auf. Neutralteilchen werden in diesem Aufbau nicht abgelenkt und scheiden sich an den Kammerwänden ab, Anionen werden entgegen der Kationenrichtung abgelenkt, sofern sie die vorhergehende Ionenoptik passieren konnten.
- Quadrupolmassenfilter: Kationen können anhand des  $m/z$  selektiert werden, ungewünschte Fragmente und Verunreinigungen passieren den Filter nicht. Zudem wirkt der Quadrupol in diesem Aufbau als zusätzliches Fokussierungselement.
- Probe: Mittels eines Manipulators (VAB Elmshorn, 1m Hub) lassen sich Oberflächen im Ionenstrahl positionieren. Zusätzlich kann die Probe geheizt, gekühlt und mit einer variablen Bremsspannung versehen werden.

### 3.4.3 Ionenerzeugung

Quelle der Ionen war eine modifizierte Knudsenquelle. Eine Übersicht über diese gibt Abb.3.6. Die Quelle besteht aus einer Molybdän-Probenvorlage welche am sogenannten Body angebracht ist und sich mittels eines darum gewundenen Thermokoax<sup>®</sup> resistiv heizen lässt. Molybdän wurde als Quellmaterial gewählt, da es relativ inert ist und einen hohen Schmelzpunkt aufweist. Die Quelltemperatur lässt sich über ein an die Verschlusschraube angepresstes K-Typ Thermolement (Goodfellow, Chromel-Alumel<sup>®</sup>) ermitteln.

Treten sublimierende Moleküle durch die Öffnung der Quelle aus, so expandieren sie in den inneren Hohlraum des Body. Dieser weist an der Oberseite ein längliche Öffnung auf, in welcher ein Wolfram-Filament (Goodfellow, 0,3mm) befestigt ist. Durch resistives Heizen dessen werden thermische Elektronen erzeugt und durch

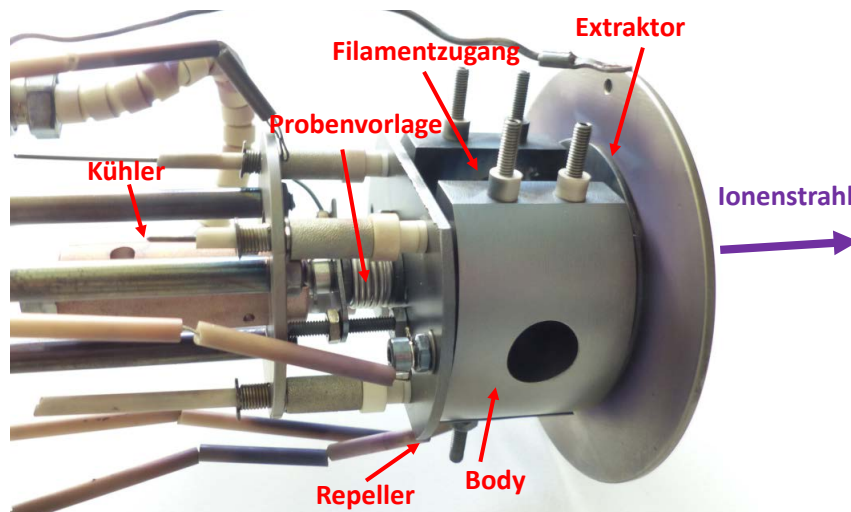


Abbildung 3.6: Bild der verwendeten EI-Quelle. Neben den im Text beschriebenen Bauteilen ist an der Probenvorlage ein zusätzlicher Anbau zur Kühlung der Quelle angebracht.

eine zwischen Filament und Body angelegte Spannung beschleunigt. Streuen diese Elektronen nun an den Molekülen, so ist neben der thermischen Anregung auch eine Ionisation durch Elektroneneinfang oder -emission möglich.

Der erste Prozess ergibt Anionen und ist bei den üblicherweise verwendeten Bedingungen nicht effektiv. Deutlich größer ist die Zahl der nach dem zweiten Prozess erzeugten Kationen welche ausschließlich in dieser Arbeit verwendet wurden. Vor und nach Body sind zwei Linsen angebracht, Repeller und Extraktor, welche die erzeugten Ionen durch eine anliegende Potentialdifferenz aus der Quelle extrahieren. Dabei liegen Repeller und Body beide gegenüber einem Erdpotential auf 35,5V und der Extraktor auf etwa -20V. Die Differenz zwischen Repeller- und Probenspannung ergibt die effektive Beschleunigungsspannung mit welcher die Ionen auf die Probe treffen.

Der überwiegende Teil der Elektronen stößt allerdings nicht mit Gasteilchen, sondern trifft auf die Wände des Body und überträgt hierbei Energie. Dadurch heizt sich die Quelle bereits auf etwa 200°C auf. Für die Deposition von Molekülen welche bereits unter 200°C desorbieren oder sich zersetzen kann weiterhin ein Kühler angeschlossen werden. Hierfür wird die Probenvorlage durch einen hohlgebohrte Schraube erweitert, welche von einem Kupferkörper umgeben ist. Über eine Kupferleitung ist dieser an eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Oberfläche angeschlossen. Flüssiger Stickstoff muss als Kühlmittel verwendet werden, da die Kontaktfläche zum Wärmeaustausch klein ist. Bei der Verwendung von Wasser wäre der Temperaturgradient und damit die dem System entzogene Wärme zu gering für eine effektive Kühlung. Die Anzahl der emittierten Elektronen hängt nicht nur vom angelegten Heizstrom und der daraus resultierenden Filamenttemperatur, sondern auch von der Beschleunigungsspannung ab. Detailliert wurde dieser Zusammenhang für die verwendete Quellgeometrie von J. Weippert untersucht.[12]

Stoßen Elektronen einer gegebenen kinetischen Energie  $E_{el}$  mit einem neutralen Molekül, wird dieses nicht nur gemäß seiner Ionisationswahrscheinlichkeit ionisiert, sondern auch ein Teil der kinetischen Energie des Elektrons in innere, also vibronische oder elektronische, Anregungen konvertiert.[45] Die Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit und des Energietransfers ist molekülabhängig und nicht trivial in ihrer Beschreibung. Als Standard in der EI-MS hat sich die Verwendung von  $E_{el} = 70\text{eV}$  etabliert, da viele organische Moleküle bei dieser Energie ein breites Maximum der Ionisationswahrscheinlichkeit zeigen.[46] Alle gezeigte EI-Massenspektren in dieser Arbeit sind, sofern nicht anderweitig angegeben, bei dieser Energie aufgenommen.

Die teilweise Konversion von  $E_{el}$  in vibronische Anregungen ist der auslösende Effekt für die Fragmentierung der Ionen. Quantenmechanisch betrachtet handelt es sich beim gesamten Prozess um die Streuung eines freien Elektrons an einem Molekül unter Bildung eines ionischen, thermisch angeregten Produkts und zweier freier Elektronen. Soll dieser Vorgang vollständig beschrieben werden, müssen alle möglichen Anregungen und deren respektiven Kopplungen betrachtet werden. Prinzipiell ist das mit der RRKM oder QET Theorie näherungsweise möglich, allerdings aber auch äußerst aufwendig.[47, 48] Kleine Moleküle oder auch  $C_{60}$  wurden bereits auf diese Art untersucht.[49, 50] Im Allgemeinen liegt aber nicht für jedes Molekül die entsprechende Information vor. Fragmentierungen werden daher in dieser Arbeit rein phänomenologisch durch Angabe der Auftrittsenergie der Fragmente diskutiert, wobei immer impliziert ist, dass diese Fragmente durch Konversion von  $E_{el}$  in  $E_{vib}$  entstehen und bei diesem Prozess Energie zwischen allen koppelnden Freiheitsgraden ausgetauscht wird.

### Quadrupolmassenspektrometer

Quadrupolmassenfilter eignen sich im Besonderen zur Massenselektion im Rahmen der Ionenstrahlabscheidung, da sie eine hohe eine Transmission, kompakten Aufbau, ausreichend hohe Massenauflösung und -Präzision bei kontinuierlichem Betrieb bieten. Grundlage dieser Massenfilter sind vier, im Idealfall hyperbolische, Stahlstäbe welche in quadratischer Geometrie angeordnet sind, Abb.3.7. Der Abstand zweier gegenüberliegender Stäbe wird als  $2r_0$  definiert. Auf die Stäbe wird eine Gleichspannung,  $U_{DC}$  und eine Radiofrequenzspannung,  $V_{AC}$  zur Ausbildung eines quadrupolaren Potentials  $\Phi$  aufgeprägt.[51, 52]

Auf ein geladenes Teilchen, welches sich entlang der y-Richtung bewegt, wirkt dann folgendes Potential  $\Phi$ :

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{2r_0^2} (x^2 - z^2) \quad (3.7)$$

$$\Phi_0 = U_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t) \quad (3.8)$$

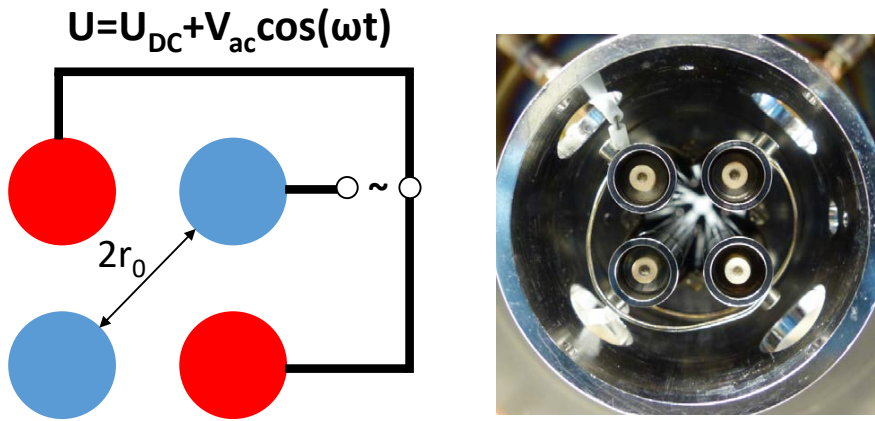


Abbildung 3.7: Schema eines Quadrupolmassenfilters samt Beschaltung (links). Rechts daneben dargestellt ist eine Frontalansicht des im Rahmen der LECBD verwendeten EXTREL Quadrupols.

In  $y$ -Richtung wird kein Feld angelegt. Mit der Masse  $m$  und der Ladung  $Ze$  ergeben sich die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{Ze}{mr_0^2} (U_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t)) x = 0 \quad (3.9)$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} - \frac{Ze}{mr_0^2} (U_{DC} + V_{AC} \cos(\omega t)) z = 0 \quad (3.10)$$

Durch Transformation der Variablen gemäß:

$$a = \frac{4ZeU_{DC}}{mr_0^2\omega_0^2} \quad (3.11)$$

$$q = \frac{2ZeV_{AC}}{mr_0^2\omega_0^2} \quad (3.12)$$

$$\tau = \frac{\omega t}{2} \quad (3.13)$$

folgt die gebräuchlichere Form der Darstellung:

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a + 2q \cos(2\tau)) x = 0 \quad (3.14)$$

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} - (a + 2q \cos(2\tau)) z = 0 \quad (3.15)$$

Diese Gleichungen sind als Mathiesche Differentialgleichungen bekannt und wurden ursprünglich zur Beschreibung der Schwingung elliptischer Membranen aufgestellt.[53] Die als Lösung erhaltenen Mathieu-Funktionen lassen sich in Abhängigkeit von  $a$  und  $q$  darstellen. Für jede Komponente,  $x$  und  $z$ , ergeben sich Stabilitätsbereiche. Ein Teilchen wird aber nur dann transmittiert, wenn seine Bewegung in beiden Richtungen stabil ist, die Bereiche also überlappen. Abb.3.8 stellt diesen Zusammenhang dar. Es ergeben sich mehrere Überschneidungsregionen, in der praktischen



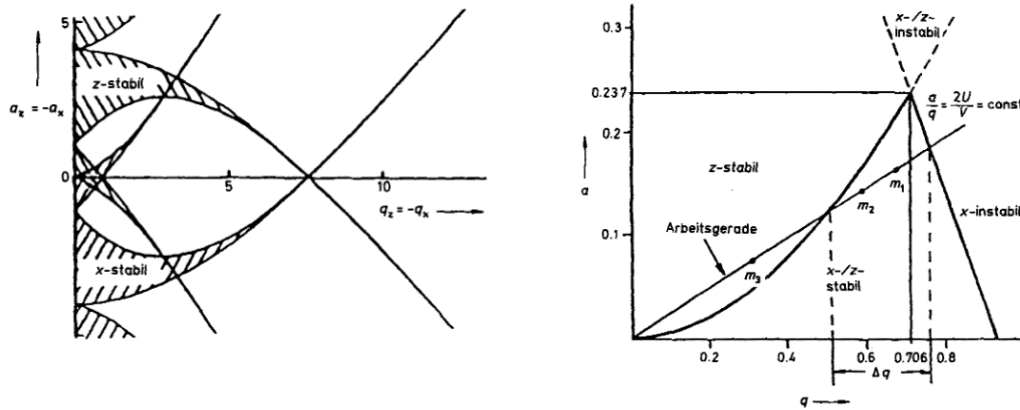


Abbildung 3.8: Darstellung der Stabilitätsregionen welche sich als Lösungen der Mathieschen Differentialgleichung ergeben, links, und Detailansicht der ersten Stabilitätsregion, rechts. In Letztere ist ein Beispiel für eine Arbeitsgerade eingezeichnet. Genehmigter Nachdruck aus [51].

Anwendung wird überwiegend jedoch nur in der ersten operiert.

Durch entsprechende Wahl der DC- und AC-Amplituden wird der Stabilitätsbereich definiert. Schneidet die Arbeitsgerade den Stabilitätsbereich, so werden die Massen zwischen den Schnittpunkten transmittiert. Anhand dieser Spannungen bei einer gegebenen Frequenz kann also ein Massenfenster definiert werden. Da die Stabilitätsregion inherent asymmetrisch ist, ist auch die transmittierte Massenverteilung bei niedriger Auflösung nicht gaußförmig sondern Abbild dieser Asymmetrie. Besonders bei der Aufnahme von Massenspektren ist dies zu beachten und nicht mit dem Vorliegen unaufgelöster Fragmente zu verwechseln. In vorangegangenen Arbeiten wurde dieser Effekt bereits eindrucksvoll an  $C_{60}$ -Massenspektren dargelegt.[12] Hochaufgelöste Massenspektren sind mit Quadrupolen möglich, zu beachten ist aber, dass die Transmission mit zunehmender Auflösung stark abnimmt.[54].

Alle Annahmen für Auflösung und Transmission gelten für den Idealfall des unendlich langen Quadrupols. In der Anwendung muss darauf geachtet werden, dass die kinetische Energie der Teilchen hinreichend gering ist und damit eine ausreichend lange Zeit unter dem Einfluss des Felds verbracht wird. Die verwendeten Staboberflächen sind zudem meist nicht hyperbolisch sondern, aus Fertigungsgründen, rund, was eine Anpassung des Stababstands und -radius zur Folge hat.[52]

Für präparative Zwecke ist es einerseits notwendig, die genaue Masse der abgeschiedenen Spezies zu kennen, aber auch ausreichende Menge zu transmittieren. Die verwendete Auflösung ist also immer ein Kompromiss zwischen diesen Zielen. Typischerweise konnte in dieser Arbeit C-Verlust Spezies,  $\frac{\Delta m}{z} = \frac{12u}{z}$  aus dem Strahl eliminiert werden. Lagen Wasserstoffverlustkanäle vor, so konnten diese nicht durch die gewählte Auflösung ausgeschlossen werden. Stattdessen wurde die nominell transmittierte Masse um  $5u$  gegenüber der eigentlichen Molekülmasse verschoben. Damit sollten leichtere Fragmente des Moleküls nicht quantitativ mit abgeschieden werden. In dieser Arbeit wurde ein EXTREL 4000u Quadrupol mit  $\omega = 880\text{kHz}$  und einem

definierten Massenbereich von 100-4000u zur Massenselektion verwendet.

### 3.4.4 Deposition und Probenhalter

Nach Passage des QMS und der folgenden Ionenoptik können die Kationen entweder auf einer Metallplatte detektiert oder auf einer Probenoberfläche abgeschieden werden. Nachgewiesen werden beide Effekte durch die Entladung der Ionen. Hierfür wird die Probe oder Platte über ein Keithley Picoamperemeter mit der Erde verbunden. Auf der Probe können in typischen Depositionsexperimenten mit Porphyrinen Ströme von etwa 4-10nA erhalten werden.

Die tatsächliche Zahl der erzeugten Kationen liegt deutlich höher, auf der Eingangsplatte des Quadrupols werden noch einige hundert nA gemessen. Hauptgrund für die Verringerung ist aber nicht die Massenselektion sondern die drastische Verringerung des akzeptierten Strahldurchmessers durch die nur einige Millimeter große Eingangsöffnung des QMS. Nach passieren des QMS und der nachfolgenden Optik beträgt der Strahldurchmesser auf der Probe nur noch 2-4mm.

Die Bestimmung der abgeschiedenen Molekülzahl ergibt sich durch Intergration des Ionenstroms über die Zeit nach  $Q = \int I(t)dt$ , mit entsprechender Korrektur der Ladung bei mehrfach geladenen Ionen. Die Konvertierung dieser absoluten Zahlen in Bedeckungen geschieht über eine Kalibrierung mittels TDS, wobei die maximale Menge an Molekülen ermittelt wird, welche noch kein Multilagendesorptionssignal aufweist. Bei der Abscheidung dickerer Filme ist zu beachten, dass die Ionen nicht mehr auf die leitende Oberfläche sondern auf den Film auftreffen. Falls dieser nicht ausreichend leitfähig ist können sie sich nicht entladen. Der entsprechende Effekt wird als Ladungsretention bezeichnet und wurde u.a. für Goldcluster auf selbstassemblierten Thiol-Monolagen auf Goldoberflächen untersucht.[55]

Bei der Deposition wird zusätzlich noch eine retardierende Spannung von etwa 29V an der Probe angelegt. Dadurch reduziert sich die kinetische Energie der auftreffenden Ionen auf etwa 6eV, was *soft-landing*-Bedingungen entspricht. Hintergrund dieses Vorgehens ist, dass die Ionen zwar ihre Ladung bei Kontakt mit der Probe verlieren, die kinetische Energie aber nicht vollständig auf die Oberfläche übertragen wird, sondern in relevantem Maße auch in die innere Anregung der Moleküle und deren Translation auf der Oberfläche konvertiert wird. So wurde am Beispiel des Glycin-Oktamers gezeigt, dass abhängig von der Aufprallenergie, immer etwas mehr als 10% in innere Anregungen des Adsorbats konvertiert werden.[56, 57]

Direkte Folge dieser Anregung kann die Desorption oder Fragmentierung der Moleküle sein, also Prozesse welche dem eigentlichen Ziel der massenselektiven Deposition diametral entgegen stehen.[58]

Zudem wird mit zunehmender Aufprallenergie ein abnehmender Teil der Energie in die kinetische Energie der 2D-Adsorbattranlation umgewandelt.[56, 57] Die-

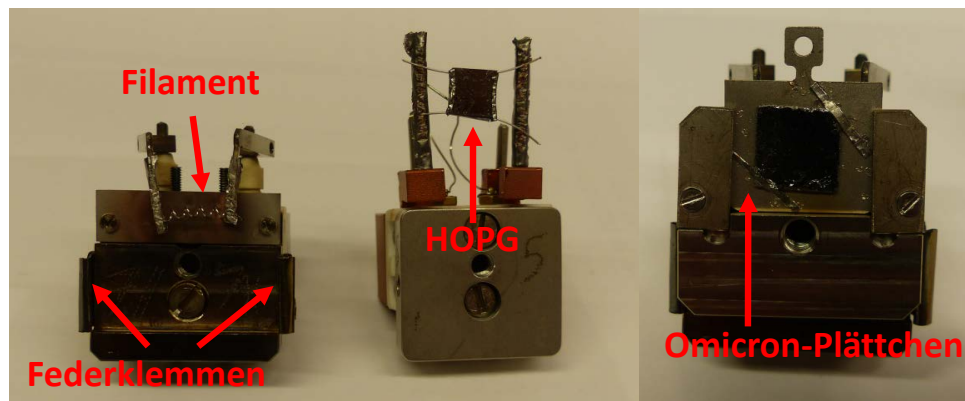


Abbildung 3.9: Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Probenhalter. In der Mitte ist der meistverwendete Aufbau mit resistiver Heizung durch Wolframdrähte und Temperaturmessung mittels K-Typ Thermoelement abgebildet. Die Probe wird dabei in eine Tantalfolie eingeschlagen. Links daneben gezeigt ist der Aufbau für transferierbare Proben mit einem Filament und Klemmen zur Befestigung der U-förmigen Probenaufnahme. Rechts: Transferprobenhalter im vollständigen Zustand mit Probe und Probenaufnahme.

se Translationsanregung zeigt einen direkten Einfluss auf die Filmmorphologie. So konnte an  $C_{58}$ -Filmen auf HOPG gezeigt werden, dass sich bei niedrigen Aufprallenergien von  $<0,1\text{eV}$  pro Atom ausgedehnte dendritische Inseln bilden. Zunehmende Aufprallenergien führten zu einer Verringerung der Inselgröße bei gleichzeitiger Kompaktierung. Im Grenzfall sehr hoher Energien wurden die Adsorbate nur noch an Stufenkanten und Defekten gefunden.[59] In einer vorangegangenen Arbeit wurde der Zusammenhang zwischen Bremsspannung und ankommender Ionen systematisch untersucht und  $6\text{eV}$  als Optimum ermittelt.[12] Niedrigere Aufprallenergien können zwar eingestellt werden, wurden aber in dieser Arbeit nicht verwendet, da sich dabei die Zahl der die Oberfläche erreichenden Ionen drastisch verringert.

Substrat war in dieser Arbeit überwiegend der nachfolgend vorgestellte HOPG, seltener wurden Gold- und Platinoberflächen verwendet. Als Probenhalter dienten die in Abb.3.9 dargestellten Aufbauten. Standardmäßig wurde für Proben der mittlere gezeigte Aufbau verwendet. Hierbei wird die gewünschte Oberfläche in ein Tantalblech (Goodfellow,  $0,075\text{mm}$ ) eingeschlagen. An der Rückseite dessen befindet sich ein K-Typ Thermoelement (Goodfellow, Chromel-Alumel<sup>®</sup>) zur Temperaturmessung. Geheizt wurden die Proben durch zwei Wolframdrähte (Goodfellow,  $0,3\text{mm}$ ) welche gleichzeitig die Probe an den Tantal-ummantelten Stehern des Probenhalters befestigte und den elektrischen Kontakt zum Halter sicherstellten.

Sollten Proben für Untersuchungen an externen Apparaturen unter Vakuum präpariert und transferiert werden, so wurden die Oberflächen mittels Tantalstreifen auf Omicron-Plättchen befestigt. Eine U-förmige Probenaufnahme diente der Fixierung der Probe auf dem links dargestellten Halter. In der Aufnahme pressen zwei federelagerte Saphir-Kugeln die Probe gegen die Umfassung. Dieser Aufbau ermöglicht einen sicheren Transport der Proben auch bei Erschütterungen, ohne das späte-

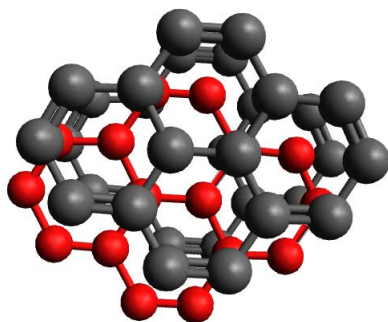


Abbildung 3.10: Aufsicht auf einen Ausschnitt der HOPG Oberfläche. Die planaren Schichten sind im ABA-Muster angeordnet und bestehen aus Kohlenstoffhexagonen.

re Entnehmen der Plättchen durch eine Bajonett-Vorrichtung zu behindern. Die Heizung dieser Proben geschah kontaktlos durch Elektronenstoß, die Temperaturmessung über ein Pyrometer, womit die Oberflächentemperatur der Probe gemessen werden konnte.

### 3.4.5 Hochorientierter pyrolytischer Graphit

Als Substrat wurde für die in dieser Arbeit vorgestellten Studien ausschließlich hochorientierter pyrolytischer Graphit verwendet, welcher eine hochreine Form des Graphits darstellt. Graphit ist eine der natürlich vorkommenden Kohlenstoffmodifikationen, welche sich durch ihren schichtweisen Aufbau auszeichnet. Einzelne Schichten werden als Graphen bezeichnet und bestehen aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, welche eine hexagonale Honigwabenstruktur bilden. Das vierte dem Kohlenstoff zu Verfügung stehende Elektron besetzt das senkrecht zur Graphen-Ebene stehende  $p_z$ -Orbital, aus Linearkombination dieser entsteht ein Leitungsband. Im  $\alpha$ -Graphit sind die einzelnen Graphenlagen in einer ABA Schichtstruktur angeordnet, Abb.3.10, die Lagen sind nur schwach über *van-der-Waals*-Kräfte aneinander gebunden.[60] Das seltenere  $\beta$ -Graphit weist eine ABC Schichtstruktur auf und wandelt sich bei Temperaturen über  $1300^\circ\text{C}$  in  $\alpha$ -Graphit um.[61, 62] Aufgrund dieser Schichtstruktur und der schwachen Wechselwirkung zwischen den Schichten sind Größen wie die thermische und elektrische Leitfähigkeit in Graphit stark anisotrop: innerhalb einer Schicht sind diese Werte  $10^4$  und  $5 \cdot 10^3$  mal größer als zwischen den Schichten.[63, 64]

Die geringe Bindungsenergie der Schichten zueinander ermöglicht das leichte Spalten von Graphitkristallen entlang der Ebenen, eine Eigenschaft die nicht nur zur Herstellung sauberer Oberflächen, sondern auch zur Präparation von kleinen Graphen-Flocken genutzt werden kann.[20] Weiterhin ermöglicht dies zudem die Verwendung von Graphit als technisches Schmiermittel. Eine gute Abschätzung der Bindungsenergie zwischen zwei Graphenlagen wurde von J. Weippert in einer vorangegangenen

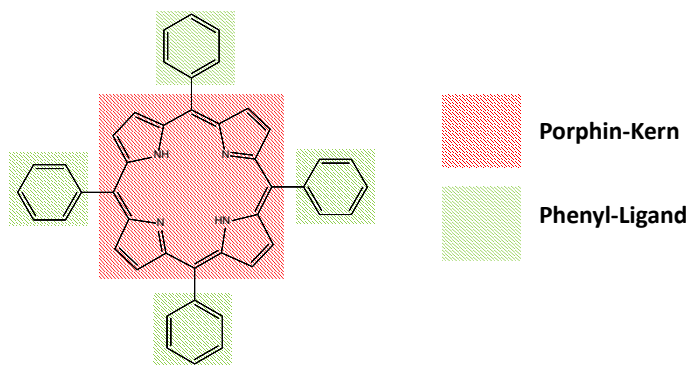


Abbildung 3.11: Struktur des  $H_2TPP$  mit farblicher Markierung des Porphin-Kerns und der vier Phenylliganden.

Dissertation an der Depo I ermittelt.[12, 65]

Natürliches Graphit weist meist Verunreinigungen, Defekte und Fehlstellen auf, als Substrat für Studien in UHV unter kontrollierten Bedingungen ist es daher nicht zu verwenden, hierfür wird der synthetische HOPG eingesetzt. Dieser wird durch das Moore Verfahren, eine Gaspyrolyse von Kohlenwasserstoffen auf Oberflächen, hergestellt.[66] Durch Anwendung von tensilem Stress in der Basalebene lässt sich die Ausrichtung der einzelnen Kristallite verbessern.[67]

In dieser Arbeit wurden HOPG-Kristalle von Tips Nano verwendet. Für TDS, XPS und UPS Studien wurde HOPG der Klasse ZYB mit Korngrößen von bis zu  $1\mu m$  und einer Mosaikwinkelverteilung von  $0,8^\circ$  genutzt. STM ist gegenüber diesen Methoden allerdings deutlich sensitiver auf die Korngröße und Oberflächendefekte, daher wurde hierfür HOPG der Klasse ZYA mit bis zu  $10\mu m$  Korngröße und Mosaikwinkelverteilung von  $0,4^\circ$  eingesetzt.

### 3.4.6 Porphyrine

Als Adsorbate wurden in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich Porphyrine verwendet. Diese kommen natürlich in einer Vielzahl verschiedener Funktionen in Lebewesen und Pflanzen vor, finden aber auch in Medizin, Sensorik oder Katalyse Anwendung.

Abb.3.11 stellt schematisch das Tetraphenylporphyrin ( $H_2TPP$ ) als Vertreter der verwendeten Moleküle dar. Dieses besteht aus einem zentralen Heterozyklus, dem Porphin-Kern des Moleküls, und vier an den meso-Kohlenstoffen gebundenen Phenylliganden. Der Porphinkern besteht wiederum aus vier Pyrrol-Einheiten, welche jeweils über die meso-Kohlenstoffatome verbunden sind. Zwei der Stickstoffatome sind aminisch, tragen also einen Wasserstoffrest, die anderen beiden iminisch.

Synthetisch sind diese Moleküle über eine von Adler und Longo modifizierte Form der Rothemundreaktion zugänglich.[68, 69] Dabei reagieren vier Äquivalente Pyrrol mit vier Äquivalenten Benzaldehyd unter Rückfluss im Beisein von Propionsäure an

	Masse /u	Reinheit	Bezogen von
H <sub>2</sub> TPP	614,74	98%	Porphyrin Systems
CoTPP	671,67	98%	Porphyrin Systems
RuTPP + CO	713,81 + 28,01	97-98%	Porphyrin Systems

Luft zu H<sub>2</sub>TPP.

Anstelle der Wasserstoffe können aber auch zwei und mehrwertige Ionen im Zentrum komplexiert werden. Die entsprechenden Verbindungen werden als MTPP, wobei M hierbei das entsprechende Ion ist, benannt. Die Metallierung geschieht im synthetischen Maßstab meist durch Umsetzen des H<sub>2</sub>TPP mit einem entsprechenden Metallsalz. Im Fall des verwendeten RuTPP scheint anstelle eines Salzes mit Ru<sup>2+</sup> das Trirutheniumdodecacarbonyl verwendet zu werden.[70]

Tab.3.4.6 stellt für die verwendeten Porphyrine Abkürzung, Masse, Reinheit und Bezugsquelle dar. Die Reinheit entspricht hierbei dem vom Hersteller angegebenen Wert, es ist allerdings nicht klar, worauf sich dieser bezieht. Im Fall des RuTPP beinhaltet die Probe eine nicht genauer definierte Mischung aus RuTPP, RuTPP + Co und RuTPP + 2CO, wobei das CO höchstwahrscheinlich aus der Synthese des Komplexes stammt. Alle Substanzen wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

### 3.5 Transferkoffer

Um Proben zwischen verschiedenen Apparaturen unter Luftausschluss austauschen zu können, wurde anfangs ein bereits bestehender Vakuumtransferkoffer verwendet.[12] Als Pumpelement ist in diesem Aufbau ein passives Sorptionsband verbaut. Allerdings weist dieser einige Unzulänglichkeiten auf. So konnte mit dem bestehenden Aufbau nur eine Probe pro Transfer transportiert werden und das passive Getterelement ermöglichte keinen sicheren Transport über einen längeren Zeitraum ohne Regeneration des Bands. Da in dieser Arbeit auch der Transfer von Proben an die TU München realisiert werden sollte, wurde ein neuer Transferkoffer geplant. Dessen Aufbau und Bestandteile sind in Abb.3.12 dargestellt.

Aktives Pumpelement ist eine Ionengetterpumpe (Gamma Vacuum), welche durch eine unterbrechungsfreie Stromversorgung dauerhaft versorgt wird und daher prinzipiell kontinuierlich betriebsfähig ist. Angebracht ist diese am unteren Zugang eines Edelstahlkreuzes. Entlang dessen gerader Achse ist eine magnetgelagerte Transferstange montiert, welche in ein M4-Gewinde mündet. Auf dieses können entweder einzelne U-Halterungen oder ein speziell gefertigter Mehrfachhalter aufgenommen werden. Letzterer verfügt über drei Plätze auf welchen jeweils ein U-förmiger Halter mittels Einpressen in Federklemmen positionierbar ist. Abgeschlossen wird der Koffer durch ein Ventil. Dieser Aufbau ermöglicht den Transfer von Proben im Omicron

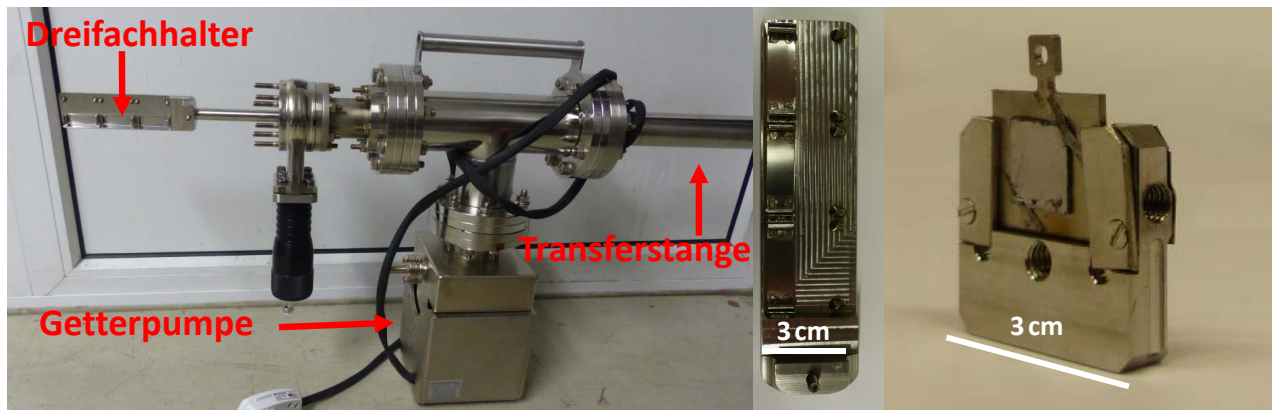


Abbildung 3.12: Transferkoffer (links) und Nahansicht der Dreifachhalterung (Mitte). Rechts gezeigt ist die U-förmige Probenaufnahme samt Probe.

Format sowohl in horizontaler als auch vertikaler Ausrichtung und deren Lagerung über längere Zeiten.





# 4 Analytische und quantenchemische Methoden: Grundlagen und Experiment

Das folgende Kapitel widmet sich der Darstellung grundlegender Aspekte der in dieser Arbeit verwendeten theoretischen und experimentellen Methoden. Dabei werden nicht nur die theoretischen Grundzüge und für das weitere Verständnis wichtige Zusammenhänge erläutert, sondern auch Informationen über die verwendeten experimentellen und theoretischen Parameter bereitgestellt.

## 4.1 Quantenchemische Berechnungen

Quantenchemische Methoden wurden in dieser Arbeit zur Vorhersage von chemischen Verschiebungen im XPS und zur Simulation von UP-Spektren aus berechneten elektronischen Zuständen genutzt. Verwendet wurde dabei ausschließlich die Dichtefunktionaltheorie (DFT), deren Grundlagen im Folgenden dargelegt werden. Grundlage der nichtrelativistischen zeitunabhängigen quantenchemischen Berechnung von elektronischen Zuständen ist die Schrödingergleichung (SGL):[71]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.1)$$

mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$ , der Wellenfunktion  $\Psi$  und der Energie  $E$ .  $\Psi$  beinhaltet nicht nur die elektronischen- sondern auch die Kernwellenfunktionen. Typischerweise werden diese aber im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung separiert.[72] Damit lässt sich Gl.4.1 in die elektronische Schrödingergleichung überführen, die die Energie hängt nur noch parametrisch von den Kernpositionen ab.

Die elektronische SGL lässt sich in atomaren Einheiten ( $e^2 = \hbar = m = 1$ ) wie folgt schreiben:

$$\hat{H}\Phi = (\hat{T} + \hat{V})\Phi = \left( \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{r_i - R_k} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \Phi \quad (4.2)$$

$\Phi$  ist dabei die elektronische Wellenfunktion des Systems, der Index  $i$  läuft über alle  $N$  Elektronen im System,  $\Delta$  meint den Laplace-Operator,  $k$  läuft über alle Kerne

$K$  mit Kernladung  $Z_k$  und Position  $R_k$ .  $r_{ij}$  bezeichnet den Abstand zwischen den Elektronen  $i$  und  $j$ . Die ersten beiden Terme beziehen sich nur auf ein Elektron und werden daher auch im Einelektronenoperator  $\hat{h}$  zusammengefasst. Der letzte Term beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander.

Exakt lässt sich diese Gleichung nur für Einelektronensysteme lösen, für Mehrelektronensysteme kann  $\Phi$  als Produkt von Ein-Elektronenzuständen  $\phi_i$  angesetzt werden. Da Elektronen als Fermionen sich allerdings antisymmetrisch unter Vertauschung verhalten, muss eine Wellenfunktion für ein Mehrelektronensystem ebenfalls antisymmetrisch unter Vertauschung zweier Elektronen sein. Eine solche lässt sich durch eine Slater-Determinante der Form  $\Phi = |\phi_1^{(1)} \dots \phi_N^{(N)}\rangle$  darstellen.[73–75] Wird dieser Ansatz in Gl.4.2 eingesetzt, ergibt sich der Hartree-Fock-Ansatz (HF):[76, 77]

$$\hat{F} |\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad (4.3)$$

mit dem Fock Operator  $\hat{F}$  als

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N \left( \hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i) \right) \quad (4.4)$$

Dabei ist  $J_j(i)$  der Coulomb Operator und  $K_j(i)$  der sogenannte Austausch-Operator. Während die Coulomb-Wechselwirkung auch in der klassischen Physik auftritt, ist Austausch ein rein quantenmechanisches Phänomen.

Die Zustände  $\phi_i$  sind bisher unspezifische Ein-Elektronenzustände. Der gängigste Ansatz für  $\phi$  ist als Linierakombination von Atomorbitalen, (LCAO, aus engl. *linear combination of atomic orbitals*), also  $\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_i$ , mit den Koeffizienten  $c_{ri}$ . Die Grundzustandsenergie  $E_0$  des Systems lässt sich dann durch Variation der Koeffizienten nach Raleigh-Ritz approximieren. Die dabei erhaltene Energie ist immer größer oder gleich der tatsächlichen Grundzustandsenergie.

Die für die LCAO-Entwicklung benötigten Atomorbitale sind üblicherweise keine *Slater-type-Orbitale* (STO), welche exakte Lösungen des Ein-Elektronenproblems sind, sondern aufgrund der einfacheren Handhabung eine Superposition von Gauss-Funktionen (GTO). Ein einzelnes Atomorbital wird als Linearkombination mehrerer GTO's und Polarisierungsfunktionen angesetzt, um eine möglichst gute Beschreibung des Zustands zu erreichen. Einsetzen dieses Ansatzes in die HF-Gleichung ergibt die Roothaan-Hall-Gleichung.[78, 79]

Nachteilig am HF-Verfahren sind zwei Dinge: die große benötigte Rechenzeit zur Berechnung von Austausch- und Coulomb-Term für große Systeme bei gleichzeitiger mangelnder Beschreibung der elektronischen Korrelation. Beide Probleme lassen sich in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beheben.

Grundlegender Gedanke der DFT ist es, anstelle der Wellenfunktion das System nur anhand der Elektronendichteverteilung  $\rho(r_1) = N \int \Phi^* \Phi dr_2 \dots dr_n$  zu beschrei-

ben und weiterhin die Gesamtenergie des Systems als Funktional der Dichte zu formulieren,  $E \rightarrow E(\rho)$ : [80]

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (4.5)$$

$V_{ext}(\vec{r})$  enthält dabei die Kern-Elektron-Wechselwirkung sowie eventuell weitere externe Einflüsse,  $F(\rho)$  hingegen beinhaltet die kinetische Energie und alle Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und ist nicht mit dem Fock-Operator  $\hat{F}$  zu verwechseln.  $F(\rho)$  lässt sich zudem weiter aufteilen in Beiträge für welche ein geschlossener analytischer Ausdruck formuliert werden kann, also kinetische Energie und Coulomb-Wechselwirkung, und solche, für die im Rahmen der DFT kein solcher formulierbar ist. Letztere werden im Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{XC}(\rho)$  zusammengefasst, welches im Gegensatz zu HF sowohl Austausch als auch Korrelation beschreibt. [80] Während für wellenfunktionsbasierten Methoden der exakte Grundzustand offensichtlich nur durch eine Wellenfunktion, ausgenommen den Fall entarteter Zustände, beschrieben wird, ist diese Analogie im Fall der Dichte nicht direkt evident. Der Beweis, dass zu einer Dichte  $\rho(r)$  genau ein eindeutig bestimmtes externes Potential zugeordnet werden kann gelang Hohenberg und Kohn, wird daher auch als erstes Hohenberg-Kohn-Theorem bezeichnet. [81] Daraus folgt, dass mit der Grundzustandsdichte alle elektronischen Eigenschaften des Systems definiert sind.

Wie auch für HF ist damit aber noch nicht klar, wie ausgehend von einer Testdichte des Systems zur Grundzustandsdichte gelangt werden kann. Es war also zu zeigen, dass ein Analogon zum Rayleigh-Ritz Verfahren für die Dichte existiert. Dieser Beweis ist als zweites Hohenberg-Kohn-Theorem bekannt. [81]

Mit diesen formalen Grundlagen stellt sich jetzt die Frage, wie eine Testdichte anzusetzen ist, und welche Parameter zur Minimierung der Energie variiert werden müssen. Die natürliche Wahl zur Erzeugung der Dichte sind Ein-Elektronenwellenfunktionen, wie sie auch in den wellenfunktionsbasierten Methoden verwendet werden. Mit diesem Ansatz ergibt sich die Kohn-Sham-Gleichung (KS) als zu lösendes Eigenwertproblem: [80]

$$\left(\hat{T}_i + V_{eff}(\vec{r}_i)\right) \Psi_k(\vec{r}_i) = \epsilon_k \Psi_k(\vec{r}_i) \quad (4.6)$$

wobei  $V_{eff}$  das externe Potential  $V_{ext}$ , die Coulombwechselwirkung, welche in diesem Fall ein Funktional der Dichte ist, und das Austausch-Korrelationsfunktional  $E_{XC}$  enthält. Im Gegensatz zur HF-Gleichung beinhaltet die KS-Gleichung einen Ausdruck für die Korrelation, wie oben erwähnt, und kann wie die Roothaan-Hall-Gleichungen iterativ gelöst werden. Damit ist bei vergleichbarem Aufwand eine deutlich bessere Genauigkeit erreichbar, sofern ein passendes Funktional gewählt wird. Allerdings lässt sich für  $E_{XC}$  kein analytisch geschlossener Ausdruck aufstellen, die Schwierigkeit besteht also darin, aus physikalischen Randbedingungen und passenden Annahmen ein geeignetes Funktional zu erstellen. Zu diesem Zweck existieren

eine Vielzahl möglicher Ansätze.[82]

Die einfachste und historisch erste Wahl ist die *local density approximation* (LDA), wobei  $E_{XC}$  aus dem Modellsystem eines uniformen Elektronengases abgeleitet wird.[83] Für Systeme mit starker Variation der Dichte, wie sie in Molekülen, Atomen und auch den meisten Festkörpern üblich ist, reicht dieser Ansatz zur Beschreibung allerdings nicht aus.

Eine naheliegende Weiterentwicklung ist das Einbeziehen von nicht nur der lokalen Dichte, sondern auch deren Gradienten an jedem Punkt. Bezeichnet wird dieser Ansatz als *generalized gradient approximation* (GGA). Für die genaue Zusammensetzung des Funktionals bestehen hier bereits unzählige Möglichkeiten. Einige weit verbreitete Funktionale dieser Klasse sind `bp86`[84, 85] oder `pbe`[86, 87]. *meta-GGA*'s enthalten zudem noch die kinetische Energie nach KS als Parameter, der bekannteste Vertreter dieser Klasse ist `tpss`[88].

Hybride enthalten neben dem GGA-Ansatz auch noch einen Anteil exakten HF-Austauschs. Diese Funktionale sind üblicherweise nochmals präziser als GGA's in der Vorhersage von Bindungslängen, -energien und Reaktionsbarrieren. Verbreitete Vertreter dieser Klasse sind `b3-lyp`[89–92] und `pbe0`[93]. Der exakte HF-Austausch erhöht den Rechenaufwand aufgrund der Nicht-Lokalität dieser Größe allerdings deutlich.

Parameter aller Funktionale jenseits der LDA werden üblicherweise an beschränkten Testsätzen optimiert. Welches Funktional für eine Rechnung gewählt wird, ist damit häufig systemabhängig.[82] `b3-lyp` beispielsweise wurde an einem Testsatz optimiert, welcher überwiegend organische Moleküle enthielt, eignet sich damit häufig gut zu deren Beschreibung. Übergangsmetallcluster oder Verbindungen welche Übergangsmetalle enthalten, werden damit nicht notwendigerweise gut beschrieben. Sollen quantenchemische Rechnungen mit experimentellen Resultaten verglichen werden oder diese erklären, so ist es häufig sinnvoll mehrere Funktionale hinsichtlich der Beschreibung einer bekannten Eigenschaft des Systems zu vergleichen und anhand dessen ein geeignetes für weitere Rechnungen zu wählen. Dieses Vorgehen wird zwar häufig angewandt, im Gegensatz zu wellenfunktionsbasierten Methoden existiert aber keine hierarchische Vorgehensweise, welche von Stufe zu Stufe genauere Ergebnisse liefert. Das Finden eines passenden Funktionals ist daher häufig zufällig und lässt sich nicht per se systematisieren, stellt daher einen Nachteil der DFT-Methodik dar. In dieser Arbeit wurde dieses Vorgehen insbesondere für die Simulation von UP-Spektren angewandt. Eine Beschreibung des Vorgehens findet sich im Abschnitt über den Ablauf theoretischer Rechnungen.

Die erhaltenen Grundzustandsenergien sind immer nur Energien in einer vordefinierten Geometrie. Soll neben der elektronischen Struktur auch die optimierte Geometrie eines Systems bestimmt werden, so müssen weiterhin die Gradienten der Energie nach den Kernkoordinaten bestimmt werden.[80] Eine optimierte Geometrie wird

durch iteratives Verschieben der Kernpositionen um eine gewisse Strecke entlang des steilsten Gradienten und nachfolgende Neuberechnung der Energien in dieser Anordnung erhalten. Für die effiziente Ermittlung der Gradienten und Auswahl der Schrittlänge existieren optimierte Verfahren.[80]

Zur Vorhersage chemischer Verschiebungen für das XPS wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Rechnungen im vollrelativistischen X2c-Formalismus durchgeführt. X2c bezeichnet dabei einen relativistischen Ansatz mit exaktem zweikomponentigen Hamiltonian für alle Elektronen, dabei muss nicht mehr die Schrödingergleichung sondern die Dirac-Gleichung gelöst werden. Ein vollständiger Überblick über diesen Formalismus ist in dieser Arbeit nicht darstellbar, daher wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.[94–96]

### 4.1.1 Ablauf quantenchemischer Rechnungen

Für alle quantenchemischen Rechnungen wurde in dieser Arbeit das Programmpaket TURBOMOLE[97, 98], V. 7.2,7.4,7.5 verwendet. Zur Optimierung der Strukturen von Molekülen in der Gasphase wurde wie folgt vorgegangen:

- Generierung einer Startstruktur in Avogadro[99]
- Optimierung dieser Struktur mit bp86, def-SV(P) Basis[100]
- Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit aoforce[101, 102] zur Überprüfung, ob ein Minimum vorliegt
- Optimierung mit pbe/b3-lyp/tpss oder anderem Funktional und def2-TZVP[103] Basis, Konvergenzkriterium:  $10^{-8}$

In allen Schritten wurde die RI-Näherung verwendet.[104] Die Vorooptimierung mit bp86 und kleinem Basissatz dient der Zeitersparnis. Werden im nachfolgenden aoforce Schwingungen mit negativen Frequenzen gefunden, so entspricht die ermittelte Struktur einem Sattelpunkt, wurde entlang der negativen Mode verzerrt und erneut optimiert. Konvergierte Minima wurden mit größerer Basis und dem gewünschten Funktional weiter optimiert. Für die meisten in dieser Arbeit vorgestellten berechneten Strukturen wurden das Funktional pbe verwendet.

UP-Spektren wurden aus der elektronischen Struktur, im Rahmen von Koopmans-Theorem, mittels eines Programms von D. Strelnikov simuliert.[105] Dazu wurden die Energien der höchsten besetzten Orbitale als Zentren einer Lorentzfunktion mit der Halbwertsbreite von 0,4eV betrachtet und ein Spektrum durch Summation aller Beiträge zwischen 0 und -15eV erhalten. Die Breite von 0,4eV wurde gewählt, da so eine optimale Übereinstimmung der simulierten und gemessenen Spektren erhalten wurde. In diesen Simulationen sind weder die orbitalspezifischen Ionisationsquerschnitte noch Ausrichtungseffekte berücksichtigt.

Zu beachten ist weiterhin, dass hier immer simulierte Spektren isolierter Moleküle in der Gasphase mit UP-Spektren von Adsorbaten auf Oberflächen verglichen werden. Dies ist nur dann möglich, wenn zwischen Substrat und Adsorbat keine signifikante elektronische Wechselwirkung stattfindet, was der Fall ist für die Adsorption der hauptsächlich untersuchten Porphyrine auf HOPG.

Weiterhin muss bei diesem Vorgehen besonderes Augenmerk auf die Auswahl eines geeigneten Funktionals gelegt werden. Als Kriterium für die Auswahl wurde eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Spektren eines Porphyrinfilms auf HOPG mit dem Gasphasenspektrum definiert. Da Metalloporphyrine, mit Ausnahme des Zentralatoms, nur aus Hauptgruppenelementen bestehen, scheint b3-lyp eine natürliche Wahl. Allerdings konnte dieses Funktional den Valenzbereich der Moleküle nicht ausreichend gut beschreiben, eine gute Übereinstimmung wurde jedoch stets mit pbe erreicht. Genauer wird dies in den entsprechenden Kapiteln dargelegt.

Zwischen den berechneten und experimentellen Spektren besteht weiterhin Unterschiede in der Energieskala: Nullpunkt der Bindungsenergie gemessener Spektren ist stets die Fermi-Energie der Probe, in berechneten jedoch die Vakuumenergie. Dieser Unterschied wird häufig durch Skalierung der Spektren maskiert. Weiterhin ist die spektroskopische Bindungsenergie besetzter Zustände stets positiv, in quantenchemischen Rechnungen allerdings, außer für metastabile Zustände, immer negativ. In dieser Arbeit wurden die berechneten Spektren nicht skaliert, zur Unterscheidung von experimentellen wird die Bindungsenergie in ersteren daher als B.E.\* deklariert, und mit dem der Konvention entsprechenden negativen Vorzeichen dargestellt. Ausgenommen davon sind nur Abbildungen, in welchen berechnete mit experimentellen Spektren verglichen werden, dort sind die berechneten Werte zur besseren Vergleichbarkeit skaliert.

Zur Unterstützung der Interpretation von XP-Spektren wurden zudem chemischen Verschiebungen anhand der Bindungsenergien kernnaher Orbitale bestimmt. Zur Berechnung dieser musste der bereits erwähnte X2c Formalismus verwendet werden, da insbesondere das Co 2p-Orbital einer starken Spin-Bahn-Aufspaltung von etwa 16eV unterliegt und zudem die Geschwindigkeit dieser Elektronen nicht mehr im klassischen Bereich liegt. Im Rahmen nicht- oder skalar-relativistischer Ansätze lassen sich diese Zustände also nicht korrekt beschreiben.

Sowohl bei der Simulation von UP- als auch XP-Spektren wird bei diesem Vorgehen immer nur der N-Elektronen-Anfangszustand betrachtet und die Bindungsenergie im Rahmen von Koopmans-Theorem interpretiert. Für eine vollständige Betrachtung der Ionisation ist das unter Umständen nicht ausreichend. Effekte wie die elektronische Reorganisation im N-1-Elektron-Endzustand oder elektronische und vibronische Anregungen bleiben unbeschrieben. Rechnungen, welche solche Effekte beschreiben sind allerdings sehr aufwendig und waren im Rahmen dieser Arbeit

nicht realisierbar.

## 4.2 Thermische Desorptions-Spektroskopie (TDS)

Bereits eingangs wurde die Bindungsenergie als Maß der Interaktion zwischen Adsorbat und Substrat eingeführt, noch unklar ist allerdings, wie diese experimentell zu bestimmen ist. Eine weit verbreitete Methode hierfür ist die thermische Desorptionsspektrometrie (TDS).

Bei dieser Methode wird das Substrat, meist mit einer linearen Rate, erwärmt und gleichzeitig die Desorptionsrate der adsorbierten Moleküle aufgenommen. Zu Beginn geschah dies noch unter Aufnahme des Partialdrucks der Vakuumkammer bei der Desorption, dabei müssen allerdings die Pumpleistung des Vakuumsystems bekannt und größere Mengen des Adsorbats abgeschieden werden, um verwertbare Signale zu erhalten.[106] Mittels dieser Technik konnten z.B. Multilagenbedeckungen von kleinen Molekülen auf Edelmetalloberflächen untersucht werden.[107, 108] Allerdings sind (Sub)-Monolagenbedeckungen oder reaktive Kanäle auf diese Weise nicht untersuchbar.

Erweitert man das Vakuumsystem allerdings mit einem Massenspektrometer, so lässt sich die Desorption der Adsorbate deutlich sensitiver nachweisen und masseselektiv auflösen. Anwendung finden dabei Quadropolmassenfilter oder gepulst betriebene Flugzeitmassenspektrometer.[65, 109] Vorteil der Erstgenannten ist dabei der kontinuierliche Betrieb und die kompakte Bauweise, Letztgenannte sind meist etwas komplizierter hinsichtlich der Integration in das Vakuumsystem, ermöglichen aber das gleichzeitige Verfolgen eines großen Massenbereichs mit hoher Repetitionsrate.

Von den Oberflächen desorbieren primär neutrale Teilchen. Zum Nachweis im Massenspektrometer werden diese meist mittels einer Elektronenstoßionisationseinheit im Kationen überführt und als solche detektiert.

Prinzipiell eignen sich auch andere Methoden um die Bedeckungsänderung der Oberfläche mit den Adsorbaten zu verfolgen. So können beispielsweise mittels Photoelektronen- oder Schwingungsspektroskopien auch thermisch induzierte Desorptionsprozesse verfolgt werden. Typischerweise sind diese Spektroskopien aber deutlich langsamer als die für TDS minimal verwendbaren Heizraten, es werden also Serien stationärer Spektren mit niedriger Temporauflösung aufgenommen. Häufig finden diese Methoden Anwendung, wenn das Adsorbat entweder stark fragmentiert oder auf der Oberfläche isomerisiert, also die Verfolgung weniger Massenkanäle nur bedingt Aufschluss über die tatsächlich aktivierten thermischen Prozesse geben kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde die thermisch aktivierte Desorption von masseselektiv abgeschiedenen Molekülen mittels eines Extrel-Quadrupols verfolgt. Dafür

wurde die zu untersuchende Probe etwa 2-3cm vor dem Eingang des QMS positioniert und mittels zweier Wolframdrähte resistiv geheizt. Für TDS und das im weiteren Verlauf vorgestellte massenspekttral-aufgelöste TDS (MSTDS), wurde die Auflösung (R) des QMS auf etwa  $R = m/\Delta m = 100$  festgelegt. Dabei ist  $\Delta m$  die Halbwertsbreite des Massensignals.

Die Temperatur wurde von einem K-Typ Thermoelement auf der Probenrückseite aufgezeichnet und an einen PID-Regler weitergeleitet. Dieser regelte die Heizleistung, sodass eine voreingestellte lineare Heizrate zwischen  $0,5$  und  $15\text{Ks}^{-1}$  erzeugt wurde. Da die Temperatur von Probenvorder- und rückseite durch die begrenzte thermische Leitfähigkeit der Probe nicht exakt übereinstimmen, sondern die Probenoberfläche etwa kälter als die Rückseite während der Heizrampe ist, musste die vom Thermoelement aufgezeichnete Temperatur korrigiert werden. Dazu wurde die saubere Probenoberfläche mit der zur Desorption benutzten Heizrate erwärmt und parallel zur Thermolementmessung auch die Temperatur der Probenvorderseite mittels eines Pyrometers (Keller) bestimmt. Dieses verwendet die temperaturabhängige Emission der Probe im Infraroten um daraus die Temperatur eines idealen Schwarzkörpers zu bestimmen. Der in dieser Arbeit fast ausschließlich verwendete HOPG verhält sich im IR-Bereich wie ein solcher. Anhand der Auftragung der beiden Temperaturen gegeneinander kann eine Kalibrationskurve ermittelt werden. Zu beachten ist, dass das Pyrometer erst ab Temperaturen von über  $250^\circ\text{C}$  sensitiv ist. Niedrigere Temperaturen sind damit nicht direkt kalibriert und müssen durch Extrapolation der Kalibrationsgeraden bestimmt werden. Die Temperaturmessung der Probenoberfläche während der Desorption mittels Pyrometer ist nicht möglich. Zwar existiert ein Zugang welcher durch die Stäbe des QMS Sicht auf die Probenoberfläche gewährt, deren IR-Emission wird allerdings durch das hell leuchtende Filament des Ionisators überdeckt.

### 4.2.1 Theoretische Grundlagen der TDS

Grundgleichung zur Beschreibung der thermisch aktivierten Desorption ist die Polanyi-Wigner-Gleichung:

$$r(\theta) = \frac{\partial\theta}{\partial t} = -\nu\theta^n \exp(-E_B/k_B T) \quad (4.7)$$

Hier ist  $r$  die ermittelte Desorptionsrate,  $E_B$  die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat,  $\nu$  der sogenannte Frequenzfaktor,  $n$  die Ordnung der Desorption und  $\theta$  die Bedeckung. Zwischen der absoluten Desorptionsrate und dem Signal des Massenspektrometers wird ein konstanter linearer Zusammenhang angenommen.

Anstelle der Auftragung der Rate gegen die Zeit ist die Auftragung gegen die Temperatur gebräuchlich. Eine lineare Heizrate mit der Steigung  $\beta$  erzeugt eine Temperatur gemäß  $T = T_0 + \beta t$ . Durch Variablentransformation von  $t \rightarrow T$  ergibt sich



$1/\beta$  als zusätzlicher Faktor in Gl.4.7. Für die Ermittlung von Bindungsenergie und Frequenzfaktor aus dieser Methode bestehen mehrere Ansätze, welche nachfolgend besprochen werden.

Bevor allerdings Bindungsenergien und Frequenzfaktoren bestimmt werden können, muss die Ordnung der Desorption bekannt sein, welche Bedeckungs- und systemspezifisch ist.  $n = 0$  wird für die Sublimation von Multilagenbedeckungen gefunden, da dieser Prozess unabhängig von der Teilchenzahl des Adsorbats ist. Multilagen-desorption zeichnet sich daher durch einen exponentiellen Anstieg der Rate bis zum maximalen Wert und darauf folgenden steilen Abfall aus, die Bindungsenergie im Grenzfall dicker Filme entspricht der Sublimationsenthalpie.

Desorption erste Ordnung ist charakteristisch für die Desorption von (Sub)-Monolagenbedeckungen molekularer Adsorbate, sofern diese keine thermisch induzierten Reaktionen wie Dimerisierungen auf der Oberfläche eingehen.

Desorption zweiter Ordnung wird beispielsweise für die rekombinative Desorption von atomar adsorbiertem Wasserstoff auf Metalloberflächen beobachtet. Wasserstoff desorbiert in diesem Fall nicht atomar, sondern meist erst nach Rekombination zweier Adatome zu molekularem Wasserstoff.[110]

Nicht-geradzahlige Ordnungen werden häufig für Prozesse beobachtet, bei denen mehrere Desorptionskanäle vorhanden sind. So ist eine Ordnung zwischen 1 und 2 für Wasserstoff auf verschiedenen Metallen ermittelt worden, da sich mehrere Prozesse überlagern.[111] In diese Fällen handelt sich um formale Ordnungen.  $n > 2$  wird selten beobachtet.

Für die Bestimmung der Ordnung einer Reaktion existieren verschiedene Möglichkeiten. Nach Gl.4.7 ergibt eine Auftragung von  $\ln(r(\theta))$  gegen  $\ln(\theta)$  bei einer konstanten Temperatur eine Gerade mit der Steigung  $n$ . Dieses Vorgehen ist auch als Isothermendarstellung bekannt, ergibt die korrekte Ordnung aber nur auf der Hochtemperaturseite der Desorptionskurve.[112] Bei der Desorption größerer Moleküle ist meist nur eine ganzzahlige Ordnung physikalisch sinnvoll. Die Ordnung lässt sich in solchen Fällen einfacher aus der Form des Spektrums und der Änderung von  $T_m$ , der Temperatur des Desorptionsmaximums, mit variierender Bedeckung ermitteln. Desorption erster Ordnung zeichnet sich hierbei durch konstantes  $T_m$  bei variablem  $\theta$  im Submonolagenbereich aus, zweite Ordnung durch Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen mit zunehmender Bedeckung. Nullte Ordnung folgt dem oben beschriebenen exponentiellen Verlauf.

Aus einer solchen Bedeckungsabhängigkeit des Desorptionssignals lässt sich aber nicht nur die Ordnung der Reaktion, sondern auch  $E_B$  und  $\nu$  bestimmen. Hierfür existieren viele mehr oder weniger stark parametrisierte Methoden.[107, 112]

Ist entweder die Bindungsenergie oder der Frequenzfaktor bekannt oder kann hinreichend genau abgeschätzt werden, so lässt sich der jeweils andere Parameter aus

der *Redhead*-Gleichung ermitteln:[113]

$$E_a = k_B T_m (\ln(\nu T_m / \beta) - 3,64) \quad (4.8)$$

Diese Gleichung wurde experimentell ermittelt und wird häufig für Abschätzungen der Bindungsenergien kleiner Adsorbate auf Oberflächen verwendet. Für diese wird häufig ein Frequenzfaktor von  $\nu = 10^{13} \text{s}^{-1}$  angenommen. Für präzise Werte der Parameter ist diese Methode allerdings ungeeignet.

Eine deutliche Verbesserung der Genauigkeit wird mit sogenannten Heizratenvariationen erzielt. Hierbei werden TD-Spektren bei gleicher Anfangsbedeckung mit verschiedenen Heizraten aufgenommen und die Verschiebung des Signalmaximums verfolgt.  $\beta$  sollte dabei mindestens über zwei Größenordnungen variiert werden. Die Bestimmungsgleichung für  $E_B$  und  $\nu$  ergibt sich durch Ableiten von Gl.4.7 nach der Temperatur. An der Stelle des Maximums gilt  $\frac{\partial r(\theta)}{\partial T} = 0$  und damit im Fall der Desorption erster Ordnung:

$$\frac{\partial r(\theta)}{\partial T} = \nu / \beta \frac{\partial \theta}{\partial T} \frac{E_B}{k_B T^2} \exp(-E_B / k_B T) = 0 \quad (4.9)$$

Implizit wurde hierbei eine Temperaturunabhängigkeit von  $\nu$  und auch  $E_B$  angenommen. Dies ist meist, aber nicht immer gültig.[114–116] Ausnahmen und Besonderheiten werden im weiteren Verlauf des Kapitels dargelegt. Wird nun Gl.4.7 in Gl.4.9 eingesetzt, so ergibt sich nach Umstellen eine Bestimmungsgleichung für die Ermittlung von  $E_B$  und  $\nu$  gemäß:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left( \frac{k_B \nu}{E_B} \right) - \frac{E_B}{k_B T_m} \quad (4.10)$$

Diese Gleichung entspricht einer Geradengleichung der Form  $y = mx + c$  und durch entsprechende Auftragung von  $\ln(\frac{\beta}{T_m^2})$  gegen  $1/k_B T_m$  bei verschiedenen Heizraten kann die Bindungsenergie als Steigung und  $\nu$  aus dem Schnittpunkt mit der  $y$ -Achse erhalten werden.

Vorteil dieser Methode ist die hohe erreichbare Präzision, nachteilig allerdings der Messaufwand. Zudem ist die Variation über mindestens zwei Größenordnungen häufig experimentell nicht realisierbar. Mittels dieser Methode konnten unter Anderem die Bindungsenergien und Frequenzfaktoren der Desorption von verschiedener PAK's oder Alkanen auf HOPG bestimmt werden.[65, 117]

Mit etwas geringerem Aufwand lassen sich  $E_B$  und  $\nu$  bereits aus den zur Bestimmung der Desorptionsordnung vorgenommenen Bedeckungsabhängigkeiten bestimmen. Dafür wird Gl.4.7 logarithmiert und für Prozesse erster Ordnung in der Form:

$$\ln \left( \frac{r(\theta)}{\theta} \right) = \ln(\nu) - E_B / k_B T \quad (4.11)$$

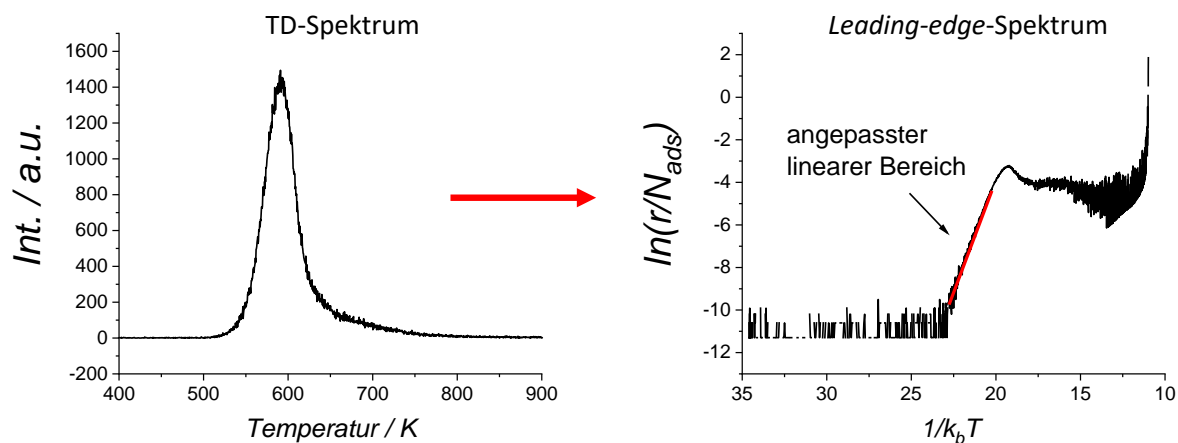


Abbildung 4.1: TD-Spektrum (links) und nach Umformung daraus erhaltenes *leading-edge*-Spektrum (rechts). Die rote Linie zeigt exemplarisch eine lineare Anpassung an den Verlauf der Kurve bei hohen Bedeckungen, aus welcher  $E_B$  und  $\nu$  erhalten werden.

dargestellt. Erneut können  $\nu$  und  $E_B$  aus der Steigung und dem Achsenabschnitt einer Geradenanpassung erhalten werden. Diese Werte sind aber nur im Bereich hoher Bedeckungen, also zu Beginn der Desorptionskurve, hinreichend genau bestimmbar. Daher wird diese Methode häufig als *leading-edge*-Methode bezeichnet.[112] Anwendung fand diese unter anderem bei der Untersuchung von kleinen Molekülen auf HOPG, welche bedeckungsabhängig, und damit im Verlauf eines TD-Spektrums Phasenübergänge aufweisen.[118] Gegenüber der Heizratenvariation sind die erhaltenen Werte möglicherweise weniger genau, dafür mit reduziertem experimentellem Aufwand zu ermitteln und insbesondere im Fall von Systemen welche Phasenübergänge zeigen, verlässlicher.

In der vorliegenden Arbeit wurde fast ausschließlich diese Methode zur Bestimmung von  $E_B$  und  $\nu$  genutzt. Daher ist in Abb.4.1 das Vorgehen zum Erstellen von *leading-edge*-Spektren aus TD-Spektren gezeigt. Zu Beginn der Desorption, also bei hohen Bedeckungen, zeigt sich ein linearer Anstieg, aus dessen Anpassung  $E_B$  und  $\nu$  bestimmt werden. Bei höheren Temperaturen ist diese Form der Anpassung nicht mehr zuverlässig.

Die bestimmten Werte für  $E_B$  und  $\nu$  können nicht nur zum qualitativen Vergleich zwischen Systemen, sondern auch zur quantitativen Interpretation genutzt werden. Einen Überblick über die zugrundeliegenden Überlegungen und erzielbaren Ergebnisse geben die folgenden Abschnitte.

## 4.2.2 Frequenzfaktor

Während die Polanyi-Wigner Gl.4.7 die Desorption phänomenologisch im Rahmen eines Arrhenius-Ansatzes beschreibt, lässt sich diese Prozess auch rein statistisch-

thermodynamisch über die Eyring Gl.4.12 betrachten:[119]

$$r(\theta) = \frac{k_B T}{h} \frac{z^\ddagger}{z^{AS}} \exp(-E_B/k_B T) \quad (4.12)$$

Hierbei ist  $z^{AS}$  die Zustandssumme des Adsorbat-Substrat-Komplexes und  $z^\ddagger$  die Zustandssumme dessen im Übergangszustand zur Desorption. Aus Vergleich mit Gl.4.7 ergibt sich also eine statistische Interpretation des Frequenzfaktors:

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \frac{z^\ddagger}{z^{AS}} \quad (4.13)$$

Prinzipiell lassen sich die Faktoren also berechnen, sofern die Zustandssummen für beide Zustände bekannt sind. Dafür ist aber die Kenntnis der genauen Adsorptionsgeometrie und elektronischen Wechselwirkung von Adsorbat und Substrat notwendig, welche nicht in jeden Fall exakt bestimmbar sind.

Aus diesem Zusammenhang wird deutlich, dass Frequenzfaktoren der Desorption nicht nur von Adsorbat und Substrat, sondern auch von der Bedeckung und Morphologie der Filme abhängen. Je größer die Einschränkung der Freiheitsgrade in einer vorliegenden Adsorptionsgeometrie ist, desto größer wird der Frequenzfaktor. Anschaulich lässt sich das wie folgt erläutern: Durch das Heizen wird dem Adsorbat-Substrat-Komplex Energie zugeführt, welche auf die erreichbaren Freiheitsgrade entsprechend ihres statistischen Gewichts verteilt werden muss. Liegen nur wenige Adsorbate isoliert auf der Oberfläche, so sind die Energieeigenwerte der Translation und 2D-Rotation energetisch niedrig. Bilden sich bei zunehmender Bedeckung Inseln, so werden diese Freiheitsgrade eingeschränkt, die Energieeigenwerte verschieben sich zu höheren Energien. Daher wird die Anregung dieser Freiheitsgrade statistisch unwahrscheinlicher. Es wird mehr Energie auf die restlichen, darunter auch jenen welcher zur Desorption führt, verteilt. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit der Desorption bei einer Temperatur ohne dass sich die Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat verändert.

Eindrücklich konnte dieser Effekt an einem Oligopyridin auf HOPG nachgewiesen werden.[118] Filme dessen zeigen abhängig von der Bedeckung verschiedene Phasen zwischen einem *2D-Gas* (2DG) bei niedrigen Bedeckungen und einem *quasi-quadratischen-Netzwerk* (QQN) im Bereich der vollständigen Monolage. Resultat dieses Phasenübergangs ist eine Verschiebung von  $T_m$  um über 200K, von etwa 500K für das QQN zu über 700K im Fall des 2DG. Durch *leading-edge*-Analyse der TD-Spektren konnten  $E_B$  und  $\nu$  bei verschiedenen Bedeckungen ermittelt werden. Dabei variierten die gemessenen Bindungsenergien für alle Bedeckungen zwischen 230 und 260kJmol<sup>-1</sup> nur gering. Der Frequenzfaktor hingegen betrug bei niedrigen Bedeckungen noch etwa 10<sup>15</sup>s<sup>-1</sup> und erreichte bei hohen Bedeckungen 10<sup>24</sup>s<sup>-1</sup>. Damit verursacht die Einschränkung der molekularen Freiheitsgrade durch die Bildung der kompakten QQN-Struktur den deutlichen Abfall von  $T_m$ .

Für dieses Molekül waren neben der Molekülmasse auch die Rotationskonstanten bekannt, daher konnten diese Veränderungen auch mittels der Zustandssummen des Systems abgeschätzt werden. Die experimentellen Werte für  $\nu$  wurden zwar nicht exakt reproduziert, aber die Verschiebung um  $10^9$  gut beschrieben.

Diese Studie zeigt erneut den Vorteil der Analyse von TD-Spektren mittels der *leading-edge*-Methode gegenüber der Heizratenvariation auf: Um den gleichen Effekt mittels HRV zu bestimmen, müsste für jede Bedeckung eine eigene HRV erstellt werden. Physikalisch sinnvolle Aussagen ließen sich aber nur im Fall der Extreme, also sehr geringer Bedeckung und fast vollständiger Monolage treffen. Dazwischen liegt ein Koexistenzbereich der Phasen für welchen  $T_m$  nicht einer einzigen Phase zugeordnet werden kann. Im Fall der *leading-edge*-Analyse gelingt das, indem in Gl.4.11 anstelle von  $\theta$  die Zahl der Kandidatmoleküle der jeweiligen Phase  $N_{cand}$  berücksichtigt werden.[118]

Im Allgemeinen sind Frequenzfaktoren immer größer oder gleich  $10^{13}$ , wobei für kleine Adsorbate wie CO, O<sub>2</sub> oder NO häufig  $\nu = 10^{13}$  angenommen wird.

### 4.2.3 Bindungsenergie

Muss zur Erklärung der physikalischen Bedeutung des Frequenzfaktors noch die statistische Thermodynamik bemüht werden, so scheint die Interpretation der Bindungsenergie zumindest anschaulich einfacher: Die Bindungsenergie entspricht der Summe der attraktiven und repulsiven Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat. Versucht man aber diese analog zu  $\nu$  exakt zu beschreiben, treten einige Schwierigkeiten auf.

Der für diese Arbeit wichtigste Teil der Wechselwirkungsenergie resultiert aus der *van-der-Waals*-Wechselwirkung, welche wie bereits beschrieben, nicht exakt theoretisch berechnet werden kann. Viele verschieden parametrisierte Ansätze der Beschreibung ergeben hier voneinander abweichende Energien. Ansätze welche die molekulare Polarisierbarkeit verwenden, benötigen dazu eine möglichst exakte elektronische Konfiguration. Damit diese allerdings mit dem Experiment verglichen werden kann, muss die berechnete Adsorptionsgeometrie der real vorliegenden entsprechen, wofür es keine *a-priori* zuverlässige Methode gibt.

Tritt neben dieser quasi-geometrischen Wechselwirkung noch eine signifikante elektronische Interaktion von Substrat und Adsorbat auf, so erschwert dies die Beschreibung zusätzlich, da entsprechende Bindungsbildungen oder Ladungsübertrag exakt beschrieben werden müssen.

Eine solche vollständig theoretische Beschreibung ist zudem aufgrund des hohen Aufwands oft nicht im Rahmen typischer TDS Experimente realisierbar. Häufig wird daher in Ermangelung der theoretischen Möglichkeiten versucht,  $E_B$ -Werte phänomenologisch mit bekannten physikalischen Eigenschaften der Adsorbate zu korrelieren.

Werden Moleküle verglichen, welche sich nur in einem Atom oder einem Substituenten unterscheiden, so wäre z.B. deren Polarisierbarkeit ein mögliches Kriterium. Eine zudem scheinbar naheliegende Größe ist die Veränderung der Adsorbatmasse durch einen solchen Austausch. Der Zusammenhang zwischen Masse und Bindungsenergie ist aber nicht offensichtlich zu erkennen. Die Atommassen gehen zwar direkt in den Wechselwirkungshamiltonian ein, das Resultat dieses Einflusses, ausgenommen Isotopeneffekte, ist aber generell nicht vorherzusagen.

Typische Werte für die Bindungsenergien größerer molekularer Adsorbate auf Oberflächen befinden sich im Bereich einiger eV und sind wechselwirkungsspezifisch.

#### 4.2.4 Massenspektral-aufgelöstes TDS (MSTDS)

Bisher wurden nur solche TD-Spektren diskutiert, bei welchen die Desorptionsrate einer einzelnen Spezies verfolgt wurde. Wird anstelle dessen ein  $m/z$ -Bereich vermessen, können mehrere mögliche Kanäle quasi gleichzeitig verfolgt werden. Die daraus abgeleitete Spektrometrie wird als Massenspektral-aufgelöstes TDS (MSTDS) bezeichnet.

Typischerweise wurde in der vorliegenden Arbeit dafür ein Bereich von 100u in Schritten von 1u und einer Akkumulationsdauer von 25ms abgetastet. Damit wurde ein vollständiges Massenspektrum innerhalb von 2,5s aufgenommen. Bei einer typischen Heizrate von  $5\text{Ks}^{-1}$  beträgt der Temperaturunterschied der Probe zwischen erster und letzter Masse nur 12,5K. Jeder Messpunkt besteht damit aus drei Komponenten:  $m/z$ , Temperatur und Zahl der Ionen im Akkumulationsintervall, im hier folgenden als  $z$ -Wert bezeichnet. Diese Punkte lassen sich als  $x$ - $y$ - $z$ -Diagramm oder *heatmap* darstellen und zeigen die massenspektral aufgelöste Desorption von einer Probe.

Aus diesen Daten lassen sich zudem TD-Spektren und Massenspektren für ausgewählte Bereiche extrahieren. Das entsprechende Vorgehen ist in Abb.4.2 schematisch dargestellt. TD-Spektren für eine Masse können entweder durch Auftragung der  $z$ -Werte aller Punkte mit übereinstimmendem  $m/z$  gegen die Temperatur, oder für einen Massenbereich durch horizontale Summation über den gewünschten Bereich erhalten werden. Massenspektren in einem bestimmten Temperaturbereich lassen sich durch vertikale Summation, also Summation aller  $z$ -Werte von Punkten mit gleicher Masse über einen Temperaturbereich generieren.

Mittels dieser Methode ist es also möglich, mehrere Massenkanäle quasi-simultan aufzunehmen. Damit können z.B. Reaktionen von Adsorbaten oder thermisch induzierte Zersetzungen verfolgt werden. In einer vorhergehenden Arbeit wurden mittels MSTDS beispielsweise die Desorption der Produkte einer Reaktion von Coronen mit atomarem Sauerstoff untersucht.[120, 121] Vorteilhaft gegenüber TDS-Messungen ist dabei, dass ein vollständiges Bild aller desorptiven Kanäle in einem  $m/z$ -Bereich mit

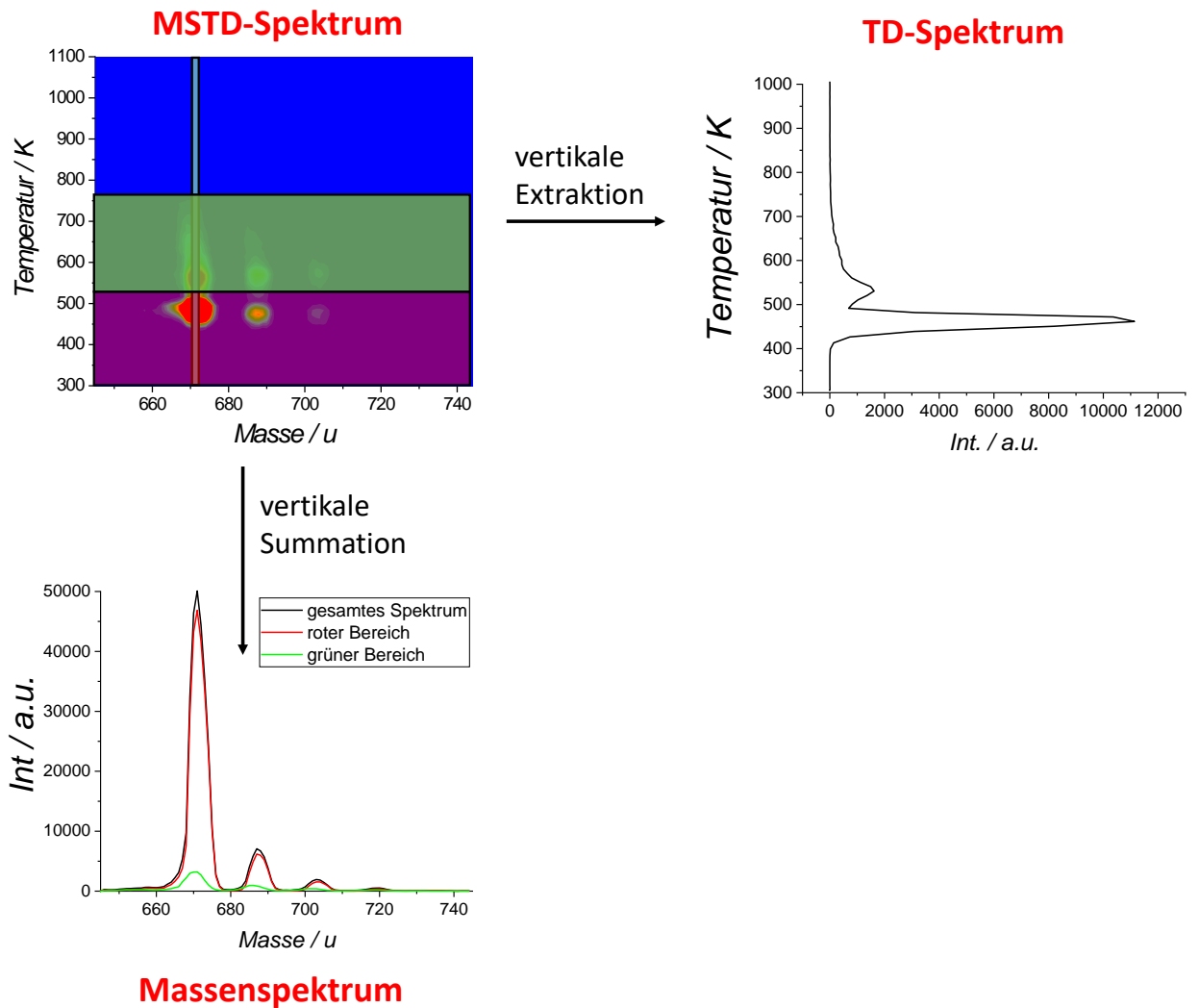


Abbildung 4.2: Exemplarisches MSTDS-Spektrum (oben links) und daraus extrahierte Massen- und TD-Spektren (unten links, oben rechts). Durch Auftragung aller Punkte mit  $m/z = 671u$  kann ein TD-Spektrum für dieses  $m/z$  erhalten werden. Wird hingegen für jedes  $m/z$  über einen ausgewählten Temperaturbereich summiert, werden Massenspektren dieses Bereichs erhalten.

nur einem Spektrum aufgenommen werden kann. Verhältnisse von Produkten relativ zueinander sind damit inhärent konsistent.

### 4.3 Rastertunnelmikroskopie (STM): Grundlagen und Experiment

Mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) wurden Messungen zur Aufklärung der Adsorptionsgeometrie und elektronischen Struktur von in der DEPO I präparierten Proben, an einem Aufbau der Gruppe Wulfhekel am Campus Nord des KIT vorgenommen. Der Aufbau dieses Systems ist bereits an anderer Stelle beschrieben.[122] Zur Verfügung stehen eine Vakuumschleuse, zwei Präparationskammern und eine

STM-Kammer in welcher neben dem eigentlichen ST-Mikroskop auch noch ein Probenhalter zur Aufbewahrung mehrerer Proben vorhanden ist.

Grundlage dieser Mikroskopie ist der quantenmechanische Tunneleffekt, gemessen wird der Tunnelstrom von Elektronen zwischen einer Rastersondenspitze und der Oberfläche in Abhängigkeit des angelegten Potentials, des Abstands zwischen Spitze und Oberfläche sowie der elektronischen Struktur. Zur orts aufgelösten Vermessung einer Probe wird die Rastersondenspitze durch Piezoaktoren entweder bei einer konstanten Höhe oder einem konstanten Tunnelstrom über die Oberfläche bewegt und die entsprechende komplementäre Größe, also Strom oder Höhe aufgenommen. Dadurch lässt sich die elektronische Topographie der Oberfläche vermessen.

Zur Beschreibung dieses Effekts wird meist das Tersoff-Hamann-Modell verwendet, welches eine Weiterentwicklung des Bardeen-Ansatzes darstellt.[123, 124] Angenommen wird dafür, dass die Spitze sich durch einen s-artigen Zustand beschreiben lässt und sich die Zustandsdichte durch Anlegen einer Spannung  $U$  im Bereich der Fermi Energie  $E_F$  nur geringfügig verändert. Innerhalb dieser Annahmen wird der folgende Ausdruck für den Tunnelstrom  $I_T$  gefunden:

$$I_T \propto \rho^s(E_F^s) \cdot \int_0^{eU} |\Psi^P(r_0)|^2 \rho^P(E_F^P + \epsilon) d\epsilon \quad (4.14)$$

Wobei  $\rho^s$  die Zustandsdichte der Spitze und  $\rho^P$  die der Probe ist.

Wird an einem festen Ort die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Spannung vermessen, also die Größe  $\frac{dI}{dU}$  aufgenommen, so lassen sich aus dieser Aussagen über die lokale Zustandsdichte der Probe treffen, da sich durch Ableiten von Gl.4.14 nach dem Potential:

$$\frac{dI}{dU} \propto |\Psi^P(r_0)|^2 \rho^P(E_F^P + \epsilon) \quad (4.15)$$

ergibt.  $\frac{dI}{dU}$  ist in diesem Fall also direkt proportional zur Zustandsdichte der Probe an diesem Ort. Dieses Vorgehen wird auch als *Scanning Tunneling Spectroscopy* (STS) bezeichnet und ist im Bereich der besetzten Zustände vergleichbar mit UPS, für die unbesetzten mit der inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES).

Durch STS lassen sich also die energetischen Zustände einer Oberfläche oder eines Adsorbats auf vermessen. Sofern an jedem Punkt eines STM-Bildes ein STS aufgenommen wird, lässt sich die elektronische Struktur der Probenoberfläche orts- und energieaufgelöst vermessen. Dadurch ist beispielsweise die räumliche Abbildung von einzelnen elektronischen Zuständen möglich. Dieses Vorgehen wird als Gitterspektroskopie oder engl. *grid spectroscopy* bezeichnet.

Im verwendeten Aufbau können Proben bei einer Temperatur von etwa 5,3K untersucht werden. Dazu ist die Probenhalterung durch einen Strahlungsschild vom Rest der Apparatur abgetrennt und auf einem flüssig-Helium gekühlten Kryostat montiert. Messungen bei derart niedrigen Temperaturen ermöglichen das Abbilden einzelner Moleküle auf Oberflächen, da deren thermische aktivierte Diffusion



stark eingeschränkt ist. Zur Grobbewegung der Probe sind am Probenhalter Piezo-Aktoren befestigt, die Rastersondenspitze ist in allen drei Raumrichtungen ebenfalls mit Piezoaktoren verfahrbar.

## 4.4 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopien an Festkörpern

1921 würdigte das Nobelpreiskomitee die Arbeit A. Einsteins zum Photoeffekt mit dem Nobelpreis in Physik.[125] Die Erkenntnis, dass bei der Bestrahlung von Festkörperoberflächen mit Licht erst ab einer bestimmten Wellenlänge Elektronen aus diesem herausgelöst werden und deren kinetische Energie proportional zur Wellenlänge des eingestrahnten Lichts ist, legt die Grundlage für die im folgenden entwickelten Photoelektronenspektroskopien (PES) an Festkörpern. Die Energie welche mindestens nötig ist, um ein Elektron aus einer Festkörperoberfläche abzulösen wird als Austrittsarbeit  $\phi$  bezeichnet und beschreibt die Energiedifferenz zwischen der Bindungsenergie des höchsten besetzten Zustands und der Vakuumenergie. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Photoelektronen ergibt sich zu

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (4.16)$$

mit der Frequenz des eingestrahnten Lichts  $\nu$  und der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper  $E_B$ .

Schon bald stellte man fest, dass die kinetische Energie der emittierten Elektronen einen Stoff- und Wellenlängenspezifischen Verlauf aufweist, welcher Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der untersuchten Probe ermöglicht. Für diese Anregungen muss üblicherweise Licht jenseits des sichtbaren Bereichs im UV- oder Röntgenbereich verwendet werden da die meisten Austrittsarbeiten größer als 3eV sind.[126] Abb.4.3 gibt einen schematischen Überblick über die Prozesse, welche unter diesen Bedingungen angeregt werden. Möglich ist beispielsweise, dass die Anregung zur Ionisation der Probe führt indem ein Elektron aus einem kernnahen oder Valenzorbital in einen ungebundenen Zustand angeregt wird. Da bei diesem Prozess Photoelektronen entstehen, bezeichnet man die davon abgeleiteten Spektroskopien nach den dafür verwendeten Strahlungsbereichen entweder als Röntgen- (XPS) oder Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS). Beide Spektroskopien wurden in dieser Arbeit ausgiebig verwendet und werden in zwei folgenden Unterkapiteln genauer behandelt.

Die kinetische Energie  $E_{kin}$  eines Elektrons welches aus einem Zustand **A** emittiert wurde, hängt bei diesen Spektroskopien gemäß Gl.4.16 von der Anregungswellenlänge ab. Daher wird in Spektren typischerweise  $E_B$  und nicht  $E_{kin}$  aufgetragen. Zu beachten ist, dass Probe und Spektrometer üblicherweise elektrisch verbunden sind

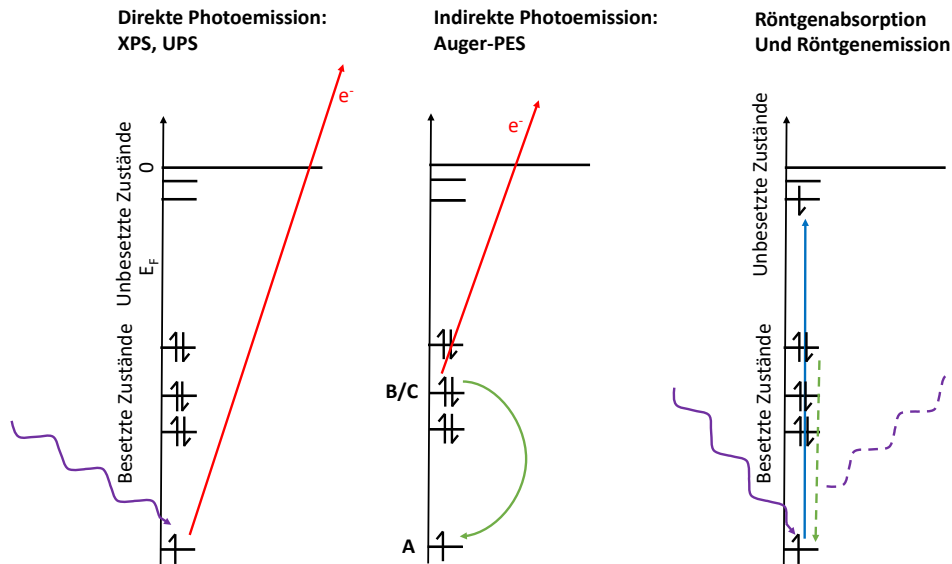


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der durch Röntgenstrahlung in Festkörpern induzierten Prozesse: direkte und indirekte Photoemission, Röntgenabsorption und Röntgenemission. Violette Linien stellen die Röntgenstrahlung dar, grüne Relaxationsprozesse und blaue eine innere Anregung.

und solange Ladungen austauschen, bis beide das gleiche Potential aufweisen, damit also die Differenz der Austrittsarbeiten null ist.

Wurde durch Röntgenstrahlung ein Elektron aus einem kernnahen Zustand emittiert, so verbleibt an diesem Atom eine elektronische Fehlstelle in einer Schale **A**, das Atom befindet sich in einem angeregten Zustand endlicher Lebensdauer. Durch Übergang eines Elektrons aus einem besetzten Zustand **B** mit niedrigerer Bindungsenergie in den unbesetzten Zustand **A** wird diese Fehlstelle besetzt. Dabei muss allerdings die Differenz der Bindungsenergien und der Impulskomponenten des Elektrons zwischen den beteiligten Orbitalen abgegeben werden. Dies kann entweder durch Emission eines Photons oder durch Emission eines weiteren Elektrons aus Zustand **C** geschehen. Der erste Prozess entspricht der Röntgenemission, der zweite dem Auger Effekt.

Der Auger Effekt wurde unabhängig von L. Meitner und P. Auger beschrieben.[127, 128] Im Gegensatz zu direkten Photoelektronen ist die kinetische Energie von Auger-Elektronen nicht wellenlängenabhängig. Die kinetische Energie hängt nur von der Energiedifferenz zwischen **A** und **B** sowie der Bindungsenergie von **C** ab. Auger-Signale werden üblicherweise wie folgt benannt: *Element ABC*. Beispielsweise werden Auger-Elektronen des Kohlenstoffs als C KLL bezeichnet. Dabei wird die Fehlstelle im C 1s (K-Schale) durch ein Elektron aus einem 2p-Zustand gefüllt (L-Schale) und ein weiteres 2p-Elektron emittiert. Ein Sonderfall des Auger-Effekts ist der Coster-Kronig-Übergang, bei dem die Schalen **A** und **B** identisch sind.[129] Auger-Spektroskopie kann für leichte Elemente komplementär zu XPS eingesetzt werden, XPS ist mittlerweile jedoch deutlich verbreiteter.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Energiedifferenz bei dem geschilderten Prozess auf ein Elektron übertragen und kein Photon emittiert wird, ist von der Ordnungszahl des ionisierten Elements abhängig. Schwerere Elemente emittieren bevorzugt Photonen, leichtere Elektronen.[130] Emittierte Röntgenstrahlung kann also genauso wie die Photoelektronen zur Charakterisierung einer Probe genutzt werden. Dabei ist die mittlere freie Weglänge eines Photons deutlich größer als die eines Elektrons im Festkörper. Röntgenemissionsspektroskopien werden daher zur Untersuchung von Volumeneffekten von Festkörpern verwendet, für Messungen an Oberflächen, wie sie in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind diese Spektroskopien also eher ungeeignet. Reicht die Energie der verwendeten Strahlung nicht aus, um ein Elektron aus einem gebundenen Zustand zu ionisieren, so ist auch die Anregung in unbesetzte Valenzzustände möglich. Diesen Effekt nutzende Spektroskopien werden als Röntgenabsorptionsspektroskopien (XAS) bezeichnet, da die Messgröße hierbei die Abschwächung eines Röntgenstrahls definierter Energie durch eine massive Probe ist. Für diese Spektroskopien sind Quellen erforderlich, welche über einen großen Wellenlängenbereich hoch-brilliant Strahlung liefern. Meist sind dies Teilchenbeschleuniger wie Synchrotrons. XAS ist wie XES ebenfalls primär für die Untersuchung von Volumeneffekten relevant.

Wird mittels XAS die Anregung eines Elektrons in den Valenzbereich und gleichzeitig das Auffüllen der Fehlstelle durch einen strahlenden Prozess mittels XES verfolgt, so gelangt man zur resonanten inelastischen Röntgenstreuung (RIXS).[131] Aufgrund der formalen Ähnlichkeit zum Raman-Prozess wird diese Spektroskopie häufig auch als Röntgen-Raman bezeichnet. Damit lassen sich beispielsweise Isotopen- und Temperatureffekte in Wasser oder Mischungen an Phasengrenzen in Solarzellen untersuchen.[132, 133]

Während XAS, XES und RIXS-Prozesse zwar in jeder Probe unter Röntgenbestrahlung ablaufen, sind für die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme nur die oberflächensensitiven XP- und UP-Spektroskopien relevant. Daher widmen sich die folgenden Abschnitte dem experimentellen und theoretischen Grundlagen dieser Methoden. Bevor allerdings XPS und UPS beschrieben werden, folgt eine kurze Übersicht über einige für beide Methoden relevante Bereiche: den inelastischen freien Weg von Elektronen in Festkörpern, die Bestimmung der kinetischen Energie von Elektronen mittels eines Halbkugelanalytators und die Erzeugung von hochenergetischer Strahlung im Labor.

#### 4.4.1 Inelastischer freier Weg

Im Gegensatz zu Photonen werden Elektronen deutlich effektiver elastisch und inelastisch an Kernen und Elektronen in einer Probe gestreut. Während inelastische Prozesse nur den Impuls des Elektrons ändern, führen elastische Streuungen zu ei-

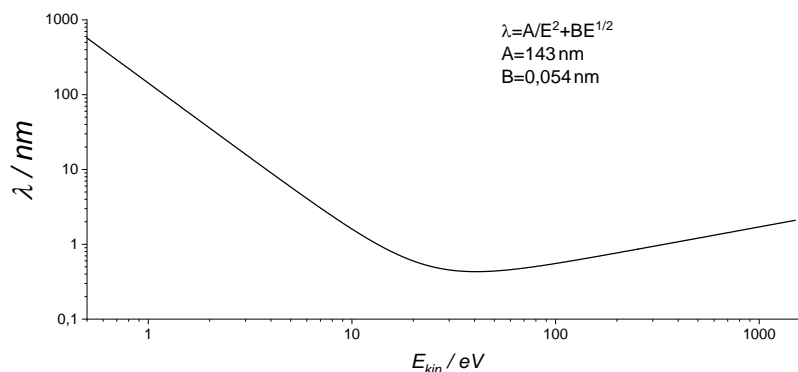


Abbildung 4.4: Verlauf des IMFP in nm für verschiedene kinetische Energien, ermittelt nach den Parametern für Elemente aus [134].

nem Energieübertrag von den Elektronen auf die Probe, Gl.4.16 beschreibt diese Elektronen also nicht mehr korrekt. Für XPS und UPS relevant sind daher nur solche Elektronen, die den Festkörper ungestreut verlassen. Zur Abschätzung der Eindring- oder Informationstiefe von Photoelektronenspektroskopien in Festkörpern wird daher der inelastische freie Weg (IMFP) herangezogen. Dieser beschreibt die mittlere Länge des Weges welchen ein Elektron in einem Festkörper bekannter Dichte zurücklegt ohne mindestens ein Mal gestreut zu werden.

Wird ein Elektron von einem Atom im Abstand  $x$  zur Oberfläche emittiert, so ist die Wahrscheinlichkeit  $p$ , dass dieses ungestreut durch die Oberfläche tritt proportional zu:

$$p \sim \exp(-x/\lambda) \quad (4.17)$$

wobei  $\lambda$  der IMFP bei einer gegebenen kinetischen Energie ist. Die Gesamtzahl aller ungestreut emittierten Elektronen ist damit:

$$\int_0^\infty p dx \sim \int_0^\infty \exp(-x/\lambda) dx = -\lambda \exp(-x/\lambda) \quad (4.18)$$

Also direkt proportional zu  $\lambda$ , das negative Vorzeichen ist für absolute Wahrscheinlichkeiten irrelevant.

Zur Beschreibung dieses IMPF existieren eine Vielzahl von Modellen und Studien, da die exakte Wechselwirkung aber energie- und oberflächenspezifisch ist, sind diese Studien für die Abschätzung der tatsächlichen Werte meist unbrauchbar. Stattdessen wird die Eindringtiefe häufig anhand experimenteller Daten abgeschätzt. Die meistverbreitete Datenbank hierfür ist eine Publikation von Seah und Dench aus 1979 welche gemessene Werte des IMFP für verschiedene Materialien vorstellt.[134] An den Verlaufs von IMFP gegen  $E_{kin}$  lässt sich eine Funktion der Form  $\lambda = \frac{A}{E^2} + B\sqrt{E}$  anpassen, wodurch im Prinzip für jede kinetische Energie ein IMPF erhalten werden kann. Charakteristisch für den Verlauf der Kurve ist ein ausgeprägtes Minimum zwischen 10 und 50 eV mit einem IMFP von etwa einer Monolage und einem darauf folgenden Anstieg, Abb.4.4.

Obwohl diese Studie eine der meistverwendeten Quellen für IMFP in XPS-Studien ist, so werden diese Daten durchaus kontrovers diskutiert. IMFP wurden experimentell üblicherweise durch die *overlayer*-Methode bestimmt.[135] Dabei werden verschiedene nominelle Bedeckungen einer Substanz auf eine Probenunterlage aufgebracht und die Abschwächung des Signals eines Elements, welches nur im Substrat vorhanden ist, mit zunehmender Filmdicke verfolgt. Kritisch ist hierbei, dass die lokale Schichtdicke meist unbekannt ist, also durchaus Inseln mit großer und kleiner Dicke auf dem Substrat vorliegen können, wodurch das Gesamtsignal nicht mehr repräsentativ ist. Zudem, oder womöglich auch aus Folge dessen, existieren für manche Elemente mehrere konkurrierende Werte, welche aus heutiger Sicht nicht mehr zu beurteilen sind.[134] Besonders kritisch sind diese Ungenauigkeiten für die Lage und Form des Minimums der Kurve. Je nach Autor liegt dieses im Bereich von UP-Elektronen, leicht darüber oder existiert schlicht nicht, da die Kurve bei niedrigeren Energien nicht wieder ansteigen sollte. Weiterhin umfasst die Datenbasis nur eine beschränkte Anzahl organischer Verbindungen und wird in Anpassungen zwischen diesen und den anorganischen differenziert, ergeben sich mitunter deutliche Unterschiede in den Parametern A und B.[134]

Als Konsequenz ergibt sich daraus eine Art experimenteller Kompromiss: Die Seah und Dench Referenz wird häufig genutzt um Intensitätsverhältnisse im XPS zwischen verschiedenen Signalen abzuschätzen. Soll jedoch eine detailliertere XP-Analyse oder ein UPS zu XPS-Vergleich vorgenommen werden, so werden IMFP oft für das relevante System explizit bestimmt. Dazu wird häufig ein Film definierter Dicke präpariert und die Signalattenuation wellenlängenabhängig vermessen.[136] Diese Methode ermöglicht hohe Genauigkeiten, benötigt aber eine Strahlungsquelle mit breitem zugänglichem Spektrum, typischerweise ein Synchrotron. Diese lag für die vorgestellte Arbeit nicht vor, daher wurde wie folgt vorgegangen: Für XPS wurde die Seah/Dench Referenz verwendet, im Fall des UPS wurde die Signalintensität zwischen dem Submonolagen- und mehrere Multilagen dicken Filmen verglichen. Für die untersuchten Porphyrine wurde dabei meist beobachtet, dass die Intensität der Molekülsignale nicht signifikant mit der nominellen Schichtdicke zunahm. Daher wurde UPS für diese Systeme als Sonde der obersten Schichten klassifiziert. XPS weist bei den untersuchten  $E_{kin}$  eine Eindringtiefe von 3-5nm und damit mehrerer Monolagen auf.

#### 4.4.2 Halbkugelanalysator

Neben der absoluten Anzahl ermittelter Photoelektronen ist in den meisten Spektroskopien vor allem deren kinetische Energie von Interesse. Durch Bestrahlung von Anionen in der Gasphase mit Licht im sichtbaren Bereich entstehen vorwiegend langsame Photoelektronen, welche mittel magnetischer Flaschen oder *velocity-map*-

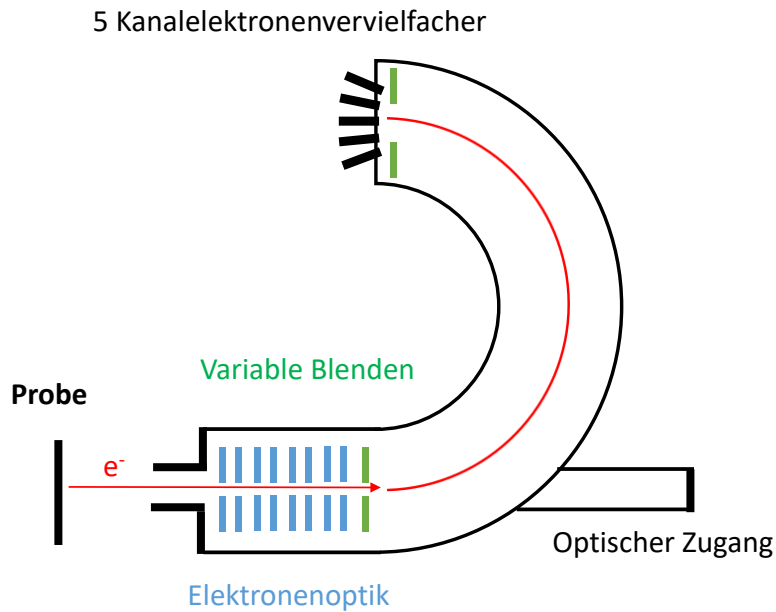


Abbildung 4.5: Schema des verwendeten Halbkugelanalyators: von der Probe emittierte Elektronen werden von einer Elektronenoptik fokussiert und retardiert, eine Blende variabler Größe begrenzt die Zahl der in den eigentlichen HKA eintretenden Elektronen. Elektronen mit passender kinetischer Energie werden transmittiert und durch fünf Kanalelektronenvervielfacher nachgewiesen. Vor diesen ist ebenfalls eine variable Blende angebracht. Ein optischer Zugang mit Bleiglasfenster vereinfacht die Positionierung der Probe.

*imaging*-Aufbauten analysiert werden können. Diese Aufbauten wären zwar für UPS noch praktikabel, die deutlich schnelleren Elektronen welche im XPS erzeugt werden sowie der dafür notwendige dynamische Bereich von über 1000eV sind damit aber nicht gut auflösbar. In diesem Bereich werden heute hauptsächlich Halbkugelanalytoren eingesetzt.

Grundsätzlich besteht ein solcher aus zwei konzentrischen Halbkugeln zwischen welchen eine Potentialdifferenz angelegt wird, Abb.4.5. Zudem ist dem eigentlichen Analysator eine Elektronenoptik zur Fokussierung der Elektronen und eine Lochblende variablen Durchmessers vorangestellt. Mittels der Blende lässt sich die Zahl der einfallenden Elektronen sowie die räumliche Ausdehnung des Eintrittspunkts begrenzen.

Werden den beiden Kugeln mit den Radien  $R_1$  und  $R_2$ , der Index 1 bezieht sich dabei auf die kleinere Kugel, Spannungen  $V_1$  und  $V_2$  angelegt, so ergibt sich ein elektrisches Feld  $E(r)$  zwischen beiden gemäß:

$$E(r) = -\frac{V_2 - V_1}{R_2 - R_1} \cdot \frac{R_1 R_2}{r^2} \quad (4.19)$$

Ein Elektron passiert diesen Aufbau auf der Kreisbahn mit Radius  $r_p = (R_2 + R_1)/2$  und der kinetischen Energie  $E_p$  genau dann, wenn sich die durch das elektrische Feld ausgeübte Kraft und die Zentripetalkraft ausgleichen. Daraus ergibt sich die

folgende Relation:[137]

$$e(V_1 - V_2) = E_p \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (4.20)$$

Elektronen mit einer deutlich von  $E_p$ , der sogenannten Passenergie, abweichenden Energie werden nicht transmittiert. Nachgewiesen werden die Elektronen mittels eines Kanalelektronenvervielfachers. Zur Aufnahme von Spektren sind zwei Betriebsmodi möglich: der Betrieb bei variabler oder konstanter Spannungsdifferenz des Analysators. Diese Modi werden entsprechend als *Constant Retard Ratio-* (CRR) oder *Constant Analyser Energy-*Modus (CAE) bezeichnet.

Die Spannungsänderung im CRR-Modus führt dabei zu einer Energieabhängigkeit der Energieauflösung, da diese von  $E_p$  abhängt.[138] Je geringer der verwendete Wert von  $E_p$  ist, desto geringer ist auch die instrumentell bedingte Verbreiterung der Signale. In der Praxis ist dies meist unerwünscht. Daher wird in den meisten Experimenten der CAE-Modus gewählt. Hierbei bleibt die eingestellte Spannungsdifferenz gleich, variiert wird eine Bremsspannung zwischen Probe und Eingang des Halbkugelanalysators. Elektronen welche diesen passieren, weisen damit immer die gleiche kinetische Energie auf.

Neben der konstanten Auflösung über den gesamten Energiebereich weist CAE noch einen weiteren Vorteil auf: Elektronen deren Energie nur geringfügig von  $E_p$  abweicht werden auf etwas kleineren oder größeren Radien ebenfalls transmittiert. Damit können neben den Elektronen mit  $E_p$  bei  $r_0$  auch bei  $r_0 \pm n \cdot dr$  Elektronen mit einer definierten Energie von  $E_p \pm n \cdot dE$  nachgewiesen werden. Damit lässt sich die Zahl der Elektronen pro Energieintervall ohne zusätzlichen Messaufwand erhöhen.

In dieser Arbeit wurde als Analysator ein Omicron EAS 125-System mit fünf Kanalelektronenvervielfachern verwendet. Für XPS-Messungen wurden Passenergien von 50eV für Übersichtsspektren und 10eV für XP- und UP-Einzelspektren verwendet. Die instrumentell bedingte Halbwertsbreite in XPS Experimenten beträgt unter diesen Umständen 1,5eV. Hochaufgelöste UP-Spektren (HRUPS) wurden mit einer Passenergie von 2eV aufgenommen. Die Auflösung im UPS ist im Bereich einiger 100meV, wurde aber nicht genau bestimmt.

### 4.4.3 Strahlungsquellen

Hochbrillianten monochromatische Röntgen- und Ultraviolettstrahlung kann an einem Synchrotron oder anderen Teilchenbeschleunigern durch *insertion devices* wie Wiggler oder Undulatoren erzeugt werden. Damit sind nicht nur hochaufgelöste energieabhängige UPS- und XPS Messungen, sondern auch gleichzeitig ortsaufgelöste Aufnahmen möglich. Ein solcher Aufbau bietet zwar viele Vorteile, ist aber nicht laborkompatibel. Hier werden kompaktere und einfacher zu betreibende Quel-

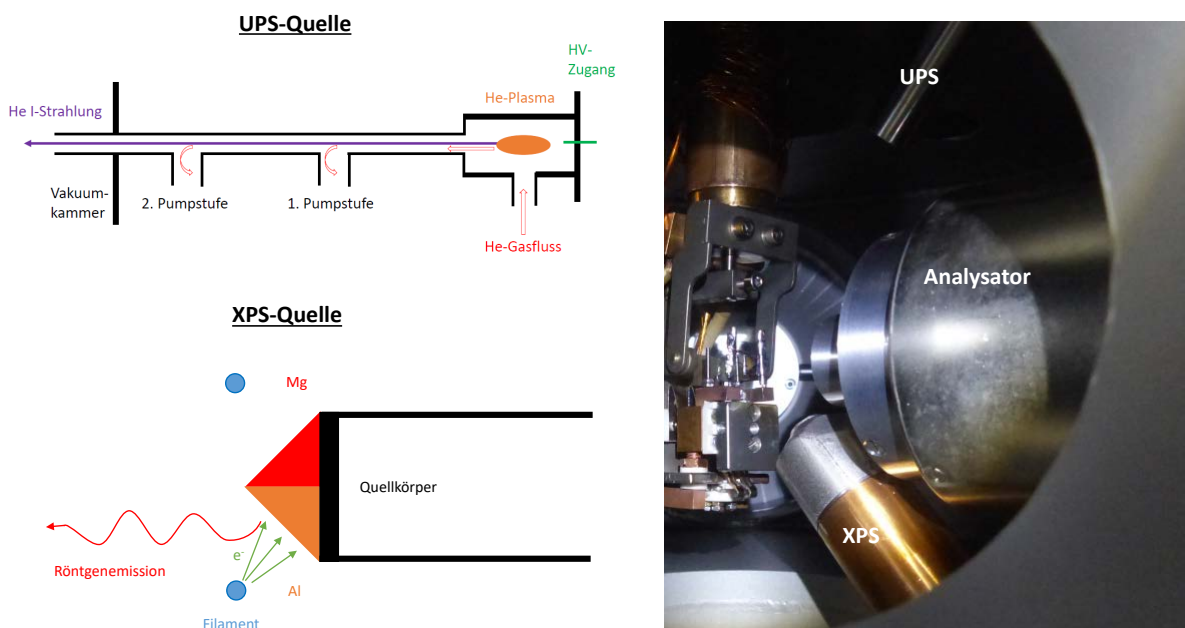


Abbildung 4.6: Schemata der verwendeten Quellen für ultraviolettes Licht und Röntgenstrahlung sowie deren Positionierung im Vakuumsystem. Eine Helium-Gasentladung wurde als He I-Quelle verwendet, Röntgenstrahlung durch eine Mg  $K_{\alpha}$ -Quelle erzeugt.

len benötigt.

Abb.4.6 zeigt Schemata der in dieser Arbeit verwendeten Strahlungsquellen und deren Positionierung im Vakuumsystem relativ zum Analysator.

Röntgenstrahlung wurde mittels einer Röntgenanode erzeugt. Dafür werden thermische Elektronen durch eine Hochspannung in Richtung einer Metallanode beschleunigt und lösen dort kernnahe Elektronen ab. Die entstandenen Fehlstellen werden unter Emission eines Photons mit charakteristischer Energie gefüllt. Übliche Metalle sind Aluminium und Magnesium mit der jeweiligen  $K_{\alpha}$ -Linie bei 1486,6 und 1253,6eV.[139] In dieser Arbeit wurde eine Zwillingsanode verwendet, durch welche sowohl Mg  $K_{\alpha}$  als auch Al  $K_{\alpha}$  erzeugt werden kann, genutzt wurde jedoch ausschließlich Mg  $K_{\alpha}$ -Strahlung. Die Quelle ist nicht mit einem Monochromator versehen, daher gelangen neben der intensiven Strahlung mit 1253,6eV auch noch deren Satelliten sowie hochenergetische Bremsstrahlung auf die Probe. Der intensivste Mg  $K_{\alpha}$ -Satellit liegt 8,5eV zu höheren Energien verschoben und zeigt etwa 9% der Signalintensität der Hauptlinie.[140] Von der Kammer wird die Quelle durch eine dünne Aluminiumfolie abgetrennt.

Quelle des für UPS verwendeten ultravioletten Lichts war eine Helium-Gasentladung. Hierfür wurden einige mbar Helium in einem Quarzglasröhrchen durch eine 5kV-DC-Hochspannung zur Gasentladung angeregt. Diese emittiert abhängig vom Druck He I und He II Strahlung bei 21,2 und 40,8eV. In dieser Arbeit wurde der Druckbereich so gewählt, dass überwiegend He I entstand. Für diesen Energiebereich existieren allerdings keine hinreichend transparenten Fenster, die Gasentladungsquelle



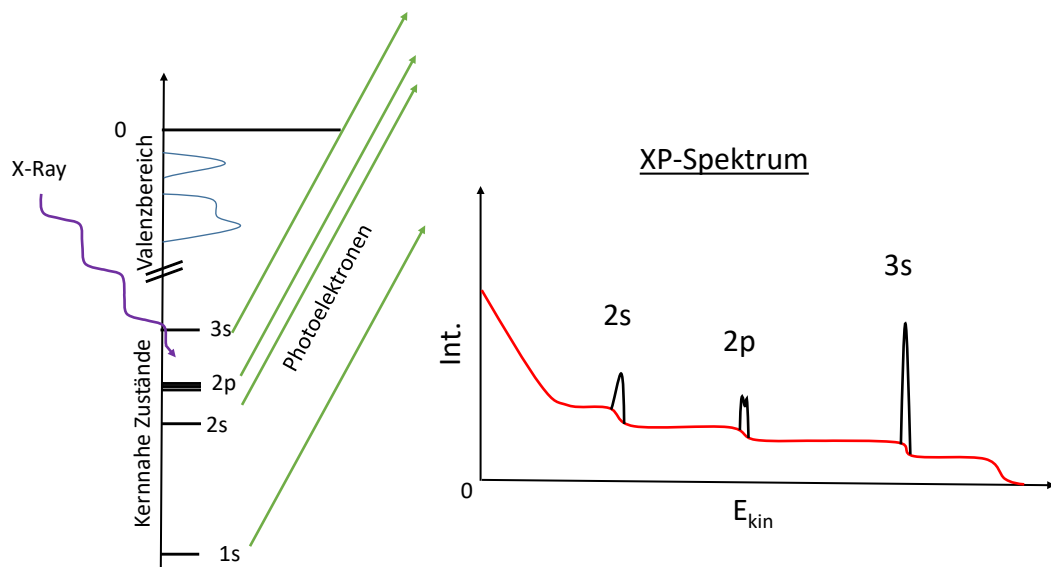


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der im XPS verfolgten Prozesse und der daraus resultierenden Verteilung der Elektronen. Die rot eingezeichnete Linie stellt den Hintergrund der Messung aufgrund von elastisch gestreuten Elektronen dar.

kann somit nicht vom Vakuumsystem getrennt werden. Daher befinden sich zwischen der Entladungsregion und Kammer zwei Zugänge am Glasröhrchen über welche eine differentielle Pumpstufe realisiert werden kann. Dafür wird als erste Pumpstufe eine Drehschieberpumpe und als zweite eine Turbomolekularpumpe angeschlossen. Der Kammerdruck während der Gasentladung betrug üblicherweise  $2 \cdot 10^{-7}$  mbar.

## 4.5 Grundlagen der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS ist heute eine Standardmethode der chemischen Analyse zur Ermittlung von Stöchiometrien und Bindungsverhältnissen in Proben. Pionier auf diesem Gebiet war K. Siegbahn, welcher diese Technik in den 1950ern bedeutend weiterentwickelte und 1981 dafür mit dem Nobelpreis in Physik geehrt wurde.

Abb.4.7 zeigt schematisch den für XPS genutzten Effekt und ein daraus resultierendes Spektrum. Durch Interaktion mit der Röntgenstrahlung werden kernnahe Elektronen und solche in Valenzorbitalen aus der Probe emittiert und als intensive Signalmaxima detektiert, deren Bindungsenergie ergibt sich nach Gl.4.16. Elektronen welche vor Verlassen des Festkörpers elastisch gestreut werden tragen zum rot gezeichneten Hintergrund bei.

Die Verschiebung der Bindungsenergie eines Orbitals in einer Verbindung relativ zu einer Referenz, häufig dem Reinstoff, wird als chemische Verschiebung bezeichnet und ermöglicht Rückschlüsse auf die chemische Umgebung des ionisierten Atoms.[141]

Bindet dieses beispielsweise deutlich elektronegativerer Partner, so erfährt das ionisierte Orbital eine reduzierte Elektronendichte in der direkten Umgebung gegenüber der Situation im Reinstoff und ist aufgrund der reduzierten repulsiven Wechselwirkung zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Aus den Signalintensitäten  $I_i$  der Atome lassen sich Stöchiometrien der Probe ableiten:[137]

$$I_i = c\sigma_i\Phi\lambda(E_{kin})Tn_i \quad (4.21)$$

dabei ist  $\sigma_i$  der Ionisationsquerschnitt des betrachteten Orbitals,  $\Phi$  ein Winkelverteilungsfaktor,  $\lambda(E_{kin})$  der IMFP,  $T$  die Transmissionswahrscheinlichkeit des Analysators für ein Elektron mit  $E_{kin}$ ,  $c$  eine Proportionalitätskonstante und  $n_i$  die Stoffmenge des Elements in der Probe. Diese Gleichung beschreibt prinzipiell auch die Signalintensitäten im UPS.

Ionisationsquerschnitte kernnaher Zustände sind nicht sonderlich sensitiv auf die chemische Umgebung und lassen sich daher durch Rechnungen an Atomen annähern. Üblicherweise werden die tabellierten Werte von Yeh und Lindau oder Scofield verwendet.[142, 143] Der winkelabhängige Faktor  $\Phi$  ergibt sich nach:

$$\Phi = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\beta}{4}(3\cos^2(\Theta)) - 1 \right] \quad (4.22)$$

$\beta$  ist hierbei ein orbitalabhängiger Asymmetrieparameter der ebenfalls bei Yeh und Lindau tabelliert ist.[142]  $\Theta$  ist der Emissionswinkel der Elektronen, in allen Messungen dieser Arbeit wurde unter  $\Theta = 90^\circ$  gemessen. Winkelabhängige XPS Messungen können Aufschluss über chemische Tiefenprofile geben oder zur Bestimmung des IMPF genutzt werden.

Die Transmissionsfunktion des Analysators wird vom Hersteller mit  $T \sim E_k^{0,99}$  angegeben.[137] Die aufbauspezifische Konstante  $c$  kürzt sich bei der Bestimmung relativer Stöchiometrien und ist daher nicht von Belang. Bevor auf diese Art Stöchiometrien bestimmt werden können, muss der Hintergrund des Signals entfernt werden. Um diesen vom Signal zu trennen wurde entweder ein linearer Hintergrund oder ein *Shirley*-Hintergrund abgezogen. Letztere beschreibt den Verlauf prinzipiell besser, ist aber nur bei ausreichend intensiven Signalen anwendbar.

Quantenmechanisch lässt sich der ablaufende Prozess wie folgt beschreiben:[144]

$$\omega(E) \sim \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (4.23)$$

$\omega(E)$  ist die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang aus dem Initialzustand  $\Psi_i$  in den Endzustand  $\Psi_f$ ,  $\Delta$  ist die durch das Photon erzeugte Störung des Systems, welche üblicherweise als Potenzreihe des Elektromagnetischen Felds angesetzt wird. Röntgenphotonen weisen typischerweise Wellenlängen  $\leq 1\text{nm}$  auf, im Gegensatz zu optischen Photonen ist ihre Wellenlänge also nicht groß gegenüber der Ausdehnung des

untersuchten Objekts. Die Reihenentwicklung von  $\Delta$  kann daher nicht nach dem ersten Glied abgebrochen werden, sondern muss im Sinne der korrekten Beschreibung auch höhere elektrische-, magnetische- und Kopplungsterme berücksichtigen.[145]  $\Psi_i$  ist der initiale N-Elektronen-Grundzustand,  $\Psi_f$  hingegen wird häufig als Produkt eines N-1-Elektronenzustands und einer Ebenen Welle für das emittierte Elektron angesetzt.

Solche Rechnungen ergeben prinzipiell nicht nur korrekte chemische Verschiebungen und Signalintensitäten, sondern beschreiben auch die im XPS typischen Satelliten. Als Satelliten werden Signale bezeichnet welche Übergängen entsprechen, bei denen der N-1-Elektronenzustand nicht im Grund- sondern in einem angeregten Zustand vorliegt. Dabei wird die Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen als zusätzliche chemische Verschiebung erhalten. Für HOPG charakteristisch ist der  $\pi$ -*plasmon shake up* Satellit mit einer chemischen Verschiebung von etwa 5eV.[146] Weiterhin häufig sind Multiplett-Satelliten bei Metallen, Metalloxiden und Schweratomen oder *charge-transfer*-Anregungen.[144, 147, 148]

Diese Rechnungen sind aber äußerst aufwändig und im Rahmen üblicher experimenteller Arbeiten häufig nicht möglich. Zur Bestimmung von chemischen Verschiebung wurden in dieser Arbeit daher nur die in Kap.4 beschriebenen Rechnungen unter-  
nommen.

Abschließend sind noch einige experimentelle Parameter zur Nachvollziehbarkeit festzuhalten: Übersichtsspektren wurden mit einer Schrittweite von 1eV, Passenergie von 50eV und 200ms Akkumulationszeit pro Punkt aufgenommen. Spektren einzelner Spezies wurden mit 10eV Passenergie und 0,1eV Schrittweite aufgenommen. Unter Berücksichtigung der natürlichen Linienbreite der Mg  $K_\alpha$ -Strahlung und der Auflösung des Analysators ergibt sich eine instrumentell bedingte Halbwertsbreite der Signale von 1,5eV. Abweichungen von dieser Breite implizieren das Vorliegen von entweder mehr als einer chemisch unterscheidbaren Spezies, unaufgelösten Satelliten oder Lebensdauer-effekte der Fehlstelle. Kalibriert wurden XP-Spektren an der C 1s Linie des HOPG mit dem Maximum bei 284,7eV.[146]

## 4.6 Grundlagen der Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS)

Im Gegensatz zu XPS werden im UPS nur Valenzzustände der Probe spektroskopiert. Diese Zustände werden zwar im XPS ebenfalls abgebildet, aufgrund der deutlich höheren Ionisationsquerschnitte im Ultravioletten ist UPS zur Analyse jedoch besser geeignet.[142]

Abb.4.8 stellt schematisch die vom UPS geprobten Zustände und ein UP-Spektrum

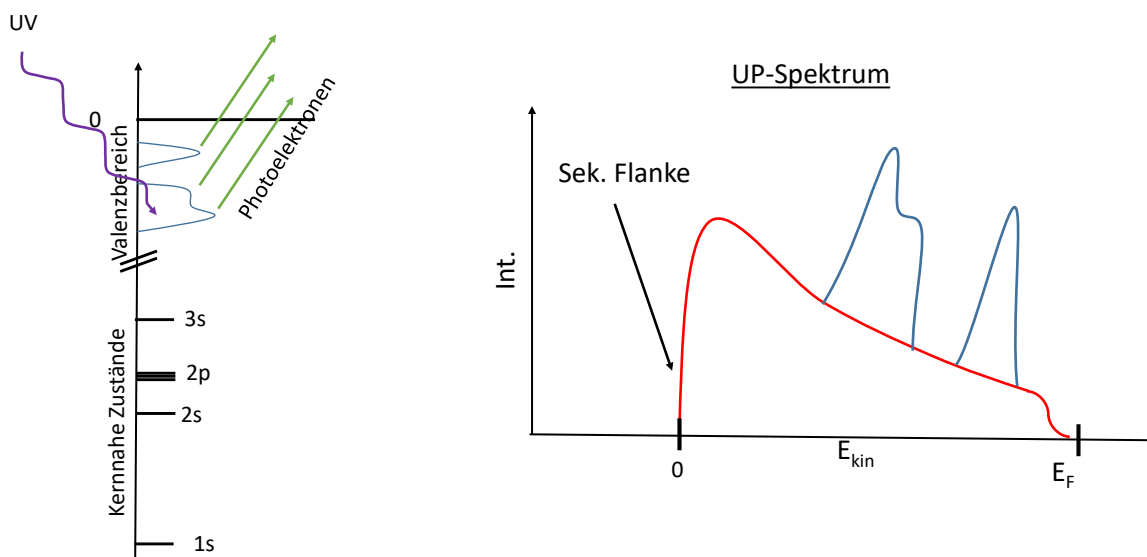


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der durch UPS abgebildeten Prozesse und der daraus resultierenden Verteilung der kinetischen Energie. Die rote Linie stellt den elastischen Hintergrund dar. Anhand der Breite des Spektrums zwischen der Fermi Energie  $E_F$  und der sekundären Flanke lässt sich die Austrittsarbeit der Probe bestimmen.

dar. Im Gegensatz zu den kernnahen Zuständen unterliegen Valenzzustände starker Hybridisierung, daher werden keine energetisch scharfen Zustände sondern ausgehende Bänder abgebildet.

Die Bindungsenergie der Zustände lässt sich analog zu XPS gemäß Gl.4.16 bestimmen. Daneben lässt sich mittels UPS auch die Austrittsarbeit der Probe anhand der Breite  $B$  des Spektrums zwischen Fermi Energie ( $E_F$ ) und sekundärer Flanke ( $SF$ )  $B = E_F - SF$  bestimmen:

$$\Phi = h\nu - B \quad (4.24)$$

Dabei ist die sekundäre Flanke die höchste Bindungsenergie, bei welcher noch Elektronen von der Probe emittiert werden. Austrittsarbeiten variieren zwischen etwa 2 und 6eV, und entsprechen der Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und der Bindungsenergie des höchsten besetzten Zustands, sind damit also vergleichbar zur Ionisierungsenergie von Teilchen in der Gasphase.[126] Durch Adsorbate kann die Austrittsarbeit in Folge der Ausbildung oder Ausrichtung von Dipolmomenten und aufgrund deren Polarisierbarkeit verändert werden, beschreiben lässt sich dies durch das Topping-Modell.[149] Eine genauere Erläuterung erfolgt in Kap.6.3.

Im Gegensatz zu XPS können im UPS Zustände der Adsorbate nicht ohne weiteres von denen des Substrats unterschieden werden, UP-Spektren bestehen meist aus einer Überlagerung beider. Im Rahmen dieser Arbeit wurden UPS Messungen ausschließlich auf HOPG durchgeführt. Dessen intensivstes Signal liegt dabei bei einer Bindungsenergie von etwa 14eV, weiterhin sind auch noch deutlich schwächere  $\pi$ - und  $\sigma$ -Zustände bei niedrigeren Bindungsenergien bis 3eV erkennbar. Im Bereich

von 0 bis 3eV Bindungsenergie weist der HOPG keine Zustände auf, Signale in diesem Bereich entsprechen damit ausschließlich denen der Adsorbate.[150, 151] In den meisten Messungen dicker Filme ist trotz der beschränkten Eindringtiefe des UPS das HOPG Signal bei etwa 14eV erkennbar. Ursache dessen ist, dass die Grundfläche des abgeschiedenen Films meist kleiner ist als die im UPS abgebildete Fläche. Zwischen vielen Metallsubstraten und Adsorbaten findet bei der Chemisorption eine Hybridisierung von Oberflächen- und Adsorbatzuständen statt, welche zum Erscheinen spezifischer Zustände führt. Auf HOPG finden solche Prozesse nicht statt, HOPG wird daher als inertes Substrat betrachtet.

Quantenmechanisch lässt sich der UPS-Prozess analog zum XPS nach Gl.4.23 beschreiben. Im UV ist die Wellenlänge der verwendeten Strahlung aber groß gegenüber der Ausdehnung des untersuchten Systems, damit lässt sich dieser Vorgang prinzipiell analog zu Anregungen im optischen Bereich behandeln. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das allerdings aufgrund des Aufwands nicht versucht, stattdessen wurden UP-Spektren, wie in Kap.4 beschrieben, auf Basis der berechneten Grundzustandsdichten simuliert.

Übersichts-UP-Spektren wurden mit einer Schrittweite von 0,1eV und einer Akkumulationszeit von 200ms pro Punkt bei einer Passenergie von 10eV aufgenommen. Für kleinere Ausschnitte des Spektrums wurden Akkumulationszeit und Schrittweite verringert und eine höhere Zahl an Durchläufen gemessen. Für hochaufgelöste UP-Spektren (HRUPS) um den Bereich des spektroskopischen HOMO wurde üblicherweise eine Passenergie von 2eV und Schrittweite von 0,05eV gewählt. Bei allen Messungen wurde zwischen Probe und Erde eine zusätzliche Beschleunigungsspannung von etwa 7,6eV angelegt, um die Elektronen effektiver von der Oberfläche zu entfernen.

## 4.7 XPS an nichtleitenden Proben

Implizit wurde bei allen bisher diskutierten Überlegungen die Neutralisation der entstandenen Elektronenfehlstelle durch die Umgebung angenommen. Für dünne Schichten auf leitenden oder halbleitenden Oberflächen findet dieser Prozess auch hinreichend schnell statt. Im zeitlichen und räumlichen Mittel ist die Probe somit neutral und die zu Beginn des Kapitels diskutierten Überlegungen sind gültig. Der Elektronenübertrag wird in diesen Systemen meist entweder durch direkten Kontakt von Fehlstelle und leitender Unterlage, oder bei dickeren Schichten nichtleitender Adsorbate, durch Tunneln vom Substrat zur Fehlstelle vermittelt.[152]

Adsorbate auf schlecht leitenden Oberflächen und auch ein großer Teil nichtmetallischer anorganischer Funktionsmaterialien[153] weisen für diese Prozesse eine deutlich zu geringe Leitfähigkeit auf. Daher werden die durch Röntgenstrahlung aus

der Probe emittierten Elektronen nicht mehr ausgeglichen, die Probe lädt sich auf. Im hier verwendeten experimentellen Aufbau beträgt der Neutralisationsstrom bei XPS-Messungen von dünnen Adsorbatfilmen auf HOPG bis zu 100nA, Aufladungen der Probe geschehen also nicht langsam, sondern auf der Zeitskala des Experiments nahezu instantan.

Daraus ergeben sich mehrere Probleme:[154, 155]

- Verschiebung der Signale: Durch das Aufladen erfahren die emittierten Elektronen ein zusätzliches externes Potential, welches deutlich größer als typische chemische Verschiebungen sein kann. Zwischen Probe und Spektrometer liegt zudem ein Potential an.
- Signalverbreiterung: Die Lebenszeit von Fehlstellen und das, lokal variierende, Vorliegen von Fehlstellen in der direkten Umgebung des betrachteten Orbitals induzieren eine Verbreiterung der Signale. Typische Kenngrößen für die spektrale Auflösung des Experiments sind nicht mehr gültig.
- Reduktion der Signalintensität: Durch die zusätzlichen lokalen Fehlstellen entstehen neue Streuzentren für die Elektronen, die Zahl der ungestreuten nimmt ab.
- Veränderung der Ionisationsquerschnitte: Das anliegende lokale Feld beeinflusst die Ionisationswahrscheinlichkeiten und damit die relativen Intensitäten.
- Materialveränderungen: Feldinduziert kann es zur chemischen Reaktion mit Adsorbaten aus dem Restgas oder spontanen Entladungen mit hohen Stromdichten kommen.

Ein besonders anschauliches Beispiel ist die Farbveränderung von KBr-Pellets im XPS. Diese eigentlich transparenten Presslinge verfärben sich ohne Elektronenkompensation mit der Zeit bläulich, ein sichtbares Indiz für das Entstehen von Ladungszentren.

Zur Kompensation dieser Aufladung existieren mehrere Ansätze. Eine Möglichkeit ist das Anpressen von Drahtgittern aus guten Leitern an oder in die Oberfläche der Probe.[155] Ist das Gitter fein genug, kann so die gesamte Probenfläche effektiv mit einer kompensierenden Erde verbunden werden. Häufig ist aber nur eine Kompensation in unmittelbarer Nähe des Gitters erreichbar, die Methode ist daher nicht uneingeschränkt anwendbar, aber vor allem in Hochdruckexperimenten wie z.B. *near ambient pressure*-XPS unverzichtbar. Bei diesen Experimenten ist die deutlich geläufigere, und mittlerweile standardmäßig in neuen Experimenten integrierte, Technik der Kompensation durch thermische Elektronen aufgrund des hohen Drucks nicht möglich.

Thermische Elektronen können recht einfach durch resistives Erhitzen von Oberflächen mit geringer Austrittsarbeit erzeugt werden. Häufig verwendete Materialien

sind W-Drahnte, auch mit Th-Dotierung, oder LaB<sub>6</sub> Kristalle. Wolframdrahnte sind gegenüber LaB<sub>6</sub> günstiger und leichter zu ersetzen, LaB<sub>6</sub> weist jedoch mit 2,4eV eine gegenüber 4,55eV für W deutlich geringere Austrittsarbeit und damit einen stärkeren Emissionsstrom bei niedrigeren Arbeitstemperaturen auf.[126, 156] Der emittierte Strom  $J$  lässt sich durch die Richardson-Gl.4.25, temperaturabhängig beschreiben.

$$J = AT^2 e^{\frac{-\Phi}{k_B T}} \quad (4.25)$$

Hier ist die  $A$  die Richardson Konstante. Eine Abschätzung für deren Betrag nach S. Dushman zusammen mit Gl.4.25 ergibt die Richardson-Dushman-Gl.4.26.

$$J = \frac{4\pi m k_B^2 e}{h^3} T^2 e^{\frac{-\Phi}{k_B T}} \quad (4.26)$$

So erzeugte Elektronen können mittels einer elektrostatischen Führung in Richtung der Probe gelenkt werden. Durch Variation der Emittertemperatur lässt sich der Strom anpassen, sodass die durch Röntgenstrahlung erzeugten Fehlstellen kompensiert werden. Dafür muss das Filament während der gesamten XPS-Messdauer betrieben werden. In der Praxis gestaltet sich die exakte Kompensation schwierig, stattdessen wird typischerweise ein etwas größerer Strom verwendet, die Probe wird dadurch leicht negativ aufgeladen. Das zwischen Probe und Kathode entstehende Potential reicht aus, um die langsamen Elektronen effektiv zu streuen. Die negative Aufladung ist selbstlimitierend.

In üblichen Aufbauten zur Neutralisation der Aufladung sind die Kathoden räumlich und thermisch von der Probe getrennt. In der vorliegenden Arbeit konnte das jedoch aufgrund des explorativen Charakters der Messungen noch nicht realisiert werden. Stattdessen wurde ein W-Filament am Probenhalter im Abstand von etwa 30mm angebracht, siehe Abb.4.9(a). Elektrostatische Linsen zur Führung der Elektronen werden damit überflüssig. Von Nachteil ist aber, dass die thermische Entkopplung von Probe und Glühkathode nicht gegeben ist. Über die Aufhängung des Filaments ist eine Wärmebrücke vorhanden. Wärmeübertrag durch Strahlung lässt sich ebenfalls nicht verhindern. Im Laufe einer Messung kann die Probe bei maximaler Leistung Temperaturen von bis zu 200°C erreichen, wodurch thermisch induzierte Prozesse aktiviert werden können. Bei allen Messungen wurde daher auf kurze Messzeiten und möglichst niedrige Filamenttemperaturen geachtet. Temperaturen von bis zu 100°C sind so aber nicht zu verhindern. Zukünftige Messungen sollten daher externe Glühkathoden verwenden. Eine einfach realisierbare und preisgünstige Variante wäre die Verwendung ausgedienter Sputterquellen. Diese sind bereits mit einer Fokusoptik und Filamentkontrolleinheit ausgestattet, es müsste nur die Beschleunigungsspannung geerdet werden.

Gemein ist allen Kompensationsmethoden, dass die entstehende Neutralisierung oder Teilaufladung nicht a priori quantifiziert werden kann, es müssen also interne

Standards zur Kalibrierung verwendet werden. Werden Festkörperproben im Vakuum untersucht, finden sich auf deren Oberflächen diverse Kohlenstoffverunreinigungen durch Lösungsmittel, Pumpenöl oder weitere  $C_nH_m$ -Spezies. Deren Signal bei  $284,8 \pm 0,2 \text{ eV}$  wird als *adventitious carbon* bezeichnet und, sofern keine besser definierten Spezies verfügbar sind, als Kalibrationspunkt verwendet. Pulver hingegen werden in UHV meist auf vakuumkompatiblen Kohlenstoffklebepunkten fixiert, deren charakteristisches C 1s XPS-Signal dient dann als Referenz.

Eine weitere, in dieser Arbeit untersuchte, Möglichkeit der Probenfixierung von Pulverproben für XPS-Messungen stellen KBr-Presslinge dar, welche in der anorganischen Analytik zur Aufnahme von Festkörper-FTIR-Spektren standardmäßig eingesetzt werden. Hergestellt werden solche Proben durch Verreiben der zu untersuchenden Substanz mit etwa 400mg KBr im Mörser und anschließender Kompression zu einem Pressling. Diese Methode ist bisher nicht literaturbekannt.

Gegenüber leitenden Kohlenstoffklebepunkten weisen diese Presslinge eine Reihe von Vorteilen auf: Sie sind komplementär zu FTIR-Messungen, chemisch eindeutig charakterisiert und weisen zusätzlich zum C 1s auch noch K und Br-Spezies mit exakt bekannten Bindungsenergien als Kalibrationspunkte für die Ladungskompensation auf. Die Bindungsenergien von KBr werden auf Messungen an KBr-Kristallen referenziert.[157]

XPS probt nur die obersten 1-10nm einer Probe, gegenüber FTIR kann die notwendige Probenmenge also deutlich reduziert werden, wenn die Probe nicht mit der gesamten KBr-Menge vereinigt, sondern nur in die oberste Schicht eingebracht wird. Mitunter werden weniger als 1mg Substanz verwendet.

Ein Bild des Probenhalters mit Aufnahmeschacht für KBr-Presslinge und Wolframfilament ist in Abb.4.9(a) dargestellt. Der Aufnahmeschacht weist nach vorne hin eine Aussparung in Größe des XPS-Fokus auf und befindet sich etwa 30mm vom Filament entfernt. Dieses besteht aus sechs Wicklungen Wolframdraht und ist an zwei Ta-Stehern angebracht. Thermoemission wird durch das Anlegen einer Spannung im Bereich von 0-8V erreicht. Filamenttemperaturen, welche mittels eines Pyrometers bestimmt wurden, mussten aufgrund der von 1 verschiedenen Emissivität des Wolframs im IR gemäß Gl.4.27 korrigiert werden.[158]

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_B} + \frac{\lambda}{c} \cdot \ln(\epsilon_{\lambda T}) \quad (4.27)$$

Dabei ergibt sich die Temperatur des Filaments  $T$ , aus der ermittelten Schwarzkörpertemperatur  $T_B$  über eine Berücksichtigung der wellenlängenabhängigen Emissivität  $\epsilon_{\lambda T}$ .  $c$  ist eine Konstante und beträgt  $14380 \mu\text{m K}$ . Pyrometer verwenden üblicherweise Wellenlängen um 650-680nm,  $\epsilon_{\lambda T}$  kann in diesem Bereich mit 0,4 angenähert werden.[159]

Abb.4.9(b) zeigt eine Serie von XPS-Messungen an KBr-Presslingen im Bereich des C 1s und K 2p-Signals. K 2p spaltet aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in ein Li-



niendublett auf, C 1s weist keine gut definierte Form auf, da es den erwähnten undefinierten Kohlenstoffverunreinigungen entspricht. Messungen ohne Kompensation sind um bis zu 20eV gegen die Referenzpositionen verschoben. Abb.4.9(b) und (c) zeigen Auftragungen für die C 1s und K 2p-Verschiebungen in Abhängigkeit der Filamenttemperatur  $T_{fil}$  und des Emissionsstroms, ermittelt nach Gl.4.26. Zu erkennen ist, dass die Verschiebung  $\Delta B.E.$  schon bei berechneten Emissionsströmen  $<0,05A$  stark abnimmt. Größere Ströme führen zu einer leichten Überkompensation von 2-3V. Der minimale Unterschied zwischen den  $\Delta B.E.$  Werten für Kohlenstoff und Kalium resultiert vermutlich aus der ungenau definierten Kohlenstoffreferenz. In weiteren Messungen wurden alle Spektren stets für beide Kalibranten ausgewertet, die gezeigten beziehen sich aber auf die nach K 2p korrigierte Verschiebung. Anzumerken ist, dass die angegebenen Werte des Emissionsstroms nicht den tatsächlich auf der Probe ankommenden entsprechen, sondern nur die nach Gl.4.26 ermittelten sind. Für eine Abschätzung der realen Ströme müssten Geometrie von Filament und Probe berücksichtigt werden. Da die absoluten Werte jedoch nicht von Interesse sind, relevant ist nur, dass die Verschiebung kompensiert und kalibriert werden kann, wurde auf eine solche Abschätzung verzichtet.

Da die effiziente Kompensation der positiven Aufladung erreicht und mittels der Kalibranten quantifiziert werden konnte, wurden Referenzmessungen an bereits auf HOPG gut untersuchten Systemen vorgenommen. Abb.4.10 zeigt den Vergleich von Co 2p<sub>3/2</sub>- und N 1s-Spektren von CoTPP-Multilagen auf HOPG ohne Ladungskompensation und CoTPP in einer KBr-Matrix mit dieser. Signale von Multilagen auf Oberflächen entsprechen den Signalen der Reinsubstanz, da ab einer ausreichenden Schichtdicke der dem Oberflächeneinfluss unterliegende Bereich nicht mehr im XPS detektiert wird.

Beide Präparationsmethoden erzeugen nahezu identische Signale im XPS. Zwischen den Signalmaxima liegt eine Verschiebung von etwa 0,3eV, welche vermutlich auf die Genauigkeit der für die Kalibrierung verwendeten Referenzwerte zurückzuführen ist. Eine Reaktion der Moleküle mit der Matrix oder eine thermisch induzierte Zersetzung scheint nicht stattzufinden. Abgesehen von dieser minimalen Verschiebung, stimmen die Form der Signale und deren Breite in allen Messungen gut überein.

Pellets erzeugen gegenüber der Multilagen auf HOPG ein deutlich intensiveres Signal, welches auf die deutlich größere aktive Probenfläche und eingesetzte Substanzmenge zurückzuführen ist. Dieser Effekt weist auf einen entscheidenden Vorteil der Pressling-Methode hin: Spektren können in guter Qualität in kurzer Zeit, also geringer Röntgenexposition, erhalten werden. Strahlungsinduzierte Sekundärprozesse können damit deutlich reduziert werden, wodurch die Anwendung der Methode bei labilen Systemen attraktiv ist.

Nachdem mittels dieser Studien die Zuverlässigkeit von Neutralisationskonzept und den KBr-Presslinge als Probenträger nachgewiesen wurde, konnten komplexere Sys-

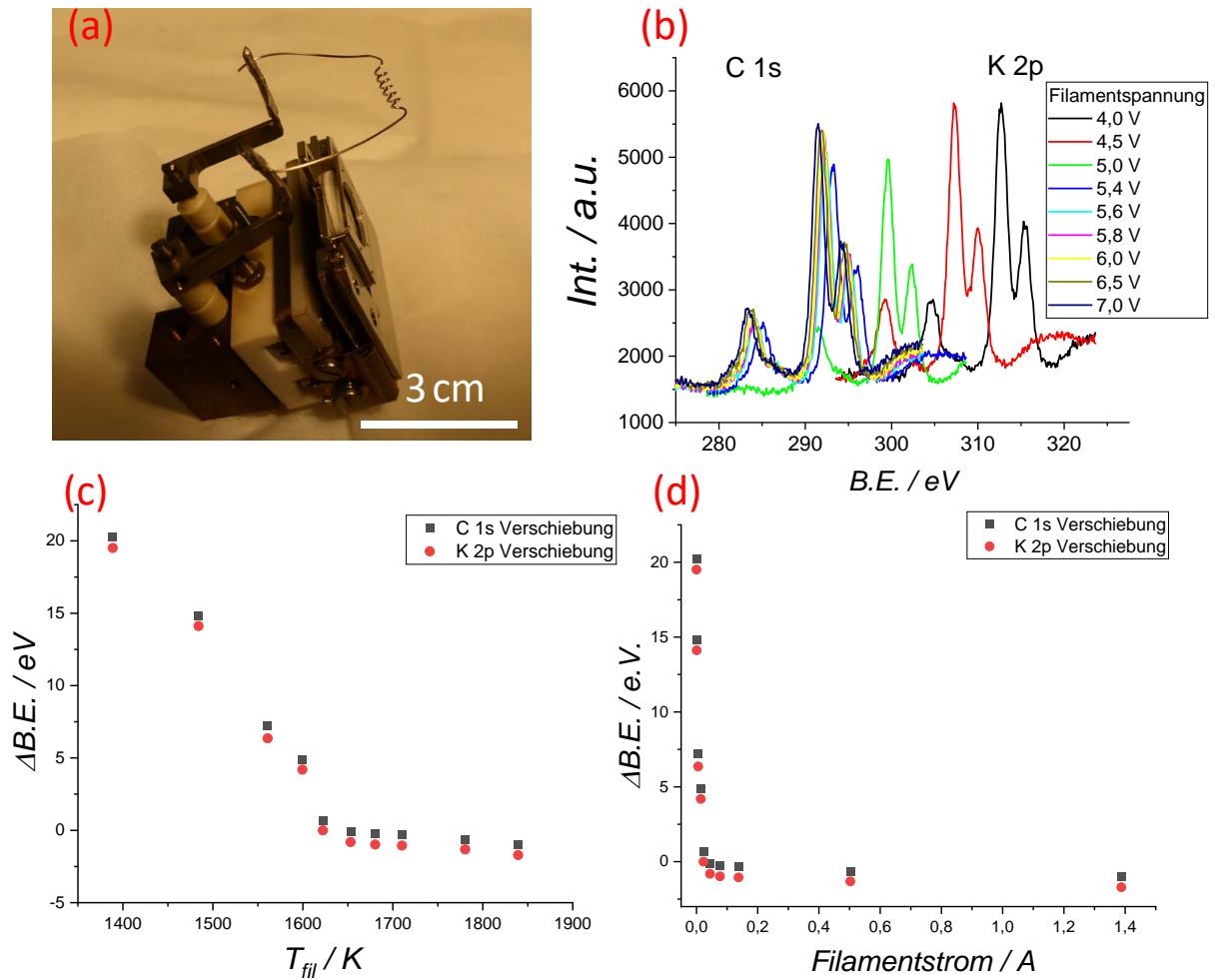


Abbildung 4.9: Aufbau des Probenhalters für XPS-Messungen an KBr-Presslingen (a), sowie mehrere Ansichten zur aufladungsinduzierten Verschiebung der Signale im XPS (b-d). Der Probenhalter besteht aus einer geschlitzten Aufnahme für die Pellets mit einer zum Spektrometer zeigenden Aussparung. Die Ladungskompensation gelingt über Thermoemission von Elektronen aus einem gewundenen Wolframdraht. XP-Spektren der C 1s und K 2p Region in Abhängigkeit von der Filamentemission sind daneben dargestellt. Auftragungen der ermittelten Verschiebungen zu den Referenzen sind darunter in Abhängigkeit von Filamenttemperatur und berechnetem Emissionsstrom abgebildet. Die ab etwa 1600 K einsetzende negative Überkompensation wird bereits durch kleine Emissionsströme erreicht.

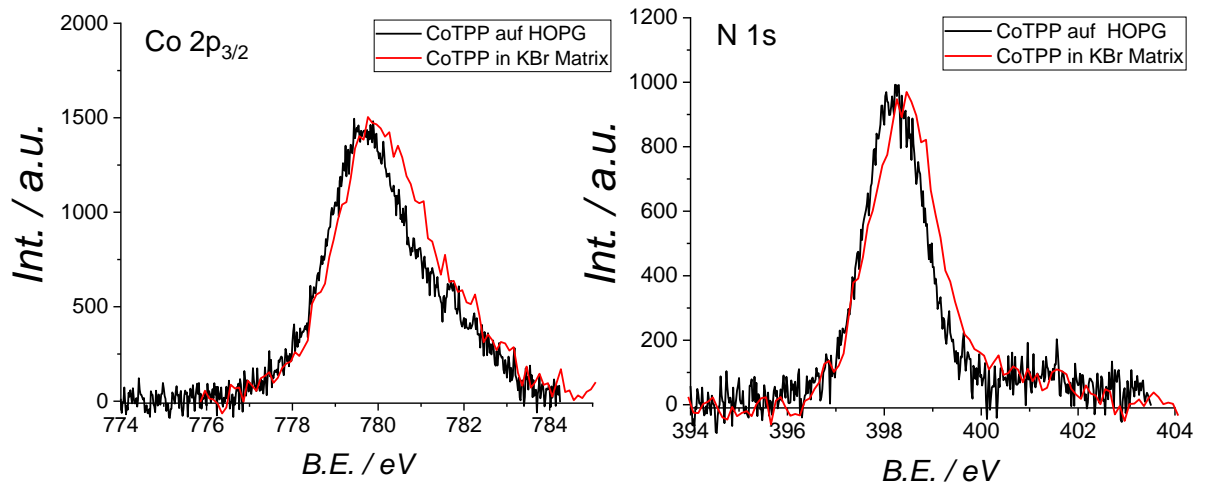


Abbildung 4.10: XP-Spektren der für CoTPP relevanten Signale dicker Schichten des Moleküls auf HOPG und in KBr-Matrix. Abgesehen von einer minimalen Verschiebung der Maxima um etwa 0,3eV stimmen die Signalformen und Breiten gut überein.

teme untersucht werden. Hierbei war vor allem der bereits literaturbekannte und auch mittels XPS untersuchte  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{PPh}_3)_4]^{3-}$ -Cluster von Interesse. Dieser besteht aus einem  $\text{Ag}_{13}$ -Ikosaeder im Kern und einer Hülle aus vier  $\text{Ag}_3$ -Dreiecken und vier Ag-Atomen welche an die 12 doppelt negativ geladenen 1,3-Benzoldithiol-(BDT) und vier neutralen Triphenylphosphan-Liganden binden.[160] Da diese 16 Oberflächen-Silberatome negative Liganden binden, kann angenommen werden, dass sie mehr positive Ladung tragen als der Kern. Dies ist auch aus Gründen der Ladungsbilanz notwendig. Mittels XPS ist daher die Fragestellung interessant, ob diese Atome unterscheidbare Verschiebungen aufweisen. Dazu wurden sowohl Proben des Clusters mit Gegenionen in einer KBr-Matrix, als auch aus einer Lösung auf HOPG aufgetropfte Schichten untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abb.4.11 dargestellt und weisen eine gute Übereinstimmung auf. Zudem besteht eine gute Übereinstimmung mit den bereits literaturbekannten Werten der Maxima, welche 386,5eV für Ag 3d<sub>5/2</sub> und 162,8eV für S 2p<sub>1/2</sub> betragen und hier reproduziert werden.[161]

Während Ag 3d<sub>5/2</sub> eine scheinbar monomodale Form zeigt, kann gleiches nicht für S 2p<sub>1/2</sub> ausgesagt werden. Hier ist die Signalintensität in allen Messungen sehr gering, zudem überlagern S 2p<sub>3/2</sub> und S 2p<sub>1/2</sub>. Auf eine weitere Diskussion dieses Signals wird verzichtet. Anzumerken ist nur, dass aus der Struktur des Clusters anzunehmen ist, dass nur eine Schwefel Spezies vorliegt. Ag 3d<sub>5/2</sub> sollte nach den gleichen Überlegungen mindestens zwei unterscheidbare Beiträge aufweisen. Diese zeigen sich allerdings nicht in einer Aufspaltung des Spektrums, sondern in einer Verbreiterung, da die chemische Verschiebung deutlich geringer als die apparativ bedingte Halbwertsbreite einer einzelnen Komponente ist.

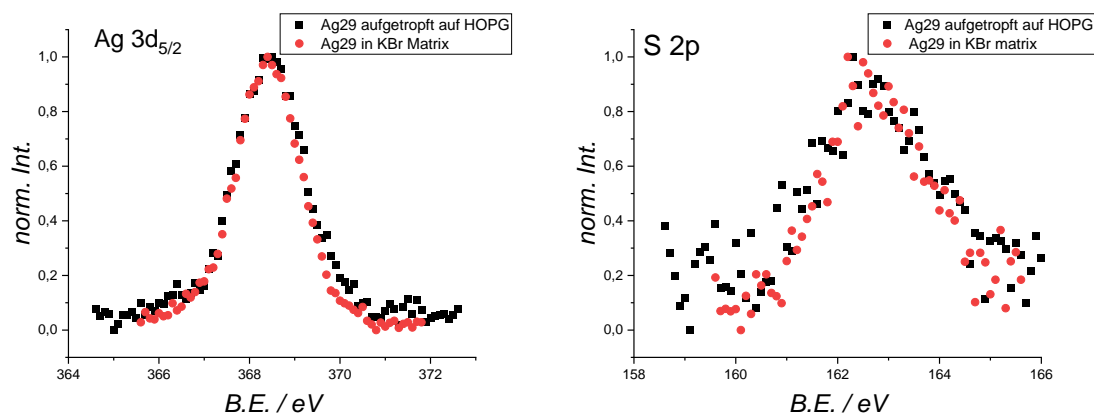


Abbildung 4.11: Ag  $3d_{5/2}$  und S  $2p$ -Signale von  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{PPh}_3)_4]^{3-}$ . Zwischen den verschiedenen Präparationen kann kein unterschied im XPS ermittelt werden. Das Silbersignal weist eine ungewöhnliche Halbwertsbreite auf und besteht vermutlich aus mindestens 2 Komponenten. S  $2p$  lässt sich aufgrund der Überlagerung der Spin-Bahn-Komponenten nicht analysieren, sollte aber nur aus einer chemischen Komponente bestehen.

Derart überlagerte Signale sind nur unter Annahme sinnvoller Randbedingungen analysierbar. Ohne passende Bedingungen lassen sich nahezu beliebige Bindungsenergien und Häufigkeiten aus den Spektren bestimmen. Im hier vorliegenden Fall wurden die Freiheitsgrade der Anpassung wie folgt eingeschränkt:

- Anzahl Spezies: 2, da nur zwischen Kern und Oberflächenatomen signifikante Unterschiede vorliegen sollten. Zwischen Ag-Dreiecken und einzelnen Atomen ist aufgrund der Bindung an die Liganden kein deutlicher Unterschied zu erwarten.
- Halbwertsbreite (FWHM): Experimentell bedingt ist eine Halbwertsbreite von 1,5eV, Abweichungen ergeben sich bei Systemen mit möglichen niederenergetischen Ladungstransferanregungen oder phononischen Kontinua. Beides liegt hier nicht vor.
- Flächenverhältnis: 13 Ikosaederatomen stehen 16 Oberflächenatome gegenüber, daher wird das relative Flächenverhältnis der Komponenten auf 0,815:1 festgelegt.

Ergebnis dieser Bedingungen ist die in Abb.4.12 dargestellte Anpassung mit zwei Komponenten bei 368,05 und 368,65eV. Der niedrigere Wert befindet sich im Bereich des für metallisches Silber angegebenen Werts zwischen 368,0 und 368,3eV. Die Bindungsenergie der zweiten Komponente stimmt gut mit den für  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{Ag}_2\text{O}$  ermittelten Werten von 368,8 und 368,6eV überein.[162] Die bestimmten Kompo-

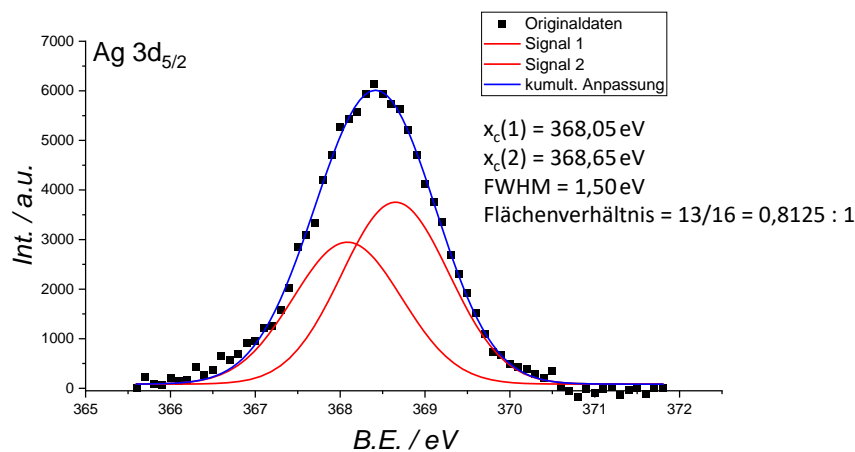


Abbildung 4.12: Anpassung des Ag 3d-Signals von  $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}(\text{PPh}_3)_4]^{3-}$  gemäß der im Text beschriebenen Randbedingungen. Die beiden erhaltenen Komponenten lassen sich neutralen und einfach positiv geladenen Silberatomen zuordnen. Atome im Kern und außerhalb lassen sich damit unterscheiden.

nennten lassen sich damit plausibel dem Kern und den, aufgrund der negativ geladenen BDT-Liganden, wahrscheinlich einfach positiv geladenen Oberflächenatomen zuordnen.

Ähnliche Messungen wurden auch an  $[\text{PtAg}_{28}(\text{BDT})_{12}(\text{PPh}_3)_4]^{3-}$  vorgenommen. Bei diesem Cluster wird eines der Silberatome durch Zugabe eines Platinsalzes durch ein Platin-Atom ersetzt, also ein Legierungscluster erhalten. Die XP-Spektren wichen aber deutlich von den für dieses System berichteten ab.[163] Mögliche Unterschiede in der Probenpräparation oder Durchführung der XPS-Messungen können jedoch auch nach Rückfragen bei den Autoren nicht ausgeschlossen werden. Diese Messungen sind daher hier nicht aufgeführt und sollten wiederholt werden. Sinnvoll wäre dazu der Umstieg vom bisher verwendeten Filament in Probennähe auf eine räumlich getrennte Elektronenquelle. Thermische Effekte und das potentielle Aufbringen flüchtiger Wolfram-Verbindungen durch das Filament könnten so ausgeschlossen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem noch von Lucas Warmuth, AK Feldmann/AOC/KIT, synthetisierte, katalytisch aktive  $\text{Mo}_x\text{Sn}_y\text{O}_z$ -Verbindungen zur Klärung der Oxidationszustände der Elemente vermessen. Als Ladungsreferenzen wurden entsprechende  $\text{MoO}_x$  und  $\text{SnO}_x$  Verbindungen untersucht. Die Ergebnisse sind teilweise in der entsprechenden Dissertation dargelegt und unter physikochemischen Aspekten nicht weiter relevant, daher wird an dieser Stelle auf die Darstellung verzichtet.

Festgehalten kann also werden, dass mittels der vorgestellten KBr-Presslinge XP-Spektren von schlecht leitenden Substanzen relativ einfach und in guter Qualität gemessen werden können. Vorteilhaft an der Verwendung der Presslinge ist, dass diese durch die definierten Kalium- und Brom-Zustände eine verlässliche intrinsi-

sche Referenz aufweisen und nicht notwendigerweise anhand von schlecht definierten Kohlenstoffverunreinigungen kalibriert werden muss. Weiterhin sind solche Presslinge zur Aufnahme von IR-Spektren anorganischer Verbindungen etabliert und damit analytisch kohärent.

# 5 Wachstum und Desorption massenselektierter Porphyrinfilme auf HOPG

Die Charakterisierung von Porphyrinfilmen auf metallischen oder oxidischen Oberflächen mittels Photoelektronenspektroskopien und direkt bildgebender Methoden wie STM oder AFM ist ein gut untersuchtes Themengebiet der Oberflächenphysikalischen Chemie.[6, 164] So wurde unter anderem die Metallierung von  $H_2$ TPP-Filmen durch metallische Oberflächen oder nachträglich aufgedampfte Metallatome ausführlich studiert.[8] Weitere Gebiete denen verstärkte Aufmerksamkeit zuteil wurde, sind die Ausbildung und Ordnung periodischer Strukturen und die Untersuchung der elektronischen Struktur und Reaktivität solcher Filme.[11, 165, 166] Während die meisten Studien unter UHV-Bedingungen durchgeführt wurden, liegen auch einige zur Adsorption der Porphyrine auf diversen Oberflächen aus Lösungen vor. Hierbei wurde vor allem STM als Charakterisierungsmethode angewandt.[167, 168]

In der überwiegenden Zahl der UHV-Studien wurden die Porphyrin-Filme durch Knudsen-Effusion auf die entsprechenden Substrate aufgebracht. Großer Vorteil dieser Technik ist ihre Praktikabilität. Das gewünschte Adsorbat wird in einem, optimalerweise nicht reaktiven, Tiegel vorgelegt und bis nahe an die Sublimationstemperatur erhitzt. Die gewünschten Filme werden dann durch Kondensation auf dem nahe der Tiegelöffnung positionierten Substrat erhalten. Nachteilig an dieser Methode sind jedoch die nicht immer zu gewährleistende Filmreinheit und die mitunter schwierig einzustellende Bedeckung im Submonolagenbereich.

Eine Möglichkeit dies zu umgehen besteht in der Abscheidung massenselektierter Ionen. Hierbei ist durch die Massenselektion eine deutlich größere Kontrolle über die abgeschiedenen Moleküle vorhanden. Da sich die Moleküle zudem beim Auftreffen auf einer leitenden Oberfläche entladen, kann die Zahl der deponierten Moleküle durch die Abnahme des Entladungsstroms im pA- oder nA-Bereich relativ präzise ohne weitere Messungen kontrolliert werden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich daher mit der Untersuchung von massenselektiv abgeschiedenen Porphyrinfilmen auf HOPG. Entgegen der bereits erwähnten metallischen und oxidischen Substrate weist HOPG einige interessante Besonderheiten auf. Als planares  $sp^2$  Kohlenstoffnetzwerk ist es zwar ausreichend leitend, entbehrt

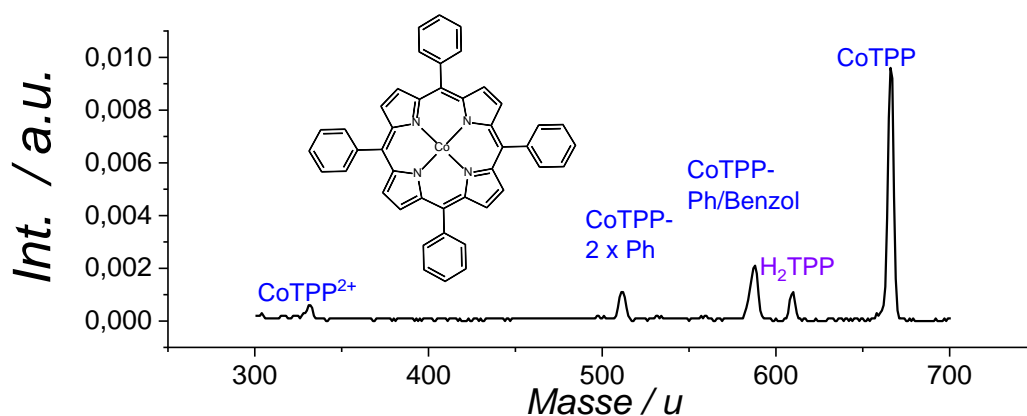


Abbildung 5.1: Massenspektrum des CoTPP aus Elektronenstoß-Ionisierung. Zu erkennen sind das Mutterion CoTPP<sup>+</sup>, seine Fragmente (CoTPP-Ph)<sup>+</sup> und (CoTPP-2Ph)<sup>+</sup> und das zweifach geladene CoTPP<sup>2+</sup>. Zudem ist H<sub>2</sub>TPP<sup>+</sup> als Verunreinigung der Ursubstanz präsent.

aber der für Metalloberflächen typischen starken elektronischen Wechselwirkung mit Adsorbaten. Vielmehr ist die *van-der-Waals*-Wechselwirkung der dominierende Beitrag zur gegenseitigen Wechselwirkung. Dies resultiert in typischerweise niedrigeren Bindungsenergien der Adsorbate zur Oberfläche als auf Metall- oder Metalloxydoberflächen aber vor allem auch in einer ungestörteren Adsorptionsgeometrie, da keine signifikante elektronische Interaktion die Geometrie des Adsorbats verzerrt. Die bereits erwähnte Metallierung oder Transmetalierung von Porphyrinen ist auf HOPG ebenfalls nicht möglich. Somit kann an diesen Filmen die elektronische Struktur der Filme sowie deren Reaktivität nahezu unabhängig vom Substrat charakterisiert werden.

Das folgende Kapitel befasst sich einleitend mit grundlegenden Eigenschaften der untersuchten Porphyrine und Porphyrinfilme: Typischen Massenspektren und Fragmentationsmustern der Moleküle, der Bindungsenergie zwischen den Porphyrinen und HOPG sowie abschließend mit der Filmmorphologie der abgeschiedenen Moleküle.

## 5.1 Charakteristische Massenspektren

Abb.5.1 zeigt ein Massenspektrum im Bereich von 300-700 u des CoTPP. Neben dem Molekülsignal des Mutterions CoTPP<sup>+</sup> sind weiterhin Fragmente dessen mit einer Massendifferenz von etwa 78u und 156u erkennbar. Diese entsprechen dem Verlust eines und zwei der meso-substituierenden Phenyl-Ringe. Die vorliegende Massenpräzision und -auflösung lässt allerdings nicht den eindeutigen Schluss zu, ob es sich hierbei nur um den Verlust eines Phenyl-Radikals handelt, oder ob zudem noch ein H-Atom eines benachbarten Pyrrol-Rings unter Bildung des stabileren Benzols als Abgangsgruppe abstrahiert wird. Die erhaltenen Fragmente werden



als  $(\text{CoTPP}-\text{Ph})^+$  und  $(\text{CoTPP}-2\text{xPh})^+$  deklariert. Das dreifach eliminierte Fragment  $(\text{CoTPP}-3\text{Ph})^+$  ist wahrscheinlich aufgrund der niedrigen Intensität in diesem Spektrum nicht sichtbar. Weiterhin ist das zweifach geladene  $\text{CoTPP}^{2+}$  mit weniger als 10% der Intensität des  $\text{CoTPP}^+$  vorhanden.

Neben dem erwarteten  $\text{CoTPP}^+$  wird zudem noch  $\text{H}_2\text{TPP}^+$  im Massenspektrum nachgewiesen. Dieses resultiert vermutlich nicht aus einem Demetallierungsprozess in der Quelle sondern aus einer bereits in der Ursubstanz vorliegenden Verunreinigung. Diese ist aus dem vorliegenden Pulver wahrscheinlich nur durch langes Ausheizen zu entfernen.

Die Massenspektren des  $\text{H}_2\text{TPP}^+$  und  $\text{NiTPP}^+$  sind dem gezeigten ähnlich und werden daher nicht einzeln besprochen. Die Spektren finden sich im Anhang der Arbeit.  $\text{RuTPP}$  weicht teilweise von dem gezeigten Verhalten ab und wird daher separat in Kap.6 besprochen.

In einer vorhergegangenen Doktorarbeit wurde bei der elektronenstoßinduzierten Ionisation von PAH's eine sequentielle Eliminierung von  $\text{H}_2$  festgestellt, welche zur Bildung von Dimeren der abgeschiedenen Moleküle auf der Oberfläche führte.[12] Ein hochaufgelöstes Massenspektrum von  $\text{CoTPP}$ , Abb.5.2 zeigt diesen Effekt jedoch eindeutig nicht. Maximal könnte der Verlust eines H-Atoms vorliegen. Dies ist mit der gewählten Auflösung nicht gesichert zu entscheiden.  $\text{NiTPP}$  verhält sich hier ähnlich,  $\text{H}_2\text{TPP}$  zeigt Anzeichen einer bimodalen Verteilung mit Massendifferenz von  $1u$ , welche auf die Eliminierung eines der an Stickstoff gebundenen H-Atome hindeutet.

Durch Hochaufgelöste Massenspektren konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess bei  $\text{H}_2\text{TPP}$  mit Wahrscheinlichkeiten von 5,8% und 1,0% für ein- und zweifachen H-Verlust auftritt.[169]  $\text{NiTPP}$  weist geringere Wahrscheinlichkeiten von 0,6% und 2,9% auf, bevorzugt demnach auch die Eliminierung von  $\text{H}_2$ . Allerdings sind die Fragmente  $(\text{NiTPP}-\text{Ph})$  und  $(\text{NiTPP}-\text{Ph})$  aus unbekanntem Gründen deutlich intensiver als in Messungen dieser Arbeit beobachtet. Daher ist eine direkte Vergleichbarkeit nicht gegeben. Es muss somit angenommen werden, dass die gezeigten H-Verlust Kanäle bei  $\text{NiTPP}$  in dieser Arbeit weniger als 3% zum Signal beitragen. Von den untersuchten Porphyrinen weicht  $\text{RuTPP}$  deutlich ab. Hier tritt eine Verschiebung des Mutterionenpeaks um  $2u$  zu niedrigeren Massen auf. Dieses Verhalten wird detailliert im entsprechenden Kap.6 behandelt.

Mittels einer Stoßenergieabhängigkeit kann die Fragmentierung der Moleküle beleuchtet werden. Hierbei wird die Beschleunigungsspannung der Elektronen zwischen 0 und 200V in Schritten von 5 bis 10V verändert. Wie in Abb.5.3 gezeigt, liegt die maximale Ionisationswahrscheinlichkeit aller Fragmente bei etwa 60eV und dabei im Bereich der typisch verwendeten 70eV für EI-MS. Der Intensitätsverlauf von  $\text{CoTPP}^+$ ,  $\text{H}_2\text{TPP}^+$  und  $(\text{CoTPP}-\text{Ph})^+$  ist nahezu identisch mit der Stoßenergie. Einzige die Auftrittenergie variiert zwischen den Spezies. Während  $\text{CoTPP}^+$  bereits

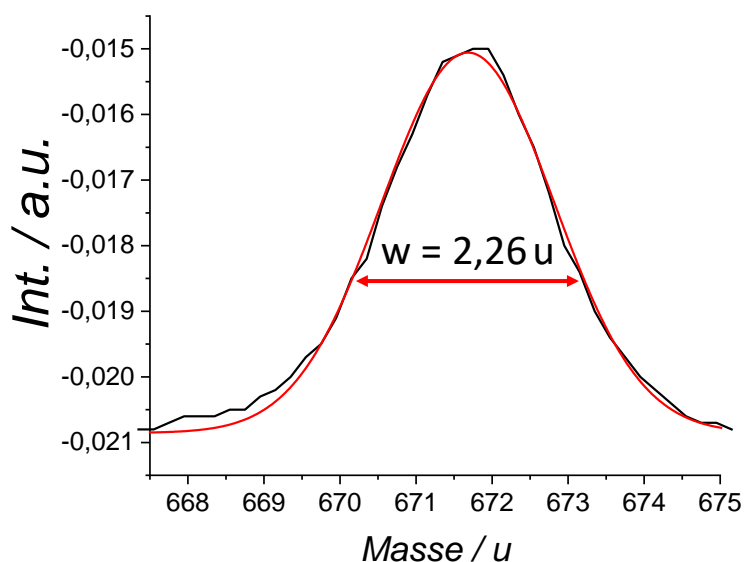


Abbildung 5.2: Hochaufgelöstes Massenspektrum des  $\text{CoTPP}^+$ . Bei einer Auflösung von  $R=350$  sind keine signifikanten H-Verluste zu erkennen.

bei 5eV auftritt, erfolgt die Ionisation des  $\text{H}_2\text{TPP}^+$  erst bei etwa 10eV. Dieser Effekt ist möglicherweise auf die einfachere Ionisation am Zentralatom zurückzuführen und wird auch bei  $\text{NiTPP}$  beobachtet. Das Fragment  $(\text{CoTPP}-\text{Ph})^+$  tritt erst bei Energien  $>10\text{eV}$  auf, da hierfür mindestens eine C–C-Bindung gebrochen werden muss. Zu beachten ist bei allen Energien jedoch, dass diese nur die Energien des Primärelektrons sind, die tatsächlich auf das Molekül übertragene Energie ist schwierig abzuschätzen, aber mit Sicherheit deutlich geringer und typischerweise im Bereich einiger eV.

## 5.2 Bindungsenergie und Filmmorphologie von Porphyrin-Filmen auf HOPG

Durch Selektion der Masse des Mutterions  $\text{XTPP}^+$  können gut definierte Filme dieser Moleküle auf HOPG mittels LECBD hergestellt und in der Folge per XPS, UPS, STM und TDS vermessen werden. Nachstehend wird die Bestimmung der Bindungsenergie durch TDS der verschiedenen Porphyrine sowie ihre Adsorbatstruktur auf HOPG besprochen. Aufgrund des möglichen geringfügigen Vorliegens von dehydrogenierten Spezies wurde die zur Deposition verwendete Masse etwa  $5\text{u}$  höher eingestellt. Dadurch verringert sich der Depositionsstrom, aber eventuell vorhandene Moleküle mit Wasserstoffverlusten werden in deutlich geringerem Umfang mitabgeschieden.

Aus Studien auf verschiedenen Oberflächen ist bereits bekannt, dass Porphyrine auf Oberflächen einem Stanski-Krastanov-Wachstum unterliegen, also bereits Multilagenaufbauten auf nicht vollständig geschlossenen Monolagen ausbilden.[170, 171] Liegen

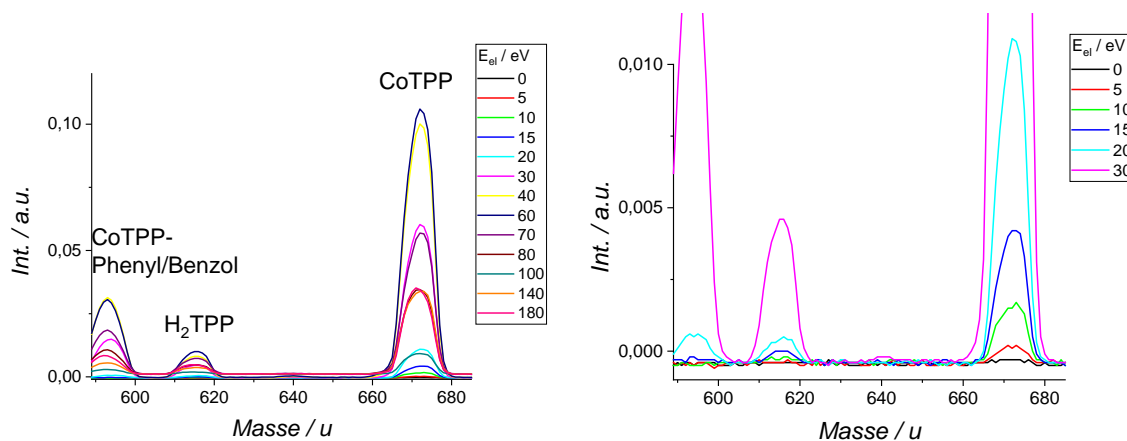


Abbildung 5.3: Stoßenergieabhängigkeit des Massenspektrums von CoTPP, kinetische Energie der Elektronen in eV. Die Spektren verlaufen überwiegend parallel mit dem Maximum aller Spezies bei etwa 60eV. Auffällig ist der Unterschied bei der Auftrittsenergie:  $\text{CoTPP}^+$  tritt bereits ab 5eV,  $\text{H}_2\text{TPP}^+$  bei >10eV und das Fragment  $(\text{CoTPP}-\text{Ph})^+$  erst bei über 15eV auf.

nur wenige Moleküle auf der Oberfläche vor, so werden diese zuerst an Defekten und Fehlstellen adsorbiert. Inselwachstum setzt bei höheren Bedeckungen ein, die genaue Bedeckung ist Molekül- und Substrat-spezifisch. Form und Größe der Inseln sind diffusionsbedingt stark temperatur- und zeitabhängig. Die Inseln zeigen daher oft ohne vorheriges Tempern eine fraktale Struktur bei niedrigen Temperaturen und bilden bei Erwärmen große, kompakte Strukturen aus. Multilagen bilden sich auf diesen Inseln bereits bevor die Oberfläche vollständig bedeckt ist. Ein möglicher Grund dafür ist die geringe Mobilität von Molekülen in der zweiten Schicht, welche nicht in der Lage sind, die Inseln zu verlassen.[170] Beobachtet wird hier auch eine Kompression der Elementarzelle der zweiten Lage, welche auf die attraktive Wechselwirkungen der Liganden zurückgeführt wird.[172, 173] Bei höheren Bedeckungen lagern sich die Moleküle zu nm-großen Inseln zusammen. Inselgröße und Stabilität sind diffusionsbedingt temperatur- und zeitabhängig.

### 5.2.1 Bestimmung der Bindungsenergie zwischen Porphyrinen und HOPG

Die Desorption von Adsorbaten auf Oberflächen wird mittels der Polanyi-Wigner Gleichung, Gl.4.7 beschrieben. Bindungsenergien und Frequenzfaktoren lassen sich aus TD-Spektren mittels der in Kap.4.2.1 beschriebenen *leading-edge*-Methode ermitteln. Dafür muss allerdings zuvor die Ordnung der Desorption bestimmt werden. Im Folgenden wird dieses Vorgehen einmal exemplarisch anhand von CoTPP beschrieben. Für die weiteren untersuchten Porphyrine  $\text{H}_2\text{TPP}$ , NiTPP und RuTPP sind die entsprechenden Spektren im Anhang der Arbeit aufgeführt.

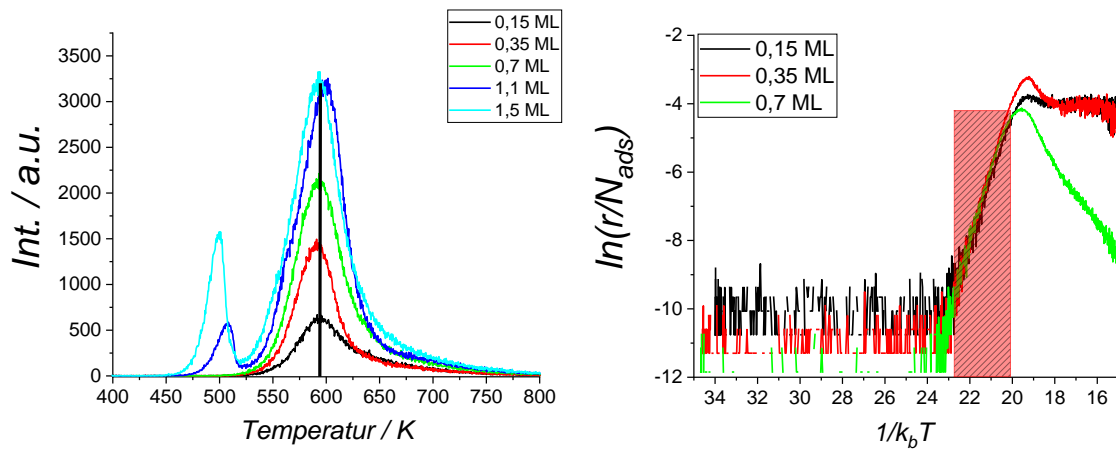


Abbildung 5.4: Bedeckungsabhängigkeit (links) und daraus extrahierte *leading-edge*-Desorptionsspektren für die Submonolagenbedeckungen (rechts). Zu erkennen sind bei ca. 590°C die Monolage und bei etwa 500°C die folgende Multilagenbildung. Aus den *leading-edge*-Profilen ist die gute Übereinstimmung der Kurven bei verschiedenen Bedeckungen im für die Auswertung relevanten Bereich (schraffiert) ersichtlich.

	$E_b$ / eV	$\nu$ / s <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> TPP	1,92 ± 0,1	1 · 10 <sup>20±1</sup>
NiTPP	2,20 ± 0,1	6 · 10 <sup>18±2</sup>
CoTPP	2,17 ± 0,2	1 · 10 <sup>18±2</sup>
RuTPP	2,51 ± 0,2	1 · 10 <sup>20±2</sup>

Tabelle 5.1: Bindungsenergien  $E_b$  und Frequenzfaktoren  $\nu$  der Desorption verschiedener Porphyrine von HOPG.

Aus den in Abb.5.4 gezeigten TD-Spektren lässt sich schließen, dass die Desorption der CoTPP-Monolage wie erwartet einer Reaktion erster Ordnung folgt, da das Maximum der Kurve sich nicht systematisch mit zunehmender Bedeckung verschiebt, sondern um einen Wert von etwa 590°C schwankt. Dieses Verhalten wird bei allen untersuchten Porphyrinen beobachtet. Die für höheren Bedeckungen auftretende Multilagen-desorption bei niedrigeren Temperaturen zeigt hingegen ein Verhalten nach nullter Ordnung. Dies folgt den Erwartungen, da die Desorption einer Multilage der Sublimation des Festkörpers entspricht und nicht teilchenzahlabhängig ist. RuTPP zeigt im Multilagenbereich ein deutlich abweichendes Verhalten, folgt jedoch im Monolagenbereich dem Verhalten der erwähnten Porphyrine. Daher können für alle vier Moleküle Bindungsenergien der Monolage zu HOPG durch Auftragung von  $\ln(r/N_{ads})$  gegen  $\frac{1}{k_B T}$  und Anpassung des linearen Bereichs ermittelt werden. Zu Bemerkem ist hier allerdings, dass es sich bei dem Wert für RuTPP formal um die Bindungsenergie des RuTPP-2H handelt, siehe Kap.6

Die in Tab.5.2.1 dargestellten Werte zeigen einen Anstieg von 1,92±0,1eV für H<sub>2</sub>TPP über 2,20±0,1eV und 2,17±0,2eV bei NiTPP und CoTPP auf 2,51±0,2eV für RuTPP. Die Fehlergrenzen wurden aus der Streuung der Werte zwischen den Anpassungen bei verschiedenen Bedeckungen ermittelt.

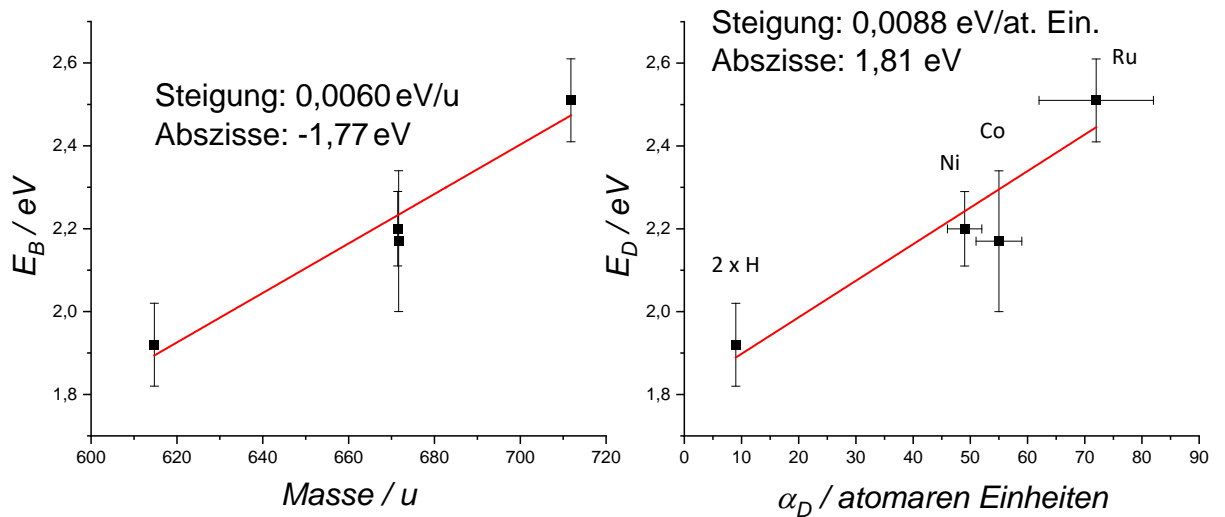


Abbildung 5.5: Auftragung von  $E_b$  für die untersuchten Porphyrine gegen die Molekülmasse (links) und die berechneten Polarisierbarkeiten der neutralen Zentralatome (rechts), Polarisierbarkeiten aus [174].

Die entsprechenden Frequenzfaktoren  $\nu$  bewegen sich zwischen  $10^{18}$  und  $10^{20}$  und sind damit im Rahmen der Messgenauigkeit sehr ähnlich, was aufgrund des geringen Einfluss des Zentralatoms für die Zustandssummen erwartbar ist. Der größte zu erwartende Beitrag welcher sich zwischen den verschiedenen Molekülen ändert, ist die Zustandssumme der Vibration,  $Z_{vib}$ . Um diesen Effekt zu quantifizieren müssten allerdings die Schwingungszustände der Moleküle mit hoher Genauigkeit verglichen werden.

Ein Vergleich mit Literaturwerten für  $E_b$  und  $\nu$  gestaltet sich schwierig, da nur wenige Studien über die Bindungsenergie von Porphyrinfilmen auf Oberflächen vorliegen, darunter keine über Porphyrine auf HOPG im Vakuum. Einziger Anhaltspunkt ist eine Reihe von STM Studien zum Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht in Lösung.[167, 168] Diese berichten eine gemessenen Desorptionsenergie von etwa 1,3eV für Kobalt-Octaethylporphyrin(CoOEP) und H<sub>2</sub>OEP gegen HOPG. Diese Werte sind deutlich niedriger als die in dieser Arbeit gemessenen für CoTPP. Ursächlich hierfür sind wahrscheinlich der Einfluss des Lösemittels 1-Phenyl-octan in der STM-Studie,[168] welches durch Solvatisierung der Moleküle und Adsorption auf freien Oberflächenplätzen das Adsorptionsgleichgewicht beeinflusst, sowie der Unterschied in der Ligandenstruktur zwischen OEP und TPP. Während OPE acht flexible Ethylreste aufweist, welche durch Abklappen ein Annähern des zentralen Makrozyklus an die Oberfläche erlauben, weist TPP vier große meso-substituierende Phenylringe auf. Diese sind deutlich weniger flexibel und begrenzen daher eine Annäherung von Makrozyklus und Oberfläche. Gleichzeitig weisen die CH-Gruppen aber eine stärkere Wechselwirkung als die graphitischen C-Atome des Makrozyklus mit der Oberfläche auf, die Bindungsenergie wird also ebenfalls erhöht.

Durch quantenchemische Rechnungen an den Substrat-Adsorbat-Komplexen könn-

ten Gründe für die Unterschiede der Bindungsenergie zwischen den Molekülen bestimmt werden. Solche Rechnungen an periodischen Systemen waren allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht durchführbar. Stattdessen wurde versucht, Änderungen in der Bindungsenergie mit bekannten Größen der Moleküle zu korrelieren.

Die Unterschiede in der Bindungsenergie lassen sich phänomenologisch anhand zweier Größen diskutieren: Zum Einen der Erhöhung der Masse des Zentralatoms und damit der Molekülmasse, zum Anderen der Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls, da die Wechselwirkung der Moleküle mit HOPG überwiegend durch *van-der-Waals*-Kräfte entsteht.

Sowohl Molekül als auch Oberfläche weisen keine permanenten Dipolmomente oder Ladungen auf, daher kann ihre attraktive Wechselwirkung nur durch *London*-Kräfte vermittelt werden. Diese sind abhängig von Abstand und Polarisierbarkeit der Wechselwirkungspartner.[175] Der genaue Abstand zwischen den Adsorbaten und dem Substrat ist für die Systeme nicht bekannt. In erster Näherung kann aber angenommen werden, dass sich die Moleküle in einer identischen Geometrie anordnen, da sie sich nur im Zentralatom unterscheiden und zwischen diesem und HOPG keine starke elektronische Wechselwirkung vorliegt. Die Adsorptionsgeometrie ist daher hauptsächlich durch die vier Phenyl-Liganden und den Porphin-Kern festgelegt. Ein Möglichkeit den Abstand zu bestimmen wäre die *X-ray Standing Wave*-Technik, welche für diese Arbeit aber nicht zur Verfügung stand.

Prinzipiell lässt sich die Polarisierbarkeit von Molekülen anhand quantenchemischer Rechnungen bestimmen, dies konnte aber in der vorliegenden Arbeit nicht mehr erreicht werden. Um trotzdem einen Vergleich zu ermöglichen, wurde die Bindungsenergie in Abhängigkeit der atomaren Polarisierbarkeiten  $\alpha$  der Zentralatome dargestellt. Dahinter steht die Überlegung, dass sich zwischen den untersuchten Porphyrinen nur diese ändern und sich somit der Trend daran bestimmen lassen sollte. Trotz dieser groben Näherungen zeigt sich eine akzeptable lineare Korrelation, wie sie aufgrund der *van-der-Waals*-Wechselwirkung erwartet wird, Abb.5.5 (rechts).

Der Beitrag der Molekülmasse zur Bindungsenergie geht nicht direkt aus der Polanyi-Wigner-Gl. hervor, sondern nur aus dem Hamiltonian des Gesamtsystems. Daher ist aus der Auftragung von Bindungsenergie gegen Molekülmasse zwar ein Trend erkennbar, die Bindungsenergie nimmt näherungsweise linear mit der Masse zu, Abb.5.5 (links), diese Zunahme ist aber nicht zu erklären.

Um diese Trends besser zu belegen sollten für beide Fälle weitere Moleküle untersucht werden.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Einordnung der gemessenen Werte besteht im Vergleich zu den planaren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK's) Coronen (Cor) und Hexabenzocoronen(HBC), welche in einer vorangegangenen Dissertation untersucht wurden und Bindungsenergien von 1,52eV und 2,65eV zu HOPG aufweisen.[12] Strukturen dieser Moleküle, sowie OEP und H<sub>2</sub>TPP samt Summen-

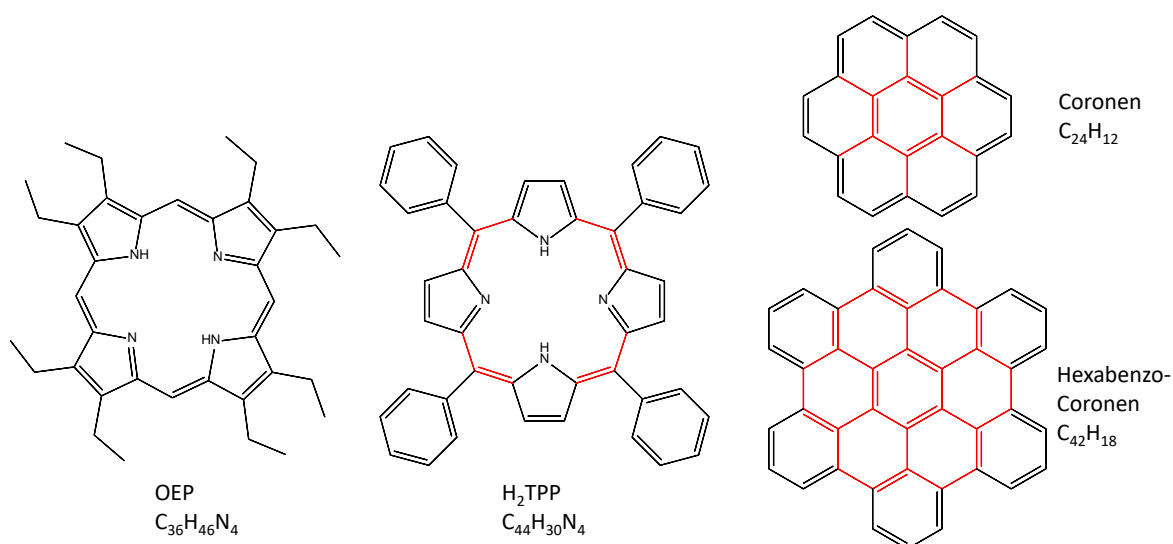


Abbildung 5.6: Strukturen und Summenformeln der im Text zum Vergleich der Desorptionsenergien besprochenen Moleküle. Die graphitischen C-Bereiche sind rot hervorgehoben. Die Kategorisierung als graphitische Kohlenstoffatome folgt dabei der Nomenklatur aus[65], worin nur zwischen Kohlenstoffen mit und ohne C–H-Bindung unterschieden wird.

formel sind in Abb.5.6 dargestellt. Für die folgende Abschätzung wird aus Gründen der Konsistenz die Nomenklatur von J. Weippert für PAK's verwendet. Dabei wird zwischen Kohlenstoffatomen welche wiederum nur an weitere Kohlenstoffe binden (graphitische Kohlenstoffe) und C–H-Gruppen unterschieden.

H<sub>2</sub>TPP liegt mit 1,92eV zwischen den Werten beider PAK's, was sich durch die Ähnlichkeit des Porphin-Kerns des H<sub>2</sub>TPP zu Coronen gut veranschaulichen lässt. Beide Makrozyklen weisen 12 graphitische C-Atome und, sofern man die je 2 N-Atome und NH-Gruppen im Zentrum des Porphin-Rings als CH-Gruppen annähert, jeweils 12 CH-Gruppen auf. Die zusätzlichen vier Phenyl-Substituenten des H<sub>2</sub>TPP sollten darüber hinaus noch mit 1,88eV beitragen, sofern sie planar auf der HOPG Oberfläche aufliegen.[65] Da diese jedoch typischerweise deutlich gegen die Molekülebene verkippt sind, verringert sich dieser Beitrag um ein unbekanntes Maß. Weiterhin führt diese Verkipfung zu einem vergrößerten Abstand zwischen der HOPG Oberfläche und dem Porphin-Kern, womit der Vergleich nur noch eingeschränkt gültig ist. Es ist also plausibel, dass die Bindungsenergie des H<sub>2</sub>TPP größer ist als jene des Coronen und kleiner als die des deutlich größeren planaren Hexabenzocoronen, welches mit 18 CH-Gruppen und 24 graphitischen C-Atomen flach auf HOPG aufliegt.

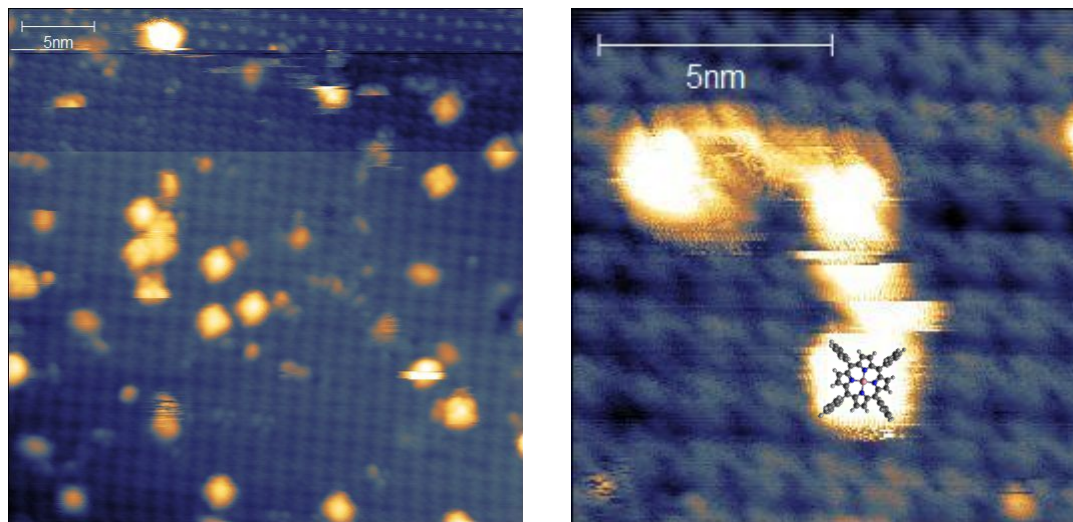


Abbildung 5.7: STM Aufnahmen einer gesättigten CoTPP-Monolage mit vereinzelt Molekülen in zweiter Lage. Eine großflächige Aufnahme (links) zeigt eine wohlgeordnete periodische Struktur der CoTPP-Moleküle in quadratischer Einheitszelle. Mit feinerem Raster lässt sich bei den Molekülen in zweiter Lage ebenfalls die quasi-C4 Symmetrie erkennen. Genehmigter modifizierter Nachdruck aus [172].

## 5.2.2 Morphologie und elektronische Struktur massenselektierter Porphyrinfilme auf HOPG

Während TDS Aufschluss über die Bindungsenergien der Mono- und Multilage liefert, so lassen sich daraus doch keine Informationen über die Topographie der Moleküle auf der Oberfläche ableiten. Hierfür bietet sich die Vermessung der massenselektierten Filme mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) an. Zur Probenpräparation wurden die entsprechenden Ionen mit einer kinetischen Energie von etwa 6eV auf sauberem HOPG bis zur gewünschten Schichtdicke deponiert. Die unter UHV-Bedingungen präparierten Proben wurden dann in einem bereits beschriebenen Vakuumtransferkoffer, Kap.3.5, an ein STM der Gruppe Wulfhekel am Campus Nord des KIT transferiert und dort von folgenden Mitarbeitern vermessen: CoTPP und NiTPP-Dimere(2018) im Rahmen der Masterarbeit von Valentin Hermann[172] und der Vertieferarbeit von Lisa Kruchten unter Anleitung von Lukas Gerhard, RuTPP und RuTPP-Dimere von Johannes Seibel und Lukas Gerhard.

Abb.5.7 zeigt zwei Aufnahmen einer kommensuraten Monolage des CoTPP auf HOPG. Links dargestellt ist ein Ausschnitt einer mehrere 100nm großen Insel auf HOPG. Bei Abscheidung einer Ionenmenge welche im TDS dem Signal einer geschlossenen Monolage ohne sichtbare Multilagensorption zeigt, ist das mikroskopische Bild der Oberfläche geprägt von großen geordneten Inseln auf denen teilweise Moleküle in zweiter Lage zu sehen sind. Weiterhin liegen zwischen diesen Inseln größere freie HOPG Bereiche auf welchen sich nur wenige Moleküle befinden. Die Abbildung dieser ist aufgrund der hohen lateralen Mobilität nicht möglich. HOPG, als nicht elektronisch mit den Adsorbaten wechselwirkendes Substrat und äußerst ge-



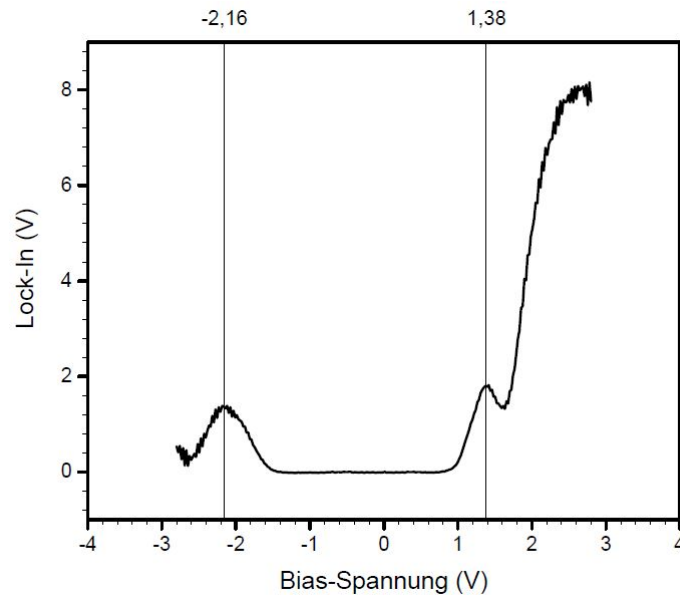


Abbildung 5.8: Extrahiertes  $dI/dV$ -Spektrum aus Gitterspektroskopie der CoTPP Insel, entommen aus [172]. Erkennbar sind das HOMO bei  $-2,16\text{eV}$  und das LUMO bei  $+1,38\text{eV}$  sowie die an den Rändern anschließende HOMO-1 und LUMO+1. Zu beachten ist, dass die absolute Lage des Nullpunkts nicht bekannt ist. Genehmigter Nachdruck aus [172].

ringer Oberflächenrauheit, weist keine signifikanten Barrieren der lateralen Diffusion auf. Bei Annäherung der STM-Spitze an ein Molekül kommt es daher häufig entweder zu einer Aufnahme des Moleküls auf die Spitze oder einem seitlichen Abgleiten. Die kinetische Energie welche für die Diffusion der Adsorbate nötig ist, kann entweder thermisch oder durch inelastische Tunnelprozesse bereitgestellt werden. Eine solche Migration kann auch in der zweiten Lage beobachtet werden, ist hier jedoch aufgrund der starken Korrugation in der ersten Lage deutlich langsamer.[172]

Innerhalb der Insel zeigt CoTPP eine geordnete Struktur mit nahezu quadratischem Gitter und den Kantenlängen  $a=1,30\pm 0,03\text{nm}$   $b=1,33\pm 0,03\text{nm}$  sowie einem Winkel  $\alpha=87,7\pm 1,0^\circ$ . [172] Die Abweichung im Winkel von den erwarteten  $90^\circ$  ist vermutlich durch einen Drift während der Messungen oder einen ungenau kalibrierten Piezoelektrischen Aktor verursacht. Die Kantenlängen stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein, sind jedoch kürzer als die  $1,40\pm 0,05\text{nm}$  welche für CoTPP auf Ag(111) gefunden wurden.[170] Aus der DFT-Gasphasen-Strukturoptimierung, pbe/def2-TZVP-Niveau, ergeben sich die Dimensionen des ungestörten Moleküls nochmals kleiner. Hier beträgt der Abstand der beiden weitest entfernten H-Atome entlang der Kanten ca.  $1,25\text{nm}$ . Die maximal im STM beobachteten Höhenunterschiede im Profil der Moleküle betragen etwa  $30\text{pm}$ , was auf eine relativ flache Adsorption schließen lässt. Diese Werte sind allerdings nicht kalibriert, daher ist die genaue Höhe nicht bekannt.

Zur genaueren Auflösung der intermolekularen Anordnung wurde eine Reihe höher aufgelöster Bilder aufgenommen, atomare Auflösung konnte jedoch nicht erreicht werden, Abb.5.7 rechts.

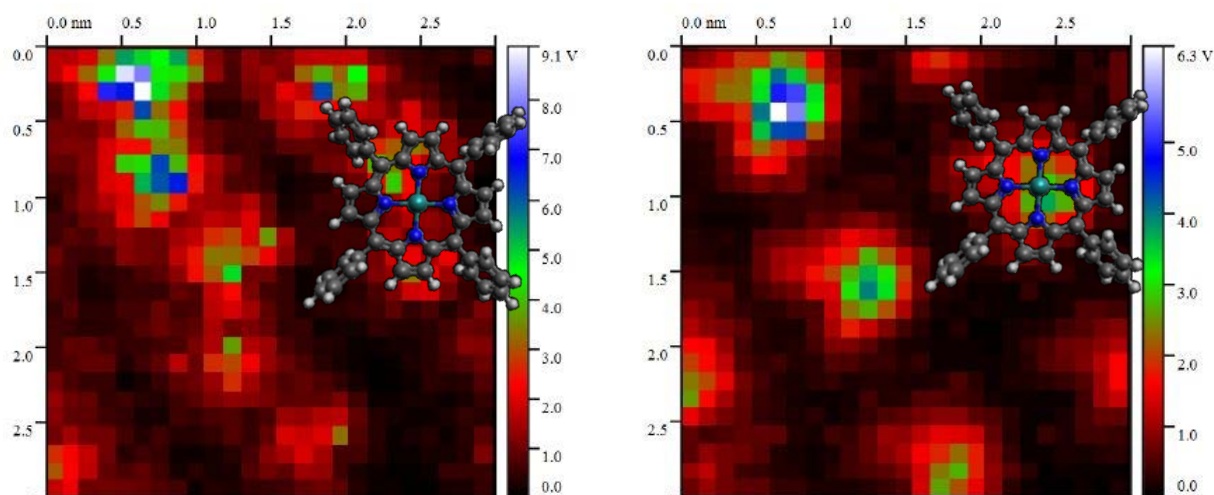


Abbildung 5.9: Gitterspektroskopie des HOMO (links) und LUMO (rechts) von CoTPP auf HOPG, die eingezeichneten Moleküle dienen der Orientierung, die genaue Lage ist nicht bekannt. Während das LUMO eindeutig Co-zentriert ist, scheint das hantelförmige HOMO über Ring und Zentralatom delokalisiert zu sein. Genehmigter modifizierter Nachdruck aus [172].

Beschränkend hierbei ist überwiegend die Verwendung von HOPG als Substrat. Üblicherweise ist es im STM möglich die Spitze durch wiederholtes Eintauchen in eine Metalloberfläche so zu präparieren, dass ein monoatomares Ende und die damit verbundene gute Auflösung vorliegt. Zudem sind damit Spitze und Substrat aus dem gleichen Material und weisen keine unterschiedlichen Austrittsarbeiten auf. Für HOPG führt dieses Vorgehen zur Aufnahme von Kohlenstoffpartikeln und einer unbrauchbaren, weil isolierenden, Spitze. Liegt keine ideal präparierte Spitze vor, so entspricht die aufgenommene Topographie einer komplexen Faltung der Spitzengeometrie und elektronischen Struktur mit der Struktur und Zustandsdichte der abgebildeten Moleküle. Es ist zwar immer noch möglich eine Periodizität abzubilden, die genaue Molekülstruktur bleibt ohne Kenntnis des Spitzenprofils jedoch verborgen. Hauptsächlich vermittelt wird die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat durch die vier meso-substituierenden Phenyl-Ringe. Auf Ag(111) konnten für deren Anordnung zwei Modi unterschieden werden. Möglich sind eine koplanare Stapelung der Phenyle welche aufgrund der starken *van-der-Waals* Wechselwirkung auch als  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung bezeichnet wird, oder eine Konfiguration in welcher je vier Ringe reihum mit der Ringspitze auf die Mitte des benachbarten aromatischen Systems zeigen und dabei die Form des musikalischen Auflösungszeichens  $\natural$  bilden. Letztere wird auch als *T-artige*-Wechselwirkung bezeichnet.[170] Anhand der vorliegenden Aufnahmen lässt sich nicht entscheiden, ob einer dieser beiden Modi vorliegt oder, ein von V. Hermann postulierter, für welchen ein paarweises Annähern von 2 Ringen zu einer Elongierung des Moleküls und einer verzerrten *T-artigen*-Wechselwirkung führt.

Neben der geometrischen Struktur konnte auch die elektronische Struktur der Filme vermessen werden. Hierzu wurden gemittelte und orts aufgelöste  $dI/dV$ -Spektren, letzteres wird auch als Gitterspektroskopie bezeichnet, aufgenommen. Die Auftragung der Änderung des Tunnelstroms mit der angelegten Potentialänderung  $dI/dV$  ist im Bereich der besetzten Orbitale komplementär zu UPS und ermöglicht zudem die Spektroskopie der niedrigst liegenden unbesetzten Orbitale. Die absolute energetische Lage der Orbitale ist aufgrund der erwähnten Schwierigkeiten des HOPG-Substrats nicht möglich.

Eine extrahiertes  $dI/dV$ -Spektrum ist in Abb.5.8 wiedergegeben. Neben der relativen Verschiebung von HOMO zu LUMO von 3,54eV, kann aus dem Spektrum auch die Breite der entsprechenden Signale erhalten werden. Hierbei zeigt sich, dass das LUMO deutlich schmaler als das HOMO ist und letzteres eine scheinbar bimodale Verteilung zeigt. Dies wird sich auch später im UPS wiederholen.

Nimmt man ein solches Spektrum an jedem Punkt eines Gitters auf der Oberfläche auf, kann die räumliche Ausdehnung der beteiligten Orbitale daraus erhalten werden. Damit ist es, also komplementär zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase, eingeschränkt möglich, Orbitale abzubilden. Abb.5.9 zeigt ein solches Gitter jeweils für HOMO und LUMO. Das HOMO weist eine hantelförmige, delokalisierte Struktur auf, welche scheinbar sowohl am Co-Zentrum als auch auf Teilen des Makrozyklus lokalisiert ist. Möglicherweise resultiert dieses Verhalten auch aus der Überlagerung mehrerer energetisch sehr ähnlicher Orbitale mit unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung. Zudem scheint die gezeigte Orbitalform nicht in Einklang mit der quasi-C4 Symmetrie des Moleküls auf der Oberfläche zu sein. Es wäre zu erwarten, dass zu der Gezeigten auch eine weitere Linearkombination existiert, welche um  $90^\circ$  verdreht ist und eine nahezu identische Bindungsenergie aufweist. Diese wurde aber nicht spektroskopiert. Das LUMO hingegen ist eindeutig überwiegend am Metallatom lokalisiert und stellt vermutlich eine unbesetzte  $d_z$ -Komponente dar.



# 6 Dünne RuTPP-Filme auf HOPG: Elektronische Eigenschaften und Reaktivität

Ruthenium(II)-Tetraphenylporphyrin (RuTPP) ist in vielerlei Hinsicht das ungewöhnlichste der in dieser Arbeit untersuchten Porphyrine. Im Gegensatz zu  $\text{H}_2\text{TPP}$ ,  $\text{CoTPP}$  und  $\text{NiTPP}$  ist bereits das käufliche RuTPP kein Reinstoff mit kleineren Verunreinigungen von  $\text{H}_2\text{TPP}$ , sondern liegt als Gemisch aus RuTPP, RuTPP + CO und RuTPP + 2 CO vor. Die angegebene Stöchiometrie ist daher RuTPP + CO, ein genaues Verhältnis der verschiedenen Spezies ist jedoch nicht angegeben und verschiebt sich vermutlich auch mit der Zeit durch Adsorption von CO aus der Luft in Richtung der Addukte. Überwiegend scheint das CO aus der Metallierung des  $\text{H}_2\text{TPP}$  mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zu stammen.[70]

Eine Reihe weiterer Besonderheiten zeigt sich bei der EI-MS:

- Zwei Temperaturbereiche:  $\text{RuTPP}^+$  kann bei zwei verschiedenen Temperaturbereichen erhalten werden,  $280^\circ\text{C}$  und  $380^\circ\text{C}$ , dazwischen wird kaum nennenswerte Intensität erhalten.
- Dehydrogenierung: RuTPP liegt im Ionenstrahl, und vermutlich auch größtenteils bei Deposition aus Knudsen-Effusion, nicht intakt sondern nominell als RuTPP - 2H vor.
- Zersetzung: Das in Knudsen und EI-Quelle vorgelegte rötliche RuTPP + CO zersetzt sich durch längeres Erhitzen bei  $380^\circ\text{C}$  unter Bildung eines schwarzen Pulvers unbekannter Zusammensetzung.
- Dimere im Ionenstrahl:  $(\text{RuTPP})_2^+$ -Kationen können im Ionenstrahl nachgewiesen werden.

Diese Befunde werden im Verlauf der nächsten Kapitel näher beschrieben und erläutert. Weiterhin wird die elektronische und geometrische Struktur auf HOPG abgechiedener RuTPP - 2H Filme, sowie deren Modifikation durch Adsorption von CO diskutiert. Da RuTPP - 2H scheinbar überwiegend als radikalische Spezies vorliegt, findet zudem die Bildung von Dimeren auf der Oberfläche statt, welche ebenfalls Gegenstand eingehender Untersuchung wurden.

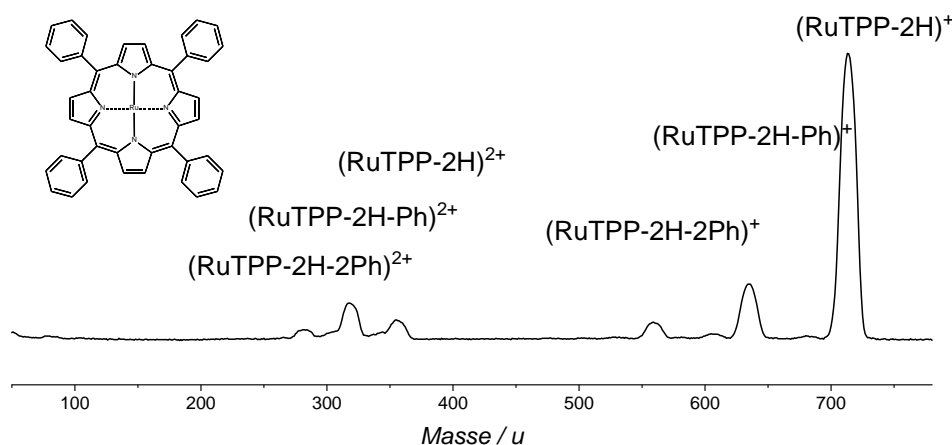


Abbildung 6.1: EI-Massenspektrum des RuTPP + CO an der DEPO I im Massenbereich von 50u bis 770u. Neben dem Hauptsignal  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^+$  sind dessen Fragmente  $(\text{RuTPP} - 2\text{H} - \text{Ph})^+$  und  $(\text{RuTPP} - 2\text{H} - 2\text{Ph})^+$  und in Spuren  $(\text{H}_2\text{TPP})^+$  mit dem entsprechenden Fragmentierungsmuster nachweisbar. Das zweifach geladene  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^{2+}$  tritt im Verhältnis von etwa 1:15 zu  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^+$  auf.

## 6.1 Thermisch induzierte Dehydrogenierung von RuTPP

Abb.6.1 zeigt ein Massenspektrum von RuTPP + CO im Massenbereich von 50u bis 770u bei einer Quelltemperatur von 380°C. Dieses unterscheidet sich vom bereits gezeigten des CoTPP, Abb.5.1, hauptsächlich in zwei Punkten. Zum Einen ist das intensivste Signal, wie noch zu zeigen ist,  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^+$  und zum Anderen, ist im Bereich des zweifach geladenen  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^{2+}$  nicht dieses das intensivste Signal, sondern sein Fragment  $(\text{RuTPP} - 2\text{H} - \text{Ph})^{2+}$ . Möglicherweise korreliert die bevorzugte Abspaltung eines Phenylsubstituenten bei zweifacher Ionisation mit dem gleichzeitigen Vorliegen der dehydrogenierten Spezies als dominantem Signal, erklärt werden kann dieser deutliche Unterschied zu CoTPP anhand der vorliegenden Daten jedoch nicht. Das Verhältnis von  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^+$  zu  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^{2+}$  beträgt etwa 15:1. Im Spektrum nicht enthalten ist ein Signal welches dem CO-Addukt entspricht. Dieses tritt nur bei niedrigeren Quelltemperaturen auf.

Abb.6.2 zeigt Elektronenstoßenergieabhängigkeiten für  $(\text{RuTPP} + \text{CO})$  bei Quelltemperaturen,  $T_q$ , von 280°C und 380°C. Bei 280°C treten im Spektrum zusätzlich zum Hauptsignal noch die Signale von  $\text{CoTPP}^+$  und  $(\text{RuTPP} + \text{CO})^+$  auf. Ersteres ist noch als Verunreinigung von einer vorherigen Quellfüllung auf der Oberfläche der Quelle und den nachfolgenden Linsen vorhanden. Seine Präsenz erlaubt es, die Masse des Hauptsignals exakt zu bestimmen, da CoTPP gemäß der in Kap.5 dargestellten Massenspektren nur intakt, also ohne H-Verlust in die Gasphase übergeht. Alle weiteren beobachteten Signale sind bereits für CoTPP ausführlich diskutiert worden. Das Signal der metallhaltigen Porphyrine tritt bereits ab 5eV auf, die Ab-

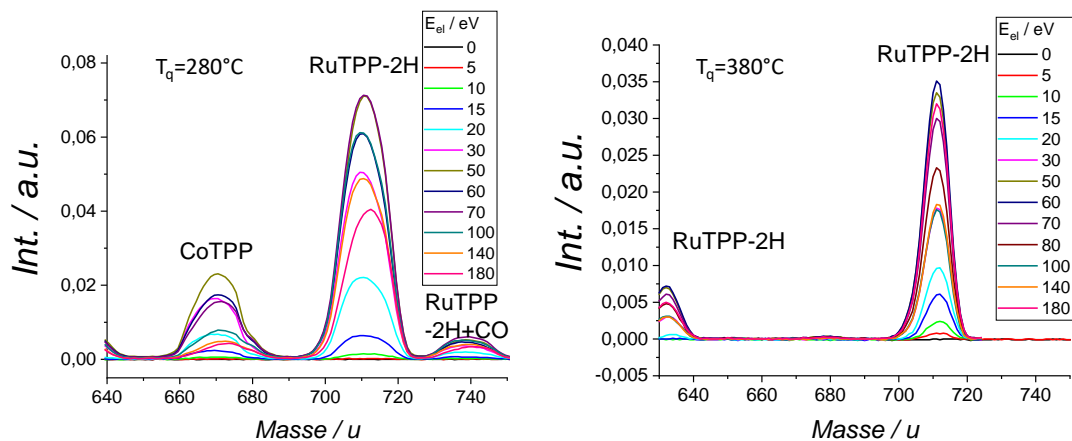


Abbildung 6.2: Massenspektren von (RuTPP + CO) bei 280°C und 380°C in Abhängigkeit von der verwendeten Beschleunigungsspannung der Elektronen. Während bei niedriger Temperatur noch Desorption von Molekülen mit CO-Liganden beobachtet werden kann, so ist dies bei höheren Temperaturen nicht mehr möglich. Die Fragmentierung folgt dem bereits für CoTPP ausführlich diskutierten Verlauf.

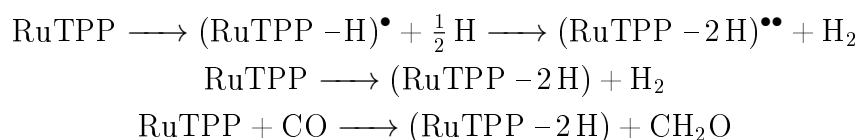
spaltung eines Phenyl-Rings tritt erst bei über 15eV Stoßenergie auf.

Eine Rekonstruktion des gemessenen Signals bei 280°C durch Gauss-Funktionen ist in Abb.6.3, links, dargestellt. Der Unterschied zwischen CoTPP und RuTPP sollte 42,14u betragen, bestimmt wurden jedoch nur etwa 40u. Damit entsteht durch EI-MS hauptsächlich  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^+$  anstatt des eigentlich erwarteten  $\text{RuTPP}^+$ . Ob neben diesem zweifach dehydrogenierten Fragment noch einfach oder dreifach dehydrogenierte Spezies vorliegen, kann üblicherweise durch Aufnahme besser aufgelöster Spektren bestimmt werden.[12] Abb.6.3, rechts, zeigt ein Solches. Die auftretenden Schultern entsprechen aber keiner Dehydrogenierungskaskade sondern sind Abbild der Isotopenverteilung des Rutheniums.[176] Ein LDI-MS von auf Nanotubes immobilisiertem RuTPP zeigt eine ähnliche Verteilung.[177] Anhand der vorliegenden Daten kann also nachgewiesen werden, dass  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^+$  die hauptsächlich entstehende Spezies ist,  $(\text{RuTPP} - 1\text{H})^+$  und  $(\text{RuTPP} - 3\text{H})^+$  können als Nebenprodukte allerdings nicht ausgeschlossen werden. Ein ebenfalls durch EI erhaltenes Massenspektrum des RuTPP aus [178] ist mit zu niedriger Auflösung aufgenommen um mit den hier gezeigten verglichen zu werden.

Aus Vergleich dieser Massenspektren mit TDS von RuTPP-Filmen welche mit CO behandelt wurden folgt, dass das Signal bei 280°C aus der Sublimation von RuTPP + CO stammt. Dieses spaltet durch das Zusammenspiel aus thermischer und elektronenstoßinduzierter Anregung den axialen CO-Liganden mit hoher Wahrscheinlichkeit ab, sodass nur geringe Ausbeuten des Molekülions samt Liganden erhalten werden können. Längeres Erhitzen der Quelle bei dieser Temperatur führt zur desorptiven Entfernung von CO aus der Substanz in der Quelle und damit zu einem raschen Versiegen des Ionensignals bei 280°C. Ein erneutes Auftreten nennenswerter Signalintensität erfolgt erst bei etwa 380°C. Dies ist vermutlich das Signal aus

Desorption von CO-freiem Porphyrin, liegt jedoch deutlich höher als die sonst für die Sublimation von Metalloporphyrinen verwendeten 300°C. Entgegen dem ersten Signal ist die erreichbare Ausbeute bei dieser Temperatur deutlich höher. Es können etwa 5-15 Filmpräparationen mit einer Quellfüllung vorgenommen werden, immer noch deutlich weniger als die für z.B. CoTPP möglichen 40-50. Dies ist Ausdruck der Zersetzung des Moleküls.

Gebildet werden kann das zweifach dehydrogenierte Fragment (RuTPP - 2H) entweder bereits in der Quelle oder durch den Einfluss der elastischen Elektronenstreuung. Experimente mit Filmen aus Knudsen-Effusion, also ohne EI, zeigen jedoch ein ähnliches Verhalten wie jene aus massenselektiver Abscheidung des Hauptsignals. Die Dehydrogenierung muss also bereits im Festkörper stattfinden. Dort sind mehrere, wahrscheinlich autokatalytisch ablaufende Reaktionen möglich:



Erstere ist eine sequentielle Dehydrogenierung unter Abspaltung einzelner H-Atome welche durch Rekombination am Ruthenium  $\text{H}_2$  bilden können und unterscheidet sich von der zweiten nur darin, dass bei dieser zwei direkt benachbarte H-Atome unter Bildung eines Arins und  $\text{H}_2$  abgespalten werden. Letzteres ist ein typischer Prozess bei EI-MS von PAK's.[12] Weiterhin denkbar ist zudem, dass das vorhandene CO als Empfänger der H-Atome unter Bildung von Formaldehyd teilnimmt. Dieser Prozess wäre nur bei Reaktionstemperaturen unterhalb der Desorption von CO möglich. Da auch die HT-Spezies bei 380°C eine Massenverschiebung von 2u relativ zu RuTPP zeigt, ist diese Reaktion aber vermutlich nicht hauptsächlich für die Dehydrogenierung verantwortlich.

Neben diesen monomeren Spezies tritt bei etwa der doppelten Masse ein weiteres Signal mit etwa 5% der Intensität des Hauptsignals auf, welches Dimeren des RuTPP entspricht, Abb.6.4. Diese Reaktion wurde nur für RuTPP, aber nicht für CoTPP, NiTPP und  $\text{H}_2\text{TPP}$  beobachtet.

Eine genaue Massenangabe ist in diesem Bereich wegen fehlender Kenntnis über Massenpräzision und Auflösung nicht möglich. Nimmt man aber für Monomere und Dimere die gleiche Verschiebung an, so ergäbe sich eine Stöchiometrie an der Stelle des Maximums von  $\text{RuTPP}_2 - 4\text{H}$ . Die Verteilung ist allerdings breit und zusammen mit der möglicherweise um einige u abweichenden exakten Masse ist es durchaus möglich, dass ein-, zwei- oder mehrfach verknüpfte Dimere nebeneinander vorliegen. Dabei entspricht jede Verknüpfung der Eliminierung von  $\text{H}_2$ .

Gebildet werden können diese Dimere entweder durch Stoß zweier Radikale in der Gasphase nach Effusion aus der Quelle oder bereits in der Probenvorlage. Aufgrund des niedrigen Partialdrucks der Monomere in der Quellregion scheint für eine effizi-



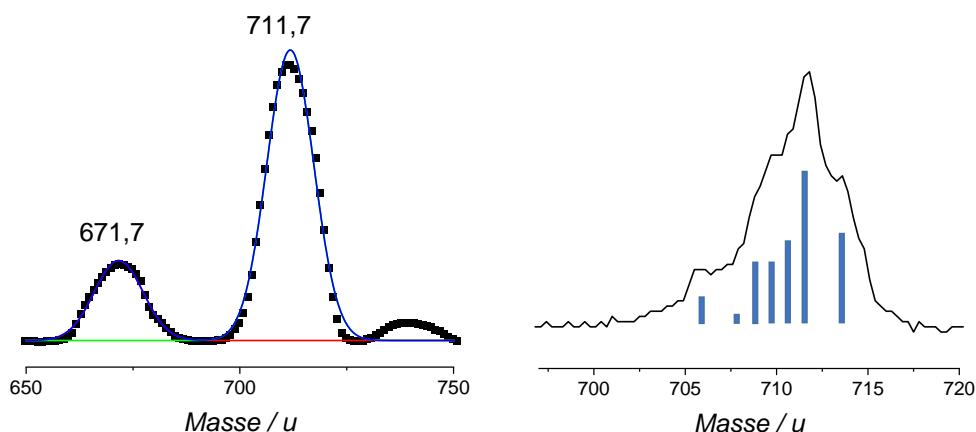


Abbildung 6.3: Anpassung von Gauss-Funktionen an ein Massenspektrum welches aus Quellfüllung mit CoTPP und RuTPP + CO erhalten wird (links) und hochaufgelöstes Massenspektrum des  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^+$  Signals (rechts). Das intensivste Signal der RuTPP-ESI-MS ist das zweifach dehydrogenierte  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})^+$ , wie aus dem ermittelten Abstand zum  $\text{CoTPP}^+$  ermittelt werden kann. Die im hochaufgelösten Spektrum gezeigten Schultern entsprechen dem Ru-Isotopenmuster, rel. Häufigkeit der Isotope aus [176], blaue Balken.

ente Bildung nur der zweite Prozess wahrscheinlich. Vergleichbare Reaktionen wäre vermutlich auch bei den von J. Weippert untersuchten dehydrogenierten PAK's möglich, wurde aber dort nicht untersucht.[12]

Mögliche neutrale Kandidatstrukturen für das Massensignal bei etwa 711u wurden mittels DFT auf pbe/def2-TZVP-Niveau berechnet. Für die einfache Dehydrogenierung ergeben sich vier unterscheidbare Moleküle, bei denen entweder ein Pyrrol-H oder eines der 3 nicht symmetrieäquivalenten H-Atome an einem der Phenyl-Substituenten abgespalten werden. Jenseits der einfach dehydrogenierten Spezies ist die Zahl der potentiellen Strukturen allerdings zu groß um vollständig berechnet zu werden. Ursache dafür ist die Aufhebung der quasi-C<sub>4</sub>-Symmetrie und die damit einhergehende Erhöhung der Kombinationsmöglichkeiten. Als zweifach dehydrogenierte Spezies wurden daher nur solche in Betracht gezogen, bei denen entweder benachbarte H-Atome abgespalten sind, was einer direkten Bildung von H<sub>2</sub> als Reaktionsprodukt entspricht, durch C-C-Bindungsknüpfung ein neues Strukturmotiv entsteht, oder das aromatische System des Porphin-Kerns gestört werden könnte. Strukturen bei welchen keines der Kriterien erfüllt ist, können in erster Näherung als Kombination zweier einfacher Fehlstellen betrachtet werden.

Neben diesen Monomeren wurden auch einige mögliche Dimerstrukturen aus Monomeren gebildet, welche als zweifach geladene Ionen bei der gleichen Masse im Spektrum nachgewiesen würden. Hierbei sind ebenfalls eine große Zahl ähnlicher Isomere nicht berechnet worden, sondern nur ein Kandidat für eine koplanare Kombination und mehrere kofaziale. Höher dehydrogenierte Spezies wurden nicht berechnet, da die relevanten 3-fach dehydrogenierten entweder Kombination einer einfach- und einer zweifach-dehydrogenierten sind, oder drei Radikalstellen auf einem Phenyl-

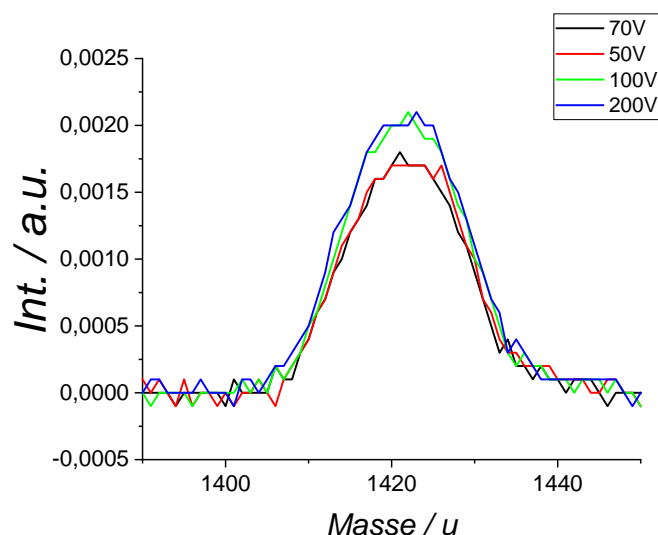


Abbildung 6.4: Massenspektren von einfach geladenen RuTPP – 2H Dimeren bei verschiedenen Stoßenergien. Eine exakte Masse lässt sich aufgrund fehlender Massengenauigkeit nicht angeben. Gezeigt sind Spektren mit einer Verschiebung von etwa 7u, der typischen Verschiebung im Monomerbereich.

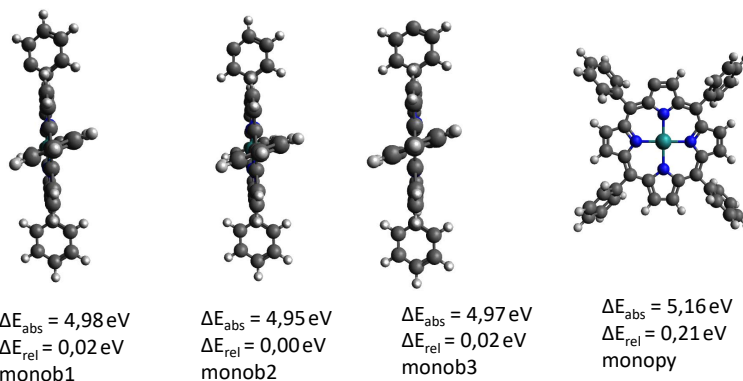
ring aufweisen, was als thermodynamisch ungünstig und daher instabil angenommen wird.

Einen Überblick dieser Strukturen gibt Abb.6.5. Zu jeder Monomeren Struktur sind noch zwei Energiedifferenzen angegeben.  $E_{abs}$  bezieht sich für einfach dehydrogenierte Spezies auf die berechnete Energiedifferenz der Reaktion  $\text{RuTPP} \longrightarrow (\text{RuTPP} - \text{H}) + \text{H}$ . Im Fall der – 2H-Kandidaten wird stattdessen die Reaktion  $\text{RuTPP} \longrightarrow (\text{RuTPP} - 2\text{H}) + \text{H}_2$  betrachtet, da die Strukturen unter dem Aspekt der  $\text{H}_2$ -Eliminierung ausgewählt wurden.  $E_{rel}$  ist die Energiedifferenz zum günstigsten Monomer gleicher Stöchiometrie.

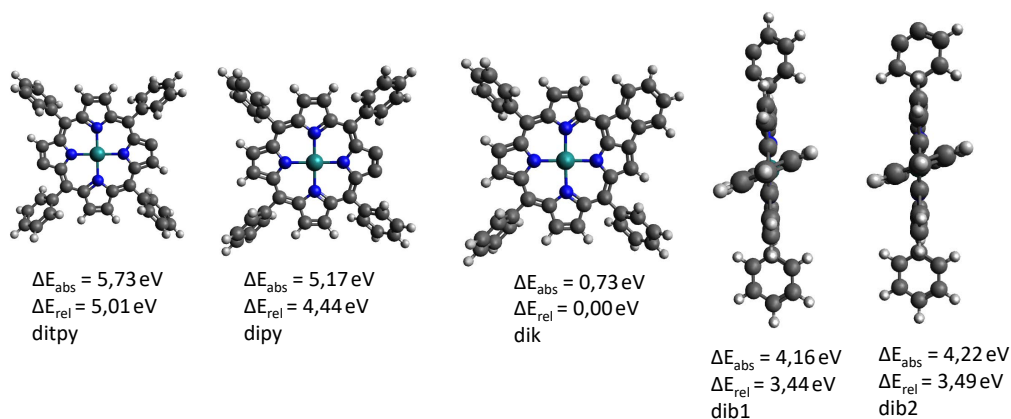
Gemäß den berechneten Energieunterschieden ist keine der betrachteten Reaktion thermodynamisch begünstigt. Dies kann auf mehrere Gründe zurückgeführt werden:

- Unvollständige thermodynamische Betrachtung: Angegeben sind nur Energieunterscheide der Grundzustände bei 0K. Eine vollständige Analyse der Thermodynamik müsste noch Entropieänderungen, Druck und Temperatur berücksichtigen.
- Mögliche weitere Produkte: Anstelle von H oder  $\text{H}_2$  können auch andere Produkte entstehen. Denkbar wären: Formaldehyd aus CO und  $\text{H}_2$ , H-Addukte an Rutheniumzentren welche vermutlich die Reaktion katalysieren, oder Wasser durch Reaktion mit residuellem  $\text{O}_2$  in der Quellregion.
- Ungünstige Wahl des Funktionals: pbe ist möglicherweise ungeeignet zur Beschreibung der Energetik dieser Reaktionen.
- Festkörpereffekte: Die reaktiven Moleküle liegen nicht in der Gasphase sondern

### Einfach dehydrogenierte einfach geladene Monomere



### Zweifach dehydrogenierte einfach geladene Monomere



### Mehrfach dehydrogenierte zweifach geladene Dimere

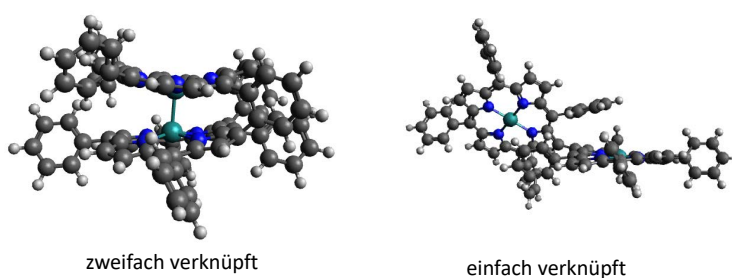


Abbildung 6.5: Mögliche ein- und zweifach dehydrogenierte Fragmente des RuTPP sowie einige zweifach geladene Dimere welche zum gezeigten Signal bei etwa 711u beitragen können. Für Monomere ist zudem die berechnete Energiedifferenz  $E_{\text{abs}}$  gemäß  $\text{RuTPP} \longrightarrow (\text{RuTPP} - \text{H}) + \text{H}$  oder  $\text{RuTPP} \longrightarrow (\text{RuTPP} - 2\text{H}) + \text{H}_2$  sowie die Energiedifferenz  $E_{\text{rel}}$  relativ zum energetisch günstigsten Isomer der gleichen Stöchiometrie angegeben.

im Festkörper vor, Wechselwirkungen zwischen den Molekülen können also relevant für die Reaktion im Sinne katalytischer Spezies sein.

Mögliche Nebenprodukte wie Formaldehyd scheinen die Reaktion zu begünstigen. Auf gleichem theoretischen Niveau ergibt sich für die Weiterreaktion zu Formaldehyd eine Erniedrigung der Energiedifferenz für alle Reaktionen von 0,52eV. Eine vollständige Inklusion des entropischen Einflusses kann prinzipiell mittels des TURBOMOLE Moduls Freeh geschehen, bisher wurde darauf verzichtet.

Festkörpereffekte könnte aber auch dieser Zusatz nicht erfassen, es wären aufwändige Rechnungen an periodischen Systemen nötig.

Die Wahl von pbe als Funktional wurde aus der guten Reproduktion der elektronischen Valenzzustände im Vergleich zum Experiment getroffen, siehe Kap.6.3, muss also nicht zwingend günstig für thermodynamische Abschätzungen sein. Der große zeitliche Aufwand einer Neuberechnung aller Strukturen und Energien mit einem geeigneteren Funktional wurde verworfen. Unter Anderem ist unklar welches Funktional besser geeignet wäre.

Aussagen über allgemeine Trends im Verlauf der relativen Energien können trotz dieser Einschränkungen getroffen werden. Das günstigste einfach dehydrogenierte Molekül weist eine H-Fehlstelle in meta-Position am Phenyl-Substituenten auf. Entsprechende Fehlstellen in ortho- und para-Position sind mit etwa 0,02eV nicht signifikant ungünstiger. Die Entfernung von H an einem Pyrrol-Ring ist demgegenüber mit 0,2eV ungünstiger. Ursache dessen ist vermutlich die Störung des zentralen aromatischen Systems, wohingegen Änderung in den peripheren Substituenten darauf keinen signifikanten Einfluss ausüben.

Unter den doppelt dehydrogenierten Spezies verhält sich dieser Trend ähnlich. Während die beiden Strukturen mit Fehlstellen am Phenyl-Substituenten energetisch recht ähnlich sind, liegen die Strukturen mit Fehlstellen am Pyrrol-Ring um mindestens 1eV höher. Auffällig ist, dass zwei benachbarte Fehlstellen hier günstiger sind als gegenüberliegende, die Differenz beträgt 0,57eV.

Alle bisher besprochenen Struktur motive sind mit mindestens 4eV bei den entsprechenden Bildungsreaktionen benachteiligt. Weitaus günstiger scheint eine Struktur zu sein, bei welcher je ein H-Atom von benachbarten Pyrrol- und Phenyl-Ringen unter Ausbildung einer C–C-Bindung entfernt werden. Ergebnis dieser Reaktion ist eine Rotation des Phenylsubstituenten in die Ebene des Porphin-Kerns. Diese teilplanare Struktur ist mit nur 0,73 eV benachteiligt und daher durchaus plausibel. Im Verlauf des nächsten Kapitels werden jedoch Gründe welche gegen das Vorliegen dieser Struktur sprechen erläutert. Beobachtet wurden solche C–C-Bindungsknüpfungen bereits für das strukturell ähnliche Ni(II)-meso-tetrakis (4-tert-butylphenyl) benzoporphyrin auf Cu(111) nach Erwärmen und für H<sub>2</sub>TPP auf Cu(111).[179–181] Treibende Kraft dieser Reaktion waren katalytisch aktive Oberflächen, welche die H<sub>2</sub>-Abspaltung beförderten.

Abschließend ist anzumerken, dass die Struktur und Stöchiometrie der Moleküle in der Gasphase auch nicht mit ihrer Struktur auf der Oberfläche identisch sein muss, so können radikalische Monomere vermutlich durch Abstraktion H-Atome mit benachbarten Molekülen auf der Oberfläche austauschen. Dieser Prozess wurde z.B. für die Bildung von Pentacen-Dimeren im Festkörper beschrieben.[182]

Dimere Strukturen sind ohne Angaben zur Energetik ihrer Bildung aus entsprechenden Monomeren dargestellt, zudem konvergierten nicht alle Berechnungen an initialisierten Strukturen. Insbesondere die Berechnung einfach verknüpfter kofazialer Dimere ist aus ungeklärten Gründen bisher nicht gelungen. Weiterhin wurden auch nicht alle möglichen Dimere, sondern nur ausgewählte Kandidaten berechnet. Eine Abschätzung über die Häufigkeit dieser zweifach geladenen Dimere im Monomermassenbereich kann über folgenden Weg geschehen: Der Ionenstrom der einfach geladenen Dimere beträgt etwa 5% des Signals bei 711u. Die Transmissionsfunktion eines ähnlichen Quadrupols zur Massenselektion wurde von J. Weippert als  $T = 1/(0,002 \cdot m - 0,381)$ , mit der Masse  $m$  in u, bestimmt. Daraus ergibt sich eine Diskrimination des Massensignals bei etwa 1420u gegenüber 711u von etwa 2,4. Mit der ermittelten Wahrscheinlichkeit von etwa 1/15 zur zweifachen Ionisation eines RuTPP ergibt sich die Prävalenz  $P$  als  $P=0,05 \cdot 2,4 \cdot 0,067=0,008$ , also weniger als 1% des Gesamtsignals.

Mittels Massenspektrometrie ließ sich also Nachweisen, dass RuTPP bereits in der Quelle zu überwiegend RuTPP - 2H fragmentiert, welches das stärkste Ionensignal im Massenspektrum darstellt. Diese Reaktion bedingt auch das Vorliegen von Dimeren im Ionenstrahl. Neben dem zweifach dehydrogenierten Molekül können auch ein- und dreifach dehydrogenierte Spezies nicht ausgeschlossen werden. Fast alle Kandidatstrukturen für diese Spezies sind radikalisch und somit potentiell in der Lage, nach Abscheidung auf einer Oberfläche, Dimere zu bilden. Das nächste Kapitel befasst sich daher eingehend mit der Desorption von Mono- und Dimeren aus solchen Filmen.

## 6.2 Desorption und Dimerisierung von RuTPP-2H auf HOPG

Für dehydrogenierte PAK-Monomere konnte bereits deren Oligomerisierung nach Abscheidung von Filmen auf HOPG gezeigt werden.[183] Hier zeigte sich, dass, abhängig von Molekül und Dehydrogenierungsgrad, eine Vielzahl desorbierbarer Oligomere nachgewiesen und Rückschlüsse auf deren Struktur gezogen werden konnten. In Folgenden werden ähnliche Reaktionen des RuTPP - 2H beschrieben.

Abb.6.6 zeigt die Desorption der RuTPP - 2H Monomere von HOPG. Filme mit Bedeckungen im Submonolagenbereich verhalten sich ähnlich wie die der anderen

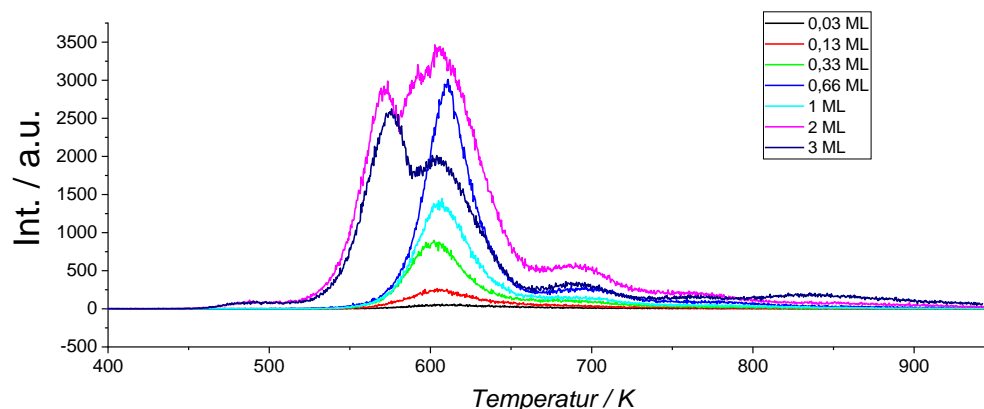


Abbildung 6.6: TDS von RuTPP – 2H auf HOPG bei verschiedenen Bedeckungen zwischen Submonolagen und Multilagenbereich. Das Monolagensignal tritt bei etwa 605K auf. Für Multilagen lassen sich bis zu 5 unterscheidbare Maxima bestimmen. Eingestellte Masse ist die des Monomers. Die Bedeckung von 3ML ist aufgrund veränderter Justage nur mit halber Intensität aufgenommen worden.

besprochenen Porphyrine mit einem Maximum bei etwa 605K und einer Desorptionsordnung von 1. Zudem kann bei Temperaturen von etwa 700K ein weiteres schwaches Desorptionsmaximum ausgemacht werden, welches in ähnlicher Form auch bei dehydrogenierten PAK's auftrat, und als Desorption defektgebundener Monomere identifiziert wurde.[12] Im Submonolagenbereich konnte daher auch eine Bindungsenergie von RuTPP – 2H auf HOPG von  $2,51 \pm 0,1 \text{ eV}$  durch die *leading-edge*-Methode bestimmt werden.

Bedeckungen  $>1\text{ML}$  zeigen ein Auftreten von mehreren neuen Maxima. Zu erwarten wäre nur ein Multilagensignal dessen Intensität mit zunehmender Bedeckung steigt. Beobachtet werden jedoch ein schwaches, zwischen 480 und 520K nahezu konstantes, Signal mit Beginn bei etwa 470K. Ab 520K folgt ein deutlich intensiveres Signal mit einem Maximum bei etwa 560K. Zwischen diesem und dem Signal der Monolage liegt ein weiteres, welches durch Überlagerung mit den umgebenden nur als Schulter bei etwa 590K zu erkennen ist. Aufgrund der nachstehend dargelegten Überlegungen zum Ursprung des ersten starken Maximums, wird diese Schulter als Multilagensdesorptionssignal des RuTPP – 2H identifiziert.

Eine mögliche Erklärung für das intensive Maximum bei 560K, ist die Desorption von Dimeren oder höheren Oligomeren. Diese können entweder als  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})_n^{n+}$  mit der Monomermasse nachgewiesen werden, oder durch elektronenstoßinduzierte Fragmentierung in die entsprechenden Monomere zerfallen. Zum Nachweis der Oligomere wurden Filme des Monomers abgeschieden und die Desorption im Massenbereich der Dimere bei 1420u und Trimere bei 2130u untersucht.

Abb.6.7 zeigt TD-Spektren im Dimerbereich. Bedeckungen unterhalb einer Monolage zeigen ein schwaches Desorptionsmaximum bei etwa 600K, identisch mit der Desorptionstemperatur der Monomere. Der Beitrag von  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})_2^{2+}$  zum Submonolagensignal im Monomerbereich kann mit der bereits diskutierten Abschätzung

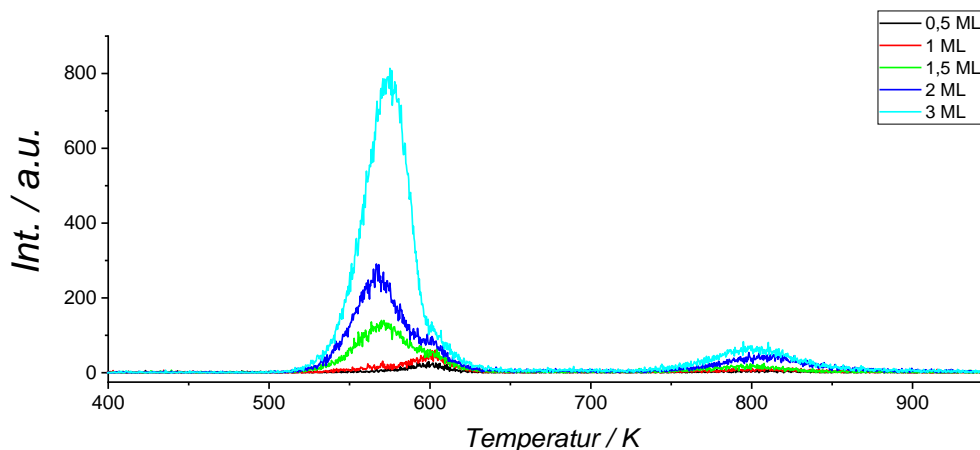


Abbildung 6.7: TDS von  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})_2$  von HOPG bei verschiedenen Bedeckungen zwischen Submonolagen und Multilagenbereich. Neben den 2 dominanten Signalen ist der Verlauf des integrierten Signals gegen die Bedeckung aufgetragen. Die Desorptionsrate der Dimere von HOPG oder aus der Multilage steigt mit Bedeckungen oberhalb 1ML schnell an, die der defektgebundenen Spezies nicht.

im Kapitel 6.1 als vernachlässigbar klein bestimmt werden. Wird mehr als eine Monolage des Monomers abgeschieden, tritt ein deutlich intensiveres Signal bei ca. 570K auf, welches mit zunehmender Bedeckung deutlich schneller wächst als das erwähnte bei etwa 600K. Weiterhin tritt ein Desorptionsmaximum bei ca. 800K auf. Dessen Intensität ist durchweg geringer und wird Dimeren, welche an Defekte oder Stufenkanten gebunden sind, zugeschrieben.

Das Vorliegen dieser Dimere schließt die in Abb.6.5 gezeigte, günstigste zweifach dehydrogenierte Struktur, das Monomer mit einer C–C-Bindung zwischen einem Phenyl- und Pyrrol-Ring, als Majoritätsspezies aus. Durch die C–C-Bindungsknüpfung weist dieses Molekül keine radikalischen Stellen mehr auf und kann daher auch keine chemisch gebundenen Dimere bilden.

Trimere konnten nicht nachgewiesen werden, ihr Vorliegen kann damit jedoch nicht ausgeschlossen werden. Möglich ist, dass solche Spezies entweder zu stark an die Oberfläche gebunden sind und folglich erst bei Temperaturen über 950K desorbieren, oder aufgrund der Massendiskrimination des Quadrupols nicht nachgewiesen werden können. Mittels der in 6.1 verwendeten Formel sollten Trimere noch mit etwa 63% der Wahrscheinlichkeit eines Dimers transmittiert werden, dieser Beitrag ist also nicht maßgeblich. Zu Bedenken ist jedoch, dass die Formel nur anhand von Massen zwischen 240u und 720u ermittelt wurde.

Abb.6.8 zeigt den Vergleich der TD-Spektren von 3 ML abgeschiedenen Monomeren in den Massenbereichen von Monomer und Dimer. Das intensive Maximum der Dimerdesorption entspricht genau dem Verlauf des ersten starken Maximums der Monomerdesorption. Es scheint daher plausibel, dass das Maximum im Monomer-massenbereich nicht auf die Desorption von Monomeren sondern Dimeren zurückzuführen ist. Für deren Nachweis bei  $m/z=711$  sind mehrere Prozesse denkbar, einen

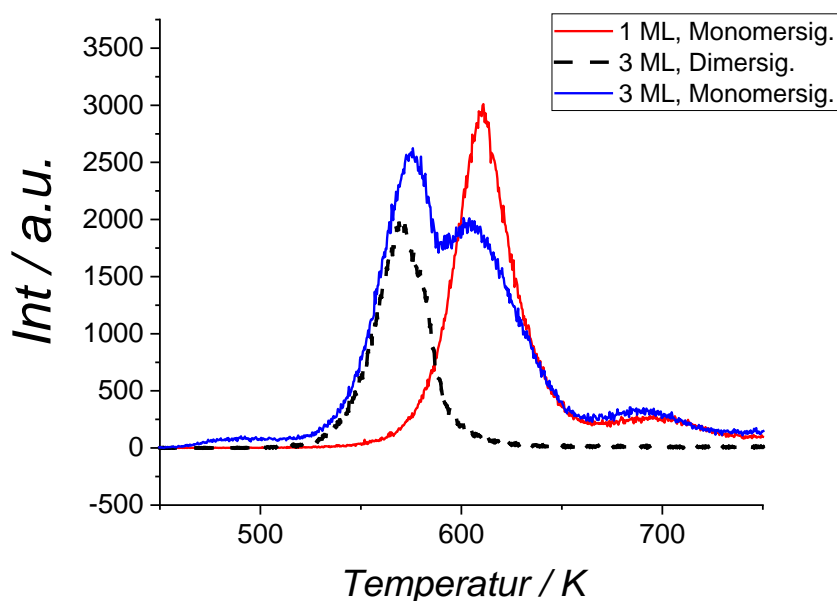


Abbildung 6.8: Vergleich von TDS bei 1 und 3 ML abgeschiedenen Monomeren im Monomer- und Dimermassenbereich. Das intensivste Maximum der Monomerdesorptionsrate stimmt in  $T_m$  und Verlauf gut mit dem Maximum der Dimerdesorption aus einem Film gleicher Dicke überein.

Überblick der ersten Beiden gibt Abb.6.9:

- Nachweis als  $(\text{RuTPP} - 2\text{H})_2^{2+}$ .
- Elektronenstoßinduzierte Fragmentierung von Dimeren zu einfach geladenen Monomeren.
- Thermisch induzierte Fragmentierung von Dimeren vor Verlassen der Oberfläche.

Der **erste Prozess** kann mit der bereits in 6.1 dargelegten Abschätzung bestimmt werden: Das Maximum im Dimerbereich zeigt etwa  $3/4$  der Intensität gegenüber dem des Monomerbereichs, also  $0,75I_0$ . Unter Berücksichtigung von Massendiskrimination und Wahrscheinlichkeit der doppelten Ionisation ergibt sich  $0,75I_0 \cdot 2,4 \cdot 0,067 = 0,12I_0$ . Es tragen also etwa 12% doppelt geladene Dimere zum Monomersignal bei. **Prozess 2** kann nicht genau quantifiziert werden. Es können aber zwei mögliche Pfade definiert werden: Die Fragmentierung des einfach geladenen Dimers in ein geladenes und ein ungeladenes Monomer, oder die Fragmentierung eines doppelt geladenen Dimers unter Bildung zweier geladener Monomere, oder eines zweifach und eines ungeladenen Monomers. Nimmt man für die Fragmentierung des zweifach geladenen Dimers eine zufällige Verteilung der Ladung auf die Einheiten des Dimers an, entsteht im Mittel ebenfalls ein einfach geladenes Monomer pro Zerfall.

Für die Beiträge dieser Pfade zum Gesamtsignal im Monomerbereich können einige Abschätzungen getroffen werden: Unter der Annahme, dass eine C-C-Bindung zwischen zwei Monomeren ähnlich stabil wie eine Bindung zwischen Porphin-Kern und



Phenyl-Substituent ist, sollte ein einfach verbundenes Dimer mit einer Intensität von  $1/3$  des ursprünglichen Signals in die Monomere zerfallen. Daraus ergibt sich ein Beitrag von  $0,75I_0 \cdot 2,4 \cdot 1/3 = 0,60I_0$ . Müssen 2 C–C-Bindungen gebrochen werden reduziert sich die Ausbeute auf  $0,75I_0 \cdot 2,4 \cdot (1/3)^2 = 0,20I_0$ . Wie bereits erwähnt, scheint ein C–C-Bindungsbruch für ein zweifach geladenes Monomer sogar mit doppelter Wahrscheinlichkeit gegenüber dem intakten Fragment aufzutreten, der zweifache Bindungsbruch ist somit hierbei zu etwa 50% wahrscheinlich. Es ergeben sich also 24% und 6% für diese Pfade. Summiert man über beide Prozesse, so sollten bei einem Vorliegen von entweder nur einfach oder nur zweifach verknüpften Dimeren 96% oder 38% des gemessenen Signals erhalten werden, gemischte Filme liegen entsprechend dazwischen.

Allein anhand dieser groben Abschätzungen lässt sich die Intensität des Signals bei 560K im Monomerbereich bereits hinreichend gut auf Dimerdesorption zurückführen.

Eine genaue Kenntnis der Fragmentationswahrscheinlichkeiten könnte dieses Modell noch verfeinern. Entsprechende Werte könnten ermittelt werden, wenn reine ein- und zweifach verknüpfte Dimere in ausreichender Menge für Stoßenergieabhängigkeiten hergestellt würden, was bisher nicht versucht wurde. Quantenchemische Rechnungen könnten ebenfalls von Nutzen sein, liegen aber auch nicht in ausreichender Genauigkeit vor. Einen Überblick über die Prozesse und verwendeten Multiplikatoren gibt Abb.6.9.

Der dritte aufgeführte Prozess trägt vermutlich nicht oder nur zu sehr geringen Teilen zum vorliegenden Experiment bei, die Temperaturen auf der Oberfläche sind typischerweise zu gering um eine signifikante Fragmentierung zu erreichen. Andernfalls müsste die Intensität der RuTPP – 2H – Ph-Spezies, welche aus der Quelle bei 380°C effundieren, deutlich größer sein.

Aus den vorangegangenen Überlegungen folgt, dass die Bildung der Dimere ein sehr effizienter Prozess ist, welcher im Multilagenbereich die Bildung der Monomer-Multilage zu Gunsten der Dimere benachteiligt. Damit erklärt sich auch die niedrige Intensität des Multilagensdesorptionssignals, welches zwischen Dimer- und Monomermonolagensignal nur als Schulter erkennbar ist.

Die Abhängigkeit der Dimerausbeute von der initialen Bedeckung gibt weiterhin Aufschluss über die Verknüpfungsmodi. Bei niedrigen Bedeckungen werden Dimere hauptsächlich durch lateralen Stoß zweier Monomere gebildet. Hierbei liegen beide planar auf der HOPG-Oberfläche und bilden somit ein koplanares Dimer. Deren Desorption erklärt das Maximum bei etwa 600K. Sobald die erste Monolage geschlossen vorliegt ist eine Reaktion durch kofaziale oder versetzt-kofaziale Anlagerung möglich. Das sehr intensive, und stark mit zunehmender Bedeckung ansteigende, Signal bei 570K resultiert aus Dimeren dieses Bindungsmotivs. Aufgrund der übereinanderliegenden Struktur der Monomere kann nur eines dieser mit HOPG

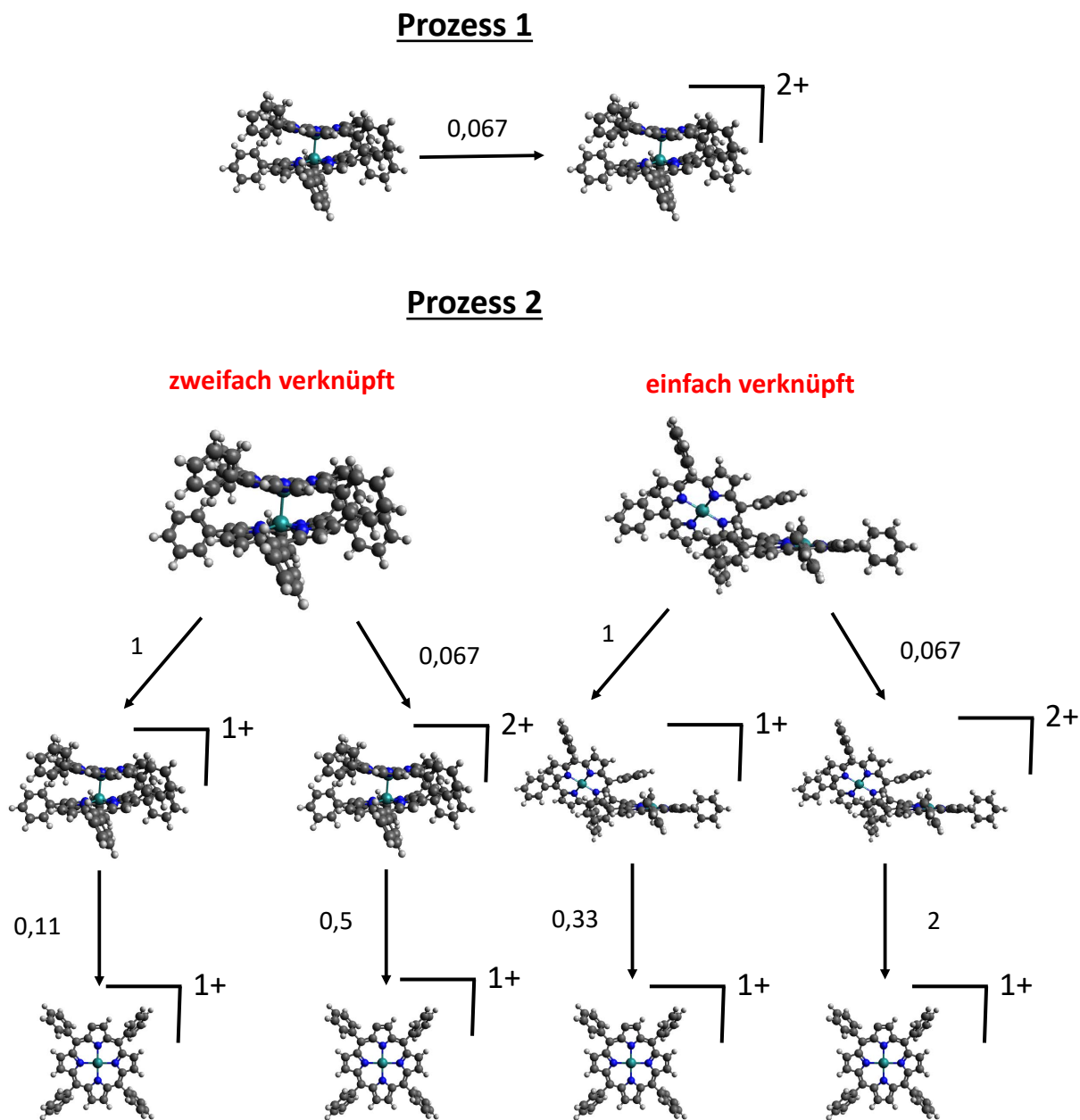


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Prozesse 1 und 2. Für jeden Schritt ist der entsprechende Multiplikator gegeben. Aus diesen berechnet sich der Anteil des gebildeten Produkts mit  $m/z \approx 711$  durch Multiplikation der relativen Intensität des integrierten Dimersignals mit der Transmissionskorrektur und den Multiplikatoren  $M_i$  des entsprechenden Pfades als  $0,75I_0 \cdot 2,4 \cdot \prod_i M_i$ .  $I_0$  ist die relative Intensität des integrierten Signals aufgenommen bei  $m/z = 711$ . Die gezeigten Strukturen sind zur Veranschaulichung gewählt und entsprechen nicht notwendigerweise den real vorliegenden.

effizient wechselwirken, die Bindungsenergie ist also niedriger als jene eines koplana-  
ren Dimers. Einen genaueren Aufschluss über diese Strukturen könnte mittels STM  
gewonnen werden, dafür müssten in abgeschiedenen Monomerfilmen verschiedener  
Dicken Dimere gefunden und ihre Bindungsmotive statistisch erfasst werden.

Durch TDS-Studien im  $m/z$ -Bereich des Monomers und des Dimers konnte für  
RuTPP-2H nachgewiesen werden, dass sich nach Abscheidung der Monomere eine  
Vielzahl desorbierbarer Dimere bildet. Dies impliziert, dass die abgeschiedenen  
Monomere radikalische Verbindungen waren. Aus der Bedeckungsabhängigkeit der  
Dimerdesorption wurde ersichtlich, dass sich vermutlich bevorzugt kofaziale Dimere  
bilden, da die Zahl der Dimere nach Vervollständigung der ersten Monomerlage stark  
ansteigt. Ob diese Dimere bereits auf der kalten Oberfläche oder erst bei Erhitzen  
gebildet werden, ist unklar.

### 6.3 Untersuchung und Modifikation der elektronischen Struktur von RuTPP-2H Filmen auf HOPG

Neben der Dehydrogenierung auf Oberflächen war auch die Reaktion von RuTPP  
mit CO und dessen Einfluss auf die elektronische Struktur bereits Gegenstand  
von Untersuchungen.[184] Hierbei wurde eine Veränderung im Bereich HOMO für  
RuTPP auf Cu(110) gefunden. Durch inelastisches Tunneln konnte weiterhin auch  
die Desorptionsenergie einzelner CO-Moleküle vom Ru-Zentralatom zu etwa 0,75eV  
bestimmt werden. Dieser Wert ist allerdings nicht zwingend repräsentativ für die  
tatsächliche Bindungsenergie zwischen RuTPP und CO, da für diesen Prozess tun-  
nelinduzierte inelastische Anregungen verwendet werden. Hierbei tunnelten im ver-  
wendeten Spannungsfenster Elektronen von der Probe in die Rastersondenspitze,  
ein Prozess der die elektronische Struktur und insbesondere die Bindungsstärke der  
Metall-Ligand-Bindung stark beeinflussen kann. Zudem findet bei der Adsorption  
von Metalloporphyrinen auf metallischen Oberflächen häufig ein Elektronentransfer  
zwischen Oberfläche und Adsorbat statt, welcher den Zustand des Moleküls ändert.  
Eine Untersuchung der elektronischen Struktur von RuTPP-Filmen und der Ein-  
fluss durch zusätzliche axiale Koordination von CO ohne Einfluss der Oberfläche  
und ohne tunnelinduzierte Nebenprozesse kann mittels XPS und UPS von massens-  
elektierten Filmen auf HOPG geschehen. Das Studium solcher Reaktionen ist nicht  
nur aus oberflächenphysikalischer Perspektive interessant, sondern auch aus techni-  
scher. So lassen sich auf diese Art Kandidatmoleküle für Gassensoren oder chemisch  
steuerbare Schalter ermitteln. Ein nennenswertes Beispiel ist die chemisch kontrol-  
lierte, reversible, Schaltbarkeit der Magnetisierung von CoTPP-Filmen auf Ni(001)

durch NO.[11]

Entsprechende Filme wurden in der vorliegenden Arbeit präpariert und gegen CO exponiert, womit sich die nachfolgenden Abschnitte befassen.

### 6.3.1 Elektronische Struktur von Mono- und Multilagenfilmen des RuTPP-2H auf HOPG

Von Interesse sind insbesondere die elektronischen Zustände des Ru-Zentralatoms und seiner 4 koordinierenden N-Atome, sowie die Valenzbandzustandsdichte im Bereich des HOMO der abgeschiedenen Filme. Untersuchungen der chemischen Verschiebung von C-Atomen, welche Aufschluss über Zustände im Porphin-Ringsystem oder der Phenyl-Liganden geben könnten, sind hingegen für die betrachteten Systeme nicht möglich, da deren Signal von dem des HOPG-Substrats überdeckt wird. Als Untersuchungsmethoden wurden XPS-Messungen, mit einer Anregungsenergie von 1253,6eV, und UPS-Messungen bei 21,2eV durchgeführt.

Zur Analyse der Ru-Zustände wird üblicherweise das intensive Ru 3d Signal verwendet. Dieses bildet ein um 4,2eV separiertes Dublett der Ru  $3d_{5/2}$  und  $3d_{3/2}$  Zustände, wobei die Bindungsenergie von Ru  $3d_{5/2}$  279,9eV für metallische Filme und 280,9eV bei RuO<sub>2</sub> beträgt.[185] Auf HOPG wird dieses Signal teilweise von dem deutlich intensiveren C 1s-Signal überlagert, eignet sich daher nicht für die quantitative Analyse. Weiterhin kann auch das deutlich seltener vermessene Ru 3p zur Charakterisierung verwendet werden. Dessen Ionisationsquerschnitt ist jedoch um etwa 1/3 niedriger.[142] Zudem kann dieses Signal durch Tantal überlagert werden, welches durch die Einfassung des Probenhalters gelegentlich mit geringer Intensität detektiert wird. Submonolagenbedeckungen sind für beide Signale aufgrund der niedrigen Konzentration des Ru auf der Oberfläche nur begrenzt messbar.

Stickstoff kann nur über den N 1s-Zustand nachgewiesen werden, zeigt aber einen um Faktor 7 kleineren Ionisationsquerschnitt als Ru 3d. Submonolagen sind damit nicht zugänglich. Zudem ist der N 1s-Zustand nicht besonders sensitiv für geringe Änderungen der Elektronendichte am Zentralatom, wie sie z.B. durch CO-Adsorption induziert werden.

Valenzbandspektren sind mit UPS aufgrund der deutlich größeren Ionisationsquerschnitte besser zugänglich als mit XPS.[142] Mit dieser Methode lassen sich auch Bedeckungen bereits ab 0,2 ML vermessen.

Abb.6.10 zeigt XP-Spektren von mehreren Monolagen dicken Filmen von RuTPP – 2H auf HOPG. Nach Abzug eines geeigneten Hintergrunds kann die Bindungsenergie des Ru 3d zu 280,9eV bestimmt werden. Für Submonolagen ist dieser Wert aufgrund der besprochenen geringen Signalintensität nicht einfach zu bestimmen, eine Messung an einer vollständigen Monolage ergab allerdings die gleiche Bindungsenergie. Auf Ag(111) konnte die Bindungsenergie dieses Zustands um 1,3eV niedriger be-

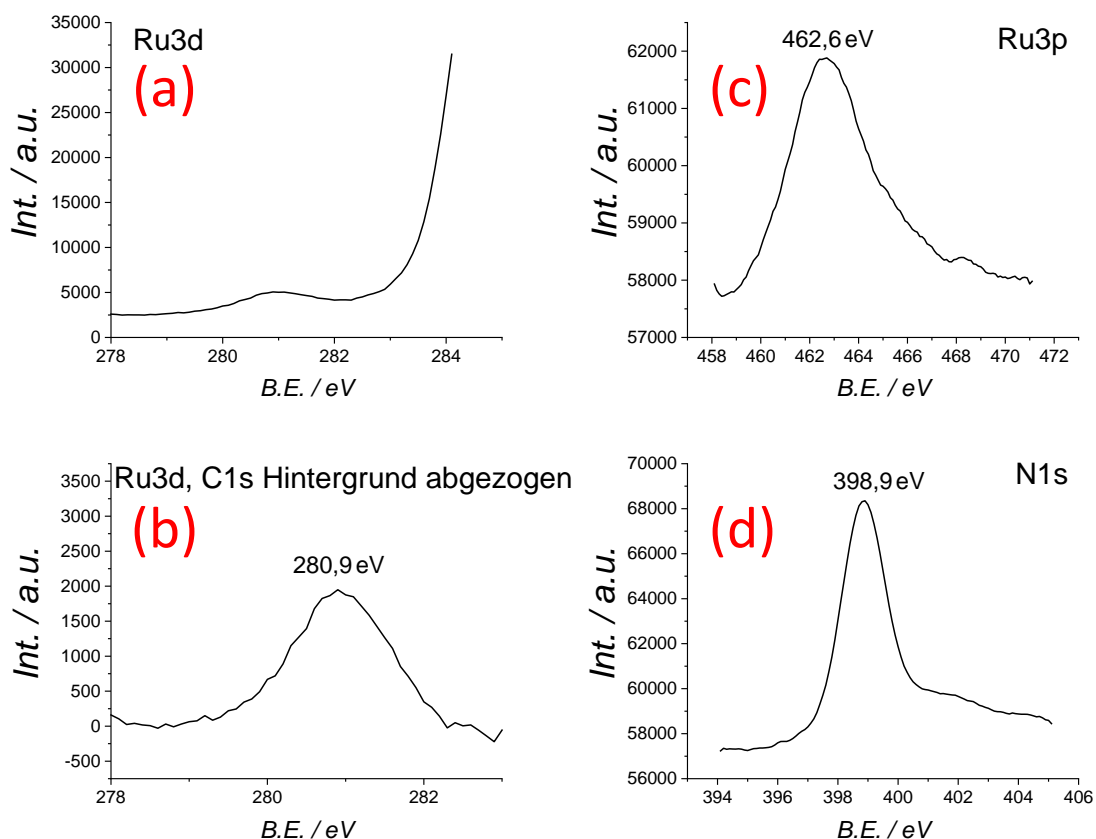


Abbildung 6.10: XP-Spektren eines etwa 3 ML dicken RuTPP – 2H-Films. (a) und (b) zeigen das nicht von C 1s überdeckte Ru 3d Signal, vor und nach Abzug eines passenden Hintergrunds, bei 280,9eV. (c) zeigt das entsprechende Ru 3p-Signal und (d) den N 1s-Zustand mit Angaben zu den entsprechenden Maxima.

stimmt werden.[186] Dieser deutliche Unterschied resultiert aus der elektronischen Interaktion des Zentralatoms mit der metallischen Oberfläche. Auf HOPG scheint Ruthenium also eher positiv partialgeladen vorzuliegen, wohingegen die Ag(111)-Oberfläche genügend Elektronendichte zur Verfügung stellt um das Signal unter die für metallische Ruthenium-Filme charakteristische Bindungsenergie zu verschieben. Multilagen des RuTPP auf Ag(111) zeigen eine Bindungsenergie von 281,0eV, stimmen also im Rahmen der Messgenauigkeit mit den auf HOPG ermittelten Werten überein.[186]

Die vier koordinierenden N-Atome sind chemisch äquivalent und erzeugen ein Signal bei 398,9eV, 0,3eV höher als auf Ag(111). Der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen Ruthenium und Stickstoff zeigt deutlich, dass selbst drastische Änderungen in der Elektronendichte des Metallatoms nur schwachen Einfluss auf die N-Atome ausüben.

Ein etwaiger Einfluss durch das quantitative Vorliegen von Dimeren im Film auf diese Spektren konnte für Bedeckungen zwischen 1,5 ML und 3 ML nicht beobachtet werden, da keine bedeckungsabhängige Verschiebung oder Verbreiterung in den

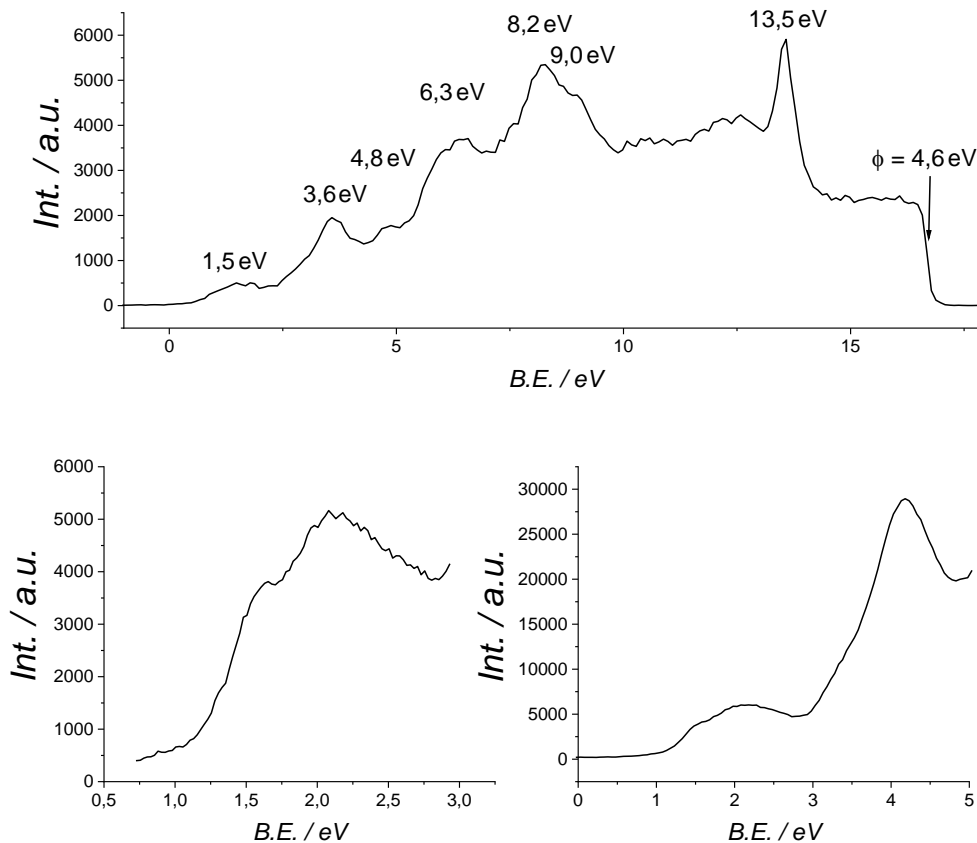


Abbildung 6.11: UP-Spektren eines etwa 3 ML umfassenden RuTPP – 2H-Films. Oben: Übersichtsspektrum mit den charakteristischen Porphyrin-Zuständen zwischen 1,5 und 9,0eV, dem HOPG-Interbandsignal bei 13,5eV und der Austrittsarbeit  $\phi$ . Links unten: Hochaufgelöstes Spektrum des HOMO mit zwei deutlich abgesetzten Maxima. Rechts daneben: Spektraler Bereich des HOMO und nächst intensiveren Signals.

gemessenen Spektren auftrat.

UP-Spektren eines mehrere ML dicken Films von RuTPP – 2H auf HOPG sind in Abb.6.11 dargestellt. Intensive Signale der Porphyrine konnten bei Bindungsenergien von 1,5; 3,6; 4,8; 6,3; 8,2 und 9,0 eV festgestellt werden. Ein hochaufgelöstes Spektrum des HOMO zeigt deutlich den Beitrag von mehr als einem Zustand zu diesem. Es können zwei unterscheidbare Maxima bei 1,6 und 2,1eV bestimmt werden.

Die Austrittsarbeit,  $\phi$ , der Filme liegt für Mono- und Multilagenbedeckungen stets bei  $4,6 \pm 0,1$ eV und stimmt mit der für HOPG bekannten überein.

Änderungen der Austrittsarbeit können durch Ausbildung von Dipolen zwischen Oberfläche und Adsorbat mittels Gl.6.1, mit dem Dipolmoment  $\mu_0$ , der Polarisierbarkeit  $\alpha$  der Adsorbate und der Anzahl Moleküle in einer Monolage  $n_{ML}$  beschrieben werden.[187] Liegt kein bedeckungsabhängiger Einfluss der Adsorbate vor, so

muss das Dipolmoment  $\mu_0 = 0$  sein.

$$\Delta\Phi(\Theta) = -\frac{\epsilon\mu_0 n_{ML}\Theta}{\epsilon_0(1 + 9\alpha(n_{ML}\Theta)^{1/2})} \quad (6.1)$$

Zwischen den Spektren im Submonolagen- und Multilagenbereich konnte kein signifikanter Unterschied, insbesondere auch nicht im Bereich des HOMO, festgestellt werden. Dies zeugt erneut von der elektronischen Inertheit des HOPG und weist zudem darauf hin, dass die elektronische Wechselwirkung der Moleküle untereinander schwach ist. Für Multilagenbedeckungen werden aufgrund der TD-Spektren im Film größere Mengen verschiedener Dimere vermutet, die sich gemäß der XPS und UPS-Messungen allerdings nicht signifikant von den Monomeren unterscheiden oder möglicherweise auch erst beim Erwärmen der Probe in großem Maße entstehen. Letzteres kann nicht ausgeschlossen werden.

Mittels quantenchemischer Rechnungen können die gezeigten Maxima im UPS, insbesondere das HOMO, genauer auf ihre atomaren Beiträge untersucht werden. Verschiedene Funktionale erzeugen hierbei unterschiedliche Reihungen der beteiligten Orbitale im Valenzbereich, es muss also ein Funktional zur Beschreibung gewählt werden, welches die beobachteten Spektren von RuTPP – 2H auf HOPG mit hinreichender Güte reproduziert. Ein üblicherweise für organische Moleküle verwendetes Funktional ist b3-lyp, welches aber, wie in Abb.6.12 dargestellt, das zweikomponentige HOMO nicht korrekt beschreiben kann und nur ein starkes Signal zeigt. Eine besser Übereinstimmung wird mit pbe erreicht. Hier sind die relevanten Maxima vorhanden, das simulierte Spektrum unterscheidet sich nur in den Intensitäten vom gemessenen. Im Bereich von 0 bis etwa 5eV kann das Spektrum ebenfalls reproduziert werden, im Bereich höherer Bindungsenergien tritt eine zunehmende Abweichung auf. Dies ist allerdings nicht untypisch für simulierte Spektren und kann durch entsprechende Skalierung der Energien behoben werden. Dominiert werden die Zustände mit Bindungsenergien  $>5\text{eV}$  von Beiträgen der Phenyl-Liganden und der Pyrrol-Ringe, wenngleich das Spektrum nicht durch reine Kombination aus deren Einzelspektren reproduziert werden kann.[188–190]

Abweichungen zwischen simulierter und gemessener Intensität können auf die Nichtberücksichtigung von elementspezifischen Ionisationsquerschnitten,  $\sigma$ , und Asymmetrieparametern,  $\beta$ , zurückzuführen sein. Besonders Relevant für RuTPP – 2H sind die Unterschiede zwischen  $\sigma$  und  $\beta$  für Ruthenium und den leichteren Elementen Stickstoff und Kohlenstoff. Der Ionisationsquerschnitt des Ru 4d ist mit 25,6 signifikant größer als die der 2p-Valenzzustände für N und C mit 9,7 und 6,1. Aus Einsetzen der entsprechenden  $\beta$ -Werte in Gl.4.21 ergibt sich, dass Orbitale mit hohem Rutheniumbeitrag eine deutlich höhere Ionisationswahrscheinlichkeit, gegenüber C- und N-dominierten, aufweisen, im Spektrum also intensiver repräsentiert sind.

Abb.6.13 gibt einen Überblick über die energetische Lage und räumliche Ausdehnung der 10 am HOMO-Bereich beteiligten, einfach besetzten, Orbitale. Das Maximum

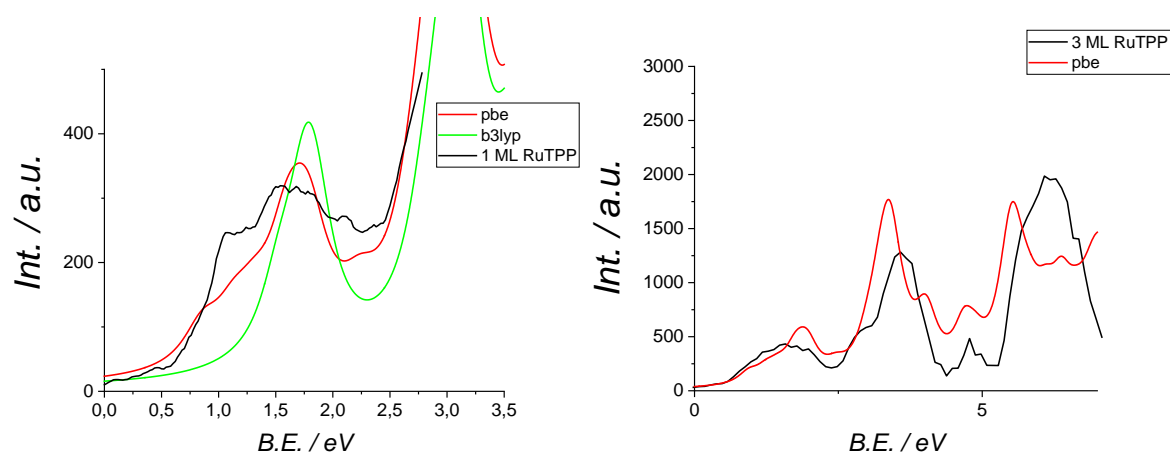


Abbildung 6.12: Vergleich des gemessenen HOMO-UP-Spektrums einer Monolage RuTPP – 2H auf HOPG mit auf pbe/TZPV und b3-lyp/TZVP-Niveau simulierten und skalierten Spektren von RuTPP in der Gasphase (links). pbe reproduziert den beobachteten bimodalen Verlauf des HOMO ausreichend gut, b3-lyp zeigt hingegen nur ein Maximum und kann daher nicht zur Beschreibung verwendet werden. Rechts daneben: Vergleich der Simulation mit pbe und dem gemessenen Spektrum im Bereich zwischen 0 und 7eV Bindungsenergie.

bei niedrigerer Energie, welches im simulierten Spektrum weniger intensiv ist als im gemessenen, wird von 3 überwiegend am Ru-Zentrum lokalisierten Orbitalen gebildet. Die 7 höher Liegenden weisen zwar ebenfalls Beiträge von Ruthenium auf, sind aber primär über den Porphin-Kern und die Phenyl-Liganden delokalisiert. Eine Faltung dieses Spektrums mit den atomaren Ionisationswahrscheinlichkeiten würde somit die Intensität der ersten drei Orbitale erhöhen und eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzeugen.

Zuletzt ist noch der Einfluss der Dehydrogenierung auf die simulierten UP-Spektren zu klären. Abb.6.14 zeigt den Vergleich der simulierten Spektren von RuTPP mit den in Abb.6.5 abgebildeten möglichen Kandidatstrukturen für RuTPP – 2H. Mit Ausnahme kleinerer Variationen in der Intensität unterscheiden sich die gezeigten Spektren nicht von dem des RuTPP. Insbesondere die allgemeine Struktur des HOMO, als Band mehrerer distinguierbarer Beiträge, bleibt erhalten. Einfach dehydrogenierte Spezies zeigen nur kleine Unterschiede zum intakten Molekül, die relevanten zweifach dehydrogenierten weichen ein wenig stärker ab, sobald eine der Fehlstellen am Porphin-Kern vorliegt. So zeigen das zweifach am Pyrrol-Ring dehydrogenierte und das Molekül mit zusätzlicher C–C-Bindung die größten Abweichungen. Aufgrund der signifikanten Bildung von Dimeren konnte das Vorliegen des Letzteren allerdings als unwahrscheinlich erachtet werden. Eine zweifache Dehydrogenierung am Pyrrol-Ring erwies sich als energetisch ungünstiger als entsprechende Fehlstellen am Phenyl-Substituenten. Diese beiden Strukturen sollten daher nicht signifikant zum Gesamtsignal beitragen.



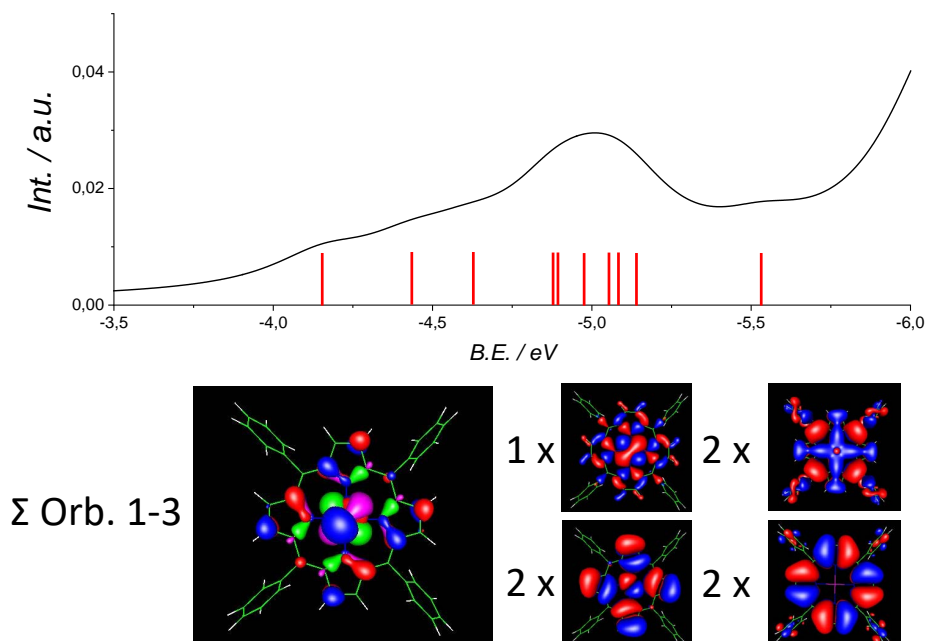


Abbildung 6.13: Darstellung der am HOMO-Bereich beteiligten Orbitale des RuTPP. Rote Balken markieren die energetische Lage der Orbitale, deren räumliche Verteilung darunter abgebildet ist. Die 3 Orbitale mit der niedrigsten Bindungsenergie sind überwiegend am Ru lokalisiert. Ein signifikanter Beitrag der aromatischen Systeme lässt sich erst für die darauf folgenden zeigen.

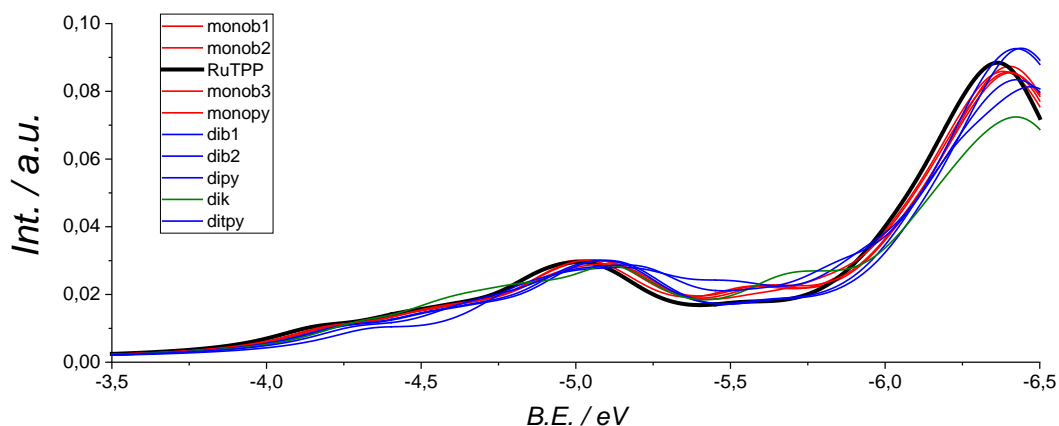


Abbildung 6.14: Vergleich simulierter UP-Spektren für die in 6.5 gezeigten ein- und zweifach dehydrogenierten Monomere. Ein deutlicher Unterschied zu intaktem RuTPP ist im Valenzbereich nicht festzustellen. Die multimodale Struktur des HOMO bleibt für alle Spezies erhalten, da der Einfluss der Dehydrogenierungen auf das zentrale Ru zu vernachlässigen ist.

### 6.3.2 Adsorption von CO auf RuTPP-2H Filmen

Die Adsorption kleiner Moleküle auf Porphyrinfilmen führt häufig nicht nur zu einer Veränderung der elektronischen Zustände des Moleküls, sondern auch zu einer Änderung der Austrittsarbeit. Maßgeblich ist hierbei die Adsorption am Metallzentrum und die damit einhergehende Ausbildung einer, meist polaren, Metall-Ligand Bindung, welche die elektronischen Zustände des Zentralatoms beeinflusst und ein zusätzliches Dipolmoment entlang der Bindungsachse erzeugt.

Aus der Bedeckungsunabhängigkeit der Austrittsarbeit reiner RuTPP – 2H-Filme auf HOPG konnte geschlossen werden, dass das Dipolmoment zwischen den Adsorbaten und HOPG normal zur Oberfläche,  $\mu_0$ , näherungsweise gleich 0 sein muss. Bindet nun CO an das Ru-Zentrum, so entsteht ein Dipolmoment  $\mu_{RuCO}$ , welches im rechten Winkel zur Porphin-Ebene steht. Ist dieses permanente Dipolmoment entlang der Flächennormalen des HOPG ausgerichtet, ändert sich die Austrittsarbeit gemäß:[187]

$$\Delta\Phi(\Theta) = \frac{e\mu_{RuCO}n_{ML}\Theta}{\epsilon_0} \quad (6.2)$$

mit der Elementarladung  $e$ , und der Polarisierbarkeit des Vakuums  $\epsilon_0$ . Zusätzliche Beiträge durch ein eventuell induziertes Dipolmoment zwischen Adsorbat und HOPG gemäß 6.1 können in erster Näherung vernachlässigt werden. Mittels dieser Relation konnte z.B. die bedeckungsabhängige Austrittsarbeit von Titanyl-Phthalocyanin (TiOPc) auf Au(111) und Ag(111) beschrieben werden.[187] Im Unterschied zu TiOPC weist RuTPP – 2H erst nach Adsorption eines Moleküls am Metallzentrum ein signifikantes Dipolmoment auf. Mit 6.2 ließe sich daher prinzipiell, komplementär zu Veränderungen in der elektronischen Struktur, der Grad der Konversion von RuTPP – 2H zu RuTPP – 2H + CO Bestimmen.

Gl.6.2 ist allerdings nur gültig, solange sich die Dipole entlang der Flächennormalen ausrichten. Liegt eine ungeordnete Struktur vor, so können sich gegenläufige dipolare Beiträge aufheben und  $\Delta\Phi$  ist trotz Gasadsorption konstant. Relevant wird dieser Effekt nicht nur im (Sub-)Monolagenbereich sondern auch im Multilagenbereich. Hier ist meist weder die genaue lokale Filmdicke, die Dichte der Schichten, deren Orientierung relativ zum Substrat oder deren Durchlässigkeit für Gase bekannt. In der Folge wird daher die Adsorption von CO auf Mono- und Multilagen getrennt beschrieben.

Zum Verständnis der Adsorption nützlich ist weiterhin die nachfolgende Überlegung zur Adsorptionsrate von CO bei verschiedenen Drücken: Die Stoßrate  $Z$  eines Gasmoleküls mit einer Oberfläche lässt sich durch Gl.6.3 beschreiben.

$$Z = \frac{ps}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (6.3)$$

$p$  ist hierbei der angelegte Gasdruck,  $s$  der Haftkoeffizient des Gases auf der Oberfläche und  $m$  die molekulare Masse des Gases.  $s$  beträgt für CO auf Ru(10 $\bar{1}$ 0) etwa

$p / \text{mbar}$	$D / \text{Ls}^{-1}$	$Z / \text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$	$Z / \frac{\text{Molek.}}{\text{s}}$
$1 \cdot 10^{-8}$	0,01	$2,88 \cdot 10^{16}$	0,0482
$5 \cdot 10^{-8}$	0,05	$1,44 \cdot 10^{17}$	0,241
$1 \cdot 10^{-7}$	0,1	$2,88 \cdot 10^{17}$	0,482
$5 \cdot 10^{-7}$	0,5	$1,44 \cdot 10^{18}$	2,41
$1 \cdot 10^{-6}$	1	$2,88 \cdot 10^{18}$	4,82

Tabelle 6.1: Dosis  $D$  in Langmuir und Stoßrate  $Z$  in verschiedenen Einheiten für Drücke  $p$  in mbar gemäß Gl.6.3 unter Annahme eines Haftkoeffizienten von CO auf Ru von 1. Eine Dosis von 1L entspricht bereits etwa 5 Stößen zwischen einem RuTPP – 2H und CO.

$0,9 \pm 0,1$  bei 250K und kann daher als 1 angenommen werden.[191] Der Haftkoeffizient auf der Einkristalloberfläche muss aber nicht zwingend mit dem auf einem einzelnen Ion übereinstimmen.

Aus STM-Messungen konnte die Fläche der Einheitszelle des RuTPP – 2H auf HOPG zu  $1,69\text{nm}^2$  bestimmt werden, Kap.6.4. Es ergibt sich hieraus eine Dichte der Moleküle, und damit auch der Ru-Zentren, von  $6 \cdot 10^{17}\text{m}^{-2}$ . Tab.6.3.2 gibt einen Überblick über die Zahl der Stöße bei verschiedenen Drücken pro Flächeneinheit und Sekunde sowie Molekül pro Sekunde. Zudem ist die Gasdosis  $D$  in der für oberflächenphysikalische Untersuchungen gebräuchlichen Einheit Langmuir L, 1L entspricht der Dosis bei  $1 \cdot 10^{-6}\text{mbar}$  in einer Sekunde pro Quadratzentimeter, angegeben.

Wird eine vollständige Monolage des RuTPP – 2H also gegen 1L CO exponiert, erfährt jedes Rutheniumzentrum bereits etwa 5 Stöße. Mit  $s \approx 1$  folgt, dass bei einer Dosis von 0,2L bereits eine volle Konversion zu RuTPP – 2H + CO erreicht sein müsste. Diese Annahme gilt aber nur dann, wenn jeder Stoß im Bereich des Moleküls zur Adsorption am Ru-Zentrum führt und keine weiteren Reaktionszentren vorliegen. Beide Annahmen sind im vorliegenden Fall zumindest zweifelhaft: Erstens liegen neben dem Metallzentrum auch noch radikalische Defektstellen an den Molekülen vor, welche CO binden könnten. Zweitens erscheint es unwahrscheinlich, dass ein Stoß von CO mit einem der Phenyl-Liganden zur Bindungsbildung am Zentralatom führen sollte. Beide Aspekte werden in der Folge diskutiert.

### Adsorption von CO auf einer Monolage RuTPP-2H auf HOPG

Die nachstehenden Messungen beziehen sich stets auf eine Monolage RuTPP – 2H auf HOPG. Submonolagenbedeckungen weisen im Vergleich keine Unterschiede außer einer geringeren Signalintensität auf, wurden daher nicht eingehender untersucht. Bei der gewählten Bedeckung liegt im Film überwiegend monomeres RuTPP – 2H mit kleinen Verunreinigungen, vermutlich planarer, Dimere vor.

Veränderungen in den UP-Spektren, und damit in der elektronischen Struktur, traten in signifikantem Maße für das HOMO und im Bereich der Austrittsarbeit auf. Im Bereich zwischen 10 und 15eV treten Beiträge der elektronischen Zustände des CO

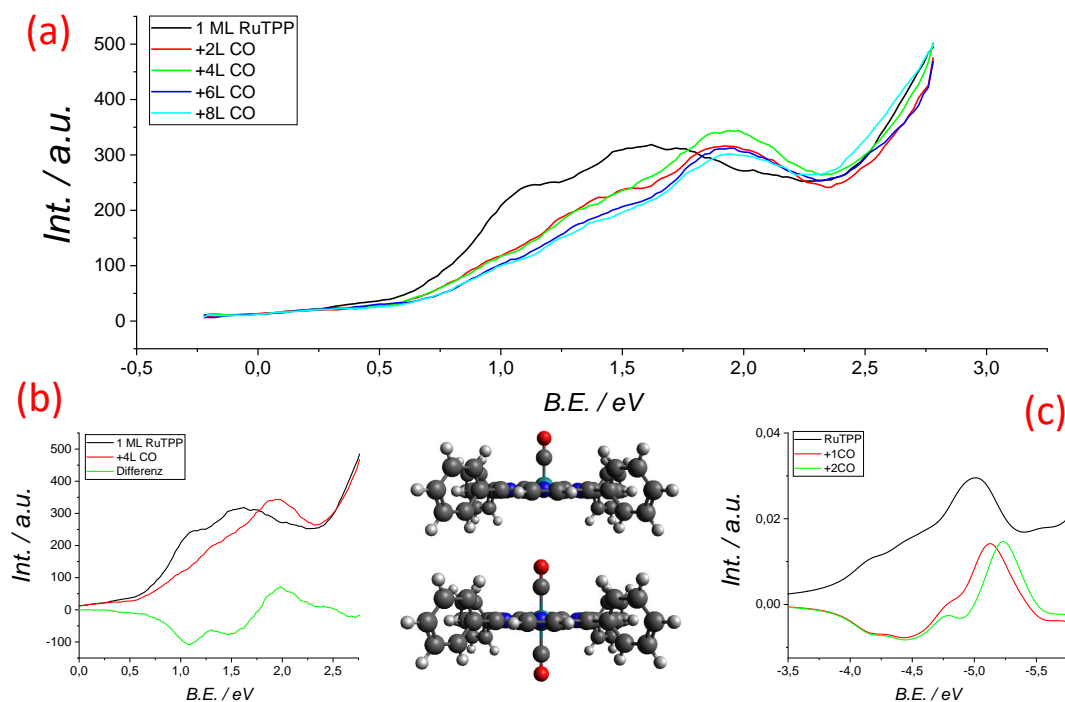


Abbildung 6.15: Gemessener und berechneter Einfluss der CO Adsorption auf das HOMO des RuTPP – 2H. (a) Dosisabhängigkeit des UPS Signals einer Monolage RuTPP – 2H auf HOPG. Es zeigt sich eine Verschiebung des Maximums zu höheren Bindungsenergien und eine Verringerung der Zustandsdichte zwischen 0,5 und 1,5eV. (b) Differenzspektrum vor und nach Adsorption von 4L CO. (c) Simuliertes Differenzspektrum für die links daneben gezeigten ein- und zweifach CO-bindenden Spezies. Der Unterschied zwischen ein und zweifacher Koordination besteht maßgeblich in einer geringen Verschiebung des beobachteten neuen Maximums.

auf.[192] Abb.6.15a zeigt den Bereich des HOMO für verschiedene CO-Dosen. Deutlich zu erkennen ist eine Abnahme der Signalintensität im Bereich zwischen 0,5 und 1,75eV und das Erscheinen eines neuen Maximums bei etwa 2eV. Dosissteigerungen zwischen 2 und 8L bewirken keine signifikanten Veränderungen im Signalverlauf. Lediglich im Bereich von 1,25 bis 1,5eV scheint eine weitere Abnahme, und im Maximum bei 2eV eine Zunahme des Signals feststellbar. Beide Änderungen sind aber nur unbedeutend gegenüber jener zwischen 0 und 2 L. Nach den eingangs beschriebenen Überlegungen war dies auch nicht zu erwarten, da eine Dosis von 2L bereits etwa 10 Stößen mit CO pro Molekül entspricht.

Abb.6.15b zeigt ein Differenzspektrum vor und nach Adsorption von 4L CO, zur Verdeutlichung der besprochenen Effekte.

Zwischen Abb.6.15b und Abb.6.15c sind Kandidatstrukturen für die Adsorption von einem und zwei CO-Molekülen am Rutheniumzentrum gezeigt. Die trans-Stellung der CO-Liganden wurde angenommen, da sie in RuTPP + 2CO-Kristallen durch Röntgenbeugung nachgewiesen wurde.[70] Dort beträgt der Winkel zwischen Ru und O allerdings ca. 153°, das CO ist also im Gegensatz zur optimierten Gasphasenstruktur gewinkelt adsorbiert.

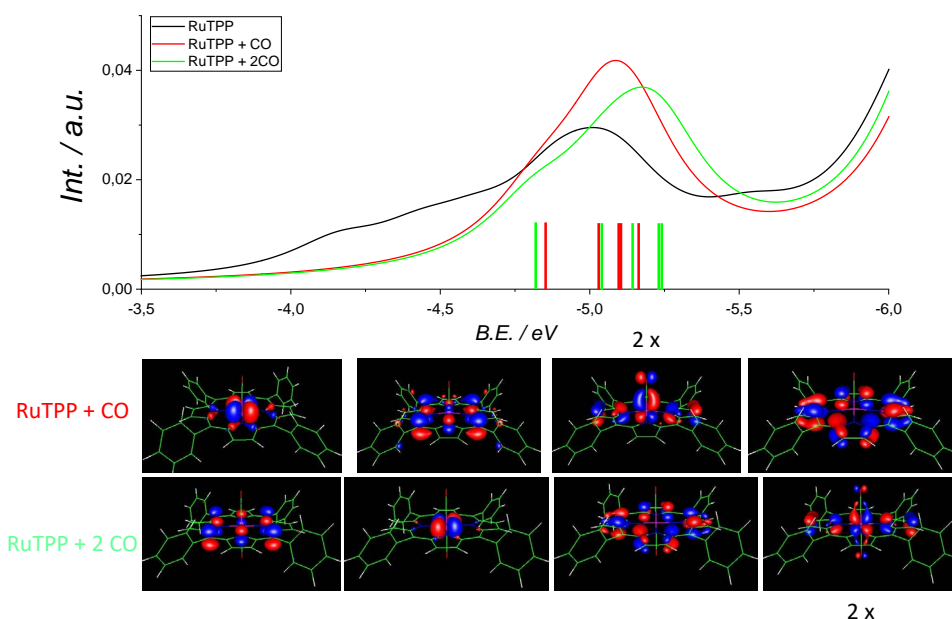


Abbildung 6.16: Simulierte UP-Spektren für RuTPP-2H + CO(rot) und RuTPP-2H + 2CO(grün). Eingezeichnete farbige Balken markieren die energetische Lage der beteiligten Orbitale, darunter gezeigt ist deren räumliche Ausdehnung im Molekül. Hauptsächlich beiträgend sind ein Ru 4d-Orbital, eine bindende Linearkombination zwischen Ru 4d und dem CO-Adsorbat sowie Zustände des Porphin-Kerns. In beiden Fällen liegen jeweils 2 Orbitale energetisch so nah beieinander, dass nur ein dicker Balken statt zweier separater eingezeichnet ist.

In Abb.6.15c dargestellt sind das berechnete Spektrum des RuTPP, welches sich nicht signifikant von den dehydrogenierten Monomeren unterscheidet, und dessen Differenzen zu den beiden berechneten CO-Addukten dargestellt. Simulierte und gemessene Differenz stimmen qualitativ überein. Hauptsächlich Unterschiede sind nur in den Intensitäten der Ab- und Zunahme erkennbar und begründen sich aus der Nichtbetrachtung der Ionisationswahrscheinlichkeiten und Asymmetrieparameter für die verschiedenen Elemente. All diese Befunde indizieren eine effiziente Adsorption von CO auf das Rutheniumzentrum des RuTPP-2H.

Analog zu RuTPP lassen sich auch für die Addukte mit CO die simulierten Spektren und die räumliche Ausdehnung der beteiligten Orbitale darstellen, Abb.6.16. Die 5 höchsten zweifach besetzten Zustände sind dominiert von Beiträgen des Ru, CO und Porphin-Kerns. Für beide Spezies finden sich je zwei Zustände welche hauptsächlich einer  $\delta-\pi$ -Bindung zwischen Ru und dem C-Atom des CO entsprechen. Energetisch liegen diese entweder an dritter oder vierter Stelle (RuTPP + CO), oder vierter und fünfter (RuTPP + 2CO). Zudem präsent sind je zwei Zustände des Porphin-Kerns. Der Zustand niedrigerer Bindungsenergie stellt eine symmetrisierte Linearkombination der  $p_z$ -Orbitale von vier N- und vier meso-C-Atome dar und liegt energetisch an zweiter oder erster Stelle. An fünfter oder dritter Stelle liegt die Linearkombination der  $\pi$ -bindenden Zustände aller 16 Pyrrol-C-Atome. Der erste oder respektiv zweite

Zustand ist überwiegend an einem Ru 4d-Orbital lokalisiert.

Bisher konnte dargelegt werden, dass CO auf RuTPP – 2H adsorbiert und diese Adsorption höchstwahrscheinlich am Zentralatom geschieht. Die genaue Dosis für die Konversion einer Monolage, die Auswirkungen der Adsorption auf die Austrittsarbeit und der Einfluss radikalischer Stellen im Moleküle sind jedoch nicht geklärt. Zwischen ein und zweifacher Adsorption lässt sich anhand des experimentellen HOMO nicht unterscheiden. Durch Veränderungen der Austrittsarbeit bei CO-Adsorption kann aber geschlossen werden, dass unter diesen Bedingungen nur 1 CO-Molekül pro RuTPP – 2H adsorbiert wird, da eine zweifache Adsorption in trans-Stellung kein signifikantes molekulares Dipolmoment aufweist. Denkbar wäre zwar auch, dass sich beide CO-Moleküle auf der gleichen Seite anlagern, diese Struktur ist den Berechnungen nach jedoch über 1eV ungünstiger als das trans-Isomer und damit auszuschließen.

Zur Bestimmung der Dosis für die vollständige Konversion müssen Adsorptionsserien im Druckbereich von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar durchgeführt werden. Die eingestellten Dosen sind in diesem Druckbereich aus experimentellen Gründen stark fehlerbehaftet:

- Einstellen des Drucks bei kurzen Expositionen: bei einer Exposition von 5-10s gegenüber derart niedrigen Drücken mittels Leckventil erzeugt bereits der Druckanstieg und Abfall vor und nach Erreichen des Sollwerts einen Fehler im Bereich von 20%.
- CO aus Hintergrund: bei einer UPS-Messdauer von ca. 1000s erzeugt ein Kammerhintergrund von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar CO das gleiche Signal wie die Exposition zu  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar für 10s. Der genaue CO-Hintergrunddruck kann ohne Restgasanalysator nicht bestimmt werden,  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar sind eine plausible obere Grenze.

Diese Einschränkungen führen zu schwer definierbaren Fehlergrenzen, daher wird auf die Angabe dieser verzichtet aber bemerkt, dass sie vermutlich bis zu 100% betragen können.

Dieser Dosisbereich der unvollständigen Konversion ist in Abb.6.17 dargestellt. Bereits nach 1/10L CO ist eine Zunahme des UP-Signals im Bereich zwischen 1,5 und 2,0eV sichtbar, welche bei Verdopplung der nominellen Dosis nochmals deutlicher wird. Gleichzeitig nimmt auch hier die Intensität bei niedrigeren Bindungsenergien ab. Zwischen 0,2 und 0,5L treten diese Effekte weiter hervor. Dosen überhalb 0,5L zeigen keine deutlichen Veränderungen mehr und entsprechen im Wesentlichen der in Abb.6.15 gezeigten Kurve für eine Dosis von 2L. Somit ist ab einer nominellen Dosis von 0,5L von einer vollständigen Konversion auszugehen. Gemäß den vorangegangenen Einlassungen zu den Fehlergrenzen ist die real notwendige Konversionsdosis also zwischen 0,5 und 1,0L anzunehmen. Die gezeigten spektralen Änderungen stimmen weiterhin gut mit den simulierten Spektren für eine CO-Adsorption am Ruthenium

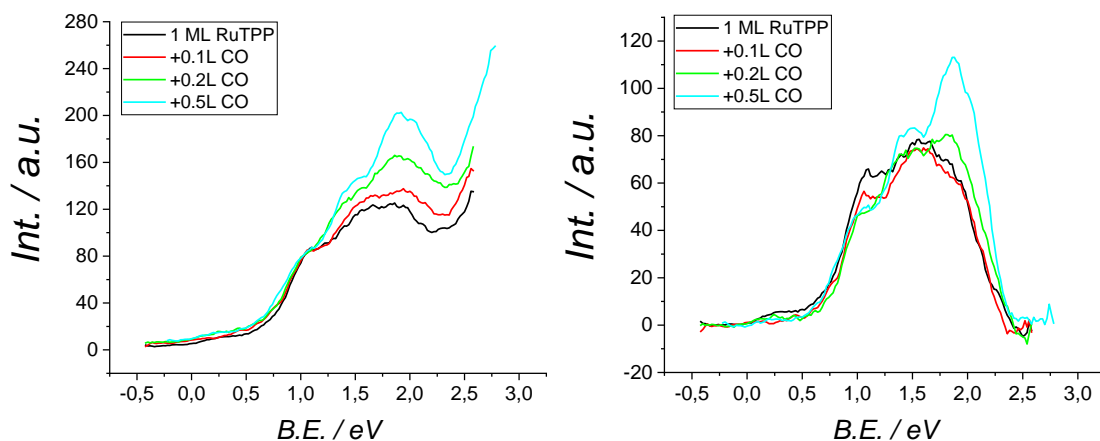


Abbildung 6.17: Dosisabhängigkeit des HOMO von RuTPP – 2H auf HOPG im Bereich der unvollständigen Konversion. Links: Originaldaten, rechts: nach Abzug eines Hintergrunds.

überein.

Allerdings fallen die gemessenen Intensitäten im Bereich zwischen 0,5 und etwa 1,25eV größer aus, als nach den simulierten Spektren zu erwarten wäre. Erklärt werden kann dies erneut durch die Vernachlässigung der Unterschiede in  $\sigma$  und  $\beta$  zwischen den Elementen bei der Simulation, wodurch die Intensität des höchsten besetzten Zustands für RuTPP + CO, dem Ru 4d-Orbital deutlich unterschätzt wird. Da im Film jedoch nicht das intakte RuTPP sondern überwiegend dehydrogenierte Spezies vorliegen, muss auch dieser Einfluss miteinbezogen werden. Bindet ein CO an das Zentralatom eines der in Abb.6.5 gezeigten dehydrogenierten Monomere, so tritt im simulierten Spektrum keine nennenswerte Abweichung zum intakten Molekül mit CO auf. Spezies welche durch Reaktion des CO mit einer durch Dehydrogenierung entstandenen Fehlstelle gebildet werden, verhalten sich deutlich abweichend und werden im Verlauf des Kapitels nochmals eingehender besprochen.

Verglichen mit den in Tab.6.3.2 dargestellten Werten liegt die ermittelte Konversionsdosis etwa 2,5 bis fünffach so hoch wie zu erwarten wäre, falls jeder Stoß zwischen CO und Adsorbat zur Adduktbildung am Ru führte.

Eine mögliche Erklärung hierfür wäre ein Haftkoeffizient  $s < 0,5$ . Derart niedrige Haftkoeffizienten sind jedoch für Ru nur bei hoher lateraler Dichte der Adsorbate bekannt, da unter diesen Bedingungen thermodynamisch günstige Überstrukturen auftreten und die Ausbildung paralleler Dipole mit abnehmendem mittleren Abstand zwischen den Addukten ebenfalls energetisch ungünstig wird.[191] Für den hier vorliegenden Fall kann das ausgeschlossen werden.

Geht man davon aus, dass Stöße mit dem Rand des Porphin-Kerns oder den Phenyl-Liganden nicht zur Adduktbildung am Zentralatom führen, sondern nur solche in unmittelbarer Nähe des Zentrums, ergibt sich eine entsprechende Erhöhung der notwendigen Dosis auf das Verhältnis zwischen Molekülfläche und diesem Einfanggebiet. Legt man eine Abweichung um den Faktor 3,3 zu Grunde ergibt sich ein Einfangge-

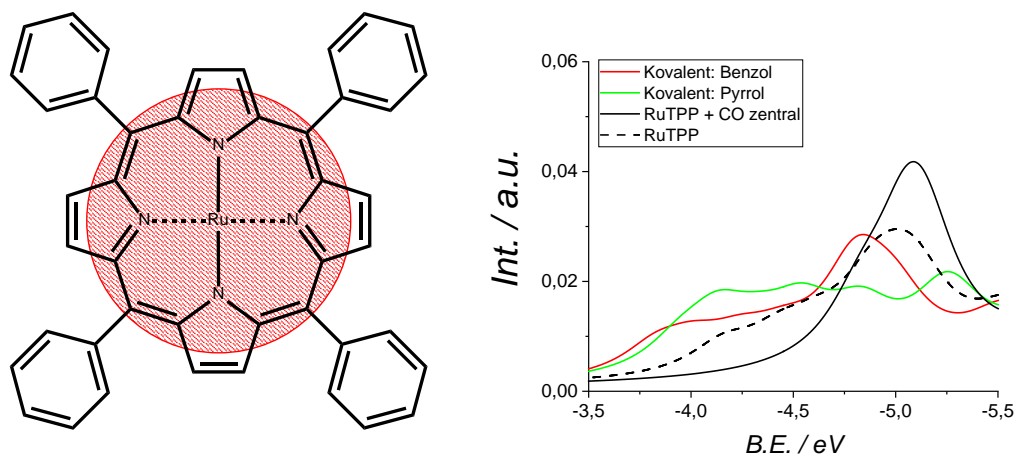


Abbildung 6.18: Mögliches Einfanggebiet in welchem Stöße mit CO zur Reaktion am Zentrum führen (schraffiert), links. Rechts: simulierte Spektren für Spezies welche aus Reaktion von CO mit einer Fehlstelle an einem Pyrrol- oder Phenylring entstehen im Vergleich zu RuTPP und RuTPP + CO. Auffällig ist, dass diese Spezies eine erhöhte Zustandsdichte im Bereich niedriger Bindungsenergien, aber nicht das charakteristische Maximum bei höherer Bindungsenergie zeigen.

bietet wie in Abb.6.18, links, abgebildet, welches ein plausibles Szenario darstellt. Rechts neben dem Einfanggebiet sind simulierte Spektren für Spezies dargestellt, welche aus Reaktion von CO mit einer Fehlstelle an einem Pyrrol- oder Phenylring entstehen. Diese zeigen gegenüber RuTPP und RuTPP + CO eine erhöhte Zustandsdichte im Bereich niedriger Bindungsenergie, weisen aber nicht das typische starke Maximum von Spezies mit Ru-CO-Bindung auf. Solche Moleküle können prinzipiell ebenfalls ein Grund für den unerwarteten Signalanteil zwischen 0,5 und 1,25 eV sein. Allerdings können sie nicht den hauptsächlichen Befund, das Ausbilden des starken Maximums, erklären und somit nur Nebenprodukte sein. Zudem ist fraglich, ob eine solche Reaktion unter C-C-Bindungsknüpfung tatsächlich ablaufen kann, es liegen dazu schlicht keine auffindbaren Studien vor.

Nach Saturierung der Monolage durch Dosierung von 8L CO wurde ein MSTDS aufgenommen, Abb.6.19. Dieses zeigt ein starkes Desorptionssignal mit einer dem RuTPP-2H zugeordneten Masse, jedoch nur in Spuren das um 28u schwerere CO-Addukt. Daneben kann auch noch eine Spezies mit +16u Massendifferenz, also wahrscheinlich ein O-Addukt, nachgewiesen werden. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da gemäß UPS sämtliche Moleküle auf der Oberfläche CO adsorbiert haben, lässt sich aber unter Beachtung der Besonderheiten des MSTDS erklären.

Die gezeigten UP-Spektren repräsentieren den Zustand des Films bei 300K, MSTDS Signale hingegen entsprechen immer dem Zustand auf der Oberfläche bei ihrer Auftrittstemperatur, sind also nicht notwendigerweise komplementär zu UPS. Im vorliegenden Fall muss beachtet werden, dass es sich bei der Desorption von RuTPP + CO von HOPG um eine gekoppelte Reaktion handelt. Es desorbiert nicht nur das Monomer von HOPG, sondern auch CO von RuTPP. Letzteres kann über die Redhead-



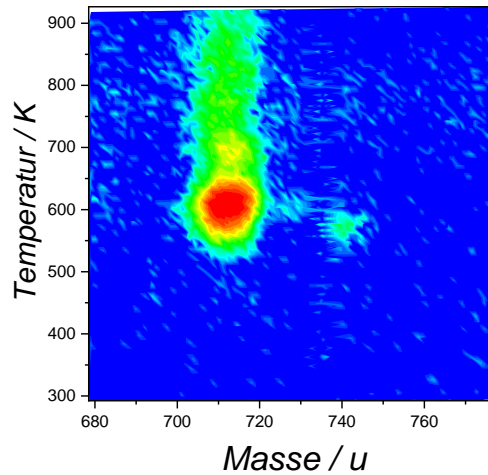


Abbildung 6.19: MSTDS einer mit CO saturierten Monolage RuTPP – 2H. Neben dem intensiven Desorptionssignal von RuTPP – 2H bei 600K sind nur wenig intensive Signale bei einem Massenunterschied von 16 und 28u, entsprechend O- und CO-Addukten, nachweisbar.

Gleichung, Gl.4.8 unter Annahme eines Frequenzfaktors von  $10^{13}$  beschrieben werden. Daraus ergibt sich, dass CO mindestens mit 1,5eV auf RuTPP gebunden sein müsste um bei der Desorptionstemperatur von etwa 600K als RuTPP + CO zu desorbieren. Dieser Wert ist etwa doppelt so hoch wie der durch STM ermittelte von 0,75eV.[184] Zudem wird durch Elektronenstoß zusätzliche Energie auf das Molekül übertragen, welche eine Desorption des CO anregen kann. Daher kann die niedrige Ausbeute des CO-Addukts im MSTDS für (Sub-)Monolagen durch Desorption des CO vor der Detektion erklärt werden. Aufschluss über die CO-Desorption könnte die Aufnahme eines entsprechenden TDS geben, dafür müsste aber isotopenmarkiertes CO verwendet werden um einen Kontrast zum Restgas zu erhalten. Durch die Dosierung in die Kammer ist bei diesem Vorgehen aber trotzdem ein großer Hintergrund zu erwarten.

Die Ursache des vermeintlichen O-Addukts konnte nicht bestimmt werden. Denkbar wäre, dass unter thermischer oder elektronenstoßinduzierter Anregung ein Sauerstoffatom von CO auf das Molekül übergeht. Da dieses Addukt bei niedrigeren Temperaturen als das O-Addukt im Spektrum auftritt, ist es wahrscheinlich, dass der zugrundeliegende Bildungsprozess bereits auf HOPG stattfindet.

Eingangs wurde aufgeführt, dass neben Änderungen in der elektronischen Struktur auch eine Änderung der Austrittsarbeit der Filme durch Adsorption von CO stattfinden sollte. Diese lässt sich aus der Lage der Sekundären Flanke  $E_{sek}$ , also der höchsten beobachteten Bindungsenergie nach  $\Phi = 21,2 - E_{sek}$  bestimmen.

Abb.6.20 stellt die Veränderung der sekundären Flanke mit zunehmender CO-Dosis dar. Erwartet würde eine graduelle Verschiebung der Flanke welche ab einer CO-Dosis von 0,5-1,0L stagniert, da in diesem Bereich die Zahl der Addukte und damit auch die Zahl der Dipole stetig bis zur vollständigen Konversion ansteigt.

Beobachtet wird hingegen eine konstante Austrittsarbeit, welche der des reinen Films

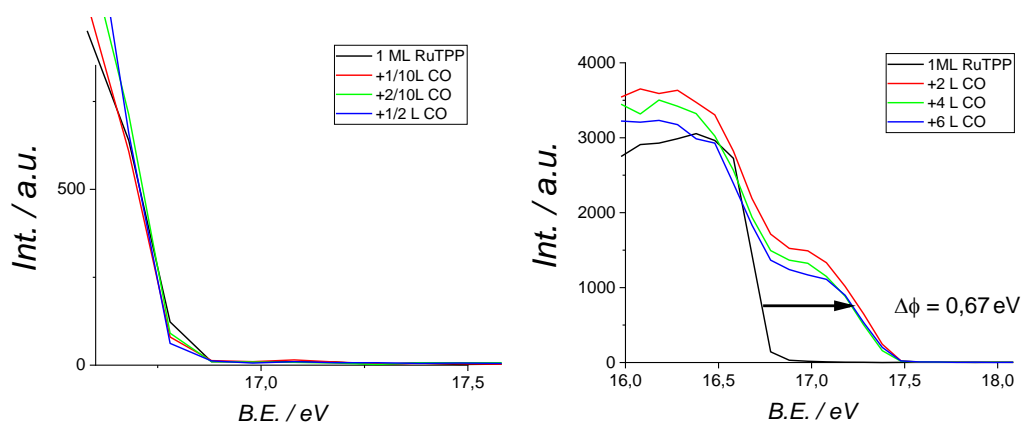


Abbildung 6.20: Sekundäre Flanke der UP-Spektren einer Monolage RuTPP – 2H auf HOPG nach verschiedenen CO-Dosen. Eine Veränderung ist erst nach Erreichen der Sättigung des Films erkennbar.

entspricht, für Dosen unterhalb der vollständigen Konversion. Nach Erreichen dieser tritt eine Änderung um  $0,67\text{eV}$  auf. Diese sprunghafte Verringerung der Austrittsarbeit auf  $3,93\text{eV}$  kann nicht durch das dargelegte Modell der Adsorption erklärt werden. Allerdings zeigt diese Veränderung der Austrittsarbeit, dass unter diesen Bedingungen nur 1 CO-Molekül pro RuTPP – 2H adsorbiert wird. Das zweifache Addukt weist kein signifikantes Dipolmoment auf und kann gemäß Gl.6.2 die Austrittsarbeit nicht beeinflussen.

Aus den UP-Spektren des HOMO geht eindeutig eine dosisabhängige Konversion der RuTPP – 2H in RuTPP – 2H + CO hervor, die Ursache der sprunghaften Veränderung kann daher nicht in der plötzlichen Änderung der Zahl der Dipole begründet liegen. Wahrscheinlich ist vielmehr ein Ordnungseffekt. So ist es möglich, dass die deponierten Moleküle nicht flach und in geordneter Struktur auf HOPG aufliegen, sondern statistisch orientiert sind. Adsorbiert nun CO auf diese Moleküle entstehen Dipole, ihre Beträge kompensieren einander jedoch, sodass unterhalb der vollständigen Konversion keine Veränderung der Austrittsarbeit messbar ist. Sind hohe laterale Dichten der Dipole erreicht, induziert deren gegenseitige Repulsion die spontane Ausrichtung der Moleküle in eine energetisch günstige Geometrie. Durch diese Ausrichtung entfällt die statistische Kompensation der Dipole und die gemessene Austrittsarbeit ändert sich sprunghaft.

Ein Indiz für diese Theorie findet sich bei der bereits erwähnten Untersuchung des TiOPc.[187] Hier wird darauf aufmerksam gemacht, dass geordnete Filme, und damit reproduzierbare Austrittsarbeiten, nur durch tempern der deponierten Filme auf  $480\text{K}$  erreicht werden können. Dieses Vorgehen wurde in dieser Arbeit nicht angewendet. Ein Hinweis darauf, dass eine solche ungeordnete Struktur nach Deposition vorliegen könnte, ergibt sich auch aus den durchgeführten STM-Messungen. Auf nicht geheizten Proben fanden sich kaum geordnete Inseln der Adsorbate, erst nach kurzem Heizen auf etwa  $100^\circ\text{C}$  konnten wohlgeordnete Strukturen abgebildet werden. Liegen solche Strukturen vor, würde auch ein Einfluss auf das TDS erwartet, da

die Wechselwirkung mit dem Substrat stark von Ausrichtung und Abstand der Adsorbate abhängt. Eine Erklärung dafür, dass trotzdem scheinbar nur wohlgeordnete (Sub-)Monolagen im TDS detektiert werden ist, dass die Desorptionstemperaturen nicht instantan, sondern durch einen kontinuierlichen Temperaturanstieg erreicht werden. Den Molekülen wird währenddessen vermutlich genug thermische Energie zugeführt, um die Rotations- und Diffusionsbarrieren der initial ungeordneten Struktur zu überwinden und eine energetisch stabile, geordnete Überstruktur auszubilden. Im Fall der Porphyrine auf HOPG bedeutet dies eine koplanare Adsorption auf dem Substrat.

Die vorliegenden Messungen könnten also dahingehend verbessert werden, dass die Ordnung der untersuchten Filme vor der Spektroskopie sichergestellt wird. Zwei mögliche Vorgehensweisen sind denkbar: Entweder wird der deponierte Film bis etwa 500K geheizt und nach ausreichendem Abkühlen gegen CO exponiert, oder es werden keine vollständigen Monolagen deponiert. Der zweite Ansatz nutzt die gute Kontrolle der abgeschiedenen Molekülmenge welche mittels LECBD erreicht werden kann. In diesem Fall würden die verschiedenen Submonolagenbedeckungen zu 1-2L CO exponiert, also einer Menge welche die vollständige Konversion der Submonolage sicher erreicht. Resultat der Prozedur sind dann Submonolagenfilme mit exakt bestimmbar  $\Theta$ . Nachteil dieser Methode ist, dass die Dosisabhängigkeit der Austrittsarbeit nur über die ungenau definierte Menge CO, welche zur vollständigen Konversion des HOMO-Signals führt, definiert ist. Eine Wiederholung der gezeigten Messungen würde somit eher auf erstere Methode zurückgreifen.

Unter Vernachlässigung von Beiträgen aus Gl.6.1 und Verwendung von Gl.6.2 ergibt sich aus der ermittelten Verschiebungen ein molekulares Dipolmoment für RuTPP - 2H + CO von 2,96D. Aus theoretischen Rechnungen an RuTPP + CO wird ein Dipolmoment von 1,91D erhalten. Die Abweichung zwischen diesen Werten kann auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden.

Im Film liegen überwiegend dehydrogenierte Spezies vor, welche aufgrund der möglichen asymmetrischen Dehydrogenierungen ein Dipolmoment aufweisen welches, nicht wie das des RuTPP und RuTPP + 2CO, von null verschieden sein kann. Dieser Effekt kann jedoch ausgeschlossen werden, da hier bereits ein Einfluss auf die Austrittsarbeit des unreaktierten Films feststellbar sein müsste. An den Fehlstellen kann möglicherweise noch CO gebunden werden, welches abhängig von der Orientierung relativ zur Oberfläche zum Dipolmoment beiträgt. Da von einer ungeordneten Ausrichtung der Fehlstellen ausgegangen werden muss, sollte diese Möglichkeit im Mittel auch keinen Einfluss auf das gerichtete Dipolmoment haben. Denkbar wäre allerdings, dass nur von der Oberfläche wegzeigende Fehlstellen reaktiv sind, da an Oberflächennahen kein Platz für die Reaktion ist.

Durch Adsorption auf HOPG kann sich weiterhin die Struktur der Moleküle, vor allem die Lage der Phenyl-Liganden, verändern und ebenfalls ein schwaches Dipolmo-

ment erzeugen. Induziert werden könnten solche Verzerrungen durch Koordination axialer Liganden.

All diese geometrischen Erklärungen könnten durch hochaufgelöste STM-Messungen geklärt werden. Kap.6.4 befasst sich mit solchen Messungen. Auf HOPG ist eine ausreichend hohe laterale Auflösung, also optimalerweise atomare Auflösung, aus den bereits in 5.2.2 dargelegten Gründe nicht zuverlässig erreichbar. Entsprechende Messungen liegen zum jetzigen Zeitpunkt nicht vor.

Bisher vernachlässigt wurde der Beitrag gemäß Gl.6.1. Durch das Entstehen eines Dipolmoments im Adsorbat wird im Substrat eine Bildladung induziert, hierdurch ergibt sich eine Debye-Wechselwirkung. Deren Größe kann anhand der vorliegenden Daten nicht abgeschätzt werden, da der Abstand zwischen Dipol und Oberfläche nicht bekannt ist. Läge dieser vor, könnte auch  $\alpha$  bestimmt werden.

Mittels UPS-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von CO am Rutheniumzentrum des RuTPP-2h bereits bei Dosen von  $<2L$  das HOMO des gesamten Films beeinflusst. Quantenchemische Rechnungen erlaubten es zudem, die beobachteten spektralen Veränderungen mit Änderungen in der elektronischen Struktur der Moleküle zu korrelieren. Zudem ließ sich zeigen, dass das Vorliegen von dehydrogenierten Monomeren keinen dominanten Einfluss auf die Reaktion ausübt.

### **Adsorption von CO in Multilagen**

Charakteristische Änderungen der Valenzbandzustandsdichte und Austrittsarbeit durch Adsorption von CO konnten an Monolagen des RuTPP-2H studiert werden. Die hierdurch induzierten Verschiebungen der Elektronendichte im Molekül mittels XPS konnte jedoch aufgrund der niedrigen Teilchenzahl und damit verbundenen geringen Signalintensität nicht systematisch durchgeführt werden. Hierzu wurden XPS-Messungen an Multilagen vorgenommen. Messungen an vollständigen Monolagen ergaben keinen Unterschied in den Bindungsenergien der untersuchten Ru 3d und N 1s Zustände für Mono- und Multilage. Impliziert wird damit, dass die in der Multilage häufigen Dimere sich hinsichtlich der Elektronendichteverteilung an den relevanten Ru- und N-Atomen nicht messbar von den Monomeren unterscheiden. Ob tatsächlich kein Unterschied vorliegt, oder dieser nur aufgrund der erwähnten Schwierigkeiten in der Untersuchung der Rutheniumzustände nicht erkannt wurde, lässt sich nicht abschließend beurteilen. Nötig wären hierfür Messungen mit brillanteren Röntgenquellen, optimalerweise an einem Synchrotron.

Abb.6.21 zeigt XP-Spektren der Ru 3d, O 1s und N 1s Zustände und ein UPS-Spektrum im Bereich des HOMO für einen 3 ML dicken Film vor und nach Exposition zu 15000L CO. Die gegenüber Monolagen deutlich höhere CO-Dosis wurde verwendet, da für Multilagenfilme weder die tatsächliche Verteilung der Moleküle auf der Monolage, deren lokale Dichte, noch die Gasdiffusionsrate in den dickeren

Bereichen bekannt ist. Messartefakte welche durch lokale Unterschiede in der Sauerstoffadsorption mit CO hervorgerufen werden, konnten auf diese Art vermieden werden.

Nach Abzug eines händisch definierten Hintergrunds kann die bereits in den Rohdaten, Abb.6.21(a), erkennbare Verschiebung des Ru 3d-Zustands zu höheren Bindungsenergien um etwa 0,65eV bestimmt werden. Dieser Wert ist deutlich niedriger als der für Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> bestimmte von 282,41eV, welcher einer Verschiebung von etwa 1,5eV entspräche. Eine Studie zur Adsorption von CO auf Ru(0001) zeigte im Bereich des Ru 3d<sub>5/2</sub>-Zustands eine Verringerung der Intensität des Oberflächenzustands, aber nicht das Erscheinen neuer Zustände. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Unterschied in der Bindungsenergie in der Größenordnung des Unterschieds zwischen Oberflächen- und Bulk-Ruthenium, also 0,391 eV liegt und damit geringer ist als der in dieser Arbeit für RuTPP – 2H beobachtete.[193]

Zudem tritt ein zusätzlicher schwacher O 1s-Zustand bei 533,15eV auf, welcher dem Sauerstoffatom des an Ru adsorbierten CO zugeordnet wird. Dessen Bindungsenergie liegt 1,45eV höher, als für CO auf Ru(001) bestimmt.[194] Dieser Unterschied lässt sich auf die positive Partialladung des Ru in RuTPP – 2H zurückführen.

N 1s zeigt keine Verschiebung durch CO-Adsorption, da geringe Änderungen in der elektronischen Struktur des Zentralatoms, wie bereits diskutiert, keinen signifikanten Änderungen dieses Zustands evozieren.

UP-Spektren im Bereich des HOMO zeigen das bereits von Monolagen bekannte Verhalten. Gemessene Austrittsarbeiten sind nicht dargestellt, da diese teilweise nicht reproduziert werden konnten. Ursache dafür ist vermutlich die bereits für Monolagen diskutierte fehlende Ordnung der Filme ohne Tempern. Zudem kann in Multilagen, abhängig von der Orientierung der Moleküle eine lokale Kompensation der Dipole vorliegen. Ist die Schichtdicke nicht homogen und exakt bekannt, führt dieser Effekt ebenfalls zu variierenden Austrittsarbeiten für nicht absolut identisch geordnete Filme.

MSTDS derart präparierter Filme wurden ebenfalls aufgenommen. Abb.6.22 zeigt ein solches nach Dosierung von 15000L CO auf 3ML RuTPP – 2H. Im MSTDS tritt neben dem RuTPP – 2H auch RuTPP – 2H + CO auf. Alle für RuTPP – 2H auftretenden Maxima wurden bereits in MSTDS aus nicht behandelten Filmen nachgewiesen. Hinweise auf das Vorliegen von + 2 CO-Spezies wurden nicht gefunden. Bedeutende Unterschiede zu Monolagen treten in den Intensitäten auf. Sowohl das Signal der Multilage, als auch das der Dimere sind deutlich reduziert, stattdessen tritt das für reine Filme nur schwach ausgeprägte Signal ab 470K deutlich verstärkt auf. Parallel dazu tritt auch ein Signal des RuTPP – 2H + CO mit etwa 1/4 der relativen Intensität auf. Aus diesem Zusammenhang kann geschlossen werden, dass das Signal Mono- und Dimeren in der Multilage entspricht, welche durch Adsorption mit CO eine geometrische Veränderung erfahren und schwächer mit den umgebenden Molekülen wechselwirken. Diese Verringerung in der Bindungsenergie begründet die

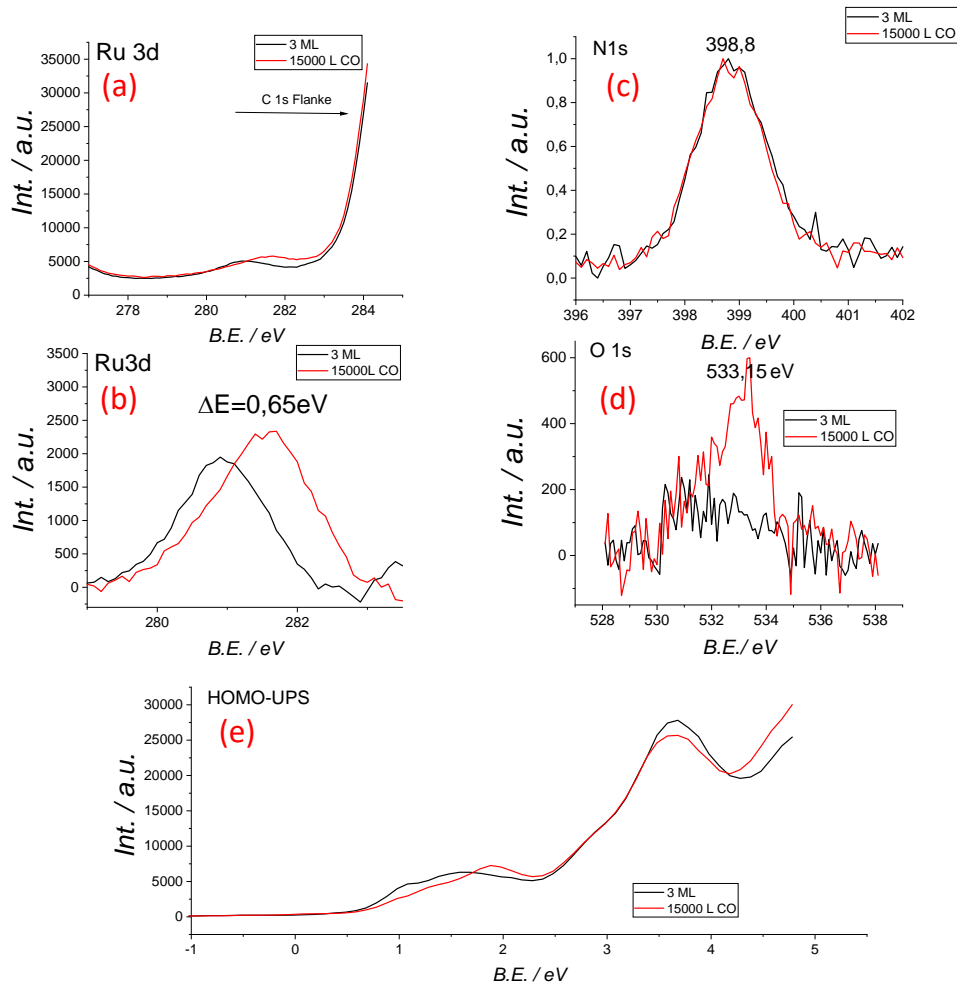


Abbildung 6.21: XP-Spektren der relevanten Zustände eines drei Monolagen dicken RuTPP – 2H-Films auf HOPG (a-d) vor und nach Adsorption von 15000L CO. Während Ru 3d und O 1s-Zustand einen deutlichen Einfluss der Adsorption zeigen, bleibt der N 1s-Zustand unverändert. Ein UP-Spektrum des HOMO-Bereichs zeigt das von Monolagen bekannte Verhalten(e).

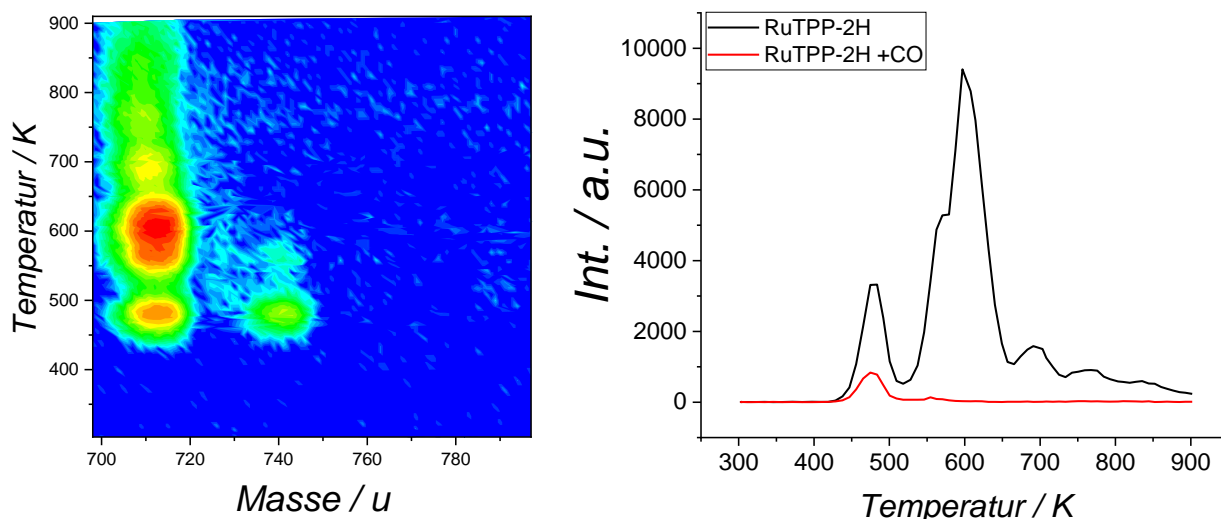


Abbildung 6.22: Links: MSTDS von 3ML RuTPP – 2H welche gegen 15000L exponiert wurden. Rechts: Extrahierte TD-Spektren im Massenbereich des RuTPP – 2H und RuTPP – 2H + CO. Das bereits bei der Diskussion von Multilagen-MSTDS erwähnte Signal ab etwa 470K tritt nach CO Adsorption deutlich verstärkt auf. Zudem tritt das Addukt RuTPP – 2H + CO bei gleichen Temperaturen auf.

Erniedrigung der Desorptionstemperatur der Multilage. Ursache für das Auftreten dieses Signals in nicht gezielt mit CO behandelten Filmen ist vermutlich die Adsorption von CO aus dem Hintergrunddruck der UHV-Kammer.

Wie bereits für Monolagen besprochen, werden die Addukte mit CO auch aus Multilagen überwiegend als RuTPP – 2H nachgewiesen. Da aber im Gegensatz zu Monolagen bei Multilagen ein neues Signal mit scheinbar niedrigerer Bindungsenergie auftritt, müssen die Moleküle noch als RuTPP – 2H + CO aus der Multilage desorbieren und erst durch den Elektronenstoß zerfallen.

Durch diese Befunde können Grenzen für die Bindungsenergie von CO auf RuTPP – 2H auf HOPG ermittelt werden. Damit RuTPP – 2H + CO noch aus der Multilage ohne CO-Verlust bei 470K sublimieren kann, muss die Bindungsenergie nach Redhead, mit  $\nu = 10^{13}$ , mindestens 1,25eV betragen. Von Monolagen desorbiert hingegen kaum RuTPP – 2H + CO, es ist also anzunehmen, dass das Desorptionsmaximum von CO bereits überschritten wurde. 610K entsprechen 1,63eV und stellen die obere Grenze der Bindungsenergie dar. Die tatsächliche Bindungsenergie liegt als zwischen 1,25 und 1,63eV und damit etwa doppelt so hoch, wie aus STM Studien an RuTPP auf Cu(110) ermittelt.[184]

MSTDS und XPS-Studien an mehreren Multilagen umfassenden Filmen von RuTPP – 2H auf HOPG bestätigten die bereits für Monolagenbedeckungen gefundenen Resultate, maßgeblich, dass CO bevorzugt am Rutheniumzentrum adsorbiert wird. Aufgrund des charakteristischen Signalverlaufs von RuTPP – 2H + CO relativ zu RuTPP – 2H konnten Grenzen für die Bindungsenergie von CO zu dem Molekül ermittelt werden.

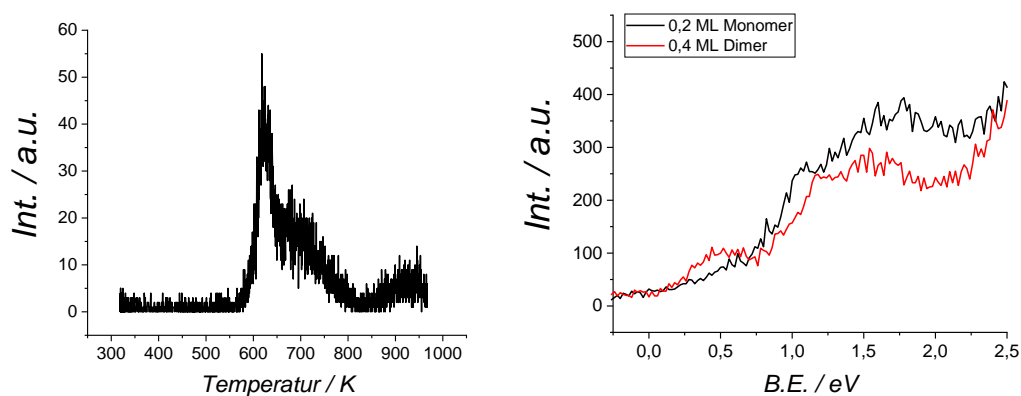


Abbildung 6.23: Links: TD-Spektrum eines Submonolagenfilms von  $(\text{RuTPP})_2$  aus Ionenstrahlabscheidung. Das TDS der Dimere zeigt einen Verlauf, wie er bereits für die Monomere beschrieben wurde. Aus dem Vergleich der UP-Spektren eines Monomer- und Dimerfilms, mit gleicher Zahl der Rutheniumzentren, lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den Monomeren und abgeschiedenen Dimeren ermitteln. Das HOMO-Signal der Dimere ist signifikant aufgespalten und schmaler als das der Monomere.

### Abscheidung von Dimeren aus dem Ionenstrahl

Bereits zu Beginn dieses Kapitels wurde die Existenz von Dimeren des RuTPP im Ionenstrahl gezeigt, Abb.6.4. Der maximale Ionenstrom dieser ist zwar gering, es können trotzdem Submonolagen dieser Moleküle auf HOPG präpariert und untersucht werden, um Hinweise auf deren Struktur und Reaktivität zu erhalten. Es ist anzumerken, dass diese Dimere nicht mit den in Multilagen auf HOPG gebildeten übereinstimmen müssen. Zudem ist es auch möglich, dass sich die Dimere aus den Multilagenbedeckungen erst während des Heizvorgangs bilden und daher noch nicht im UPS oder XPS nachgewiesen wurden.

TD-Spektren dieser Moleküle, Abb.6.23 (links), gleichen qualitativ denen der Monomere mit einem Desorptionsmaximum bei etwa 610K und einem darauf folgenden verlängerten Plateau, welches der Desorption der Dimere von Defekten entspricht. Der Grund für den Anstieg bei Temperaturen über 850K ist nicht geklärt. Aus den Spektren können wegen der geringen Intensität keine leading-edge Profile erzeugt werden, eine Bestimmung von Bindungsenergie und Frequenzfaktor war also nicht möglich. Es ist zu beachten, dass der Frequenzfaktor der Dimere sich möglicherweise deutlich von den Monomeren unterscheidet und eine etwa gleiche Temperatur des Desorptionsmaximums keine vergleichbare Bindungsenergie impliziert.

UP-Spektren dieser Filme, Abb.6.23 (rechts), sind mit Ausnahme des HOMO-Bereichs mit denen der Monomere identisch. XP-Spektren konnten aufgrund der niedrigen Bedeckungen nicht gemessen werden. Im Bereich des spektralen HOMO zeigt sich scheinbar eine Aufspaltung der für die Monomere typischen Signale in zwei Maxi-



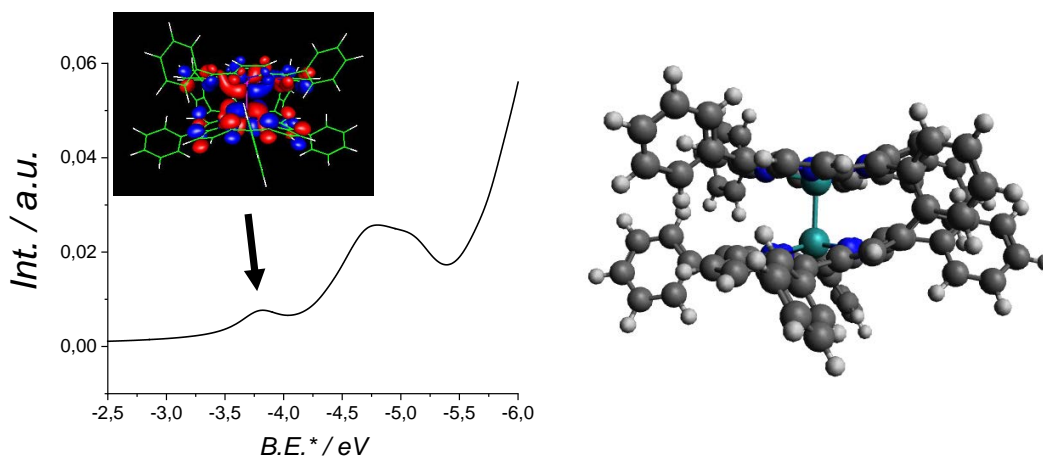


Abbildung 6.24: Simuliertes UP-Spektrum eines doppelt verknüpften kofazialen Dimers. Das erste Maximum der Intensität resultiert überwiegend aus einer antibindenden Linearkombination zweier Ru4d-Orbitale.

ma. Ein erstes liegt bei etwa 0,5eV und damit deutlich vor dem der Monomere. Der Schwerpunkt des zweiten Maximums der Dimere liegt bei ca. 1,3eV und damit im Bereich des Monomersignals, ist allerdings deutlich schmaler als dieses, zeigt aber ebenfalls eine leichte Aufspaltung. Da die Zustände der Monomere in diesem Energiebereich überwiegend Ru-zentriert sind, Abb.6.13, liegt die Vermutung nahe, dass die Zustände der Dimere durch eine Linearkombination der Ru-Orbitale aufgespalten werden. Es läge also eine direkte oder durch die aromatischen Systeme vermittelte Wechselwirkung der Metallzentren vor. Ein ähnlicher Effekt konnte bereits für die oberflächeninduzierte Dimerisierung von Porphyrin-Molekülen beobachtet werden.[195]

Berechnungen zur elektronischen Struktur kofazialer und koplanarer Dimere sind zum jetzigen Stand nicht vollständig abgeschlossen. Abb.6.24 zeigt eine der konvergierten kofazialen Strukturen samt des simulierten UP-Spektrums. Dieses zeigt große Ähnlichkeit mit dem gemessenen, insbesondere die Aufspaltung des HOMO durch bindende und antibindende Linearkombination der Ru 4d-Orbitale kann beobachtet werden. Damit ist diese Struktur für die abgeschiedenen Dimere plausibel. Andere kofaziale Strukturen, oder auch koplanare, können aber erst nach vollständiger Berechnung aller Kandidaten ausgeschlossen werden.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde auch eine solche Dimerprobe für STM-Messungen vorbereitet, welche im Folgenden besprochen werden.

## 6.4 Morphologie massenselektierter monomerer und dimerer RuTPP-2H-Filme auf HOPG

Zur Untersuchung der Morphologie und elektronischen Struktur wurde eine Probe mit Submonolagenbedeckung des RuTPP – 2H-Monomers auf HOPG präpariert

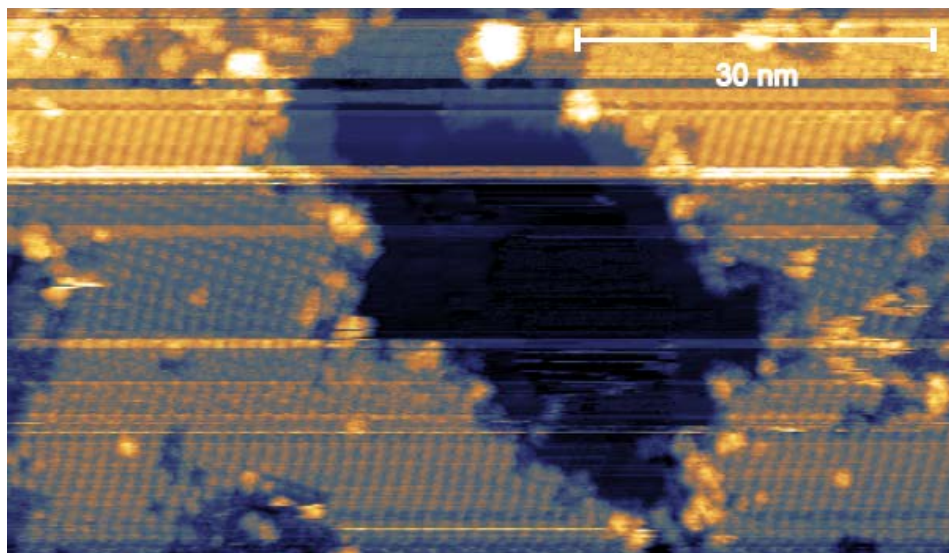


Abbildung 6.25: Großflächige STM-Aufnahme einer oder mehrerer RuTPP – 2 H + CO-Inseln auf HOPG. Erkennbar ist die quadratische Einheitszelle mit  $a = b = 1,3 \pm 0,03\text{nm}$ .

und, analog zu den beschriebenen Messungen an CoTPP im Kap.5.2.2, am STM der Gruppe Wulfhekel durch Lukas Gerhard und Johannes Seibel vermessen. Weiterhin wurde auch eine identische Probe präpariert, welche jedoch vor dem Transfer gegen 10L CO exponiert wurde, um dessen Einfluss auf die Morphologie zu bestimmen. Zudem sollte die Abbildung der räumlichen Ausdehnung des HOMO mittels der *grid spectroscopy* versucht werden.

Allerdings stellte sich beim Vermessen beider Proben heraus, dass RuTPP – 2 H nicht nur auf der gezielt präparierten Probe sondern auch auf der Referenzprobe vollständig zu RuTPP – 2 H + CO konvertiert war. Wahrscheinlich reichte die kummulierte Exposition gegen den CO-Hintergrunddruck der DEPO I während der Präparation, dem des Vakuumkoffers während des Transfers und des STM vor der Vermessung aus, um die Probe gegen mindestens 1-2L CO zu exponieren. Die hohe Effizienz der CO Aufnahme macht ein Vermessen der unreaktierten Filme aus externer Präparation daher unmöglich. Zudem konnten geordnete Inseln nur abgebildet werden, wenn die Proben vorher für einige Zeit bei etwa 100°C getempert wurden.

Abb.6.25 zeigt eine großflächige Aufnahme einer mit mehreren RuTPP – 2 H-Inseln bedeckten HOPG Oberfläche. Die Moleküle in den Inseln ordnen sich in einem quadratischen 2D-Gitter der Kantenlänge  $a = b = 1,3 \pm 0,03\text{nm}$  und damit der erwähnten Größe der Einheitszelle von  $1,69\text{nm}^2$  an. Die relative Orientierung der Inseln ist im gezeigten Beispiel nahezu parallel, wurde im Allgemeinen aber nicht systematisch untersucht. Die Einheitszelle ist damit in etwa identisch zu der für CoTPP auf HOPG bestimmten, Kap.5.2.2, die Dehydrogenierung der Moleküle scheint damit keinen signifikanten Einfluss auf die Adsorptionsgeometrie oder die Molekülstruktur aufzuweisen.

Aus dieser Aufnahme lässt sich zwar die Einheitszelle bestimmen, aber keine Aus-

sage über die tatsächliche Anordnung der Moleküle treffen. Hierfür wurden kleiner Ausschnitte solcher Inseln mit höherer Auflösung und besserem Kontrast bei verschiedenen Tunnelspannungen vermessen, Abb.6.26. Im linken Bild zeigt sich das adsorbierte CO im Zentrum des Moleküls als heller Punkt, aufgrund der größeren Entfernung zur Oberfläche. Dieses Verhalten wurde auch bereits für RuTPP auf einer Kupferoberfläche beschrieben.[184] Im Gegensatz zu diesen Messungen konnten in der vorliegenden Arbeit aber keine ST-Spektren zur Aufklärung der elektronischen Struktur der Moleküle vorgenommen werden. Grund dafür waren die bereits beschriebenen Schwierigkeiten im Vermessen von Adsorbaten auf HOPG. Um das helle Zentrum herum zeigen sich weiterhin mehrere kleine helle Punkte, welche entweder den Pyrrol-Ringen des Kerns oder der Phenyl-Liganden zuzuordnen sind. Eine Unterscheidung ist mittels der erreichten Auflösung nicht möglich. Anhand dieses Bildes entsteht der Eindruck, dass die Moleküle in Form eines elongierten X angeordnet sein könnten, dafür müssten die vier Liganden deutlich angewinkelt werden. Dies widerspricht jedoch der gefundenen quadratischen Einheitszelle.

Eine bessere Idee der tatsächlichen Anordnung lässt sich in diesem Fall aber durch Vermessen einer Fehlstelle in der geordneten Struktur entwickeln, dies ist im rechten Bild dargestellt. Eine solche Fehlstelle entsteht durch Ablösen eines einzelnen Moleküls, entweder durch Migration in die darüberliegende Schicht oder Aufnahme auf die Rastersondenspitze. Während der Kontrast eines Moleküls im STM immer durch die elektronische Struktur, und damit auch von der angelegten Tunnelspannung abhängig ist, betrifft dieser Effekt im Fall der Fehlstelle nur deren Rand. Dieser ist dann zwar unscharf, die grundlegende Form der Fehlstelle wird jedoch korrekt erfasst. In diesem Fall korrespondiert die Form der Fehlstelle recht gut mit der Struktur des Moleküls aus Gasphasen-DFT-Optimierung. Ein deutliches Anwinkeln der Liganden ist damit auszuschließen, dieses Strukturmotiv entspricht auch dem für RuTPP auf Cu(110) postulierten. Die exakte Ausrichtung der Liganden, also der Winkel zwischen Porhin- und Phenylebene, lässt sich anhand dieser Aufnahme jedoch nicht bestimmen.

Neben der Adsorption der Monomere in Submonolagenbedeckungen waren auch Dimerfilme von besonderem Interesse. Dimere aus Monomeren in dicken Filmen konnten mit STM nicht untersucht werden, die bereits im Ionenstrahl enthaltenen Dimere hingegen können massenselektiv auf HOPG deponiert werden. Während die Dimere aus Monomeren auf HOPG mit hoher Wahrscheinlichkeit eine kofaziale Struktur aufweisen, ist dies für die Dimere im Ionenstrahl noch ungeklärt. Zwar weist der Vergleich zwischen dem UPS eines Films dieser Dimere mit dem simulierten Spektrum eines kofazialen große Übereinstimmung auf, dies allein ist aber kein ausreichender Beweis.

Abb.6.27 bildet einen Ausschnitt aus einem Dimerfilm an der Grenze zweier Inseln ab. Der Winkel zwischen beiden Inseln beträgt etwa  $120^\circ$  und folgt damit der

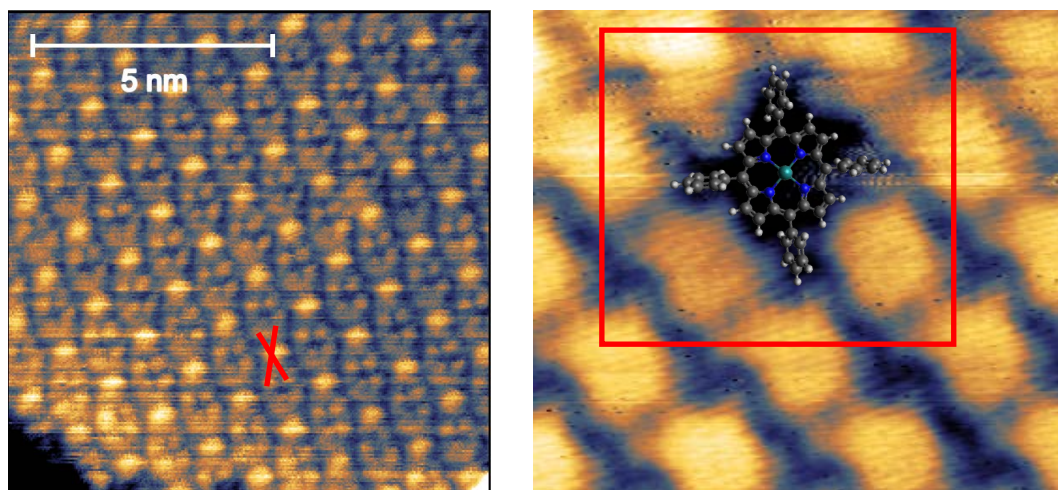


Abbildung 6.26: STM-Aufnahme einer dicht gepackten RuTPP-2H + CO-Insels, links, und einer darin vorkommenden Molekülfehlstelle, rechts. CO-Addukte zeichnen sich als helle Punkte in der Mitte eines Moleküls ab. Anhand der Form der Fehlstelle kann die annähernd X-förmige Adsorptionsgeometrie verworfen werden, stattdessen scheint das Molekül analog zu CoTPP in einer der Gasphasenstruktur ähnlichen Geometrie adsorbiert.

C3-Symmetrie der HOPG Oberfläche. Eine systematische Untersuchung aller Orientierungen wurde aber auch in diesem Fall nicht vorgenommen. Innerhalb der Inseln lässt sich ein wiederkehrendes Muster, und daraus eine rechteckige Einheitszelle mit  $a = 1,27 \pm 0,03$  und  $b = 1,30 \pm 0,03$  nm bestimmen. Diese entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit jener der Monomere. Anhand dieser allein ist aber noch keine Unterscheidung zwischen einem möglichen koplanaren oder kofazialen Strukturmotiv möglich. Jedoch scheint es wahrscheinlich, dass kein Gemisch von deutlich unterscheidbaren Isomeren, sondern entweder nur ein Isomer oder einige wenige, strukturell sehr ähnliche Isomere auf der Oberfläche vorliegen, da andernfalls keine geordneten Strukturen ausgebildet werden sollten.

Die Unterscheidung zwischen koplanaren und kofazialen Dimeren kann jedoch anhand der Fehlstellen geschehen. Innerhalb der Inseln werden mehrere dieser beobachtet, welche in etwa der Größe von einem, zwei oder drei Monomeren entsprechen. Überwiegend wurden in allen Aufnahmen allerdings Fehlstellen in der Größe einer Einheitszelle gefunden. Lägen koplanare Dimere vor, so wären primär Fehlstellen zu erwarten, deren Größe etwa einem geradzahigen Vielfachen der Monomereinheitszelle, also der Entfernung von einem oder mehrerer Dimere entspricht. Damit in einem solchen Film Fehlstellen, welche einer ungeraden Anzahl an Monomeren entsprechen entstehen, müsste die kovalente Bindung zwischen den Monomeren gebrochen werden. Um das überwiegende Vorliegen der einfachen Fehlstellen zu erklären, müsste dieser Bruch einer kovalenten Bindung deutlich wahrscheinlicher als die Aufnahme eines Dimers auf die Spitze oder Migration in die zweite Lage sein. Weiterhin müssten in diesem Fall auch andere kovalente Bindungen statistisch gebrochen wer-

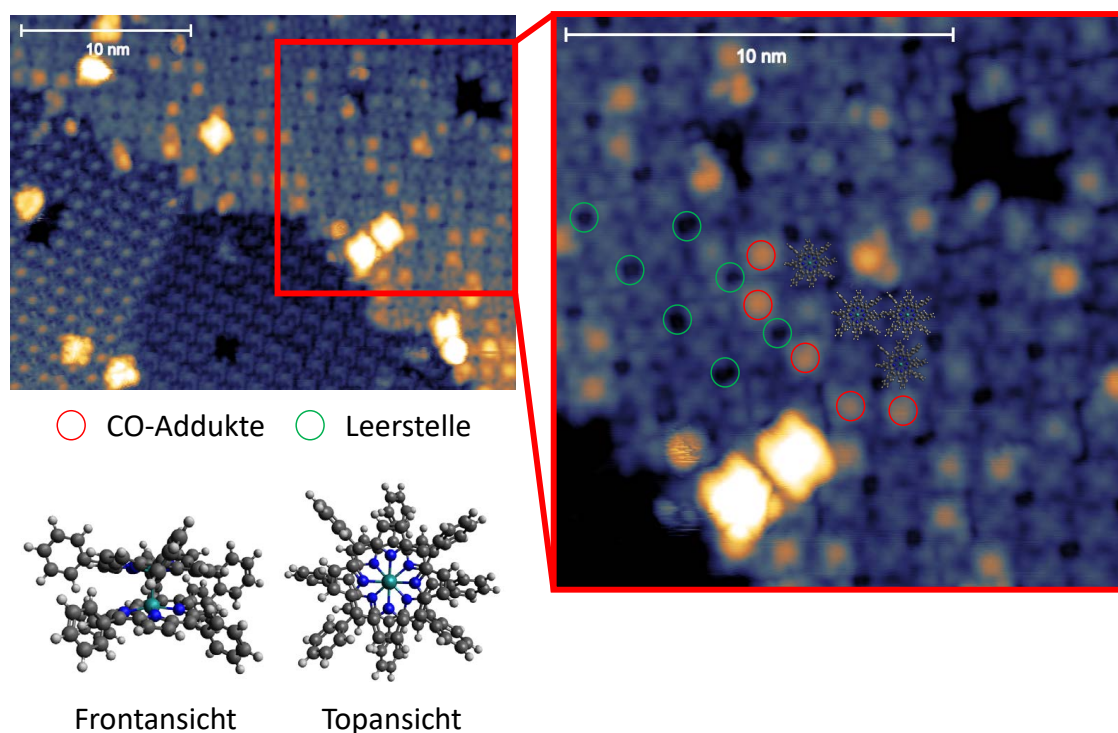


Abbildung 6.27: STM-Aufnahmen einer Dimerinsel auf HOPG. Anhand der Größe der Einheitszelle und Form sowie Häufigkeit der Fehlstellen lässt sich die Struktur der Dimere als kofazial verknüpft bestimmen. Diese adsorbieren, analog zu den Monomeren, ebenfalls CO und weisen aufgrund der Ligandenstruktur charakteristische Leerstellen im 2D-Gitter auf. Unter den Bildern ist ein Strukturvorschlag für ein solches Dimer in verschiedenen Ansichten dargestellt.

den, somit eine Vielzahl an Fragmenten und damit unregelmäßige Inselstrukturen vorliegen. Dies war jedoch nicht der Fall. Daher ist eine koplanare Verknüpfung der Monomere auszuschließen, die vorliegenden Dimere sind kofazialer Struktur.

Einige der Dimere zeigen charakteristische helle Punkte (rote Kreise) im Zentrum des Moleküls, welche wie bereits bei den Monomeren der Aufnahme von CO am Rutheniumzentrum zugeordnet werden können. Anhand dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die Dimere über eine der monomeren Einheiten flach auf der Oberfläche aufliegen. Im Gegensatz zur Monomeren Probe ist diese jedoch nicht vollständig mit CO gesättigt, möglicher Grund dafür ist ein besseres Vakuum während des Transfers.

Aufgrund der kompakten Struktur ist bei diesen Dimeren auch eine direkte Ru–Ru-Bindung möglich. Eine solche wird beispielsweise im strukturell ähnlichen Monomer des Ruthenium(II,III)-acetat-chlorid beobachtet.[196] In diesem wird die Bindung zwischen den Atomen durch vier Acetatliganden überbrückt und der Komplex durch ein terminales Chlorid-Ion abgeschlossen.[197] Im beschriebenen Dimer mit adsorbiertem CO liegt eine vergleichbare Koordination vor: beide Rutheniumzentren sind jeweils durch 4 Stickstoffe koordiniert und vakuumseitig wird von einem CO abgeschlossen. Im Gegensatz zu Ruthenium(II,III)-acetat-chlorid Oligomerisieren diese

Dimere jedoch nicht, da die Bindung zur Oberfläche die Dimere ausrichtet.

Die Aussage zur Orientierung lässt sich weiterhin anhand charakteristischer Leerstellen (grüne Kreise) stützen. Diese entstehen für kofaziale Dimere, da die monomeren Einheiten leicht gegeneinander verdreht sein müssen, andernfalls überlagerten die Liganden. Dadurch ist eine dichte Packung der Moleküle nicht mehr in gleicher Weise wie für die Monomere möglich, es entstehen Lücken in der obersten Schicht.

Ob allerdings nur ein koplanares Isomer oder mehrere, ähnlich verknüpfte auf der Oberfläche, und damit auch bereits im Ionenstrahl, vorliegen, lässt sich anhand dieser Messungen nicht bestimmen. Es ist zudem fraglich, ob zwischen derart geringen Abweichungen im Motiv durch besser aufgelöste Messungen, möglich wahrscheinlich nur auf Metalloberflächen, unterschieden werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit und der zur Verfügung stehenden Methodik bleibt diese Fragestellung daher ungeklärt. Typische Methoden zur Unterscheidung von Isomeren wie die Ionenmobilitätsspektrometrie oder Infrarotspektroskopie scheinen in diesem Fall auch nicht nützlich, möglicherweise könnten NMR-Messungen genaueren Einblick geben.

Weiterhin lassen sich einige Dimere in der zweiten Lage des Films abbilden, deren Ausrichtung kann jedoch nicht bestimmt werden.

Anhand der STM Untersuchungen ließen sich also nicht nur die Einheitszellen der Mono- und Dimere bestimmen, sondern auch Aussagen über deren Adsorptionsgeometrie treffen. Das Monomer liegt hierbei flach, in einer der Gasphasenstruktur ähnlichen Geometrie auf dem HOPG auf. Die Dimere sind eindeutig koplanar und liegen ebenfalls mit einer monomeren Untereinheit auf dem HOPG auf.

Aus den in Abb.6.24 gezeigten UP-Spektren und diesen STM Studien lässt sich weiterhin ableiten, dass sich die Dimere aus Monomeren auf HOPG höchstwahrscheinlich erst beim Erhitzen der Probe in signifikantem Maße bilden können. Sowohl diese Dimere als auch die Dimere aus dem Ionenstrahl sind planar, sollten also ein UP-Spektrum aufweisen, welches dem in Abb.6.24 gezeigten ähnlich ist und sich damit deutlich von den Monomeren unterscheiden. Da in den UP-Spektren von Multilagenbedeckungen der abgeschiedenen Monomere bei Raumtemperatur jedoch keine Anzeichen der Dimersignatur, dem deutlich aufgespaltenen HOMO, nachgewiesen werden kann, so können diese auch nicht in der Menge vorliegen, wie sie anhand des MSTDS bestimmt wird.

## Schlussbemerkung

Durch Massenspektrometrie konnte nachgewiesen werden, dass RuTPP im Gegensatz zu den weiteren untersuchten Porphyrinen nicht intakt, sondern überwiegend als RuTPP – 2H im Ionenstrahl vorliegt. Die entstandenen radikalische Fragmente reagieren auf der HOPG Oberfläche in signifikantem Maße zu kofazialen Dimeren, welche wiederum desorbierbar sind.

Neben RuTPP –2H lassen sich im Ionenstrahl ebenfalls Dimere nachweisen. Filme dieser wurden mittels STM untersucht, dabei konnten auch diese als kofaziale Dimere identifiziert werden. Weiterhin wurden die Einheitszellen von Mono- und Dimeren auf HOPG als nahezu identische quadratische 2D-Gitter bestimmt. Der Vergleich gemessener und simulierter UP-Spektren dieser Dimere legt nahe, dass zwischen den beiden Rutheniumzentren eine chemische Bindung ausgebildet wird.

Filme des RuTPP –2H mit Bedeckungen im Submonolagenbereich bilden kaum Dimere. Daher konnten an diesen die elektronische Struktur der Monomere mittels XPS und UPS untersucht werden. Durch Exposition dieser Filme gegen CO konnten charakteristische Veränderungen im Bereich des spektroskopischen HOMO nachgewiesen werden. Durch Kombination von XPS-Messungen und quantenchemischen Rechnungen ließen sich diese auf die Adsorption des CO am Rutheniumzentrum zurückführen. Anhand der zur vollständigen Konversion notwendigen Dosis konnte ermittelt werden, dass nur Stöße des CO mit der erweiterten Umgebung des Zentralatoms zur Reaktion führen. RuTPP –2H + CO konnte ebenfalls im STM abgebildet werden. Bei vollständiger Konversion des Film mit CO wurde eine sprunghafte Verringerung der Austrittsarbeit des Films festgestellt. Diese resultiert aus der Ausbildung von Dipolen durch die Adsorption, welche bei Erreichen der vollständigen Bedeckung einen Übergang von statistischer zu geordneter Ausrichtung erfahren.





## 7 Atomare Oxidation von CoTPP

Während sich das vorangegangene Kapitel mit der Reaktion von RuTPP und CO befasste, widmet sich dieses Kapitel der Reaktion von CoTPP mit einem weiteren kleinen Reaktanden, dem atomaren Sauerstoff,  $O^*$ . Für die Wahl von  $O^*$  anstelle von molekularem Sauerstoff gibt es eine Reihe von Gründen, der prominenteste ist die deutlich erhöhte Reaktivität. Während viele Moleküle bei Raumtemperatur nicht mit  $O_2$  reagieren, sondern dafür erst erhöhte Temperaturen benötigen, ist  $O^*$  aufgrund des radikalischen Charakters höchst reaktiv. Sogar die sonst chemisch nur schwer zugänglichen Oxide des Edelmetalls Gold sind durch Reaktion der entsprechenden Oberflächen mit  $O^*$  zugänglich.[30, 31, 198]

Mit  $O^*$  lassen sich zudem auf Graphit gut definierte Oxide bilden.[21] Bei Bedeckungen von weniger als einem Sauerstoffatom pro Kohlenstoff-Hexagon auf der Oberfläche bilden sich überwiegend Epoxide, an Defekten und Fehlstellen auch Ketone, Carbonsäuren und Alkohole.[199] Bei höherer  $O^*$ -Dosis wandeln sich die Epoxide durch C-C-Bindungsbruch in Ether um.[200] Die erhaltenen Oberflächen sind vergleichbar zu den auf Graphenoxid (GO) gebildeten. Diese werden jedoch durch Oxidation von Graphit-Flocken in Lösung mit starken Oxidationsmitteln wie  $KMnO_4$  erhalten, GO weist daher mitunter Reste von Lösungsmitteln oder des Oxidationsmittels auf.[201] Die Struktur des GO wurde mittels Festkörper-NMR aufgeklärt, das entsprechende Modell wird als *Lerf-Klinowski*-Modell bezeichnet.[202, 203]

Unter Vakuumbedingungen erzeugte Epoxide auf HOPG zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber darauf adsorbierten Molekülen. In einer vorangegangenen Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche nicht nur als temporärer Speicher der reaktiven Sauerstoffe dient, sondern auch eine eigenständige katalytische Aktivität aufweist.[12] So bildeten sich bei der Reaktion mit adsorbierten PAK's nicht nur die bereits aus direkter Oxidation bekannten Epoxide, sondern auch unerwartete Spezies wie Lactone oder Chinone, bei welchen das Kohlenstoffgerüst aufgebrochen und ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden muss.[120, 121] Diese Reaktion bietet also Zugang zu Prozessen, welche unter nasschemischen Bedingungen nicht oder nur schwer zugänglich sind.

GO findet als Träger katalytisch aktiver Materialien oder direkt als Mediator zudem vermehrt Anwendung in der heterogenen Katalyse und elektrochemischen Wasserspaltung.[204, 205] Insbesondere letztere Reaktion wird bisher primär auf Platinelektroden durchgeführt, welche aufgrund der Seltenheit des Metalls und der damit anfallenden Kosten durch günstigere, aber vergleichbar effektive Materialien ersetzt

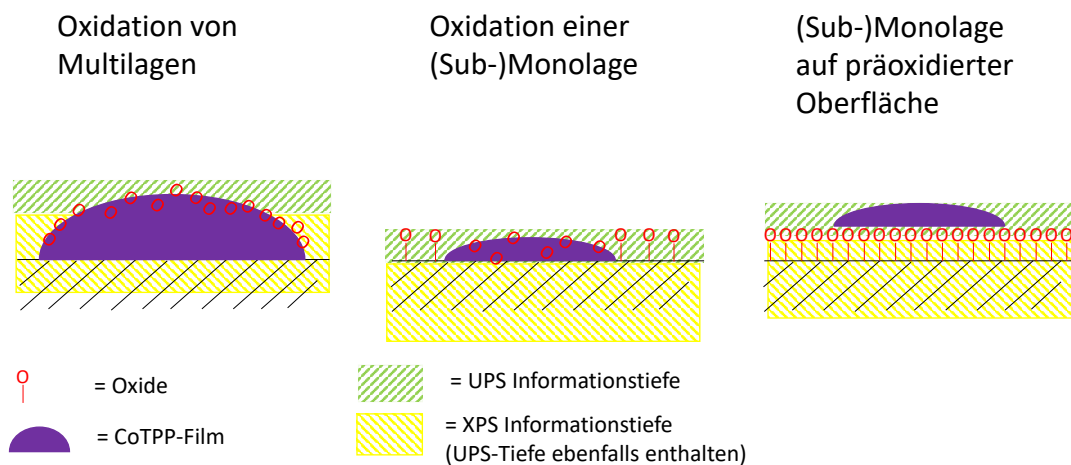


Abbildung 7.1: Darstellung der drei untersuchten Prozesse: Reaktion von Multilagen und (Sub-)Monolagen dicken CoTPP-Filmen mit  $O^*$  sowie die Reaktion einer CoTPP-Lage auf voroxidiertem HOPG. Zudem sind schematisch die verschiedenen Eindring- und Informationstiefen dargestellt:  $O^*$  und UPS erreichen nur die obersten, XPS das UPS Volumen und darüber hinaus auch tiefere Schichten.

werden sollen. Als potentieller Ersatz werden seit längerem Kobalt und Kobaltoxide untersucht.[206] Eine Möglichkeit,  $Co^{2+}$ -Atome auf einer Oberfläche zu stabilisieren stellen Porphyrine dar, so war es naheliegend, die genannten Reaktionen mit CoTPP zu testen. Um diese Moleküle effizient auf der Oberfläche der Elektroden zu binden, wurde GO als Träger verwendet. Die reaktiven Epoxide dienen als Bindungsstellen der Moleküle und verhindern ein desorptives Ablösen des Katalysators während der Reaktion.

Bei der Nutzung von CoTPP auf verschiedenen Oberflächen wie GO oder Glas in der elektrochemischen Wasserspaltung bleibt die Frage der tatsächlich katalytischen aktiven Spezies interessant. So ist es möglich, dass der effektive Katalysator nicht CoTPP, sondern ein Kobaltoxid oder-Cluster ist, welches sich entweder durch die Reaktion mit den Epoxiden auf GO oder als Nebenprodukt der Wasserspaltung bildet.[207, 208]

Die Oxidation von Porphyrinen ist zudem auch umfänglich an enzymbasierten Reaktionen untersucht. Ein prominentes Beispiel für ein Porphyrinoxid ist das Oxyhämoglobin welches den Sauerstofftransport im menschlichen Blut ermöglicht. Hierbei bindet der molekulare Sauerstoff an das Eisenzentrum des Hämoglobins und zwingt es dabei in die Ringebene. Eine weitere Oxidform stellen die sogenannten *N-oxide* dar, hierbei bindet ein einzelnes Sauerstoffatom sowohl an das Metallzentrum des Porphyrins, als auch an einen der vier koordinierenden Stickstoffe.[209, 210] Ein solches Produkt wurde als Intermediat der Deaktivierung von Cytochrom P-450 diskutiert.[211]

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Oxidation von CoTPP durch Graphenoxid und unter harschen oxidierenden Bedingungen zu studieren. Als Oxidati-

onsmittel wurde atomarer Sauerstoff,  $O^*$ , gewählt. Analog zu der von J. Weippert vorgestellten Oxidation von Coronen wurden auch hier drei Szenarien getrennt untersucht, Abb.7.1: Die Oxidation dicker Filme, (Sub-)Monolagen, und die Reaktion einer Monolage auf voroxidiertem HOPG. Dieses Vorgehen ist nötig, da die verwendeten Photoelektronenspektroskopien und der atomare Sauerstoff unterschiedliche Eindring- und Informationstiefen aufweisen.

Werden Multilagen gegenüber atomarem Sauerstoff exponiert, so bilden sich die Reaktionsprodukte überwiegend in den obersten Schichten des Films.  $O^*$  dringt aufgrund der hohen Reaktivität nicht in den Film ein, sondern reagiert vermutlich bereits mit dem ersten Stoßpartner. Tiefer liegende Schichten werden daher kaum beeinflusst. UPS eignet sich daher besonders zur Charakterisierung dieser Reaktion, da hier ebenfalls nur die obersten Schichten abgebildet werden.

Damit ist der elektronische Valenzbereich der Oxide charakterisierbar, für Aussagen über die beteiligten Atome ist aber auch die chemische Verschiebung der Rumpforbitale, also die Untersuchung mit XPS interessant. XPS bildet aber nicht nur die obersten Lagen der Filme und des HOPG ab, sondern aufgrund der Eindringtiefe von 3-5nm, auch die nicht reagierten tieferen Lagen. Das Signal besteht daher aus einer Überlagerung chemisch unterschiedlicher Bereiche: Der Unterlage, dem unreaktierten Film und dem oxidierten Bereich. Vor allem bei niedrigen Dosen  $O^*$  ist eine qualitative Analyse der Spektren daher schwierig.

(Sub-)Monolagenspektren sind dagegen deutlich einfacher, da hier die tieferen mit XPS geprobten Schichten keine Co 2p oder N 1s Signale aufweisen. XPS, UPS und atomarer Sauerstoff proben also identische Volumina. Allerdings ist die Signalintensität im XPS deutlich gegenüber Multilagenbedeckungen verringert. Die Spektren erfordern daher lange Akkumulationszeiten und sind trotzdem noch sichtbar rauschbehaftet. Zudem können bei wiederholter langer Exposition sekundäre Prozesse durch die Röntgenstrahlung signifikant zum Spektrum beitragen. Die Messzeiten sind also nicht beliebig verlängerbar. Bei Messungen an (Sub-)Monolagen wurde daher auf eine maximale XPS-Messdauer von einer Stunde geachtet und nach jeder Exposition UP-Spektren aufgenommen. Weder XPS noch UPS und MSTDS zeigten unter diesen Bedingungen erkennbare Anzeichen für Strahlenschäden.

Bei Bedeckungen im Bereich von (Sub-)Monolagen werden neben den geschlossenen Inseln auch noch großflächige HOPG-Bereich gegenüber  $O^*$  exponiert. Die so entstehenden Spezies tragen nicht nur zum O 1s Signal bei, sie sind zudem mögliche Zentren für Konkurrenzreaktion der Adsorbate. Diese können durch Streuung an einem HOPG-Oxid möglicherweise Produkte bilden, welche in dicken Filmen nicht beobachtet werden.

Daher wurden weiterhin noch (Sub-)Monolagen auf teilweise und vollständig oxidiertem HOPG untersucht. Besondere Aufmerksamkeit galt dabei der Frage, ob via MSTDS Spezies detektiert werden können, welche in den anderen Vorgehensweisen

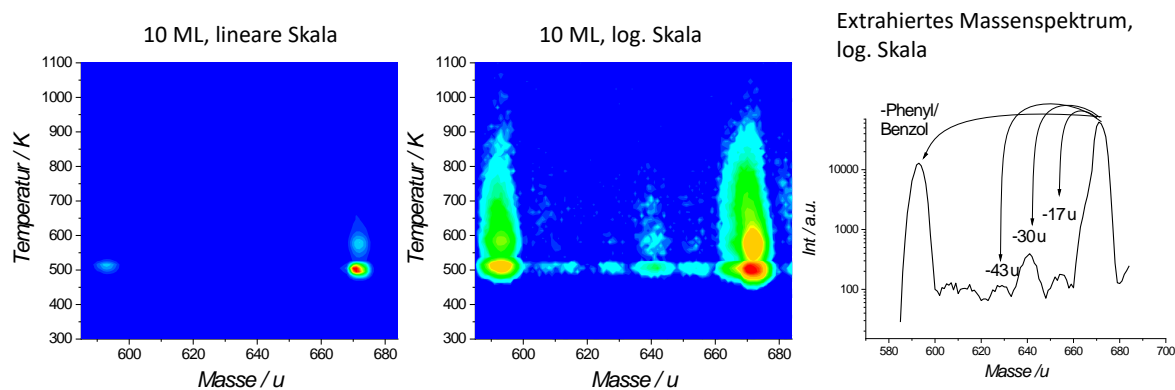


Abbildung 7.2: MSTDS von 10 ML CoTPP auf HOPG. Das Ionensignal ist in linearer und logarithmischer Auftragung dargestellt. Daneben gezeigt ist ein daraus extrahiertes Massenspektrum in logarithmischer Skalierung. Das desorbierende CoTPP übersteht die Elektronenstoßionisation überwiegend intakt, intensivstes Fragment ist der Verlust eines Phenyls/Benzols. Daneben treten noch Verluste von Einheiten mit etwa 17u, 30u und 43 u auf, welche  $C_xH_y$ -Spezies zugeordnet werden.

nicht erhalten wurden.

Bevor die Ergebnisse dieser Prozesse dargestellt werden, folgt eine Übersicht zu CoTPP-Filmen auf HOPG.

## 7.1 CoTPP-Filme auf HOPG

TD- und Massenspektren von CoTPP wurden bereits in Kap.5 dargestellt. CoTPP fragmentiert durch Elektronenstoß bevorzugt unter Abspaltung eines Phenyl-Liganden, H oder  $H_2$ -Verlust wurde in hochaufgelösten Massenspektren nicht beobachtet. Wird CoTPP auf HOPG abgeschieden bilden sich daher zuerst eine Mono- und bei höheren Bedeckungen entsprechende Multilag. Dimere, wie für RuTPP – 2H gefunden, wurden weder im Quellstrom noch aus der Abscheidung von CoTPP-Filmen nachgewiesen.

Abb.7.2 zeigt das MSTDS eines 10 ML umfassenden Films auf HOPG in linearer und logarithmischer Auftragung. Gut erkennbar sind die Multi- und Monolagensignale des intakten CoTPP. Durch Fragmentierung während des Ionisationsprozesses entstehen ebenfalls CoTPP – Phenyl/Benzol und, in deutlich geringerem Ausmaß, Fragmente mit einem Massenunterschied von etwa 17u, 30u und 43 u. Diese Verluste entsprechen wahrscheinlich der Eliminierung von  $C_xH_y$ -Fragmenten aus den Phenyl-Liganden. Ein Verlust von stickstoffhaltigen Gruppen ist unwahrscheinlich, da diese nicht nur im  $\sigma$ -Bindungsgerüst, sondern auch durch das zentrale Kobaltion stabilisiert werden. Ein Verlust von 1-2 Kohlenstoffatomen aus den Pyrrolringen wäre ebenfalls möglich, würde aber das aromatische System des Porphin-Kerns destabilisieren. Das MSTDS einer Monolage unterscheidet sich vom hier gezeigten nur

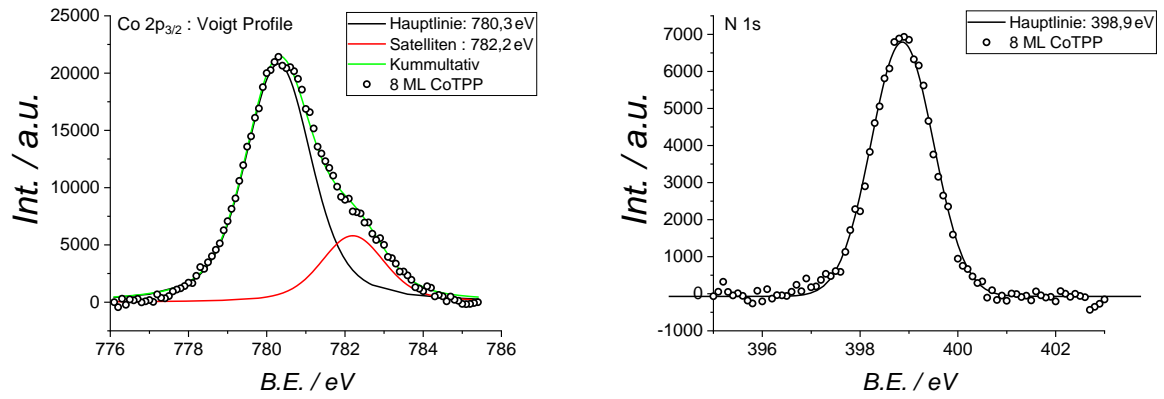


Abbildung 7.3: XP-Spektren der Kobalt- und Stickstoffatome eines 8 ML dicken CoTPP-Films auf HOPG. Während sich das N 1s durch eine Gauß-Komponente bei 398,9eV beschreiben lässt, können für Co 2p<sub>3/2</sub> zwei Voigt-Profile angepasst werden. Diese beschreiben die Hauptlinie bei 780,3eV und die Satellitenlinie bei 782,2eV.

in der Intensität und dem Nichtvorliegen der Multilagendesorption.

XP- und UP-Spektren von CoTPP sind für Mono- und Multilagenbedeckungen auf verschiedenen Substraten wie Au(111), Ag(111), Ag(100), Si(001) oder MgO(100) bereits bekannt.[10, 136, 166, 212, 213] Auf HOPG bestehen aber noch keine Studien. Weiterhin konnte auch die Metallierung von H<sub>2</sub>TPP auf metallischen und oxidischen Kobaltoberflächen, oder durch Deposition von Kobaltatomen auf H<sub>2</sub>TPP Filmen mittels dieser Spektroskopien verfolgt werden.[164, 214]

Während die Monolagen dieser Filme eine starke elektronische Wechselwirkung mit den Substraten zeigen, daher nicht mit HOPG vergleichbar sind, ist das XP-, UP- und TD-Multilagensignal bei ausreichender Schichtdicke substratunabhängig. Die Bindungsenergie des N 1s beträgt  $398,9 \pm 0,1$ eV und jene des Co 2p<sub>3/2</sub>  $780,1 \pm 0,1$ eV in dicken Filmen. Co 2p<sub>3/2</sub> zeigt weiterhin nicht nur eine Hauptkomponente, sondern auch noch eine Schulter bei höheren Bindungsenergien, welche sich bis zu 784eV erstrecken kann. Dieser Satellit resultiert aus komplexen *initial-* und *final-state*-Effekten, welche sich aus der elektronischen Konfiguration des Kobalts ergeben.[166] Diese Effekte sind typisch für Übergangsmetalle und primär vom Ladungszustand des Metallatoms abhängig.[148, 215, 216]

XP-Spektren konnten für (Sub-)Monolagen- und Multialgenbedeckungen des CoTPP auf HOPG aufgenommen werden. Entgegen dem Verhalten auf metallischen Unterlagen zeigte sich hier kein substantieller Unterschied in den Spektren bei verschiedenen Bedeckungen jenseits der Monolage. Ausgenommen davon ist ein deutlich schlechteres Signal/Rausch-Verhältnis für Submonolagenbedeckungen. Dies ist erneut Abbild der elektronischen Inertheit des HOPG, da keine Ladungsdichte zwischen Adsorbat und Substrat ausgetauscht wird und die Wechselwirkung rein dispersiv ist.

Co 2p<sub>3/2</sub> und N 1s-Spektren für eine Bedeckung von etwa 8 ML sind in Abb. 7.3 dargestellt und stimmen gut mit den literaturbekannten Multilagenspektren überein.

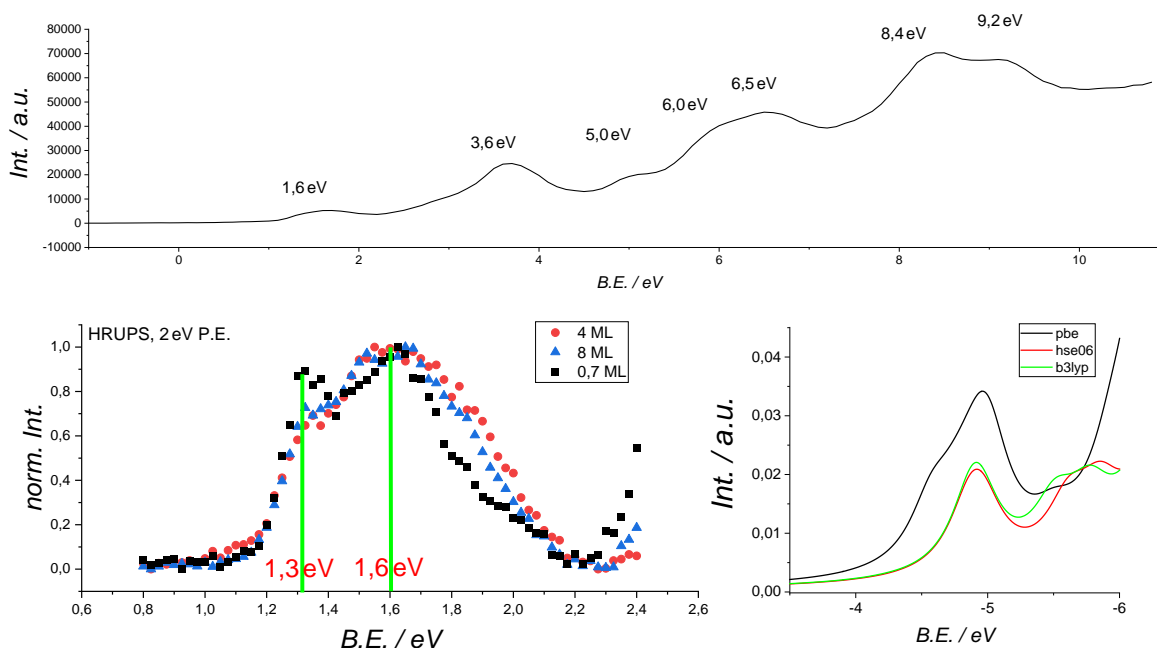


Abbildung 7.4: UP-Spektren eines mehrere Monolagen dicken CoTPP-Films (oben), und hochaufgelöste UP-Spektren im Bereich des HOMO für verschiedene Filmdicken (unten links). Die Positionen der Signale überhalb von 3eV stimmen etwa mit denen des RuTPP überein. Das HOMO ist aufgespalten aber nicht zu dem des RuTPP identisch. Unten rechts dargestellt ist der Vergleich von Simulationen auf Basis der elektronischen Struktur, welche mit verschiedenen Funktionalen ermittelt wurde. Diese zeigen erneut, dass nur pbe als Funktional eine akzeptable Reproduktion der gemessenen Spektren ermöglicht. Berechnete Spektren sind, wie in Kap.4.1.1 dargelegt, hier und in der Folge mit negativen Bindungsenergien dargestellt.

Während sich das N 1s durch eine einzige Gauss-Komponente bei 398,9eV simulieren lässt, ist das für Co  $2p_{3/2}$  nicht möglich, obwohl auch hier nur eine chemisch äquivalente Position im Molekül vorhanden ist. Grund hierfür ist, wie erwähnt, die intrinsische elektronische Struktur des Kobaltions. Das Maximum des Signals liegt bei 780,2eV.

Anstelle der üblicherweise in dieser Arbeit verwendeten Gauss-Komponenten mit einer Halbwertsbreite von 1,5eV, können diese Signale mit Voigt-Profilen, Faltungen eines Gauss- mit einem Lorentz-Profil, angepasst werden. Das Gauss-Profil weist dabei in den gezeigten Anpassungen eine Breite von 1,5eV auf und repräsentiert den durch die apparative Auflösung bedingten Anteil an der Signalform und -Breite. Das Lorentz-Profil hingegen beinhaltet inhärente elektronische Effekte, wie eine endliche Lebenszeit der erzeugten Elektronenfehlstelle, und muss nicht für alle Komponenten identisch sein. Unter diesen Annahmen lässt sich das Co  $2p_{3/2}$ -Signal durch zwei Voigt-Komponenten beschreiben: Die Hauptlinie bei 780,3eV entspricht dem direkten Signal des  $\text{Co}^{2+}$ , das Zentrum der Satellitenlinie liegt bei 782,2eV. Diese Anpassung rekonstruiert das Spektrum zwar mit guter Übereinstimmung, den Wer-

ten sollte aber nicht zuviel Bedeutung zugemessen werden, da die zugrundeliegende komplexe elektronische Multiplettstruktur des Kobalts nur phänomenologisch beschrieben wird.

Analog zu den XP-Spektren, zeigen Übersichts-UP-Spektren keinen signifikanten Einfluss der Filmdicke auf die Signalpositionen, Abb.7.4. Gegenüber RuTPP sind die dem Porphin-Kern und den Liganden zugeordnete Signale um etwa 0,2eV verschoben, aber im Rahmen der Messgenauigkeit quasi identisch. Das spektroskopische HOMO weist mit 1,6eV ebenfalls eine ähnliche Lage auf, und ist, in mehrere Komponenten aufgespalten. Diese Struktur wurde auch bereits bei den STS-Messungen an CoTPP auf HOPG beobachtet, Kap.5.2.2. Intensitäten der Teilkomponenten scheinen zwischen einem Film mit Submonolagenbedeckung und Multilagen zu variieren. Das erste Signal bei 1,3eV ist für die Multilagenbedeckungen weniger intensiv als das zweite bei 1,6eV. Dieses Verhältnis kehrt sich für die Submonolagenbedeckung um. Zudem ist das zweite, breitere Signal, hier etwa 0,2eV schmaler.

Ursächlich für dieses Verhalten könnten Ausrichtungseffekte sein. Es ist bekannt, dass sich die TPP Moleküle in höheren Lagen gegenüber darunterliegenden verkippen und die Einheitszelle einer Komprimierung unterliegt.[172] Dadurch ändert sich die Orientierung dieser Moleküle gegenüber der Probenoberfläche und somit auch der Winkel, unter welchem die Elektronen im Spektrometer detektiert werden. Da die beteiligten Orbitale signifikante Asymmetrien hinsichtlich der Photoemission eines Elektrons in Abhängigkeit des Winkels zeigen und in den Multilagen mehrere Orientierungen vorliegen, kann es zu einer Signalverringernung mancher Orbitale und generell zu einer Verbreiterung kommen. Dieser Effekt ist jedoch schwierig zu quantifizieren, da eine genaue Statistik der möglichen Ausrichtungen nicht vorliegt.

Wie auch im Fall des RuTPP gezeigt, ist die Simulation des Verlaufs auf Basis der berechneten Zustände des spektroskopischen HOMO nur mit pbe als Funktional möglich. Übliche Hybride wie b3-lyp oder hse06 geben den multikomponentigen Charakter nicht korrekt wieder. Im Gegensatz zu RuTPP zeigen die Spektren mit pbe auch eine gute Übereinstimmung von experimentellen und simulierten Intensitäten.

Ursache dessen ist, dass sich  $\sigma$  und  $\beta$ , Ionisationsquerschnitt und Asymmetrieparameter, der Co 3d-Valenzzustände, im Gegensatz zu den Rutheniumvalenzzuständen, nicht wesentlich von denen der Kohlenstoffzustände unterscheiden. Deren Einfluss wird nicht in der Simulation berücksichtigt. Sind diese also für alle Elemente in etwa identisch, so tritt kein Unterschied in den simulierten und gemessenen Intensitäten auf.

Allerdings ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Verwendung von pbe einen signifikanten Beitrag des Kobaltions zum HOMO und nur geringe Beiträge des aromatischen Porphinkerns ergibt, wohingegen b3-lyp und hse06 hier hauptsächlich Beiträge von Letzteren sehen. Die Debatte, ob das Zentralion zum HOMO von

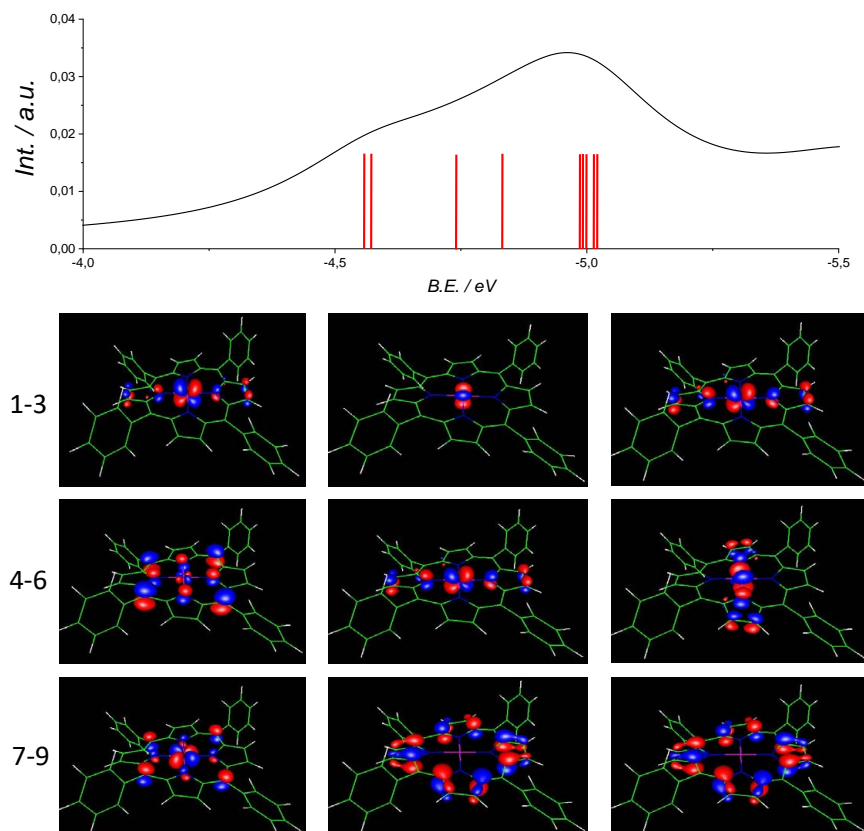


Abbildung 7.5: Simuliertes UP-Spektrum mit dem Funktional pbe und eingezeichneter energetischer Lage der neun beteiligten Ein-Elektronenorbitale sowie Darstellung der räumlichen Ausdehnung dieser. Neben dem dominanten Beitrag der Kobalt-*d*-Orbitale treten auch noch Zustände der vier koordinierenden Stickstoff- und vier meso-Kohlenstoffatome auf. Die Flanke zu höherer Bindungsenergie wird von Beiträgen des  $\pi$ -Bindungsgerüsts gebildet.

MTTP-Molekülen oder Phthalocyaninen beiträgt ist in der Literatur kontrovers.[10, 166, 217] Direkte Konsequenz daraus ist auch, dass die passende Funktionalwahl im Allgemeinen nicht unumstritten ist.

Eine neuere Studie an Kobalt-Phthalocyanin (CoPC) in der Gasphase an einem Synchrotron bestimmte dessen HOMO als rein aromatisch, also ohne signifikanten Beitrag des Zentralions.[218] Diese Aussage wurde aus anregungsenergieabhängigen Veränderungen der Signalintensitäten in UP-Spektren abgeleitet. Daraus folgerten die Autoren ebenfalls, dass eine korrekte Beschreibung der Valenzzustände nur mittels eines optimierten *range-separated*-Hybridfunktionalen gelingen kann, da dieses das HOMO in diesem Fall reproduzierte. Phthalocyanine weisen allerdings strukturell größere Unterschiede gegenüber Porphyrinen auf, entsprechende Aussagen sind also nicht notwendigerweise von CoPC auf CoTPP übertragbar.

In dieser Arbeit wurde das Funktional immer unter dem Aspekt der Reproduktion gemessener Spektren ausgewählt, daher wurde auf die Verwendung eines hochparametrisierten Hybridfunktionals zugunsten von pbe verzichtet.

Abb.7.5 zeigt die, nach pbe, neun am spektroskopischen HOMO beteiligten Ein-



Elektronenorbitale. Sieben der neun weisen einen signifikanten Beitrag des zentralen Kobaltatoms auf, kombiniert entweder mit Beiträgen der vier koordinierenden Stickstoffatome und der Pyrrol-Ringe, oder auch mit den vier meso-Kohlenstoffatomen. Die beiden beteiligten Orbitale mit der höchsten Bindungsenergie sind Repräsentanten des  $\pi$ -Bindungsgerüsts des Porphin-Kerns, welches über die Kohlenstoffatome der vier Pyrrol-Ringe verläuft. Von den Phenyl-Liganden wird kein signifikanter Beitrag zum HOMO ermittelt. Die optimierte Struktur und das simulierte UPS wurden bereits in [164] publiziert.

Auffällig ist, dass die Struktur des CoTPP auf diesem Niveau nicht wie RuTPP planar, sondern gewölbt ist. Je zwei gegenüberliegende Phenyl-Liganden kippen hierbei über oder unter die Porphin-Ebene, die erhaltene Struktur wird auch als *ruffled* bezeichnet und entspricht der im Festkörper gefundenen Konfiguration.[219] Dieses Strukturmotiv wird auch für NiTPP im Festkörper gefunden.[220]

## 7.2 Vorbemerkungen zu plasmainduzierten Reaktionen und potentiellen Produkten

Die bereits geschilderte Reaktion der HOPG Oberfläche mit  $O^*$  ist bereits gut untersucht. Über die Reaktion von  $O^*$  mit Porphyrinen ist hingegen nichts bekannt. Eine Idee der möglichen Produkte lässt sich aber aus Studien über die Reaktion von Sauerstoffplasmen mit kleinen Molekülen ableiten.[221] Benzol ist hierbei nicht nur ein bekanntes Beispiel, es existieren Studien an der Flüssigkeit und in Gasphase, sondern auch direkt für die studierten TPP-Moleküle relevant, da diese vier Phenyl-Liganden aufweisen.[222–224] Zu beachten ist allerdings, dass bei diesen Reaktionen auch die geladenen Bestandteile des Plasmas an der Reaktion teilnehmen, wohingegen in der für diese Arbeit verwendeten Plasmaquelle Ionen durch eine Linse größtenteils abgelenkt werden.

Typisch für die Reaktion von  $O^*$  mit Aromaten und ungesättigten Verbindungen ist die Addition des Sauerstoff an die Doppelbindung unter Ausbildung eines Epoxids, wie es auch bei Graphen beobachtet wird.[21] In kleinen Aromaten ist auch die Folgereaktion unter Bruch der C-C-Bindung zum Ether möglich. Bei Benzol entspricht dieser dem Oxepin. Weiterhin möglich ist auch die Insertion des Sauerstoffs in eine C-H-Bindung unter Bildung von Alkoholen, Abb.7.6.

Die Bildung des Epoxids/Ethers ist der deutlich dominierende Prozess.[222, 223] Daher ist es plausibel anzunehmen, dass auch die studierten Porphyrine sowohl am Porphin-Kern als auch auf den Liganden Epoxide nach Exposition gegenüber einem Sauerstoffplasma bilden. Weiterhin ist anzumerken, dass Epoxide unter Ringöffnung auch Reaktionen mit benachbarten Molekülen eingehen können. Dimer- und Polymerisierung, aber auch Fragmentierung, sind also mögliche sekundäre Effekte einer

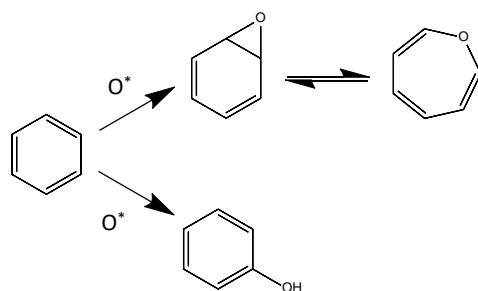


Abbildung 7.6: Zwei Mögliche Pfade der Reaktion von Benzol mit atomarem Sauerstoff: Bildung eines Epoxids, welches im Isomerisationsgleichgewicht mit Oxepin steht, und Bildung eines Alkohols. Die Bildung der Epoxide/Ether ist gegenüber den Alkoholen deutlich bevorzugt.

Plasmaexposition.

Initial erzeugte Epoxide sind nicht unbedingt als stationär zu betrachten, die Aktivierungsbarriere für eine Migration der Epoxide auf HOPG über einen Enol-artigen Übergangszustand ist  $<1\text{eV}$ . Damit können Epoxide auf dem planaren Poprhin-Kern also womöglich auf diesem diffundieren und ein, eventuell vorhandenes, ausgeprägtes Minimum der potentiellen Energie auffinden.[225, 226] Durch das Heizen für TDS oder MSTDS kann diese Diffusion zusätzlich aktiviert werden.

Damit ist es möglich, dass die Produkte der Reaktion nicht der statistischen Verteilung folgen welche sich aus Geometrie und Stöchiometrie ergibt, sondern möglicherweise energetisch begünstigte Isomere gebildet werden. Besonders interessant ist dies in Hinsicht auf die Frage, ob und wie häufig das zentrale Kobaltion im Zentrum des CoTPP oxidiert wird. Gemessen an der Stöchiometrie des Moleküls,  $C_{44}H_{28}CoN_4$ , sollte dieses nur etwa mit einer Häufigkeit von 1:50 gegenüber Kohlenstoff- und Stickstoffatomen geschehen.

Über die Reaktion von Pyrrol mit Sauerstoffplasmen ist weniger bekannt. Der Vollständigkeit halber ist an dieser Stelle anzumerken, dass Pyrrol-Plasmen zur Initialisierung der Polymerisierung von Pyrrol, nach Umlagerung in das ungesättigte Nitril, verwendet werden können.[221]

Aus der Struktur des CoTPP und den vorgestellten Überlegungen zur Reaktivität von  $O^*$  ergeben sich eine Reihe von potentiellen Produkten. In Abb.7.7 sind exemplarisch die betrachteten einfachen Oxide dargestellt. Produkte mit mehr als einem Sauerstoff-Addukt wurden ebenfalls auszugsweise berechnet, aufgrund des großen Umfangs werden diese aber hier nicht wiedergegeben.

Mögliche Produkte der Art  $CoTPP + O$  lassen sich anhand ihres Bindungsmotivs klassifizieren:

- Zentrale Oxide: Sauerstoff ist entweder direkt am Kobalt-Atom (**coox**) oder zwischen Kobalt- und einem der vier identischen Stickstoffatome verbrückt (**nox**). Letzeres wird zum Beispiel bei Eisenporphyrinen beobachtet.[209, 210]

- Epoxide: Sauerstoff kann entweder auf einem der Pyrrol-Ringe (**pyrepo**), verbrückend auf dem Porphin-Kern zwischen einem Pyrrol- und meso-Kohlenstoffatom (**bridgeepo**) oder auf einem der Phenyl-Liganden adsorbiert sein (**benzepo**).
- Ether: Im Pyrrol- (**1,x-oxazin**) oder Phenyl-Ring (**oxepin**) oder verbrückend zwischen Porphineinheit und Phenyl-Ligand (**linkether**).
- Alkohole: In jeder C-H-Bindung, nicht dargestellt.

Für die ersten drei Kategorien wurde eine Vielzahl potentieller Isomere berechnet, von welchen jeweils nur einige Repräsentanten dargestellt sind. Die UP-Spektren der Spezies werden in Kap.7.4 mit den hier eingeführten Abkürzungen zugeordnet.

XP-Spektren wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des großen Aufwands nicht simuliert. Anstelle dessen können aber für jede der gezeigten Strukturen chemische Verschiebungen der Rumpforbitale gegenüber einer internen Referenz ermittelt und damit mit dem Experiment verglichen werden. So kann der Einfluss der Reaktion mit  $O^*$  auf das Co 2p- und N 1s-Orbital anhand der berechneten chemischen Verschiebung dieses Orbitals zwischen den Produkten und CoTPP quantifiziert werden. Chemische Verschiebungen des Sauerstoffs können nicht an CoTPP direkt referenziert werden, da kein Sauerstoff im Molekül enthalten ist. Stattdessen werden Verschiebungen relativ zu der berechneten Bindungsenergie des zentralen Epoxids auf Coronen angegeben. Dieses wurde bereits als Epoxid-Referenz für die Beschreibung von Epoxiden auf HOPG genutzt.[12] Einen Überblick über die chemischen Verschiebungen  $\Delta B.E.$  gegenüber der jeweiligen Referenz für alle einfachen Oxide gibt Tab.7.2. Bei Klassen mit mehreren möglichen Repräsentanten sind nur Mittelwerte dargestellt. Für Co 2p ist nur der Wert des Co 2p<sub>3/2</sub> angegeben.

Aus den gezeigten Werten lassen sich einige Erkenntnisse *a priori* ableiten. Das Co 2p des CoTPP scheint nur auf Änderungen direkt am Atom sensitiv zu sein. So ergeben sich 1,4eV für die Oxidation direkt am Metallzentrum aber nur -0,1eV für die verbrückende Oxidation. Oxidationen am Porphin-Kern oder den Liganden zeigen ebenfalls keinen nennenswerten Einfluss auf diesen Zustand. N 1s hingegen scheint, wie auch bereits bei RuTPP experimentell nachgewiesen, nur geringfügig auf Änderungen der chemischen Umgebung zu reagieren, sofern sie nicht eines der Atome direkt betreffen. Im Fall des nox induziert die Oxidation an betroffenen Stickstoffatom eine Verschiebung von 2,2eV.

O 1s zeigt die größte Variation der chemischen Verschiebungen. Zwischen dem offensichtlich negativ partialgeladenen Sauerstoff bei der direkten Reaktion mit Kobalt, und den alkoholischen Sauerstoffen liegen etwa 1,6 eV. Ether, ausgenommen das 1-4-Oxazin, Epoxide und auch Alkohole sind nach den angegebenen Werten kaum zu unterscheiden und werden in der Folge mit einer Komponente beschrieben. Alkohole sollten allerdings aber nach den eingangs dargestellten Überlegungen auch nicht in relevantem Maße bei der Reaktion gebildet werden. Das 1-4-Oxazin-Derivat

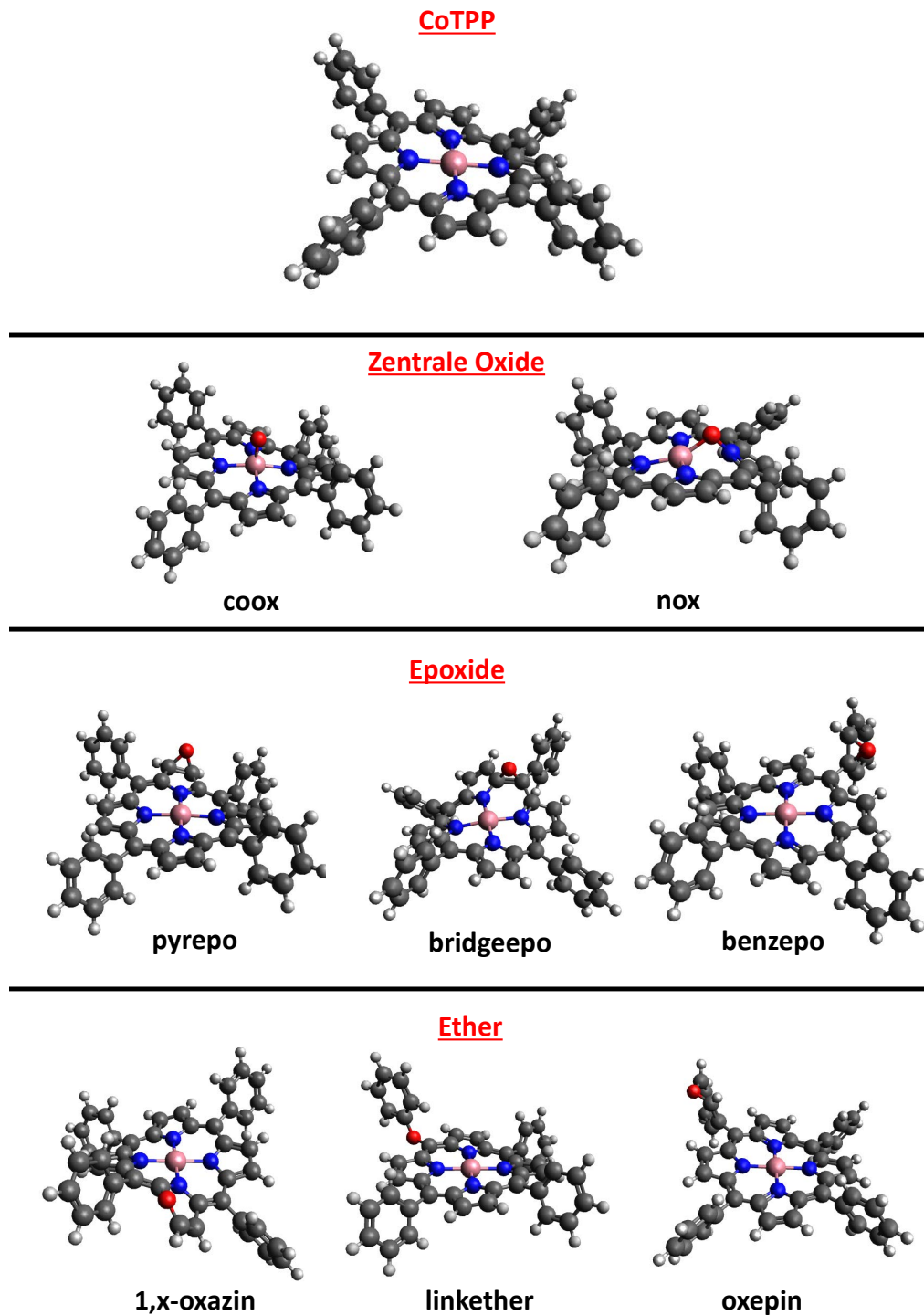


Abbildung 7.7: Übersicht der einfachen Oxide des CoTPP, welche sich in die angegebenen Klassen einteilen lassen. Nicht gezeigt sind Alkohole. Zudem ist für jeden unterscheidbaren Typ nur ein Repräsentant abgebildet.

Referenz	Co 2p		N 1s		O 1s	
	B.E.	$\Delta$ B.E.	B.E.	$\Delta$ B.E.	B.E.	$\Delta$ B.E.
	CoTPP		CoTPP		Coronen-Epoxid	
CoTPP	760,9	0	381,2	0	-	-
Cor.-Epo.	-	-	-	-	511,3	0
coox	762,2	1,4	381,4	0,1	509,9	-1,4
nox	760,8	-0,1	381,2/383,4	0/2,2	510,7	-0,6
alkohol	761,0	0,2	381,3	0,1	511,5	0,2
epo	761,1	0,2	381,3	0,1	511,1	-0,2
ether	761,0	0,1	381,3	0,1	511,8	0,5
oxazin	761,0	0,1	381,3	0,1	513,6	2,3

Tabelle 7.1: Gemittelte und gerundete berechnete Bindungsenergien (B.E.) der betrachteten CoTPP-Rumpforbitale für verschiedene Kandidatklassen des CoTPP + O und deren chemische Verschiebungen zur jeweiligen Referenz,  $\Delta$ B.E., alle Werte in eV. Angegeben sind jeweils gerundete Mittelwerte und Abweichungen zu den jeweiligen Referenzen. Die Abweichungen innerhalb einer Klasse betragen bis zu 0,3eV. Unter den Ethern ist das 1-4-Oxazin getrennt aufgeführt, da dessen O 1s-Zustände deutlich von allen weiteren Ethern abweichen.

stellt einen Sonderfall dar, in welchem die O 1s-Zustände mit über 2eV zu höheren Bindungsenergien gegen die Referenz verschoben sind. Solche Verschiebungen wurden beispielsweise auch bei der Bildung von Lactonen und Chinonen des Coronen beobachtet.[121] Energetisch ist dieses Produkt aber etwa 0,9eV ungünstiger als das konkurrierende Pyrrol-Epoxid. Daher wird davon ausgegangen, dass sich dieser Ether erst bei hohen Sauerstoffdosen oder durch thermische Aktivierung bilden kann.

Beachtenswert ist weiterhin, dass die berechneten Epoxide eine etwas geringere O 1s-Bindungsenergien als die Referenz aufweisen. Ursache dessen ist vermutlich die geringe Ausdehnung der beteiligten Aromaten. Ether sind aufgrund der Integration des Sauerstoffs in das  $\sigma$ -Bindungsgerüst des Moleküls leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Anhand dieser Rechnungen und der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten N 1s und Co 2p<sub>3/2</sub>-Spektren des CoTPP lässt sich schon hier eine Schwierigkeit der nächsten Kapitel erkennen. Während das N 1s einfach zu beschreiben ist, zeigt es keine signifikante Sensitivität, ausgenommen die direkte Oxidation, für die Umgebung. Dieser Effekt wurde ebenfalls bereits für RuTPP festgestellt. Das als Sonde der chemischen Veränderung des Moleküls deutlich relevantere Co 2p<sub>3/2</sub> hingegen weist bereits für CoTPP eine komplexe Struktur auf, wobei die nachgewiesenen Satelliten die Region der erwartbaren chemischen Verschiebungen überdecken und eine Dekonvolierung des Signals erheblich erschweren. Belastbare Aussagen über den Fortgang der Oxidation lassen sich also anhand der XP-Spektren nur in Verbindung mit den O 1s-Spektren treffen. Diese wiederum bestehen immer aus einer Überlagerung der

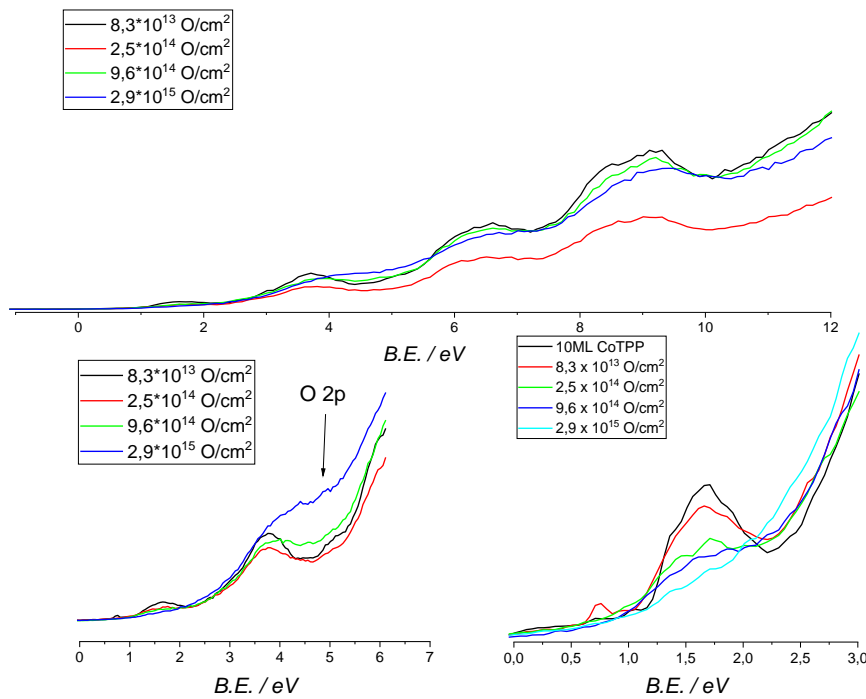


Abbildung 7.8: UP-Spektren eines 10 ML dicken CoTPP-Films auf HOPG in Abhängigkeit von der Dosis atomaren Sauerstoffs gegen welchen der Film exponiert wurde. Bereits bei geringen Dosen verringert sich die Intensität des HOMO.

Sauerstoffspezies welche mit CoTPP reagiert haben, und den ebenfalls entstehenden Epoxy-, Ether- und Carbonyl-Gruppen auf der HOPG-Oberfläche.

### 7.3 Oxidation von CoTPP-Multilagen

Abb.7.8 zeigt UP-Spektren eines 10 Monolagen, entsprechend etwa  $5 \cdot 10^{13}$  Molekülen oder etwa  $5 \cdot 10^{14}$  Molekülen pro  $\text{cm}^2$ , umfassenden CoTPP-Films auf HOPG, welcher gegen verschiedene  $\text{O}^*$ -Dosen exponiert wurde. Mit zunehmender Dosis sinken hierbei die Intensitäten aller dem Molekül zugeordneten Signale und bei etwa 5eV tritt die Signatur der O 2p Zustände auf. Besonders stark ist das HOMO von der Reaktion mit atomarem Sauerstoff betroffen. Bereits bei der geringsten Dosis von  $8,3 \cdot 10^{13} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  nimmt die Intensität des HOMO über den gesamten Bereich ab. Wird die Dosis auf  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  erhöht, also auf die Hälfte der Anzahl der Moleküle im Film, so ist die Intensität bereits auf etwa die Hälfte reduziert. Zu beachten ist hierbei allerdings, dass weder der atomare Sauerstoff noch das UPS den ganzen Film erreichen. Die genaue Zahl der geprobten Moleküle und der Sauerstoffatome, mit welchen ein einzelnes statistisch gestoßen haben sollte, sind daher nicht bekannt. Anzunehmen ist aber, dass die mittlere Stoßzahl der äußersten Moleküle im Film größer als eins, aber kleiner als 5 ist.

Weiteres Erhöhen der Dosis führt zu einem vollständigen Verschwinden der HOMO-

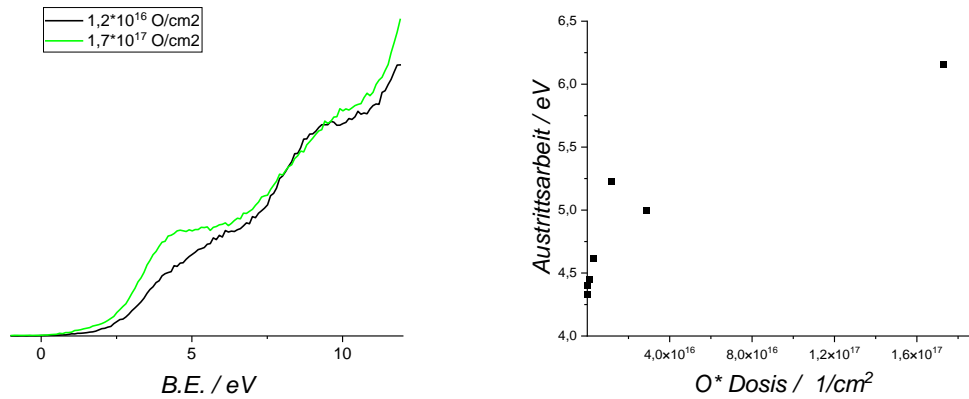


Abbildung 7.9: UP-Spektren eines 10 ML dicken CoTPP-Films auf HOPG bei höheren Dosen als in Abb.7.8 (links) und Verlauf der Austrittsarbeit des Films mit zunehmender Sauerstoffdosis (rechts).

Signatur ab einer Dosis von  $2,9 \cdot 10^{15} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  und der Zunahme der Signalintensität oberhalb von 2eV.

Bei höheren Sauerstoffdosen verschwinden alle Porphyrinsignaturen unter dominierenden Sauerstoffzuständen, Abb.7.9. Grund für die langsame Abnahme aller CoTPP-Signale kann einerseits die veränderte elektronische Struktur aufgrund der Reaktion, oder auch die Dichte Bedeckung mit Sauerstoff sein, wodurch die Informationstiefe des UPS aus dem Film verdrängt wird.

Die Austrittsarbeit des Films ändert sich ebenfalls mit zunehmender Expositionsdauer von anfänglich etwa 4,3eV, nahe an der Austrittsarbeit des HOPG, zu über 6eV, größer als die maximal für reine Elemente beobachtete Austrittsarbeit des Selen von 5,9eV und im Bereich der Austrittsarbeit verschiedener Kobaltoxide.[126, 227] Die Zunahme ist auf die Ausbildung von Dipolen entlang der Oberflächennormalen durch die Reaktion mit Sauerstoff zurückzuführen. Der Verlauf ist hierbei nur im Bereich der ersten vier Dosen, also bis  $2,9 \cdot 10^{15} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  näherungsweise linear und flacht darüber deutlich ab. Dies deutet auf eine Sättigung der dem Sauerstoff zugänglichen Schichten hin, da damit die Zahl der nichtreaktiven Stöße und die Repulsion der Dipole steigt, also weniger Dipole neu gebildet werden.

Um die Zusammensetzung der Filme zu studieren, wurden bei jeder Dosis auch MSTD-Spektren aufgenommen. Abb.7.10 zeigt ein solches bei einer Sauerstoffdosis von  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$ , also einer Dosis, bei welcher bereits ein Teil der HOMO-Intensität verringert ist. Erkennbar ist die Desorption des CoTPP sowie bis zu fünf Spezies bei höheren Massen zwischen welchen jeweils ein Abstand von 16u liegt.

Durch Oxidation mit  $^{18}\text{O}$  konnte gezeigt werden, dass dies jeweils der Aufnahme eines Sauerstoffatoms zuzuschreiben ist. Es desorbieren also Oxide bis zum  $\text{CoTPP} + 5\text{O}$ , höhere Oxide konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Es ist daher anzunehmen, dass sie entweder nicht gebildet werden, oder thermisch instabil sind. Eine

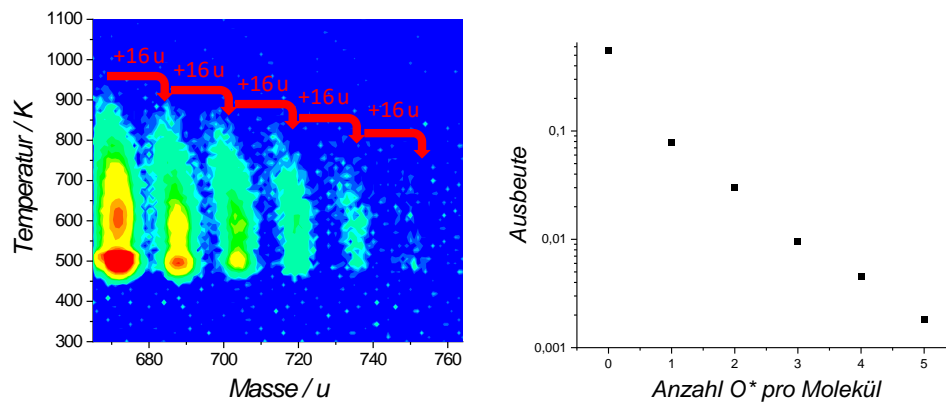


Abbildung 7.10: MSTDS (links) eines etwa 10 ML dicken und mit  $2,9 \cdot 10^{15} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  oxidierten CoTPP-Films. Rechts: Extrahierte Ausbeuten relativ zu einem etwa 10 ML dicken CoTPP-Film. Zu sehen ist die Desorption von bis zu fünffach oxidiertem CoTPP, überwiegend jedoch des CoTPP und der leichtesten Oxide. Der Abstand zwischen den Oxiden beträgt 16u, also genau einem Sauerstoffatom. Insgesamt desorbieren nur etwa 75% der abgeschiedenen Ionen im beobachteten Massenbereich.

ähnliche Sequenz wurde auch bei der Oxidation von PAK's Multilagen beobachtet und dort als Bildung von Epoxiden und Ethern identifiziert.[12, 120] Spezies welche neben der Sauerstoffaufnahme auch einen Verlust von Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen aufwiesen, konnten nicht detektiert werden. Diese wären charakteristisch für die Bildung von Lactonen oder Chinonen.

Rechts neben dem MSTDS dargestellt ist der Anteil der desorbierenden Ionen relativ zur Menge des CoTPP aus einem nicht oxidierten Film gleicher Dicke. Erkennbar sind zwei Dinge: Etwa 60% des CoTPP werden mit der Masse des abgeschiedenen Ions detektiert, die gebildeten Oxide hingegen entsprechen nur <15%. Zudem nimmt deren Zahl exponentiell mit der Anzahl der aufgenommenen Sauerstoffatome ab. Unter der Annahme, dass dieses MSTDS ein repräsentatives Abbild des Films auf der Oberfläche ist, folgen zwei Schlüsse: Erstens scheinen bevorzugt niedrige Oxide gebildet zu werden, das CoTPP + 1 O und CoTPP + 2 O stellen mit etwa 9% und 3% die dominierenden Produkte. Zweitens sind aber bereits 25% des abgeschiedenen Films entweder nicht desorbierbar, desorbieren als Fragmente oder als Oligomere höherer Massen.

Mit höheren Sauerstoffdosen setzt sich dieses Verhalten fort. die Zahl der desorbierbaren Moleküle nimmt kontinuierlich ab, bei  $2,9 \cdot 10^{15} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  wird fast keine Desorption in diesem Massenbereich mehr beobachtet. Der Verlauf der Oxidintensitäten ist etwa identisch: hauptsächlich wird CoTPP detektiert und in exponentiell abnehmender Menge folgen die Oxide. Zum letzten Punkt ist wichtig zu bemerken, was auch schon für RuTPP festgestellt wurde: MSTDS-Spektren sind nicht notwendigerweise repräsentativ für den Film bei Raumtemperatur. So kann die exponentielle Abnahme der nachgewiesenen Oxide mit der Zahl der Sauerstoffatome zwar durch-



aus Resultat der Bildungskinetik sein, es ist aber auch nicht auszuschließen, dass die thermische Stabilität der Oxide mit zunehmendem Sauerstoffanteil geringer wird. Durch den Heizvorgang könnten höhere Oxide unter Abspaltung von  $O_2$  niedrigere Oxide bilden, oder durch Fragmentierungsprozesse nicht desorbierbare Spezies erzeugt werden, womit die höheren Oxide proportional unterrepräsentiert wären. Weiterhin ist aber auch denkbar, dass die Moleküle sauerstoffverbrückte Di- und Oligomere bilden.

Um diese Prozesse zu untersuchen, wurden MSTDS-Messungen bei der gleichen Sauerstoffdosis wie oben aber in anderen Massenfenstern durchgeführt, Abb.7.11. Im Bereich von etwa 350-750u konnten keine untypischen Fragmente nachgewiesen werden. Detektiert wurde lediglich das aus der Elektronenstoßionisation im Quellbereich bekannte Fragmentationsmuster des CoTPP. Abweichungen in den Fragmentintensitäten waren nicht signifikant, daher kann davon ausgegangen werden, dass Fragmente nicht in signifikantem Maße desorbieren. Denkbare Fragmente wären potentiell Biliverdin- oder Bilirubin-verwandte Spezies gewesen. Biliverdin und Bilirubin sind Abbauprodukte der oxidativen Deaktivierung von Hämoglobin, allerdings ist diese Reaktion in Organismen enzymkatalysiert und verlangt den Bruch einer oder mehrerer C-C-Bindungen im Porphyringerüst.

Als Sonde für die Oligomerisierung wurde der Massenbereich der eventuellen Dimere aufgenommen. Ein möglicher Oligomerisierungsmechanismus wäre die Verknüpfung durch Epoxid-Ringöffnung. Allerdings konnte auch hier kein signifikantes Signal erhalten werden.

Es ist also davon auszugehen, dass entweder keine Oligomere gebildet werden, oder die Reaktion so effizient ist, dass sich direkt große Agglomerate bilden, die sich weder thermisch zersetzen noch desorbieren. Über den Verbleib der abgeschiedenen, aber nicht desorbierten Moleküle kann auf diese Art also nur wenig ausgeschlossen und noch weniger ausgesagt werden.

Durch Studium der Oxidation von mehreren Lagen dicken CoTPP-Filmen auf HOPG mit atomarem Sauerstoff lassen sich folgende Befunde festhalten:

- Graduelles Verringern der Intensität des HOMO durch Adsorption von  $O^*$
- Bildung von desorbierbaren Oxiden bis  $CoTPP + 5O$
- Deutliche Verringerung der Zahl desorbierbarer Moleküle durch  $O^*$
- Keine signifikante Desorption von Fragmenten oder Dimeren

Zu klären ist also noch welche Oxide die Veränderung des HOMO induzieren und in welcher Form die nicht detektierten Moleküle nach Heizen noch auf der Oberfläche vorliegen. Weiterhin ist zumindest für den Rand der Filme der Einfluss der Oberfläche ungeklärt. Diesen Fragen widmen sich die folgenden Kapitel.

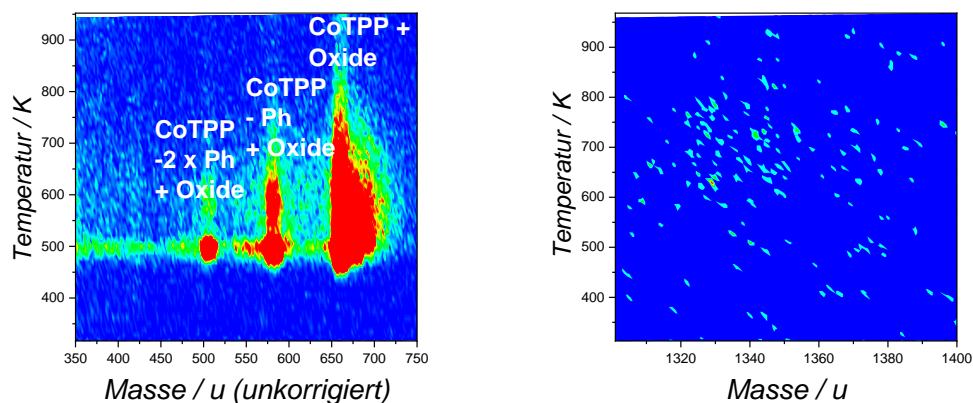


Abbildung 7.11: MSTDS eines etwa 10 ML dicken CoTPP-Films, oxidiert mit  $2,9 \cdot 10^{15} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$ . Links: Massenbereich potentieller Fragmente. Rechts: Dimermassenbereich. Es werden keine Dimere und auch keine untypischen Fragmente nach der Reaktion des Films mit atomarem Sauerstoff beobachtet.

## 7.4 Oxidation von CoTPP-Submonolagen auf HOPG

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Filmen, werden in der Folge die Ergebnisse der Studien an einer Submonolagenbedeckung beschrieben. Hierfür wurden in allen Experimenten  $3,74 \cdot 10^{12}$  CoTPP<sup>+</sup>-Moleküle auf HOPG abgeschieden, dies entspricht etwa einer Dichte von  $3,74 \cdot 10^{13}$  CoTPP pro  $\text{cm}^2$ . Bei diesen Bedeckungen proben XPS und UPS die gleiche Filmdicke, der atomare Sauerstoff erreicht aber zudem noch die Oberfläche des HOPG und kann möglicherweise relevante Nebenreaktionen induzieren.

MSTD-Spektren zeigen unter diesen Bedingungen ein ähnliches Verhalten wie bereits für dicke Filme beschrieben. Das Spektrum der oxidierten Submonolage mit  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  zeigt jedoch nur zwei deutliche Oxide im Abstand von 16u, Abb.7.12. Ein drittes Oxid im gleichen Abstand lässt sich erahnen. Die Zahl desorbierbarer Produkte nimmt mit zunehmender Sauerstoffdosis erneut stark ab, die Oxid-Intensitäten sind dabei immer geringer als die Zahl intakter CoTPP-Moleküle. Bei höheren Dosen als den hier beschriebenen ist keine Desorption dieser Moleküle mehr nachzuweisen. Insgesamt desorbieren bei dieser Präparation nur etwa 20% der abgeschiedenen Ionen im gezeigten Massenbereich. Wie auch für die mehrere Multilagen dicken Filme kann das MSTDS also auch hier keinen zufriedenstellenden Einblick in die Reaktion geben.

Möglicherweise führt die Reaktion der Moleküle mit  $\text{O}^*$  zu einer leicht erhöhten Bindungsenergie auf HOPG, da zumindest das Signal des zweiten Oxids etwa 10K zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Abb.7.13 zeigt UP-Spektren für Filme, welche gegen  $8,3 \cdot 10^{13}$  und  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  exponiert wurden. Die Spektren der unreaktierten Filme entsprechen in allen we-

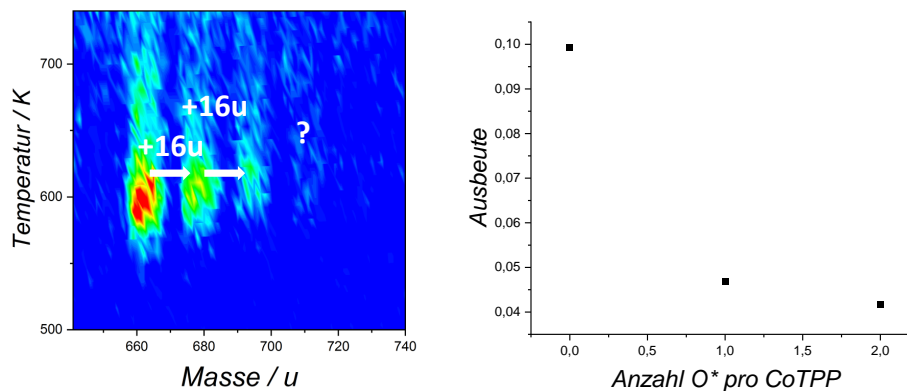


Abbildung 7.12: MSTDS einer Submonolagenbedeckung CoTPP auf HOPG, oxidiert mit  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$ , links. Sichtbar sind zwei desorbierende Oxide neben dem CoTPP-Signal im Abstand von je 16u. Rechts daneben dargestellt ist die Ausbeute an desorbierbaren Spezies relativ zum Signal eines nicht oxidierten Films.

sentlichen Signalen denen der in Kap.7.1 besprochenen. Wie auch für die dickeren Filme, zeigt ein UP-Spektrum des Bereichs um das spektroskopische HOMO eine Abnahme der Intensität des HOMO sowie das Erscheinen der O 2p-Zustände, Abb.7.15(a). Bei Submonolagen ist jedoch der gesamte Film den reaktiven Spezies ausgesetzt, es können daher absolute Zahlen für die Stöße der Moleküle mit den reaktiven Spezies angegeben werden.  $8,3 \cdot 10^{13}$  und  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  entsprechen etwa 2,2 respektive 6,8 O\*-Molekül-Stößen.

Während bei der niedrigeren Dosis eine Halbierung der HOMO-Intensität beobachtet wird, ist diese bei der höheren Dosis bereits vollständig verschwunden. Eine hochauflösende Aufnahme des HOMO, Abb.7.13(b) zeigt diesen Effekt ebenfalls. Anzumerken ist, dass die roten Kurven in den UP-Spektren um den Faktor 1,5 skaliert wurden, da anscheinend der Ortsfokus bei der zweiten Messung nicht exakt reproduziert wurde. Der Faktor wurde so gewählt, dass der Verlauf ab etwa 8eV im Spektrum gut übereinstimmt.

Aus den verwendeten Dosen lässt sich schließen, dass bereits 1-3 O\* pro CoTPP ausreichen können, um das HOMO-Signal von einem Teil der Moleküle komplett zu entfernen. Dies zeigt sich daran, dass die rote Kurve zwar nur etwa die Hälfte der Intensität des unreaktierten Films zeigt, aber nicht signifikant von der Form des Spektrums dessen abweicht und auch keine neuen Signale aufweist. Daher setzt sich dieser Film aus einer Mischung von Molekülen zusammen, bei denen teilweise Sauerstoff an Stellen gebunden ist, welche einen starken Einfluss auf das HOMO haben, und solchen bei denen die Reaktion nur an unsensitiven Regionen stattfand. Eine Zunahme der O 2p-Banden, wie für hohe Dosen auf Multilagenbedeckungen beobachtet, lässt sich nicht feststellen. Vermutlich ist deren Signal bei diesen Dosen noch unter den Porphyrinsignalen verborgen.

Anscheinend weist CoTPP damit Regionen auf, an welchen die Reaktion mit O\* das HOMO beeinflusst und solche, bei denen das nicht der Fall ist. Um diese zu

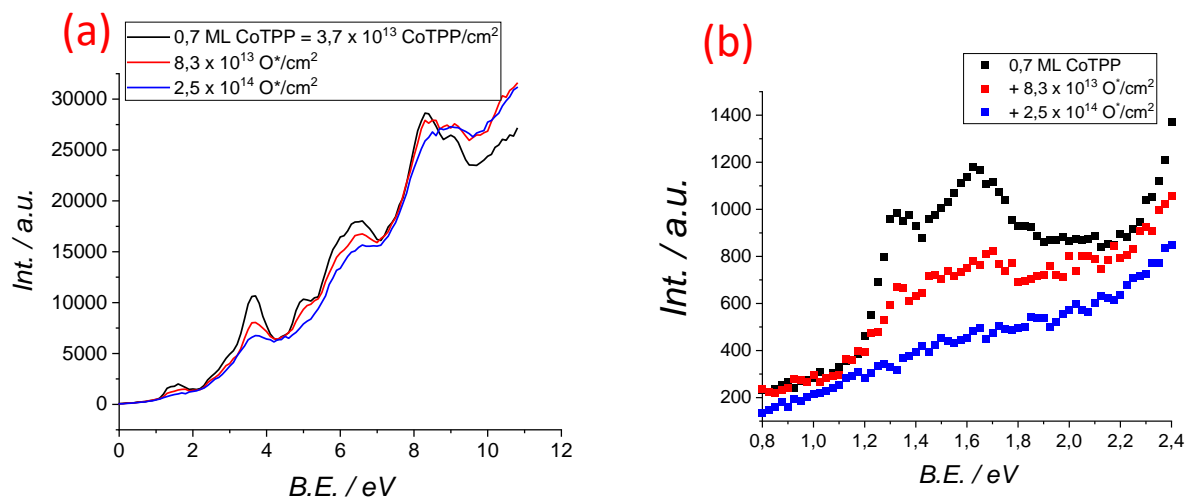


Abbildung 7.13: UP-Spektren einer Submonolagenbedeckung CoTPP welche zwei verschiedenen Dosen  $O^*$  ausgesetzt wurde. (a) zeigt Übersichtspektren, (b) hochaufgelöste Spektren im Bereich des HOMO. Haupteffekt der Reaktion in den UP-Spektren ist die Abnahme der Intensität des HOMO, bis dieses nicht mehr detektiert werden kann. Zudem werden auch die weiteren Porphyrin-Signale mit zunehmender Sauerstoffdosis weniger intensiv.

identifizieren, wurden für die bereits in Abb.7.7 dargestellten Strukturtypen auch UP-Spektren simuliert, Abb.7.14. Zu beachten ist, dass nur einfache Oxide dargestellt sind. Höhere Oxide wurden aufgrund der großen Zahl möglicher Isomere nur auszugsweise berechnet und weichen von den hier gezeigten nur ab, sofern die Sauerstoffatome nah beieinander sind. Diese Strukturen wurden aber auch bereits bei der Oxidation des HOPG als energetisch ungünstig, aufgrund der Abstoßung der Dipole, berechnet und werden damit auch bei dieser Reaktion als nicht maßgeblich für die Reaktivität bei niedrigen Dosen betrachtet.[225] Die optimierte Struktur und das simulierte UPS des *coox* wurden bereits in [164] publiziert.

Anhand dieser simulierten Spektren lässt sich zeigen, dass die Reaktion von  $O^*$  mit den Phenyl-Liganden das HOMO nicht beeinflusst. Weder die Epoxide noch der entsprechende Ether, das Oxepin, weichen ab. Auch die Anbindung an den Porphyrin Kern über ein verbrückendes Sauerstoffatom ist nicht relevant. Gleiches gilt auch für die an einem der Pyrrol-Ringe lokalisierten Epoxide. Starken Einfluss auf den Verlauf des HOMO hat hingegen die Reaktion entweder am Kobaltzentrum oder die Etherbildung im aromatischen System des Porphin-Kerns. Dies ist auch zu erwarten, da diese Regionen den größten elektronische Beitrag zum HOMO liefern, siehe Abb.7.5. Bindet das Sauerstoffatom nur an das Kobaltzentrum, so wird die größte Reduktion des Signals erreicht, es ist daher wahrscheinlich, dass diese Spezies den beobachteten Intensitätsrückgang maßgeblich verursachen.

Sollte dies der Fall sein, so müsste dieser Effekt auch im XPS, besonders im Co  $2p_{3/2}$  und O  $1s$  nachweisbar sein. Abb.7.15 zeigt die entsprechenden Spektren der Spezies

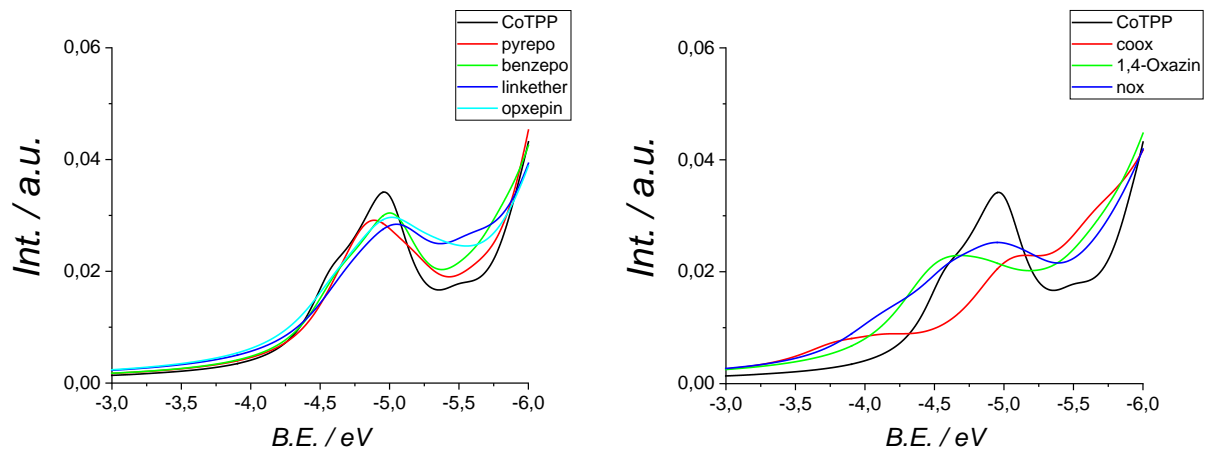


Abbildung 7.14: Simulierte UP-Spektren der in Abb.7.7 gezeigten Strukturtypen. Die links dargestellten Strukturtypen können den in Abb.7.13 gezeigten Einfluss der Sauerstoffatome nicht erklären. Dagegen zeigen die rechts abgebildeten Spektren eine Verringerung der Signalintensität des HOMO. Besonders deutlich ist diese im Fall der Reaktion mit dem Kobalt-Zentrum.

für die oxidierten Filme im Vergleich zum nicht oxidierten.

Co  $2p_{3/2}$ , Abb.7.15(a), zeigt bei der niedrigeren Dosis nur geringe Abweichungen vom reinen Film, am deutlichsten ist eine Veränderung im Bereich des Satelliten-Signals. In diesem Bereich sind auch die Signale der am Kobalt oxidierten Spezies zu erwarten, Tab.7.2. Wird die Dosis auf das Dreifache erhöht, so tritt eine deutlichere Veränderung in der Signalform und Lage des Maximums auf. Nach Abzug eines geeigneten Hintergrunds zeigt sich, dass sich das Maximum um etwa 0,6eV verschoben hat. Weiterhin ist die höherenergetische Flanke breiter als für den nicht oxidierten Film beobachtet. In diesem Bereich der Verschiebung liegen die theoretisch erwarteten Werte für das Kobaltoxid (+1,4eV). Es zeigt sich also, dass in signifikantem Maße *coox*-Spezies gebildet werden, da die beobachteten Verschiebungen sonst nicht erklärbar sind.

Um deren Anteil am Gesamtsignal zu bestimmen, müsste das Gesamtsignal mittels mehrerer, mindestens drei für CoTPP, *coox* und die Satelliten, Voigt-Profile angepasst werden. Hier ergeben sich zwei bereits erwähnte Schwierigkeiten: Zum Einen sind die chemischen Verschiebungen zwischen den Spezies kleiner als die Halbwertsbreite der verwendeten Gauß-Komponente und zum Anderen ist nicht klar, wie sich die Satellitenstruktur im Falle einer Oxidation des Kobalts verändert. Daher wird keine Anpassung, sondern nur der in Abb.7.15(b) dargestellte Vergleich der Kurven angegeben. Die Verringerung des Signals der blauen Kurve folgt wahrscheinlich nicht aus einer Verringerung der Zahl an CoTPP-Molekülen auf der Oberfläche, sondern aus Schwierigkeiten in der exakten Justage des XPS bei derart geringen Bedeckungen. Daher sind die Kurven in (b) normiert dargestellt.

Eine weitere Sonde für die Oxidation ist das O 1s-Signal, Abb.7.15(c) und (c').

Dieses besteht aus einer Superposition der Signale von Sauerstoffatomen, welche an CoTPP oder HOPG binden. Es sind also zwei mögliche Sätze an Einzelkomponenten zur Dekonvolution des Gesamtsignals denkbar:

- Satz 1: Drei Komponenten bestehend aus einer frei anpassbaren, einer Epoxy-Komponente (532,3eV) und einer Ether-Komponente (533,5eV).
- Satz 2: Vier Komponenten bestehend aus einer frei anpassbaren, einer Carbonyl-, einer Epoxy- und einer Etherkomponente.

Epoxyd- und Etherkomponente decken hierbei sowohl die Signale von Spezies auf HOPG und CoTPP ab. Dies lässt sich anhand der in Tab.7.2 dargestellten Werte begründen. Ether- und Epoxide auf CoTPP liegen etwa im Bereich der Epoxide auf HOPG, können daher mit dieser Komponente beschrieben werden. Eine Aufteilung in drei Komponenten ergibt aufgrund der geringen Unterschiede in der chemischen Verschiebung keinen Sinn, die Anpassung wäre überparametrisiert.

Der Unterschied zwischen beiden Komponentensätzen ist die Carbonylkomponente, welche über die Lage und Intensität der frei anpassbaren Komponente entscheidet. Aus Studien an oxidierten HOPG ist bekannt, dass die Carbonylkomponente erst bei hohen Dosen, also stark oxidiertem HOPG auftritt.[21] Bei den hier verwendeten Dosen sollte sie also auf der Oberfläche nicht gebildet werden. Aus Oxidationsstudien an PAK's ist weiterhin bekannt, dass diese nur in sehr geringem Umfang Carbonyle bilden.[120] Auch bei Rubren, dem CoTPP ähnlichsten studierten PAK, tritt keine Bildung von Carbonylen auf.[12] Daher scheint die Verwendung der Carbonylkomponente für diese Anpassung als nicht sinnvoll. Die Anpassung mit vier Komponenten wird aus Gründen der Nachvollziehbarkeit trotzdem in (c') dargestellt.

Abb.7.15(c) zeigt die Anpassung des O 1s ohne Carbonylkomponente. Etwa 60% des Sauerstoffsignals bilden HOPG-Ether- und Epoxyspezies, Epoxide sind dabei wiederum im Verhältnis 2:1 dominant. Mit gleicher Intensität kontribuiert weiterhin eine Komponente bei 531,2eV, also -1,2eV gegenüber den Epoxiden verschoben, zum Signal. Diese Komponente lässt sich eindeutig anionische Sauerstoffatomen zuordnen. Nach Tab.7.2 liegt dieser Wert zudem im Bereich der anionischen *coox*- und *nox*-Spezies. Die Bindungsenergie von 531,2eV stimmt zudem gut mit der Bindungsenergie des Sauerstoffs in polykristallinen Kobaltoxiden überein.[228]

Prinzipiell könnte der Komponentensatz dieser Anpassung noch um eine Komponente bei 534,5eV für Oxazine erweitert werden. Darauf wurde jedoch verzichtet, da dieser Bereich des Spektrums bereits durch die HOPG-Etherkomponente in dieser Anpassung gut beschrieben ist. Bei den verwendeten Dosen sollte auch HOPG aber jedoch noch keine deutliche Etherbildung stattfinden, damit repräsentiert diese Komponente wahrscheinlich überwiegend Porphyrin-Ether, darunter auch Oxazine. Festzuhalten bleibt nach Analyse der Co 2p<sub>3/2</sub>- und O 1s-Spektren also, dass sich in beiden deutliche Anzeichen für ein Vorliegen von *coox*- und im O 1s möglicherweise auch *nox*-Spezies feststellen lässt. Damit ist nachgewiesen, dass die Oxidation

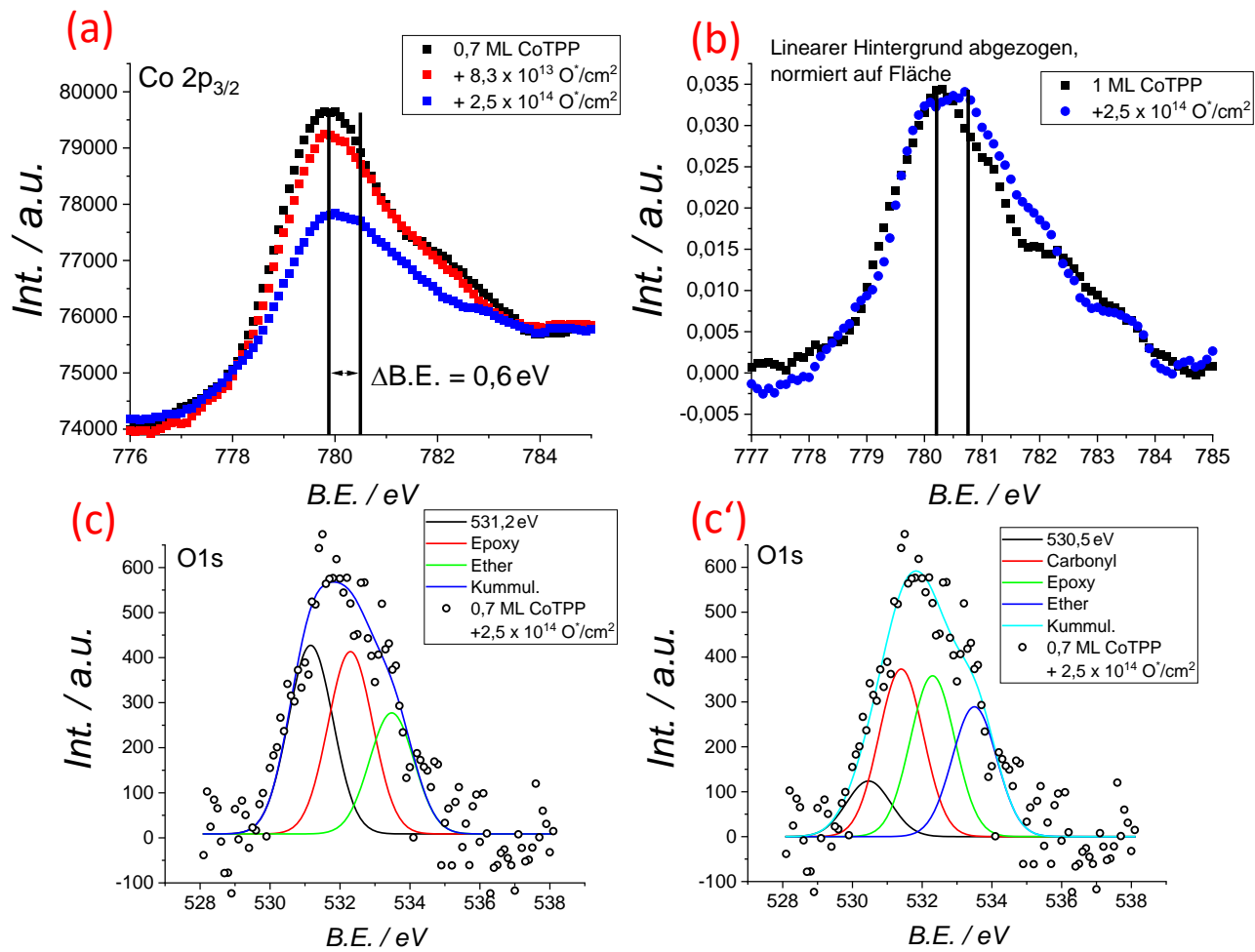


Abbildung 7.15: XP-Spektren der Kobalt- und Sauerstoffregion von oxidierten Submonolagen CoTPP auf HOPG. (a) und (b) zeigen die Verschiebung des Co 2p<sub>3/2</sub> durch das Auftreten oxidischer Spezies hin zu höheren Bindungsenergien. Anhand des O 1s (c) können diese ebenfalls als Komponente bei 531,2eV nachgewiesen werden. Die in (c') gezeigte Anpassung stellt eine Variante von (c) unter zusätzlicher Einbeziehung von Carbonylen dar.

des Kobaltzentrums einen maßgeblichen Einfluss auf das oxidativ induzierte Verschwinden des HOMO zeigt. Da sich aber weiterhin noch CoTPP-Moleküle nachweisen lassen, deren Metallzentrum nicht mit Sauerstoff reagiert hat, müssen auch die erwähnten Oxazin-Derivate, Ether im Porphin-Kern, dazu beitragen. Dies wird besonders im O 1s deutlich.

Für die Bildung von Ether auf HOPG und PAK's sind typischerweise hohe laterale Dichten Epoxiddichte nötig. Dies erklärt möglicherweise, warum bis zu, im Mittel, 7 Stöße mit atomarem Sauerstoff nötig sind um die HOMO-Signatur vollständig zu entfernen.

Ob die Reaktion am Metallzentrum kinetisch oder energetisch gegenüber der Bildung von Epoxiden oder Ethern bevorzugt ist, lässt sich anhand der vorliegenden Daten nur schwer einschätzen. Nützlich hierfür wären möglicherweise hochaufgelöste STM-

Messungen, welche eine Lokalisierung der Sauerstoffatome auf den Molekülen und damit eine statistische Auswertung der Häufigkeiten verschiedener Reaktionszentren ermöglichen könnten. Eine entsprechende Probe wurde hergestellt und transferiert, bisher aber nicht vermessen. Die nötige atomare Auflösung ist auf HOPG erwartungsgemäß schwierig zu erreichen, metallische Oberflächen wie Au(111) wären als Substrat besser geeignet. Allerdings ist die Reaktion auf diesen unter Umständen nicht mehr vergleichbar, da eine elektronische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat möglich ist.

Zusammen mit den Befunden aus UP-Spektren zeichnen die XP-Spektren folgendes Bild der Reaktion: Atomarer Sauerstoff reagiert beim Stoß mit den Molekülen zuerst wahrscheinlich ohne bevorzugte Adsorptionsstelle, eine starke Selektivität der Reaktion mit dem zentralen Metallion wie bei RuTPP + CO wird nicht beobachtet. Allerdings wird die Intensität des HOMO bereits durch geringe Dosen von 3-7 Sauerstoffatomen pro CoTPP vollständig entfernt. Als Verursacher dieses Effekts können, mittels quantenchemischer Rechnungen, Spezies ermittelt werden, bei denen entweder die Oxidation am zentralen Kobaltion abläuft oder eine Insertion in das Porphin-Gerüst stattfindet. Erstere lassen sich in den XP-Spektren in einer Zahl nachweisen, die deutlich größer ist als aufgrund der Stöchiometrie des Moleküls und der Annahme einer zufälligen, nicht regioselektiven, Oxidation erwartet würde. Daher erscheint es plausibel, dass diese Reaktion energetisch begünstigt gegenüber der Bildung von Epoxiden auf dem Porphin-Gerüst ist. Durch Migration der Epoxide, wie auf HOPG nachgewiesen, könnten sich die anfangs statistisch gebildeten Porphin-Epoxide in das energetisch günstigste *coox*-Isomer umwandeln. Die Bildung von Ethern im Porphin-Kern ist hingegen ein Prozess, der von der lateralen Dichte der Epoxy-Sauerstoffe abhängt und damit mit zunehmender Dosis wahrscheinlicher wird.

## 7.5 CoTPP auf präoxidiertem HOPG

In beiden vorangegangenen Kapiteln wurde die Rolle der Oberfläche als potentielltem Reaktionsmediator zwar erwähnt, die Sauerstoffaufnahme des Substrats ließ sich aber nicht getrennt betrachten. Dass Sauerstoffspezies auf HOPG aber durchaus reaktiv sind, zeigten Studien an PAK's auf voroxidiertem HOPG.[12, 121] Hier wurden oberflächenvermittelt ungewöhnliche Produkte wie Lactone erhalten, welche durch nachträgliche Oxidation der Filme nicht zugänglich sind. Der Nachweis dieser gelang über MSTD-Spektren, welche desorbierende Produkte mit unerwarteten Massen aufwiesen und durch Interpretation der zugehörigen O 1s-Spektren. Die größten Ausbeuten desorbierbarer Produkte der oberflächenmedierten Reaktion wurden auf HOPG erhalten, welcher vollständig mit Epoxiden bedeckt war (präox. HOPG).



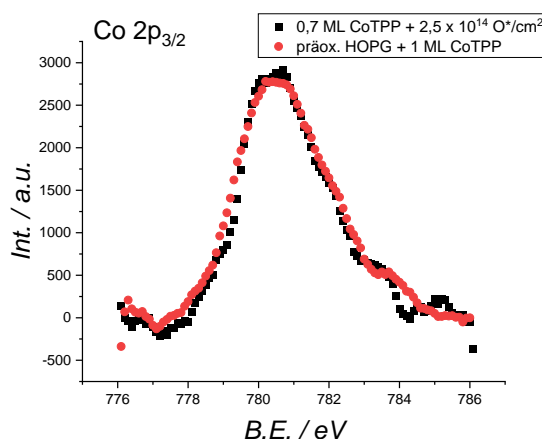


Abbildung 7.16: Vergleich der Co  $2p_{3/2}$ -Spektren von 0,7 ML CoTPP auf HOPG welche nachträglich oxidiert wurden und 1 ML CoTPP auf vollständig oxidiertem HOPG. Die Spektren sind nahezu identisch.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher auch die Reaktion von CoTPP mit präoxidiertem HOPG untersucht. Erwartet wurde dabei, dass die gebildeten Epoxide entweder direkt nach der Deposition oder unter thermischer Aktivierung mit CoTPP reagieren. Bei der Reaktion mit Coronen konnten dabei unerwartete Produkte im MSTDS und O 1s nachgewiesen werden.[121] Es war allerdings unklar, welchen Einfluss dabei die thermische Aktivierung des Films vor der Desorption auf die Produktverteilung und -bildungsraten einnimmt.

Der oxidierte HOPG wurde durch Exposition der Oberfläche gegen  $1,2 \cdot 10^{17} \text{ O}^* \text{ cm}^{-2}$  präpariert. Entgegen der Beobachtung bei Coronen, konnten aber bei der Reaktion mit CoTPP keine desorbierbaren Produkte erhalten werden.

UP-Spektren dieser Filme zeigen zudem ausschließlich Sauerstoffbanden, die Reaktion kann daher nur anhand der O 1s- und Co  $2p_{3/2}$ -Spektren verfolgt werden.

Abb.7.16 zeigt den Vergleich der im letzten Kapitel vorgestellten Kobalt-Spektren eines nachträglich oxidierten Films mit einem Film, welcher auf vollständig oxidiertem HOPG abgeschieden wurde. Daraus folgt, dass ein Teil der Kobaltzentren auch bei dieser Präparationsart nicht reagiert, obwohl eigentlich die gesamte Unterlage Sauerstoffatome bereitstellt. Eine weitere Möglichkeit wäre aber auch, dass der Anteil des Signals, welcher den unreaktierten Zentren zugeschrieben wurde, tatsächlich ebenfalls oxidierte Kobaltzentren beschreibt. Ursache dafür könnte möglicherweise eine atypische Verbreiterung der Signale aufgrund von *final-state*-Effekten bei Oxiden sein, hervorgerufen durch eine Änderung der Multiplizität des Grundzustands aufgrund der Änderung der Elektronenzahl.[148, 215, 216] Als Stütze für diese Interpretation wäre die Kenntnis der Elektronenkonfiguration des Kobalts vor und nach Oxidation notwendig. Daraus ließen sich dann potentielle *final-state*-Effekte ableiten und ein Spektrum simulieren.[229] Die Kenntnis der notwendigen Größen liegt aber nicht vor.

Da von vollständig oxidiertem HOPG weder Produkte der Reaktion mit CoTPP

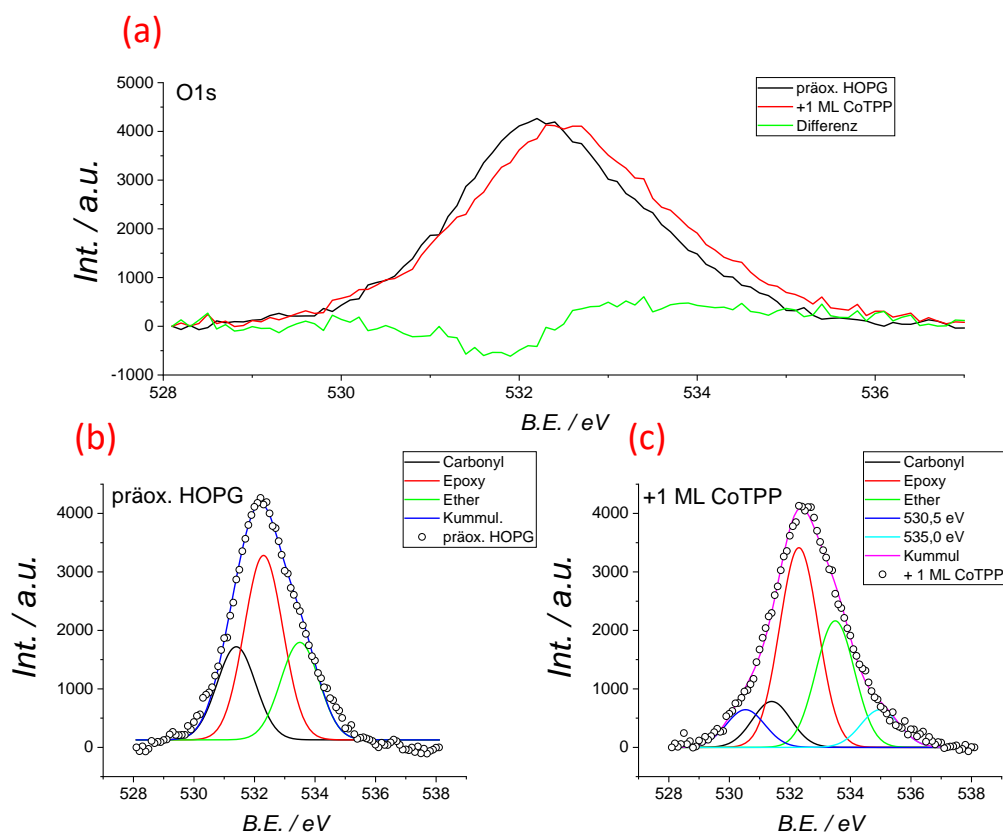


Abbildung 7.17: O 1s-Spektren von präoxidiertem HOPG vor und nach der Adsorption von 1 ML CoTPP, in (a), darunter die im Text beschriebenen Anpassungen der Einzelsignale in (b) und (c) für den präoxidierten HOPG vor und nach Adsorption des CoTPP. Nach der Adsorption nimmt die Intensität der Carbonyle deutlich ab, und zwei neue Komponenten bei 530,5 und 535eV treten auf.

desorbieren noch eindeutige Einsichten aus den Co  $2p_{3/2}$ - oder UP-Spektren erhalten werden können, verbleibt nur noch das O 1s als Sonde der Reaktion. Spektren eines vollständig oxidierten HOPG vor und nach der Adsorption von CoTPP samt Differenz sind in Abb.7.17 dargestellt.

Vor der Adsorption einer Monolage CoTPP ist die HOPG Oberfläche überwiegend mit Epoxiden bedeckt. Mit jeweils etwa der Hälfte der Intensität der Epoxy-Spezies tragen auch Ether und Carbonyle zum O 1s-Signal bei. Das Verhältnis Carbonyle:Epoxide:Ether beträgt also 1:2:1. Die Carbonyle entstehen dabei bevorzugt an Defekten während Ether aus der Umwandlung von Epoxiden bei hoher lateraler Sauerstoffdichte entstehen. Die zur Anpassung verwendeten Bindungsenergien wurden bereits in vorhergehenden Kapiteln diskutiert.

Bereits anhand des Vergleichs der Spektren ist erkennbar, dass durch die Adsorption der Moleküle Reaktionen stattfinden. Das Maximum des O 1s-Signals und die höherenergetische Flanke verschieben sich um etwa 0,3eV zu höheren Bindungsenergien. Gleichzeitig nimmt aber auch die Intensität im Bereich von etwa 530eV leicht zu. Im Differenzspektrum ist zu erkennen, dass die größte Abnahme der Intensität nach der Reaktion im Bereich von 531,8eV liegt.

Diese Befunde lassen sich anhand der dekonvolvierten Kurven detaillierter beschreiben. Nach der Reaktion machen Epoxide nur noch etwa 44% des Signals aus, Ether tragen mit 28%, Carbonyle mit nur 10% bei. Die zur Anpassung des Gesamtsignals notwendigen neuen Komponenten bei 530,5 und 535eV weisen beide einen Anteil von etwa 8% auf. Es zeigt sich also, dass HOPG-Ether kaum an der Reaktion teilhaben, während die Carbonyle scheinbar bevorzugt unter Bildung neuer, nicht carbonylischer Spezies reagieren. Das Epoxid-Signal besteht aus einer Überlagerung der HOPG-Epoxide sowie der Ether und Epoxide auf CoTPP und kann nicht in diese Einzelkomponenten zerlegt werden.

Die neue Komponente bei 530,5eV liegt im Bereich typischer Bindungsenergien für Metalloxide. Solche Bindungsenergie werden z.B. für Alkali-dotierte Kobaltoxide beobachtet.[230] Denkbar ist also, dass Kobalt aufgrund der hohen Sauerstoffdichte teilweise oder vollständig aus dem Porphyrin entfernt und zu molekularen Kobaltoxiden reagiert. In einer Studie zur oberflächenvermittelten Oxidation von Coronen wurden diesem Bereich aber auch Chinone und Lactone zugeordnet, welche sich hier möglicherweise ebenfalls bilden.

Die Komponente bei 535eV liegt bei untypisch hohen Bindungsenergien, üblicherweise nur beobachtet für gleichzeitig Flour- und Sauerstoffhaltige Verbindungen, kurzkettige Karbonsäuren oder Harnstoff.[231–233] Mit Ausnahme der Karbonsäuren sind die anderen Spezies auszuschließen, aber auch die Karbonsäuren scheinen zumindest fraglich, da sie eine komplexe Zersetzung der Moleküle implizieren. Allerdings liegen in diesem Bereich auch die Oxazin-artigen Ether des CoTPP, welche im Fall der Submonolagenoxidation noch im Signal der HOPG-Ether untergingen. Dass diese Komponente nun für die Anpassung des Spektrums notwendig ist zeigt, dass sich diese in signifikantem Maße bilden müssen.

In der bereits diskutierten Studie zur Oberflächenvermittelten Oxidation von Coronen wurden auch Signale der Lactone und Chinone in diesem Bereich festgestellt, daher wurden auch solche auszugsweise berechnet. Die berechneten Bindungsenergien der O 1s-Zustände für Chinone liegen dabei 0,8eV unterhalb der HOPG-Epoxide (510,5eV). Lactone weisen zwei chemisch stark unterschiedliche Sauerstoffatome auf, welche O 1s-Zustände 1,2eV unterhalb und 1,2eV oberhalb der HOPG-Epoxide bilden (510,1 und 512,5eV). Deren Bindungsenergie liegen also im Bereich der Carbonyle und Etherkomponenten des HOPG, können diese neue Komponente bei 535eV also nicht erklären, aber durchaus zur Etherkomponente beitragen.

Für die Oxidation der Porphyrine aus der Gasphase konnten solche Produkte ausgeschlossen werden, da die im MSTDS nachgewiesenen Oxide keinerlei Eliminationskanäle zeigten. Im Fall der oberflächenvermittelten Oxidation desorbieren zum Einen keine Produkte, zum Anderen wurden Lactone und Chinone bereits bei der Oxidation von Coronen auf HOPG nachgewiesen, es ist daher nicht auszuschließen, dass diese Spezies hier gebildet werden.

Anhand dieser Spektren kann also nachgewiesen werden, dass CoTPP bereitwillig bei Raumtemperatur mit den Sauerstoffatomen eines präoxidierten HOPG reagiert. Dabei treten nicht nur die bereits bei der direkten Oxidation beobachteten Produkte, sondern auch ungewöhnliche Spezies wie potentielle Metalloxide oder möglicherweise Chinone und Lactone auf.

### Schlussbemerkung

Die Oxidation von CoTPP-Filmen verschiedener Dicken durch atomaren Sauerstoff wurde mittels XPS, UPS, MSTDS und quantenchemischer Rechnungen analysiert. Den deutlichsten Einfluss zeigte die Oxidation auf das HOMO der Moleküle, welches mit zunehmender Sauerstoffdosis bis zum vollständigen Verschwinden reduziert wurde. Dieser Effekt konnte mittels XPS und Rechnungen auf die Oxidation des Kobaltzentrums und die Bildung von Ethern im Porphin-Gerüst der Moleküle erklärt werden.

Mittels MSTDS wurden bis zu fünffache Oxide des CoTPP festgestellt, allerdings wurde mit zunehmender Sauerstoffdosis der Anteil desorbierbarer Spezies schnell kleiner. MSTDS ist damit, wie auch bei der Adsorption von CO auf RuTPP – 2H beobachtet, keine verlässliche Sonde für diese Reaktion. In allen Spektren wurden nur Oxide im Abstand von etwa 16u nachgewiesen. Mit der Reaktion verbundene Eliminierungen von Kohlenstoff- oder Wasserstoffatomen, welche für die Bildung von Lactonen und Chinonen notwendig sind, wurden nicht detektiert.

Anhand der XP-Spektren konnte die Produktverteilung der Oxidation für die verschiedenen Szenarien genauer untersucht werden. Während bei der Oxidation der Porphyrine mit O\* aus der Gasphase hauptsächlich Oxide am Metallzentrum, Epoxide und Ether gebildet werden, ergab die indirekte Oxidation durch voroxidierten HOPG vermutlich auch ungewöhnliche Produkte wie Metalloxide und Lactone oder Chinone.

Im Gegensatz zu RuTPP + CO ist die Reaktion CoTPP + O deutlich weniger spezifisch und dabei auftretende Effekte somit komplexer. Bisher stützt sich die Interpretation in weiten Teilen auch auf quantenchemische Rechnungen, bei denen die Funktionswahl in diesem Fall zwar experimentell legitimiert scheint, aber deswegen dennoch nicht frei von allen Zweifeln ist. Günstig wäre es daher, die getroffenen Ableitungen durch Experimente weiter zu unterstützen. Hilfreich könnten dabei entweder hochaufgelöste STM- oder Synchrotron XPS- und UPS-Messungen sein. XP-Spektren mit höherer Auflösung wären dabei nützlich für die Interpretation des Co 2p<sub>3/3</sub>-Signals, anregungsenergieabhängige UP-Spektren für die Ermittlung des Kobalt-Beitrags zu verschiedenen Zuständen wie dem spektroskopischen HOMO. Weiterhin könnten auch Oberflächen-IR-Messungen zur Strukturaufklärung beitragen. Vor allem die Schwingungen des *coox* oder der Oxazin-Derivate müssten sich

klar abheben. Der Transfer von Proben unter UHV-Bedingungen ist mittels des vorgestellten Transferkoffers prinzipiell möglich, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur elektronischen und geometrischen Struktur massenselektierter Porphyrinfilme auf HOPG vorgestellt. Für die vier untersuchten Adsorbate  $\text{H}_2\text{TPP}$ ,  $\text{NiTPP}$ ,  $\text{CoTPP}$  und  $\text{RuTPP} - 2\text{H}$  konnten durch TDS-Messungen deren Bindungsenergien zu HOPG und die Frequenzfaktoren der Desorption bestimmt werden. Dabei wurde gezeigt, dass die Bindungsenergien dieser Systeme maßgeblich vom Zentralatom der Porphyrine beeinflusst werden, obwohl diese mit HOPG nicht elektronisch wechselwirken. Um die Veränderung der Bindungsenergie besser mit Eigenschaften der Moleküle korrelieren zu können, wäre es günstig weitere MTPP Moleküle zu vermessen und damit die verfügbare experimentelle Datengrundlage zu erweitern.

Aus STM-Untersuchungen konnten die geometrische Struktur der adsorbierten Phase von  $\text{CoTPP}$  und  $\text{RuTPP} - 2\text{H} + \text{CO}$  auf HOPG ermittelt werden. Beide Moleküle bilden dabei ein 2D-Gitter mit nahezu ideal quadratischer Einheitszelle aus.

$\text{RuTPP}$  stellte einen Sonderfall der betrachteten Systeme dar. Anstelle des intakten Moleküls wird in der Gasphase das zweifach dehydrogenierte, radikalische,  $\text{RuTPP} - 2\text{H}$  erhalten. Anhand von TDS-Studien konnte gezeigt werden, dass Filme dessen mit Dicken jenseits der Monolage auf der Oberfläche in großem Maße, vermutlich kofazial verknüpfte, Dimere bilden. Solche Dimere ließen sich auch aus dem Ionenstrahl abscheiden und mittels UPS und STM untersuchen. Es zeigten sich erneut deutliche Beweise für eine kofaziale Struktur und das mögliche Vorliegen einer Metall-Metall Wechselwirkung. Zur weiteren Aufklärung des Bindungsmotive zwischen den Dimeren und definitiven Nachweise der Metall-Metall-Bindung könnten Oberflächen-IR-Studien oder STM-Messungen mit atomarer Auflösung durchgeführt werden.

Mittels XPS und UPS wurden zudem Studien zur Reaktivität der Porphyrine mit kleinen Molekülen durchgeführt. Die Adsorption von CO auf  $\text{RuTPP}$ -(Sub)Monolagen konnte dabei anhand charakteristischer Veränderungen im Bereich des spektroskopischen HOMO verfolgt werden. Der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen zeigte dabei auf, dass diese Veränderungen nicht durch eine Reaktion mit den radikalischen Fehlstellen, sondern aufgrund der Adsorption am Metallzentrum hervorgerufen werden. Das dabei ausgebildete Dipolmoment der Moleküle erzeugte eine messbare Änderung der Austrittsarbeit der Filme. Allerdings konnte diese Änderung nur an vollständig reagierten Filmen nachgewiesen werden, um die Reaktion schrittweise verfolgen zu können, sollten in Zukunft getemperte Filme untersucht

werden.

Ebenfalls anhand charakteristischer XP- und UP-Spektren sowie dem Vergleich mit Rechnungen konnte die Reaktion von CoTPP-Filmen mit atomarem Sauerstoff verfolgt werden. Anstelle der erwarteten statistischen Produktbildung konnte eine bevorzugte Oxidation des Kobaltzentrums nachgewiesen werden. Im Zusammenspiel mit vermutlich ebenfalls gebildeten Ethern im Porphin-Kern des Moleküls bedingten diese Produkte ein Verschwinden des spektroskopischen HOMO mit fortschreitender Oxidation der Filme. Zur besseren Charakterisierung der Produkte wären wellenlängenabhängige Photoelektronenspektren mit hoher Energieauflösung oder ebenfalls Oberflächen-IR-Studien hilfreich. Damit könnte ein vollständigeres Verständnis der Reaktivität von atomarem Sauerstoff mit größeren Molekülen gewonnen werden.



## 9 Anhang

Der nachfolgende Anhang beinhaltet Spektren und Rechnungen, deren Darstellung in den entsprechenden Kapiteln zu umfangreich gewesen wäre, sowie einen Abschnitt über die Entwicklung eines UHV-Reaktors, welche im Rahmen dieser Arbeit unvollständig blieb.

## Massen- und TD-Spektren verschiedener Porphyrine

Die im Folgenden dargestellten Massenspektren, Abb.9.1 vervollständigen die im Kap.5 und Kap.6 diskutierten Massenspektren der untersuchten Porphyrine.

Sowohl NiTPP als auch H<sub>2</sub>TPP folgen dem bekannten Fragmentationsmuster unter hauptsächlichlicher Abspaltung eines Phenyl-/Benzol-Liganden. Bei H<sub>2</sub>TPP tritt zudem ein Wasserstoffverlust auf, welcher bei NiTPP und CoTPP nicht beobachtet wird, daher kann dieser der Elimination einem der beiden stickstoffgebundenen Atome im Zentrum des Moleküls zugeordnet werden. Zum Filmwachstum abgeschieden wurde daher immer mit einem Versatz der Masse um 5u gegenüber der eigentlich gewünschten, und damit stark überwiegend nur H<sub>2</sub>TPP.

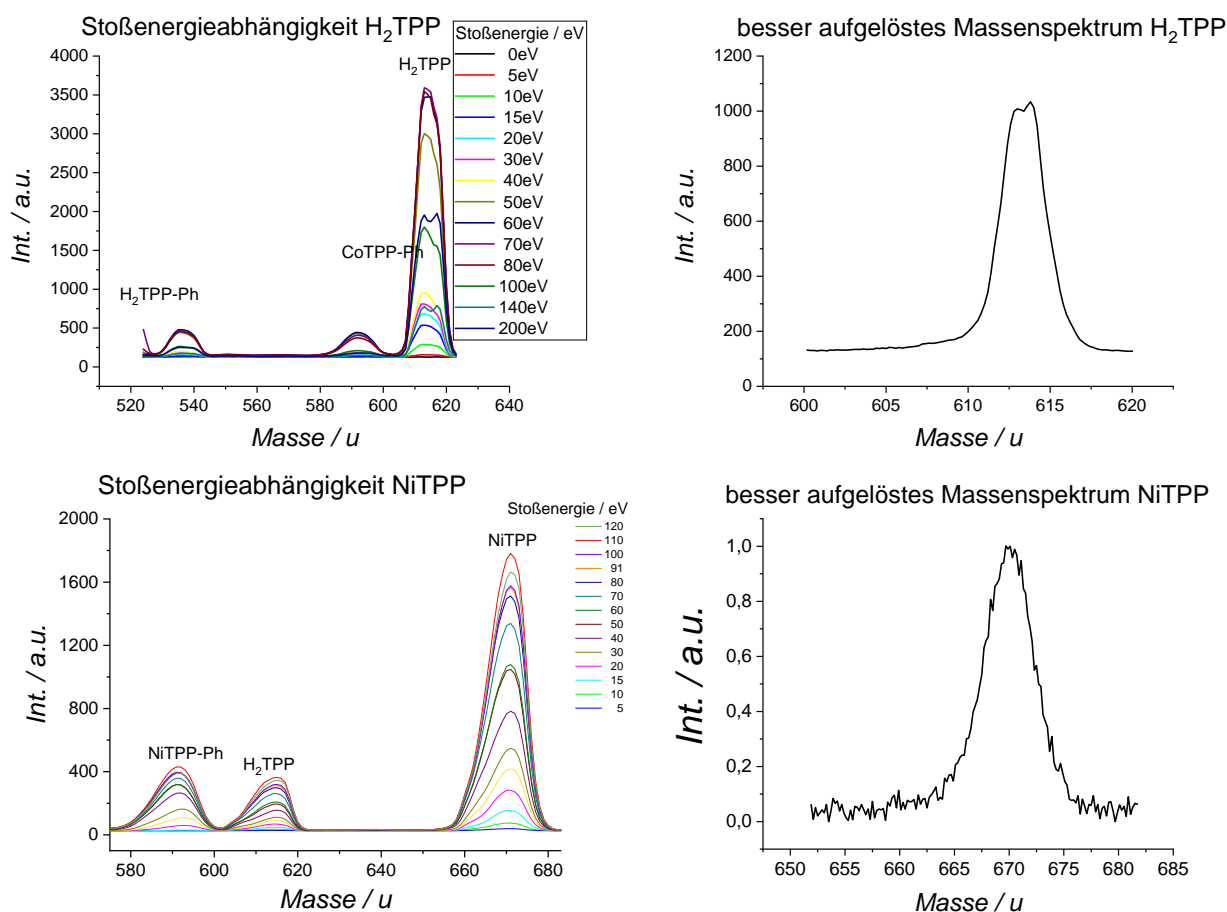


Abbildung 9.1: Stoßenergieabhängigkeiten und besser aufgelöste Massenspektren von H<sub>2</sub>TPP und NiTPP.

Abb.9.2 stellt Bedeckungsabhängigkeiten und die aus dem Submonolagenbereich extrahierten *leading-edge*-Spektren für NiTPP und H<sub>2</sub>TPP dar.

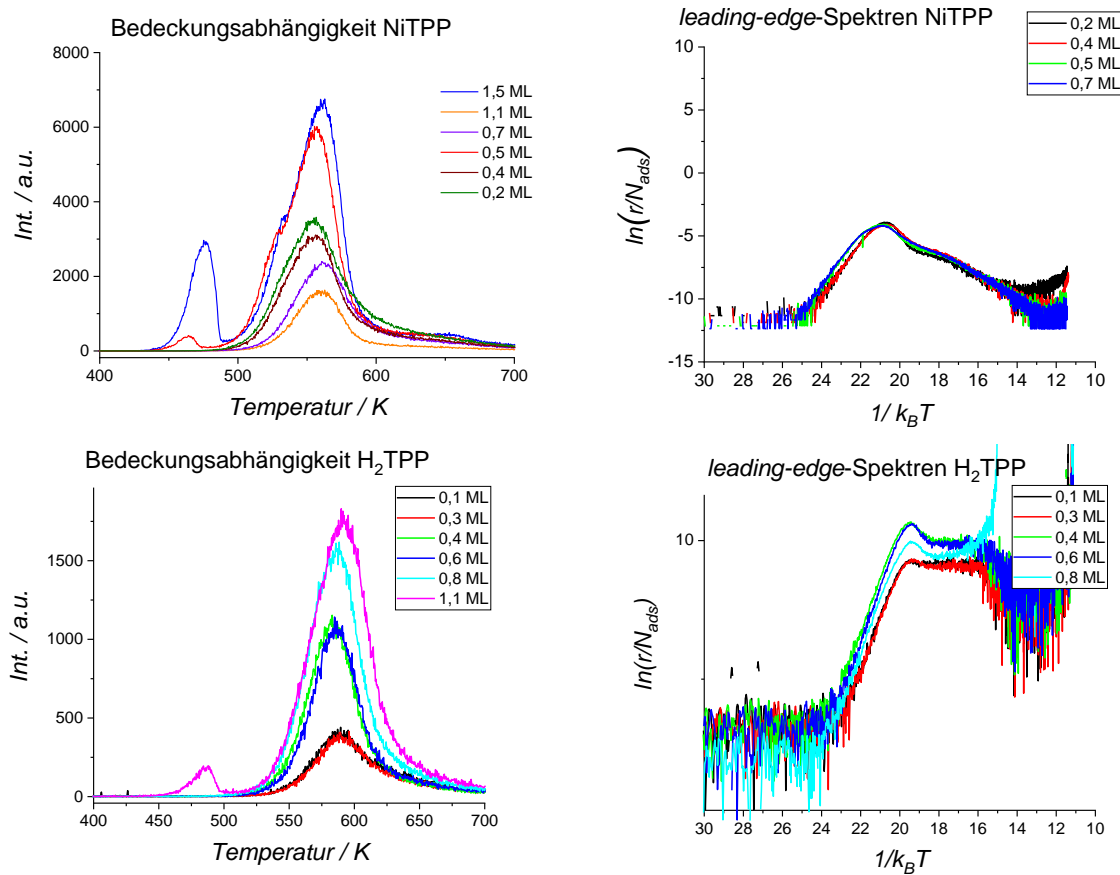


Abbildung 9.2: Bedeckungsabhängigkeiten und daraus extrahierte *leading-edge*-Spektren für NiTPP und H<sub>2</sub>TPP.

## Strukturen verschiedener RuTPP-2H+Co Spezies

Abb.9.3 stellt zum Einen zwei einfach dehydrogenierte Monomere dar, bei welchen CO an einen Defekt anstelle des Rutheniumzentrums gebunden ist. Die simulierten UP-Spektren dieser Moleküle sind im Kap.6, Abb.6.18 abgebildet.

Zum Anderen befinden sich in Abb.9.3 zwei zusätzliche berechnete Strukturen kofazialer Dimere des RuTPP – 2H samt der jeweiligen simulierten UP-Spektren. Beide zeigen qualitativ den gleichen Befund wie Abb.6.24.

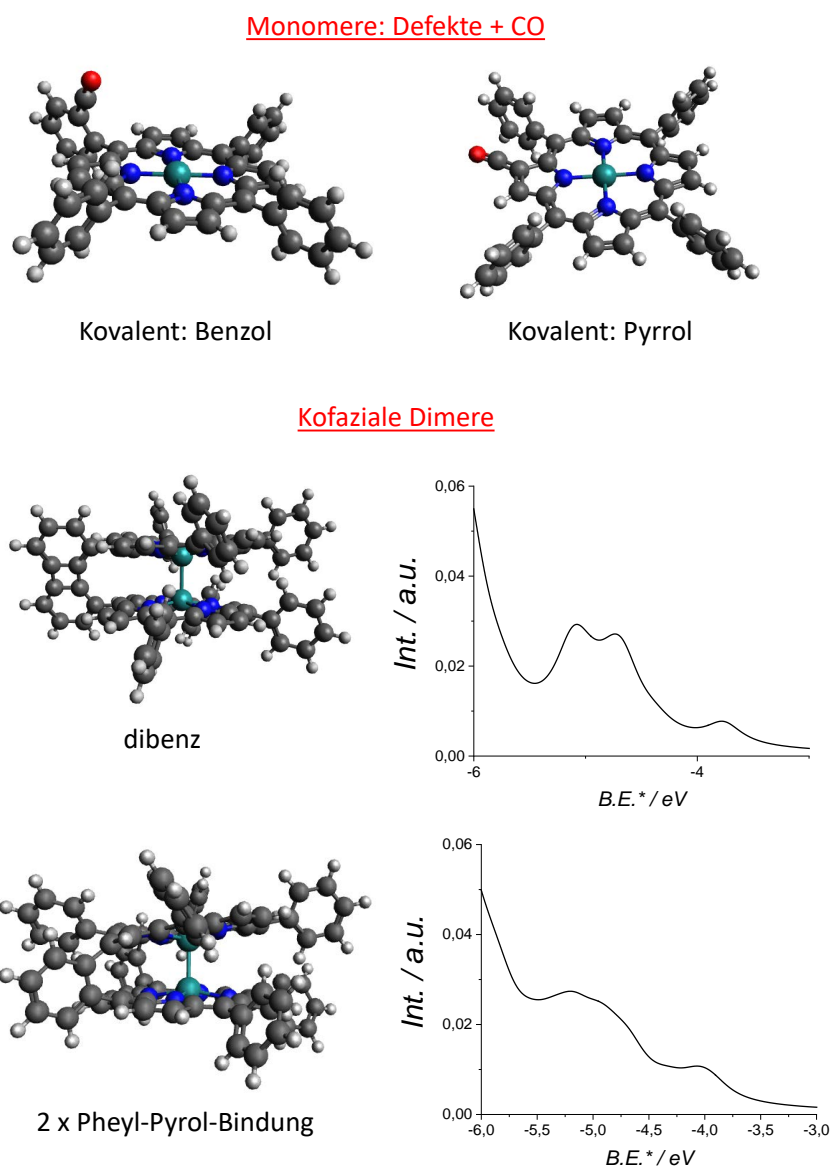


Abbildung 9.3: Zusätzliche berechnete Strukturen für RuTPP – nH Mono- und Dimere, sowie simulierte UP-Spektren der Dimere.

## Dimere des RuTPP aus Knudsen-effusion

Zur Untersuchung, ob die Dehydrogenierung des RuTPP bereits beim Erhitzen der Substanz oder erst durch Elektronenstoß geschieht, wurden Filme dieses Moleküls mittels Knudsen-effusion auf HOPG aufgetragen. Abb.9.4 zeigt ein MSTDS im Dimerbereich für einen solchen Film, Dimere können eindeutig nachgewiesen werden. Die Dehydrogenierung durch thermische Aktivierung ist damit evident. Es ist damit wahrscheinlich, dass auch aus Knudsen-effusion überwiegend RuTPP – 2H erhalten wird.

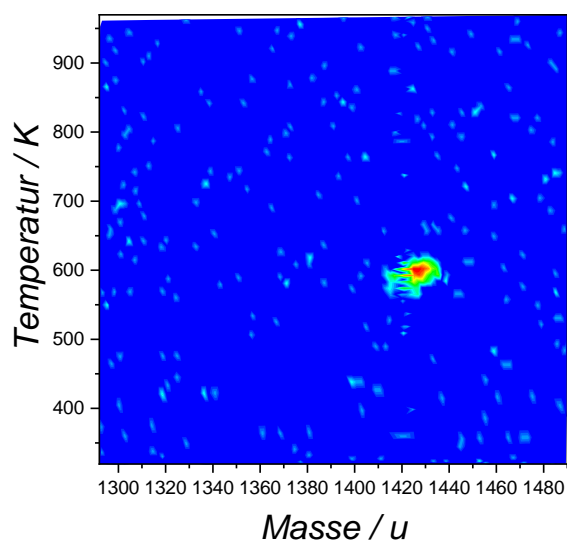


Abbildung 9.4: Dimere des RuTPP aus Knudsen-effusion.

## Strukturen und chemische Verschiebungen berechneter Oxide des CoTPP

Im Folgenden dargestellt sind die Strukturen verschiedener CoTPP-Oxide und die berechneten Bindungsenergien der für XPS relevanten Orbitale samt Mittelwerten (MW), alle Energien in eV. Duplikate sind ausgelassen, daher ergeben sich Lücken in der Nummerierung.

Höhere Oxide wurden ebenfalls berechnet, sind aber nicht im Hauptteil der Arbeit enthalten. Ihre Strukturen und Bindungsenergien sind deshalb auch hier nicht dargestellt, aber archiviert und können auf Anfrage ausgegeben werden.

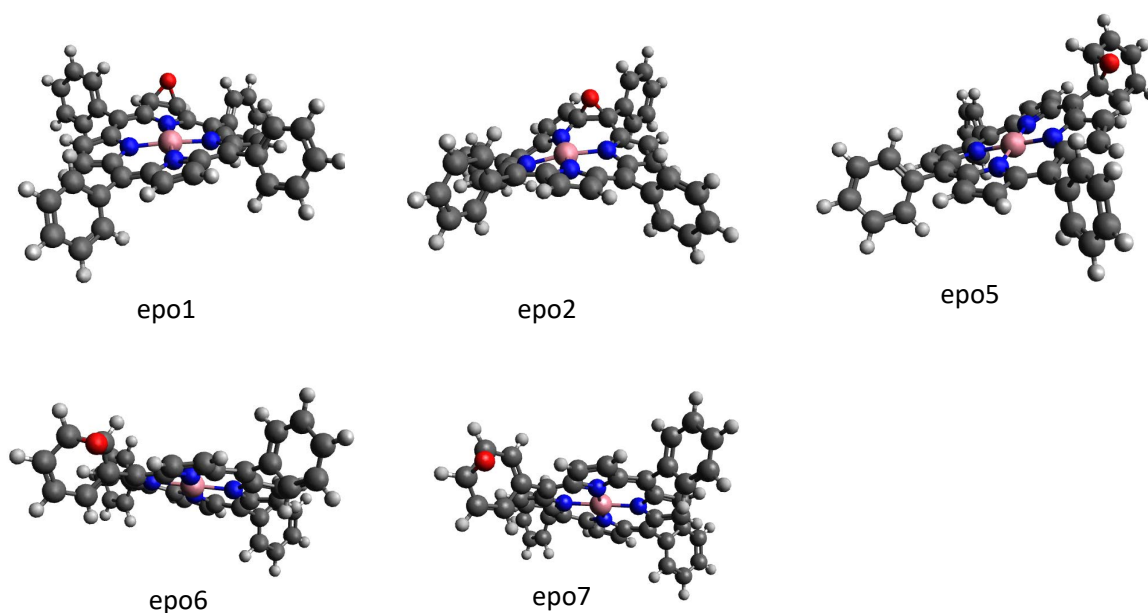


Abbildung 9.5: Berechnete Kandidatstrukturen der einfachen CoTPP-Epoxide.

Name	Co 2p <sub>3/2</sub>	MW	O 1s	MW	N 1s	MW
str1	-760,831	-761,117	-511,086	-511,087	-381,238	-381,393
	-761,125		-511,087		-381,243	
	-761,202		-381,247			
	-761,309		-381,252			
	-381,291					
	-381,299					
	-381,782					
str2	-760,782	-761,027	-511,384	-511,385	-381,231	-381,244
	-760,970		-511,385		-381,222	
	-761,120		-381,236			
	-761,237		-381,242			
	-381,243					
	-381,249					
	-381,255					
str5	-760,760	-761,043	-511,120	-511,120	-381,257	-381,279
	-761,044		-511,120		-381,265	
	-761,136		-381,276			
	-761,232		-381,277			
	-381,279					
	-381,285					
	-381,285					
str6	-760,772	-761,051	-511,137	-511,137	-381,276	-381,288
	-761,045		-511,137		-381,280	
	-761,144		-381,280			
	-761,243		-381,285			
	-381,289					
	-381,289					
	-381,292					
str7	-760,750	-761,031	-511,147	-511,147	-381,249	-381,263
	-761,027		-511,147		-381,253	
	-761,123		-381,258			
	-761,223		-381,259			
	-381,261					
	-381,265					
	-381,268					
Gesamtmittel		-761,0			-511,2	-381,3

Tabelle 9.1: Berechnete Bindungsenergien kernnaher Orbitale für CoTPP-Epoxide.

Name	Co 2p <sub>3/2</sub>	MW	O 1s	MW	N 1s	MW
str1	-760,671	-760,993	-511,401	-511,402	-381,195	-381,236
	-760,978		-511,402		-381,204	
	-761,046		-381,232			
	-761,149		-381,237			
			-381,240			
			-381,246			
			-381,263			
			-381,271			
str2	-760,690	-760,891	-511,631	-511,631	-381,203	-381,210
	-760,998		-511,631		-381,205	
	-761,065		-381,206			
	-761,169		-381,207			
			-381,212			
			-381,214			
			-381,215			
			-381,216			
str3	-760,744	-761,027	-511,587	-511,587	-381,249	-381,255
	-761,028		-511,587		-381,249	
	-761,119		-381,250			
	-761,218		-381,254			
			-381,258			
			-381,258			
			-381,259			
			-381,262			
str4	-760,673	-761,004	-511,336	-511,336	-381,340	-381,363
	-760,972		-511,336		-381,348	
	-761,061		-381,350			
	-761,310		-381,357			
			-381,372			
			-381,376			
			-381,378			
			-381,383			
Gesamtmittel		-761,0		-511,5		-381,3

Tabelle 9.2: Berechnete Bindungsenergien kernnaher Orbitale für CoTPP-Alkohole.



Name	Co 2p <sub>3/2</sub>	MW	O 1s	MW	N 1s	MW
str1	-760,853	-760,957	-511,837	-511,837	-381,315	-381,341
	-761,066		-511,837		-381,316	
	-761,204		-381,324			
	-761,308		-381,325			
	-381,356					
	-381,358					
	-381,364					
str2	-760,787	-761,040	-511,461	-511,461	-381,261	-381,269
	-760,994		-511,461		-381,261	
	-761,143		-381,267			
	-761,234		-381,268			
	-381,270					
	-381,270					
	-381,275					
str3	-760,642	-760,905	-512,049	-512,051	-381,143	-381,345
	-760,870		-512,052		-381,148	
	-760,919		-381,174			
	-761,189		-381,179			
	-381,225					
	-381,232					
	-381,824					
1-4-Oxazin	-760,555	-760,779	-513,562	-513,577	-381,051	-381,301
	-760,686		-513,591		-381,074	
	-760,840		-381,087			
	-761,033		-381,103			
	-381,128					
	-381,137					
	-381,906					
Mittel 1-3		-761,0		-511,8		-381,3

Tabelle 9.3: Berechnete Bindungsenergien kernnaher Orbitale für CoTPP-Ether.

Name	Co 2p <sub>3/2</sub>	MW	O 1s	MW	N 1s	MW	
str1	-761,104	-761,391	-510,200	-510,201	-381,471	-381,661	
	-761,400		-510,202		-381,480		
	-761,483		-512,335		-512,336		-381,520
	-761,579		-512,336		-381,529		
					-381,534		
					-381,544		
					-382,099		
					-382,107		
					-381,412		-381,429
					-381,418		
		-512,385	-512,385	-381,420			
		-512,385	-381,420				
			-381,426				
			-381,429				
			-381,451				
			-381,459				
			-381,282	-381,291			
			-381,285				
			-512,626		-512,626	-381,285	
			-512,626		-381,291		
					-381,293		
					-381,294		
					-381,296		
					-381,305		
					-381,439	-381,457	
					-381,442		
				-512,535	-510,535		-381,448
				-381,451			
				-381,463			
				-381,467			
				-381,471			
				-381,476			
				-381,440	-381,454		
				-381,443			
				-512,586		-512,586	-381,449
				-512,586		-381,452	
				-381,456			
				-381,458			
				-381,464			
				-381,466			
Gesamtmittel		-761,2		-510,1			-381,5
		-		-512,5			

Tabelle 9.4: Berechnete Bindungsenergien kernnaher Orbitale für CoTPP-Lactone.

Name	Co 2p <sub>3/2</sub>	MW	O 1s	MW	N 1s	MW
str1	-761,314	-761,627	-510,523	-510,541	-381,652	-381,825
	-761,622		-510,537		-381,653	
	-761,665		-510,544		-381,656	
	-761,905		-510,558		-381,660	
					-381,660	
					-381,5663	
					-382,319	
str2	-760,909	-761,184	-510,670	-510,720	-381,406	-381,427
	-761,168		-510,671		-381,410	
	-761,285		-510,768		-381,415	
	-761,372		-510,769		-381,419	
					-381,427	
					-381,435	
					-381,448	
str3	-761,251	-761,434	-509,726	-509,829	-381,716	-381,735
	-761,448		-509,751		-381,721	
	-761,602		-509,907		-381,725	
	-761,710		-509,931		-381,728	
					-381,741	
					-381,747	
					-381,747	
str4	-760,893	-761,120	-510,728	-510,777	-381,399	-381,416
	-761,194		-510,728		-381,400	
	-761,274		-510,825		-381,407	
	-761,371		-510,825		-381,409	
					-381,419	
					-381,428	
					-381,429	
str5	-761,122	-761,302	-510,450	-510,503	-381,539	-381,614
	-761,316		-510,451		-381,601	
	-761,467		-510,555		-381,608	
	-761,571		-510,555		-381,613	
					-381,616	
					-381,622	
					-381,626	
Gesamtmittel		-761,3		-510,5		-381,6

Tabelle 9.5: Berechnete Bindungsenergien kernnaher Orbitale für CoTPP-Chinone.

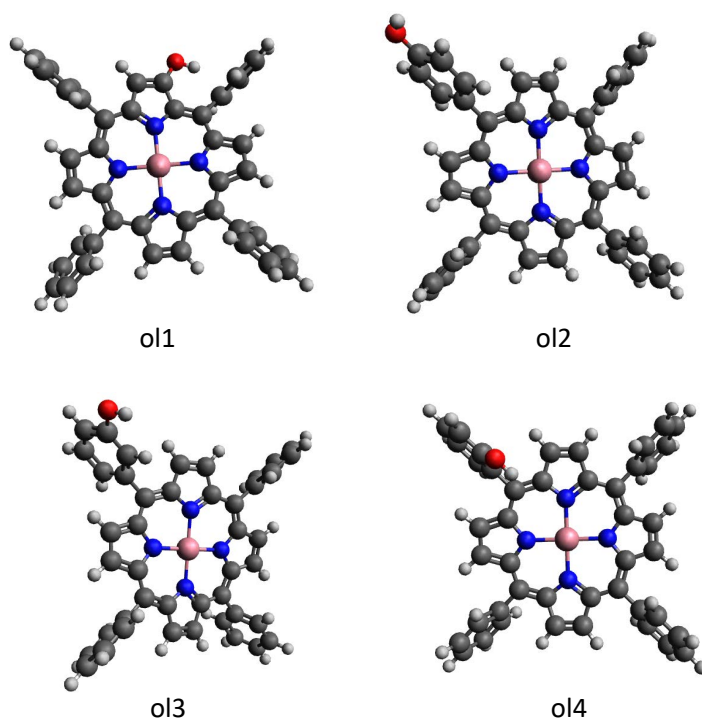


Abbildung 9.6: Berechnete Kandidatstrukturen der einfachen CoTPP-Alkohole.

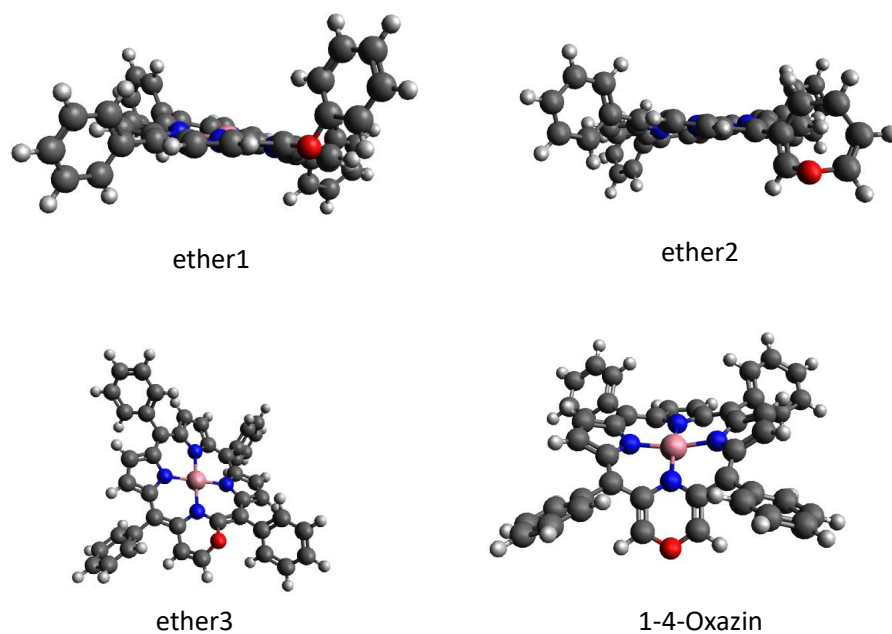


Abbildung 9.7: Berechnete Kandidatstrukturen der einfachen CoTPP-Ether.

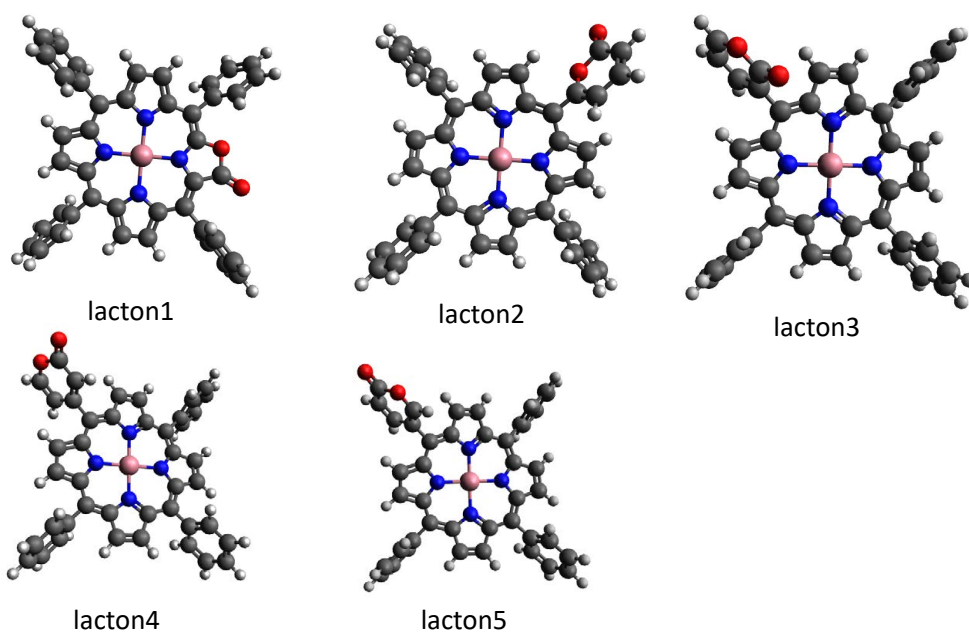


Abbildung 9.8: Berechnete Kandidatstrukturen der einfachen CoTPP-Lactone.

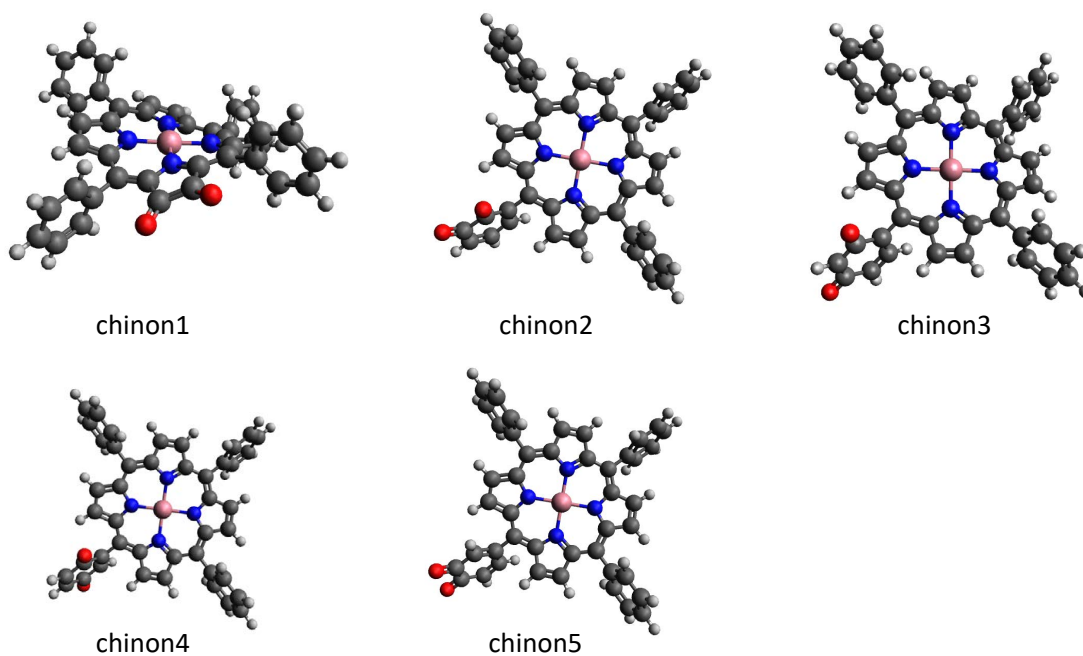


Abbildung 9.9: Berechnete Kandidatstrukturen der einfachen CoTPP-Chinone.



## Konzipierung eines UHV-kompatiblen Reaktors zur Untersuchung katalytischer Reaktionen auf Metalloberflächen

Das fossile Zeitalter ist geprägt von der Verfügbarkeit fossiler Energiequellen, welche die menschliche und tierische Arbeitskraft als Hauptquelle der Produktivität nicht nur zu ersetzen vermögen, sondern durch ihre hohe Energiedichte sogar bei Weitem übertreffen. Die Nutzung von Gas, Kohle und Öl ermöglichte die Industrialisierung und die Automatisierung vieler Prozesse, legte damit also das Fundament der heutigen Lebenswirklichkeit. Neben den zahllosen Vorteilen dieser Quellen, wurden auch schon früh entsprechende Problematiken festgestellt, quantifiziert und teilweise beseitigt oder kompensiert.

Früh wurden beispielsweise der Ausstoß von Rußpartikeln und Stäuben sowie Stickstoff- und Schwefelverbindungen als schädlich für die unmittelbar betroffenen Menschen erkannt. Diese Probleme konnten durch die Einführung von Katalystoren und Filtern, sowie der Aufreinigung der verwendeten Energiequellen stark beschränkt werden. Für Automotoren war hierbei die Entwicklung des *Drei-Wege*-Katalysators ein maßgeblicher Meilenstein. Dieser oxidiert CO und Kohlenwasserstoffe zu CO<sub>2</sub> und Wasser sowie reduziert Stickoxide zu Stickstoff.[234]

Die darin verwendeten Katalysatoren auf Pt- oder Pd-Basis werden häufig auf Materialien mit hoher Oberflächenrauheit, sogenannten *washcoats* aufgetragen. Diese wiederum sind auf porösen Wabenkörpern im Abgasstrom platziert. Entwickelt wurden diese sehr effizienten Systeme hauptsächlich unter technischen Kriterien. Es stand also nicht die genaue Kenntnis von Morphologie, Zusammensetzung und katalytisch aktiver Spezies im Vordergrund, sondern überwiegend die Leistung hinsichtlich der CO Oxidation und NO<sub>x</sub>-Reduktion bei möglichst niedrigen Temperaturen.

Um ein besseres Verständnis der beteiligten Prozesse auf mikro- und makroskopischer Ebene zu Erreichen, wurde am KIT, in Kooperation mit der TU München, DESY in Hamburg und weiterer externer Partner der Sonderforschungsbereich 1441 *TrackAct* initialisiert. Ziel ist es, das Verständnis über die tatsächlichen katalytischen Prozesse auf allen Größenskalen zu verbessern und durch dieses Wissen neue, effiziente Katalysatoren herzustellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für das Teilprojekt A2: *Reaktivität und Sintern von nach Größe- und Zusammensetzung selektierten Clustern auf Trägern*, ein UHV-kompatibler Reaktor zur Messung der Konversionsraten katalytisch relevanter Reaktionen auf Oberflächen unter kontrollierten Bedingungen konzipiert, getestet und weiterentwickelt.

Studien von Reaktionen mittels UHV-analytischer Methoden weisen eine Reihe von Vorteilen auf. So können die untersuchten Oberflächen mittels Photoelektronen- oder Schwingungsspektroskopien vor, nach oder auch während der Reaktion unter

gut definierten Bedingungen charakterisiert werden.[235–237] Weiterhin erlauben die Vakuumbedingungen ein kontrolliertes Studium von thermisch induzierten Prozessen, wie z.B. das Sintern von massenselektierten Metallclustern auf Oberflächen mit und ohne Beitrag durch Gase.[238] Allerdings stellen diese Bedingungen auch eine Reihe von apparativen Einschränkungen dar.

Die zeitliche Verfolgung der Reaktion geschieht meist über einen Quadrupolmassenfilter.[239, 240] Dieser weist jedoch mit Thermoemitter und Elektronenvervielfacher zwei Bauteile auf, welche keinen erhöhten Drücken ausgesetzt werden dürfen. Will man also Oberflächenreaktionen bei höheren Drücken verfolgen, so muss eine Abschirmung zwischen dem QMS und der Probe geschaffen werden, welche das Erreichen von mehr als  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar an der Probenoberfläche ermöglicht. Gleichzeitig müssen aber die Drücke im Bereich von Filament und Channeltron gering gehalten und die desorbierenden Produkte effektiv transmittiert werden.

Die einfachste Form der Abschirmung des Massenfilters vom Restgas geschieht mittels eines sogenannten *Feulner-Cup*. Dieser besteht aus einer Quarzhülle, welche direkt vor der Ionisationsregion des QMS angebracht wird und nur eine kleine Öffnung zur Probe hin aufweist.[241] Wird der Abstand zwischen Probe und Öffnung gering gehalten, eine Abstandskontrolle kann z.B. mittels einer Induktionsspule geschehen,[242] ist unter diesen Bedingungen die rauscharme Messung der Desorption kleiner Adsorbate auf Metalloberflächen möglich.[243] Für die geplanten Studien ist dieser Aufbau allerdings nicht ausreichend, da nur eine Abschirmung gegen typische Restgasdrücke erlaubt wird, die gewünschten weit höheren Gasflüsse können damit nicht effizient gehandhabt werden.

Hierzu ist die Einführung zusätzlicher Pumpstufen und die Abschirmung des ganzen QMS, mit Ausnahme der Öffnung zur Probe, notwendig. Hüllen aus Edelstahl mit Zugängen zu separaten Vakuumpumpen erfüllen diesen Zweck. Neutrale Gaspartikel, welche die Ionisationsregion des QMS nicht auf geradem Wege erreichen, können so effizient entfernt werden.

Möglichst hohe Drücke an der Probenoberfläche sind nur durch direkte Effusion der Reaktanden aus Zuleitungen nahe der Probe unter UHV-Bedingungen möglich. Ein Befüllen der Kammern mit Drücken bis 1mbar würde ansonsten das Vakuumsystem überlasten und möglicherweise weitere Komponenten stören. Durch das Anbringen von Effusionsdüsen nahe der Probe können hohe lokale Drücke auf der Oberfläche bei gleichzeitig geringen Gasflüssen erreicht werden. So ist bei einem eingestellten Druck in der Zuleitung von 1mbar bei hinreichend geringem Probenabstand auch anzunehmen, das ein entsprechend hoher Partialdruck an der Oberfläche erreicht wird. Die genaue Kalibrierung dieser Drücke kann durch reaktive Titration oder TDS der Adsorbate kalibriert werden. Ein hierfür verwendbarer Aufbau wurde bereits von der Gruppe um W. Harbich beschrieben und für diese Arbeit adaptiert.[240]

Ein nach diesen Überlegungen konzipierter Aufbau ist in Abb.9.10 dargestellt. Die-



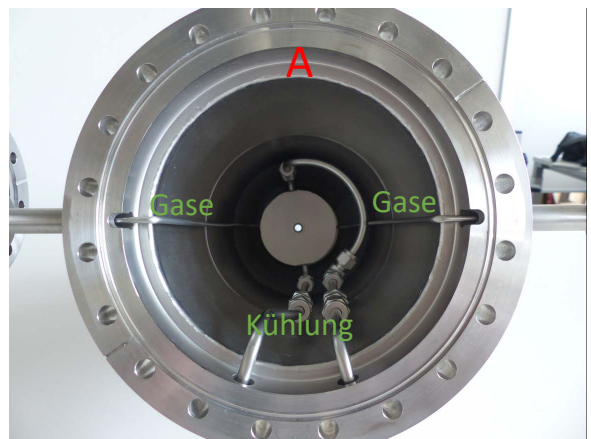
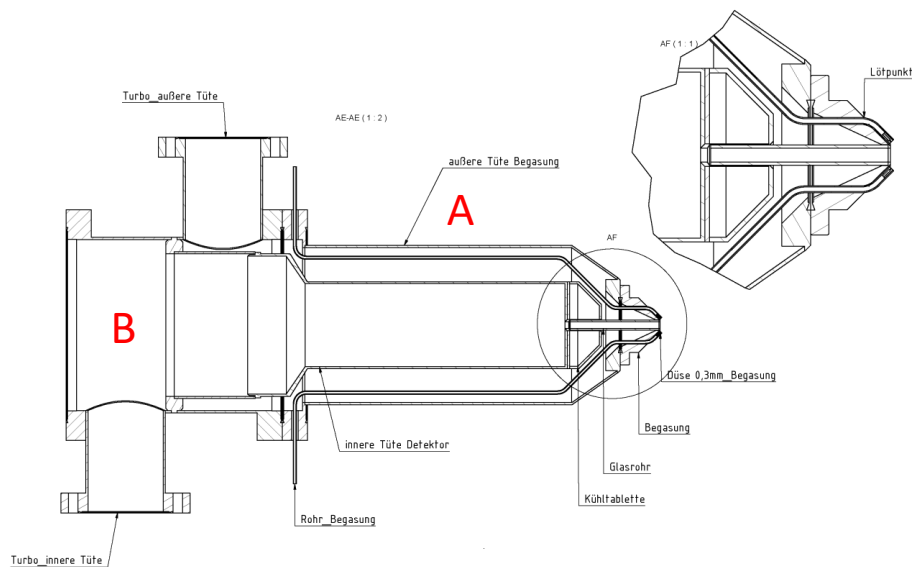


Abbildung 9.10: Technische Zeichnung, oben, und tatsächliche Ausführung des getesteten Reaktors. Hülle **A** stellt die erste Pumpstufe und äußere Abschirmung des QMS dar, an welcher ebenfalls die Gasdüsen zur Reaktanddosierung angebracht sind. **B** ist dementsprechend die innere Abschirmung, welche das QMS umschließt und separat evakuierbar ist. Gasleitungen und Hüllen sind aus Edelstahl gefertigt.

ser besteht aus zwei ineinander versenkbaaren Edelstahl-Einzelabschirmungen, **A** und **B**. Die äußere Hülle **A** weist eine kleine Öffnung zur Probe hin auf, neben welcher aus zwei Edelstahl-Gaszuleitungen kontinuierlich Reaktanden auf die Probe geleitet werden. Prinzipiell können für Titrationsexperimente auch gepulste Flüsse verwendet werden, dazu müssten aber die Zuleitungen mit entsprechenden Ventilen versehen werden. Eine Transferkapillare mit etwa 1mm Innendurchmesser verbindet den inneren Teil der Hülle **A** mit der Umgebung. Dieser Transferbereich ist über zwei UHV-kompatible Zuleitungen mit flüssigem Stickstoff kühlbar. In dieser Arbeit wurde von der Kühlung aber kein Gebrauch gemacht. Hülle **A** umschließt **B**, der dazwischen liegende Bereich wird mit einer externen Pumpstufe, in diesem Fall einer Turbomolekularpumpe vom Typ *HiPace80*, Pfeiffer, evakuiert. **B** weist wie **A** eine Öffnung auf, durch welche die Reaktionsprodukte in das Innere gelangen können und ist mit einer identischen Pumpstufe evakuierbar. In **B** wird der Detektionsquadrupol eingebaut, der durch die beiden Hüllen samt angeschlossener Pumpleistung ausreichend gegen hohe Gasdrücke geschützt ist.

Modellsystem zum Test dieses Aufbaus sollte die gut untersuchte Reaktion von CO mit O<sub>2</sub> auf einer Pt-Folie (Goodfellow, 0,25mm Dicke, 99,999% Reinheit) sein. Als QMS wurde das bereits beschriebene Extrel-QMS verwendet. Gase wurden nicht durch direkte Dosierung aus den Düsen, sondern durch Füllen der Vakuumkammer mit bis zu  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar dosiert. Hintergrund dessen war ein Problem in der Ausführung der Zuleitungen, welches in einer nachfolgenden Version behoben werden konnte.

Die Reaktion  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  auf Platinoberflächen ist seit über 100 Jahren Gegenstand der Forschung.[239, 244, 245] Es wurden Studien auf ausgedehnten Oberflächen, Nanopartikeln und Clustern durchgeführt, Reaktionsordnungen, Temperaturabhängigkeiten sowie *turn-over frequencies* bestimmt und Reaktionsmodelle aufgestellt.[246, 247] Ein vollständiger Überblick der Literatur ist an dieser Stelle aufgrund des explorativen Charakters der Reaktorplanung nicht angebracht, es werden also nur die grundlegenden Erkenntnisse zur Reaktion auf ausgedehnten Oberflächen dargelegt.

Die gesamte Reaktion lässt sich über einen Langmuir-Hinshelwood Mechanismus beschreiben:[247] Relevante Schritte sind die Adsorption des CO, dissoziative Adsorption des O<sub>2</sub> und die darauf folgende Bildungsreaktion des CO<sub>2</sub> durch Koadsorbate. CO<sub>2</sub> Produktionsraten hängen maßgeblich von zwei Faktoren ab: der CO-Bedeckung und dem Oxidationsgrad der Platinoberfläche. Hohe CO-Bedeckungen blockieren aufgrund der Bindungsenergie von etwa 1,14eV des CO zu Platinoberflächen die Adsorptionsplätze des O<sub>2</sub> und verschieben den Beginn der katalytischen Aktivität zu höheren Temperaturen. Erst die Verringerung der CO-Bedeckung durch Desorption erlaubt den Beginn der Oxidation. Allerdings tritt bei erhöhten Temperaturen ebenfalls die Bildung von Oberflächenoxiden ein, welche wiederum die Adsorption

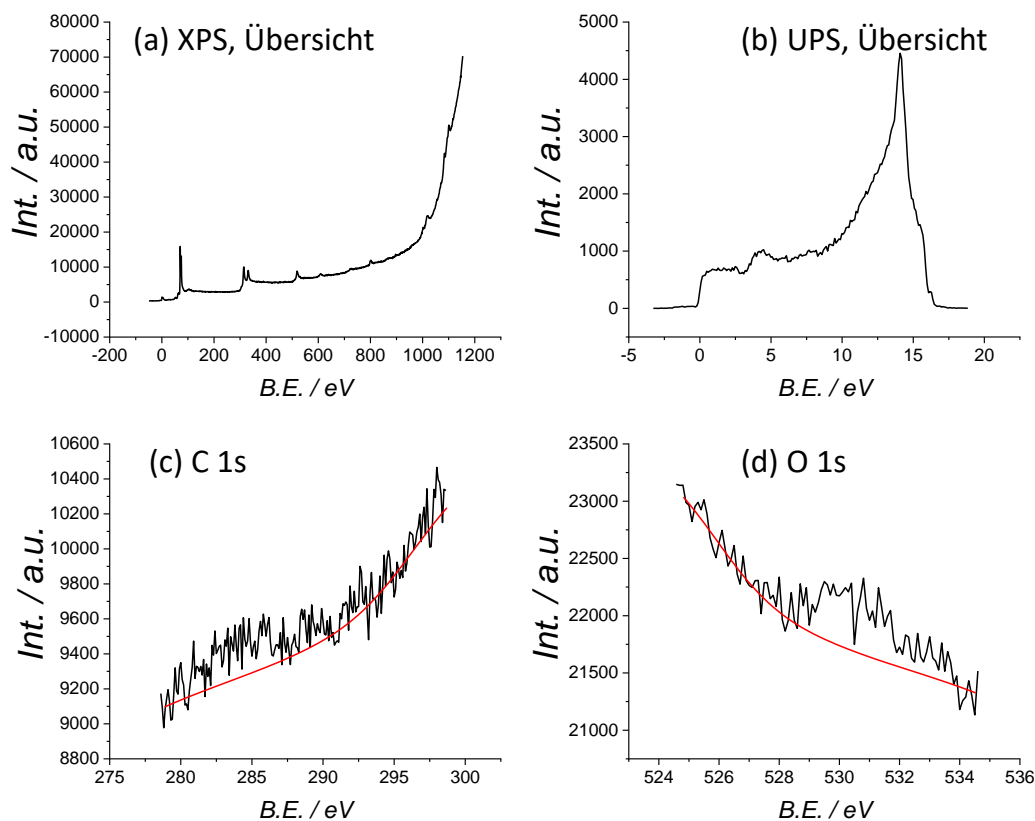


Abbildung 9.11: Spektrale Charakterisierung der für Testmessungen verwendeten polymorphen Platinfolie. Ein XP-Übersichtsspektrum, (a) weist nur Pt-Signale auf. Genauere Aufnahmen der C 1s- und O 1s-Regionen, (c) und (d), zeigen residuelle Verunreinigungen. Das UP-Übersichtsspektrum, (b), weist zwar den typischen Verlauf von Pt-Folien zwischen 0 und 6eV, aber keine charakteristischen Oberflächenzustände auf. Zudem tritt bei etwa 14eV ein Signal auf, das Graphen-Inseln zugeordnet wird.

des CO beschränken. Reaktionsraten bei der jeweiligen Temperatur sind daher stark vom Mischungsverhältnis der Reaktanden abhängig. Eine  $O_2$  Konzentration über der stöchiometrischen erhöht die Reaktivität bei niedrigen Temperaturen deutlich, während CO-reiche Bedingungen hohe Reaktionstemperaturen erfordern und niedrigere Raten aufweisen.

Die hier als Modellsystem verwendete Platin-Folie ist amorph und weist vermutlich hauptsächlich (100) und (111)-Domänen auf.[248] Eine thermisch induzierte Rekristallisation der Oberfläche ist mit der auf  $1250^\circ\text{C}$  begrenzten Heizung aufgrund der hohen Schmelz-, und damit entsprechend hohen Tamman-Temperatur, nicht möglich. Vor der Reaktion sollten C- und O-Verunreinigungen entfernt werden. Dazu wurde die Oberfläche mehrmals mit  $Ar^+$  bei 500eV gesputtert und bis auf etwa  $1000^\circ\text{C}$  erhitzt. Kohlenstoffverunreinigungen konnten allerdings erst durch Behandlung der Folie mit atomarem Sauerstoff oder Erhitzen in molekularem Sauerstoff bei  $400^\circ\text{C}$  entfernt werden. Erzeugt wurden somit aber auch Platin(II)- und Platin(IV)-oxide auf der Oberfläche. Eine stöchiometrische Zersetzung dieser findet

gemäß  $\text{PtO}_2 \xrightarrow{725\text{ K}} \text{PtO} \xrightarrow{1225\text{ K}} \text{Pt}$  in Festkörpern statt.[249] Langes Ausheizen der Folie bei über  $1000^\circ\text{C}$  reichte allerdings nicht aus, um das Sauerstoffsignal restlos zu entfernen. Vermutlich wurden stabile Oberflächenoxide gebildet, welche sich erst bei höheren Temperaturen zersetzen. Diese sind im O 1s Spektrum, Abb.9.11 bei etwa  $530,5\text{eV}$  sichtbar. Wiederholtes Sputtern reduzierte dieses Signal deutlich, es traten aber erneut signifikante Kohlenstoffverunreinigungen zu Tage, welche wieder nur durch Sauerstoff zu entfernen waren. Eine im XPS vollständig saubere Folie konnte nicht erhalten werden, ein Maß für die typisch erreichte Reinheit ist in Abb.9.11 dargestellt.

XP-Übersichtsspektren, (a), zeigen nur Signale von Pt, bei genauerer Aufnahme der Kohlenstoff- und Sauerstoffergionen, (c) und (d), wurden aber immer noch schwache Signale festgestellt. Deren Intensität wurde als sehr gering und damit nicht störend eingeschätzt. Ein UP-Übersichtsspektrum, (b), zeigt einen für polymorphe Pt-Oberflächen typische Verlauf ohne charakteristischen Oberflächenzustand nahe der Fermi-Kante.[250, 251] Zudem erscheint bei etwa  $14\text{eV}$  ein Signal, welches charakteristisch für Graphen-Domänen ist. Durch Erhitzen auf über  $1700^\circ\text{C}$  könnte eine hauptsächlich (111)-Domänen aufweisende Folie erhalten werden, dieser Temperaturbereich ist allerdings in diesem Experiment nicht zugänglich.[252]

Zu Testzwecken wurde die so präparierte Pt-Folie gegen Gemische im Mischungsverhältnis 1:1, 10:1 und 1:10  $\text{CO}:\text{O}_2$  exponiert und die  $\text{CO}_2$  Signalintensität bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 9.12 dargestellt. Das 1:1 Gemisch weist einen deutlichen Anstieg der Reaktivität ab einer Temperatur von etwa  $275^\circ\text{C}$  auf, welcher ab etwa  $500^\circ\text{C}$  in ein Plateau übergeht. Die Anpassung eines logistischen Wachstums ergibt einen Wendepunkt  $x_c$  bei  $320^\circ\text{C}$ . Für eine 10:1 Mischung scheint die katalytische Aktivität der Folie bereits bei etwa  $150^\circ\text{C}$  einzusetzen, die gesamte Signalintensität liegt allerdings weit unter der im 1:1 Gemisch beobachteten. Eine Saturierung der  $\text{CO}_2$ -Produktion kann im gemessenen Temperaturbereich bis  $500^\circ\text{C}$  nicht beobachtet werden. Höhere Temperaturen konnten aufgrund instabiler Kontakte zum Thermoelement nicht in allen Versuchen erreicht werden. Das Gemisch im Verhältnis 1:10 zeigt einen ähnlichen Verlauf mit bereits bei  $175^\circ\text{C}$  einsetzender  $\text{CO}_2$ -Produktion. Die gemessenen Intensitäten sind aber etwa 7 mal größer als für das 10:1, und  $5/3$  des Signals des 1:1 Gemischs. Qualitativ stimmen diese Messungen also mit dem bekannten Verhalten von Pt-Oberflächen überein. Das  $\text{CO}_2$ -Signal steigt bei konstanter Temperatur deutlich mit zunehmendem Anteil des Sauerstoffs im Gemisch. Die Erhöhung der notwendigen Reaktionstemperatur für CO-reiche Gemische konnte jedoch nicht beobachtet werden, genauso auch nicht der Anstieg des Signals bei höheren Temperaturen. Dies ist hauptsächlich auf Unzulänglichkeiten in der verwendeten Reaktor-Konzeption zurückzuführen, welche im Folgenden diskutiert werden und mittlerweile teilweise behoben sind.

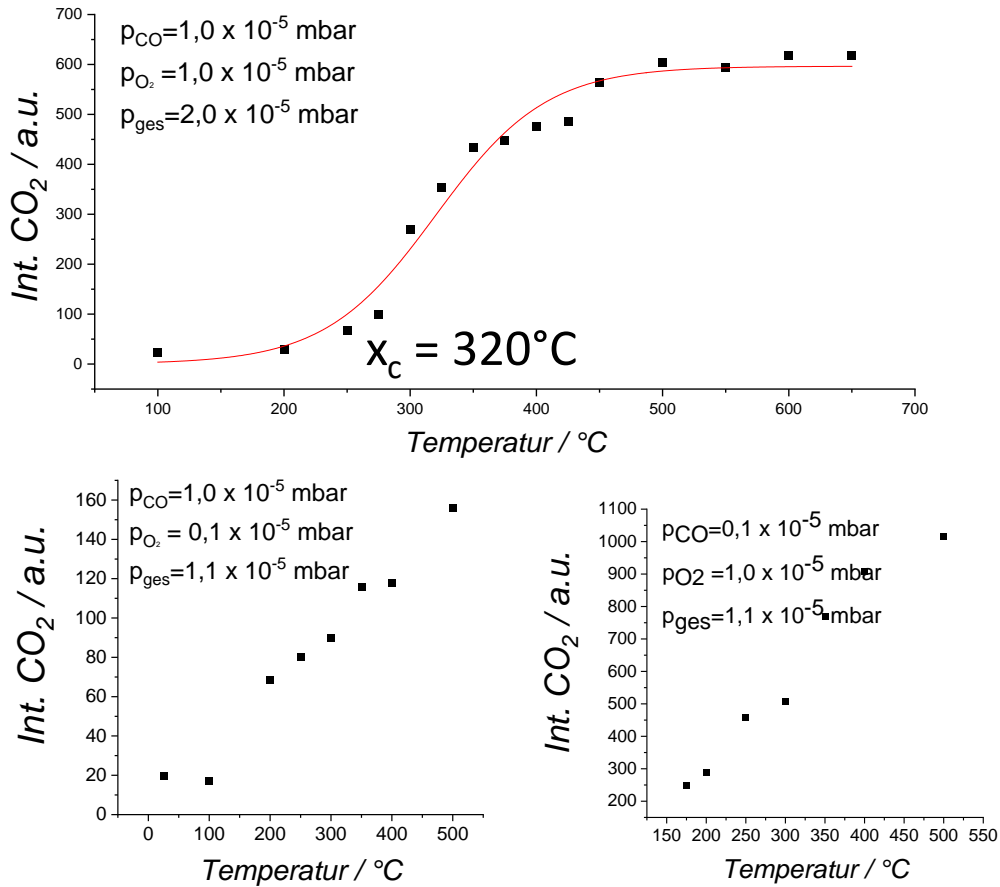


Abbildung 9.12: CO<sub>2</sub>-Produktion auf einer Pt-Folie in Abhängigkeit der Temperatur und des eingesetzten Gasmisches. Während im CO:O<sub>2</sub> 1:1-Gemisch ein Anstieg ab etwa 250°C und eine Stagnation ab 500°C beobachtet wird, steigen die Kurven im 10:1 und 1:10 Gemisch bereits früher an. Anpassung einer logistischen Funktion an die Kurve des 1:1 Gemischs ergibt einen Wendepunkt der Kurve im 1:1 Gemisch bei 320°C. Die höchsten CO<sub>2</sub>-Signale wurden in guter Übereinstimmung mit der Literatur für das Gemisch mit hohem Sauerstoffanteil erhalten.

Wie bereits eingangs erwähnt, konnten die Düsen zur Gasdosierung nicht wie gewünscht eingesetzt werden, stattdessen musste die gesamte Kammer mit dem Gemisch der Reaktanden gefüllt werden. Dies führte zu Druckschwankungen, welche nicht auf die Reaktion zurückzuführen waren. Zudem ergab sich durch das Fluten der Kammer und anscheinend vorhandene, schlecht gepumpte, Bereiche im Reaktor eine Art *Gedächtniseffekt* des Systems. So konnte nach längeren Messungen, selbst nach Entfernung der Probe, ein zufällig schwankendes CO<sub>2</sub>-Hintergrundsignal festgestellt werden. Dieses Signal überlagerte möglicherweise auch aufeinanderfolgende Messungen und kann die uneindeutigen Trends des Temperaturanstiegs teilweise erklären.

Ein deutlich substanzielleres Problem war allerdings die gemessene Signalintensität. Um die tatsächlich anliegenden Partialdrücke bestimmen zu können, wurde eine hohe Auflösung des Quadrupols benötigt. Es galt die Massendifferenz zwischen CO und O<sub>2</sub> aufzulösen. Dadurch sank die Signalintensität jedoch drastisch, sichtbare CO<sub>2</sub>-Flüsse konnten erst bei Drücken um 10<sup>-5</sup>mbar detektiert werden und waren selbst dort nur gering. Höhere Kammerdrücke konnten aber aus Rücksicht auf die weiteren Komponenten der Apparatur nicht dauerhaft angelegt werden. So sind die dargestellten Messdaten äußerst rauschbehaftet.

Aufgrund dieser gravierenden Unzulänglichkeiten wurden einige apparative Veränderungen beschlossen. So sollte in Zukunft anstelle des Extrel QMS ein Restgasanalysator (RGA) als Massenfilter eingesetzt werden. Dieser weist nicht nur eine deutlich höhere Massenauflösung im verwendeten Massenbereich, sondern auch eine optimierte Filamentgeometrie zur Ionisierung auf. Weiterhin ist dieser auch auf absolute Gasflüsse kalibriert, es können also nicht nur qualitative Messungen vorgenommen werden, sondern bei bekannter Anzahl der Reaktionszentren auch *turn-over frequencies* bestimmt werden, was für den quantitativen Vergleich mit Literatur oder zwischen Systemen essentiell ist. Aufgrund der deutlich geringeren Größe des RGA konnten auch *Totvolumina* im System verringert werden. Der Abstand zwischen Probe und Analysatoreingang wurde ebenfalls reduziert und die Gaszuleitungen instandgesetzt. All diese Entwicklungen bedurften jedoch einer ausgedehnten Planungs-, Konstruktions und Testphase, welche einen regulären Betrieb der DEPO I über den Zeitraum mehrerer Monate nicht erlaubt hätte. Daher wurde die Entkopplung der Reaktorentwicklung von der Apparatur beschlossen, und eine bereits vorhandene Vakuumapparatur zum Teststand umfunktionalisiert. Die weiteren Entwicklungen des Reaktors sind somit nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit.

# Literatur

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [2] R. Paolesse, S. Nardis, D. Monti, M. Stefanelli, C. D. Natale, *Chemical Reviews* **2016**, *117*, 2517–2583.
- [3] D. Wang, J. T. Groves, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2013**, *110*, 15579–15584.
- [4] J. Barona-Castaño, C. Carmona-Vargas, T. Brocksom, K. de Oliveira, *Molecules* **2016**, *21*, 310.
- [5] B. Meunier, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1411–1456.
- [6] J. M. Gottfried, *Surface Science Reports* **2015**, *70*, 259–379.
- [7] J. Otsuki, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2311–2341.
- [8] H. Marbach, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 2649–2658.
- [9] T. E. Shubina, H. Marbach, K. Flechtner, A. Kretschmann, N. Jux, F. Buchner, H.-P. Steinrück, T. Clark, J. M. Gottfried, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 9476–9483.
- [10] M. Franke, D. Wechsler, Q. Tariq, M. Röckert, L. Zhang, P. K. Thakur, N. Tsud, S. Bercha, K. Prince, T.-L. Lee, H.-P. Steinrück, O. Lytken, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 11549–11553.
- [11] C. Wäckerlin, D. Chylarecka, A. Kleibert, K. Müller, C. Iacovita, F. Nolting, T. A. Jung, N. Ballav, *Nature Communications* **2010**, *1*, 1–7.
- [12] J. Weippert, Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2017**.
- [13] A. Böttcher, P. Weis, A. Bihlmeier, M. M. Kappes, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 5213–5217.
- [14] A. Bihlmeier, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, **2004**.
- [15] D. Löffler, Diss., Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, **2008**.
- [16] S. Ulaş, Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2013**.
- [17] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

- [18] M.-C. Desjonqueres, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics: 2eme édition*, Springer Science & Business Media, Heidelberg, **1996**.
- [19] T. Fauster, L. Hammer, K. Heinz, M. A. Schneider, *Oberflächenphysik*, De Gruyter, Oldenbourg, **2019**.
- [20] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.-E. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- [21] A. Barinov, O. B. Malcioğlu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio, M. Kiskinova, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 9009–9013.
- [22] J. A. Moulijn, A. E. Van Diepen, F. Kapteijn, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 3–16.
- [23] R. A. Baragiola, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2004**, *362*, 29–53.
- [24] W. V. Schulmeyer, H. M. Ortner, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2002**, *20*, 261–269.
- [25] D. Spreitzer, J. Schenk, *Steel Research International* **2019**, *90*, 1900108.
- [26] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [27] S. Grimme, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 211–228.
- [28] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American chemical society* **1938**, *60*, 309–319.
- [29] V. S. Smentkowski, J. T. Yates Jr, *Surface Science* **1990**, *232*, 113–128.
- [30] J.-J. Pireaux, M. Liehr, P. A. Thiry, J.-P. Delrue, R. Caudano, *Surface Science* **1984**, *141*, 221–232.
- [31] J. M. Gottfried, N. Elghobashi, S. L. M. Schroeder, K. Christmann, *Surface Science* **2003**, *523*, 89–102.
- [32] R. Anton, T. Wiegner, W. Naumann, M. Liebmann, C. Klein, C. Bradley, *Review of Scientific Instruments* **2000**, *71*, 1177–1180.
- [33] J. T. Gudmundsson, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2004**, *37*, 2073.
- [34] A. A. Ionin, I. V. Kochetov, A. P. Napartovich, N. N. Yuryshv, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, *40*, R25.
- [35] M. Alagia, V. Aquilanti, D. Ascenzi, N. Balucani, D. Cappelletti, L. Cartechini, P. Casavecchia, F. Pirani, G. Sanchini, G. G. Volpi, *Israel Journal of Chemistry* **1997**, *37*, 329–342.
- [36] S. Ogawa, H. Yamaguchi, E. F. Holby, T. Yamada, A. Yoshigoe, Y. Takakuwa, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11*, 9159–9164.



- [37] I. E. Bauer, *Zeitschrift für Kristallographie* **1958**, *110*, 372–394.
- [38] G. Ehrlich, F. G. Hudda, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *44*, 1039–1049.
- [39] R. L. Schwoebel, E. J. Shipsey, *Journal of Applied Physics* **1966**, *37*, 3682–3686.
- [40] B. A. Joyce, *Reports on Progress in Physics* **1985**, *48*, 1637.
- [41] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, *Applied Physics Letters* **1993**, *62*, 657–659.
- [42] M. Werner, R. Locher, *Reports on Progress in Physics* **1998**, *61*, 1665.
- [43] M. Knudsen, *Annalen der Physik* **1909**, *333*, 999–1016.
- [44] M. Gamboa, M. Campos, L. A. Torres, *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2010**, *42*, 666–674.
- [45] K. Vékey, *Journal of Mass Spectrometry* **1996**, *31*, 445–463.
- [46] J. H. Gross, *Massenspektrometrie, Ein Lehrbuch*, Springer Spektrum, Berlin, **2013**.
- [47] R. A. Marcus, *The Journal of Chemical Physics* **1952**, *20*, 359–364.
- [48] H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig, H. Eyring, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1952**, *38*, 667.
- [49] L. Campbell, M. J. Brunger, D. C. Cartwright, P. J. O. Teubner, *Planetary and Space Science* **2004**, *52*, 815–822.
- [50] E. Kolodney, B. Tsipinyuk, A. Budrevich, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 9263–9275.
- [51] W. Paul, *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 780–789.
- [52] J. H. Batey, *Vacuum* **1987**, *37*, 659–668.
- [53] É. Mathieu, *Journal de Mathématiques Pures et Appliquées* **1868**, *13*, 137–203.
- [54] R. E. Pedder, R. A. Schaeffer, Resolution and Transmission of Quadrupoles: RF-DC and RF-Only Operation, Extral CMS, Pittsburgh, **1995**.
- [55] G. E. Johnson, T. Priest, J. Laskin, *ACS Nano* **2012**, *6*, 573–582.
- [56] J. Laskin, *International Journal of Mass Spectrometry* **2015**, *377*, 188–200.
- [57] G. E. Johnson, D. Gunaratne, J. Laskin, *Mass Spectrometry Reviews* **2016**, *35*, 439–479.
- [58] Z. Herman, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2003**, *14*, 1360–1372.

- [59] S.-S. Jester, D. Löffler, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *Surface Science* **2009**, *603*, 1863–1872.
- [60] H. Lipson, A. R. Stokes, *Nature* **1942**, *149*, 328–328.
- [61] T. Latychevskaia, S.-K. Son, Y. Yang, D. Chancellor, M. Brown, S. Ozdemir, I. Madan, G. Berruto, F. Carbone, A. Mishchenko, K. S. Novoselov, *Frontiers of Physics* **2018**, *14*, 13608.
- [62] *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure und Applied Chemistry (IUPAC), **2019**.
- [63] K. S. Krishnan, N. Ganguli, *Nature* **1939**, *144*, 667–667.
- [64] G. A. Slack, *Physical Review* **1962**, *127*, 694–701.
- [65] J. Weippert, J. Hauns, J. Bachmann, A. Böttcher, X. Yao, B. Yang, A. Narita, K. Müllen, M. M. Kappes, *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *149*, 194701.
- [66] B. Lersmacher, H. Lydtin, W. F. Knippenberg, *Chemie Ingenieur Technik - CIT* **1967**, *39*, 833–842.
- [67] L. C. F. Blackman, A. R. J. P. Ubbelohde, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1962**, *266*, 20–32.
- [68] P. Rothmund, *Journal of the American Chemical Society* **1936**, *58*, 625–627.
- [69] A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 476–476.
- [70] D. Cullen, E. Meyer, T. S. Srivastava, M. Tsutsui, *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* **1972**, 584–585.
- [71] E. Schrödinger, Nobel Lecture: The fundamental idea of wave mechanics, **1933**.
- [72] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
- [73] J. C. Slater, *Physical Review* **1929**, *34*, 1293.
- [74] W. Heisenberg, *Zeitschrift für Physik* **1926**, *38*, 411–426.
- [75] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1926**, *112*, 661–677.
- [76] D. R. Hartree in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, *Bd. 24*, Cambridge University Press, **1928**, S. 111–132.
- [77] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* **1930**, *62*, 795–805.
- [78] C. C. J. Roothaan, *Reviews of Modern Physics* **1951**, *23*, 69.

- [79] G. G. Hall, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1951**, *205*, 541–552.
- [80] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, 4. Aufl., Springer Fachmedien, Wiesbaden, **2015**.
- [81] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- [82] D. Rappoport, N. R. M. Crawford, F. Furche, K. Burke, *Comput. Inorg. Bioinorg. Chem* **2008**, *594*.
- [83] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [84] J. P. Perdew, *Physical Review B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [85] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [86] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [87] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [88] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Physical Review Letters* **2003**, *91*, 146401.
- [89] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [90] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789.
- [91] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [92] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [93] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [94] D. Peng, M. Reiher, *Theoretical Chemistry Accounts* **2012**, *131*.
- [95] D. Peng, N. Middendorf, F. Weigend, M. Reiher, *The Journal of Chemical Physics* **2013**, *138*, 184105.
- [96] Y. J. Franzke, N. Middendorf, F. Weigend, *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 104110.
- [97] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chemical Physics Letters* **1989**, *162*, 165–169.

- [98] S. G. Balasubramani, G. P. Chen, S. Coriani, M. Diedenhofen, M. S. Frank, Y. J. Franzke, F. Furche, R. Grotjahn, M. E. Harding, C. Hättig, A. Hellweg, B. Helmich-Paris, C. Holzer, U. Huniar, M. Kaupp, A. M. Khah, S. K. Khani, T. Müller, F. Mack, B. D. Nguyen, S. M. Parker, E. Perlt, D. Rappoport, K. Reiter, S. Roy, M. Rückert, G. Schmitz, M. Sierka, E. Tapavicza, D. P. Tew, C. van Wüllen, V. K. Voora, F. Weigend, A. Wodyński, J. M. Yu, *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 184107.
- [99] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *Journal of Cheminformatics* **2012**, *4*:17.
- [100] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [101] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **2002**, *362*, 511–518.
- [102] P. Deglmann, F. Furche, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 9535–9538.
- [103] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297.
- [104] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 4285–4291.
- [105] D. Strelnikov, „Persönliche Mitteilung“.
- [106] H. Schlichting, D. Menzel, *Review of Scientific Instruments* **1993**, *64*, 2013–2022.
- [107] H. Schlichting, D. Menzel, *Surface Science* **1992**, *272*, 27–33.
- [108] H. Schlichting, Diss., Technische Universität München (TUM), München, **1990**.
- [109] C. Kim, X.-M. Yan, J. M. White, *Review of Scientific Instruments* **2000**, *71*, 3502–3505.
- [110] R. J. Madix, G. Ertl, K. Christmann, *Chemical Physics Letters* **1979**, *62*, 38–41.
- [111] D. A. King, *Surface Science* **1975**, *47*, 384–402.
- [112] A. M. De Jong, J. W. Niemantsverdriet, *Surface Science* **1990**, *233*, 355–365.
- [113] P. A. Redhead, *Vacuum* **1962**, *12*, 203–211.
- [114] J. W. Niemantsverdriet, K. Markert, K. Wandelt, *Applied Surface Science* **1988**, *31*, 211–219.
- [115] D. L. S. Nieskens, A. P. Van Bavel, J. W. Niemantsverdriet, *Surface Science* **2003**, *546*, 159–169.
- [116] J. B. Miller, H. R. Siddiqui, S. M. Gates, J. N. Russell Jr, J. T. Yates Jr, J. C. Tully, M. J. Cardillo, *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 6725–6732.

- [117] A. J. Gellman, K. R. Paserba, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 13231–13241.
- [118] M. Roos, A. Breitruck, H. E. Hoster, R. J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 818–822.
- [119] G. H. Findenegg, T. Hellweg, *Statistische Thermodynamik*, Zweite Ausgabe, Springer Spektrum Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [120] J. Weippert, S. Ulaş, D. Strelnikov, A. Böttcher, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 28588–28600.
- [121] J. Weippert, V. Gewiese, A. Böttcher, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 28601–28612.
- [122] L. Zhang, T. Miyamachi, T. Tomanić, R. Dehm, W. Wulfhekel, *Review of Scientific Instruments* **2011**, *82*, 103702.
- [123] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **1983**, *50*, 1998–2001.
- [124] J. Bardeen, *Physical Review Letters* **1961**, *6*, 57–59.
- [125] A. Einstein, Nobel Lecture: Fundamental ideas and problems of the theory of relativity, **1921**.
- [126] H. B. Michaelson, *Journal of Applied Physics* **1977**, *48*, 4729–4733.
- [127] L. Meitner, *Zeitschrift für Physik* **1922**, *9*, 131–144.
- [128] P. Auger, *Comptes rendus de l'Académie des sciences* **1923**, *177*, 169.
- [129] D. Coster, R. d. L. Kronig, *Physica* **1935**, *2*, 13–24.
- [130] M. O. Krause, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1979**, *8*, 307–327.
- [131] A. Kotani, S. Shin, *Reviews of Modern Physics* **2001**, *73*, 203.
- [132] O. Fuchs, M. Zharnikov, L. Weinhardt, M. Blum, M. Weigand, Y. Zubavichus, M. Bär, F. Maier, J. D. Denlinger, C. Heske, M. Grunze, E. Umbach, *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 027801.
- [133] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, S. Kakar, M. M. Grush, T. A. Callcott, F. J. Himpsel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera, W. Riedl, F. Karg, *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 1451–1453.
- [134] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1979**, *1*, 2–11.
- [135] A. Jablonski, *Surface Science Reports* **2002**, *47*, 33–91.
- [136] M. Schmid, S. R. Kachel, B. P. Klein, N. Bock, P. Müller, R. Riedel, N. Hampp, J. M. Gottfried, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2019**, *31*, 094002.

- [137] EA 125 Energy Analyser; User's Guide, Version 2.1, Omicron NanoTechnology, Taunusstein, **2002**.
- [138] C. Tusche, Y.-J. Chen, C. M. Schneider, J. Kirschner, *Ultramicroscopy* **2019**, *206*, 112815.
- [139] L. Hudson, X-ray Transition Energies, NIST Standard Reference Database 128, **2003**.
- [140] M. O. Krause, J. G. Ferreira, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)* **1975**, *8*, 2007.
- [141] K. Siegbahn, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1985**, *36*, 113–129.
- [142] J. J. Yeh, I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, *32*, 1–155.
- [143] J. H. Scofield, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1976**, *8*, 129–137.
- [144] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, Heidelberg, **2003**.
- [145] A. J. Atkins, Diss., Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2013**.
- [146] Y. Xie, P. M. A. Sherwood, *Surface Science Spectra* **1992**, *1*, 253–258.
- [147] B. Mayer, S. Uhlenbrock, M. Neumann, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1996**, *81*, 63–67.
- [148] F. De Groot, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 31–63.
- [149] J. Topping, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1927**, *114*, 67–72.
- [150] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, C. D. Spataru, J. Graf, D.-H. Lee, S. G. Louie, A. Lanzara, *Physical Review B* **2005**, *71*, 161403.
- [151] L. A. Gonzalez, R. Larciprete, R. Cimino, *AIP Advances* **2016**, *6*, 095117.
- [152] D. Lovrić, B. Gumhalter, K. Wandelt, *Surface Science* **1992**, *278*, 1–8.
- [153] P. S. Halasyamani, K. R. Poeppelmeier, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 8427–8428.
- [154] J. B. Metson, *Surface and Interface Analysis* **1999**, *27*, 1069–1072.
- [155] J. Cazaux, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2000**, *113*, 15–33.
- [156] H. Yamauchi, K. Takagi, I. Yuito, U. Kawabe, *Applied Physics Letters* **1976**, *29*, 638–640.
- [157] B. V. Crist, *Surface Science Spectra* **1992**, *1*, 292–296.
- [158] J. C. De Vos, *Physica* **1954**, *20*, 690–714.

- [159] E. Brodu, M. Balat-Pichelin, J.-L. Sans, J. C. Kasper, *Acta Materialia* **2015**, *84*, 305–316.
- [160] L. G. AbdulHalim, M. S. Bootharaju, Q. Tang, S. Del Gobbo, R. G. AbdulHalim, M. Eddaoudi, D.-e. Jiang, O. M. Bakr, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 11970–11975.
- [161] E. Khatun, A. Ghosh, P. Chakraborty, P. Singh, M. Bodiuzzaman, P. Ganesan, G. Nataranjan, J. Ghosh, S. K. Pal, T. Pradeep, *Nanoscale* **2018**, *10*, 20033–20042.
- [162] A. M. Ferraria, A. P. Carapeto, A. M. B. do Rego, *Vacuum* **2012**, *86*, 1988–1991.
- [163] M. S. Bootharaju, S. M. Kozlov, Z. Cao, M. Harb, M. R. Parida, M. N. Hedhili, O. F. Mohammed, O. M. Bakr, L. Cavallo, J.-M. Basset, *Nanoscale* **2017**, *9*, 9529–9536.
- [164] C. Wang, R. Wang, J. Hauns, T. Fauster, *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 14167–14175.
- [165] W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger, J. V. Barth, *Nature chemistry* **2015**, *7*, 105–120.
- [166] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3090–3098.
- [167] A. Bhattarai, U. Mazur, K. W. Hipps, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 9386–9394.
- [168] A. Bhattarai, K. Marchbanks-Owens, U. Mazur, K. W. Hipps, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 18140–18150.
- [169] A. D. Adler, J. H. Green, M. Mautner, *Organic Mass Spectrometry* **1970**, *3*, 955–962.
- [170] F. Buchner, I. Kellner, W. Hieringer, A. Görling, H.-P. Steinrück, H. Marchbach, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 13082–13090.
- [171] G. Bussetti, M. Campione, M. Riva, A. Picone, L. Raimondo, L. Ferraro, C. Hogan, M. Palumbo, A. Brambilla, M. Finazzi, L. Duò, A. Sassella, F. Ciccacci, *Advanced Functional Materials* **2013**, *24*, 958–963.
- [172] V. B. Hermann, Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2018**.
- [173] G. Rojas, X. Chen, D. Kunkel, M. Bode, A. Enders, *Langmuir* **2011**, *27*, 14267–14271.
- [174] P. Schwerdtfeger, J. K. Nagle, *Molecular Physics* **2019**, *117*, 1200–1225.
- [175] F. London, *Transactions of the Faraday Society* **1937**, *33*, 8b.

- [176] J. R. De Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bièvre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure and Applied Chemistry* **2003**, *75*, 683–800.
- [177] S. Mathew, J. Yu, M. R. Johnston, J. S. Quinton, J. G. Shapter in 2008 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, IEEE, **2008**, S. 206–209.
- [178] N. Shafizadeh, L. Krim, S. Sorgues, B. Soep, *Chemical Physics Letters* **2002**, *357*, 37–44.
- [179] L. Zhang, M. Lepper, M. Stark, D. Lungerich, N. Jux, W. Hieringer, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 13066–13073.
- [180] M. Röckert, M. Franke, Q. Tariq, S. Ditze, M. Stark, P. Uffinger, D. Wechsler, U. Singh, J. Xiao, H. Marbach, H.-P. Steinrück, O. Lytken, *Chemistry - A European Journal* **2014**, 8948–8953.
- [181] J. Xiao, S. Ditze, M. Chen, F. Buchner, M. Stark, M. Drost, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, H. Marbach, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 12275–12282.
- [182] B. H. Northrop, J. E. Norton, K. N. Houk, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6536–6546.
- [183] J. Weippert, J. Hauns, J. Bachmann, J.-F. Greisch, A. Narita, K. Müllen, A. Böttcher, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 8236–8246.
- [184] T. Omiya, P. Poli, H. Arnolds, R. Raval, M. Persson, Y. Kim, *Chemical Communications* **2017**, *53*, 6148–6151.
- [185] C. L. Bianchi, V. Ragaini, M. G. Cattania, *Materials Chemistry and Physics* **1991**, *29*, 297–306.
- [186] A. C. Papageorgiou, S. Fischer, S. C. Oh, Özge Sağlam, J. Reichert, A. Wiengarten, K. Seufert, S. Vijayaraghavan, D. Écija, W. Auwärter, F. Allegretti, R. G. Acres, K. C. Prince, K. Diller, F. Klappenberger, J. V. Barth, *ACS Nano* **2013**, *7*, 4520–4526.
- [187] F. Widdascheck, A. A. Hauke, G. Witte, *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1808385.
- [188] H. Ishii, S. Hasegawa, D. Yoshimura, K. Sugiyama, S. Narioka, M. Sei, Y. Ouchi, K. Seki, Y. Harima, K. Yamashita, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1997**, *296*, 427–444.
- [189] L. Åsbrink, E. I. Lindholm, O. Edqvist, *Chemical Physics Letters* **1970**, *5*, 609–612.



- [190] P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edqvist, B.-Ö. Jonsson, E. Lindholm, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1971**, *6*, 191–202.
- [191] G. Lauth, T. Solomun, W. Hirschwald, K. Christmann, *Surface Science* **1989**, *210*, 201–224.
- [192] K. Jacobi, C. Astaldi, P. Geng, M. Bertolo, *Surface Science* **1989**, *223*, 569–577.
- [193] P. Godowski, J. Onsgaard, Z. Ryszka, Ł. Rok, Z. S. Li, *Surface Science* **2008**, *602*, 465–469.
- [194] J. C. Fuggle, T. E. Madey, M. Steinkilberg, D. Menzel, *Surface Science* **1975**, *52*, 521–541.
- [195] A. Wiengarten, K. Seufert, W. Auwärter, D. Ecija, K. Diller, F. Allegretti, F. Bischoff, S. Fischer, D. A. Duncan, A. C. Papageorgiou, F. Klappenberger, R. G. Acres, T. H. Ngo, J. V. Barth, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 9346–9354.
- [196] F. A. Cotton, Y. Kim, T. Ren, *Polyhedron* **1993**, *12*, 607–611.
- [197] M. A. S. Aquino, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *170*, 141–202.
- [198] B. Koslowski, H.-G. Boyen, C. Wilderotter, G. Kästle, P. Ziemann, R. Wahrenberg, P. Oelhafen, *Surface Science* **2001**, *475*, 1–10.
- [199] O. O. Kapitanova, E. Y. Kataev, D. Y. Usachov, A. P. Sirotina, A. I. Belova, H. Sezen, M. Amati, M. Al-Hada, L. Gregoratti, A. Barinov, H. D. Cho, T. W. Kang, G. N. Panin, D. Vyalikh, D. M. Itkis, L. V. Yashina, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 27915–27922.
- [200] S. Kwon, E.-S. Lee, H. Seo, K.-J. Jeon, C. C. Hwang, Y.-H. Kim, J. Y. Park, *Surface Science* **2013**, *612*, 37–41.
- [201] W. S. Hummers Jr, R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 1339–1339.
- [202] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lurf, *Chemical Physics Letters* **1998**, *287*, 53–56.
- [203] A. Lurf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4477–4482.
- [204] C. Su, K. P. Loh, *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 2275–2285.
- [205] V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlinos, K. S. Kim, R. Zboril, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 5464–5519.
- [206] J. Li, R. Güttinger, R. Moré, F. Song, W. Wan, G. R. Patzke, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 6124–6147.

- [207] Q. Daniel, R. B. Ambre, B. Zhang, B. Philippe, H. Chen, F. Li, K. Fan, S. Ahmadi, H. Rensmo, L. Sun, *ACS Catalysis* **2017**, *7*, 1143–1149.
- [208] T. Nakazono, A. R. Parent, K. Sakai, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 6325–6327.
- [209] A. L. Balch, Y. W. Chan, M. Olmstead, M. W. Renner, *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 2393–2398.
- [210] J. T. Groves, Y. Watanabe, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7836–7837.
- [211] Y. Mizutani, Y. Watanabe, T. Kitagawa, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 3439–3441.
- [212] L. Scudiero, D. E. Barlow, K. W. Hipps, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11899–11905.
- [213] D. Wechsler, M. Franke, Q. Tariq, L. Zhang, T.-L. Lee, P. K. Thakur, N. Tsud, S. Bercha, K. C. Prince, H.-P. Steinrück, O. Lytken, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 5667–5674.
- [214] J. M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 5644–5645.
- [215] R. P. Gupta, S. K. Sen, *Physical Review B* **1974**, *10*, 71.
- [216] R. P. Gupta, S. K. Sen, *Physical Review B* **1975**, *12*, 15.
- [217] S. Ninova, O. B. Malcioğlu, P. Auburger, M. Franke, O. Lytken, H.-P. Steinrück, M. Bockstedte, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 2105–2116.
- [218] T. Zhang, I. E. Brumboiu, V. Lanzilotto, J. Lüder, C. Grazioli, E. Giangriostomi, R. Ovsyannikov, Y. Sassa, I. Bidermane, M. Stupar, M. de Simone, M. Coreno, B. Ressel, M. Pedio, P. Rudolf, B. Brena, C. Puglia, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 26372–26378.
- [219] P. Madura, W. R. Scheidt, *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 3182–3184.
- [220] Z. Li, Y. Hu, T. Li, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2014**, *605*, 135–145.
- [221] H. Suhr, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **1989**, *9*, 7S–28S.
- [222] P. Patino, N. Sánchez, H. Suhr, N. Hernandez, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **1999**, *19*, 241–254.
- [223] T. Berndt, O. Böge, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2004**, *218*, 391–404.
- [224] A. J. Colussi, D. L. Singleton, R. S. Irwin, R. J. Cvetanovic, *The Journal of Physical Chemistry* **1975**, *79*, 1900–1903.

- [225] Y. Dai, S. Ni, Z. Li, J. Yang, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2013**, *25*, 405301.
- [226] J. Jung, H. Lim, J. Oh, Y. Kim, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8528–8531.
- [227] M. T. Greiner, L. Chai, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-H. Lu, *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 4557–4568.
- [228] V. M. Jiménez, A. Fernández, J. P. Espinós, A. R. González-Elipe, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1995**, *71*, 61–71.
- [229] E. Klevak, J. J. Kas, J. J. Rehr, *Physical Review B* **2014**, *89*, 085123.
- [230] J.-C. Dupin, D. Gonbeau, H. Benqlilou-Moudden, P. Vinatier, A. Levasseur, *Thin Solid Films* **2001**, *384*, 23–32.
- [231] A. Hess, E. Kemnitz, A. Lippitz, W. E. S. Unger, D. H. Menz, *Journal of Catalysis* **1994**, *148*, 270–280.
- [232] F. Bournel, C. Laffon, P. Parent, G. Tourillon, *Surface Science* **1996**, *350*, 60–78.
- [233] T. H. Lee, J. W. Rabalais, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1977**, *11*, 123–127.
- [234] C. D. Falk, J. J. Mooney, *Society of Automobile Engineers Transactions* **1980**, 1822–1832.
- [235] M. Roiaz, L. Falivene, C. Rameshan, L. Cavallo, S. M. Kozlov, G. Rupprechter, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *123*, 8112–8121.
- [236] G. A. Somorjai, G. Rupprechter, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1623–1638.
- [237] I. V. Yudanov, R. Sahnoun, K. M. Neyman, N. Rösch, J. Hoffmann, S. Schauerermann, V. Johánek, H. Unterhalt, G. Rupprechter, J. Libuda, H.-J. Freund, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *107*, 255–264.
- [238] S. Kaiser, F. Maleki, K. Zhang, W. Harbich, U. Heiz, S. Tosoni, B. A. J. Lechner, G. Pacchioni, F. Esch, *ACS Catalysis* **2021**, *11*, 9519–9529.
- [239] R. L. Palmer, J. N. Smith Jr, *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 1453–1463.
- [240] S. Bonanni, K. Ait-Mansour, M. Hugentobler, H. Brune, W. Harbich, *The European Physical Journal D* **2011**, *63*, 241–249.
- [241] P. Feulner, *Journal of Vacuum Science Technology* **1980**, *17*, 662.
- [242] H. Schlichting, D. Menzel, *Surface Science* **1993**, *285*, 209–218.
- [243] P. Feulner, D. Menzel, *Surface Science* **1985**, *154*, 465–488.
- [244] I. Langmuir, *Transactions of the Faraday Society* **1922**, *17*, 621–654.

- [245] G. K. Hori, L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis* **1975**, *38*, 335–350.
- [246] M. S. Chen, Y. Cai, Z. Yan, K. K. Gath, S. Axnanda, D. W. Goodman, *Surface Science* **2007**, *601*, 5326–5331.
- [247] S. M. McClure, D. W. Goodman, *Chemical Physics Letters* **2009**, *469*, 1–13.
- [248] D. Vogel, C. Spiel, Y. Suchorski, A. Urich, R. Schlögl, G. Rupprechter, *Surface Science* **2011**, *605*, 1999–2005.
- [249] E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2019**.
- [250] Z. Paál, R. Schlögl, G. Ertl, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1992**, *88*, 1179–1189.
- [251] P. R. Norton, P. J. Richards, *Surface Science* **1975**, *49*, 567–576.
- [252] D. M. Collins, W. E. Spicer, *Surface Science* **1977**, *69*, 114–132.

# Publikationsliste

- Jürgen Weippert, **Jakob Hauns**, Julian Bachmann, Artur Böttcher, Xuelin Yao, Bo Yang, Akimitsu Narita, Klaus Müllen, Manfred M. Kappes: A TPD-based determination of the graphite interlayer cohesion energy, *Journal of Chemical Physics* **2018**, *149*, 194701.
- Jürgen Weippert, **Jakob Hauns**, Julian Bachmann, Artur Böttcher, Xuelin Yao, Bo Yang, Akimitsu Narita, Klaus Müllen, Manfred M. Kappes: Erratum: A TPD-based determination of the graphite interlayer cohesion energy, *Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 229902.
- Jürgen Weippert, **Jakob Hauns**, Julian Bachmann, Jean-Francois Greisch, Akimitsu Narita, Klaus Müllen, Artur Böttcher, Manfred M. Kappes: Oligomerization of Dehydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Highly Oriented Pyrolytic Graphite, *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 8236-8246.
- Can Wang, Ruimei Wang, **Jakob Hauns**, Thomas Fauster: Self-metalation of Porphyrins by Cobalt Oxide: Photoemission Spectroscopic Investigation, *Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 14167-14175.
- Artur Böttcher, Ruth Schwaiger, Tobias M. Pazdera, Daniela Exner, **Jakob Hauns**, Dmitry Strel'nikov, Sergei Lebedkin, Roland Groeger, Friedrich Esch, Barbara A. J. Lechner, Manfred M. Kappes: Nanoscale patterning at the Si/SiO<sub>2</sub>/graphene interface by focused He(+)beam, *Nanoscale* **2020**, *31*, 505302.
- Jürgen Weippert, Philipp Huber, **Jakob Hauns**, Akimitsu Narita, Klaus Müllen, Konstantin Y. Amsharov, Artur Böttcher, Manfred M. Kappes: Comparative Study of Direct and Graphite-Mediated Oxidation of Large PAHs, *Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *150*, 8163-8176.



# Betreute Studienarbeiten

Im Verlauf dieser Arbeit wurden mehrere Bachelor- und Vertieferarbeiten betreut, deren Ergebnisse teilweise in diese Arbeit eingeflossen sind:

- Julian Wüst (2018): Atomare Oxidation von Geflechtem aus Kohlenstoffnanoröhren unter Ultrahochvakuumbedingungen (Bachelorarbeit); Thema wurde nicht in Dissertation dargestellt.
- Manuel Kraft (2018): Bildung und Charakterisierung von Nickel-Tetraphenylporphyrin-Filmen auf HOPG (Vertieferarbeit); Bedeckungsabhängigkeiten und Massenspektren des NiTPP sind enthalten
- Lisa Kruchten (2018): Experimenteller Teil der Arbeit durchgeführt, bisher keine Abgabe des Berichts (Vertieferarbeit).
- Lars Debatin (2019): Oxidation von Porphyrin auf HOPG (Bachelorarbeit); enthält Massenspektren und Bedeckungsabhängigkeiten des H<sub>2</sub>TPP.
- Johannes Werner (2020): Abscheidung von Platin-haltigen Ionen (Bachelorarbeit); Thema wurde nicht in Dissertation dargestellt.