

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Lehrstuhl für Physikalische Chemie

REMPI-ToF als isomerenselektive Analysemethode  
in der heterogenen Katalyse

Andreas Winbauer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität  
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Hubert Gasteiger  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Ulrich K. Heiz  
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Die Dissertation wurde am 05.03.2015 bei der Technischen Universität München  
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 15.04.2015 angenommen.



# ABSTRACT

A newly developed REMPI time-of-flight mass spectrometer as a selective method of analysis in heterogeneous catalysis was planned and built, which is capable to perform temperature programmed desorption measurements. The electric fields and ion trajectories were simulated and the software necessary for the computer-control of the apparatus was written. Furthermore, the UHV system was extended by a home-built electron gun and improvements in the heating system; both were successfully tested.

First, measurements in the gas phase and on a copper surface were performed. In the following TPD spectra of benzene on Pd(643) and Pt(111) were recorded to evaluate the sensitivity of the REMPI-ToF-MS by the comparison with a commercial EI quadrupole mass spectrometer. In addition, measurements of the constitutional isomers of ethylbenzene and para-xylene on Pt(111) were carried out to demonstrate the selectivity of the ionization. It was shown that the REMPI-ToF-MS is able to discriminate between those isomers, in contrast to the ionization with electrons. The REMPI-ToF-MS proved to be a successful selective method of measurement for heterogeneous catalysis.

# KURZFASSUNG

Als eine selektive Analysemethode in der heterogenen Katalyse wurde ein REMPI-Flugzeitmassenspektrometer entwickelt und aufgebaut, welches in der Lage ist temperaturgesteuerte Desorptionmessungen vorzunehmen. Zudem wurde die dazu benötigte Software geschrieben und Simulationen der elektrischen Felder sowie der Ionenflugbahnen durchgeführt. Des Weiteren wurde die UHV-Anlage um eine selbst gebaute Elektronenkanone und Verbesserungen im Heizsystem erweitert, welche auch erfolgreich getestet wurden.

Erste Testmessungen wurden in der Gasphase und auf einer Kupferoberfläche durchgeführt. Anhand von TPD-Messungen von Benzol auf Pd(643) und Pt(111) wurde die Sensitivität des REMPI-ToF-MS mit der eines kommerziellen EI Quadrupolmassenspektrometers verglichen. Außerdem wurden Selektivitätsmessungen mit den Konstitutionsisomeren Ethylbenzol und para-Xylol an Pt(111) vorgenommen, in welchen gezeigt werden konnte, dass das REMPI-ToF-MS im Gegensatz zum EI-QMS in der Lage ist, zwischen diesen zu unterscheiden. Das REMPI-ToF-MS stellte sich somit als eine erfolgreiche selektive Messmethode für die heterogene Katalyse heraus.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>5</b>
2.1	Übersicht der UHV-Kammern . . . . .	5
2.1.1	Hauptkammer . . . . .	6
2.1.2	Time-of-Flight-Kammer . . . . .	8
2.2	Testprobenhalter der ToF-Kammer . . . . .	11
2.3	Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	13
2.3.1	Geometrie und allgemeine Eigenschaften . . . . .	13
2.3.2	REMPI-ToF-Messungen in der Gasphase . . . . .	18
2.3.3	LabVIEW-Programme für das Flugzeitmassenspektrometer . . . . .	22
	a) Wellenlängenscans . . . . .	22
	b) TPD-Messungen . . . . .	25
2.4	Kristallheizung . . . . .	28
2.5	Heizdrähte . . . . .	30
2.6	Elektronenkanone . . . . .	35
2.7	Lasersystem . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Experimentelle Techniken</b>	<b>43</b>
3.1	Auger-Elektronen-Spektroskopie . . . . .	43
3.2	REMPI . . . . .	47
3.3	Flugzeit-Massenspektrometrie . . . . .	52
3.4	Temperaturgesteuerte Desorptionsmessungen . . . . .	57

---

<b>4 Einkristalle</b>	<b>61</b>
4.1 Pt(111) . . . . .	61
4.1.1 Auger-Spektrum . . . . .	61
4.1.2 Reinigungsprozeduren . . . . .	62
4.2 Pd(643) . . . . .	66
4.2.1 Auger-Spektrum . . . . .	67
4.2.2 Reinigungsprozeduren . . . . .	68
<b>5 Ergebnisse</b>	<b>71</b>
5.1 Wellenlängenscans verschiedener Aromaten . . . . .	71
5.1.1 Benzol . . . . .	72
5.1.2 Xylole und Ethylbenzol . . . . .	74
a) Meta-Xylol . . . . .	74
b) Para-Xylol . . . . .	76
c) Ethylbenzol . . . . .	77
5.2 TPD-Messungen . . . . .	80
5.2.1 Auf Cu-Dummykristall . . . . .	81
5.2.2 Auf Pd(643) . . . . .	84
5.2.3 Auf Pt(111) . . . . .	92
a) Benzol . . . . .	92
b) Para-Xylol bzw. Ethylbenzol . . . . .	99
c) Para-Xylol und Ethylbenzol . . . . .	105
<b>6 Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>111</b>
6.1 Zusammenfassung . . . . .	111
6.2 Ausblick . . . . .	113
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>129</b>
<b>Danksagung</b>	<b>139</b>

# 1 EINLEITUNG

Katalyse spielt in der chemischen Industrie eine tragende Rolle. Schätzungsweise werden zwischen 85 bis 90% aller Produkte der chemischen Industrie durch katalytische Prozesse erzeugt [1]. Ein Katalysator beschleunigt chemische Reaktionen oder ermöglicht diese erst, indem er deren Aktivierungsenergie herabsetzt. Die drei wichtigsten Arten von Katalysatoren sind dabei homogene, heterogene und Bio-Katalysatoren. Bei der homogenen Katalyse befinden sich sowohl die Reaktanten, als auch der Katalysator in gleicher Phase (beide gasförmig bzw. flüssig). Bei Bio-Katalysatoren handelt es sich zum Beispiel um Enzyme. Heterogene Katalysatoren liegen meist als Feststoffe während des katalytischen Prozesses vor und unterstützen die Reaktion gasförmiger oder flüssiger Moleküle [1].

Eine heterogene katalytische Reaktion beginnt gewöhnlich mit der Adsorption der zu reagierenden Gase auf der Katalysatoroberfläche. Dort werden innermolekulare Bindungen geschwächt oder gar aufgebrochen. Anschließend reagieren die Adsorbate auf der Oberfläche miteinander. Danach desorbieren die entstandenen Produkte wieder von der Katalysatoroberfläche und der Kreislauf beginnt erneut mit der Adsorption des Ausgangsstoffes [2].

Eine weitere Eigenschaft von Katalysatoren, welche gezielt ausgenutzt werden kann, ist deren Selektivität. Existieren mehrere mögliche Reaktionswege für die zu reagierenden Substanzen, so kann durch einen geeigneten Katalysator einer dieser Reaktionswege bevorzugt werden und Folgereaktionen unterdrückt werden. Dadurch können unerwünschte Abfallprodukte stark reduziert oder weitgehend vermieden werden [3].

Wichtige Kenngrößen für katalytische Reaktionen sind zum Beispiel die *atom*

*efficiency* [4] oder die *atom economy* [5], welche das Verhältnis des molekularen Gewichts des gewünschten Produkts zu dem molekularen Gewicht aller Substanzen, welche an der stöchiometrischen Gleichung der Reaktion beteiligt sind, beschreiben. Bei katalytischen Prozessen können Werte bis zu 100% erreicht werden, das heißt die Reaktion hinterlässt keinerlei Abfallprodukte.

Um die Funktionsweise verschiedener Modellkatalysatoren zu studieren, werden dazu definierte Umgebungen geschaffen. Indem diese zum Beispiel in einer UHV<sup>1</sup>-Kammer untersucht werden, lassen sich störende Fremdeinflüsse weitgehend vermeiden [6]. Unter solchen Bedingungen werden nicht nur Metalloberflächen sondern auch Metallnanopartikel bzw. Metallcluster auf Oxidschichten erforscht, welche eine höhere Aktivität als deren Einkristalle aufweisen können [7].

Eine sehr geläufige Methode, um Katalysatoren im UHV zu untersuchen, ist hierbei die sogenannte thermische Desorptionssmessung, bei welcher die desorbierenden Substanzen mittels eines Quadrupolmassenspektrometers detektiert werden [8]. Diese Kombination wird auch in dieser Arbeit als Vergleichssystem verwendet. Eine weitere Möglichkeit die Moleküle von der Oberfläche zu desorbieren, besteht darin, diese mittels Laserlicht (zum Beispiel REMPI<sup>2</sup>) oder Elektronenbeschuss anzuregen bzw. den Einkristall zu heizen [9–16]. Um die desorbierten Moleküle zu detektieren wird unter anderem auch bereits REMPI Verbindung mit einem Flugzeitmassenspektrometer verwendet [17–19]. Ebenso wird bereits mit der in dieser Arbeit verwendeten Kombination aus temperaturgesteuerten Desorptionssmessungen und einem REMPI-Flugzeitmassenspektrometer gearbeitet [20]. Dabei werden allerdings nicht die besonderen selektiven Eigenschaften eines REMPI-Flugzeitmassenspektrometers ausgenutzt, welche dazu verwendet werden können, zwischen mehreren desorbierenden Isomeren zu unterscheiden (siehe Kapitel 5). *Creighton et al.* verwenden die REMPI-Technik um nachzuweisen, dass es sich bei deren desorbierender Spezies um Methylradikale handelt, indem sie versuchen, die Desorbate resonant bzw. nicht-resonant zu ionisieren [20].

---

1 UHV: Ultra-Hoch-Vakuum.

2 REMPI: *resonance enhanced multiphoton ionization*: resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation.

In dieser Arbeit werden größere (aromatische) Moleküle, welche auch in der chemischen Industrie zum Einsatz kommen, und an Hand derer das Potential des REMPI-Flugzeitmassenspektrometers als Analysemethode untersucht. Dabei wird die Sensitivität des neu entwickelten REMPI-Flugzeitmassenspektrometers mit der eines kommerziellen Quadrupolmassenspektrometers verglichen. Außerdem wird demonstriert, dass das Flugzeitmassenspektrometer mittels REMPI im Gegensatz zu einem Quadrupolmassenspektrometer, welches die Moleküle über Elektronenstoß ionisiert, in der Lage ist, zwischen Konstitutionsisomeren zu unterscheiden. Dies macht das REMPI-Flugzeitmassenspektrometer als selektive Analysemethode in der heterogenen Katalyse interessant.

Im zweiten Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über die UHV-Apparatur gegeben, welche in dieser Arbeit verwendet worden ist. Anschließend wird ein Testprobenhalter vorgestellt, welcher in der Aufbauphase der Kammer des Flugzeitmassenspektrometers eingesetzt worden ist. Daraufhin wird auf die Geometrie sowie die Funktionsweise des neu aufgebauten Flugzeitmassenspektrometers und der dazu benötigten LabVIEW-Programme eingegangen. Außerdem werden die Kristallheizung, Änderungen an den Heizdrähten, eine eigens für diese UHV-Anlage entwickelte Elektronenkanone sowie das verwendete Lasersystem beschrieben.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken. Diese sind zum einen die Auger-Elektronen-Spektroskopie, welche verwendet wird, um die Oberflächenreinheit der Einkristalle zu überprüfen. Zum anderen wird erklärt, wie die resonante Mehrphotonenionisation in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer funktioniert. Des Weiteren werden die theoretischen Grundlagen der temperaturgesteuerten Desorptionmessungen kurz aufgegriffen.

Im vierten Kapitel werden die Metalleinkristalle beschrieben, welche in dieser Arbeit verwendet worden sind. Dabei handelt es sich um einen Platineinkristall mit der Oberflächenorientierung (111) und einen Palladiumeinkristall mit der Oberflächenorientierung (643). Es wird dabei auf deren Verunreinigungen in den Augerspektren sowie auf die Besonderheiten der (643)-Orientierung eingegangen.

Im fünften Kapitel werden schließlich die experimentellen Ergebnisse präsentiert. Diese sind zum einen Wellenlängenscans im ultravioletten Spektralbereich für die

Substanzen Benzol, meta-Xylol, para-Xylol und Ethylbenzol. Zum anderen werden anschließend die temperaturgesteuerten Desorptionmessungen jener Substanzen von einer Kupferoberfläche, des Palladiumeinkristalls und des Platineinkristalls sowie Mischungen aus para-Xylol und Ethylbenzol von der Pt(111)-Oberfläche vorgestellt. An Hand der Messungen dieser Konstitutionsisomere wird die Selektivität des REMPI-Flugzeitmassenspektrometers demonstriert.

## 2 EXPERIMENTELLER AUFBAU

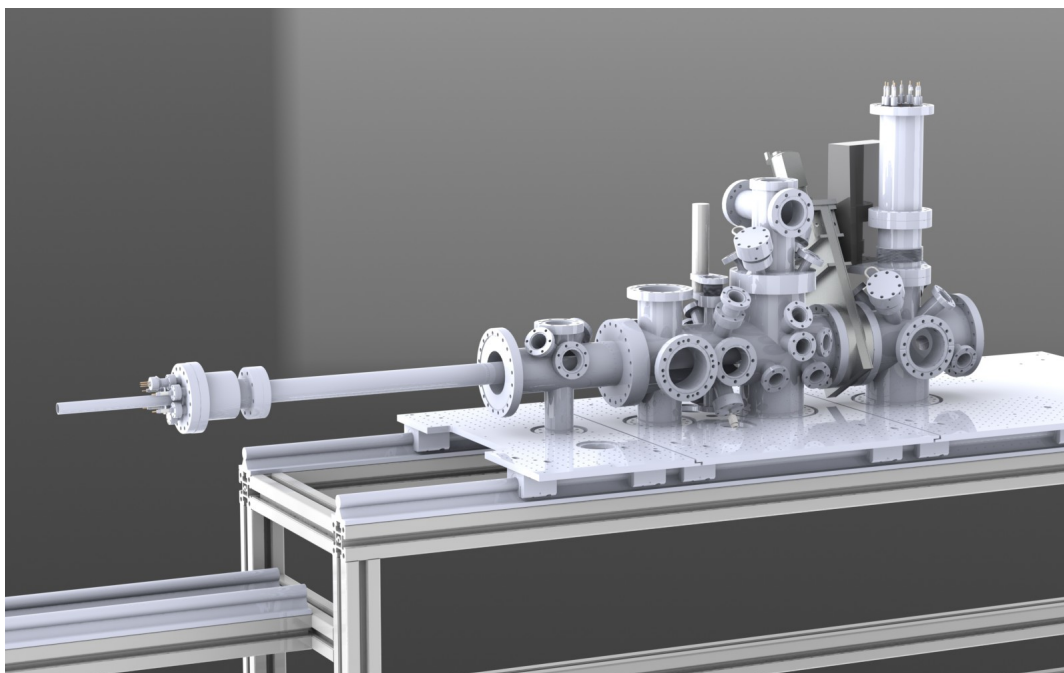
Im Laufe dieser Doktorarbeit ist eine experimentelle Apparatur entwickelt worden, die es ermöglichen soll, photochemische Prozesse sowie thermische Desorptionmessungen an Einkristalloberflächen und Modellkatalysatoren vornehmen zu können. Dazu ist eine UHV-Anlage aufgebaut worden, die es erlaubt, Drücke weniger als  $1,0 \times 10^{-10}$  mbar zu erzeugen, um möglichst definierte und reproduzierbare Bedingungen bei den einzelnen Experimenten zu gewährleisten.

Das notwendige Vakuum in dieser Anlage wird nicht nur von Turbomolekularpumpen erzeugt bzw. gehalten, sondern außerdem durch eine Ionengetter- sowie eine Titansublimationspumpe unterstützt. Zusätzlich muss die komplette Apparatur für zwei bis drei Tage auf ungefähr  $140\text{ °C}$  erhitzt werden. Dies dient dazu, Verunreinigungen (hauptsächlich Wasser) von den Kammerwänden zu entfernen, da diese durch langsames Ausgasen den Druck in der Kammer erhöhen würden.

Die Anlage ermöglicht unter anderem durch ein angebautes Kühlsystem mit flüssigem Stickstoff, die zu untersuchenden Einkristalle auf eine Temperatur von ca.  $80\text{ K}$  abzukühlen, sowie diese auf Temperaturen bis zu  $2000\text{ K}$  zu heizen. Eine detaillierte Beschreibung des Kühlsystems, des Dreifachprobenhalters sowie einen Großteil der sogenannten Hauptkammer werden in der Dissertation von *Josef Kiermaier* [21] beschrieben.

### 2.1 Übersicht der UHV-Kammern

Zu Beginn dieser Arbeit hat nur ein Teil der verwendeten UHV-Anlage existiert, welcher im Folgenden als Hauptkammer bezeichnet wird. Der Abschnitt in dem sich das Flugzeit- (*Time-of-Flight*-) Massenspektrometer befindetet, ist zunächst separat mit



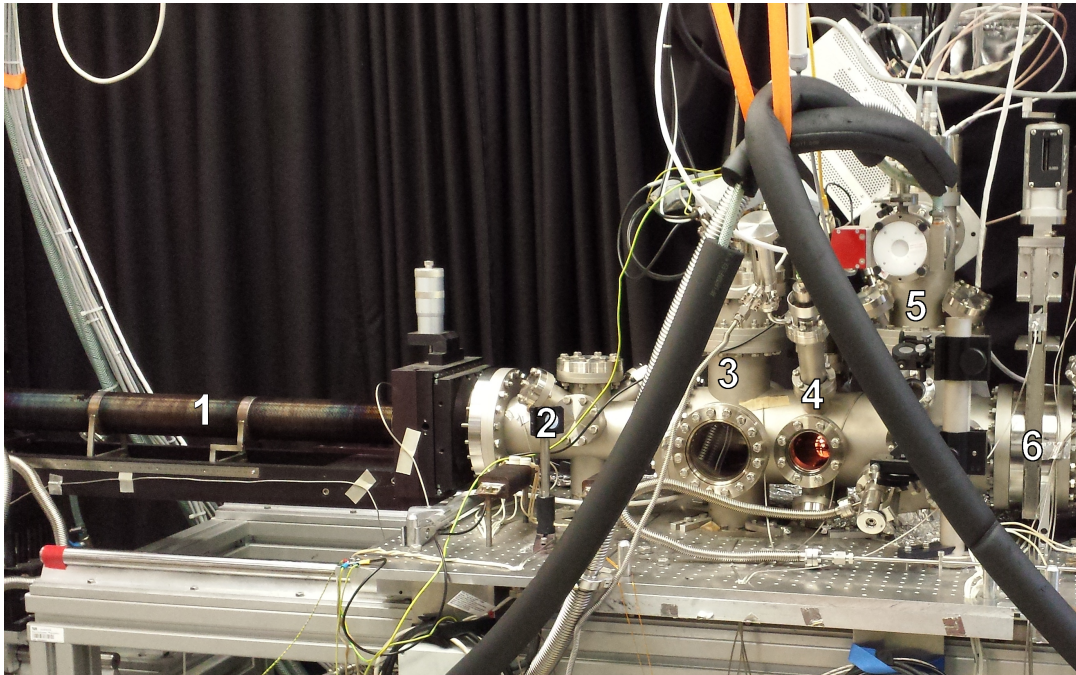
**Abbildung 2.1:** 3D-CAD Modell der UHV-Anlage. Links der Manipulator, in der Mitte die FTIR-Kammer und die Präparations-/Analyse-Kammer. Auf der rechten Seite die ToF-Kammer, durch ein UHV Gate abgetrennt.

einem eigens dafür angefertigten Probenhalter (siehe Abschnitt 2.2) betrieben worden. Eine Übersicht über die einzelnen Kammern wird in Abbildung 2.1 gegeben. Darin ist das Grundgestell aus Aluminiumprofilen zu erkennen, auf denen die einzelnen Kammerstücke auf beweglichen Aluminiumplatten montiert sind. Der linke Teil der Anlage, vom Manipulator bis zum Gate in der rechten Bildhälfte ist die sogenannte Hauptkammer, der rechte Teil stellt die ToF-Kammer dar.

### 2.1.1 Hauptkammer

Die Hauptkammer besteht wiederum aus mehreren einzelnen Kammern und Abschnitten. In Abbildung 2.2 wird diese mit all ihren Komponenten und Messinstrumenten genauer betrachtet. Eine genaue Beschreibung findet sich außerdem in der Dissertation von *Josef Kiermaier* [21] und der Masterarbeit von *Sebastian Kollmannsberger* [22]. Auf der linken Seite der Abbildung ist der Manipulator zu sehen (1), an dem der Probenhalter montiert ist, an welchem die Einkristalle befestigt sind. Dieser stammt





**Abbildung 2.2:** Foto der Hauptkammer. Zu sehen sind: (1) der Manipulator, (2) die FTIR-Kammer, (3) das Auger-Spektrometer und der Bereich für die Cluster Deposition, (4) die *e-Gun*, *Sputter-Gun* und der *MBD*, (5) das QMS und das Leckventil und (6) das UHV-Gate.

von der Firma VAb Vakuumanlagenbau GmbH, hat in der z-Achse einen Hub von 1000 mm, in der x- und y-Achse einen Hub von 50 mm und lässt sich um 360° um die Mittelachse der Anlage rotieren. Dadurch können die Einkristalle an jede beliebige Position in der Anlage manövriert werden. In der Mitte (2) der Abbildung befindet sich die FTIR-Kammer (Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer), an welche in Zukunft ein FTIR-Spektrometer montiert werden soll. Auf diese folgt die sogenannte Präparations- und Analysekammer. Dort befinden sich mehrere Instrumente zur Reinigung und Charakterisierung der Einkristalle.

Auf der Oberseite der Kammer ist ein Auger-Spektrometer (CMA 100, Omicron Nanotechnology GmbH) (3) montiert, welches durch eine Lineardurchführung in Messposition gebracht werden kann. Es wird verwendet, um die Oberfläche der Einkristalle auf Verunreinigungen durch Fremdelemente zu untersuchen. Horizontal dazu befinden sich die Flanschverbindungen, durch welche in Zukunft eine Verbindung

mit einer Clusterquelle realisiert werden soll, um Metallcluster auf den Einkristallen deponieren zu können.

Eine Flanschreihe weiter rechts (4) befindet sich eine sogenannte *Sputter-Gun* (IQE 11/35, specs GmbH). Diese beschleunigt positiv geladene Argon Ionen auf die Kristalloberfläche um dadurch Verunreinigungen von dieser abzutragen. Auf der Oberseite ist an einer Lineardurchführung eine eigens konstruierte Elektronenkanone (*e-Gun*) montiert. Diese dient dazu, die Einkristalle ohne die eigentliche Kristallheizung auf sehr hohe Temperaturen von bis zu 2000 K zu erhitzen. Eine ausführliche Beschreibung dieser Komponente wird in Abschnitt 2.6 gegeben. Des Weiteren wird an diese Position noch ein *Molecular-Beam-Doser* (MBD) angebracht werden, um die Kristalloberfläche kontrolliert mit einer genau berechneten Menge eines Gases bedecken zu können.

Ganz rechts auf der Analysekommer (5) befindet sich ein Quadrupolmassenspektrometer (QMA 430, Pfeiffer Vacuum GmbH), welches beispielsweise für temperaturgesteuerte Desorptionsmessungen (TPDs<sup>1</sup>) verwendet wird.

### 2.1.2 Time-of-Flight-Kammer

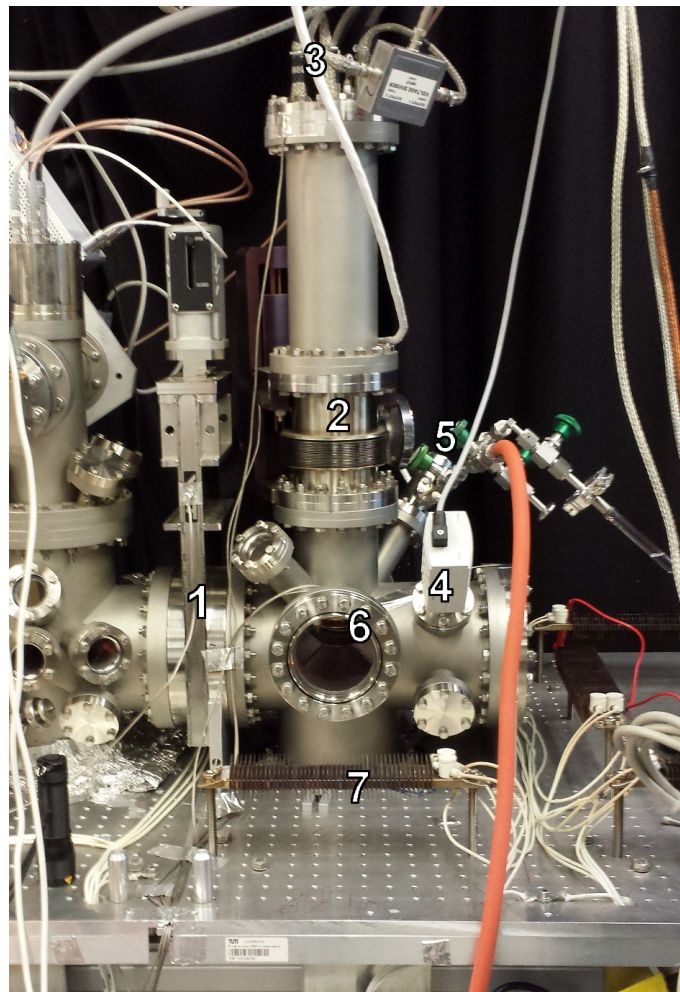
Die Kammer, in der das Flugzeitmassenspektrometer betrieben wird, ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Diese kann durch ein UHV-Gate (1) von der Hauptkammer abgetrennt werden, um beispielsweise in der Hauptkammer Kristallreinigungsprozeduren durchzuführen oder Experimente ablaufen zu lassen, ohne die ToF-Kammer zu verunreinigen.

Das Massenspektrometer hängt vertikal in der Kammer und ist am oberen Flansch (3) befestigt, an welchem auch sämtliche elektrischen Durchführungen angebracht sind, um die jeweils benötigten Spannungen an den einzelnen Ionenoptiken des Massenspektrometers anlegen zu können. Mittels einer Lineardurchführung (2) kann dieser Flansch zusammen mit dem Massenspektrometer sehr genau über dem Probenhalter positioniert werden, um zum Beispiel Desorptionsmessungen vorzunehmen.

Außerdem sind zwei Druckmessgeräte an die Kammer angeschlossen, welche in

---

<sup>1</sup> TPD: *temperature programmed desorption*.



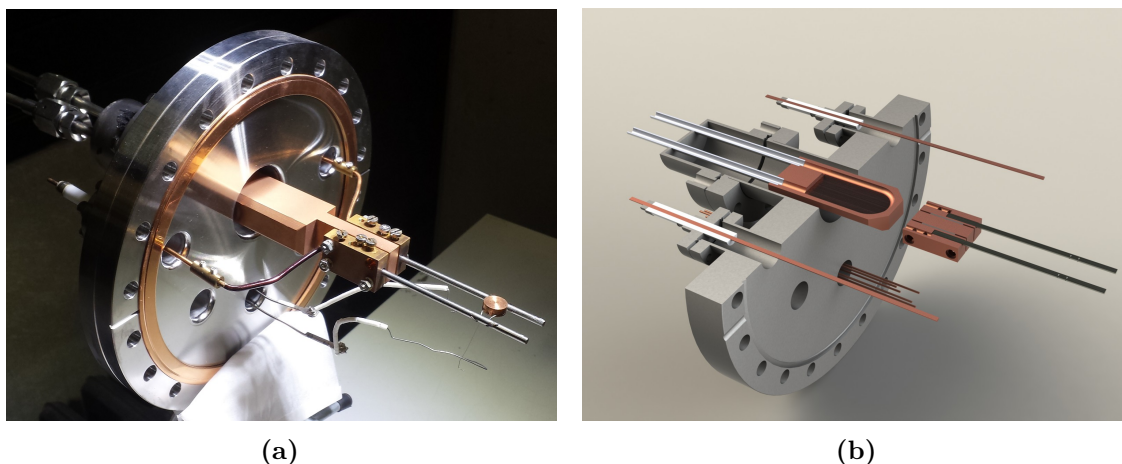
**Abbildung 2.3:** Foto der ToF-Kammer. Zu sehen sind: (1) das UHV-Gate, (2) die Lineardurchführung, (3) der Endflansch mit den elektrischen Durchführungen, (4) die Pirani/Bayard-Alpert Messröhre, (5) das Leckventil mit der provisorischen Gaslinie, (6) das Sichtfenster und (7) die Ausheizelemente.

Abbildung 2.3 an Position (4) zu erkennen sind: An der Kammervorderseite eine Pirani/Bayard-Alpert Messröhre (PBR 260, Pfeiffer Vacuum GmbH) und an der Rückseite eine Heißkathode (Varian Inc.). Des Weiteren ist an einem Flansch (5) ein Leckventil (UDV 046, Pfeiffer Vacuum GmbH) montiert, durch welches die zu untersuchenden Substanzen gasförmig über eine provisorische Gaslinie in die Kammer eingelassen werden können.

Durch das große Sichtfenster (6) (DN 100 CF Kodial, VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH) in der Mitte der Abbildung wird, während das Flugzeitmassenspektrometer in Betrieb ist, der Strahl des Ionisierungslasers in die Kammer eingekoppelt. Auf der Rückseite der Kammer befindet sich ein baugleiches Sichtfenster, durch welches der Laserstrahl die Kammer wieder verlässt und auf einen Detektor trifft, um die Intensität des Laserstrahls zu messen. Im vorderen Bereich der Vakuumkammer (7) sind die Heizelemente zu erkennen, die für den Ausheizvorgang der gesamten Anlage benötigt werden.

## 2.2 Testprobenhalter der ToF-Kammer

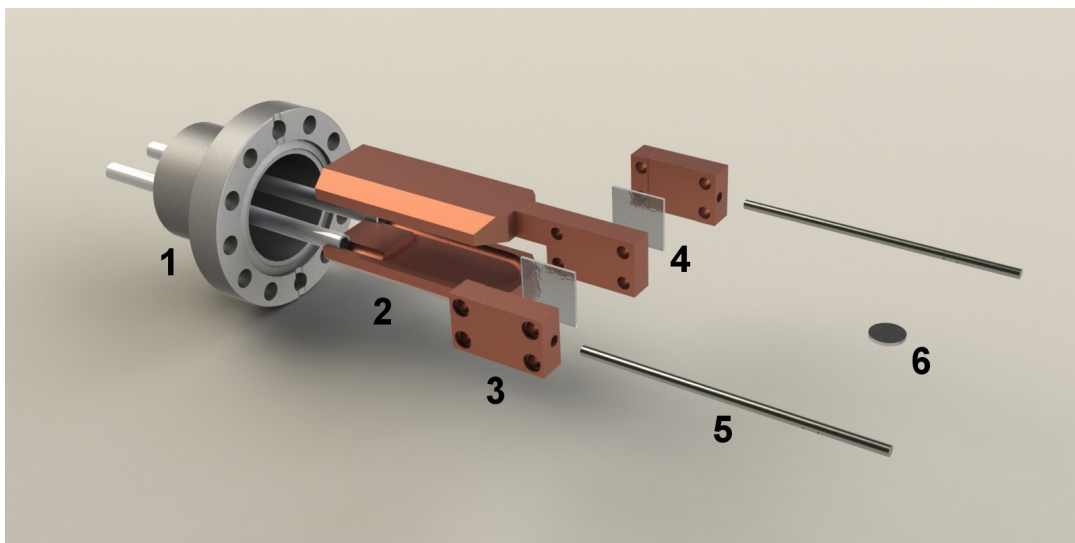
Da es sich bei dem Flugzeitmassenspektrometer um die Erweiterung einer bereits bestehenden Apparatur handelt, sind die Hauptkammer und die *Time-of-Flight*-Kammer anfangs noch nicht über das UHV-Gate verbunden gewesen. Um das Massenspektrometer getrennt von der Hauptkammer testen und feinjustieren zu können, ist extra ein Probenhalter konstruiert worden, welcher an der Seite der Kammer befestigt worden ist, an der sich nun das UHV-Gate befindet. In Abbildung 2.4 wird dieser Probenhalter dargestellt, zum einen ein Foto in der Draufsicht 2.4(a) und zum anderen ein Schnittmodell eines 3D-CAD Modells entlang der Mittelachse des Kühlkörpers 2.4(b).



**Abbildung 2.4:** (a) Foto des Testprobenhalterflansches mit fertig montierter Probe, Heizdrähten und Thermoelementdrähten. (b) 3D-CAD Schnittmodell entlang der Mittelachse des Kühlkörpers.

Der Probenhalter besteht aus einem CF150-Flansch, an dem 20 mm zu seiner Mittelachse verschoben ein CF40-Flansch angeschweißt worden ist, an welchem wiederum der Kühlkörper befestigt worden ist. Außerdem sind fünf CF16-Flanschverbindungen angebracht worden, von welchen zwei der Stromzufuhr für die Widerstandsheizung der Wolframdrähte dienen, mit denen der Kristall befestigt wird. Eine ist für die Durchführungen der Thermoelemente vorgesehen, die anderen beiden bleiben unbe-





**Abbildung 2.5:** Explosionsansicht des Testprobenhalters: (1) Montageflansch mit Kühlrohren, (2) Kupferkühlkörper, (3) Kupferhalteblöcke, (4) Saphirscheiben, (5) Molybdänstäbe und (6) Kristall.

legt. Eine genauere Darstellung des Kühlkörpers findet sich in der Explosionsansicht in Abbildung 2.5.

Um eine Abkühlung der Probe auf Flüssigstickstofftemperatur zu realisieren, ist der Kühlkörper des Probenhalters auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit aus Kupfer gefertigt worden. Dazu ist in zwei Kupferstücke jeweils ein Hohlraum gefräst worden, welcher als Reservoir für den flüssigen Stickstoff dient. Anschließend sind diese Kupferterteile zusammen hartgelötet und mit zwei 1/4“-Rohren verbunden worden, welche wiederum an einen CF40-Flansch geschweißt worden sind. Am vorderen Ende des oberen Kupferblocks befinden sich jeweils seitlich zwei 1 mm dicke Saphirscheiben, welche der elektrischen Isolation bei gleichzeitig guter thermischer Leitfähigkeit dienen. An der Außenseite sind mittels vier M2-Edelstahlschrauben zwei weitere Kupferstücke befestigt, an welchen jeweils eine Molybdänstange angebracht ist. Diese Molybdänstangen besitzen am vorderen Ende je zwei Löcher ( $\varnothing = 0,5$  mm) in einem Abstand von 6 mm, zwischen denen ein „Dummy“-Kristall mit zwei Wolframdrähten ( $\varnothing = 0,4$  mm) eingespannt worden ist. Dieser Halter wird dann an den CF40-Flansch montiert, der sich in der Vertikalen 20 mm über der Mittelachse des CF150-Flansches befindet (siehe Abbildung 2.4(a)).

## 2.3 Flugzeitmassenspektrometer

Ein Großteil dieser Arbeit nimmt der Aufbau und die Entwicklung eines Flugzeitmassenspektrometers, welches in der Lage sein soll, Desorptionsmessungen von Oberflächen durchzuführen, in Anspruch. Dieses soll mit seiner leicht veränderten Geometrie die Implementierung gepulster Düsen bei einer genügend hohen Auflösung ermöglichen. In diesem Kapitel wird auf diese geometrischen Besonderheiten eingegangen und anschließend werden einige der ersten Messungen während der Aufbauphase präsentiert.

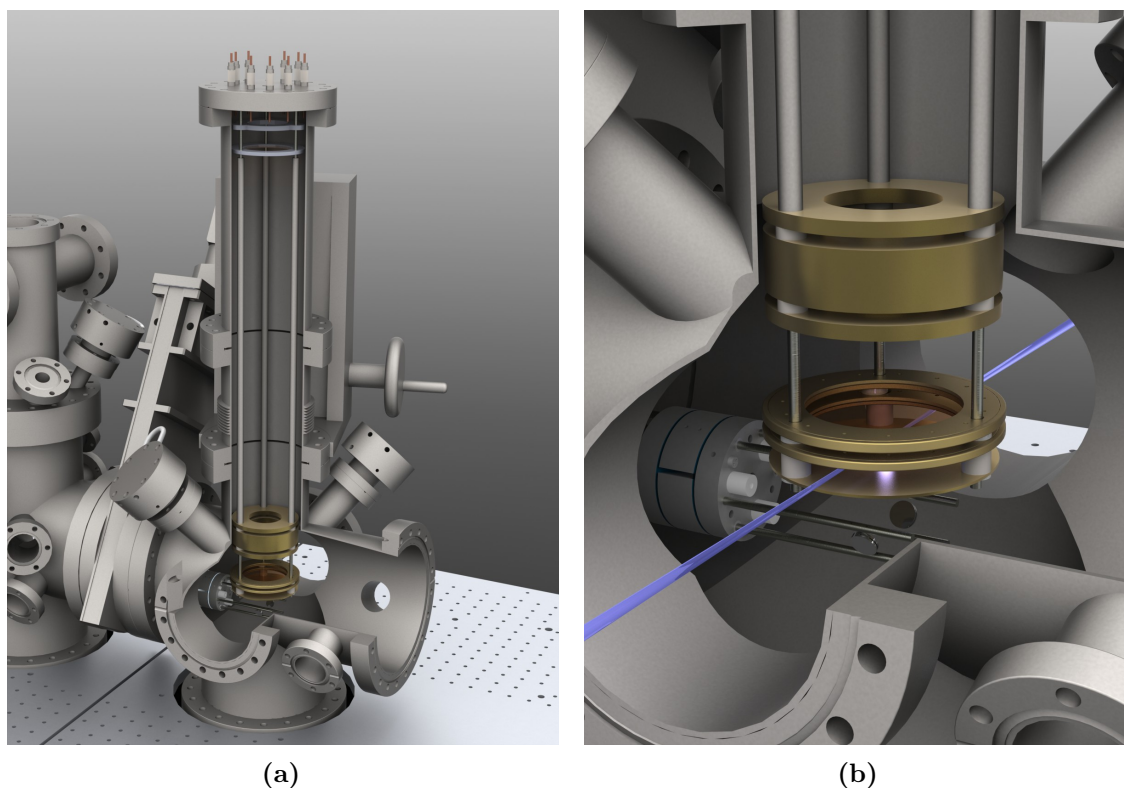
### 2.3.1 Geometrie und allgemeine Eigenschaften

Das Flugzeitmassenspektrometer ist während der Aufbauzeit eigenständig und getrennt von der Hauptkammer betrieben worden. Nach seiner Fertigstellung ist die ToF-Kammer an der rechten Seite der Hauptkammer abtrennbar durch ein UHV-Gate befestigt worden. In Abbildung 2.6(a) ist dies graphisch durch ein 3D-CAD-Modell dargestellt. Die Abbildung bietet außerdem einen Blick ins Innere der Kammer.

Dabei ist zu erkennen, dass das ToF-MS an drei M4-Gewindestangen aus Edelstahl montiert ist, welche in einen Flansch an der Oberseite geschraubt sind. An diesem Flansch befinden sich, kreisförmig um die Mitte angeordnet, neun elektrische Durchführungen (VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH), welche für Spannungen bis zu 20.000 V und Ströme bis zu 26 A ausgelegt sind. Durch jene werden die einzelnen Komponenten des Massenspektrometers mit verschiedenen statischen Spannungen versorgt. In der Mitte befindet sich eine BNC-Durchführung, über welche die Ionensignale am Detektor (S3040-10-D60-MA, SI Scientific Instruments GmbH) an das Oszilloskop (WaveRunner 44Xi-A, Teledyne LeCroy GmbH) übermittelt werden.

Der Flansch an der Oberseite ist über ein Rohrstück mit einer UHV-Lineardurchführung (LD 100-50, VAb Vakuum-Anlagenbau GmbH) verbunden, welche wiederum an der ToF-Kammer montiert ist. Durch diese Lineardurchführung lässt sich die vertikale Positionierung des Flugzeitmassenspektrometers mikrometergenau einstellen.

In Abbildung 2.6(b) ist der untere Teil des Massenspektrometers vergrößert dar-



**Abbildung 2.6:** 3D-CAD-Modell des Flugzeitmassenspektrometers: (a) Durch eine Linardurchführung höhenverstellbar mittels dreier Edelstahlgewindestangen in der ToF-Kammer montiert. An der Oberseite: Stromdurchführungen und Detektorhalterungen. (b) Einzellinse und Ionenquelle, bestehend aus Repellerplatte und Beschleunigungsgittern. In Blau: der Verlauf des Laserstrahls.

gestellt. Darin sind sechs Scheiben bzw. Ringe zu erkennen. Diese bestehen aus Edelstahl und wurden nachträglich über ein galvanisches Verfahren mit Gold beschichtet. Diese sechs Ionenoptiken sind alle elektrisch voneinander getrennt und über Makoreinsätze und Makorbeilagscheiben an den drei Gewindestangen montiert. Jeder dieser Ringe und Platten, die für den Betrieb des Massenspektrometers Spannungen benötigen, sind jeweils über eine mit Kapton<sup>®</sup> beschichtete Litze mit den zuvor bereits erwähnten Stromdurchführungen verbunden. Die Ringe, welche keine Spannung benötigen und auf Masse gehalten werden sollen, sind direkt über die Gewindestangen und somit über die Kammerwände geerdet.

Die unterste Platte, die sogenannte Repellerplatte, hat einen Außendurchmesser von



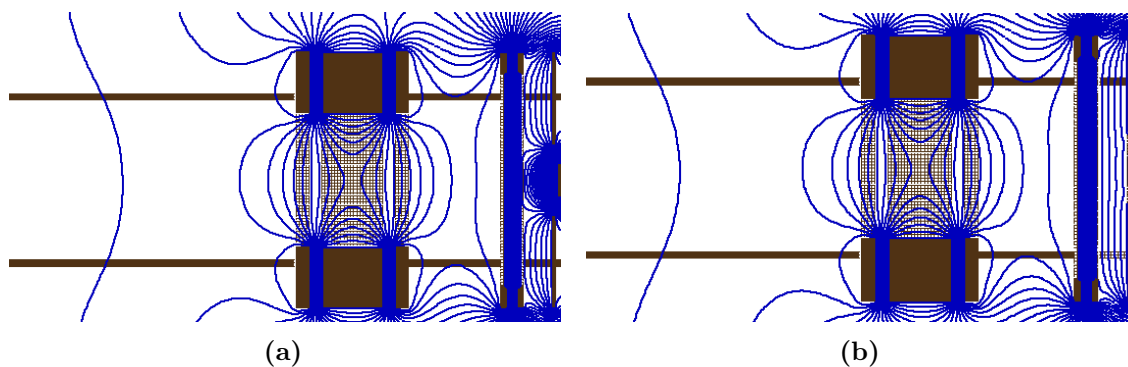
80 mm und ist 1 mm stark. In der Mitte befindet sich ein Loch mit einem Durchmesser von 5 mm. Dieses Loch ist notwendig, damit die Moleküle der zu untersuchenden Substanz, welche während einer TPD-Messung von der Oberfläche des Kristalls desorbiert, in die sogenannte Ionenquelle gelangen kann. Bei den Desorptionsmessungen befindet sich der Kristall direkt unter der Öffnung der Repellerplatte. In Abbildung 2.6(b) ist unterhalb des Repellers der Dreifachprobenhalter zu erkennen. Über der Repellerplatte befinden sich zwei Beschleunigungsgitter, diese bestehen jeweils aus einem sehr dünnen Kupfernetz mit einer Transmission von ca. 80% (Precision Eforming LLC), welches zwischen zwei vergoldeten Edelstahlringen eingespannt ist. Der Abstand zwischen der Repellerplatte und dem ersten Beschleunigungsgitter beträgt 10,5 mm, der Abstand zwischen den beiden Gittern beträgt 6 mm. Weitere 33,5 mm über dem zweiten Beschleunigungsgitter befindet sich die sogenannte Einzellinse. Diese besteht aus drei einzelnen Ringen, welche wiederum durch 4 mm dicke Makorstücke voneinander elektrisch isoliert sind. Danach folgen mehrere Edelstahlhülsen, welche über die Gewindestangen gesteckt sind, um eine millimetergenaue Montage der einzelnen Komponenten zu ermöglichen. Anschließend folgt noch ein weiteres Gitter im Abstand von 435 mm zur Einzellinse und abschließend der Chevron MCP-Detektor.

Die Ionen der zu untersuchenden Substanz werden in der Ionenquelle erzeugt. Diese befindet sich zwischen der Repellerplatte und dem ersten Beschleunigungsgitter. Zur Ionisation wird ein Laserstrahl mit der jeweils resonanten Wellenlänge durch das Sichtfenster durch die Kammer geführt. Bei Bedarf kann dieser noch durch eine konvexe Linse fokussiert werden, um die Photonendichte in der Ionenquelle zu erhöhen. Da die erzeugten Ionen ein Elektron „verloren“ haben und somit positiv geladen sind, werden sie durch die an die Repellerplatte angelegte Spannung von +1000 V (MCN14-2000, FuG Elektronik GmbH) abgestoßen und in Richtung des ersten Gitters beschleunigt, welches sich auf einem Potential von +853 V (MCN14-1250, FuG Elektronik GmbH) befindet. Nachdem die Ionen das erste Gitter durchquert haben, erfahren sie eine zweite, stärkere Beschleunigung, da sich das zweite Gitter auf einem Potential von 0 V befindet. Anschließend gelangen die Ionen in die Einzellinse, wobei deren unterer und oberer Ring auf Masse und der mittlere Ring auf einem Potential von +300 V (MCN14-650, FuG Elektronik GmbH) liegen. Dies hat zur

Folge, dass der Ionenstrahl transversal fokussiert wird und somit mehr Ionen die Detektorfläche erreichen. Zwischen der Einzellinse und dem letzten Gitter direkt vor dem Detektor, welches ebenfalls auf Masse liegt, befindet sich die feldfreie Driftzone, in welcher die Massenseparation stattfindet. Durch ihre größere Trägheit gelangen schwerere Moleküle zu einer späteren Zeit zum Detektor. An diesem wird schließlich das Signal verstärkt und zum Oszilloskop weitergeleitet. Der Detektor selbst benötigt eine Betriebsspannung von 2400 V (HCL350-6500, FuG Elektronik GmbH) und seine aktive Fläche besitzt einen Durchmesser von  $\varnothing = 40$  mm.

Damit die Ionen, welche in der Ionenquelle gebildet werden, alle in die gleiche Richtung beschleunigt werden, ist es notwendig, dass die elektrischen Feldlinien zwischen der Repellerplatte und dem ersten Beschleunigungsgitter parallel verlaufen. Die Aussparung in der Mitte der Repellerplatte, welche dazu dient, dass die von der Kristalloberfläche desorbierten Moleküle in die Ionenquelle gelangen können, führt zu einer Verzerrung der elektrischen Feldlinien. Zusätzlich werden diese auch noch durch den Kristall beeinflusst, der am Probenhalter montiert ist. In den Abbildung 2.7 ist eine Simulation der elektrischen Feldlinien (blau) um den Bereich der Ionenquelle, der Beschleunigungsgitter und der Einzellinse (braun) mit dem Programm SIMION (Version 8.0.4, Scientific Instrument Services, Inc.) dargestellt.

Dabei liegt der Kristall (ganz rechts im Bild) auf Masse, so dass die Feldlinien sehr stark auf diesen abgelenkt werden und ein sinnvoller Betrieb des Massenspektrometers



**Abbildung 2.7:** Simulation der elektrischen Feldlinien um den Bereich der Ionenquelle: Elektrische Feldlinien in Blau, Ionenoptiken, Gewindestangen und Kristall in Braun. (a) Mit geerdetem Kristall. (b) Mit Kristall auf +1036 V.

nicht möglich ist. Erhöht man dessen Potential allerdings auf +1036 V, richten sich die Feldlinien wieder annähernd parallel aus, das Ergebnis ist in Abbildung 2.7(b) zu sehen. Dadurch entstehen allerdings Probleme beim Betrieb der Kristallheizung, auf welche im Abschnitt 2.4 genauer eingegangen wird.

Um die Messgenauigkeit eines Massenspektrometers zu bestimmen, kann dessen Auflösung  $R$  berechnet werden [23]:

$$R = \frac{\frac{1}{2} \cdot t}{\Delta t} = \frac{m}{\Delta m} \quad (2.1)$$

Wobei es sich bei  $t$  um die Flugzeit der gemessenen Masse und bei  $\Delta t$  um die Halbwertsbreite des gemessenen Signals handelt. Die Auflösung für das neu aufgebaute Flugzeitmassenspektrometer beträgt  $R = \frac{1}{2} \cdot \frac{12.015 \mu s}{38 ns} \approx 160$ .

Gebräuchlicher ist allerdings die Verwendung von  $R_{50\%}$ , beim dem zwei Massen als gerade noch voneinander unterscheidbar gelten, wenn zwischen den beiden Massen die Signalintensität auf 50% der Maximalintensität absinkt [23]:

$$R_{50\%} = \frac{M \cdot \Delta t_{\Delta M=1}}{\Delta t_{FWHM}} \quad (2.2)$$

Wobei  $M$  für die gemessene Masse,  $\Delta t_{\Delta M=1}$  für den zeitlichen Abstand der Intensitätsmaxima zur nächst niedrigeren Masse und  $\Delta t_{FWHM}$ <sup>1</sup> wiederum für die Halbwertsbreite der gemessenen Masse steht.

Für dieses Massenspektrometer beträgt das Auflösungsvermögen, berechnet für die Masse von Benzol ( $M_{Benzol} = 78$ ):  $R_{50\%} = \frac{78 \cdot 84,4 ns}{38 ns} \approx 170$ . Für seine zukünftigen Anwendungszwecke reicht diese Auflösung aus, da vor allem kleinere organische Moleküle untersucht werden. Mit einer feldfreien Driftstrecke von nur 13 cm sind ohne geometrische Einschränkungen Auflösungen von  $R_{50\%} \approx 800$  realisierbar (vgl. *Boesl et al.* [23]).

Hauptsächlich ist die geringere Auflösung auf die spezielle Geometrie rund um die Ionenquelle zurückzuführen, welche es nicht ermöglicht, die Ionen im Ortsfokus zweiter Ordnung (siehe Abschnitt 3.3) zu messen. Diese enge Geometrie ist allerdings

---

<sup>1</sup> *full width at half maximum*: Halbwertsbreite.

notwendig, sobald die gepulsten Düsen dem Massenspektrometer hinzugefügt werden. Jene sollen zwischen dem zweiten Beschleunigungsgitter und der Einzellinse platziert werden und die zu untersuchenden Substanzen durch beide Beschleunigungsgitter auf die Kristalloberfläche pulsen.

### 2.3.2 REMPI-ToF-Messungen in der Gasphase

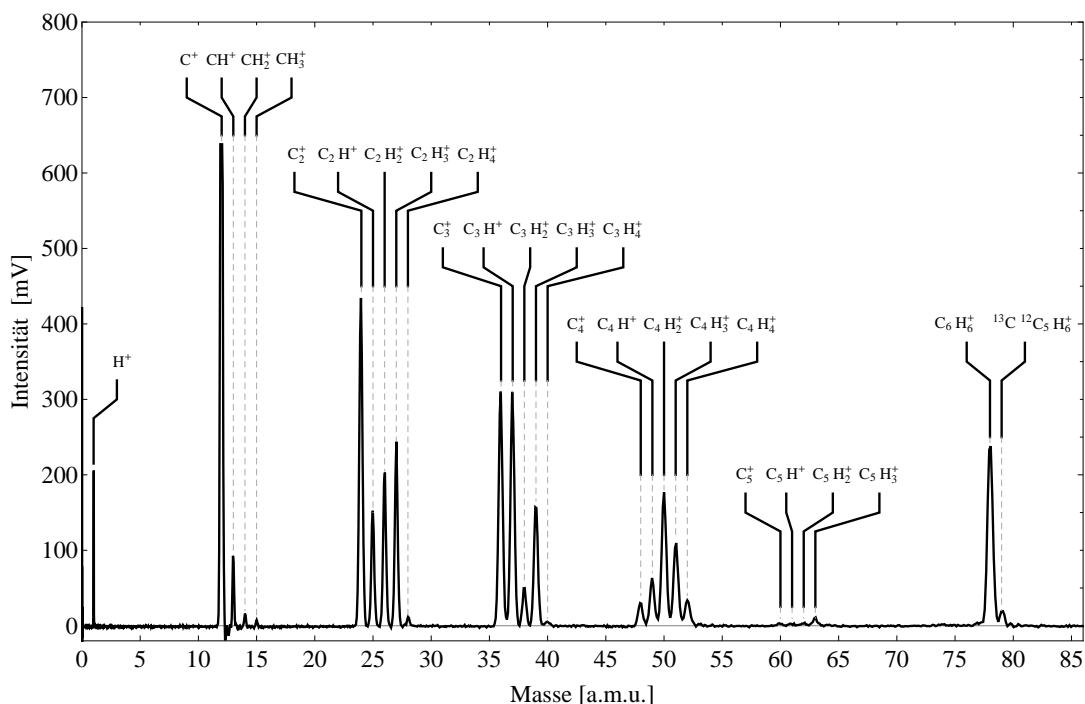
Zu Beginn der Messreihen sind keine Desorptionsmessungen von Kristalloberflächen durchgeführt worden, sondern hauptsächlich Gase und verdampfte Flüssigkeiten in der Gasphase gemessen worden. Bei einer der ersten Substanzen, mit denen das Flugzeitmassenspektrometer getestet worden ist, handelt es sich um Benzol. Dieses eignet sich dafür besonders gut, da es mehrere Wellenlängenbereiche hat, in denen es elektromagnetische Strahlung absorbiert (vergleiche Abbildung 5.2), und sich wegen seines hohen Dampfdrucks sehr leicht in die UHV-Kammer einleiten lässt.

Die nachfolgenden Messergebnisse sind noch separat, abgetrennt vom Rest der Anlage, in der ToF-Kammer erzielt worden. Außerdem ist die Repellerplatte zu diesem Zeitpunkt noch mit keinem Loch für den Kristall versehen gewesen, so dass bei diesen Messungen keine Störungen des elektrischen Feldes in der Ionenquelle auftreten.

In Abbildung 2.8 wird das Massenspektrum von Benzol dargestellt. Dabei ist der UV-Laser bei einer Leistung von ca. 1 mJ durch die Kammer geführt und außerdem vor dem Eintrittsfenster der Kammer noch mittels einer Sammellinse (Brennweite:  $f = 300$  mm) auf das Zentrum der Ionenquelle fokussiert worden. Die Wellenlänge beträgt dabei 258,935 nm, bei welcher Benzol einen resonanten Übergang hat (siehe Abschnitt 5.1.1).

In dem Massenspektrum lassen sich mehrere Gruppen von Signalen erkennen. Ganz auf der rechten Seite befindet sich das Muttermolekül von Benzol bei der Masse 78. Bei dem kleineren Signal bei Masse 79 handelt es sich um Benzol, bei dem ein  $^{12}\text{C}$ -Atom durch ein  $^{13}\text{C}$ -Atom ersetzt ist, das mit einer natürlichen Häufigkeit von rund 1,1% vorkommt.

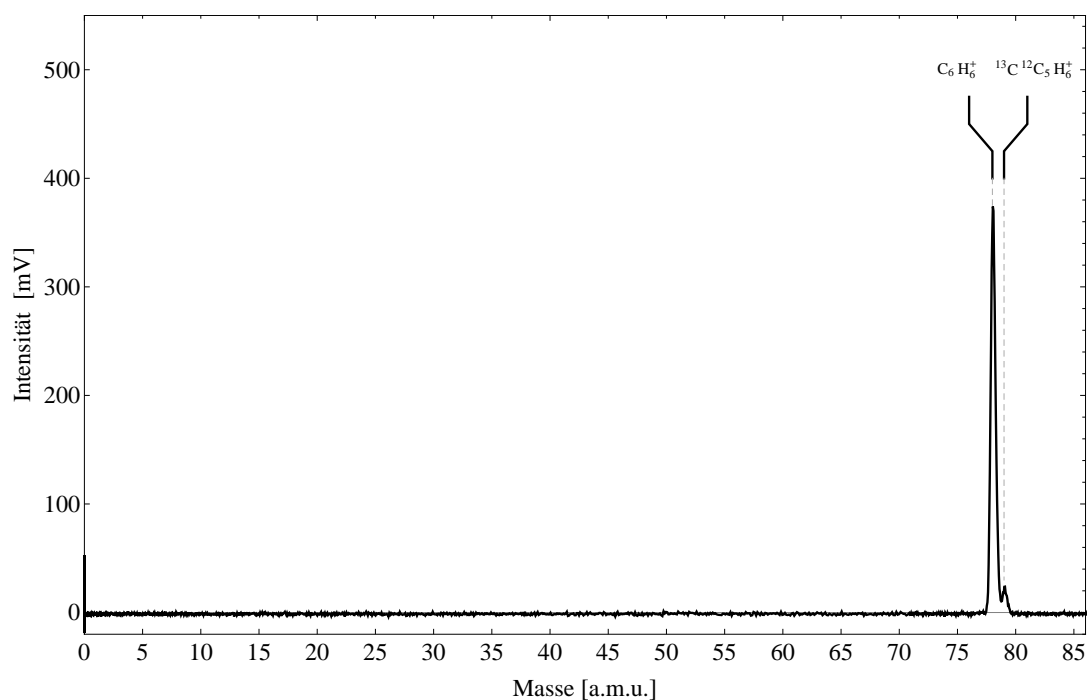
Bei den Signalen links von der Muttermasse handelt es sich um die Fragmente des Benzols. Diese entstehen, wenn die Laserleistung so hoch ist, dass die Bindungen



**Abbildung 2.8:** Massenspektrum von Benzol und seiner Fragmente bei fokussiertem Laserstrahl und einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar.

zwischen den einzelnen Atomen im Molekül aufgebrochen werden und in kleinere Bestandteile zerfallen [24, 25]. Die Fragmente können dann immer noch zwischen einem und fünf Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome aufweisen. Als kleinstes Fragment kann man ganz links ein Proton erkennen, während es sich bei dem stärksten Fragmentsignal um ein Kohlenstoffatom bei Masse 12 handelt. Alle Zuordnungen sind ebenfalls in Abbildung 2.8 gegeben.

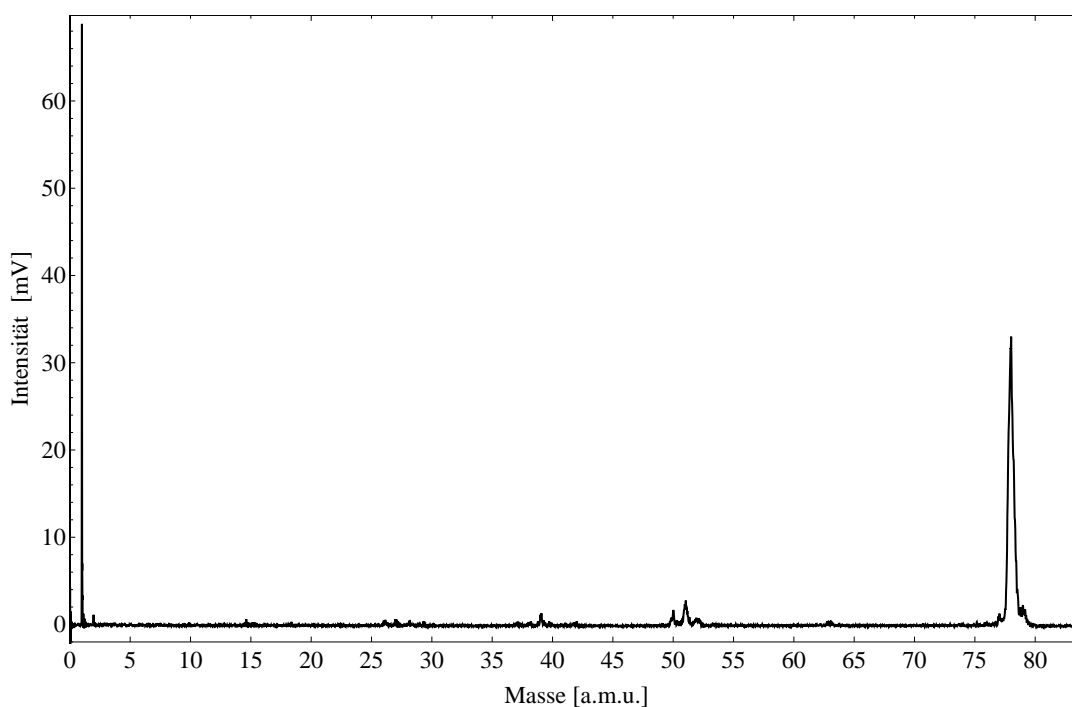
Wird die Photonendichte innerhalb der Ionenquelle reduziert, sei es durch den Verzicht auf eine Sammellinse oder die Reduzierung der eingestrahlten Laserleistung, kann das Benzol auch fragmentfrei gemessen werden (siehe Abbildung 2.9). Wie zu erkennen ist, sind in diesem Spektrum nur noch die beiden Muttermolekülsignale bei Masse 78 und bei Masse 79 sichtbar, die Fragmente sind komplett verschwunden bzw. deren Signalintensität ist derart gering, dass sie sich nicht mehr detektieren lassen. Die fragmentfreie Ionisation der Moleküle hat den Vorteil, dass sich die Signalstärke der Muttermasse erhöht, da keine Moleküle mehr zerstört werden und



**Abbildung 2.9:** Massenspektrum von Benzol, fragmentfrei durch sanfte Laserionisation, bei einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar.

somit bei anderen Massen auftauchen. Daher wird auch eine mögliche Überlagerung von Fragmentmassen mit Signalen anderer Substanzen ausgeschlossen. Außerdem werden bei der Laserionisation nur Substanzen ionisiert, welche auf der eingestrahlten Wellenlänge resonant sind. Dies ist bei der Elektronenstoßionisation, welche die meisten Quadrupolmassenspektrometer verwenden, nicht möglich.

Das in Abbildung 2.10 gezeigte Massenspektrum von Benzol ist bei einem Benzol Hintergrunddruck von  $7 \times 10^{-10}$  mbar aufgenommen worden. Damit sollte festgestellt werden, ob das Flugzeitmassenspektrometer auch noch bei sehr niedrigen Moleküldichten verwendbar ist. Um bei solch niedrigen Drücken noch ein Signal zu erhalten, muss der Laserstrahl vor der Kammer mittels einer Sammellinse fokussiert werden, weshalb in dem in Abbildung 2.10 dargestellten Spektrum wieder Fragmente zu erkennen sind. Deren Intensitäten sind im Vergleich zu der Muttermasse allerdings verschwindend gering und somit zu vernachlässigen. Das starke Signal bei Masse 1 stammt von molekularem Wasserstoff oder Wassermolekülen in der Kammer, bei



**Abbildung 2.10:** Massenspektrum von Benzol bei einem Hintergrunddruck von  $7 \times 10^{-10}$  mbar.

denen durch die regional sehr hohe Photonendichte in der Ionenquelle die einzelnen Bindungen bei der nicht-resonanten Ionisation aufgebrochen werden. Zu dem Zeitpunkt dieser Messungen konnte die ToF-Kammer noch nicht ausgeheizt werden, so dass der Großteil des Wasserstoffsignals auf Wasser in der Kammer zurückzuführen ist. Nach dem Verbinden der ToF-Kammer mit der restlichen Anlage und einem Ausheizvorgang werden deutlich kleinere Wasserstoffsignale beobachtet.

Diese Messungen geben Grund zur Annahme, dass die Empfindlichkeit des Flugzeitmassenspektrometers für die folgenden temperaturgesteuerten Desorptionmessungen ausreichen wird, da bei TPD-Experimenten typischerweise ähnliche Drücke an den Sensoren abgelesen werden können, was zudem einem deutlich höheren lokalen Druck entspricht.

### 2.3.3 LabVIEW-Programme für das Flugzeitmassenspektrometer

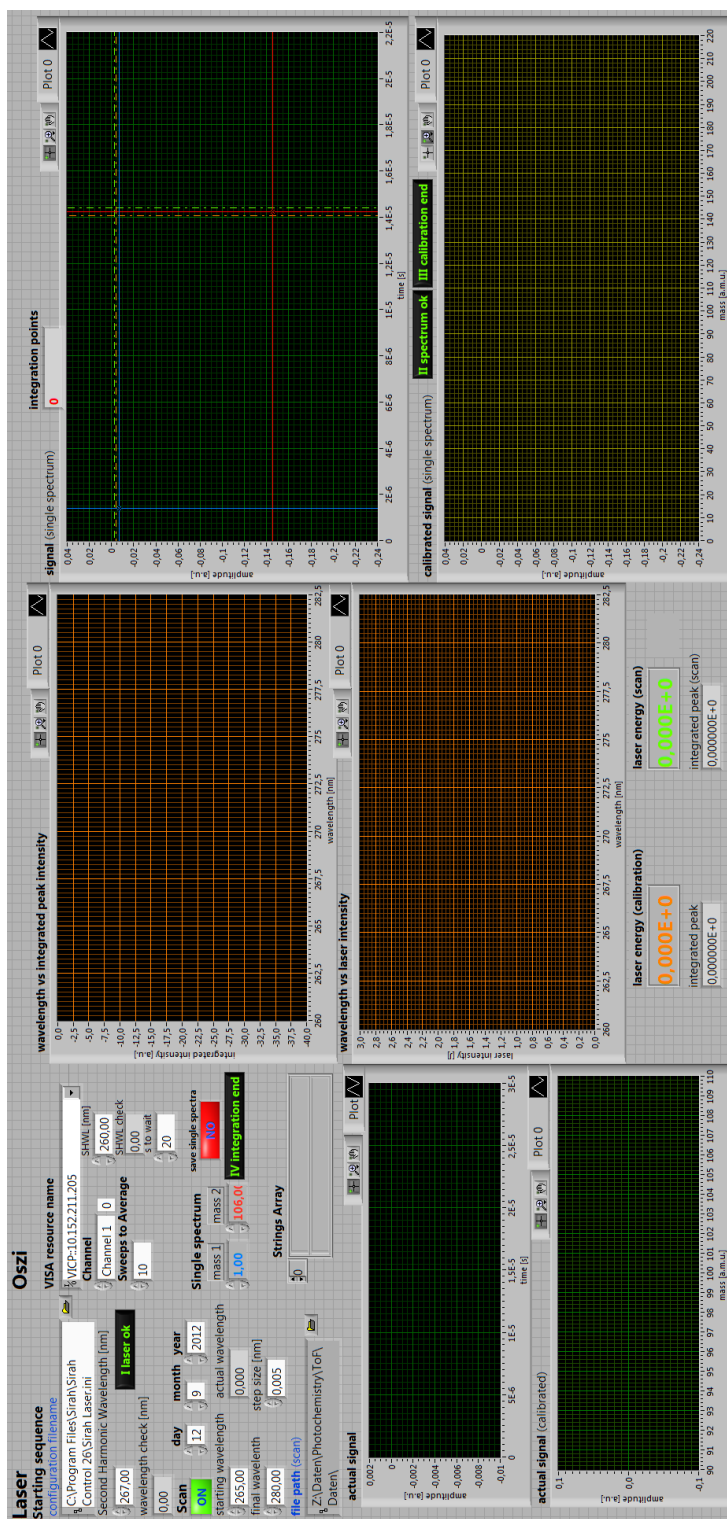
Um mit dem Flugzeitmassenspektrometer Messungen vornehmen zu können sind mit der Software LabVIEW (Version 10.0.1 (32-bit), National Instruments Corporation) für verschiedene Anwendungen Programme geschrieben worden. In diesem Kapitel werden die Programme vorgestellt, welche für die in Kapitel 5 vorgestellten Wellenlängenscans und TPD-Messungen verwendet worden sind.

#### a) Wellenlängenscans

Ziel dieses Programms ist es, mit dem Farbstofflaser (siehe Abschnitt 2.7) einen bestimmten Wellenlängenbereich mit einer gewissen Abtastrate zu durchlaufen. Dabei sollen gleichzeitig für jede Wellenlänge die jeweiligen Massenspektren aufgenommen werden.

In Abbildung 2.11 wird die Bedienoberfläche (*Frontpanel*) des verwendeten Scanprogramms dargestellt. Darin befinden sich im oberen linken Teil die Einstellungen für die Startsequenz. Bei diesen muss zum einen der Dateipfad angegeben werden, in dem sich die Laserinitialisierungsdatei *Sirah Laser.ini* befindet. Darunter befindet sich das Bedienelement *Second Harmonic Wavelength [nm]*, welches die Laserwellenlänge für vorbereitende Justierungen und Kalibrierungen festlegt. Der darunterliegende *wavelength check [nm]* überprüft daraufhin, ob der Farbstofflaser zur gewünschten Wellenlänge gefahren ist. Nachdem die Laseransteuerung beendet ist, muss der Knopf *Laser ok* gedrückt werden. Daraufhin wird das Oszilloskop mit den Einstellungen, welche sich rechts daneben befinden, initialisiert. Diese sind die Netzwerkadresse (*VISA resource name*), der verwendete Kanal (*Channel*) und die Anzahl der Messungen, über die das Oszilloskop mittelt (*Sweeps to Average*). In den in Kapitel 5 vorgestellten Messungen ist dabei pro gespeicherter Messung über zwanzig Laserpulse durch das Oszilloskop gemittelt worden. Anschließend geht das Programm in eine Dauerschleife über, in welcher es alle zwei Sekunden ein Massenspektrum aufnimmt und im Diagramm *signal (single spektrum)* rechts oben in Abbildung 2.11 darstellt. Entspricht dieses den Anforderungen wird die Schleife mit dem darunter liegenden





**Abbildung 2.11:** Darstellung der *Frontpanel*-Ansicht des *LabVIEW*-Programms, welches für die Messung der Wellenlängenscans im Abschnitt 5.1 verwendet wird. Im oberen Teil auf der linken Seite werden die Parameter für den Laser sowie das Oszilloskop eingegeben. Darunter befinden sich die Anzeigen für die aktuell gemessenen Spektren aufgetragen gegen die Flugzeit und die Masse. Im rechten Teil werden die Einstellungen vorgenommen, um die Flugzeit in atomare Massen umzurechnen. Im mittleren Teil befinden sich die Anzeigen für das Ionensignal und die Laserleistung, aufgetragen gegen die Wellenlänge.

Knopf *II spectrum ok* beendet. Nun kann mittels der durchgezogenen Cursors eine Zweimassenkalibration durchgeführt werden. Dazu wird der blaue Cursor auf das niedrigere Flugzeitsignal und der rote auf die höhere Masse gelegt. Daraufhin wird das kalibrierte Massenspektrum in dem darunter liegendem Diagramm angezeigt. Die Kalibrierungssequenz wird durch Betätigung des *III calibration end* Knopfes beendet. Mit den gestrichelten Cursors (orange und grün) werden die Integrationsgrenzen festgelegt, zwischen denen das Ionensignal der gewünschten Masse integriert und gespeichert wird. Die Anzahl der Integrationspunkte werden unter *integration points* angezeigt. *IV integration end* stoppt die Integrationschleife.

Nun beginnt der eigentliche Scanvorgang. Um dem Laser genügend Zeit zu geben an die Startwellenlänge zu fahren, können Wellenlänge unter *SHWL [nm]* und die Wartezeit unter *s to wait* neben den Einstellungen des Oszilloskops eingegeben werden. Sollen neben den Integrationswerten zusätzlich alle einzelnen Massenspektren eines Scans aufgezeichnet werden, kann dies unter *save single spectra* eingestellt werden. Die gewünschten Parameter des Wellenlängenscans werden unterhalb der Startsequenzeinstellungen konfiguriert. Diese sind die Startwellenlänge (*starting wavelength*), die Zielwellenlänge (*final wavelength*) und die Abtastrate (*step size [nm]*). Darunter befindet sich das Bedienelement *file path (scan)*, welches den Speicherpfad der Messung festlegt.

Sobald die Wartezeit verstrichen ist, geht das Programm erneut in eine Schleife über. Dabei wird zunächst nochmals auf die unter *starting wavelength* eingegebene Wellenlänge gefahren und diese anschließend überprüft (*actual wavelength*). Danach wird der Startwellenlänge die Abtastrate für Scans mit steigender Wellenlänge hinzuaddiert bzw. für Scans mit sinkender Wellenlänge subtrahiert. Nun wird das Flugzeitmassenspektrum ausgelesen und unter *actual signal* bzw. *actual signal (calibrated)* graphisch dargestellt. Daraufhin wird über den zuvor eingestellten Flugzeitbereich integriert und dieser Wert zusammen mit der aktuellen Wellenlänge in einer Datei abgespeichert. Alle weiteren Messwerte werden in den folgenden Zyklen an diese Datei angehängt. Um die integrierte Intensität des Massenspektrums gegen die Wellenlänge aufzutragen (*wavelength vs peak intensity*) wird jene Datei wieder ausgelesen. Nun wird die Laserleistung, welche mit einem Detektor, welcher sich hinter dem Laseraustrittsfenster befindet, ermittelt und in einer weiteren Datei gespeichert. Diese wird ebenfalls wieder

ausgelesen, um die Laserleistung gegen die Wellenlänge (*wavelength vs laser intensity*) aufzutragen. Zuletzt wird überprüft ob die unter *final wavelength* eingestellte Wellenlänge erreicht worden ist. Ist dies nicht der Fall, wiederholt sich die Schleife. Falls der Scan bei der Zielwellenlänge angelangt ist, verlässt das Programm die Schleife und wird automatisch beendet.

#### b) TPD-Messungen

Ziel dieses Programms ist es, während einer TPD-Messung den Temperaturverlauf, die Laserleistung und das Flugzeitmassenspektrum über das Oszilloskop auszulesen. Abbildung 2.12 zeigt eine Bedienoberfläche des Programms, welches für die TPD-Messungen im Abschnitt 5.2 verwendet worden ist. Darin sind in der oberen linken Spalte die Ansteuerungsparameter für den PID-Regler und das Oszilloskop zu erkennen. In der Spalte rechts davon befinden sich eine Anzeige der aktuellen Temperatur, vier Bedienknöpfe (*1*, *2*, *Start* und *Stopp*) und ein Eingabefeld für den Namen der aktuellen Messung. Sobald das Programm gestartet worden ist, werden zunächst der Lasermesskopf, der PID-Regler und anschließend das Oszilloskop initialisiert. Daraufhin begibt sich das Programm in eine Schleife, in welcher das Oszilloskop jede Sekunde einmal ausgelesen wird. Das dadurch erhaltene Flugzeitmassenspektrum wird in *signal (single spektrum)* graphisch dargestellt. Entspricht das Spektrum den Anforderungen, so muss anschließend der Knopf *1* gedrückt werden, um die Schleife zu verlassen. Jetzt kann mittels der beiden Cursors der Integrationsbereich für die TPD-Messung festgelegt werden. Durch Betätigen des Knopfes *2* wird das Programm fortgesetzt und landet in einer Endlosschleife.

Nun ist das Programm bereit, um mit der eigentlichen Messung beginnen zu können. Der Benutzer kann in der Zwischenzeit restliche Vorkehrungen für das Experiment treffen (z.B. die Heizrampe zu starten). Sobald der *Start*-Knopf gedrückt worden ist, wird ein Zeitstempel erstellt und anschließend in eine weitere Schleife übergegangen. In dieser werden zunächst ein weiterer Zeitstempel, das Massenspektrum, die Laserleistung und die aktuelle Temperatur ausgelesen. Letztere wird unter *Process Value [K]* angezeigt. Das aktuelle Massenspektrum wird in dem Diagramm

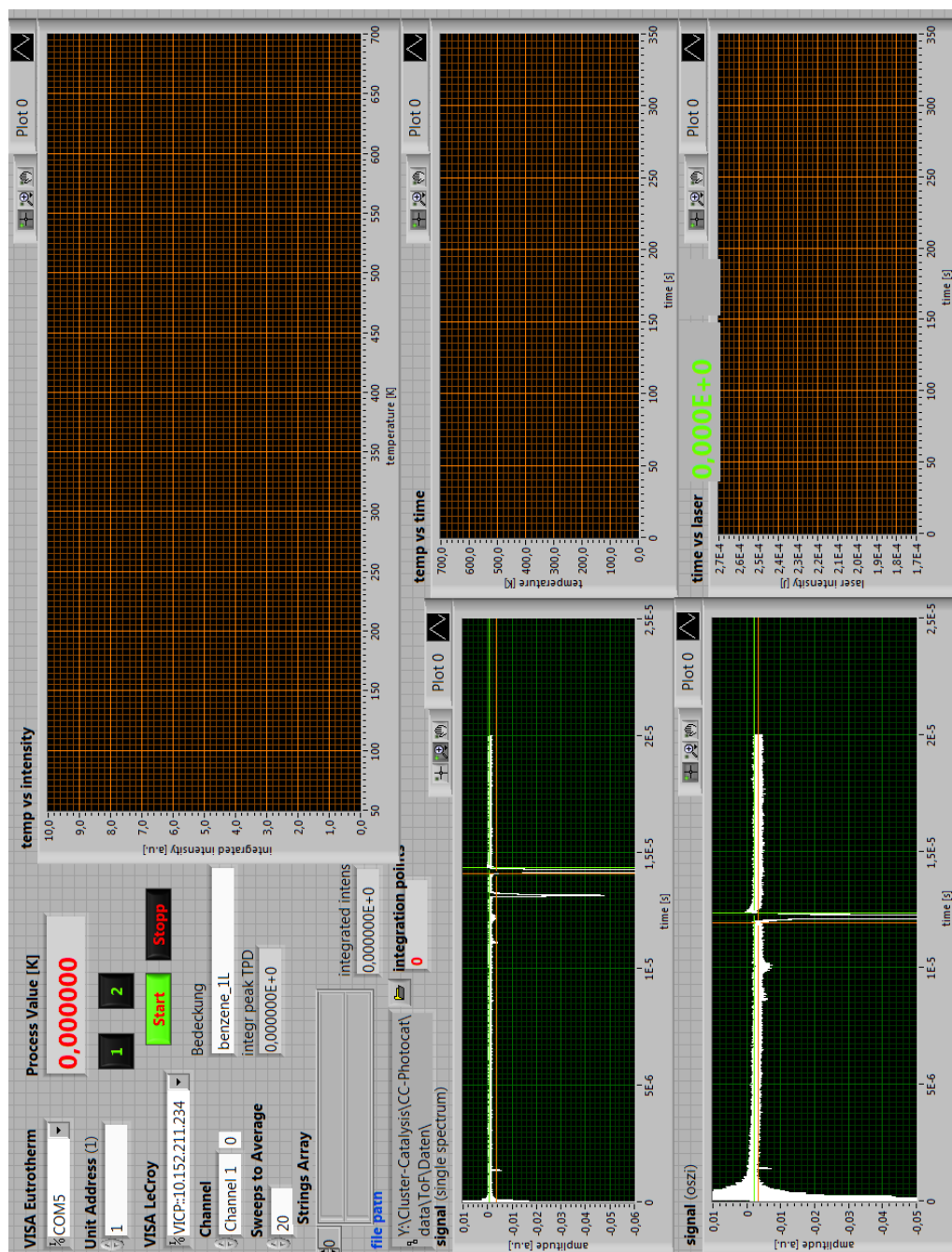


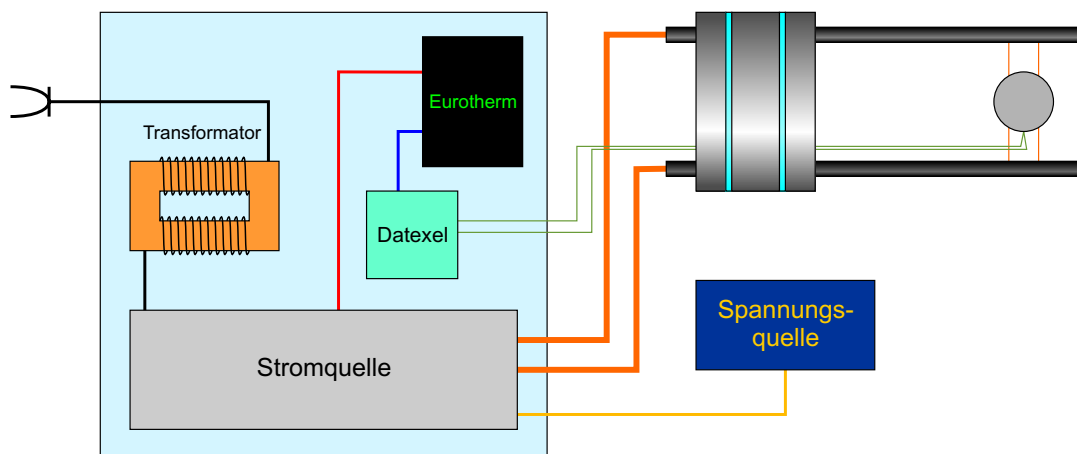
Abbildung 2.12: Darstellung der *Frontpanel*-Ansicht des *LabVIEW*-Programms, welches für die Messung der TPD-Spektren im Abschnitt 5.2 verwendet wird. Im oberen linken Teil werden alle für die Messung benötigten Parameter eingestellt. Rechts daneben wird die TPD-Messung in Echtzeit dargestellt. Im unteren Teil befinden sich Anzeigen für das Flugzeitmassenspektrum, die Heizrampe und die Laserleistung.

---

*signal (oszi)* abgebildet. Die beiden Cursors dienen dabei der Überprüfung, ob das zu integrierende Ionensignal während der ganzen Messung innerhalb der Integrationsgrenzen bleibt. Daraufhin wird das Flugzeitmassensignal integriert und zusammen mit dem Temperaturwert und der Differenz aus den beiden Zeitstempeln in einer Datei abgespeichert. Anschließend werden alle bis dahin erhaltenen Daten aus der Datei wieder ausgelesen. Zuletzt werden das TPD-Spektrum (*temp vs intensity*), die Heizrate (*temp vs time*) und Zeit gegen die Laserleistung (*time vs laser*) graphisch dargestellt. Diese Schleife wiederholt sich so lange, bis der Benutzer das Programm durch Drücken des *Stopp*-Knopfes beendet.

## 2.4 Kristallheizung

Wie bereits im Abschnitt 2.3 angesprochen, hat eine Lösung gefunden werden müssen, die Einkristalle, welche am Probenhalter montiert sind, auch bei einem Potential von über 1000 V auf Temperaturen von bis zu 1300 K zu heizen. Da Netzgeräte, welche sowohl sehr hohe Spannungen als auch hohe Ströme an die Kristalle anlegen können, sehr kostenintensiv sind und eine sehr hohe elektrische Leistung benötigen, ist die in Abbildung 2.13 dargestellte Lösung entwickelt worden.



**Abbildung 2.13:** Schematischer Aufbau der Strom- und Spannungsversorgung des Probenhalters: In Schwarz der PID-Regler, in Türkis der Konverter, in Orange der Trenntrafo, in Grau die Stromquelle und in Dunkelblau die Spannungsquelle.

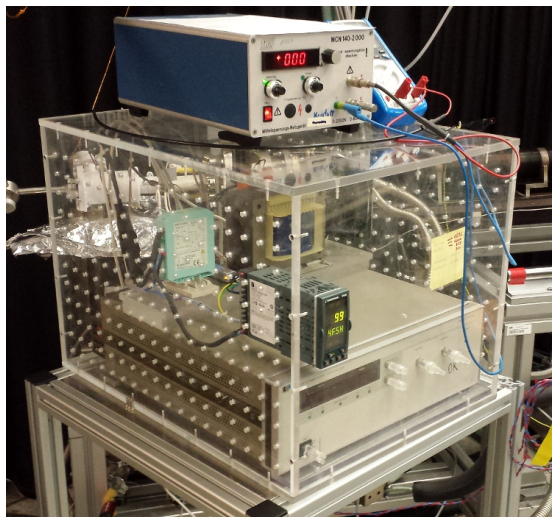
Der Metall-Einkristall besitzt seitlich zwei Nuten, über welche er mittels zweier Wolfram-Rhenium-Drähte ( $\varnothing = 0,38$  mm) mit zwei Molybdänstäben ( $\varnothing = 3$  mm) verbunden ist. Weitere Details über die Form der Kristalle sowie den genauen Aufbau des Probenhalters und des Kühlsystem können in der Dissertation von *Kiermaier* nachgelesen werden [21]. Die Molybdänstäbe sind über Kupferleitungen  $\varnothing = 2,2$  mm mit einer Stromquelle außerhalb der UHV-Kammer verbunden.

Außerdem sind seitlich an den Einkristall zwei miteinander verdrehte Typ-C Thermoelementdrähte ( $\varnothing = 0,15$  mm) geschweißt, welche über Ausgleichsleitungen mit einem Konverter (DAT4135AC, DATEXEL S.R.L.) verbunden sind, welcher die Thermospannungen in Werte zwischen 0 und +10 V linearisiert. Anschließend wird

das Signal an einen PID-Regler (2408, Eurotherm, Invensys Systems GmbH) weitergeleitet. Dieser steuert daraufhin die Stromquelle (hp6012b, Agilent Technologies GmbH) über deren Analogeingang (0 bis +10 V). Diese liefert Ströme im Bereich von 0 bis 50 A an die Wolfram-Rhenium-Drähte, welche den Kristall erhitzen.

Für den Fall, dass der Kristall zusätzlich auf ein bestimmtes Potential gelegt werden soll, wie es für alle Messungen mit Flugzeitmassenspektrometer notwendig ist, wird das komplette Temperatursteuerungssystem durch eine Spannungsquelle (MCN140-2000, FuG Elektronik GmbH) auf das entsprechende Potential gelegt. Dazu müssen allerdings alle Stromanschlüsse (Stromquelle, PID-Regler und Konverter) über einen Trenntrafo (GE-TRA Geräte- und Transformatorenbau GmbH) betrieben werden. Dieser Trenntrafo ist für Scheinleistungen bis 500 VA

ausgelegt und bis maximal 1500 Volt durchschlagsicher. Zum Schutz vor Stromschlägen ist das gesamte Heizsystem so in einen Plexiglastkasten mit einer Wandstärke von 1 cm eingebaut worden, dass jedes Gerät immer noch vollständig bedienbar bleibt. Dieser und die oben bereits beschriebenen Geräte sind in Abbildung 2.14 zu erkennen.



**Abb. 2.14:** Foto der Strom- und Spannungsversorgung des Probenhalters.

## 2.5 Heizdrähte

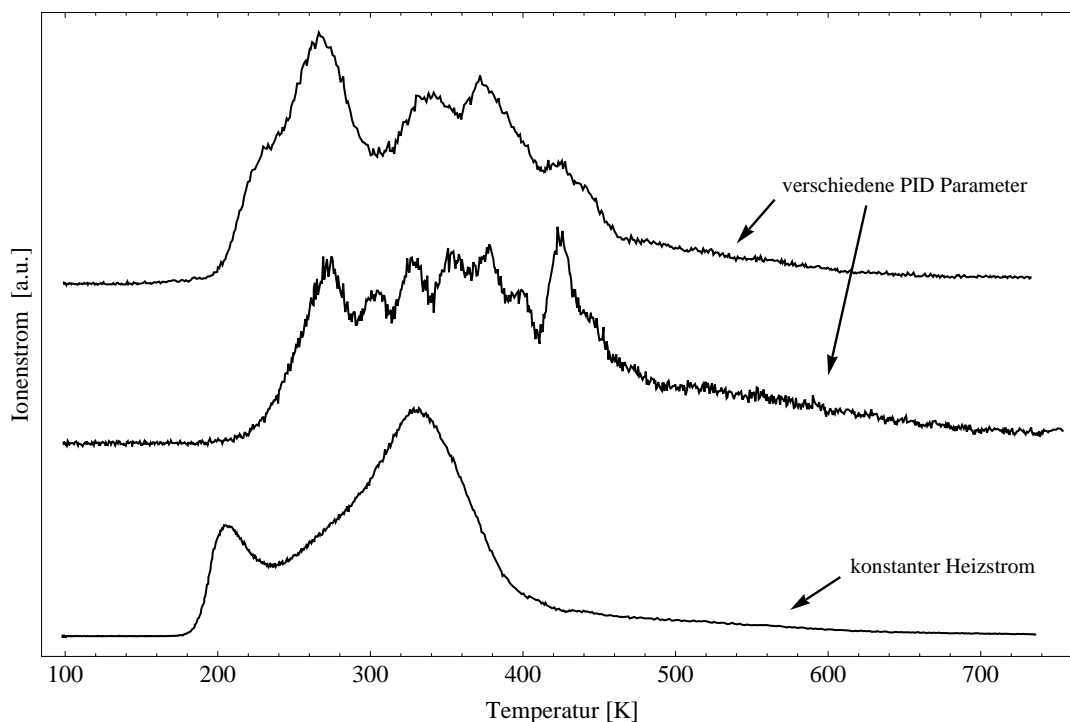
Zu Beginn der temperaturgesteuerten Desorptionmessungen sind Alterungsprobleme mit den verwendeten Wolfram-Drähten aufgetreten, mit welchen die Einkristalle befestigt und geheizt worden sind. Nachdem die Kristalle mit frischen Drähten eingebaut worden sind, funktioniert das Heizsystem ohne Probleme und es können lineare Temperaturrampen mit beliebigen Heizraten gefahren werden. Nach mehreren Heizzyklen müssen die eingestellten PID-Parameter jedoch immer wieder angepasst werden, um die Linearität der Heizrampe erhalten zu können, was die Reproduzierbarkeit der Messungen beeinträchtigt.

Das Problem bei den TPD-Messungen mit den Wolframdrähten ist, dass je nachdem welche PID-Parameter eingestellt sind, sich auch das gemessene Spektrum verändert. Einige Beispiele dafür sind in Abbildung 2.15 dargestellt.

Alle Graphen sind bei gleicher Bedeckung und über die gleiche Temperaturspanne aufgenommen worden. Während bei den oberen beiden Graphen die Temperaturrampe 2 Kelvin beträgt und der Heizstrom vom PID-Regler immer wieder angepasst wird, ist beim untersten Graphen ein fester Stromwert in der Stromquelle eingestellt worden, dadurch ist allerdings keine lineare Temperaturrampe erzielt worden. Wie in Abbildung 2.15 zu erkennen ist, unterscheiden sich die drei Messungen deutlich voneinander. Dies hat den Grund, dass der PID-Regler, um die lineare Temperaturrampe zu halten, sehr starke Stromschwankungen erzeugt. Bei einem durchschnittlichen Heizstrom von ca. 20 A betragen diese bis zu 8 A.

Dieser Effekt kann auch direkt in der UHV-Kammer beobachtet werden. Während der Heizrampen glühen die Drähte immer wieder weißglühend auf, wenn die Stromschwankungen ein Maximum erreicht haben. Anschließend kühlen diese wieder ab, wenn sich die Schwankung einem Minimum nähert. Dies hat zur Folge, dass die Seiten des Kristalls, in welchen sich die Befestigungsnuten befinden, gepulst sehr schnell erhitzt und wieder abkühlt werden, während die Mitte des Kristalls, an welcher die Thermoelemente angebracht sind, von diesen lokalen Temperaturmaxima und -minima nicht beeinflusst wird. Dieser Effekt wirkt sich natürlich auch auf die Desorptionmessungen aus, da die zu untersuchenden Moleküle bereits verfrüht und im

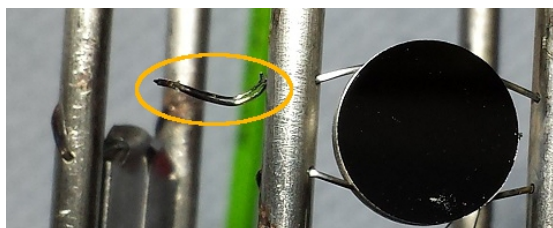




**Abbildung 2.15:** TPD-Messungen mit dem QMS von Benzol auf Pd(643) mit verschiedenen Einstellungen am PID-Regler.

gepulsten Modus von der Kristalloberfläche abdampfen. Wie im mittleren Graphen in Abbildung 2.15 zu erkennen ist, besitzt dieser mehr Schwankungen im Signal als beispielsweise der Obere. Diese stammen von schnelleren und stärkeren Strompulsen. Beim Unteren der drei Graphen sind diese Ausschläge nicht zu beobachten, da dieser mit konstanter Stromstärke gemessen wurde.

Nachdem der gesamte Probenhalter aus der Anlage ausgebaut worden ist, hat sich herausgestellt, dass der Wolfram-Draht sehr spröde geworden ist und bereits bei sehr geringer Druckbelastung zerbricht. Wie auch in Abbildung 2.16 zu erkennen, ist dieser längsseits beinahe



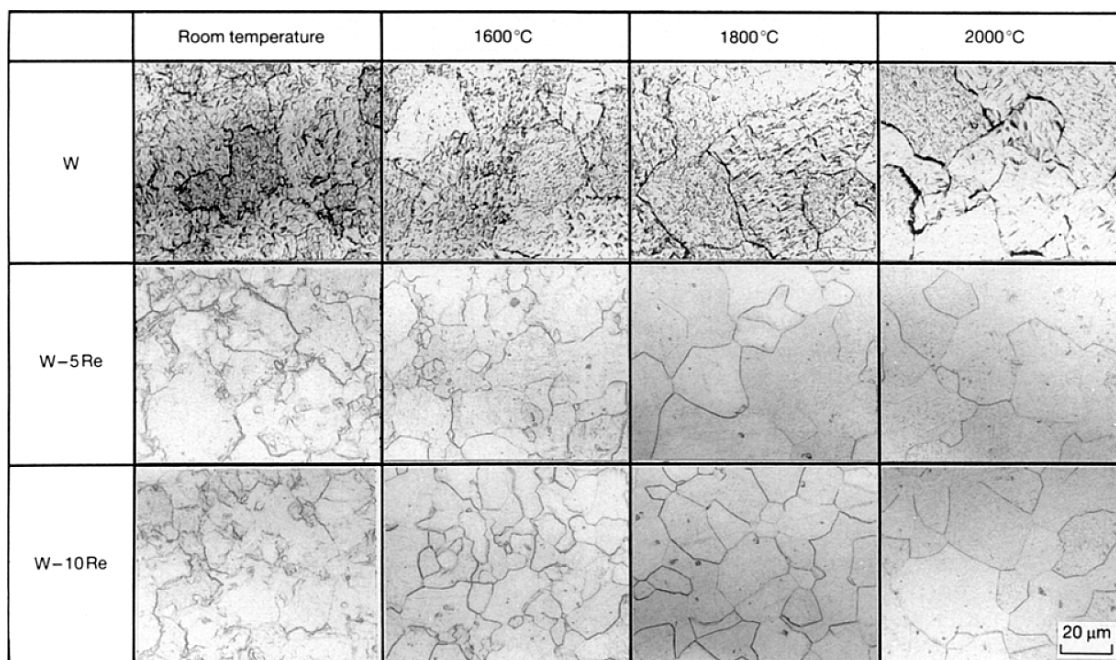
**Abb. 2.16:** Gespaltener Wolfram-Draht.

komplett gespalten. Wird Wolfram zu stark erhitzt, beginnt es zu rekristallisieren. Diese neue Struktur führt zu einer veränderten elektrischen Leitfähigkeit, außerdem

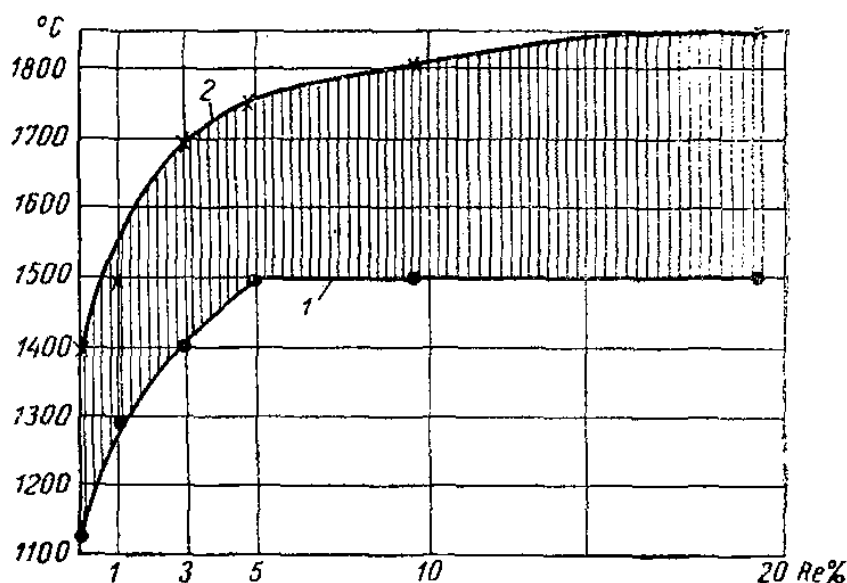
wird das Material sehr spröde [26–28].

Dieser Effekt ist auch makroskopisch in der Literatur beobachtet worden [26, 29]. In Abbildung 2.17 sind die Mikrostrukturen von Wolfram und der Wolfram-Rhenium-Legierungen mit einem Rheniumanteil von 5 bzw. 10% zu erkennen. Während bei reinem Wolfram bereits ein starker Kristallisationsprozess schon bei Temperaturen um 1600 °C beobachtet wird, ist dieser für die Wolfram-Rhenium-Legierungen weniger stark ausgeprägt und erfolgt erst bei höheren Temperaturen [29]. Die strukturellen Veränderungen haben nicht nur Auswirkungen auf die Festigkeit des Materials, sondern auch auf die elektrischen Eigenschaften. Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit resultiert in stark schwankenden Heizströmen, so dass sich keine stabile PID-Regelung realisieren lässt.

Fügt man Wolfram allerdings einen geringen Prozentsatz Rhenium hinzu, so lassen sich die Rekristallisationsprozesse zu höheren Temperaturen hin verschieben. In Abbildung 2.18 ist ein Graph dargestellt, der den Temperaturbereich der Rekristallisation mit wachsendem Rheniumanteil in Wolfram-Rhenium-Verbindungen



**Abbildung 2.17:** Mikrostrukturen von Wolfram und Wolfram-Rhenium-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen. Entnommen aus [29].



**Abbildung 2.18:** Die Auswirkung von Rhenium auf die Rekristallisationstemperatur von Wolfram. 1 - Die Rekristallisation beginnt, 2 - die Rekristallisation endet. Entnommen aus [30].

darstellt. Bei purem Wolfram beginnt der Rekristallisationsprozess bei ca. 1120 °C und ist bei ca. 1400 °C abgeschlossen. Mit steigendem Rheniumanteil erhöht sich die Anfangstemperatur, bis diese bei 1500 °C ihr Maximum erreicht. Für Wolfram-Rhenium-Legierungen mit mehr als 5% Rhenium verändert sich dieser Wert nicht mehr. Die Temperatur, bei der die Probe vollständig rekristallisiert ist, steigt ebenfalls mit wachsendem Rheniumanteil, erreicht aber bei 5% Rhenium noch nicht ihr Maximum. Allerdings steigt diese für höhere Prozentzahlen deutlich langsamer als für die ersten 5% [30].

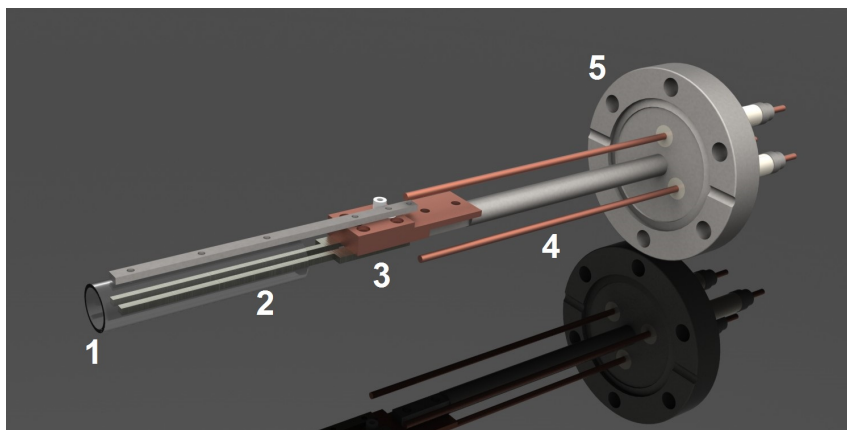
Da Wolfram, wenn diesem Rhenium beigefügt wird, auch veränderte Eigenschaften aufweist, wie einen größeren elektrischen Widerstand und eine erhöhte Duktilität, sind die puren Wolfram-Drähte durch Wolfram-Rhenium-Drähte mit einem Rheniumanteil von 26% ersetzt worden [26–31]. Diese entsprechen genau der Legierung von Typ-C-Thermoelementdrähten.

Mit den neuen Heizdrähten in der Anlage treten nur noch sehr schwache zeitliche Veränderungen in der Stromstärke auf. Der benötigte Heizstrom steigt, je nach Beanspruchung der Anlage um einige Zehntel Ampere im Monat, während im ur-

sprünglichen Zustand der Anstieg des Heizstromes im ganzzahligen Amperebereich pro Monat gelegen hat. Strukturelle Veränderungen sind nach dreimonatigem Betrieb noch nicht feststellbar. Außerdem treten während der Heizrampen auch keine starken Stromschwankungen mehr auf. Haben diese zuvor bis zu 8 A betragen, belaufen sie sich nun auf ca. 0,1 A.

## 2.6 Elektronenkanone

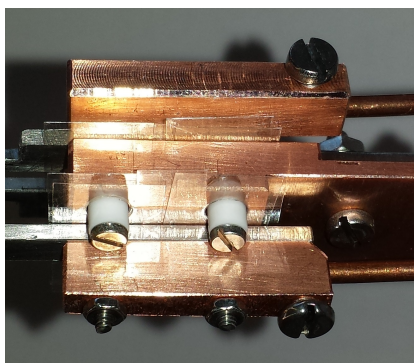
Da die normale Kristallheizung mittels der beiden Heizdrähte ab einer gewissen Temperatur an seine Leistungsgrenze stößt, ist eine sogenannte Elektronenkanone (*e-Gun*) entwickelt worden. Ein 3D-CAD Modell von dieser findet sich in Abbildung 2.19.



**Abbildung 2.19:** 3D-CAD Modell der *e-Gun*. (1) Schirm, (2) Molybdän-Stäbe, (3) Kupferblock, (4) elektrische Durchführungen und (5) CF40 Flansch.

Die Elektronenkanone ist mittels eines Edelstahlstabes an einem CF40 Flansch (5) montiert, der über drei elektrische Durchführungen (VACOM Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH) (4) verfügt, um verschiedene Spannungen bzw. Ströme an den Schirm bzw. an das Heizfilament anlegen zu können. Am Ende des Edelstahlstabes ist ein Kupferblock mittels zweier M3-Edelstahlschrauben befestigt (3). An der Unterseite dieses Blocks sind mit jeweils zwei M2 Schrauben zwei Stäbe aus Molybdän (2) angeschraubt, an der Oberseite befindet sich eine Stange aus Edelstahl, an der wiederum ein Edelstahlzylinder (1) mit drei M2 Schrauben angebracht ist.

Um die Molybdänstäbe und den Edelstahlzylinder elektrisch von dem Kupferblock und damit den Kammerwänden zu isolieren, werden Glimmerplättchen (Fischer Elektronik GmbH & Co. KG) mit einer Dicke von 0,05 mm verwendet. Diese bestehen aus Muskovit und besitzen eine Durchschlagsfestigkeit von 5 kV sowie einen Schmelzpunkt von ca. 1320 °C. Anderes Isoliermaterial, wie zum Beispiel Kapton<sup>®</sup>



**Abbildung 2.20:** Kupferblock mit Glimmerplättchen zur elektrischen Isolation der einzelnen Bauteile.



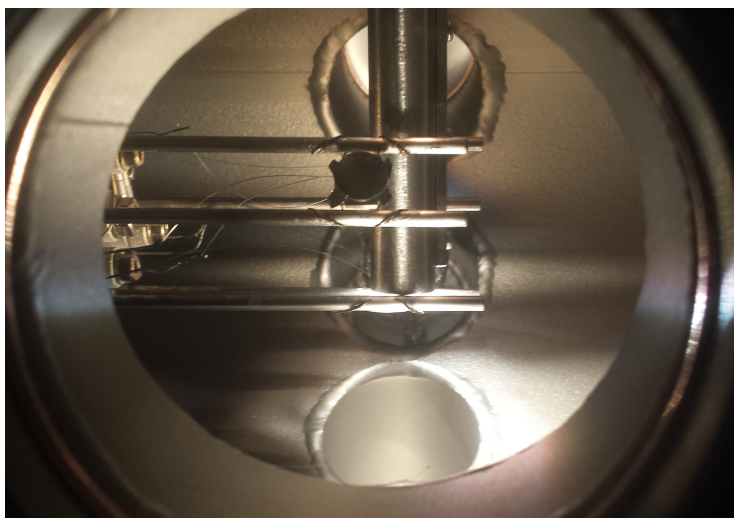
**Abbildung 2.21:** Tantalfilament punktgeschweißt am Ende der Molybdänstäbe.

(Polyimid), ist dazu nicht geeignet, da dieses nur einen maximalen Einsatzbereich bis zu 400 °C, dauerhaft sogar nur bis 260 °C hat und dieses den Anforderungen nicht genügen würde, da die *e-Gun* über keinerlei Kühlsystem verfügt. Ein Foto dieser Muskovitplättchen ist in Abbildung 2.20 zu sehen.

Wie in Abbildung 2.20 auch zu erkennen, werden die einzelnen Befestigungsschrauben durch dünne Makorhülsen elektrisch von den anderen Bauteilen isoliert. Am Ende der beiden Molybdänstäbe ist ein handgewickeltes Tantal-Filament mit einem Drahtdurchmesser von  $\varnothing = 0,4$  mm angeschweißt, welches sich im Betrieb bei hohen elektrischen Strömen erhitzt um die erforderlichen Elektronen auszuschwitzen. Ein Foto dieses Filaments ist in Abbildung 2.21 zu sehen.

Die Elektronenkanone ist so konstruiert worden, dass sie für die Inbetriebnahme durch den gesamten Dreifachprobenhalter zur Rückseite des jeweils zu heizenden Einkristalls gefahren werden kann, ohne dabei irgendwelche Komponenten des Halters zu kontaktieren. Dies ist erforderlich, damit die beschleunigten Elektronen nicht die fein polierte Oberfläche der Einkristalle während des Heizvorgangs zerstören. In Abbildung 2.22 ist ein Foto des Heizvorgangs dargestellt. Das helle weiße Licht an der Unterseite des Zylinders stammt von dem heißen Tantalfilament.

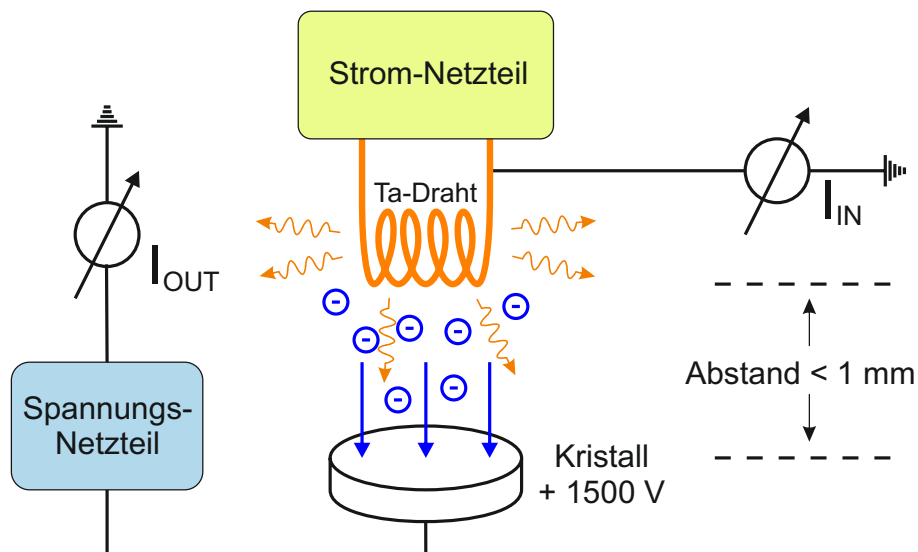
Die Funktionsweise einer Elektronenkanone ist in Abbildung 2.23 schematisch dargestellt. Für deren Betrieb wird eine Stromversorgung für das Heizfilament (HPS-11530, Voltcraft) sowie eine Spannungsversorgung (MCN140-2000, FuG Elektronik GmbH)



**Abbildung 2.22:** Elektronenkanone im Betrieb: Die Elektronen werden auf die Rückseite des Einkristalls beschleunigt.

benötigt, um den Kristall auf ein Potential zu legen. Zunächst wird der Heizdraht auf der Rückseite des Einkristalls positioniert, um wie bereits erwähnt dessen polierte Oberfläche nicht zu beschädigen. Die Effizienz der Elektronenkanone ist um so höher, je geringer der Abstand zwischen Tantaldraht und Kristalloberfläche ist. Im Idealfall beträgt der Abstand weniger als 1 mm.

Ab einer Stromstärke von etwa 8 A beginnt das Tantalfilament zu glühen und gleichzeitig Elektronen zu emittieren. Zusätzlich sendet das Filament Wärmestrahlung in alle Richtungen aus. Diese allein reicht jedoch nicht aus, um den Kristall auf die gewünschten Temperaturen zu erhitzen. Allein durch die Wärmestrahlung können in der hier beschriebenen Apparatur nur Temperaturen bis zu 900 K erreicht werden. Jetzt wird der Kristall mittels der Spannungsversorgung auf ein hohes Potential (hier: +1500 V) gelegt, um die austretenden Elektronen auf die Rückseite des Kristalls zu beschleunigen. Durch ihre kinetische Energie und das starke Abbremsen in den obersten Atomlagen des Kristalls erzeugen die Elektronen nun hohe Temperaturen und der gesamte Kristall erwärmt sich. Dabei fließen Ströme im zweistelligen Milliamperebereich zwischen dem Filament und dem Kristall. Durch Messen des Stroms, welcher von der Masse in den Tantal-Draht nachfließt ( $I_{IN}$  in Abbildung 2.23), und des Stroms, welcher über den Kristall abfließt ( $I_{OUT}$ ), kann errechnet werden, dass



**Abbildung 2.23:** Schematische Skizze der Funktionsweise einer Elektronenkanone.

über 99% ( $\frac{I_{IN}}{I_{OUT}} > 0,99$ ) der Elektronen, die das Filament verlassen, den Kristall erreichen und somit erhitzen. Die bisher maximal erreichte Temperatur liegt bei 1622 K bei 8,5 A. Diese kann aber durch Erhöhen des Heizstromes noch deutlich gesteigert werden, um beispielsweise Oxidschichten bei Temperaturen um 2000 K von Einkristalloberflächen (zum Beispiel Molybdän) zu entfernen.



## 2.7 Lasersystem

Um mit einem Flugzeitmassenspektrometer Spektren aufzunehmen, ist es notwendig, dass die zu untersuchenden Moleküle erst ionisiert werden. Zu den häufigsten Ionisierungsarten zählen dabei die Ionisierung mittels Elektronenstoß oder eines Laserstrahls. In dem hier verwendeten System wird das Laserverfahren via REMPI angewendet. Auf diese Ionisierungsart wird im Abschnitt 3.2 noch genauer eingegangen.

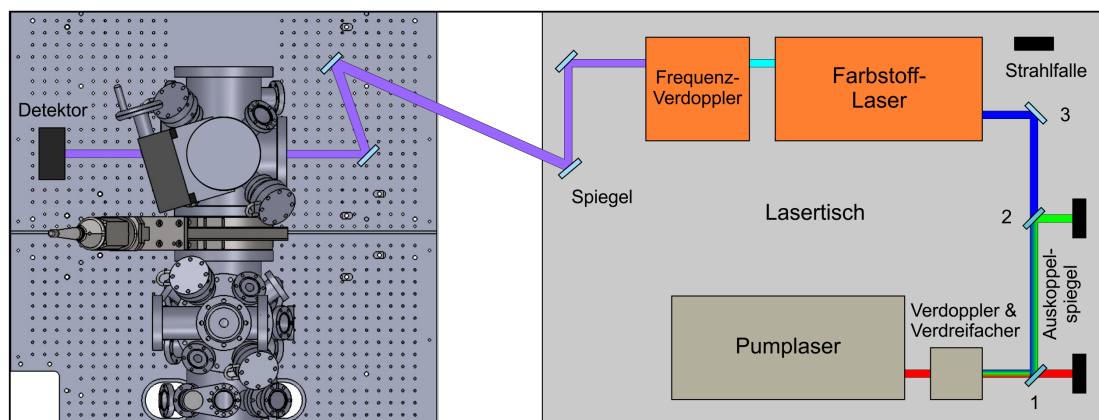
Um einen im ultravioletten Spektralbereich durchstimmbaren Laserstrahl zu erzeugen, ist in dieser Arbeit als Pumplaser ein Nd:YAG-Laser<sup>1</sup> (Quanta Ray<sup>®</sup> GCR-3, Spectra-Physics Inc.) verwendet worden. Dieser emittiert Photonen bei einer Wellenlänge von 1064 nm mit einer Repetitionsrate von 20 Hz und einer Pulslänge von 10 ns. Die Fundamentale wird mittels zweier geheizter Kaliumdihydrogenphosphat-(KPD) Kristalle auf 532 nm verdoppelt (*Second Harmonic Generation*) bzw. mittels Summenfrequenzmischung (*Frequency Sum Generation*) von 1064 nm und 532 nm ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 355 nm erzeugt.

Die drei generierten Wellenlängen verlassen den Laser und treffen auf einen dichroitischen Spiegel (Position (1) in Abbildung 2.24), welcher die Photonen der Wellenlängen 532 nm und 355 nm um 90° ablenkt, während er den Infrarotanteil bei 1064 nm passieren lässt. Dieser wird anschließend durch eine Strahlfalle (*beam dump*) geblockt. Anschließend trifft der Laserstrahl auf einen zweiten umklappbaren dichroitischen Spiegel (Position (2) in Abbildung 2.24). Dort werden die Photonen mit einer Wellenlänge von 532 nm ausgekoppelt und daraufhin mit einer weiteren Strahlfalle gestoppt. Die Photonen mit 355 nm können diesen ungehindert passieren. Soll der Farbstofflaser mit 532 nm gepumpt werden, so wird der Auskoppelspiegel umgelegt und Licht mit der Wellenlänge 532 nm kann passieren.

Anschließend wird das Laserlicht über einen hoch reflektierenden Spiegel (sowohl für 355 nm als auch für 532 nm ausgelegt, Position (3) in Abbildung 2.24) in den Farbstofflaser (SCANMATE 2E, Lambda Physik GmbH, mit kleinen Anpassungen

---

<sup>1</sup> Nd:YAG-Laser: Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser.



**Abbildung 2.24:** Schematischer Überblick über den Strahlengang des Lasersystems vom Pumplaser bis zum Detektor.

von Sirah - Lasertechnik GmbH) geleitet. In diesem wird je nach verwendetem Farbstoff in einem bestimmten Spektralbereich ein abstimmbarer Laserstrahl erzeugt. Für die Pumpwellenlänge von 355 nm decken die Farbstoffe den Bereich von 370 nm bis 560 nm ab. Für 532 nm können Wellenlängen von 540 nm bis 910 nm eingestellt werden.

Daraufhin wird der Laserstrahl in eine Verdopplereinheit weitergeleitet, in welcher seine Frequenz mit einem BBO<sup>1</sup>-Kristall verdoppelt wird. Anschließend werden die beiden Laserstrahlen durch vier Pellin-Broca-Prismen getrennt und die im Farbstofflaser erzeugte Wellenlänge abgeblockt. Die Laserstrahlung halber Wellenlänge (jetzt im ultravioletten Spektralbereich) wird nun über vier Metallspiegel (Protected Aluminium, Edmund Optics Inc.) vom Lasertisch zur UHV-Kammer geleitet und tritt dort durch ein Sichtfenster in die Kammer ein. Nachdem der Laser die zu untersuchende Substanz ionisiert hat, verlässt dieser die Kammer wieder durch ein zweites Fenster und trifft daraufhin auf den Detektor (PE10-C, Acal BFi Germany GmbH), an welchem die Leistung gemessen wird.

Die vier Spiegel sind für eine bessere Justierbarkeit in allen drei Raumrichtungen notwendig. Bei Bedarf kann nach der Verdopplereinheit noch ein Graurad angebracht

<sup>1</sup> BBO:  $\beta$ -Bariumborat.

---

werden, welches den Laserstrahl bei zu hoher Leistung auf einen beliebigen Wert abschwächen kann. Reicht die Photonendichte in der Ionenquelle nicht aus, so kann der Laserstrahl durch eine Sammellinse, welche dann zwischen dem letzten der vier Justierspiegel und dem Eintrittsfenster in die Kammer positioniert werden kann, fokussiert werden.

Weitere Details über das verwendete Lasersystem und die genaue Funktionsweise seiner einzelnen Komponenten können bei *Kiermaier* [21], *Kollmannsberger* [22] und *Schreiber* [32] nachgeschlagen werden.



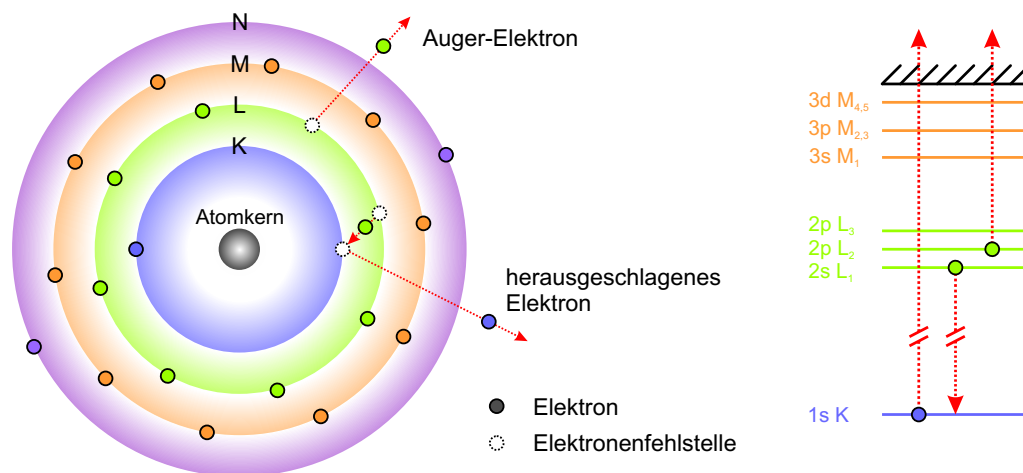
## 3 EXPERIMENTELLE TECHNIKEN

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen einiger experimenteller Techniken beschrieben, welche für die in Kapitel 5 gezeigten Ergebnisse von Relevanz sind. Dazu zählen zum einen die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), mit welcher die Reinheit der Einkristallobereflächen überprüft wird. Zum anderen wird die REMPI (resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation) vorgestellt, welche für die selektive Erzeugung der Ionen im Flugzeitmassenspektrometer verwendet wird. Außerdem wird näher auf die Funktionsweise von Flugzeitmassenspektrometern eingegangen, im Speziellen auf jene des in dieser Arbeit verwendeten ToF-MS. Zuletzt wird das Prinzip der temperaturgesteuerten Desorptionsspektroskopie (TPD) erläutert.

### 3.1 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie wird ein Strahl von Primärelektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 1 und 10 keV auf die Oberfläche der zu untersuchenden Substanz eingestrahlt [2]. Diese Elektronen verursachen Elektronenfehlstellen in einer der inneren Elektronenschalen. Das angeregte Atom relaxiert daraufhin, indem es das kernnahe Loch mit einem Elektron aus einer höheren Schale auffüllt. Die freigesetzte Energie bewirkt daraufhin entweder das Emittieren von Röntgenstrahlung (Röntgenfluoreszenz) oder einen Augerübergang durch die Emission eines zweiten Elektrons, dem sogenannten Augerelektron [33].

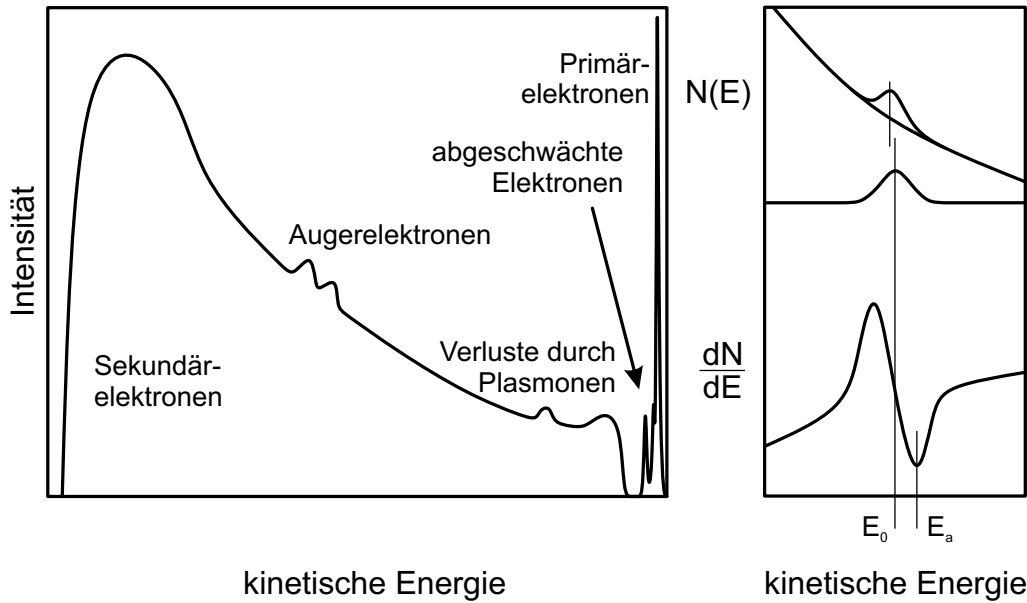
Der Augerprozess wird in Abbildung 3.1 an Hand des KLL-Übergangs schematisch dargestellt. Dabei wird durch die Primärelektronen ein Elektron aus der K-Schale entfernt (angezeigt durch den ersten Buchstaben) und verlässt das Atom. Anschließend relaxiert ein Elektron aus der L-Schale ( $L_1$ , zweiter Buchstabe) in die zuvor



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des Augerprozesses am Beispiel des KLL-Übergangs. Zunächst wird ein Elektron aus der K-Schale durch die eingestrahlteten Elektronen herausgeschlagen. Die daraufhin entstandene Elektronenfehlstelle wird durch ein Elektron aus der L-Schale ( $L_1$ ) aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird an ein drittes Elektron, welches sich ebenfalls in der L-Schale ( $L_2$ ) befindet, abgegeben, das anschließend das Atom verlässt [2, 33].

entstandene Elektronenfehlstelle. Die dabei freigesetzte Energie wird an ein drittes Elektron, ebenfalls aus der L-Schale ( $L_2$ , dritter Buchstabe) abgegeben. Dieses verlässt daraufhin das Atom mit einer für das Element charakteristischen kinetischen Energie. Diese Prozesse werden in der Schreibweise  $KL_1L_2$  zusammengefasst. Sind dabei die Valenzelektronen beteiligt, werden diese als „V“ bezeichnet, wie zum Beispiel beim KVV-Übergang des Kohlenstoffs [2].

In durch Elektronen angeregte Spektren sind die Signale der Augerelektronen allerdings nur sehr schwach zu erkennen, da diese auf einem hohen Hintergrund von Sekundärelektronen liegen. In Abbildung 3.2 ist ein solches Spektrum schematisch dargestellt. Bei den Sekundärelektronen handelt es sich um ehemalige Primärelektronen, welche Energie an inelastischen Prozessen verloren haben. Die Primärelektronen werden mit der gleichen kinetischen Energie detektiert, mit welcher sie eingestrahlt worden sind, da diese elastisch reflektiert werden. Als abgeschwächte Elektronen werden jene bezeichnet, welche einen Teil ihrer Energie an vibronische oder elektronische Übergänge der Probe verloren haben. Bei den Plasmonenverlusten handelt



**Abbildung 3.2:** Energiespektrum der Elektronen, welche nach deren Beschuss die Oberfläche wieder verlassen. Abgeschwächte Elektronen: Elektronen, welche Energie an vibronische und elektronische Übergänge verloren haben. Plasmonenverluste: Anregungen einer kollektiven Elektronenwolke in den Valenzbändern. Sekundärelektronen: Energieverluste durch verschiedene Arten von inelastischen Prozessen. Augerelektronen: Elektronen, welche durch die charakteristischen und elementspezifischen Augerprozesse gebildet worden sind. Diese sind wegen der hohen Intensität anderer Prozesse (vor allem von Sekundärelektronen) im abgeleiteten Spektrum besser zu erkennen [2].

es sich um Anregungen einer Wolke von Valenzelektronen. Obwohl die wirkliche kinetische Energie der Augerelektronen am Scheitelpunkt ( $E_0$  in Abbildung 3.2) des Augersignals vorliegt, ist es gebräuchlicher, den negativen Ausschlag ( $E_a$ ) des abgeleiteten Spektrums anzugeben [2].

Die kinetische Energie des Augerübergangs lässt sich in erster Näherung folgendermaßen berechnen [2]:

$$E_{KL_1L_2} \approx E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \phi - \delta E, \quad (3.1)$$

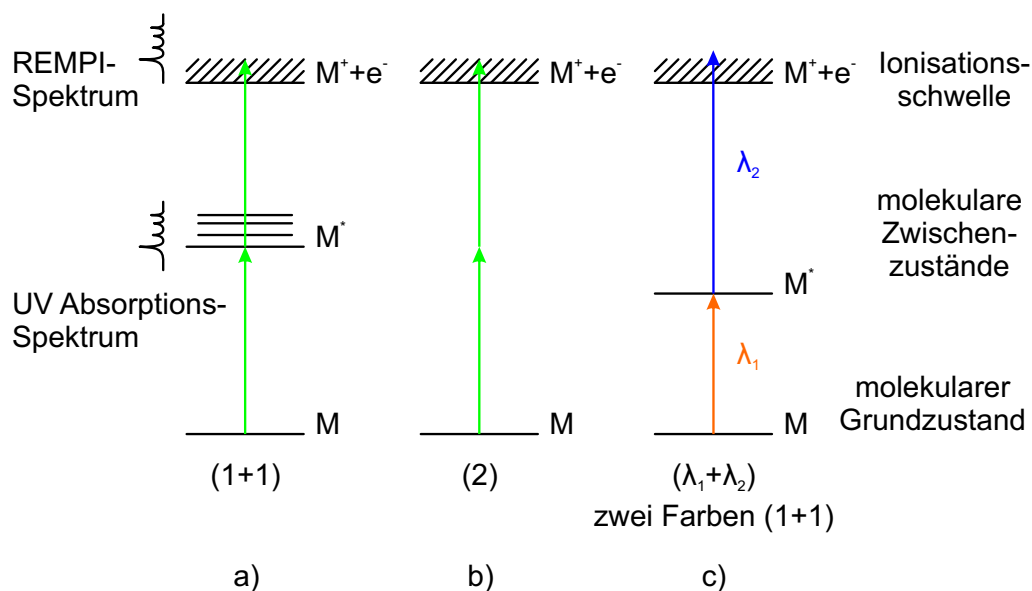
wobei  $E_{KL_1L_2}$  für die kinetische Energie des Augerelektrons,  $E_K$ ,  $E_{L_1}$  bzw.  $E_{L_2}$  für die Bindungsenergie eines Elektrons in der K-,  $L_1$ - bzw.  $L_2$ -Schale,  $\phi$  für die

Austrittsarbeit und  $\delta E$  für den durch Relaxationseffekte bedingten Energieshift steht. Jedes Element hat dabei seine eigenen charakteristischen Energiewerte. Für Elemente höherer Ordnungszahlen konkurriert der Augerprozess zunehmend mit der Röntgenfluoreszenz (siehe Augerelektronenausbeuten in [33, 34]). Die Hauptenergien der Augerelektronen und die Zuordnung in die jeweiligen Elektronenschalen können für die meisten Elemente bei *Palmberg et al.* [35] nachgeschlagen werden. Weitere Details und die Funktionsweise des in dieser Arbeit verwendeten Auger-Elektronen-Spektrometers finden sich bei *Kiermaier* [21].



### 3.2 REMPI

Die Verwendung von Lasern zur Ionisation von Molekülen in Massenspektrometern ermöglicht es diese nicht nur zu ionisieren, sondern dies durch eine resonante Anregung auch über verschiedene Zustände ablaufen zu lassen. Zudem kann das ganze Molekül bei hohen Laserintensitäten dissoziiert werden. Des Weiteren kann die Laserionisation dazu verwendet werden, Moleküle über deren spektrale Eigenschaften bereits beim Ionisierungsschritt gezielt zu selektieren (Isomerentrennung) [23].



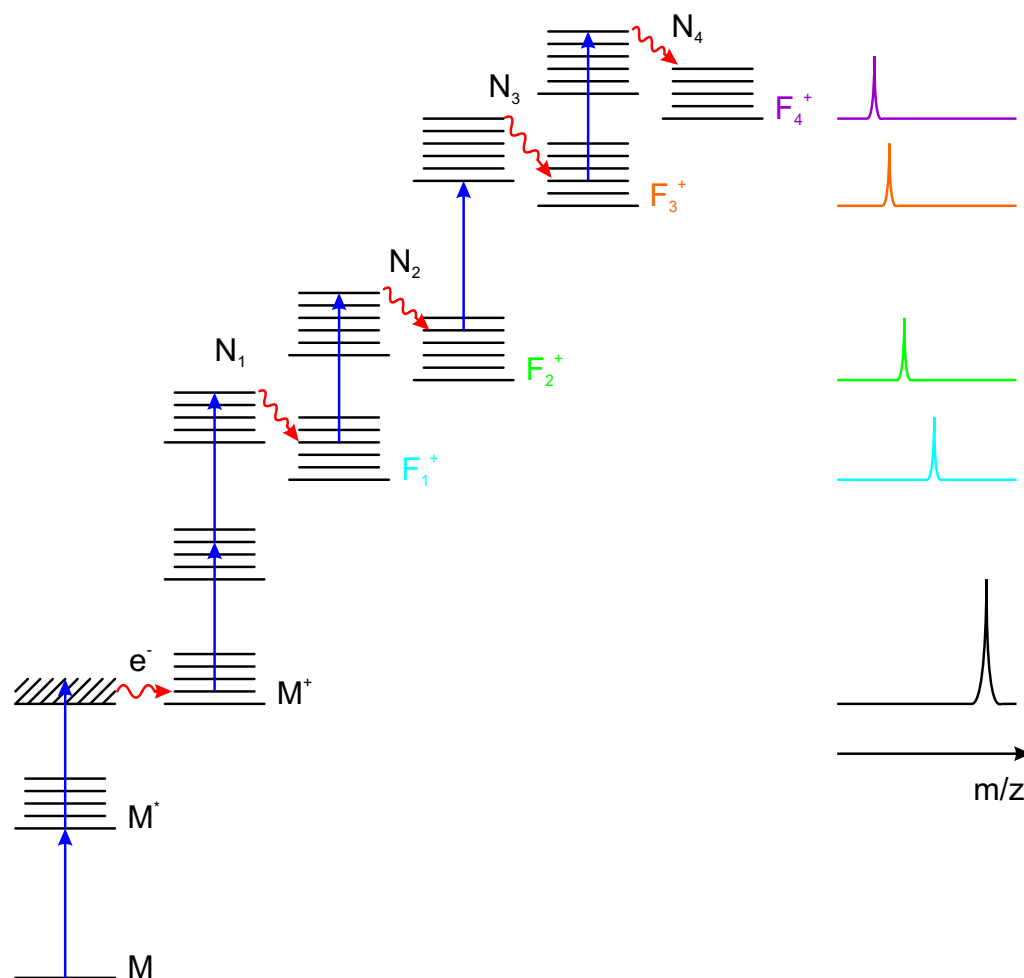
**Abbildung 3.3:** Anregungsmodelle der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI). a) (1+1)-REMPI mit einem resonanten Zwischenzustand, wie es in dieser Arbeit angewendet wird. b) 2-MPI ohne intermediären Zustand. c) Zwei-Farben (1+1)-REMPI für niederenergetische Zwischenzustände als weiteres Beispiel. Nach [36].

Bei der Mehrphotonenionisation (MPI) wird in einem neutralen Molekül mit Hilfe von zwei oder mehr Photonen einem Elektron so viel Energie zugefügt, dass es die Ionisationsschwelle überschreitet und das Molekül verlässt. Zurück bleibt ein einfach positiv geladenes Molekül. Dieser Prozess kann sowohl resonant als auch nicht resonant erfolgen. In Abbildung 3.3 sind diese beiden Fälle schematisch dargestellt. In Abbildung 3.3 a) wird die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation mittels

zweier Photonen gleicher Wellenlänge ((1+1)-REMPI) beschrieben. Dabei regt das erste Photon das Molekül in einen energetisch höher liegenden meist elektronischen Zustand an. Hierbei entspricht die Energie des Photons genau der Energiedifferenz zwischen diesem angeregten Zustand und dem Grundzustand des Moleküls. Da das Molekül eine Zeit lang in diesem angeregten Zustand verweilt, kann das Elektron durch ein zweites Photon von diesem Energieniveau über die Ionisationsschwelle angehoben werden. Dabei verlässt das Elektron das Molekül. Dieses Elektron erhält dabei die für die Ionisierung überschüssige Energie als kinetische Energie.

Abbildung 3.3 b) zeigt den selben Ionisierungsvorgang ohne einen energetischen Zwischenzustand (2-MPI). Dabei müssen von dem zu ionisierenden Molekül beide Photonen zur gleichen Zeit absorbiert werden, da in diesem Fall keine Zeit bleibt, in welcher das Elektron in einem höheren Energieniveau verweilen kann. Da die Wahrscheinlichkeit zwei Photonen zur selben Zeit zu absorbieren deutlich geringer ist, als diese nacheinander über ein zusätzliches Energieniveau zu absorbieren, fällt dieser Ionisierungsweg erst bei hohen Laserintensitäten, bei denen die Photonendichte entsprechend hoch ist, ins Gewicht. Die Ionenausbeute ist im Allgemeinen für den resonanten Fall um mehrere Größenordnungen höher als für den nicht resonanten. Dadurch kann bewerkstelligt werden, dass zwischen zwei Substanzen mit gleichen Massen aber unterschiedlicher Konstitution, welche in einem Flugzeitmassenspektrometer zur selben Zeit auf den Detektor treffen würden, unterschieden werden kann, indem die unterschiedlichen spektralen Eigenschaften der beiden Moleküle ausgenutzt werden. Während das eine Molekül bei einer bestimmten Wellenlänge eine Resonanz aufweist und somit zu einem hohen Grad ionisiert wird, weist das andere Molekül bei dieser Wellenlänge keine Resonanz auf und zeigt somit ein deutlich schwächeres Ionensignal, da dieses über den in Abbildung 3.3 b) beschriebenen Prozess ionisiert wird. Wählt man eine geeignet niedrige Laserleistung, so ist dessen Signal zu gering, als dass es im Massenspektrum beobachtet werden kann (siehe Kapitel 5).

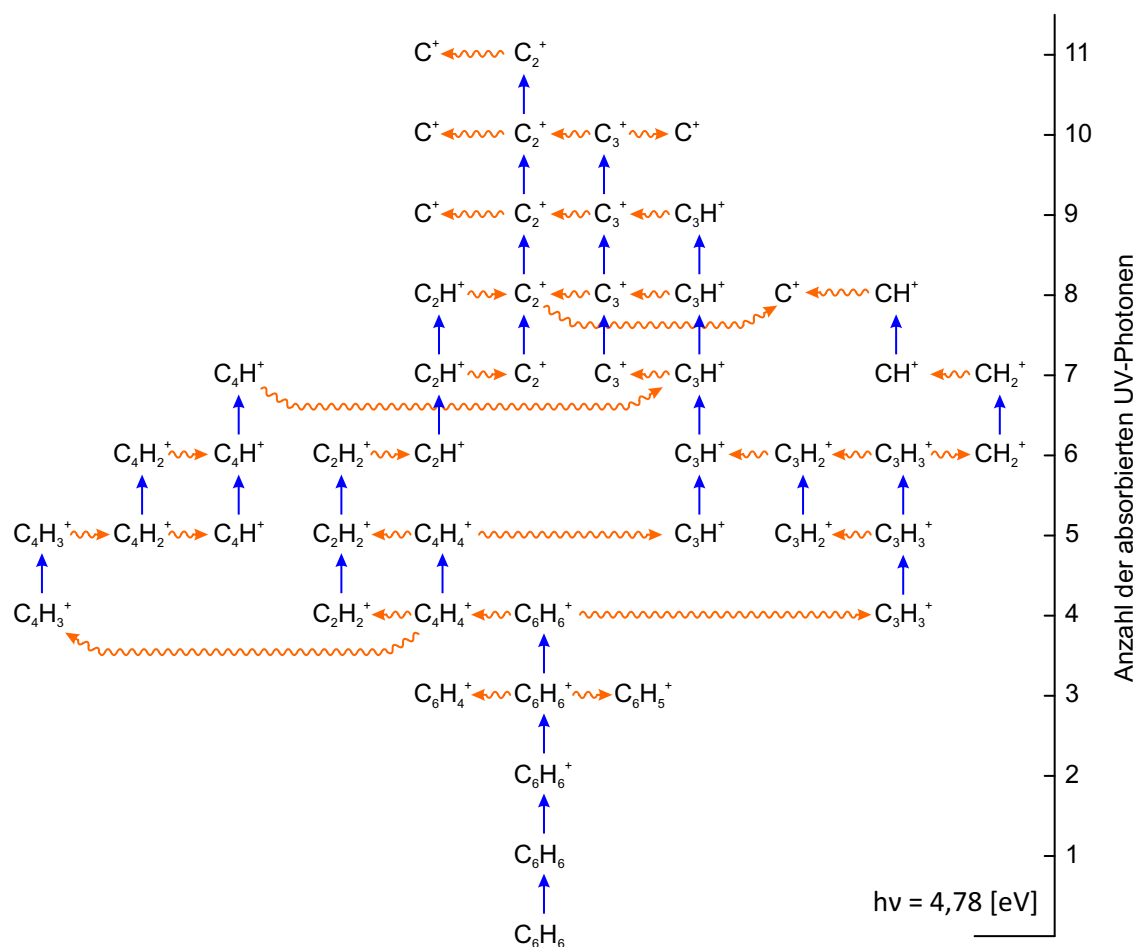
Wird die Leistung des Ionisierungslasers erhöht, können die bereits ionisierten Moleküle weitere Photonen absorbieren. Dies führt dazu, dass das Muttermolekül zu kleineren Fragmenten dissoziiert. Geht man zu noch höheren Laserintensitäten über, werden auch die bereits entstandenen Fragmente abermals in immer kleiner werdende Bruchstücke zerteilt. Dies kann sich für sehr hohe Laserleistungen so oft wiederholen,



**Abbildung 3.4:** Ladder switching nach der Ionisation eines kleinen Moleküls bei hoher Laserintensität. Nach [23].

bis zum Beispiel bei Benzol ( $C_6H_6$ ) nur noch ein einzelnes Kohlenstoffatom als kleinst mögliches Fragment zurückbleibt. Dieser Fragmentationsmechanismus durch absorbierte Photonen wird *ladder switching* genannt [23, 25, 36–43].

In Abbildung 3.4 ist eine Skizze des *ladder switching*-Modells abgebildet. Darauf ist zu sehen, wie das Muttermolekül über (1+1)-REMPI ionisiert wird. Anschließend absorbiert das bereits ionisierte Molekül weitere Photonen, woraufhin es in ein erstes Fragment zerbricht. Bei ausreichend starker Laserstrahlung nimmt auch dieses Fragment wiederum weitere Photonen auf und zerfällt abermals. Die so entstandenen



**Abbildung 3.5:** Fragmentationspfade bei hoher Laserleistung am Beispiel des Benzol-Moleküls. Senkrechte Pfeile beschreiben die Absorption eines UV-Photons mit einer Energie von 4,78 eV. Gewellte horizontale Pfeile stehen für die Fragmentierung eines Ions. Nach [38].

Bruchstücke haben eine geringere Masse als das Ausgangsmolekül, treffen früher auf den Detektor und erscheinen somit im Massenspektrum bei geringeren Massen (vgl. Abbildung 2.8).

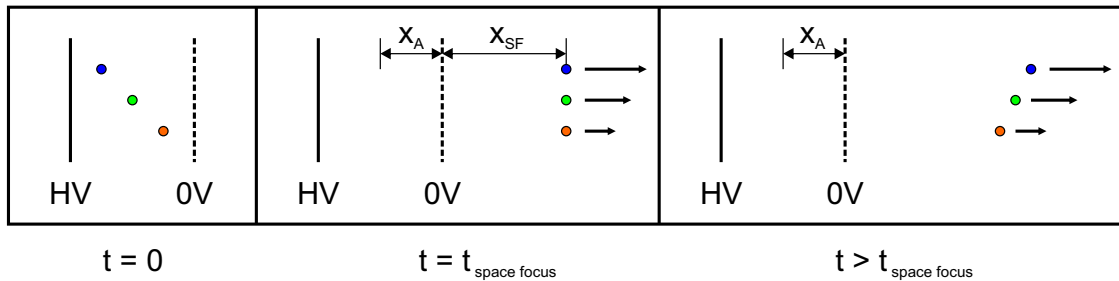
Abbildung 3.5 zeigt eine Skizze der Fragmentationspfade von Benzol vom Ausgangsmolekül ( $C_6H_6$ ) bis zum kleinst möglichen Fragment ( $C^+$ ). Dabei beschreiben die blauen vertikalen Pfeile die Absorption eines Photons mit einer Energie von 4,78 eV. Die orangefarbene horizontalen Pfeile stehen für den Zerfall eines Moleküls in ein mög-

liches Fragment. Je nachdem welcher Fragmentationsweg eingeschlagen wird, sind zwischen neun und elf Photonen notwendig, bis das Benzolmolekül zum atomaren Kohlenstoffion zerlegt worden ist [38].

Für die meisten in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ist allerdings eine möglichst hohe Ausbeute an Muttermolekülonen von oberster Priorität, so dass die oben beschriebenen Fragmentationsmechanismen so gut wie möglich vermieden werden sollten, da diese Prozesse das Signal der zu untersuchenden Substanz stark verringern können (vgl. Intensitäten der Masse 78 ( $C_6H_6^+$ ) in den Abbildungen 2.8 und 2.9). Deswegen gilt es bei den (1+1)-REMPI-ToF-Messungen immer den besten Mittelweg zwischen möglichst geringer Fragmentierung des Moleküls bei niedriger Laserleistung und möglichst hoher Signalintensität des Ausgangsmoleküls, welche bis zu einem bestimmten Grad mit der Laserleistung ansteigt, zu finden.

### 3.3 Flugzeit-Massenspektrometrie

Im einfachsten Fall wird für ein Flugzeitmassenspektrometer nur eine Repellerplatte, ein Beschleunigungsgitter und einen Detektor benötigt. Allerdings ist solch ein Aufbau in seinen Möglichkeiten stark limitiert. Erzeugt man zum Beispiel zwischen der Platte und dem Gitter (Ionenquelle) mittels Laserionisation mehrere Ionen gleicher Masse, so werden diese je nach Durchmesser des eingestrahlt Laserstrahls an Orten mit verschiedenen großen Abständen zum Beschleunigungsgitter gebildet (siehe linkes Bild in Abbildung 3.6 zum Zeitpunkt  $t = 0$ ).

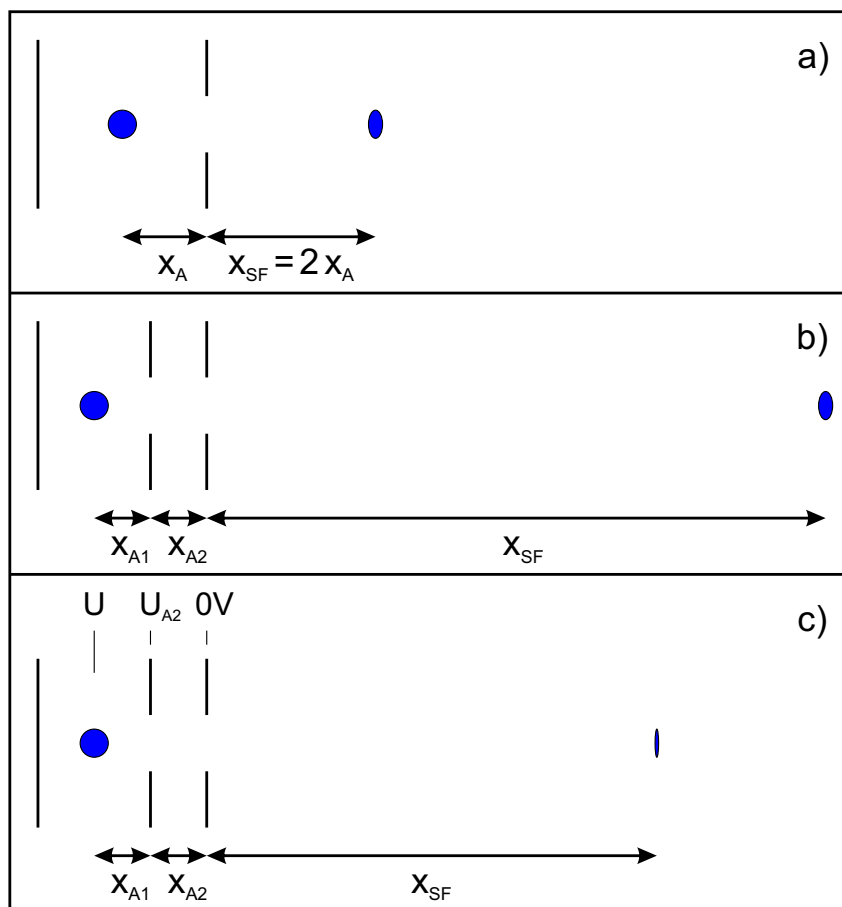


**Abbildung 3.6:** Die länger beschleunigten Ionen weisen eine höhere kinetische Energie auf und holen die langsameren Ionen wieder ein. Am Ortsfokus ist die Ionenwolke maximal gestaucht. Nach [44].

Liegt eine Spannung zwischen Repellerplatte und Gitter an, so werden die Ionen in Abbildung 3.6 nach rechts beschleunigt. Nach einer bestimmten Zeit  $t = t_{space\ focus}$  erreichen die geladenen Teilchen den sogenannten Ortsfokus (*space focus*), unabhängig von ihrer Startposition. Die genaue Lage des Ortsfokus hängt dabei nur von dem Abstand zwischen der Repellerplatte und dem Beschleunigungsgitter ab [23]:

$$x_{SF} = 2 \cdot x_A, \quad (3.2)$$

mit  $x_{SF}$  gleich dem Abstand des Ortsfokus zum Beschleunigungsgitter und  $x_A$  dem halben Abstand zwischen Platte und Gitter. Dies liegt daran, dass das Ion, welches einen längeren Weg zum Beschleunigungsgitter zurücklegen muss, sich auch eine längere Zeit im elektrischen Feld bewegt und damit die Ionenquelle mit einer höheren



**Abbildung 3.7:** Ortsfokus erster Ordnung einer Ionenquelle mit einem Beschleunigungsfeld a) und mit zwei Beschleunigungsfeldern b). Außerdem der Ortsfokus zweiter Ordnung c). Nach [23].

kinetischen Energie verlässt. Am Ortsfokus holt es die langsameren Ionen wieder ein und überholt diese anschließend. Der Nachteil an dieser einfachen Variante eines Flugzeitmassenspektrometers ist, dass durch die kurze feldfreie Driftstrecke zum Ortsfokus (der Abstand der beiden Elektroden entspricht meist nicht mehr als 1 cm) nur sehr geringe Massenauflösungen erzielt werden können.

Fügt man dem Massenspektrometer allerdings ein weiteres Beschleunigungsgitter hinzu, kann die Lage des Ortsfokus erster Ordnung bei geschickter Wahl der Beschleunigungsspannungen sehr weit verschoben werden (siehe Abbildung 3.7 b)).

Dieser Aufbau ist eine der ersten Methoden gewesen, um die Auflösung drastisch zu steigern, und wird in den meisten Flugzeitmassenspektrometern angewendet. Die Lage des Ortsfokus dieses sogenannten Wiley-McLaren Typs [45] lässt sich über folgende Gleichung berechnen [44]:

$$x_{SF} = 2 \cdot x_{A1} \cdot \left( \frac{U}{U_{A2}} \right)^{3/2} \cdot \left[ 1 - \frac{x_{A2}}{x_{A1}} \cdot \left( \frac{U}{U_{A2}} + \sqrt{\frac{U}{U_{A2}}} \right)^{-1} \right]. \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnet  $x_{SF}$  den Abstand zwischen zweitem Beschleunigungsgitter und dem Ortsfokus,  $x_{A1}$  den halben Abstand zwischen Repellerplatte und dem ersten Gitter,  $x_{A2}$  den Abstand zwischen den beiden Gittern,  $U$  das in der Ionenquelle vorherrschende und  $U_{A2}$  das am ersten Beschleunigungsgitter angelegte Potential. Aus Gleichung (3.3) wird ersichtlich, dass durch Änderung des Verhältnisses  $U/U_{A2}$  die Lage des Ortsfokus beliebig verschoben und damit die feldfreie Driftzeit für eine bessere Massenauflösung verlängert werden kann.

Andererseits zeigt die Wiley-McLaren Bedingung in Gleichung (3.3), dass für einen festgelegten Ortsfokus eine der beiden Verhältnisse  $x_{A2}/x_{A1}$  und  $U/U_{A2}$  frei wählbar bleibt. Dies kann ausgenutzt werden, um eine weitere Bedingung zu erfüllen, welche zur Energiekorrektur im Term zweiter Ordnung der hier angewendeten Taylor-Entwicklung der relativen Flugzeithalbwertsbreite führen [44]:

$$\frac{\Delta t}{t} = a \cdot \frac{\Delta U}{U} + b \cdot \left( \frac{\Delta U}{U} \right)^2 + c \cdot \left( \frac{\Delta U}{U} \right)^3 + \dots \quad (3.4)$$

Eine ausführliche Beschreibung und Herleitung geben *Weickhardt et al.* [44] und *Weinkauf et al.* [46]. Der Ortsfokus zweiter Ordnung (Abbildung 3.7 c)) kann nicht mehr, wie der erster Ordnung, durch die Beschleunigungsspannungen verschoben werden. Seine Position und das Verhältnis der Feldstärken werden allein durch die Geometrie der zweistufigen Ionenquelle bestimmt. Folgende Bedingungen müssen dabei erfüllt werden [23, 44]:

$$x_{A1} = \frac{x_{SF} - 2 \cdot x_{A2}}{2 \cdot (x_{SF} + x_{A2})} \cdot \left[ x_{SF} \cdot \left( \frac{x_{SF} - 2 \cdot x_{A2}}{3 \cdot x_{SF}} \right)^{3/2} + x_{A2} \right] \quad \text{und} \quad (3.5)$$



$$U_{A2} = U \cdot \frac{2 \cdot (x_{SF} + x_{A2})}{3 \cdot x_{SF}}. \quad (3.6)$$

Durch den Ortsfokus zweiter Ordnung wird die Ionenwolke weiter komprimiert und ermöglicht auch bei relativ kurzen Flugzeitmassenspektrometern eine hohe Auflösung im Massenspektrum.

Die absolute Flugzeit  $t_1$ , beginnend zum Zeitpunkt der Ionenbildung bis zum Erreichen des Ortsfokus, ergibt sich aus der Summe der Zeiten, welche die Ionen im ersten und zweiten Beschleunigungsfeld sowie in der feldfreien Driftregion verbringen [23, 44]:

$$t_1 = \sqrt{\frac{M}{2 \cdot C}} \cdot \left( \frac{2 \cdot x_{A1}}{\sqrt{U - U_{A2}}} + \frac{2 \cdot x_{A2}}{\sqrt{U} + \sqrt{U - U_{A2}}} + \frac{x_{SF}}{\sqrt{U}} \right). \quad (3.7)$$

Einige der Hauptursachen für die Verbreiterung der Signale in Flugzeitmassenspektrometern sind:

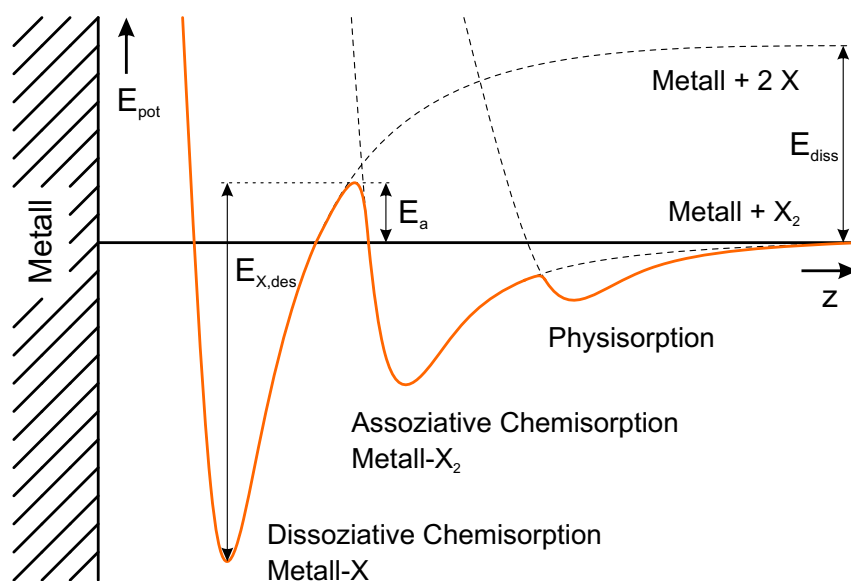
- (i) das endliche Volumen, in dem die Ionen gebildet werden,
- (ii) die Anfangsgeschwindigkeit der ionisierten Moleküle,
- (iii) die endliche Zeit, in der die Ionen entstehen und
- (iv) Raumladungseffekte in der Ionenquelle.

Da der Laserstrahl, welcher die Moleküle ionisiert, selbst wenn er fokussiert wird, einen endlichen Durchmesser aufweist, hat die Ionenwolke in Beschleunigungsrichtung eine endliche Ausdehnung. Diese räumliche Verteilung der Moleküle (i) führt zu verschiedenen potentiellen Energien der einzelnen Ionen und somit zu unterschiedlichen Fluggeschwindigkeiten. Dieser Effekt kann allerdings durch die richtige Positionierung des Detektors im Ortsfokus weitgehend kompensiert werden. Da die Moleküle der zu untersuchenden Substanz bereits vor der Ionisierung eine endliche kinetische Energie in alle Raumrichtungen verteilt aufweisen (ii), vergrößert sich die Ionenwolke während des Fluges zum Detektor. Dies führt dazu, dass selbst im Ortsfokus die Ionen nicht gleichzeitig auf den Detektor treffen. Ein weiterer Grund für die Verbreiterung der Signale im Massenspektrum ist die endliche Pulslänge des Laserstrahls (iii), welcher

die Moleküle ionisiert. Das heißt, während die ersten Ionen bereits in Richtung Detektor beschleunigt werden, sind noch nicht alle Ionen produziert worden. Dies hat abermals eine Signalverbreiterung zur Folge, da die später generierten Ionen auch zu einem späteren Zeitpunkt den Detektor erreichen. Als letzter Grund sei die Verbreiterung durch Raumladungseffekte in der Ionenquelle (iv) genannt. Da die Ionen alle positiv geladen sind, stoßen sich diese bei hohen Ionendichten voneinander ab, so dass sich abermals die Ionenwolke in alle Raumrichtungen vergrößert. Alle hier erwähnten Aspekte sowie weitere Details und Ursachen der Signalverbreiterung finden sich bei *Boesl et al.* [23] und *Weickhardt et al.* [44].

### 3.4 Temperaturgesteuerte Desorptionsmessungen

Um temperaturgesteuerte Desorptionsmessungen an Metall-Einkristallen durchzuführen, müssen zuerst Moleküle auf der Oberfläche der Probe aufgebracht werden. Dies geschieht meist in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 200 K. Dabei hat das Molekül prinzipiell drei Möglichkeiten auf der Oberfläche zu adsorbieren. Geht man davon aus, dass sich zum Beispiel ein zweiatomiges homoatomares Molekül  $X_2$  der Oberfläche nähert (siehe Abbildung 3.8 von rechts kommend), so erfährt es mit dieser zunächst eine schwache van-der-Waals-Wechselwirkung. Verliert das Molekül während der Wechselwirkung mit der Oberfläche an (interner, vor allem kinetischer) Energie, kann es in einem schwach attraktiven Potential eingefangen werden und wird auf der Oberfläche physisorbiert. Ordnet das Molekül jedoch seine Elektronenkonfiguration



**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung der potentiellen Energie gegen den Abstand eines adsorbierenden zweiatomigen Moleküls  $X_2$  zur Metalloberfläche. Zunächst erfahren die Moleküle die schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung, welche zur Physisorption führt. Die nächste Stufe beschreibt die assoziative Chemisorption, bei welcher die Moleküle chemisch an die Oberfläche gebunden werden. Überschreiten die Moleküle die Energiebarriere  $E_a$ , dissoziieren diese zu zwei chemisorbierten Atomen X. Nach [1, 33].

neu an, indem es zum Beispiel mit den  $s$ -,  $p$ - oder  $d$ -Elektronen eines Metalls interagiert, kann es zu einer chemischen Bindung zwischen dem Molekül und den Oberflächenatomen kommen, der sogenannten assoziativen Chemisorption [1]. Bewegt sich das Molekül noch immer durch das Vorhandensein verbleibender kinetischer Energie in Richtung Oberfläche, so erfährt es zunächst eine repulsive Kraft und muss die Energiebarriere  $E_a$  (siehe Abbildung 3.8) überwinden. In diesem Fall kann das Molekül  $X_2$  bei Überschreitung dieser Barriere in seine einzelnen Atome  $X$  zerfallen, welche anschließend auf der Oberfläche verweilen (dissoziative Chemisorption). Die in Abbildung 3.8 eingezeichnete Energie  $E_{diss}$  entspricht dabei der Energie, welche benötigt wird, das Molekül in der Gasphase zu spalten.  $E_{X,des}$  steht für die Energie, welche erforderlich ist, die Atome  $X$  von der Oberfläche zu desorbieren. Werden auf dem Metallkristall so viele Moleküle aufgebracht, dass keine weiteren mehr auf der Oberfläche Platz finden (die erste Monolage somit gesättigt ist), adsorbieren alle weiteren Moleküle auf den bereits chemisorbierten. Diese werden in der Regel meist nur noch schwach mittels Physisorption gebunden [33].

Um die auf der Metalloberfläche aufbrachten Moleküle wieder zu desorbieren, wird der Einkristall mittels der Heizdrähte (siehe Abschnitt 2.5) bei einer konstanten Heizrate erwärmt. Diese liegt typischerweise zwischen 0,1 und 25 K/s [2]. Während des Heizprozesses desorbieren die Moleküle von der Kristalloberfläche und werden anschließend mit einem Quadrupolmassenspektrometer oder dem im Abschnitt 2.3 vorgestellten Flugzeitmassenspektrometer detektiert.

Die Desorptionsrate kann über folgende Gleichung berechnet werden [47]:

$$N(t) = -\frac{d\sigma}{dt} = \nu_n \cdot \sigma^n \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}}{R \cdot T}\right) \quad (3.8)$$

Dabei bezeichnet  $n$  die Ordnung der Desorptionsreaktion,  $\sigma$  die Oberflächenbedeckung,  $\nu_n$  die Geschwindigkeitskonstante,  $R$  die Gaskonstante und  $E_{des}$  die Aktivierungsenergie der Desorption. Unter der Annahme, dass die Temperatur mit der Zeit linear steigt ( $T = T_0 + \beta t$ ) und dass die Aktivierungsenergie  $E_{des}$  unabhängig

von der Oberflächenbedeckung  $\sigma$  ist, gilt für eine Reaktion erster Ordnung [47]:

$$\frac{E_{des}}{R \cdot T_{max}^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E_{des}}{R \cdot T_{max}}\right) \quad \text{für } n = 1, \quad (3.9)$$

wobei  $\beta$  für die Heizrate  $dT/dt$  und  $T_{max}$  für die Temperatur steht, bei welcher die Desorptionsrate am größten ist. Gleichung (3.9) zeigt, dass  $T_{max}$  bei einer Desorptionsreaktion erster Ordnung unabhängig von der Bedeckung ist. Die Aktivierungsenergie der Desorption lässt sich mit der *Redhead*-Formel für Desorptionsreaktionen erster Ordnung folgendermaßen wiedergeben [2, 47]:

$$E_{des} = R \cdot T_{max} \cdot \left[ \ln\left(\frac{\nu_1 \cdot T_{max}}{\beta}\right) - 3,64 \right] \quad (3.10)$$

Diese Näherung gilt für  $10^8 < \nu_1/\beta < 10^{13} \text{ K}^{-1}$  mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,5\%$ , meist wird hierfür  $\nu_1 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  verwendet [2].

Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus und -ablaufs für Messungen mit einem Quadrupolmassenspektrometer können für die in dieser Arbeit verwendete Apparatur bei *Kiermaier* [21] und im Allgemeinen bei *Niemantsverdriet* [2] nachgeschlagen werden.



## 4 EINKRISTALLE

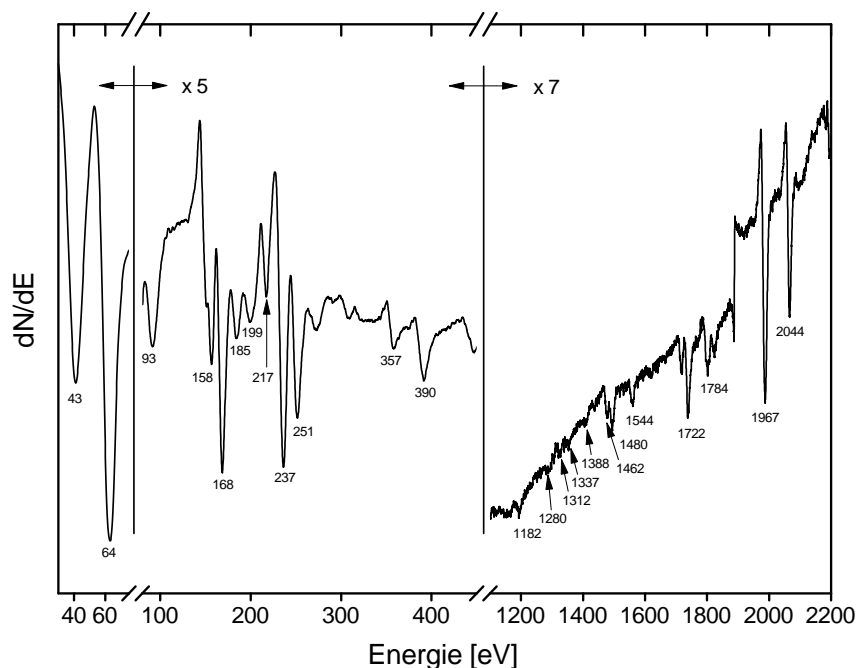
Um möglichst viele verschiedene Experimente durchführen zu können, ist am Ende des Manipulators ein Probenhalter befestigt, mit dem sich drei verschiedene Einkristall gleichzeitig in der Anlage verwenden lassen. Bei diesen handelt es sich um einen Pt(111)-, einen Pd(643)- und einen TiO<sub>2</sub>(110)-Einkristall. An Letzterem sind für diese Arbeit allerdings keine Experimente durchgeführt worden.

### 4.1 Pt(111)

Auf Grund der Relevanz von Platin in der heterogenen Katalyse, ist eine Vielzahl von verschiedenen Experimenten an Platineinkristallen durchgeführt worden. Durch die gute Datenlage zu diesen Einkristallen, stellt ein Platinkristall mit der Oberflächenorientierung Pt(111) (bezogen von Surface Preparation Laboratory B. V.) ein exzellentes System für *Proof-of-Principle*-Experimente und die Charakterisierung der neu aufgebauten UHV-Anlage, im Speziellen des Flugzeitmassenspektrometers, dar.

#### 4.1.1 Auger-Spektrum

Um zu überprüfen, ob die oberflächennahen Atomlagen eines Einkristalls frei von Fremdatomen sind, werden Augerspektren aufgenommen. Jedes Element besitzt in den Augerspektren seine eigenen charakteristischen Übergänge bei definierten Energien, welche in Datensammlungen nachgeschlagen und verglichen werden können [35]. Die für Platin relevanten Energiewerte werden im Spektrum in Abbildung 4.1 dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Intensitätswerte für die Bereiche zwischen 90 eV



**Abbildung 4.1:** Augerspektrum eines sauberen Pt(111)-Einkristalls. Die Bereiche zwischen 90 eV und 450 eV bzw. 1150 eV und 2200 eV sind um den Faktor 5 bzw. 7 vergrößert dargestellt.

und 450 eV um den Faktor 5 bzw. zwischen 1150 eV und 2200 eV um den Faktor 7 vergrößert angezeigt werden. Während der Reinigungsprozeduren wird nur noch der Bereich zwischen 90 eV und 450 eV betrachtet, da in jenem die Signale der meisten Elemente, mit welchen Platinkristalle verunreinigt sind, in Erscheinung treten. Diese stammen hauptsächlich von Kohlenstoff bei 272 eV, Kalzium bei 291 eV und Phosphor bei 120 eV [48]. Weniger stark vertreten sind dagegen Schwefel, Silizium, Chlor und Sauerstoff [35, 48].

#### 4.1.2 Reinigungsprozeduren

Bevor ein Einkristall für Experimente verwendet werden kann, muss gewährleistet sein, dass eine möglichst kontaminationsfreie Oberfläche vorhanden ist. Dies geschieht



durch definierte Reinigungsprozeduren, welche in dieser Arbeit in zwei Schritten erfolgen. Zuerst wird versucht den Kristallkörper im Inneren von Fremdatomen zu befreien, da diese Verunreinigungen bei hohen Temperaturen an die Oberfläche gelangen können und somit beispielsweise die Ergebnisse von Desorptionsmessungen beeinflussen können. Sobald der Kristallkörper von den Hauptverunreinigungen befreit worden ist, folgt ein sogenannter Oberflächenputzzyklus. Bei diesem muss darauf geachtet werden, dass unerwünschte Adsorbate aus dem Hintergrundgas der UHV-Kammer und Reste von vorangegangenen Messungen von der Oberfläche entfernt werden, ohne dass erneut Fremdatome aus tiefer liegenden Schichten des Kristalls an die Oberfläche diffundieren.

Zwei wichtige Größen sind dabei die Tammantemperatur und die Hüttigtemperatur. Die Hüttigtemperatur beschreibt dabei den Punkt, ab dem oberflächennahe Atome mobil werden [49]. Dies kann ausgenutzt werden, um beispielsweise durch Messungen oder Putzvorgänge beschädigte Oberflächenausrichtungen wiederherzustellen. Sobald die Tammantemperatur erreicht worden ist, werden auch die Atome im Inneren des Kristalls beweglich, so dass Fremdatome an die Oberfläche gelangen können [49]. Für diese beiden Kenngrößen gelten folgende empirische Gesetze [49]:

$$T_{Hüttig} \approx 0,3 \cdot T_{Schmelzpunkt} \quad (4.1)$$

$$T_{Tamman} \approx 0,5 \cdot T_{Schmelzpunkt} \quad (4.2)$$

In Tabelle 4.1 sind die Werte der Schmelz-, Tamman- und Hüttigtemperaturen von Platin, Palladium und einiger ihrer Oxidverbindungen aufgelistet.

**Tabelle 4.1:** Schmelz- ( $T_{SP}$ ), Tamman- ( $T_T$ ) und Hüttigtemperaturen ( $T_H$ ) von Platin, Palladium und deren Oxidverbindungen in K. Modifiziert aus [49].

Verbindung	$T_{SP}$ [K]	$T_T$ [K]	$T_H$ [K]
Pt	2028	1014	608
PtO	823	412	247
PtO <sub>2</sub>	723	362	217
Pd	1828	914	548
PdO	1023	512	307

Vor der Tiefenreinigung zeigt der Platinkristall starke Verunreinigungen durch Kohlenstoff und Kalzium. Die Literatur liefert für diese Vorreinigung sehr unterschiedliche Rezepte. Es werden Heizzyklen angewandt, welche zwischen 1100 K und 1800 K schwanken, gefolgt von Argonionen Beschuss bei Temperaturen bis zu 1300 K und Energien bis zu 3 keV [50–52].

Basierend auf diesen Literaturwerten ist ein eigenes Rezept zur Tiefenreinigung des Platinkristalls erstellt worden. Dabei wird der Kristall mit Hilfe der in Abschnitt 2.6 beschriebenen Elektronenkanone fünf Minuten lang auf Temperaturen um 1350 K geheizt. Während das Tantalfilament der Elektronenkanone hierbei mit 8,0 A und einer Spannung von 2,6 V betrieben wird, liegt am Kristall eine Spannung von 1,5 kV an. Zwischen Filament und Platinkristall fließt ein Strom von ca. 22 mA. Anschließend kühlt der Kristall bis auf 600 K ab und wird für 15 Minuten mit Argonionen mit einer Energie von 1 keV bei einem Argonhintergrunddruck von  $5 \times 10^{-6}$  mbar beschossen. Beim Überschreiten der Tammantemperatur sollen die Verunreinigungen aus dem Kristallinneren mobil gemacht werden und an die Oberfläche wandern. Allerdings sollten währenddessen 1423 K nicht überschritten werden, da sonst der Kohlenstoff tiefer in den Kristall wandert und eventuelle Oberflächenverunreinigungen zusätzlich in den Kristall gelangen. Unterhalb von 1348 K fällt der Kohlenstoff auf der Oberfläche aus [48].

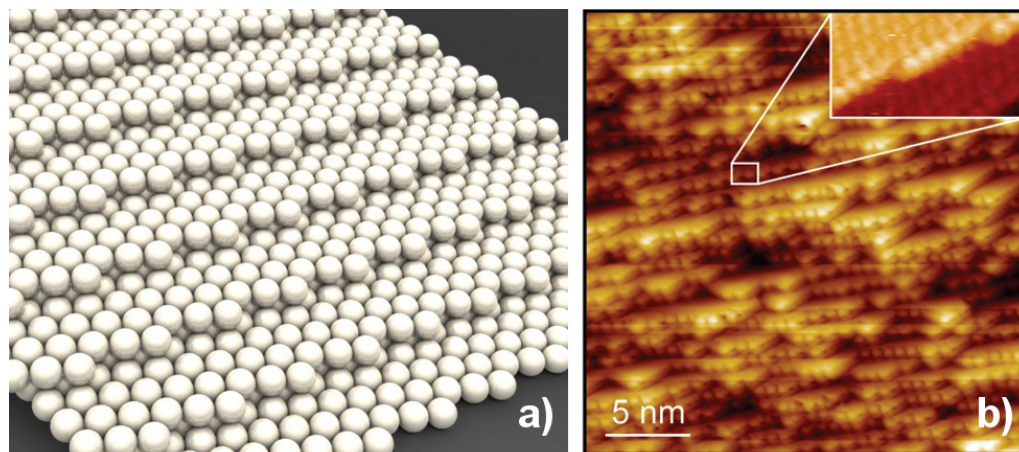
Um die Oberfläche vor den einzelnen Messungen zu säubern, werden in der Literatur verschiedene Kombinationen aus Argonionenbeschuss zwischen 300 K und 900 K bei Energien bis zu 2 keV, Erhitzen unter Sauerstoffatmosphäre und anschließendem Ausglühen bei bis zu 1100 K durchgeführt [50–57].

Von diesen Anleitungen ausgehend, wird zu Beginn eines Messtages der Kristall bei 600 K und einem Argonhintergrunddruck von  $5 \times 10^{-6}$  mbar für 30 min mit Argonionen der Energie 1 keV beschossen. Während des Beschusses durch Argonionen befindet sich die Probe direkt unter der Sputterkanone (siehe Abbildung 2.2 an Position 4). Für den Platineinkristall wird dafür der Manipulator an folgende Position gefahren:  $x = y = 25,0$  mm,  $z = 42,25$  cm und  $\vartheta = 219,3$  °. Dabei steht  $z$  für die Längsrichtung der Kammer,  $y$  für die vertikale Richtung,  $x$  für eine seitliche Verschiebung und  $\vartheta$  für den Rotationswinkel des Manipulatorarms. Um die weiteren Reinigungsschritte (Sauerstoffannealing und Flash) durchzuführen, wird der Manipulator auf Position

$z = 80,0$  cm gefahren. Dies hat den Grund, dass die Säuberung und das Bedecken des Kristalls mit Molekülen für die Desorptionmessungen immer unter den gleichen Bedingungen ablaufen soll, da unter dem Quadrupolmassenspektrometer ein anderer Partialdruck herrscht als unter dem Flugzeitmassenspektrometer. Anschließend folgt der sogenannte Oberflächenputzzyklus. Dieser besteht aus dem 15 min Erhitzen des Kristalls auf 750 K in einer Sauerstoffatmosphäre von  $5 \times 10^{-7}$  mbar. Daraufhin wird der Einkristall bei einer Rampe von 5 K/s auf 1100 K geheizt und anschließend auf die jeweilige Dosiertemperatur abgekühlt. Der Oberflächenputzzyklus entspricht dabei der Reinigungsprozedur von *Ertl et al.* [50]. Der Argonionenbeschuss dient der Entfernung von Adsorbaten, welche sich über Nacht auf der Kristalloberfläche ablagern. Das Ausglühen unter Sauerstoffatmosphäre bewirkt, dass zum Beispiel Reste von vorangegangenen Messungen, vor allem Kohlenstoff, von der Oberfläche oxidiert werden. Dies geschieht bei 750 K, da jenseits der Hüttigtemperatur Defekte in der Oberfläche, welche zum Beispiel beim Beschuss durch Argonionen entstehen, ausgeheilt werden können. Außerdem benötigt die Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, eine gewisse Aktivierungsenergie. Das schnelle Heizen auf 1100 K entfernt daraufhin die Sauerstoffmoleküle von der Oberfläche, welche während des Ausglühens unter Sauerstoffatmosphäre auf dem Kristall adsorbiert worden sind [50, 58].

## 4.2 Pd(643)

Als zweites Modellsystem ist ein Palladium Einkristall (Surface Preparation Laboratory B. V.) mit der Oberflächenorientierung (643) verwendet worden. Das Besondere an Oberflächen dieser Orientierung ist, dass diese für alle Metalle mit einer kubisch-flächenzentrierten ( $\text{fcc}^1$ ) Gitterstruktur chiral<sup>2</sup> ist [59]. Allgemeiner ausgedrückt, sind alle Metalloberflächen mit  $\text{fcc}$ -Struktur mit hohen Miller'schen Indizes chiral<sup>2</sup>, wenn deren Miller'sche Indizes die beiden Bedingungen  $h \neq k \neq l$  und  $h, k, l \neq 0$  erfüllen [59]. In Abbildung 4.2 a) ist ein Atommodell einer idealen (643)-Fassette eines  $\text{fcc}$ -Metalls dargestellt.



**Abbildung 4.2:** a) Modell einer idealen (643)-Oberfläche eines Metalls mit kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur. Die Terrassen haben eine (111)-Orientierung, die Kanten (100) und die Knicke (110). b) STM-Aufnahme einer thermisch aufgerauten chiralen Cu(643)-Oberfläche. Zu erkennen sind die Terrassen, Stufen und Ecken. Modifiziert aus [60].

Die Chiralität entsteht aus den Knicken an den Stufenkanten, welche durch die Überschneidungen von drei verschiedenen Mikrofassetten gebildet werden. Die Richtung,

1  $\text{fcc}$ : face-centered cubic.

2 Chiralität: zwei zueinander chirale Oberflächen, können nur über Spiegelung ineinander übergeführt werden, nicht durch Translation oder Rotation.

in welcher von der (111)- zu der (100)- zu der (110)-Mikrofasette übergegangen wird, bestimmt die Händigkeit der Oberfläche. Dabei werden fcc-Oberflächen mit einer Rotation im Uhrzeigersinn als  $\text{fcc}(hkl)^R$  und jene mit einer Rotation gegen den Uhrzeigersinn als  $\text{fcc}(hkl)^S$  bezeichnet [59]. Die Oberfläche, des in dieser Arbeit verwendeten Pd(643)-Kristalls, besteht aus schmalen (111)-Terrassen, Stufenkanten der Orientierung (100) und (110) Knicken.

Die in Abbildung 4.2 a) dargestellte perfekte (643)-Oberfläche, lässt sich allerdings bei realen Einkristallen nicht herstellen bzw. erhalten. Abbildung 4.2 b) zeigt eine STM-Aufnahme einer Cu(643)-Oberfläche, welche durch thermisches Aufrauen verändert worden ist. Dabei wandern einzelne Atome umher und verschmelzen einzelne Knicke oder sogar ganze Stufen. Hierbei entstehen Fassetten mit niedrigeren Miller'schen Indizes. Daher muss bei der Reinigung solcher Oberflächen vorsichtiger vorgegangen werden, als bei solchen mit niedrigem Miller Index, da sonst die chiralen Eigenschaften des Einkristalls immer weiter verloren gehen könnten [59–68].

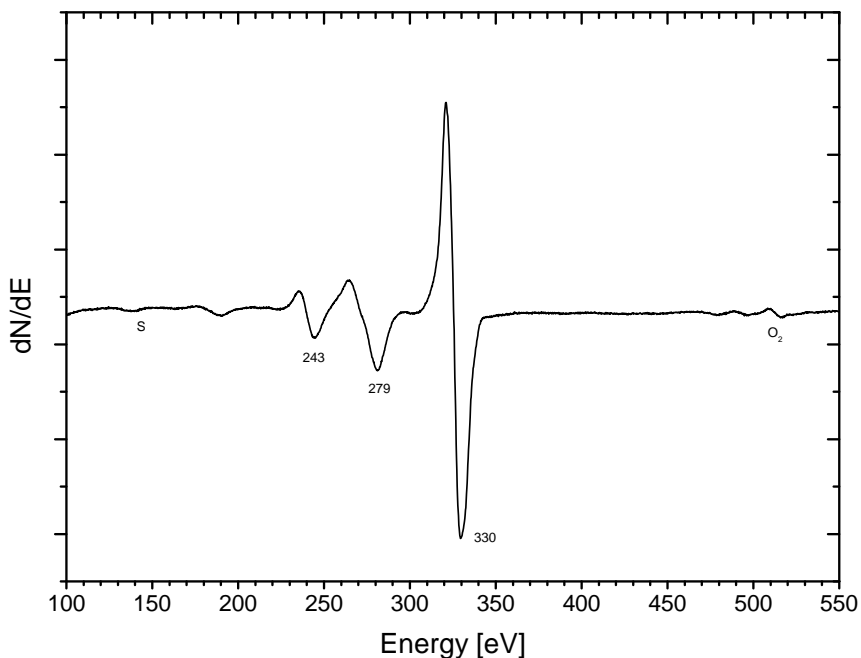
Für die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse in Kapitel 5 spielt die Chiralität des verwendeten Pd(643)-Kristalls keine weitere Rolle. Der Einkristall ist für spätere enantioselektive Experimente angeschafft worden.

### 4.2.1 Auger-Spektrum

In Abbildung 4.3 ist ein Augerspektrum eines sauberen Palladiumeinkristalls abgebildet. Die relevanten Energien liegen dabei bei 243 eV, 279 eV und 330 eV [35, 48]. In sehr geringen Mengen sind noch Verunreinigungen durch Schwefel und Sauerstoff zu erkennen.

Die Hauptverunreinigungen in Palladiumkristallen sind vor allem Schwefel bei 152 eV und Kohlenstoff bei 272 eV [35, 48]. Allerdings überlagert sich das Signal des Kohlenstoffs mit dem des Palladiums bei 279 eV, so dass es schwierig ist, allein durch ein Augerspektrum Kohlenstoffverunreinigungen festzustellen.

Um kleinere Mengen von Kohlenstoffkontamination nachzuweisen, muss dies indirekt über Kohlenmonoxid und Kohlendioxid Desorption geschehen. Dazu wird die Oberfläche einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Dabei oxidiert der Sauerstoff den Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Geschieht dies bei ausreichend



**Abbildung 4.3:** Augerspektrum eines sauberen Pd(643)-Einkristalls. Markiert sind die für Palladium relevanten Energiewerte. In geringen Mengen sind noch Verunreinigungen von Sauerstoff und Schwefel zu erkennen.

hohen Temperaturen, desorbieren die neu entstandenen Kohlenstoffoxide von der Oberfläche und lassen sich beispielsweise über das Quadrupolmassenspektrometer nachweisen [35, 48].

#### 4.2.2 Reinigungsprozeduren

Um die besondere Oberfläche des Palladiumkristalls nicht dauerhaft zu beschädigen, wurde auf eine Vorreinigung bei hohen Temperaturen wie beim Platinkristall verzichtet. Die Literatur empfiehlt bei der Säuberung von Palladiumkristallen mit einfacheren Oberflächenstrukturen wie (111) oder (100) verschiedene Variationen von Argonionenbeschuss bei Temperaturen bis 900 K und Energien zwischen 500 eV und 1 keV, Sauerstoffbehandlungen bis zu 750 K und einem anschließendem Ausglühen

zwischen 900 K bis 1300 K [69–77].

Ähnlich wie beim Platinkristall, wird der Palladiumkristall anfangs bei einer Temperatur von 300 K und einem Argonhintergrunddruck von  $5 \times 10^{-6}$  mbar für 30 Minuten mit Argonionen mit einer Energie von 500 eV beschossen. Der Manipulator wird dafür auf die Position  $x = y = 25,0$  mm,  $z = 42,25$  cm und  $\vartheta = 342,8^\circ$  gefahren. Es folgt der Oberflächenputzzyklus, welcher auch zwischen den einzelnen Messungen wiederholt wird, um die Oberfläche von verbleibenden Kohlenstoffrückständen zu säubern. Dabei wird der Palladiumkristall 15 Minuten lang bei einer Sauerstoffatmosphäre von  $5 \times 10^{-7}$  mbar auf einer Temperatur von 675 K gehalten. Abschließend wird der Einkristall mit 5 K/s auf 999 K geheizt und wieder auf die gewünschte Bedeckungstemperatur abgekühlt.





# 5 ERGEBNISSE

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt. Dabei gilt es zu überprüfen, ob die Empfindlichkeit des Flugzeitmassenspektrometers ausreicht, um es als Alternative für das Quadrupolmassenspektrometer verwenden zu können. Zusätzlich soll gezeigt werden, dass das REMPI-Flugzeitmassenspektrometer im Gegensatz zum EI<sup>1</sup>-Quadrupolmassenspektrometer in der Lage ist isomeren selektiv zu messen.

## 5.1 Wellenlängenscans verschiedener Aromaten

Um mit dem Flugzeitmassenspektrometer TPD-Messungen vornehmen zu können, muss zuerst eine Wellenlänge ermittelt werden, bei welcher die zu untersuchende Substanz resonant absorbiert. Dies geschieht, indem mit dem Flugzeitmassenspektrometer über einen bestimmten Wellenlängenbereich gescannt und der höchste Ionenstrom ermittelt wird. Zunächst wird dazu die zu untersuchende Substanz mit einem handelsüblichen UV/VIS-Spektrometer (SPECORD<sup>®</sup> 40, Analytik Jena AG) untersucht, um den Arbeitsbereich für den anschließenden höher aufgelösten Wellenlängenscan mit dem REMPI-ToF zu ermitteln. Sobald dies erfolgt ist, wird der geeignete Laserfarbstoff gewählt und anschließend die Frequenzverdopplereinheit des Farbstofflasers kalibriert. Letzteres gewährleistet, dass bei jeder eingestrahnten Wellenlänge immer die möglichst gleiche Laserleistung zu Verfügung steht. Dies geschieht, indem zunächst eine Kalibrationskurve für den zu untersuchenden Wellenlängenbereich mit dem Programm *Sirah Control 2.6 API* aufgenommen wird.

---

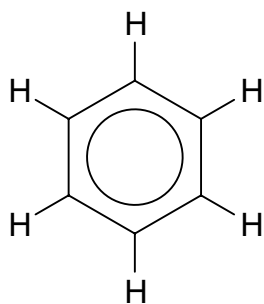
<sup>1</sup> EI: *electron impact*: Elektronenstoß.

Anschließend wird diese Kurve interpoliert, um auch für sehr kleine Wellenlängenschritte Kalibrationswerte zu erhalten.

Daraufhin wird mit einem selbst erstellten LabVIEW-Programm (siehe Abschnitt 2.3.3 a)) in der gewünschten Abtastrate ein Wellenlängenscan aufgenommen. Das Programm steuert dabei das Kontrollgerät des Farbstofflasers an, welches wiederum auf die Gitterposition des Oszillators und den Winkel des BBO-Kristalls in der Verdopplereinheit zugreift, und liest außerdem das Oszilloskop aus, mit welchem die Signale des Detektors empfangen werden. Da das Flugzeitmassenspektrometer bei jeder Messung die Ionenströme aller Massen erfasst, integriert das Programm als nächstes über den Flugzeitbereich, bei dem die Masse der gemessenen Substanz befindet. Dabei empfiehlt es sich, den Integrationsbereich so klein wie möglich zu halten, damit das Hintergrundrauschen niedrig bleibt. Dieser Vorgang wird für jeden einzelnen Wellenlängenschritt wiederholt, bis der eingestellte Endwert erreicht worden ist.

An Hand der erhaltenen Spektren, kann nun eine Wellenlänge gewählt werden, bei der die zu untersuchende Substanz eine besonders starke Resonanz aufweist, bei welcher anschließend weitere Studien unternommen werden können. Im Weiteren folgen die Wellenlängenscans von Benzol, meta-Xylol, para-Xylol und Ethylbenzol, welche für die darauffolgenden Desorptionmessungen benötigt werden.

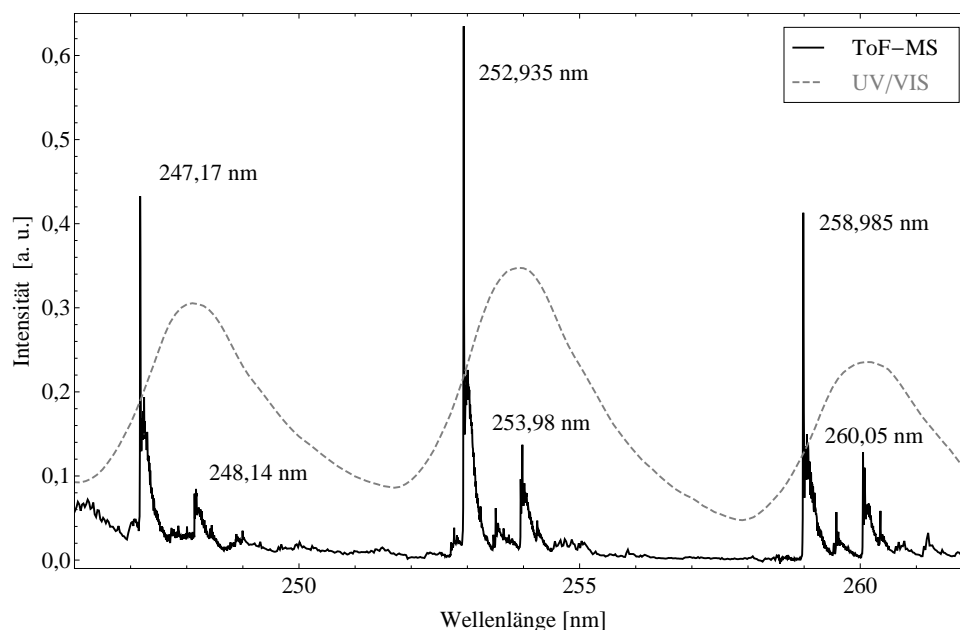
### 5.1.1 Benzol



**Abb. 5.1:** Strukturformel von Benzol.

Da Benzol sich wegen seiner zahlreichen Absorptionsbanden im ultravioletten Spektralbereich hervorragend dazu eignet es mit Laserstrahlung zu ionisieren [38], ist es für erste Testmessungen mit dem Flugzeitmassenspektrometer verwendet worden. Es handelt sich dabei um einen Ring aus sechs Kohlenstoffatomen, an welchen jeweils ein Wasserstoffatom sitzt (siehe Abbildung 5.1).

Der zugehörige Wellenlängenscan ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Der gestrichelte graue Graph stammt von Benzoldampf, gemessen mit dem UV/VIS-Spektrometer, der schwarze wur-



**Abbildung 5.2:** Wellenlängenscans von Benzol im Bereich von 246 nm bis 262 nm, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (grau) und mit dem Flugzeitmassenspektrometer (schwarz). Die Abtastung der REMPI-ToF-Messung erfolgt in 0,005 nm Schritten. Markiert sind die stärksten Absorptionslinien.

de mit dem Flugzeitmassenspektrometer im Vakuum aufgenommen. Dabei ist zu erkennen, dass das UV/VIS-Spektrometer eine deutlich geringere Auflösung bietet, was daran liegt, dass die Messungen nicht im Vakuum stattgefunden haben, sondern unter Atmosphärendruck in einer Küvette. Dadurch verschieben sich auch die Intensitätsmaxima zu höheren Wellenlängen, da bei höheren Drücken und Temperaturen weitere Molekülschwingungen angeregt sind.

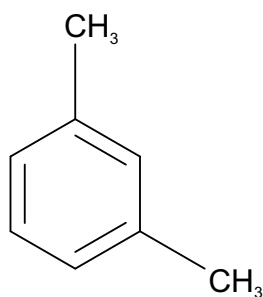
Für die Messung mit dem Flugzeitmassenspektrometer wird die gesamte UHV-Anlage unter eine Benzolatmosphäre von  $1 \times 10^{-8}$  mbar gesetzt. Das Benzol selbst wird in einem Glasfinger bei Raumtemperatur verdampft und über eine Gaslinie und ein fein dosierbares Leckventil in die Kammer geleitet. Der Wellenlängenscan des Benzols ist mit einer Abtastrate von 0,005 nm durchgeführt worden. Der interessanteste Bereich liegt dabei zwischen 246 nm und 262 nm. Die drei stärksten Absorptionslinien befinden sich bei 247,17 nm ( $1_0^2 6_0^1$ ), 252,935 nm ( $1_0^1 6_0^1$ ) und 258,985 nm ( $6_0^1$ ) (Nomenklatur nach *Wilson* [78]). Diese sind Schwingungsanregungen, welche den

elektronischen  $\pi - \pi^*$  Übergängen ( ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ ) aus dem Grundzustand zuzuordnen sind. Dabei entspricht der vibronische  $6_0^1$  Übergang der Anregung der sechsten Schwingungsmode, einer Ringdeformation innerhalb der Benzolebene.  $1_0^1$  bzw.  $1_0^2$  sind der einfachen bzw. zweifachen Anregung der ersten Schwingungsmode, einer symmetrischen Ringdehnung, zuzuweisen. Bei der Absorption von UV-Photonen können allerdings auch mehrere Schwingungen gleichzeitig angeregt werden. Die Absorptionslinie bei 253,98 nm kann zum Beispiel dem  $1_0^1 6_0^1 16_2^2$  Übergang zugeordnet werden. In diesem Fall, werden die erste und die sechste Schwingungsmode aus dem Schwingungsgrundzustand jeweils einfach angeregt, während die sechzehnte Schwingungsmode im zweiten angeregten Zustand verbleibt [78–88].

### 5.1.2 Xylole und Ethylbenzol

Um zu testen, ob das Flugzeitenmassenspektrometer in der Lage ist, isomerelektive Desorptionsmessungen durchzuführen, werden im Folgenden die Wellenlängenscans von *m*-Xylol, *p*-Xylol und Ethylbenzol vorgestellt. Alle drei Stoffe haben die gleiche Masse (106) und Summenformel ( $C_8H_{10}$ ), unterscheiden sich allerdings in ihrer Struktur.

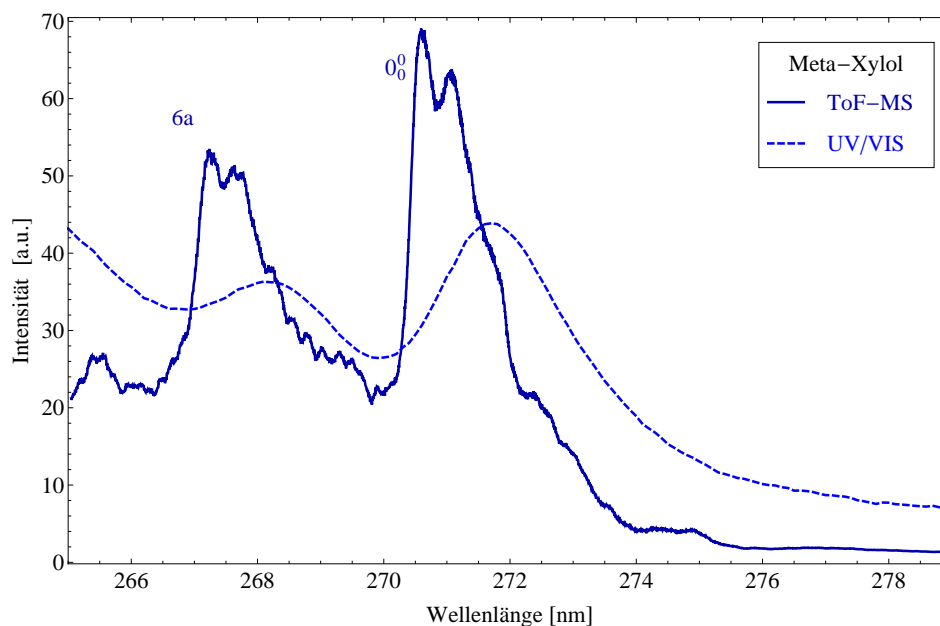
#### a) Meta-Xylol



**Abb. 5.3:** Strukturformel von *m*-Xylol.

*m*-Xylol besteht aus einem Ring von sechs Kohlenstoffatomen, an welchen an den Positionen 2, 4, 5 und 6 (im Uhrzeigersinn) Wasserstoffatome gebunden sind. An den Positionen 1 und 3 (in meta-Stellung) dagegen befindet sich jeweils eine Methylgruppe (siehe Abbildung 5.3).

Der Wellenlängenscan ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Dabei ist der gestrichelte Graph der Messung mit dem UV/VIS-Spektrometer und der durchgezogene Graph der Messung mit dem Flugzeitmassenspektrometer zuzuordnen. Während der Abtastung mit dem REMPI-ToF-MS wird die gesamte UHV-Kammer unter eine *m*-Xylolatmosphäre von  $1 \times 10^{-6}$  mbar gesetzt. Das Xylol wird wie im Abschnitt 5.1.1 das Benzol über ein Leckventil in die Kammer geleitet. Der Wellenlängenscan wird

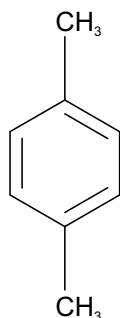


**Abbildung 5.4:** Wellenlängenscans von *m*-Xylol im Bereich von 265 nm bis 279 nm, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (gestrichelt) und mit dem Flugzeitmassenspektrometer (durchgezogen). Die Abtastung der REMPI-ToF-Messung erfolgt in 0,005 nm Schritten.

dabei von 265 nm bis 279 nm in 0,005 nm Schritten durchgeführt.

Die beiden stärksten Absorptionsbanden starten bei 267 nm bzw. 270 nm (siehe Abbildung 5.4). Hierbei ist die Absorptionsbande bei 270 nm dem  $0_0^0$ -Übergang zuzuordnen. Dieser beschreibt den elektronischen Übergang vom Grundzustand in den ersten Angeregten, jener erfolgt dabei ohne die Anregung von Schwingungsmoden. Der Übergang bei 267 nm steht ebenfalls für die elektronische Anregung aus dem Grundzustand, jedoch wird diesmal zusätzlich noch eine sechste Schwingungsmode (6a) angeregt (die Nummerierung ist von den Schwingungsmoden des Benzols nach *Wilson* [78] übernommen worden). Die Verbreiterung des Wellenlängenspektrums, im Vergleich zu Benzol, ist auf die Messung bei einem höheren Hintergrunderdruck zurückzuführen. Dadurch werden die Moleküle auch in höhere Schwingungsniveaus angeregt, was zu einer starken Verbreiterung der Absorptionslinien führt. Für eine bessere Auflösung dieser Wellenlängenscans wäre eine Abkühlung der Moleküle, zum Beispiel durch einen Überschallstrahl, nötig [89–91].

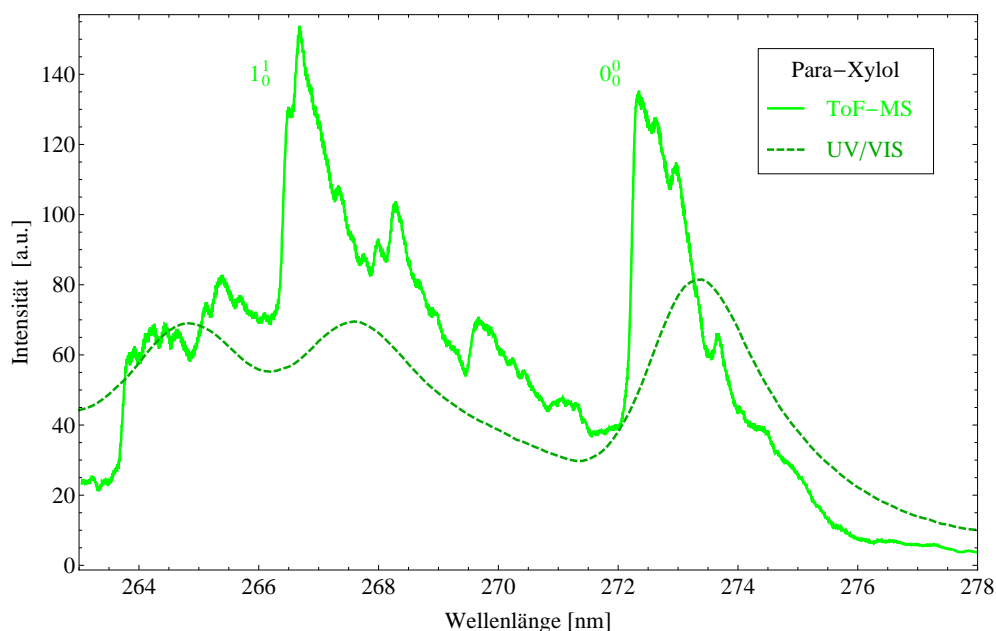
## b) Para-Xylol



**Abb. 5.5:** Strukturformel von *p*-Xylol.

*p*-Xylol besteht aus einem Ring von sechs Kohlenstoffatomen, an welchen an den Positionen 2, 3, 5 und 6 Wasserstoffatome gebunden sind. An den Positionen 1 und 4 (in *para*-Stellung) dagegen befindet sich jeweils eine Methylgruppe (siehe Abbildung 5.5).

Der Wellenlängenscan ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Hierbei entspricht der gestrichelte Graph der Messung mit dem UV/VIS-Spektrometer und der durchgezogene Graph der Messung mit dem Flugzeitmassenspektrometer. Auch in dieser Messung beträgt der Hintergrunddruck des *p*-Xylols  $1 \times 10^{-6}$  mbar. Das *p*-Xylol wird ebenfalls in einem Glasfinger bei Raumtemperatur verdampft und über eine Gaslinie und ein Leckventil in die UHV-Kammer geleitet.

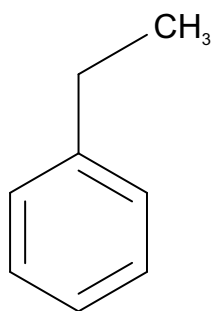


**Abbildung 5.6:** Wellenlängenscans von *p*-Xylol im Bereich von 263 nm bis 278 nm, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (gestrichelt) und mit dem Flugzeitmassenspektrometer (durchgezogen). Die Abtastung der REMPI-ToF-Messung erfolgt in 0,005 nm Schritten.

Der Wellenlängenscan geht dabei von 263 nm bis 278 nm und wird in 0,005 nm Schritten durchgeführt.

Die stärksten Ionensignale treten diesmal bei 266,5 nm und 272 nm auf. Das Signal bei einer Wellenlänge von 272 nm entspricht dabei dem vibrationslosen, rein elektronischen  $0_0^0$ -Übergang. Bei einer Wellenlänge von 266,5 nm findet der  $1_0^1$ -Übergang (Nummerierung für Benzol nach *Wilson* [78]) statt, bei welchem das *p*-Xylol nicht nur elektronisch angeregt wird, sondern zusätzlich noch die erste Schwingungsmode [92, 93].

### c) Ethylbenzol



**Abb. 5.7:** Strukturformel von Ethylbenzol.

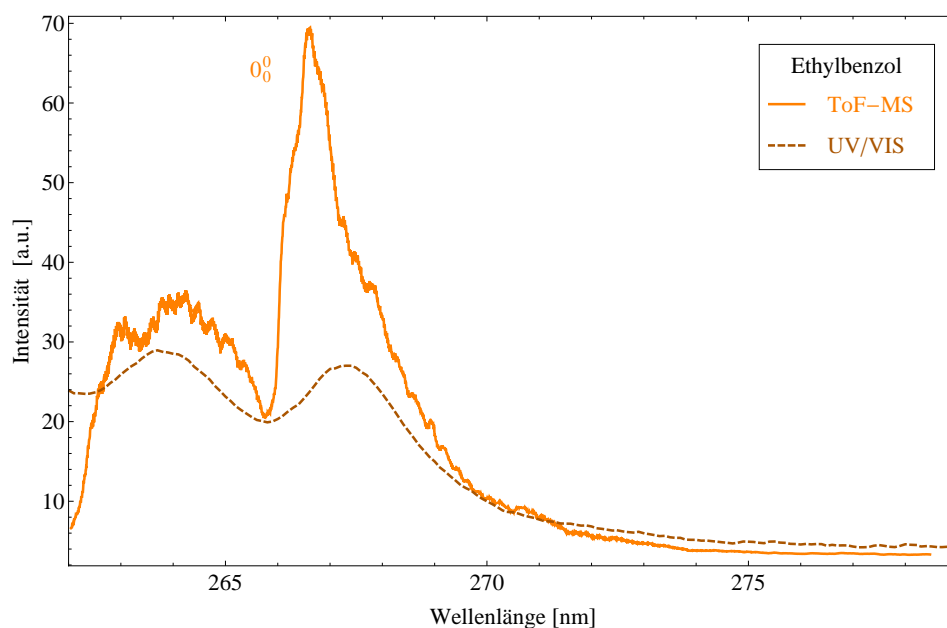
Ethylbenzol besteht aus einem Ring von sechs Kohlenstoffatomen, an welchen an den Positionen 2 bis 6 Wasserstoffatome gebunden sind. An Position 1 befindet sich eine Ethylgruppe (siehe Abbildung 5.7).

Bei dem in Abbildung 5.8 dargestellten Wellenlängenscan von Ethylbenzol steht der gestrichelte Graph für die Messung mit dem UV/VIS-Spektrometer, während der durchgezogene Graph mit dem Flugzeitmassenspektrometer aufgenommen ist. Die Abtastrate des Wellenlängenscans des REMPI-ToF-MS entspricht auch hier 0,005 nm, geht

über den Bereich von 262 nm bis 279 nm und ist unter einer Ethylbenzolatmosphäre von  $1 \times 10^{-6}$  mbar aufgenommen worden.

In Abbildung 5.8 ist eine markante Absorptionsbande zu erkennen. Diese beginnt bei 266 nm und entspricht dem vibrationslosen elektronischen  $0_0^0$ -Übergang aus dem Grundzustand [93–95].

Ziel dieser Wellenlängenscans ist es zum einen, unter den gemessenen Substanzen zwei Stoffe zu finden, die in einem Wellenlängenbereich beide ein gutes Absorptionsverhalten zeigen. Zum anderen soll eines der Moleküle bei einem weiteren Wellenlängenbereich eine zusätzliche Absorptionsbande besitzen, bei welchem das

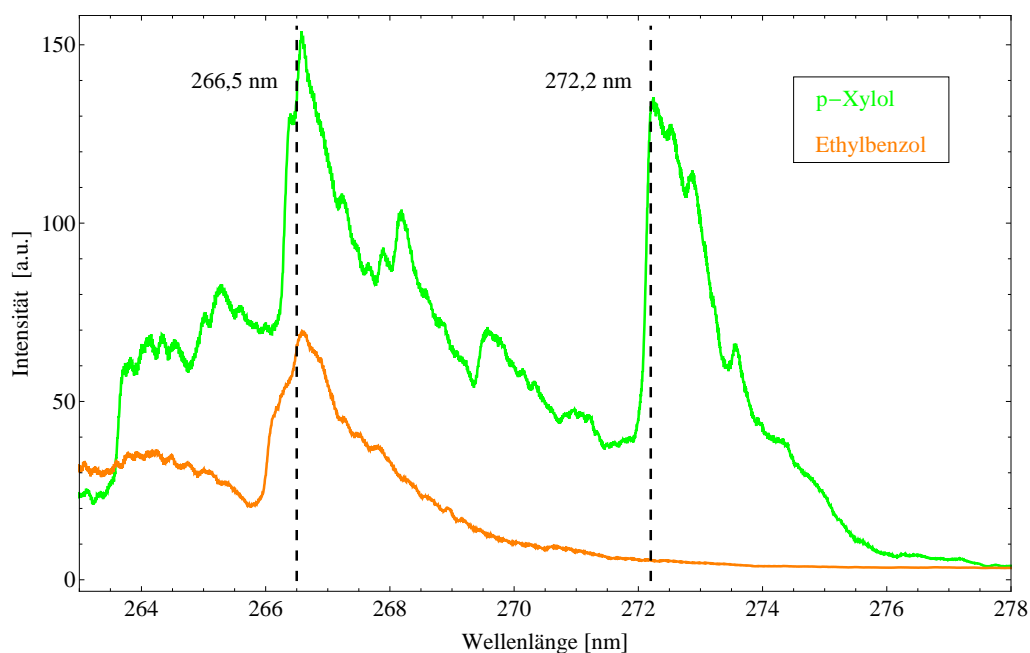


**Abbildung 5.8:** Wellenlängenscans von Ethylbenzol im Bereich von 262 nm bis 279 nm, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (gestrichelt) und mit dem Flugzeitmassenspektrometer (durchgezogen). Die Abtastung der REMPI-ToF-Messung erfolgt in 0,005 nm Schritten.

andere Molekül keine Photonen absorbiert. Dadurch soll gewährleistet werden, dass beide Moleküle voneinander unterschieden werden können.

Wenn man die drei Wellenlängenscans von *m*-Xylol (Abbildung 5.4), *p*-Xylol (Abbildung 5.6) und Ethylbenzol (Abbildung 5.8) miteinander vergleicht, stellt sich heraus, dass die Kombination von *p*-Xylol und Ethylbenzol die besten Voraussetzungen für eine eindeutige Unterscheidung bietet. Beide Substanzen zeigen eine ausreichend starke Absorption im Bereich von 266,5 nm, das *p*-Xylol durch seinen  $1_0^1$ -Übergang und das Ethylbenzol durch seinen  $0_0^0$ -Übergang. Während *p*-Xylol einen über weiteren starken Übergang bei 272 nm ( $0_0^0$ ) verfügt, zeigt Ethylbenzol in diesem Bereich so gut wie kein Absorptionsverhalten mehr. Daher werden diese beiden Substanzen für die Messungen, welche in den Abschnitten 5.2.3 b) und c) vorgestellt werden, ausgewählt. Als Wellenlänge, welche in der Lage ist, beide Moleküle resonant zu ionisieren, wird 266,5 nm verwendet. Um nur das *p*-Xylol resonant zu ionisieren, wird die Wellenlänge 272,2 nm eingesetzt. Die Wellenlängenscans für *p*-Xylol und Ethylbenzol





**Abbildung 5.9:** Wellenlängenscans von *p*-Xylol und Ethylbenzol im Bereich von 263 nm bis 278 nm, gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Abtastrate von 0,005 nm. Markiert sind die Wellenlängen 266,5 nm und 272,2 nm.

sind in Abbildung 5.9 zur besseren Übersicht noch einmal gemeinsam aufgetragen. Darin sind außerdem die beiden Wellenlängen von 266,5 nm und 272,2 nm durch senkrechte Markierungen eingezeichnet. Dabei ist zu beobachten, dass Ethylbenzol, obwohl es bei einer Wellenlänge von 266,5 nm ebenfalls einen resonanten Übergang hat, einen deutlich geringeren Ionenstrom bei ähnlicher Laserleistung als *p*-Xylol aufweist.

## 5.2 TPD-Messungen

Um temperaturgesteuerte Desorptionsmessungen vorzunehmen, wird zunächst der Kristall gesäubert. Dies geschieht anhand der in Kapitel 4 vorgestellten Reinigungsprozeduren und ist erforderlich, damit bei jeder Messung mit dem Quadrupolmassenspektrometer bzw. Flugzeitmassenspektrometer gleiche Bedingungen herrschen und die Messungen miteinander vergleichbar sind. Sobald die gewünschte Bedeckungstemperatur erreicht worden ist, wird über das Leckventil an der Time-of-Flight-Kammer (siehe Abbildung 2.3 Position 5) die zu untersuchende Substanz in die Anlage eingelassen.

Die Menge an Molekülen, welche auf der Oberfläche des Einkristalls adsorbiert, wird im Folgenden mit der Einheit Langmuir [L] angegeben. Dabei entspricht 1 L einer Monolage an Molekülen, falls der Haftkoeffizient (*sticking coefficient*) der zu untersuchenden Substanz auf der Oberfläche des jeweiligen Kristalls 1 ist. Das heißt, dass jedes Molekül beim Auftreffen auf die Oberfläche dort verweilt [33]. Um 1 L zu dosieren, muss die Kristalloberfläche der zu adsorbierenden Substanz eine Sekunde lang bei einem Druck von  $1 \times 10^{-6}$  Torr ausgesetzt werden [1]. In dieser Arbeit wird, um den Fehler beim Dosieren möglichst gering zu halten, 1 L dosiert, indem der Kristall der Substanz bei einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar für 133 s ausgesetzt wird. Höhere Bedeckungen zum Beispiel werden bei gleichem Druck aber einer längeren Dosierzeit eingestellt.

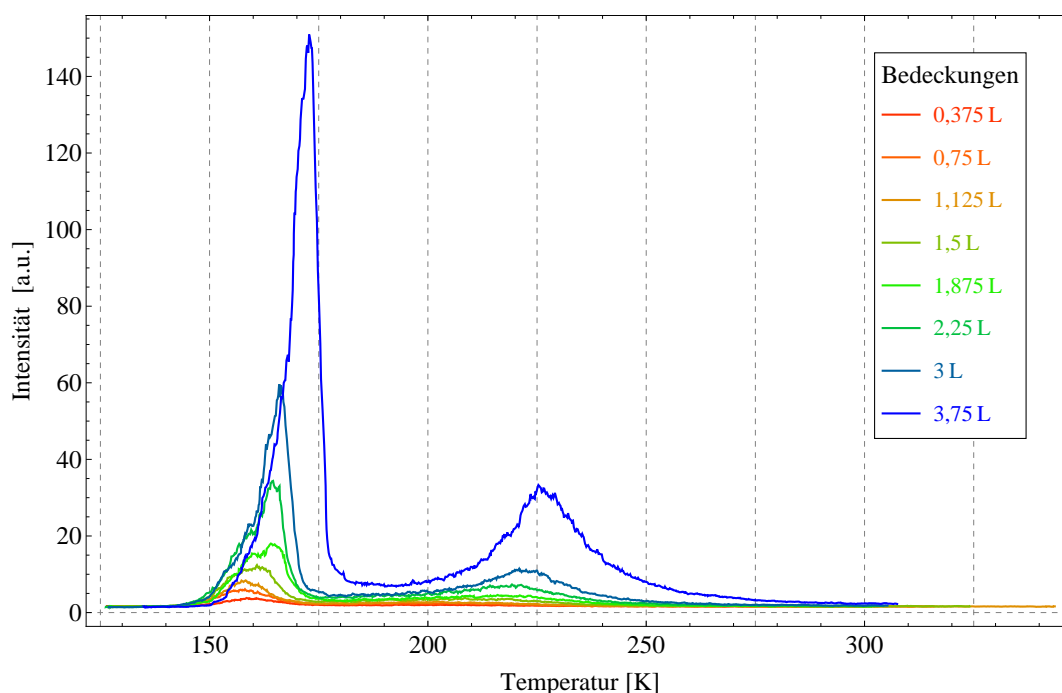
Sobald der Dosiervorgang abgeschlossen ist, wird der Kristall unter das Quadrupol- oder das Flugzeitmassenspektrometer gefahren. Die genauen Manipulatoreinstellungen sind für jeden Kristall verschieden und werden in den jeweiligen Unterkapiteln angegeben. Anschließend muss die Messung sowohl am Computer als auch am PID-Regler gestartet werden. Der PID-Regler fährt dabei die eingestellte Temperaturrampe, indem er den Kristall mittels der Wolfram-Rhenium-Drähte heizt und gleichzeitig die Temperaturrate überwacht. Das Signal der desorbierenden Moleküle wird für die Messungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer mit dem mitgelieferten Programm (Quadstar32, Pfeiffer Vacuum GmbH) und für Messungen mit dem Flugzeitmassenspektrometer mit einem selbst erstellten LabVIEW-Programm

aufgezeichnet (siehe Abschnitt 2.3.3 b)). Letzteres empfängt dabei die vom Oszilloskop bereits über zwanzig Laserpulse gemittelten Massenspektren. Zeitgleich erstellt es einen Zeitstempel und fragt den aktuellen Temperaturwert vom PID-Regler ab. Außerdem wird die Leistung des Laserstrahls aufgezeichnet. Anschließend integriert das Programm über den zuvor eingestellten Flugzeitbereich des Spektrums, bei welchem die Moleküle der zu untersuchenden Substanz erwartet werden, und speichert daraufhin alle in diesem Zyklus erhaltenen Daten ab. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis das Programm vom Benutzer beendet wird.

### 5.2.1 Auf Cu-Dummykristall

Die Desorptionmessungen von Benzol auf Kupfer sind an einem Dummykristall durchgeführt worden. Dieser Kristall ist aus einem Stück Kupfer geätzt und besitzt keinerlei gerichtete Oberflächenstruktur. Zum Zeitpunkt dieser Messungen ist die Time-of-Flight-Kammer noch nicht mit dem Rest der Anlage verbunden gewesen. Daher ist die Oberfläche des Kupferkristalls vor den einzelnen Messungen nicht gereinigt worden und die Ergebnisse nur bedingt mit der Literatur vergleichbar.

In Abbildung 5.10 sind die Desorptionsspektren von Benzol auf Kupfer, welche mit dem Flugzeitmassenspektrometer aufgenommen worden sind, dargestellt. Die Oberflächenbedeckungen liegen dabei zwischen 0,375 L und 3,75 L und sind bei ca. 125 K vorgenommen worden, da diese Messungen mit dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Testprobenhalter durchgeführt worden sind und dies die tiefste Temperatur ist, welche nach absehbarer Zeit mittels Flüssigstickstoffkühlung erreicht werden kann. In diesem Fall beträgt die Heizrate 0,5 K/s und die Ionisationswellenlänge 252,935 nm. In dem Desorptionsspektrum sind dabei zwei markante Temperaturbereiche zu erkennen. Der Erste liegt zwischen 150 K und 180 K, der Zweite zwischen 200 K und 250 K. Bei dem Signal niedrigerer Temperatur handelt es sich um die Desorption von physisorbierten Multilagen, bei dem höherer Temperatur um die Desorption von der chemisorbierten Monolage [96]. Da es sich bei diesen Messungen um die Desorption von einer nicht polierten Oberfläche ohne definierte Ausrichtung handelt, können die erhaltenen Spektren nicht exakt mit den Ergebnissen aus der

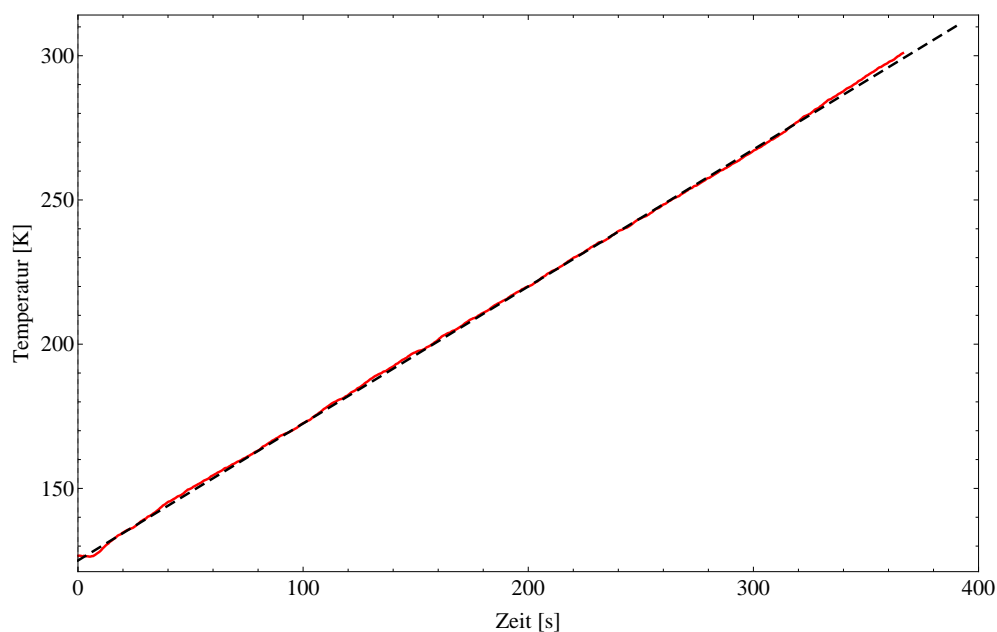


**Abbildung 5.10:** Desorptionsspektren von Benzol auf einer Kupferoberfläche bei einer Heizrate von 0,5 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen, gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Ionisationswellenlänge von 252,935 nm und einer Bedeckungstemperatur von 125 K.

Literatur verglichen werden. Dennoch sind die Desorptionssignale in den zu erwartenden Temperaturbereichen. Das Signal der chemisorbierten Monolage nimmt mit steigender Dosierung zu und sollte bei einer bestimmten Bedeckung gesättigt sein, da keine weiteren Moleküle mehr auf der Kupferoberfläche Platz finden. Das Signal der physisorbierten Multilagen, welche auf den chemisorbierten Molekülen liegen, sollte erst zu erkennen sein, wenn die chemisorbierte Lage beginnt sich zu sättigen [96]. In Abbildung 5.10 allerdings ist das Signal der Multilagen bereits bei sehr niedrigen Bedeckungszahlen zu erkennen während die unterste Monolage auch bei hohen Bedeckungen noch nicht gesättigt erscheint. Dies ist wahrscheinlich auf die unebene Beschaffenheit der Kupferoberfläche zurückzuführen, da eventuell bestimmte Bereiche der Oberfläche für die Ablagerung von Benzol zugänglich sind und sich dort bereits Multilagen bilden, während andere Regionen noch nicht mit Benzol bedeckt

worden sind. Eine andere Erklärung wäre, dass sich neben dem Benzol andere Adsorbate auf der Kupferoberfläche ablagern, welche mit dem Flugzeitmassenspektrometer nicht detektiert werden. Für höhere Bedeckungen verdrängt das Benzol die anderen Moleküle von der Oberfläche, so dass ein Anstieg des chemisorbierten Signals in den TPD-Spektren die Folge ist. Fremdsignale von anderen Bauteilen des Probenhalters sind hingegen auszuschließen, da diese erst bei höheren Temperaturen zu beobachten wären.

In Abbildung 5.11 ist die Temperaturrampe der 0,375 L Messung aus Abbildung 5.10 in Rot im Vergleich zu einem Fit mit einer Steigung von 0,5 K/s (schwarz-gestrichelt) aufgetragen. Zu Beginn der Messung ist die Heizrate etwas verzögert, holt allerdings nach wenigen Sekunden wieder auf und verläuft in den für die Messungen interessanten Temperaturbereichen relativ linear. Für diese Messungen sind zum Heizen des Kristalls noch reine Wolframdrähte verwendet worden, alle nachfolgenden Messungen sind aus den im Abschnitt 2.5 genannten Gründen mit Wolfram-Rhenium-Drähten durchgeführt worden.

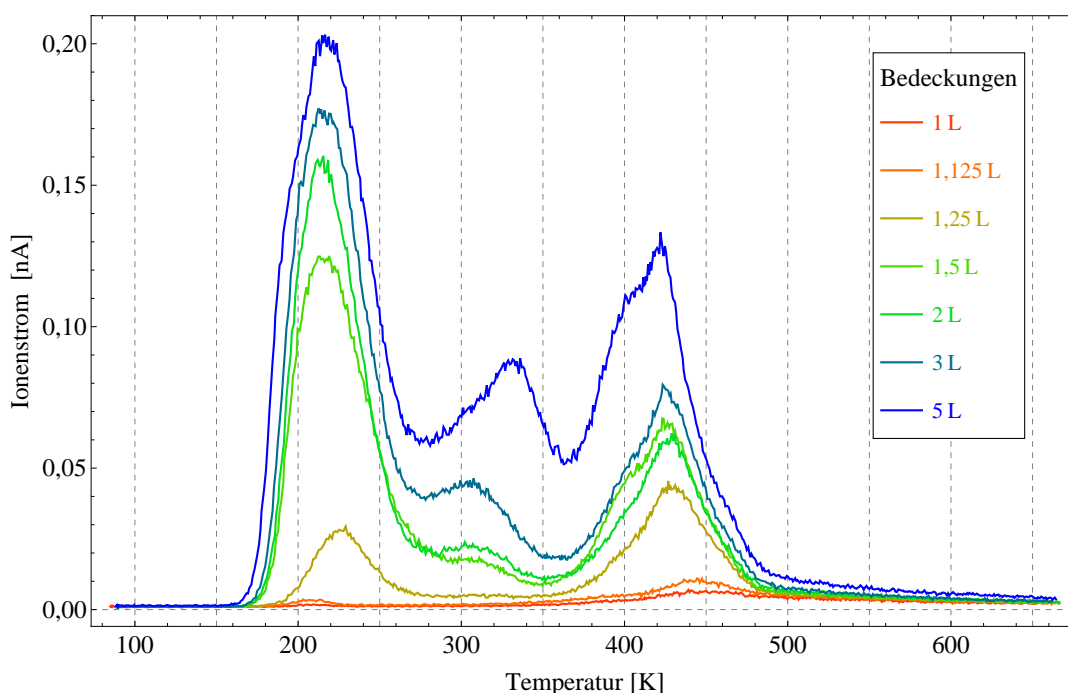


**Abbildung 5.11:** Temperaturrampe der 0,375 L Messung aus Abbildung 5.10 (rot) im Vergleich zu einem Fit mit einer Steigung von 0,5 K/s (schwarz-gestrichelt).

### 5.2.2 Auf Pd(643)

Die Desorptionmessungen von Benzol auf Palladium sind an einem Palladiumkristall mit der Oberflächenorientierung (643) durchgeführt worden. Dieser wird zu Beginn eines Messtages zuerst durch den Beschuss von Argonionen gereinigt. Vor jeder einzelnen Messung erfolgt der im Abschnitt 4.2.2 beschriebene Oberflächenputzzyklus, welcher an der Manipulatorposition  $z = 80$  cm durchgeführt wird. Anschließend wird der Kristall auf 190 K abgekühlt und diese Temperatur gehalten. Nun wird der Palladiumkristall durch das Dosieren über ein Leckventil solange einer Benzolatmosphäre bei einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar ausgesetzt, bis die gewünschte Bedeckung in Langmuir erreicht worden ist. Nachdem der Druck wieder unter  $1 \times 10^{-9}$  mbar gesunken ist, wird der mit Benzol bedeckte Kristall unter das Quadrupolmassenspektrometer gefahren. Die Einstellung des Manipulators liegt dabei bei  $x = 21$  mm,  $y = 40$  mm,  $z = 58,45$  cm und  $\vartheta = 310^\circ$ . Anschließend wird die Messung sowohl am PID-Regler, als auch am Computer gestartet. Mit dem Quadrupolmassenspektrometer werden bei den Benzoldesorptionsmessungen zeitgleich die Massen 78 (Benzol) und 2 (molekularer Wasserstoff) aufgenommen. In Abbildung 5.12 sind die Desorptionsspektren von Benzol auf Pd(643) für Bedeckungen zwischen 1 L und 5 L dargestellt. Die Heizrate dieser Messungen beträgt 2,0 K/s. Dabei sind drei markante Temperaturbereiche zu erkennen. Der Erste liegt zwischen 190 K und 260 K, der Zweite zwischen 280 K und 360 K und der Dritte zwischen 360 K und 480 K. Die Ionensignale des ersten und des dritten Bereichs treten bereits bei niedrigen Bedeckungszahlen in Erscheinung, während das Signal dazwischen erst ab einer Oberflächenbedeckung von 1,5 L auftritt.

Für Desorptionmessungen von Benzol an Pd(111) wird laut *Hamm et al.* [77], *Waddil et al.* [97] und *Tysoe et al.* [98] ein Benzolsignal für niedrige und hohe Bedeckungen bei 500 K gemessen. Diesem ordnen sie flach auf der Oberfläche liegende Benzolmoleküle zu, welche so weit voneinander platziert sind, dass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen. Bei steigenden Bedeckungszahlen beobachten *Hamm et al.* und *Tysoe et al.* ein weiteres Signal, welches bei ca. 400 K in Erscheinung tritt. Dieses wird durch flach auf der Oberfläche liegende Benzolmoleküle erklärt, welche mit den umgebenden Molekülen wechselwirken und bei niedrigeren Temperaturen von der Oberfläche



**Abbildung 5.12:** Desorptionsspektren von Benzol auf Pd(643) bei einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer, bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K.

desorbieren. *Tysoe et al.* beobachten noch ein drittes Signal bei höheren Oberflächenbedeckungen in ihren Desorptionsspektren. Dieses liegt zwischen 200 K und 300 K und wird dadurch erklärt, dass, obwohl die Oberfläche bereits durch flach liegende Benzolmoleküle gesättigt ist, weitere Moleküle adsorbieren, welche die bereits adsorbierten Moleküle aufrichten. Dadurch werden die Adsorbat-Metall-Wechselwirkungen derart geschwächt, dass Benzol bei deutlich niedrigeren Temperaturen desorbiert [98]. Dieses Signal zwischen 200 K und 300 K wird auch bei der Cyclotrimerisierung von Acetylen ( $C_2H_2$ ) zu Benzol auf Pd(111)-Oberflächen beobachtet [99–102]. Laut *Rucker et al.* wird dabei Benzol bereits während der Adsorption von Acetylen auf der Palladiumoberfläche gebildet, so dass ähnliche  $H_2$ - und Benzolspektren bei der anschließenden Desorption gemessen werden [99]. Das Signal der physisorbierten Multilagener scheint bei der Desorption von Benzol von einer Pd(111)-Oberfläche bei ca. 155 K [77, 101]. Für sehr niedrige Oberflächenbedeckungen werden keine Signale

im Benzolspektrum gemessen. Nur die zugehörigen H<sub>2</sub>-Spektren zeigen Aktivität. Dies wird dadurch erklärt, dass für niedrige Bedeckungen alle Benzolmoleküle auf der Oberfläche vollständig dehydriert werden. Atomarer Wasserstoff rekombiniert und desorbiert molekular vom Palladiumkristall während der Kohlenstoff auf der Oberfläche verweilt [77, 98].

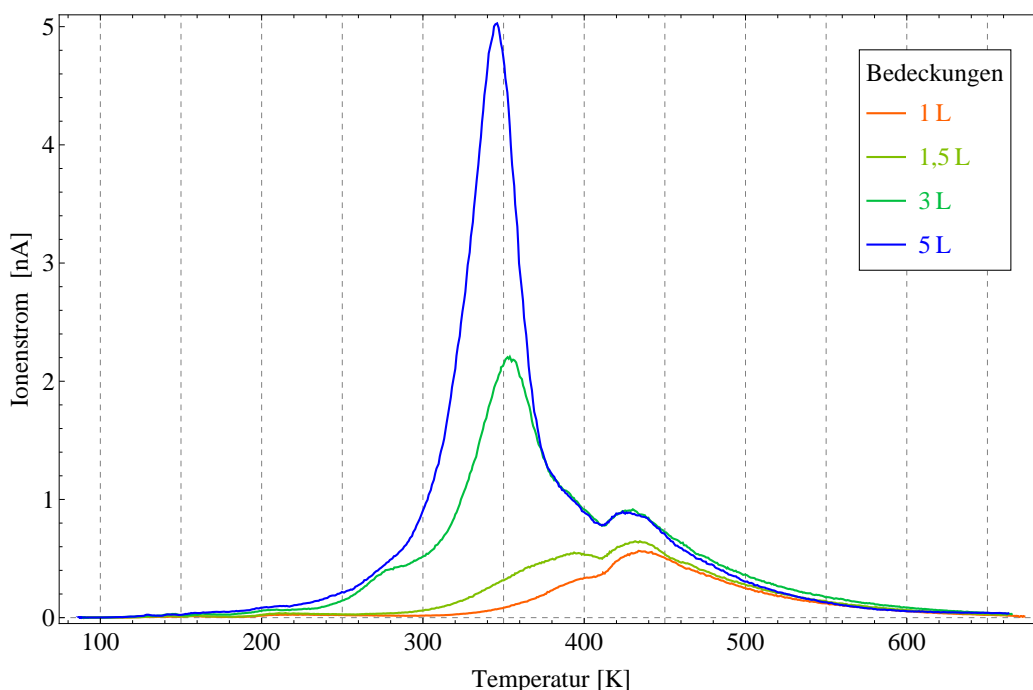
Vergleicht man die in der Literatur getroffenen Aussagen über die Desorption von Benzol von einer Pd(111)-Oberfläche mit den Ergebnissen in Abbildung 5.12, so lassen sich einige Abweichungen feststellen. Das Signal bei der höchsten Temperatur liegt darin nicht bei 500 K und verbreitert sich mit steigenden Bedeckungszahlen zu 400 K, sondern hat sein Maximum bei ca. 430 K. Vernachlässigt man zunächst den Graphen der 5 L Messung, so ist dieses Signal ab einer Bedeckung von 1,5 L gesättigt. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung von der Literatur könnte die besondere Oberflächenausrichtung des verwendeten Palladiumkristalls sein. Die Terrassen einer (643)-Oberfläche bestehen zwar aus (111)-Facetten, allerdings sind diese bei einer idealen (643)-Oberfläche nur wenige Atome breit (siehe Abschnitt 4.2). Eventuell setzt die Desorption der Moleküle bereits bei niedrigeren Temperaturen ein, da das Benzol von den Stufen und Ecken der Oberfläche beeinflusst wird.

*Horvath et al.* vergleichen als einzige TPD-Messungen von einer chiralen Cu(643)-Oberfläche mit einer Cu(111)-Oberfläche [65]. Sie untersuchen darin die Desorptionen von 3-Methylcyclohexanon und (R)- bzw. (S)-Propylenoxid. Dabei stellen sie fest, dass zusätzliche Desorptionstemperaturen in ihren Spektren von der Cu(643)-Oberfläche erscheinen, während das Signal der chemisorbierten Monolage, welches bei den Messungen von der Cu(111)-Oberfläche zu beobachten ist, erheblich abgeschwächt wird bzw. beinahe komplett verschwindet.

Das Signal bei ca. 220 K in Abbildung 5.12 lässt sich in Übereinstimmung mit der Literatur [98–102] Benzolmolekülen zuordnen, welche nicht flach auf der Oberfläche liegen, sondern auf dieser leicht gekippt stehen. Dabei ist bei den in Abbildung 5.12 gezeigten Desorptionsspektren bis 5 L keine Sättigung erreicht worden.

Bei dem Signal zwischen 260 K und 360 K, welches erst bei höheren Bedeckungszahlen auftritt, handelt es sich nicht um Desorption von der Palladiumoberfläche. Dieses stammt von den Heizdrähten bzw. von den Molybdänstäben, zwischen welchen jene eingespannt sind. In Abbildung 5.13 werden Desorptionsspektren von Benzol für



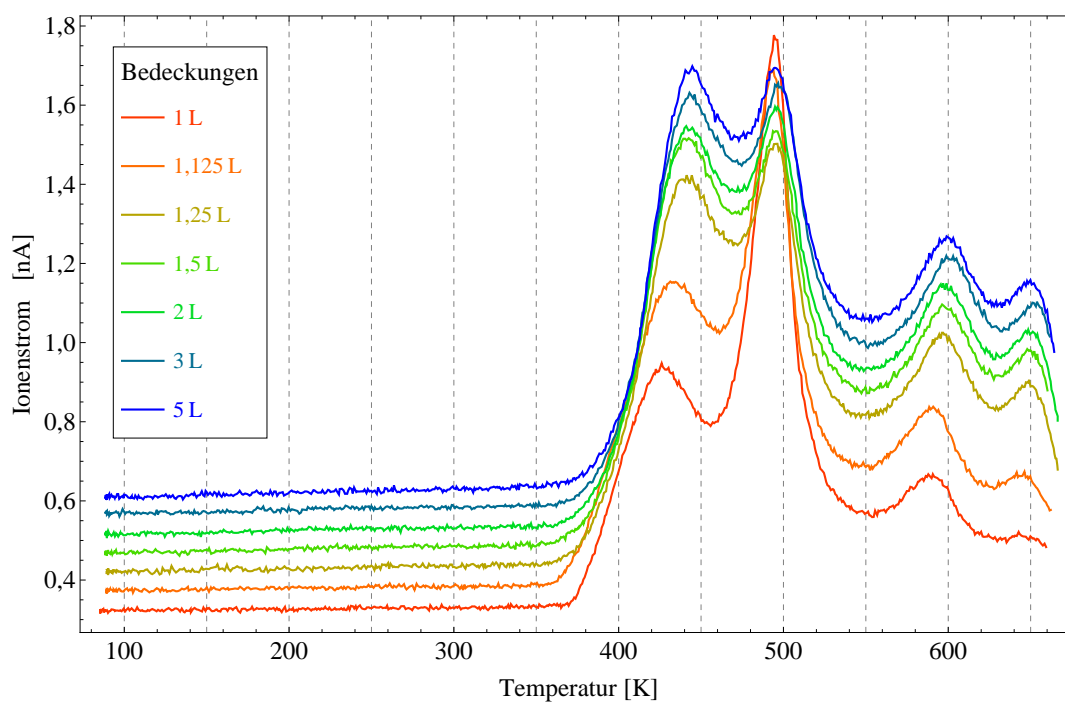


**Abbildung 5.13:** Desorptionsspektren von Benzol: Gemessen mit dem Skimmer des Quadrupolmassenspektrometers weniger als 1 mm über einem der Molybdänstäbe für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Heizrate von 2,0 K/s und einer Bedeckungstemperatur von 190 K.

Bedeckungen zwischen 1 L und 5 L bei einer Heizrate von 2,0 K/s dargestellt. Dabei ist nicht die Palladiumoberfläche unter dem Skimmer des Quadrupolmassenspektrometers positioniert worden, sondern einer der beiden Molybdänstäbe. Der Skimmer befindet sich dabei genau zwischen den Schweißstellen der Wolfram-Rhenium-Drähte und ist weniger als 1 mm von der Molybdänoberfläche entfernt. Dabei lässt sich beobachten, dass für niedrige Bedeckungen (1 L und 1,5 L) ein Signal mit einem Maximum bei ca. 430 K erscheint. Für höhere Bedeckungen (3 L und 5 L) liegt das Maximum bei ca. 350 K. Dieser Temperaturwert stimmt mit der Desorptionstemperatur von Benzol auf einer Mo(110)-Oberfläche überein [103, 104]. Das Signal bei 430 K lässt sich dadurch nicht erklären, könnte allerdings von anderen Bauteilen des Probenhalters (z. B. den Heizdrähten) stammen. Vergleicht man die Intensitäten der Graphen aus den Abbildungen 5.12 und 5.13 miteinander, so stellt sich heraus, dass

das Benzolsignal von den Molybdänstäben bis zu 25 mal so intensiv ist als das von der Palladiumoberfläche. Daher kann der Skimmer des Quadrupolmassenspektrometers, welcher Fremdsignale während der Desorptionmessungen fernhalten soll, das Benzol, welches von den Molybdänstäben stammt, für hohe Bedeckungszahlen nicht genügend abschirmen, so dass dieses in den Desorptionsspektren erscheint. Dies hat auch zur Folge, dass das chemisorbierte Signal bei 430 K in Abbildung 5.12, welches ab einer Bedeckung von 1,5 L gesättigt ist, in der 5 L Messung noch einmal an Intensität gewinnt, da sich der Hintergrund von den Molybdänstäben mit dem eigentlichen Signal überlagert.

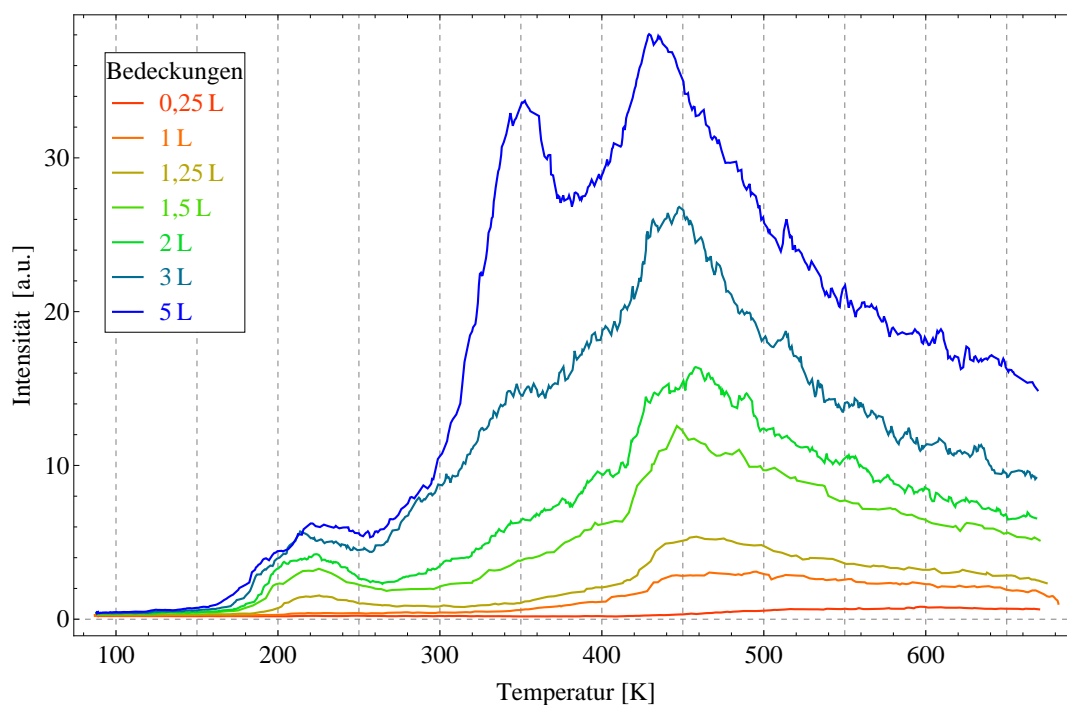
Betrachtet man das Signal von molekularem Wasserstoff während der Desorptionmessungen von Benzol, so erhält man die in Abbildung 5.14 gezeigten Spektren für Bedeckungen zwischen 1 L und 5 L. Diesen ist zur besseren Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden.



**Abbildung 5.14:** Desorptionsspektren von  $\text{H}_2$  eines mit Benzol bedeckten Pd(643)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer, bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K. Den höheren Bedeckungen ist zur besseren Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden.

ter Offset hinzugefügt worden. Darin ist zu erkennen, dass das Wasserstoffsignal ab ca. 380 K zu steigen beginnt. Sein Hauptmaximum liegt bei ca. 490 K und es besitzt drei weitere Nebenmaxima bei 440 K, 600 K und 650 K. Diese Wasserstoffsignale stammen von der Dehydrierung des Benzols auf der Palladiumoberfläche. Dabei zersetzt sich das Benzol zu molekularem Wasserstoff, welcher den Palladiumkristall verlässt, und Kohlenstoff, welcher auf der Oberfläche zurückbleibt [77, 98].

Diese Desorptionssmessungen von Benzol auf Pd(643) sind auch mit dem Flugzeitmassenspektrometer durchgeführt worden. Der Reinigungsprozess des Kristalls und die darauffolgende Bedeckung mit Benzol erfolgen dabei auf die gleiche Art und Weise wie bei den Messungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Anschließend wird der Einkristall auf die Manipulatorposition  $x = 22$  mm,  $y = 29,5$  mm,  $z = 93,3$  cm und  $\vartheta = 310^\circ$  gefahren. An der Lineardurchführung, an welcher das Flugzeitmas-

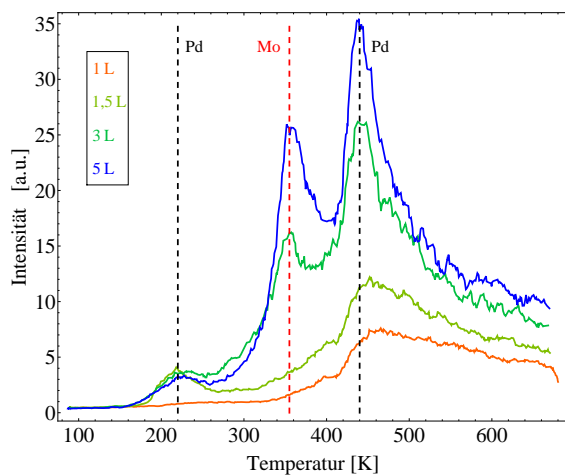


**Abbildung 5.15:** Desorptionsspektren von Benzol auf Pd(643), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 252,935 nm mit einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K.

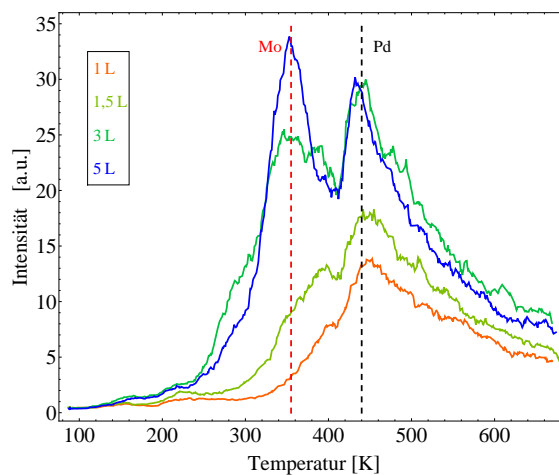
senspektrometer befestigt ist, wird der Wert  $z = 0,4$  cm eingestellt. Zusätzlich wird während der Messungen die Ionengetterpumpe eingeschaltet, da die ToF-Kammer schlechter gepumpt wird als die Hauptkammer.

In Abbildung 5.15 werden die Desorptionsspektren für Benzolbedeckungen zwischen 0,25 L und 5 L dargestellt. Die Heizrate beträgt 2,0 K/s, die Benzolmoleküle werden dabei mit einer Wellenlänge von 252,935 nm ionisiert. Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Spektren stark von den mit dem Quadrupolmassenspektrometer gemessen aus Abbildung 5.12. Das Flugzeitmassenspektrometer besitzt allerdings keinen Skimmer, dadurch werden die Hintergrundsignale des Probenhalters nicht abgeschirmt. Bei genauer Betrachtung lassen sich auch hier Desorptionssignale bei ca. 220 K und 430 K erkennen. Diese liegen auf einem hohen Hintergrundsignal, welches von der Desorption von den Molybdänstäben stammt, mit einem Maximum bei 350 K. Die niedrigste Bedeckung, bei welcher noch ein Benzolsignal gemessen werden kann, liegt wie bei den Messungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer bei 1 L.

In den Abbildungen 5.16 und 5.17 sind Desorptionssmessungen von Benzol mit Ober-



**Abbildung 5.16:** Desorptionsspektren von Benzol gemessen über dem Palladiumeinkristall. Markiert sind die vom Palladium stammenden Signale in Schwarz, die vom Molybdän stammenden in Rot.



**Abbildung 5.17:** Desorptionsspektren von Benzol gemessen über einem der Molybdänstäbe. Markiert sind die vom Palladium stammenden Signale in Schwarz, die vom Molybdän stammenden in Rot.

flächenbedeckungen zwischen 1 L und 5 L bei einer Heizrate von 2,0 K/s dargestellt. Jene in Abbildung 5.16 sind über dem Palladiumkristall durchgeführt worden, während die in Abbildung 5.17 über einem der Molybdänstäbe gemessen worden sind. Dabei ist zu erkennen, dass bei den Spektren über dem Molybdänstab das Signal bei 220 K beinahe vollständig verschwunden ist. Dafür fällt der Hintergrund um 440 K stärker ins Gewicht. Betrachtet man die Signale bei 350 K und 430 K für die Bedeckungen von 3 L und 5 L, so fällt auf, dass sich das Intensitätsverhältnis dieser beiden Signale zueinander verändert. Dies hat den Grund, dass bei der Messung am Molybdänstab mehr Benzolmoleküle von diesem in die Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers gelangen, als bei der Messung über dem Palladiumkristall. Auf der anderen Seite werden dabei zwar immer noch Moleküle erfasst, welche vom Palladiumkristall desorbieren, allerdings in geringerer Menge.

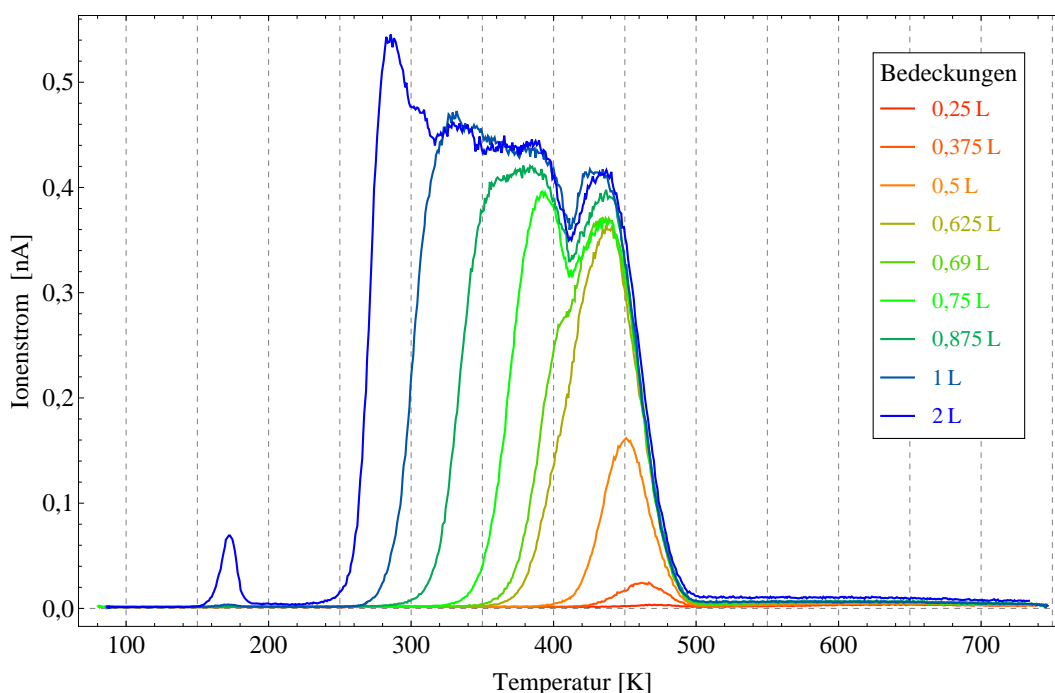
### 5.2.3 Auf Pt(111)

Ähnlich wie beim Palladiumkristall (siehe Abschnitt 5.2.2) wird auch der Platineinkristall vor jeder Messung nach dem Rezept aus Abschnitt 4.1.2 gereinigt und anschließend bei der Manipulatorposition  $z = 80$  cm mit der zu untersuchenden Substanz bedeckt. Für Messungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer wird der Platinkristall anschließend auf die Position  $x = 19$  mm,  $y = 38,5$  mm,  $z = 58,45$  cm und  $\vartheta = 185,5^\circ$  gefahren. Die Manipulatoreinstellungen für Messungen mit dem Flugzeitmassenspektrometer betragen  $x = 21,4$  mm,  $y = 27,5$  mm,  $z = 93,3$  cm und  $\vartheta = 185,5^\circ$ . Die Lineardurchführung der ToF-Kammer befindet sich dabei auf Position  $z = 0,4$  cm.

#### a) Benzol

In Abbildung 5.18 werden die Desorptionsspektren von Benzol auf einer Pt(111)-Oberfläche, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer, für Bedeckungen zwischen 0,25 L und 2 L dargestellt. Die Benzolmoleküle sind dabei bei einer Temperatur von 190 K auf der Platinoberfläche adsorbiert, damit sich keine physisorbierten Multilagen auf der Oberfläche ablagern können. Die Heizrate beträgt in diesem Fall 2,0 K/s.

Für niedrige Oberflächenbedeckungen zwischen 0,375 L und 0,625 L ist in Abbildung 5.18 ein stetig wachsendes Signal zwischen 400 K und 500 K zu erkennen. Dessen Maximum verschiebt sich mit steigender Bedeckung von ca. 460 K nach 430 K und ist ab einer Bedeckung von  $>0,625$  L gesättigt. Für Bedeckungen zwischen 0,69 L und 2 L wird eine Verbreiterung des Signals zu niedrigeren Temperaturen hin sichtbar. Bei den Signalen zwischen 250 K und 500 K handelt es sich um chemisorbierte Benzolmoleküle, welche von der Pt(111)-Oberfläche desorbieren [52, 55, 57, 105, 106]. Die Adsorption des chemisorbierten Benzols ist ab einer Bedeckung von 2 L gesättigt. Das Signal bei 170 K, welches nur bei der 2 L Messung zu erkennen ist, stammt von physisorbierten Multilagen [52, 57, 105]. Obwohl der Platinkristall bei einer Temperatur von 190 K mit Benzol bedeckt worden ist, erscheint ein Multilagensignal,

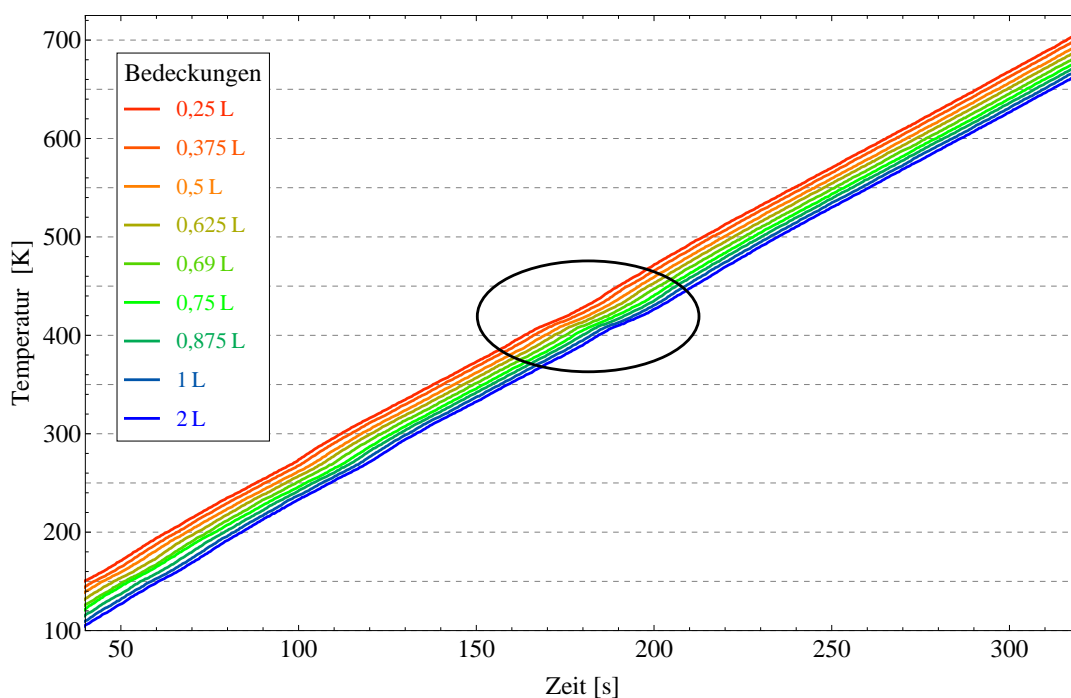


**Abbildung 5.18:** Desorptionsspektren von Benzol auf Pt(111) bei einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer.

da nach dem Bedeckungsvorgang der Kristall auf 89 K abgekühlt wird, bevor die Messung gestartet wird. In dieser Zeit adsorbieren Benzolmoleküle, welche noch nicht vollständig abgepumpt sind, aus dem Kammerhintergrund auf der chemisorbierten Monolage, welche bereits gesättigt ist.

Der Abfall des Ionenstromes zwischen 400 K und 425 K wird in der Literatur nicht beobachtet und ist auf eine Störung in der Heizrampe zurückzuführen. Diese wird in Abbildung 5.18 dargestellt. Sobald eine Temperatur von über 400 K überschritten wird, ist ein geringfügiger Rückgang in der Heizrate zu beobachten. Dieser ist wahrscheinlich auf eine Widerstandsänderung in den Heizdrähten zurückzuführen. Sobald der PID-Regler diesen Abfall bemerkt steigt der Heizstrom sprunghaft um 1 A an. Daraufhin wird die Heizrate wieder korrigiert, der Heizstrom bleibt jedoch für die Dauer der restlichen Messung um 1 A erhöht.

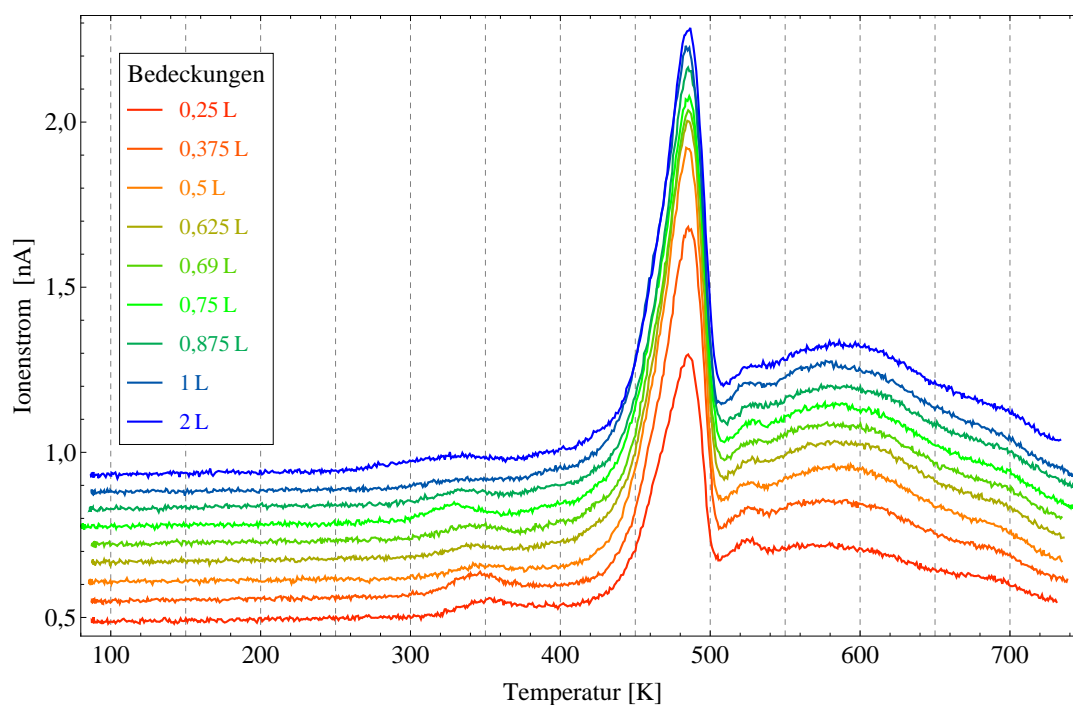
Für Bedeckungen  $< 0,375$  L ist kein Benzolsignal mehr in Abbildung 5.18 zu erken-



**Abbildung 5.19:** Heizrampen der Desorptionsmessungen aus Abbildung 5.18 mit einer Steigung von 2 K/s. Markiert ist ein Knick zwischen 400 K und 450 K. Die Rampen der höheren Bedeckungen haben zur besseren Darstellung einen zeitlichen Offset.

nen. Während der Desorptionsmessung zerfällt dabei das auf der Platinoberfläche chemisorbierte Benzol [52, 105]. Einen Hinweis darauf liefern die Wasserstoffspektren in Abbildung 5.20. Darin sind drei markante Temperaturbereiche zu erkennen. Der Erste liegt zwischen 300 K und 400 K. Für niedrige Bedeckungen ist dabei ein stärkeres Signal zu erkennen als für höhere. Es handelt sich in diesem Fall um molekularen Wasserstoff, welcher aus dem Hintergrundgas der Kammer auf dem Kristall adsorbiert ist [52]. Das Wasserstoffsignal zwischen 400 K und 500 K hängt mit der Zersetzung von Benzol in andere Kohlenwasserstoffe ( $C_6H_3$  und  $C_2H$ ) zusammen, welche weiterhin auf der Oberfläche adsorbiert bleiben [105]. Ein weiteres Aufheizen des Kristalls über 500 K zersetzt diese Kohlenwasserstoffe zu atomarem Wasserstoff, welcher rekombiniert und molekular von der Oberfläche desorbiert, und zu auf der Oberfläche zurückbleibendem Kohlenstoff [52, 105]. Dies bestätigen direkt

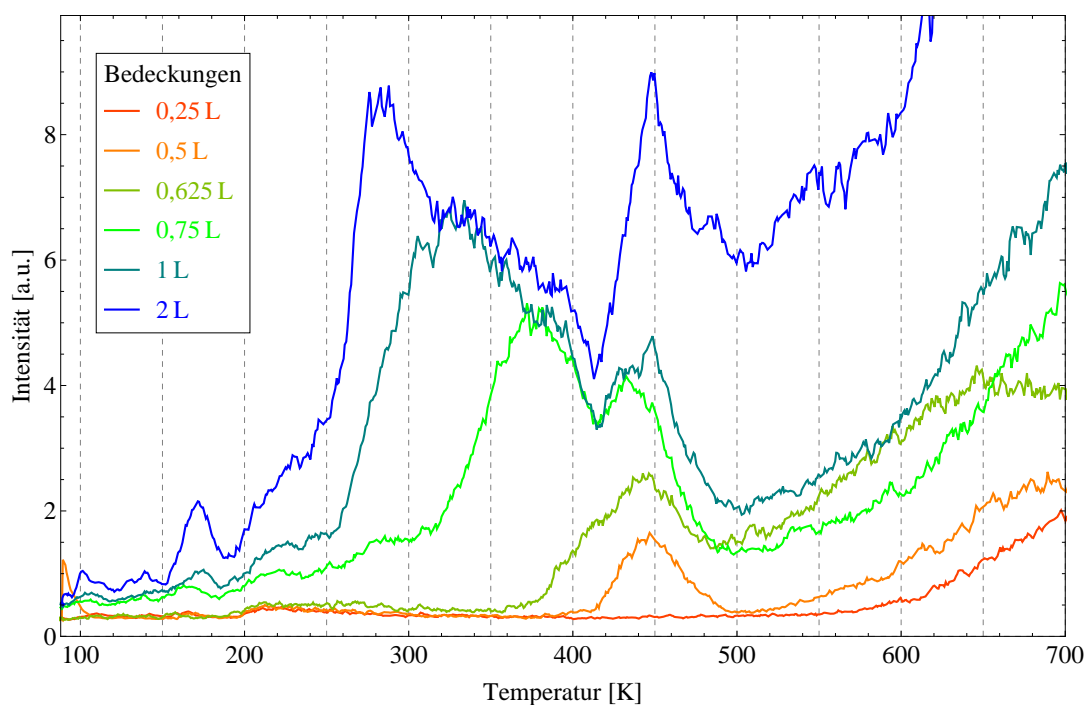




**Abbildung 5.20:** Desorptionsspektren von  $\text{H}_2$  eines mit Benzol bedeckten Pt(111)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Den höheren Bedeckungen ist zu besseren Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden.

nach der TPD-Messung aufgenommene Augerspektren, in welchen der Platinkristall eine starke Kohlenstoffverschmutzung aufweist.

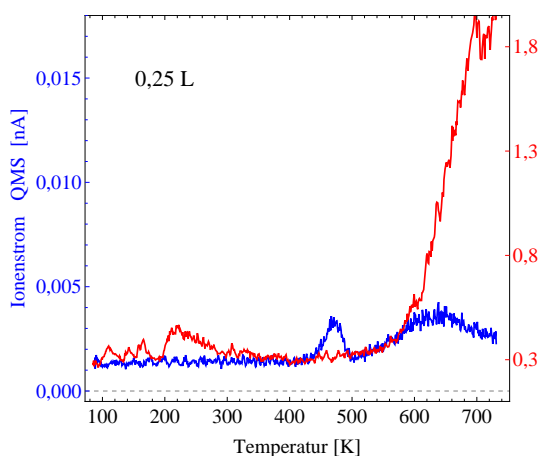
Die Desorptionmessungen von Benzol auf Pt(111) sind auch mit dem Flugzeitmassenspektrometer wiederholt worden. Die Heizrate beträgt dabei ebenfalls 2,0 K/s und die Benzolmoleküle werden bei einer Kristalltemperatur von 190 K auf dessen Oberfläche aufgebracht. Um das Benzol zu ionisieren wird eine Laserwellenlänge von 252,935 nm verwendet. Die Desorptionsspektren für Bedeckungen zwischen 0,25 L und 2 L werden in Abbildung 5.21 dargestellt. Darin ist wie bei den Messungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer das Signal der chemisorbierten Moleküle, welches für niedrige Bedeckungen um 450 K entsteht und sich für höhere Bedeckungen bis 250 K verbreitert, zu erkennen. Auch hier ist für die 2 L Messung bei 170 K das Multilagensignal zu sehen. Für Bedeckungen  $\leq 0,25$  L wird kein von der Platinoberfläche



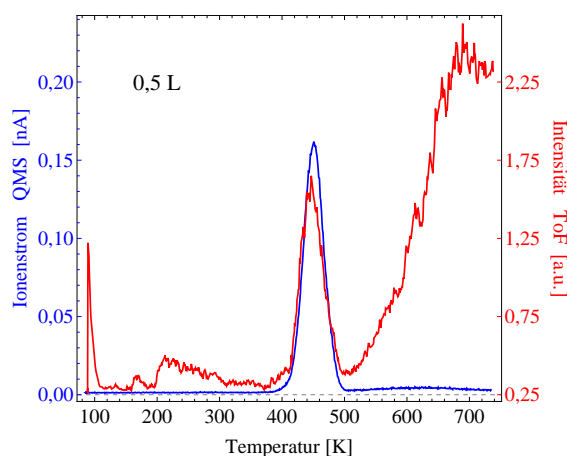
**Abbildung 5.21:** Desorptionsspektren von Benzol auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 252,935 nm mit einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K.

desorbierendes Benzol mehr beobachtet. Für solch niedrige Bedeckungen werden alle Benzolmoleküle vollständig auf der Oberfläche dehydriert. Im Unterschied zu den Messungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer ist in den Spektren des Flugzeitmassenspektrometers ein Hintergrund zu beobachten, welcher je nach Bedeckung zwischen 400 K und 550 K an Intensität gewinnt. Dieser stammt von Benzol, welches von anderen Bauteilen des Probenhalters desorbiert. Die Detektion dieser Moleküle kann mangels eines Skimmers mit dem Flugzeitmassenspektrometer nicht verhindert werden und trägt somit zu dem erhöhten Hintergrund bei Temperaturen über 500 K bei.

Vergleicht man die TPD-Messungen des Flugzeitmassenspektrometers (siehe Abbildung 5.21) mit denen des Quadrupolmassenspektrometers (siehe Abbildung 5.18), so ist festzustellen, dass das Quadrupolmassenspektrometer etwas geringere Oberflächenbedeckungen detektieren kann als das Flugzeitmassenspektrometer. In Abbildung 5.22



**Abbildung 5.22:** Vergleich der Desorptionsspektren von 0,25 L Benzol, gemessen mit dem QMS in Blau und dem REMPI-ToF-MS in Rot.



**Abbildung 5.23:** Vergleich der Desorptionsspektren von 0,5 L Benzol, gemessen mit dem QMS in Blau und dem REMPI-ToF-MS in Rot.

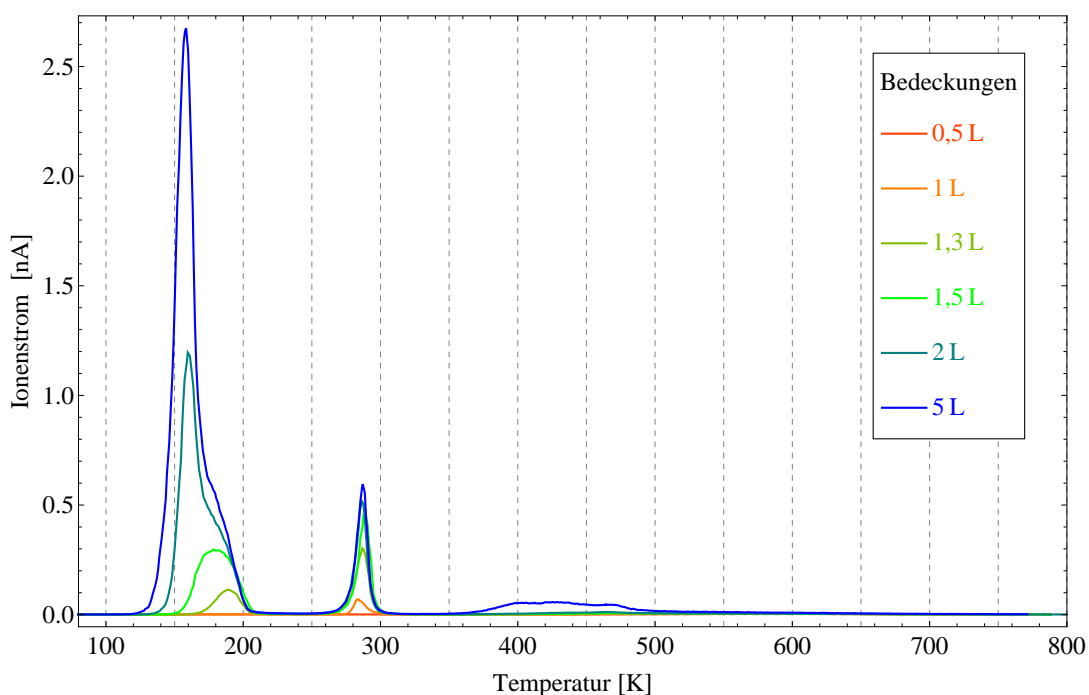
bzw. Abbildung 5.23 werden die Desorptionsspektren von Benzol mit den Oberflächenbedeckungen 0,25 L bzw. 0,5 L direkt miteinander verglichen. Bei der 0,25 L Messung ist mit dem Quadrupolmassenspektrometer noch ein schwaches Signal zwischen 425 K und 500 K zu erkennen. Das Flugzeitmassenspektrometer kann dieses nicht mehr erfassen. Bei der 0,5 L Messung hingegen kann das Flugzeitmassenspektrometer das Signal der chemisorbierten Benzolmoleküle ohne Probleme detektieren. Dass das Quadrupolmassenspektrometer bei sehr kleinen Molekülmengen im Vorteil ist, hat unter anderem den Grund, dass die Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers verhältnismäßig weit von der Platinoberfläche entfernt ist und das sich in alle Raumrichtungen ausbreitende desorbierte Benzol nur in dem kleinen Volumen des Laserstrahls ionisiert wird.

Laut *Campbell et al.* ist die chemisorbierte Monolage Benzol bei einer Bedeckung von 0,16 Benzolmolekülen pro Platinatom der Oberfläche bei einer Bedeckungstemperatur von 120 K gesättigt [52]. In der Literatur lassen sich dazu verschiedene Werte wiederfinden: *Xu et al.* berechnen ein Verhältnis von 0,18 Benzolmolekülen pro Oberflächenatom bei einer Bedeckungstemperatur von 200 K [105], *Jiang et al.* 0,14 bei einer Bedeckungstemperatur von 164 K [107]. Verwendet man den Wert von *Campbell et al.*, so entspricht dies  $2,4 \times 10^{14}$  Benzolmolekülen/cm<sup>2</sup>, welche sich nach

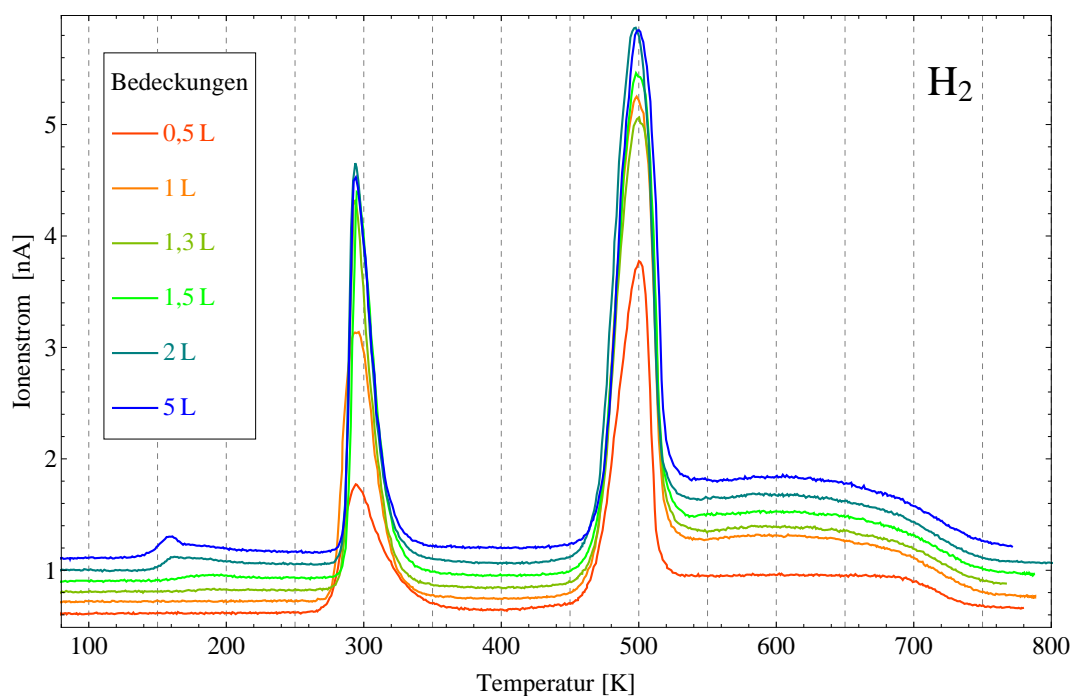
dem Dosiervorgang auf der Platinoberfläche befinden. Während des Aufheizens des Kristalls dehydrieren allerdings 55% aller Benzolmoleküle, das bedeutet, nur 45% desorbieren intakt von der Oberfläche [52]. Bezogen auf die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen bedeutet dies (mit einem Kristalldurchmesser von  $\varnothing = 1$  cm), dass bei der 2 L Messung gerade einmal ca.  $8,48 \times 10^{13}$  Moleküle die Oberfläche verlassen. Von diesen Molekülen gelangt nur ein geringer Prozentsatz in die Ionenquelle des Flugzeitmassenspektrometers, von welchem wiederum nur ein Teil durch den Laser ionisiert und anschließend detektiert wird. Wie in Abbildung 5.21 zu sehen ist, misst das Flugzeitmassenspektrometer ohne Schwierigkeiten Bedeckungen von  $\geq 0,5$  L. Nimmt man die Integrale des Ionenstromes der Messungen des Quadrupolmassenspektrometers aus Abbildung 5.18 als Basis, entspricht dies bei einer Bedeckung von 0,5 L ca.  $6,69 \times 10^{12}$  Benzolmolekülen, welche von der Kristalloberfläche desorbieren. Bezogen auf den Pt(111)-Kristall können im Flugzeitmassenspektrometer problemlos 0,0057 (5,7‰) intakt desorbierende Benzolmoleküle pro Oberflächenatom des Platinkristalls nachgewiesen werden.

## b) Para-Xylol bzw. Ethylbenzol

In Abbildung 5.24 sind die Desorptionsspektren von *p*-Xylol von einer Pt(111)-Oberfläche, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer, bei einer Heizrate von 2,35 K/s dargestellt. Die Xylolmoleküle sind für Bedeckungen zwischen 0,5 L und 5 L bei einer Temperatur von 140 K auf den Platinkristall aufgebracht worden. Die physisorbierten Multilagen sind in Abbildung 5.24 im Temperaturbereich zwischen 120 K und 200 K zu erkennen [108, 109]. Das Signal zwischen 260 K und 320 K entspricht auf der Platinoberfläche chemisorbierten *p*-Xylolmolekülen [108, 109]. Dieses erreicht seine Sättigung für Bedeckungen zwischen 2 L und 5 L. Für Bedeckungen unter 1 L kann kein Xylolsignal mehr detektiert werden, da sämtliches auf der Oberfläche adsorbiertes Xylol zersetzt wird. Ab einer Temperatur von 350 K erscheint ein Signalthintergrund, welcher von anderen Bauteilen des Probenhalters



**Abbildung 5.24:** Desorptionsspektren von *p*-Xylol auf Pt(111) bei einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer.

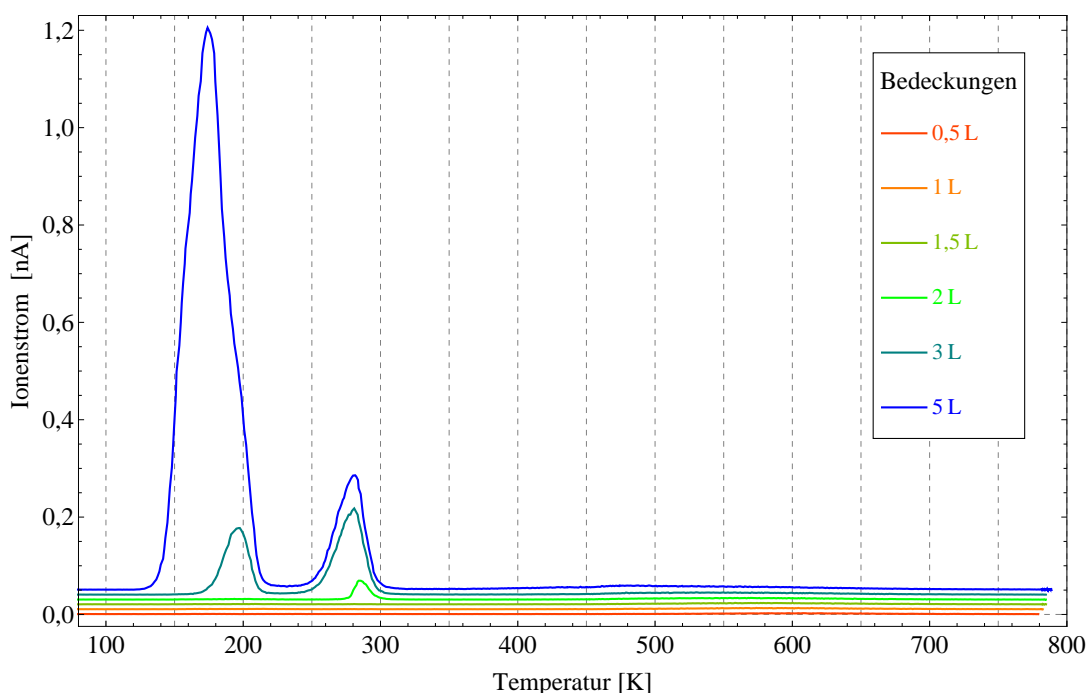


**Abbildung 5.25:** Desorptionsspektren von  $\text{H}_2$  eines mit *p*-Xylol bedeckten Pt(111)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Den höheren Bedeckungen ist zu besserer Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden.

stammt und nicht vollständig vom Skimmer des Quadrupolmassenspektrometers abgeschirmt werden kann.

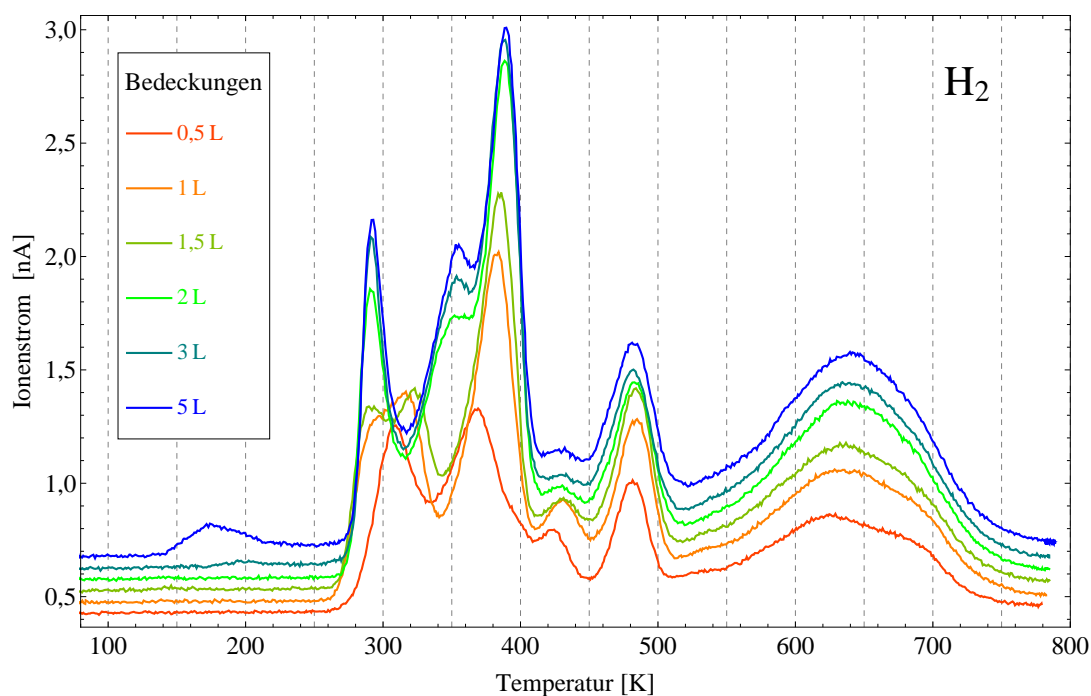
Die zugehörigen Wasserstoffspektren werden in Abbildung 5.25 dargestellt. Darin sind zwei markante Temperaturbereiche zu erkennen. Der Erste befindet sich zwischen 260 K und 350 K. Dabei werden zwei Wasserstoffatome der Methylgruppen aus dem *p*-Xylol entfernt und desorbieren molekular von der Oberfläche [109]. Ab einer Temperatur über 450 K werden schließlich alle verbleibenden elektronischen Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen aufgebrochen. Während der atomare Wasserstoff rekombiniert und molekular von der Oberfläche desorbiert, verweilt der Kohlenstoff auf der Platinkristalloberfläche [109].

Die Desorptionsspektren von Ethylbenzol auf Pt(111), gemessen mit dem Quadru-



**Abbildung 5.26:** Desorptionsspektren von Ethylbenzol auf Pt(111) bei einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Den höheren Bedeckungen ist zu besserer Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden.

polmassenspektrometer, werden für Bedeckungen zwischen 0,5 L und 5 L bei einer Heizrate von 2,35 K/s in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Bedeckungstemperatur beträgt dabei 140 K. Die physisorbierten Multilagen desorbieren bei einer Temperatur zwischen 120 K und 220 K. Diese treten nur für Bedeckungen über 2 L auf. Das Signal des chemisorbierten Ethylbenzols ist zwischen 240 K und 320 K zu erkennen. Für Bedeckungen unter 2 L erreichen keine intakten Ethylbenzolmoleküle den Detektor des Quadrupolmassenspektrometers. Basierend auf den Messungen und der Literatur über Benzol und *p*-Xylol kann davon ausgegangen werden, dass für diese Bedeckungszahlen alle Ethylbenzolmoleküle, welche auf der Platinoberfläche adsorbiert sind, zersetzt werden. Das Signal, welches in Abbildung 5.26 ab Temperaturen über 350 K in Erscheinung tritt, ist abermals der Desorption von anderen Bauteilen des Probenhalters zuzuordnen.

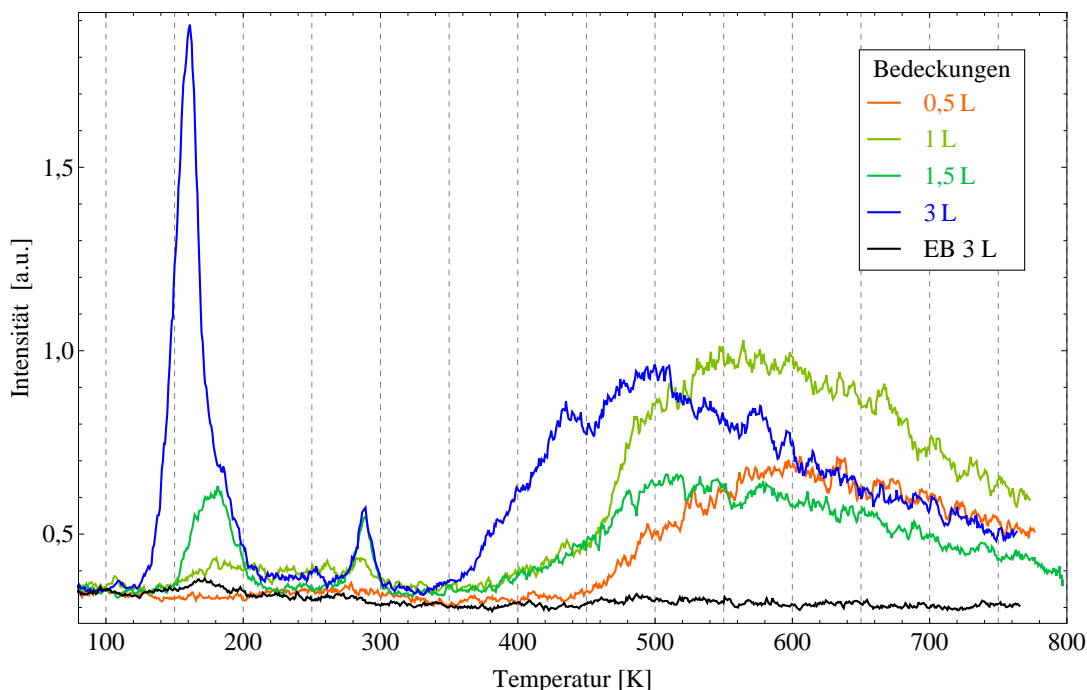


**Abbildung 5.27:** Desorptionsspektren von  $\text{H}_2$  eines mit Ethylbenzol bedeckten Pt(111)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Den höheren Bedeckungen ist zu besserer Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden.

Die während der Desorptionsmessungen von Ethylbenzol erhaltenen Wasserstoffspektren werden in Abbildung 5.27 dargestellt. Im Vergleich mit *p*-Xylol sind hier weitere Wasserstoffsignale zwischen 340 K und 450 K zu beobachten. Ausgehend von den Ergebnissen und der Literatur der Desorptionsmessungen von Benzol und *p*-Xylol, kann gefolgert werden, dass es sich bei dem frei werdenden Wasserstoff im Temperaturbereich zwischen 280 K und 450 K um Wasserstoffatome aus der Ethylgruppe des Ethylbenzols handelt. Bei dem Signal für Temperaturen über 450 K werden die Bindungen der verbleibenden Wasserstoffatome gebrochen und der Kohlenstoff des Ethylbenzols bleibt auf der Platinoberfläche zurück.

Wie aus den in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Wellenlängenscans bekannt, ist für die Ionisation beider Substanzen (*p*-Xylol und Ethylbenzol) mit dem Flugzeitmassenspek-

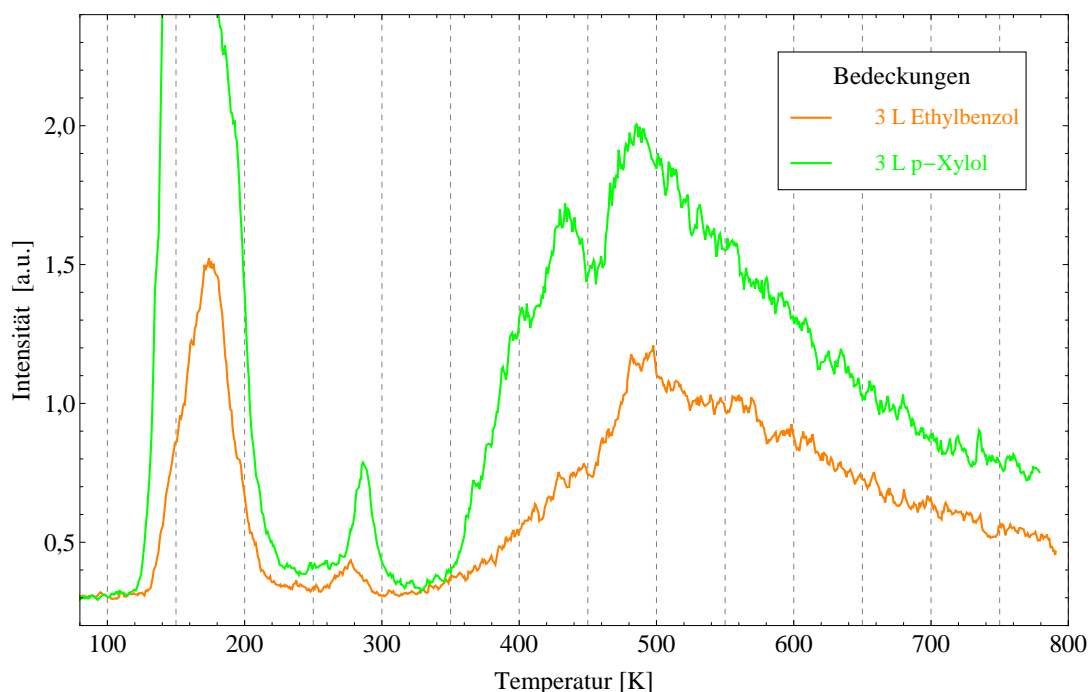




**Abbildung 5.28:** Desorptionsspektren von *p*-Xylol bzw. Ethylbenzol (EB) auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 272,2 nm mit einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K.

trometer die Wellenlänge 266,5 nm und für die selektive Ionisation von *p*-Xylol die Wellenlänge 272,2 nm gewählt worden. In Abbildung 5.28 sind die Desorptionsspektren von *p*-Xylol für Bedeckungen zwischen 0,5 L und 3 L sowie das 3 L Spektrum von Ethylbenzol auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, für eine Ionisierungswellenlänge von 272,2 nm dargestellt. Dabei beträgt die Heizrate 2,35 K/s und die Bedeckungstemperatur 140 K. Für die Desorptionsspektren des *p*-Xylols erscheinen die Signale wie bei den Messungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer bei Temperaturen zwischen 120 K und 200 K (Multilagen) und zwischen 260 K und 320 K (chemisorbierte Monolage). Letzteres ist ab einer Bedeckung von mehr als 1,5 L gesättigt. Der ab 350 K beginnende Hintergrund von anderen Bauteilen des Probenhalters ist hier abermals mangels Skimmer deutlich stärker als in Abbildung 5.24 zu erkennen. Ethylbenzol auf Pt(111) ist für die Wellen-

länge 272,2 nm nur für eine Oberflächenbedeckung von 3 L gemessen worden. Diese Messung wird in Abbildung 5.28 durch den schwarzen Graphen dargestellt. Darin ist über den gesamten Temperaturbereich kein Ethylbenzolonensignal zu erkennen. Dies entspricht dem Ergebnis, welches nach den Wellenlängenscans von Ethylbenzol aus Abbildung 5.8 zu erwarten ist, da es bei dieser Wellenlänge keine Resonanz aufweist. Abbildung 5.29 zeigt die Desorptionssmessungen von jeweils 3 L *p*-Xylol bzw. 3 L Ethylbenzol auf einer Pt(111)-Oberfläche mit dem Flugzeitmassenspektrometer für eine Ionisierungswellenlänge von 266,5 nm. Dabei beträgt die Heizrate 2,35 K/s und die Bedeckungstemperatur 140 K. Darin ist auch für die Bedeckung mit 3 L Ethylbenzol das Desorptionssignal wie bei den Messungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer aus Abbildung 5.26 zu erkennen. Allerdings ist die Intensität des Ethylbenzolonensignals deutlich geringer als die Intensität der *p*-Xylolionen. Dies kann zwei Ursachen haben. Zum einen wird das Ethylbenzol bei einer Wellenlänge



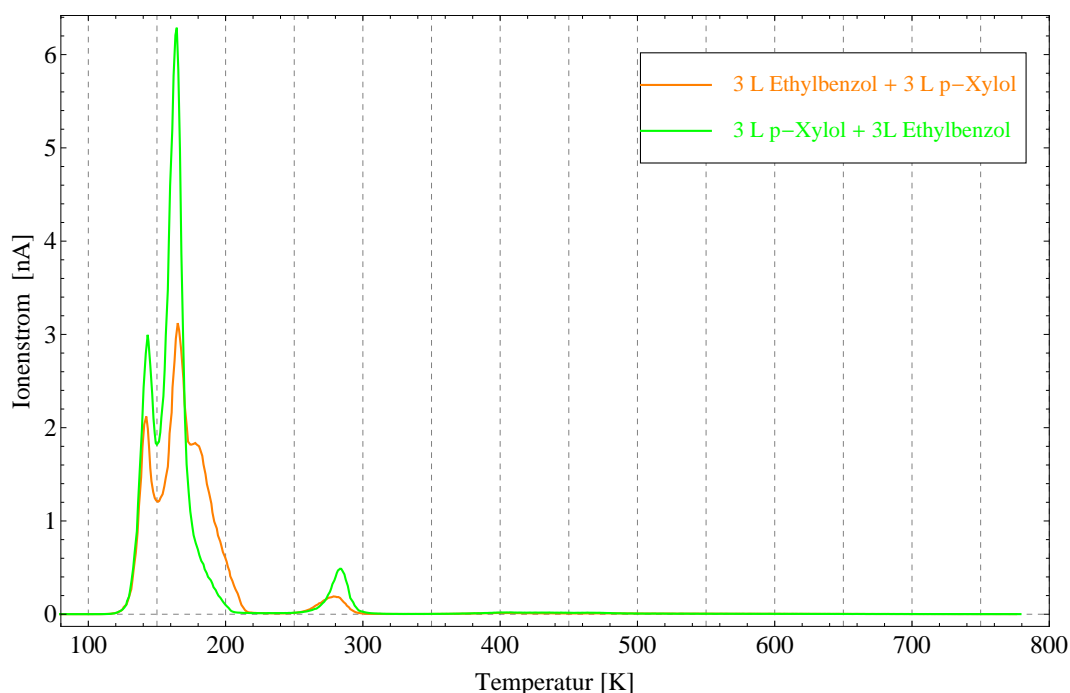
**Abbildung 5.29:** Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol bzw. 3 L Ethylbenzol auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 266,5 nm mit einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K.

von 266,5 nm deutlich schlechter ionisiert als das *p*-Xylol (siehe Abbildung 5.9). Zum anderen scheint, wenn man die niedrigste Bedeckung beider Substanzen betrachtet, bei welcher zum ersten mal das Ionensignal der chemisorbierten Monolage in den Desorptionsspektren erkennbar ist (siehe Abbildung 5.24 für *p*-Xylol und Abbildung 5.26 für Ethylbenzol), dass deutlich mehr Ethylbenzol als *p*-Xylol auf der Platinoberfläche zersetzt wird. Für Ethylbenzol beträgt die niedrigste nachweisbare Bedeckung 2 L, für *p*-Xylol 1 L. Dies führt zu den deutlich niedrigeren Intensitäten des Ethylbenzolsignals im Desorptionsspektrum.

### c) Para-Xylol und Ethylbenzol

Ziel der folgenden Messungen ist es zu zeigen, dass das Flugzeitmassenspektrometer mittels REMPI im Gegensatz zu einem EI-Quadrupolmassenspektrometer in der Lage ist, *p*-Xylol von Ethylbenzol in Desorptionmessungen zu unterscheiden. Während das Quadrupolmassenspektrometer alle von der Oberfläche desorbierenden Substanzen mittels Elektronenstoß ionisiert und alle Moleküle der gleichen Masse zeitgleich auf den Detektor treffen, kann das Flugzeitmassenspektrometer durch seinen selektiven Ionisierungsprozess auch Moleküle mit gleichen Massen voneinander unterscheiden, da nur die Substanz ionisiert wird, welche bei der gewählten Ionisierungswellenlänge einen resonanten Übergang besitzt.

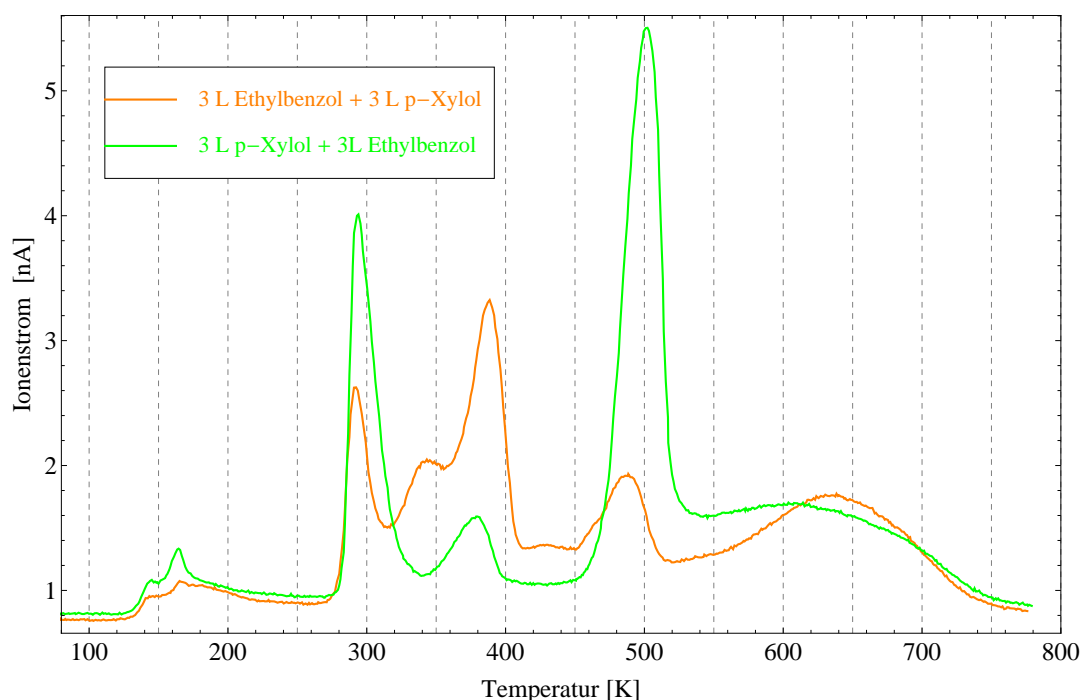
In Abbildung 5.30 sind die Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grün) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung von 3 L *p*-Xylol (orange) von einer Pt(111)-Oberfläche, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer, dargestellt. Dabei beträgt die Heizrate 2,35 K/s und die Bedeckungstemperatur 140 K. Für die Bedeckung aus 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol werden zuerst 3 L *p*-Xylol, welches in einem Glasfinger verdampft und über eine Gaslinie und ein Leckventil in die UHV-Kammer gelangt, auf der Platinoberfläche aufgebracht. Anschließend wird die Gaslinie auf einen Druck von ca.  $5 \times 10^{-3}$  mbar abgepumpt und mehrmals mit Ethylbenzol gespült. Daraufhin werden 3 L Ethylbenzol auf den Platinkristall dosiert. Diese 3 L Ethylbenzol lagern sich als physisorbierte Multilagen auf den Multilagen



**Abbildung 5.30:** Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grüner Graph) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung von 3 L *p*-Xylol (oranger Graph) auf Pt(111) bei einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer.

des *p*-Xylols ab, da die Platinoberfläche bei einer Oberflächenbedeckung von 3 L *p*-Xylol bereits vollständig gesättigt ist (siehe Abschnitt 5.2.3 b)).

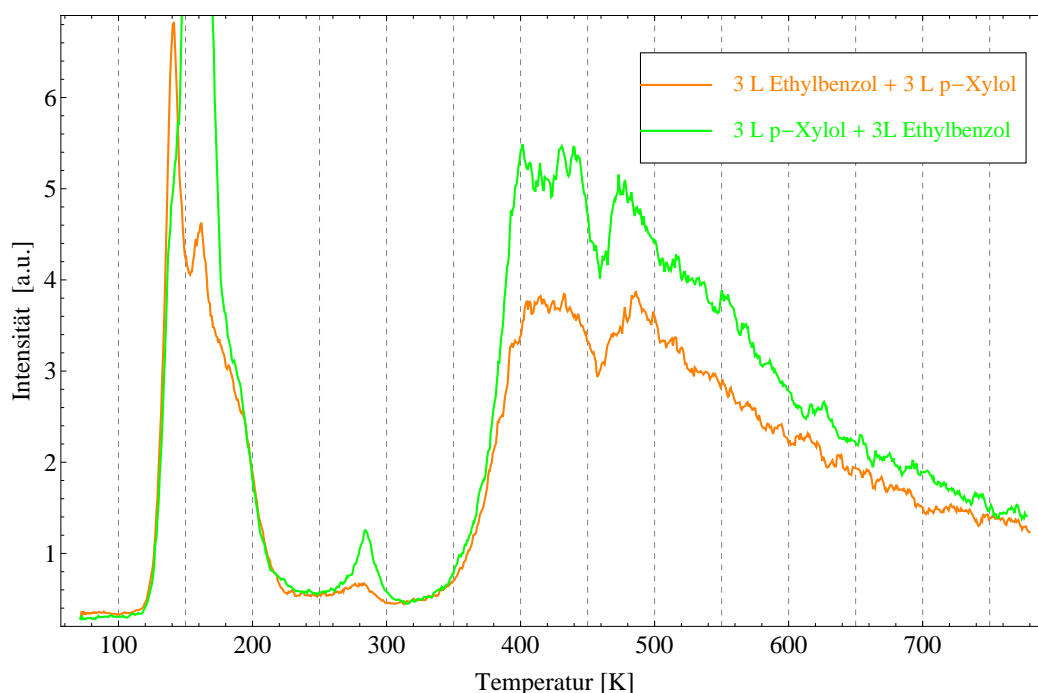
In den Desorptionmessungen mit dem Quadrupolmassenspektrometer in Abbildung 5.30 sind die physisorbierten Multilagen von *p*-Xylol und Ethylbenzol in einem Temperaturbereich zwischen 120 K und 220 K zu erkennen. Das Signal der chemisorbierten Monolagen von *p*-Xylol bzw. Ethylbenzol befindet sich zwischen 260 K und 300 K. Dabei kann allerdings nicht zweifelsfrei unterschieden werden, ob das Signal der Monolagen von *p*-Xylol- oder Ethylbenzolen stammt. Den einzigen Hinweis darauf, dass es sich bei dem grünen Graphen um die Monolage des *p*-Xylols bzw. bei dem orangen Graphen um die Monolage des Ethylbenzols handelt, liefern die zugehörigen Wasserstoffspektren aus Abbildung 5.31. Darin ist zu erkennen, dass der orange Graph, welcher der Bedeckung mit zuerst 3 L Ethylbenzol und anschlie-



**Abbildung 5.31:** Desorptionsspektren von  $H_2$  eines mit 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grüner Graph) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung 3 L *p*-Xylol (oranger Graph) bedeckten Pt(111)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer.

Die Zuordnung des Signals bei ca. 380 K, dem zugeordnet 3 L *p*-Xylol zuzuordnen ist, identisch mit der Messung von 3 L Ethylbenzol aus Abbildung 5.27 ist. Der grüne Graph (zuerst 3 L *p*-Xylol und anschließend 3 L Ethylbenzol) weicht allerdings etwas von den Messungen von reinem *p*-Xylol (siehe Abbildung 5.25) ab. Hier taucht ein weiteres Signal zwischen 350 K und 400 K auf. Dabei könnte es sich um Wasserstoff handeln, welcher von der Zersetzung von Ethylbenzolmolekülen stammt, welche während des Aufheizvorgangs durch die Schicht des *p*-Xylols zur Platinoberfläche diffundieren und dort dehydrieren.

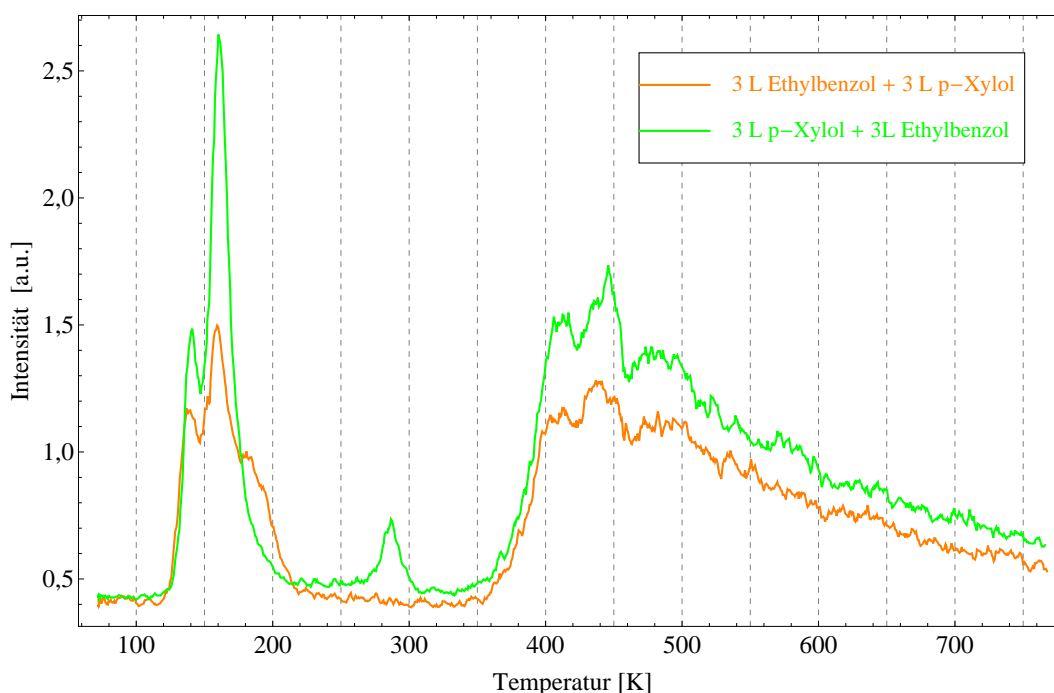
In Abbildung 5.32 werden die Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Bedeckung von 3 L Ethylbenzol (grün) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließenden 3 L *p*-Xylol (orange) von einer Pt(111)-Oberfläche, mit dem Flugzeitmassenspektrometer bei einer Wellenlänge von 266,5 nm gemessen, dargestellt. Die Heizrate beträgt dabei 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K. Wie bei den Messungen



**Abbildung 5.32:** Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grüner Graph) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung von 3 L *p*-Xylol (oranger Graph) auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 266,5 nm mit einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K.

mit dem Quadrupolmassenspektrometer sind darin die physisorbierten Multilagen von *p*-Xylol und Ethylbenzol im Temperaturbereich zwischen 120 K und 220 K zu erkennen. Das Signal der chemisorbierten Monolage von *p*-Xylol (grün) bzw. Ethylbenzol (orange) befindet sich zwischen 250 K und 320 K. Dieses ist in beiden Graphen vorhanden, da sowohl *p*-Xylol als auch Ethylbenzol bei einer Wellenlänge von 266,5 nm einen resonanten Übergang besitzen (siehe Abbildung 5.9). Ab einer Temperatur von 350 K sind die Desorptionssignale von *p*-Xylol und Ethylbenzol zu beobachten, welche von anderen Bauteilen des Probenhalters stammen.

Abbildung 5.33 zeigt die Desorptionsspektren, welche mit dem Flugzeitmassenspektrometer bei einer Wellenlänge von 272,2 nm gemessen worden sind, von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grün) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung von 3 L *p*-Xylol (orange) von einer Pt(111)-Oberfläche.



**Abbildung 5.33:** Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grüner Graph) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung von 3 L *p*-Xylol (oranger Graph) auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 272,2 nm mit einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K.

Auch hier beträgt die Heizrate 2,35 K/s und die Moleküle sind bei einer Temperatur von 140 K auf die Platinoberfläche aufgebracht worden. Der grüne Graph aus Abbildung 5.33 stimmt dabei mit der Messung aus Abbildung 5.32, bei welcher zuerst *p*-Xylol und anschließend Ethylbenzol dosiert wurde, überein. Kleine Abweichungen bestehen lediglich im Intensitätsverhältnis zwischen dem Signal der chemisorbierten Monolage bei 280 K und dem Signal der physisorbierten Multilagen zwischen 120 K und 220 K sowie der Signale anderer Bauteile des Probenhalters ab 350 K. Dies liegt daran, dass bei der Messung mit einer Wellenlänge von 266,5 nm auch das Ethylbenzol, welches als Multilagen bzw. an den anderen Bauteilen adsorbiert ist, ionisiert wird. Durch die Ähnlichkeit der Spektren des Quadrupolmassenspektrometers und des Flugzeitmassenspektrometers kann aber ganz klar gezeigt werden, dass im Falle einer Wellenlänge, welche in Resonanz mit den elektronischen Zustän-

den beider Moleküle ist, diese auch beide detektiert werden. Bei der Messung mit einer Wellenlänge von 272,2 nm hingegen wird das Ethylbenzol nicht ionisiert und taucht nicht im Desorptionsspektrum auf. Im orangen Graph aus Abbildung 5.33, bei welchem zuerst Ethylbenzol und anschließend *p*-Xylol dosiert worden ist, ist im Temperaturbereich der desorbierenden Monolage zwischen 260 K und 320 K kein Signal zu erkennen, da das Ethylbenzol bei einer Wellenlänge von 266,5 nm nicht resonant ist. Allerdings sind Signale im Bereich der physisorbierten Multilagen zwischen 120 K und 220 K sowie des Hintergrundes der anderen Bauteile ab 350 K zu beobachten. Diese stammen nicht vom Ethylbenzol sondern vom *p*-Xylol, mit welchem der Platinkristall nach dem Ethylbenzol bedeckt worden ist. Da das *p*-Xylol bei einer Wellenlänge von 272,2 nm eine Resonanz besitzt, werden dessen Moleküle ionisiert und erscheinen im Desorptionsspektrum. Auch hier sind die Intensitäten der Signale der Multilagen und des Hintergrundes geringer als bei der Messung mit einer Wellenlänge von 266,5 nm in Abbildung 5.32. Die Unterschiede der beiden Spektren in Abhängigkeit der Reihenfolge der Dosierung der Moleküle zeigt klar die Selektivität der resonanten Ionisation: Da im Falle einer Dosierung von Ethylbenzol zuerst keine Desorption von an der Oberfläche chemisorbierten Molekülen beobachtet wird, kann gefolgert werden, dass bei dieser Wellenlänge nur *p*-Xylol nachgewiesen wird. Nicht-resonante Ionisation kann bei diesen Bedingungen ausgeschlossen werden. Zudem zeigen die Spektren auch, dass keine nachweisbare Diffusion der Moleküle zur Platinoberfläche stattfindet, welche zur Desorption von intakten Molekülen führt.



## 6 ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

### 6.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist ein Flugzeitmassenspektrometer aufgebaut worden, welches die zu untersuchenden Substanzen mittels REMPI ionisiert. Dabei sind an das Flugzeitmassenspektrometer bestimmte Anforderungen gestellt worden. Zum einen soll es in der Lage sein, temperaturgesteuerte Desorptionmessungen vornehmen zu können. Zum anderen hat es im Vergleich zu anderen Flugzeitmassenspektrometern eine leicht veränderte Geometrie, damit für spätere *steady-state*-Messungen gepulste Düsen integriert werden können ohne die elektrischen Felder signifikant zu beeinflussen. Dies hat zur Folge, dass das Flugzeitmassenspektrometer nicht mehr im Ortsfokus zweiter Ordnung betrieben werden kann, was zu einem starken Rückgang in der massenselektiven Auflösung führt. Die erzielbare Auflösung von über 160 ist allerdings für alle folgenden Experimente vollkommen ausreichend, da es sich bei den zu untersuchenden Substanzen meist um kleine bis mittelgroße gasförmige Moleküle geringer Masse handelt, bei welchen auch eine Wasserstoffabstraktion problemlos auflösbar ist.

Ein entscheidender Punkt dieser Arbeit ist es zu zeigen, dass das Flugzeitmassenspektrometer sensitiv genug ist, um Moleküle, welche vom Katalysator desorbieren, auch bei geringen Bedeckungen noch nachzuweisen. Dazu sind Vergleichsmessungen zwischen einem handelsüblichen Quadrupolmassenspektrometer, welches mittels Elektronenstoss ionisiert, und dem neu aufgebauten Flugzeitmassenspektrometer mit Laserionisation durchgeführt worden. Darin ist anhand der Desorptionmessungen von Benzol gezeigt worden, dass, obwohl das Quadrupolmassenspektrometer bei sehr

geringen Oberflächenbedeckungen nahe der Nachweisgrenze geringfügig empfindlicher ist, das Flugzeitmassenspektrometer ebenso in der Lage ist Desorptionssignale von Bruchteilen einer Monolage zu detektieren. Eine Einschränkung des Flugzeitmassenspektrometers ist, dass es mangels eines Skimmers nicht in der Lage ist Hintergrundsignale, welche von desorbierenden Molekülen von anderen Bauteilen des Probenhalters stammen, abzuschirmen. Dies stellt allerdings für zukünftig geplante Experimente wie TPR<sup>1</sup>-Messungen kein Problem dar, da bei diesen Messungen die zu detektierenden Substanzen nur auf der Oberfläche des Katalysators gebildet werden und vom restlichen Probenhalter lediglich die Ausgangsstoffe desorbieren, welche nicht detektiert werden.

Des Weiteren ist die Isomerenselektivität des Flugzeitmassenspektrometers mit den Substanzen Ethylbenzol und para-Xylol getestet worden. Dabei hat sich gezeigt, dass das Flugzeitmassenspektrometer bei einer Wellenlänge von 266,5 nm die selben Resultate wie das Quadrupolmassenspektrometer erzielt und beide Stoffe gleichzeitig detektiert werden. Wird die Messung bei der für *p*-Xylol resonanten Wellenlänge von 272,2 nm durchgeführt, verschwindet das chemisorbierte Signal des Ethylbenzols, welches bei dieser Wellenlänge, keine Resonanz aufweist. Unterschiede, abhängig von der Bedeckungsreihenfolge, zeigen sich bei der Elektronenstossionisation im Quadrupolmassenspektrometer nur im Multilagensignal und in den Wasserstoffspektren. Letztere lassen auch Rückschlüsse zu, welche der beiden Substanzen auf der Platinkristalloberfläche dehydriert worden ist. Eine Unterscheidung über die Wasserstoffspektren stellt nur eine indirekte Methode dar und stößt bei dem Vorhandensein mehrerer Spezies im Falle von Reaktionen schnell an ihre Grenzen. Es konnte somit gezeigt werden, dass das REMPI-Flugzeitmassenspektrometer als selektive Analyse-methode in der heterogenen Katalyse geeignet ist.

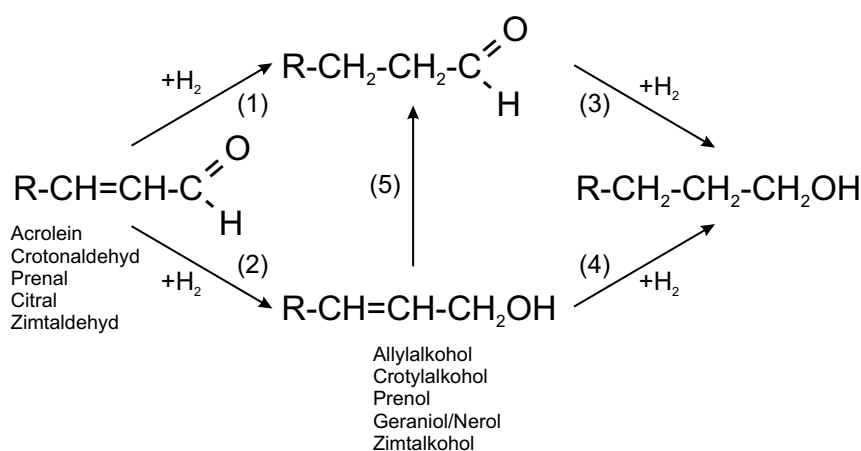
---

<sup>1</sup> TPR: *Temperature Programmed Reaction*.

## 6.2 Ausblick

Die selektive Hydrierung mittels Katalysatoren von organischen Substanzen, welche mehrere ungesättigte funktionelle Gruppen aufweisen, spielt in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. Alkenole zum Beispiel, welche aus der Hydrierung der C=O Gruppe von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden gewonnen werden (siehe Reaktionspfad (2) in Abbildung 6.1), sind wertvolle Zwischenprodukte für die Erzeugung von Parfüms, Aromastoffen oder Pharmazeutika [110]. Da aber die Hydrierung der C=C Gruppe des ungesättigten Aldehyds zum gesättigten Aldehyd (Reaktionspfad (1) in Abbildung 6.1) thermodynamisch bevorzugt ist, gilt es einen Katalysator zu finden, welcher die Hydrierung zum ungesättigten Alkohol begünstigt und die anderen Reaktionspfade aus Abbildung 6.1 unterdrückt [110, 111].

Erste Studien von *Claus et al.* zeigen bereits Ergebnisse mit Metallpartikeln auf Titandioxidoberflächen [110, 111]. Dies wäre ein guter Ansatzpunkt für weitere Experimente mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Flugzeitmassenspektrometer,



**Abbildung 6.1:** Reaktionsschema der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden. (1) Hydrierung der CC-Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds zum gesättigten Aldehyd. (2) Hydrierung der CO-Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds zum ungesättigten Alkohol. (3) Hydrierung der CC-Doppelbindung des ungesättigten Alkohols zum gesättigten Alkohol. (4) Hydrierung der CO-Doppelbindung des gesättigten Aldehyds zum gesättigten Alkohol. (5) Isomerisierung des ungesättigten Alkohols zum gesättigten Aldehyd. Nach [110].

da dieses durch seine selektive Ionisation mittels REMPI sehr genau zwischen den ungesättigten Alkoholen und den gesättigten Aldehyden unterscheiden kann. Außerdem befindet sich bereits ein präparierter  $\text{TiO}_2$ -Einkristall in der UHV-Anlage und in naher Zukunft wird zusätzlich eine Clusterquelle an diese angeschlossen. Dies ermöglicht es größenselektierte Cluster auf die  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche aufzubringen.

Obwohl das hier vorgestellte REMPI-Flugzeitmassenspektrometer sehr gut für einen Einsatz als Analysemethode in der heterogenen Katalyse geeignet ist, besteht auch noch die Möglichkeit die Methode selbst zu verbessern. So könnte für weitere TPD-Messungen mit dem REMPI-Flugzeitmassenspektrometer um die Ionenquelle eine Abschirmung eingebaut werden, welche die Hintergrundsignale der Desorbate anderer Bauteile des Probenhalters verringert. Zudem würde ein Pumplaser mit einer höheren Repetitionsrate und geringeren Puls-zu-Puls-Schwankungen die Sensitivität der Flugzeitmassenspektrometers verbessern, da dadurch die Spektren durch die erhöhte Anzahl an Messpunkten ein besseres Signal zu Rausch Verhältnis aufweisen und sehr kleine Signale daher nicht im Rauschen verloren gehen würden. Außerdem sollte das LabVIEW-Programm im Bezug auf die benötigte Rechenleistung optimiert werden, damit eine höhere Zahl an Einzelmessungen pro s durchgeführt werden können.

# LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. CHORKENDORFF und J. W. NIEMANTSVERDRIET: *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005 (siehe S. 1, 57, 58, 80).
- [2] J. W. NIEMANTSVERDRIET: *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007 (siehe S. 1, 43–45, 58, 59).
- [3] E. GROSS, J. H.-C. LIU, F. D. TOSTE und G. A. SOMORJAI: „Control of selectivity in heterogeneous catalysis by tuning nanoparticle properties and reactor residence time“. *Nature Chemistry* (2012), Bd. 4(11): S. 947–952 (siehe S. 1).
- [4] R. A. SHELDON: „Atom efficiency and catalysis in organic and synthesis“. *Pure and Applied Chemistry* (2000), Bd. 72(7): S. 1233–1246 (siehe S. 2).
- [5] B. M. TROST: „The Atom Economy - A Search for Synthetic Efficiency“. *Science* (1991), Bd. 254(5037): S. 1471–1477 (siehe S. 2).
- [6] H. POPPA: „Model studies in catalysis with uhv-deposited metal particles and clusters“. *Vacuum* (1984), Bd. 34(12): S. 1081–1095 (siehe S. 2).
- [7] A. SANCHEZ, S. ABBET, U. HEIZ, W.-D. SCHNEIDER, H. HÄKKINEN, R. N. BARNETT und U. LANDMAN: „When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts“. *The Journal of Physical Chemistry A* (1999), Bd. 103(48): S. 9573–9578 (siehe S. 2).

- [8] S. KUNZ, F.F. SCHWEINBERGER, G. KWON, J. KIERMAIER, S. LE MOAL, C. HENRY und U. HEIZ: „Adsorption studies of trichloroethylene (TCE) on MgO(100)/Mo(100)“. *Surface Science* (2010), Bd. 604(23-24): S. 2184–2189 (siehe S. 2).
- [9] P.M. FERM, F. BUDDE, A. V. HAMZA, S. JAKUBITH, D. WEIDE, P. ANDRESEN und H. J. FREUND: „UV-Laser-Induced Photodesorption of NO from NiO“. *Surface Science* (1989), Bd. 218: S. 467–493 (siehe S. 2).
- [10] K. FUKUTANI, T. T. MAGKOEV, Y. MURATA und K. TERAURA: „Adsorption and desorption of NO and CO on a Pt(111)-Ge surface alloy“. *Surface Science* (1996), Bd. 363: S. 185–194 (siehe S. 2).
- [11] T. MULL, M. MENGES, B. BAUMEISTER, G. ODÖRFER, H. GEISLER, G. ILLING, R. M. JAEGER, H. KUHNENBECK und H. J. FREUND: „UV-Laserphotochemistry of Molecules on Solid Surfaces: NO/Ni(100)-O“. *Physica Scripta* (1990), Bd. 41: S. 134–139 (siehe S. 2).
- [12] B. BESCÓS, J. M. OREA und A. GONZÁLEZ UREÑA: „Laser desorption dynamics of carbendazim on a glass surface“. *Laser Chemistry* (2000), Bd. 18: S. 219–237 (siehe S. 2).
- [13] R. C. JACKSON, J. C. POLANYI und P. SJÖVALL: „Photodissociation dynamics of (NO)<sub>2</sub> on LiF(001): Characterization of vibrationally excited NO fragments“. *The Journal of Chemical Physics* (1995), Bd. 102(15): S. 6308–6326 (siehe S. 2).
- [14] J. S. HORWITZ, E. VILLA und D. S. Y. HSU: „Photodissociation of Adsorbed and Trimethylindium“. *Journal of Physical Chemistry* (1990), Bd. 94: S. 7214–7219 (siehe S. 2).
- [15] F. M. ZIMMERMANN und W. HO: „State resolved studies of photochemical dynamics at surfaces“. *Surface Science Reports* (1995), Bd. 22: S. 127–247 (siehe S. 2).
- [16] T. E. MADEY und J. T. YATES: „Electron-Stimulated Desorption as a Tool for Studies of Chemisorption: A Review“. *Journal of Vacuum Science and Technology* (1971), Bd. 8(4): S. 525–555 (siehe S. 2).

- [17] M. J. MURPHY und A. HODGSON: „Translational energy release in the recombinative desorption of H<sub>2</sub> from Ag(111)“. *Surface Science* (1997), Bd. 390: S. 29–34 (siehe S. 2).
- [18] R. ZENOBI, Q. ZHAN und P. VOUMARD: „Multiphoton Ionization Spectroscopy in Surface Analysis and Laser Desorption Mass Spectrometry“. *Mikrochimica Acta* (1996), Bd. 124: S. 273–281 (siehe S. 2).
- [19] R. ZENOBI: „Advances in Surface Analysis and Mass Spectrometry Using Laser Desorption Methods“. *Chimia* (1994), Bd. 48(3): S. 64–71 (siehe S. 2).
- [20] J. R. CREIGHTON, K. R. LYKKE, V. A. SHAMAMIAN und B. D. KAY: „Decomposition of trimethylgallium on the gallium-rich GaAs (100) surface: Implications for atomic layer epitaxy“. *Applied Physics Letters* (1990), Bd. 57(3): S. 279–281 (siehe S. 2).
- [21] J. KIERMAIER: „Entwicklung und Aufbau einer Apparatur zur Bestimmung der photokatalytischen Eigenschaften von halbleiterbasierten Modellsystemen im Ultrahochvakuum - Photodesorption von Sauerstoff auf (110)-TiO<sub>2</sub>-Einkristallen“. Diss. Technische Universität München Lehrstuhl für Physikalische Chemie, 2013 (siehe S. 5, 6, 28, 41, 46, 59).
- [22] S. KOLLMANNBERGER: „Charakterisierung der Empfindlichkeit eines TOF-Massenspektrometers mit REMPI und dessen Einsatzmöglichkeiten zur Isomerenbestimmung in der heterogenen Katalyse“. Masterarbeit. Technische Universität München Department Chemie Lehrstuhl für Physikalische Chemie, März 2014 (siehe S. 6, 41).
- [23] U. BOESL, R. WEINKAUF, C. WEICKHARDT und E. W. SCHLAG: „Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry“. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* (1994), Bd. 131: S. 87–124 (siehe S. 17, 47, 49, 52–56).
- [24] V. S. ANTONOV, V. S. LETOKHOV und A. N. SHIBANOV: „Photoionization Mass-Spectrometry of Benzene and Benzaldehyde Molecules with an Excimer KrF Laser“. *Applied Physics* (März 1980), Bd. 22: S. 293–297 (siehe S. 19).

- [25] L. ZANDEE und R. B. BERNSTEIN: „Resonance-enhanced multiphoton ionization and fragmentation of molecular beams: NO, I<sub>2</sub>, benzene, and butadiene“. *The Journal of Chemical Physics* (1979), Bd. 71(3): S. 1359 (siehe S. 19, 49).
- [26] E. KOVÁCS-CSETÉNYI: „Electrical resistivity change in cold-worked tungsten wires during recovery and recrystallization“. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae* (1964), Bd. 18(1): S. 11–18 (siehe S. 32, 33).
- [27] W. D. KLOPP, W. R. WITZKE und RAFFO P. L.: *Mechanical Properties of Dilute Tungsten-Rhenium Alloys*. Techn. Ber. Washington D.C. : National Aeronautics und Space Administration, 1966 (siehe S. 32, 33).
- [28] P. L. RAFFO: *Yielding and Fracture in Tungsten and Tungsten-Rhenium Alloys*. Techn. Ber. Washington D. C. : National Aeronautics und Space Administration, 1968 (siehe S. 32, 33).
- [29] Y. MUTOH, K. ICHIKAWA, K. NAGATA und M. TAKEUCHI: „Effect of rhenium addition on fracture and toughness of tungsten at elevated and temperatures“. *Journal of Materials Science* (1995), Bd. 30: S. 770–775 (siehe S. 32, 33).
- [30] E.M. SAVITSKII, M.A. TYLKINA, S.I. IPATOVA und E.I. PAVLOVA: „Properties of tungsten-rhenium alloys“. *Metal Science and Heat Treatment of Metals* (1960), Bd. 2(9): S. 483–486 (siehe S. 33).
- [31] J. C. CARLEN und B. D. BRYSKIN: „Rhenium - A Unique Rare Metal“. *Materials and Manufacturing Processes* (1994), Bd. 9(6): S. 1087–1104 (siehe S. 33).
- [32] P. SCHREIBER: „Empfindlichkeitsbestimmung eines TOF-MS mit REMPI zur Isomerenanalyse im UHV am Beispiel von Benzol/Pt(111)“. Masterarbeit. Technische Universität München Department Chemie Lehrstuhl für Physikalische Chemie, Oktober 2014 (siehe S. 41).
- [33] M. HENZLER, W. GÖPEL und C. ZIEGLER: *Oberflächenphysik der Festkörper*. B. G. Teubner, 1994 (siehe S. 43, 44, 46, 57, 58, 80).



- [34] M. O. KRAUSE: „Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells“. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1979), Bd. 8(2): S. 307–327 (siehe S. 46).
- [35] P. W. PALMBERG, G. E. RIACH, R. E. WEBER und N. C. MACDONALD: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*. Physical Electronics Industries, 1972 (siehe S. 46, 61, 62, 67, 68).
- [36] U. BOESL, R. ZIMMERMANN, C. WEICKHARDT, D. LENOIR, K. W. SCHRAMM und E. W. SCHLAG: „Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization: A Species-Selective Ion Source for Analytical Time-of-Flight Mass Spectroscopy“. *Chemosphere* (1994), Bd. 29(7): S. 1429–1440 (siehe S. 47, 49).
- [37] H. J. NEUSSER, U. BOESL, R. WEINKAUF und E. W. SCHLAG: „High-Resolution Laser Mass Spectrometry“. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* (1984), Bd. 60: S. 147–156 (siehe S. 49).
- [38] W. DIETZ, H. J. NEUSSER, U. BOESL und E. W. SCHLAG: „A Model for Multiphoton Ionization Mass Spectroscopy with Application to Benzene“. *Chemical Physics* (1982), Bd. 66: S. 105–127 (siehe S. 49–51, 72).
- [39] U. BOESL, H. J. NEUSSER und E. W. SCHLAG: „Two-Photon Ionization of Polyatomic Molecules in a Mass Spectrometer“. *Zeitschrift fuer Naturforschung* (1978), Bd. 33 a: S. 1546–1548 (siehe S. 49).
- [40] A. GEDANKEN, M. B. ROBIN und N. A. KUEBLER: „Nonlinear Photochemistry in Organic, Inorganic, and Organometallic Systems“. *Journal of Physical Chemistry* (1982), Bd. 86(21): S. 4096–4107 (siehe S. 49).
- [41] U. BOESL, J. GROTEMEYER, K. WALTER und E. W. SCHLAG: „A High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer With Laser Desorption and a Laser Ionization Source“. *Instrumentation Science & Technology* (1987), Bd. 16(1): S. 151–171 (siehe S. 49).
- [42] E. SEKRETA, K. G. OWENS und J. P. REILLY: „Intensity-dependent laser ionization experiments involving the  $^1B_{1u}$  state of benzene“. *Chemical Physics Letters* (1986), Bd. 132(4-5): S. 450–455 (siehe S. 49).

- [43] U. BOESL, R. WEINKAUF, K. WALTER, C. WEICKHARDT und E. SCHLAG: „Tandem Time of Flight Techniques and Multiphoton Mass Spectrometry: The Ladder Switching in Benzene“. *Journal of Physical Chemistry* (1990), Bd. 94: S. 8567–8573 (siehe S. 49).
- [44] C. WEICKHARDT, F. MORITZ und J. GROTEMEYER: „Time-of-Flight Mass Spectrometry: State-of-the-Art in Chemical Analysis and Molecular Science“. *Mass Spectrometry Reviews* (1996), Bd. 15(3): S. 139–162 (siehe S. 52, 54–56).
- [45] W. C. WILEY und I. H. MCLAREN: „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“. *Review of Scientific Instruments* (1955), Bd. 26(12): S. 1150–1157 (siehe S. 54).
- [46] R. WEINKAUF, K. WALTER, C. WEICKHARDT, U. BOESL und E. SCHLAG: „Laser Tandem Mass Spectrometry in a Time of Flight Instrument“. *Zeitschrift fuer Naturforschung* (1989), Bd. 44a: S. 1219–1225 (siehe S. 54).
- [47] P. A. REDHEAD: „Thermal desorption of gases“. *Vacuum* (1962), Bd. 12(4): S. 203–211 (siehe S. 58, 59).
- [48] J. T. JR. YATES: *Specimen Handling, Preparation, and Treatments in Surface Characterization*. Hrsg. von A. W. CZANDERNA, C. J. POWELL und T. E. MADEY. Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 1998 (siehe S. 62, 64, 67, 68).
- [49] J. A. MOULIJN, A. E. van DIEPEN und F. KAPTELJN: „Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?“ *Applied Catalysis A: General* (2001), Bd. 212: S. 3–16 (siehe S. 63).
- [50] C. T. CAMPBELL, G. ERTL, H. KUIPERS und J. SEGNER: „A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface“. *Surface Science* (1981), Bd. 107: S. 220–236 (siehe S. 64, 65).
- [51] P. R. NORTON, J. W. GOODALE und D. K. CREBER: „Observation of a Photocatalytic Effect in the Oxidation of CO Adsorbed on Pt(100) and Pt(111) Surfaces“. *Surface Science* (1982), Bd. 119: S. 411–421 (siehe S. 64).

- [52] J. M. CAMPBELL, S. SEIMANIDES und C. T. CAMPBELL: „Probing ensemble effects in surface reactions. 2. Benzene and adsorption on clean and bismuth-covered Pt (111)“. *Journal of Physical Chemistry* (1989), Bd. 93: S. 815–826 (siehe S. 64, 92, 94, 97, 98).
- [53] L. E. MURILLO und J. G. CHEN: „A comparative study of the adsorption and hydrogenation of acrolein on Pt(111), Ni(111) film and Pt-Ni-Pt(111) bimetallic surfaces“. *Surface Science* (2008), Bd. 602(4): S. 919–931 (siehe S. 64).
- [54] J. C. de JESÚS und F. ZAERA: „Adsorption and thermal chemistry of acrolein and crotonaldehyde on Pt(111) and surfaces“. *Surface Science* (1999), Bd. 430: S. 99–115 (siehe S. 64).
- [55] E. L. GARFUNKEL, M. H. FARIAS und G. A. SOMORJAI: „The Modification of Benzene and Carbon Monoxide Adsorption on Pt(111) by the Coadsorption of Potassium or Sulfur“. *Journal of American Chemical Society* (1985), Bd. 107: S. 349–353 (siehe S. 64, 92).
- [56] J. L. GLAND und G. A. SOMORJAI: „Low Energy Electron Diffraction and Work Function Studies of Benzene, Naphthalene and Pyridine Adsorbed on Pt(111) and Pt(100) Single Crystal Surfaces“. *Surface Science* (1973), Bd. 38: S. 157–186 (siehe S. 64).
- [57] J. BREITBACH, D. FRANKE, G. HAMM, C. BECKER und K. WANDEL: „Adsorption of benzene on ordered Sn/Pt(111) surface alloys“. *Surface Science* (2002), Bd. 507-510: S. 18–12 (siehe S. 64, 92).
- [58] J. L. GLAND, B. A. SEXTON und FISHER G. B.: „Oxygen interactions with the Pt(111) surface“. *Surface Science* (1980), Bd. 95: S. 587–602 (siehe S. 65).
- [59] A. E. BABER, A. J. GELLMAN, D. S. SHOLL und E. C. H. SYKES: „The Real Structure of Naturally Chiral Cu(643)“. *Journal of Physical Chemistry C* (2008), Bd. 112(30): S. 11086–11089 (siehe S. 66, 67).
- [60] A. J. GELLMAN: „Chiral Surfaces: Accomplishments and Challenges“. *ACS Nano* (2010), Bd. 4(1): S. 5–10 (siehe S. 66, 67).

- [61] C. F. MCFADDEN, P. S. CREMER und A. J. GELLMAN: „Adsorption of Chiral Alcohols on “Chiral” Metal Surfaces“. *Langmuir* (1996), Bd. 12: S. 2483–2487 (siehe S. 67).
- [62] A. J. GELLMAN, J. D. HORVATH und M. T. BUELOW: „Chiral single crystal surface chemistry“. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2001), Bd. 167: S. 3–11 (siehe S. 67).
- [63] C. J. BADDELEY und N. V. RICHARDSON: *Chirality at Metal Surfaces*. Hrsg. von MICHAEL BOWKER und PHILIP R. DAVIES. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010 (siehe S. 67).
- [64] D. M. RAMPULLA und A. J. GELLMAN: „Enantioselectivity on Surfaces with Chiral Nanostructures“. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology - Six Volume Set (Print Version)*. Hrsg. von JAMES A. SCHWARZ und CRISTIAN I. CONTESCU. CRC Press, 2004. Kap. 73: S. 1113–1123 (siehe S. 67).
- [65] J. D. HORVATH und A. J. GELLMAN: „Enantiospecific Desorption of Chiral Compounds from Chiral Cu(643) and Achiral Cu(111) Surfaces“. *Journal of the American Chemical Society* (2002), Bd. 124(10): S. 2384–2392 (siehe S. 67, 86).
- [66] D. S. SHOLL, A. ASTHAGIRI und T. D. POWER: „Naturally Chiral Metal Surfaces as Enantiospecific Adsorbents“. *The Journal of Physical Chemistry B* (2001), Bd. 105(21): S. 477–4782 (siehe S. 67).
- [67] A. BAIKER: „Reflections on chiral metal surfaces and their potential for catalysis“. *Catalysis Today* (2005), Bd. 100(1-2): S. 159–170 (siehe S. 67).
- [68] AHMAD AHMADI, GARY ATTARD, JUAN FELIU und ANTONIO RODES: „Surface Reactivity at “Chiral” Platinum Surfaces“. *Langmuir* (1999), Bd. 15(7): S. 2420–2424 (siehe S. 67).
- [69] H. CONRAD, G. ERTL und E. E. LATTA: „Adsorption of hydrogen on palladium single crystal surfaces“. *Surface Science* (1974), Bd. 41: S. 435–446 (siehe S. 69).

- [70] A. M. DOYLE, S. K. SHAIKHUTDINOV und H. J. FREUND: „Alkene chemistry on the palladium surface: nanoparticles vs single crystals“. *Journal of Catalysis* (2004), Bd. 223(2): S. 444–453 (siehe S. 69).
- [71] G. ERTL und P. RAU: „Chemisorption und katalytische Reaktion von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an einer Palladium (100)-Oberfläche“. *Surface Science* (1969), Bd. 15: S. 443–465 (siehe S. 69).
- [72] X. GUO, A. HOFFMAN und J. T. YATES: „Adsorption kinetics and isotopic equilibration of oxygen adsorbed on the Pd(111) surface“. *The Journal of Chemical Physics* (1989), Bd. 90(10): S. 5787 (siehe S. 69).
- [73] X. GUO und J. T. YATES: „Dependence of effective desorption kinetic parameters on surface coverage and adsorption temperature: CO on Pd(111)“. *The Journal of Chemical Physics* (1989), Bd. 90(11): S. 6761–6766 (siehe S. 69).
- [74] P. W. DAVIES und R. M. LAMBERT: „Structural Stability and Chemisorption Properties of a Stepped Palladium Surface: O<sub>2</sub> and NO on Pd(331)“. *Surface Science* (1981), Bd. 110: S. 227–249 (siehe S. 69).
- [75] F. P. LEISENBERGER, G. KOLLER, M. SOCK, S. SURNEV, M. G. RAMSEY, F. P. NETZER, B. KLÖTZER und K. HAYEK: „Surface and subsurface oxygen on Pd(111)“. *Surface Science* (2000), Bd. 445: S. 380–393 (siehe S. 69).
- [76] R. G. MUSKET, W. MCLEAN, C. A. COLMENARES und D. M. MAKOWIECKI: „Preparation of Atomically Clean Surface of Selected Elements: A Review“. *Applications of Surface Science* (1982), Bd. 10: S. 143–207 (siehe S. 69).
- [77] G. HAMM, T. SCHMIDT, J. BREITBACH, D. FRANKE, C. BECKER und K. WANDELT: „The adsorption of benzene on Pd(111) and ordered Sn/Pd(111) surface alloys“. *Surface Science* (Aug. 2004), Bd. 562(1-3): S. 170–182 (siehe S. 69, 84–86, 89).
- [78] E. B. JR. WILSON: „The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule“. *Physical Review* (1934), Bd. 45: S. 706–714 (siehe S. 73–75, 77).

- [79] A. E. W. KNIGHT, C. S. PARMENTER und M. W. SCHUYLER: „An Extended View of the Benzene 260-nm Transition via Single Vibronic Level Fluorescence. I. General Aspects of Benzene Single Vibronic Level Fluorescence“. *Journal of the American Chemical Society* (1975), Bd. 97(8): S. 1993–2005 (siehe S. 74).
- [80] A. E. W. KNIGHT, C. S. PARMENTER und M. W. SCHUYLER: „An Extended View of the Benzene 260-nm Transition via Single Vibronic Level Fluorescence. II. Single Vibronic Level Fluorescence as a Probe in the Assignment of the Absorption Spectrum“. *Journal of the American Chemical Society* (1975), Bd. 97(8): S. 2005–2013 (siehe S. 74).
- [81] R. FENG, G. COOPER und C. E. BRION: „Dipole (e,e) spectroscopic studies of benzene: quantitative and photoabsorption in the UV and VUV and soft X-ray regions“. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (2002), Bd. 123: S. 199–209 (siehe S. 74).
- [82] T. ETZKORN, B. KLOTZ, SØRENSEN, I. V. PATROESCU, I. BARNES, K. H. BECKER und U. PLATT: „Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges“. *Atmospheric Environment* (1999), Bd. 33: S. 525–540 (siehe S. 74).
- [83] R. H. PAGE, Y. R. SHEN und Y. T. LEE: „Highly Resolved Spectra of Local Modes of Benzene“. *Physical Review Letters* (1987), Bd. 59(12): S. 1293–1296 (siehe S. 74).
- [84] N. NAKASHIMA und K. YOSHIHARA: „Laser photolysis of benzene. V. Formation of hot benzene“. *The Journal of Chemical Physics* (1982), Bd. 77(12): S. 6040–6050 (siehe S. 74).
- [85] A. WILLITSFORD, C. T. CHADWICK, H. HALLEN, S. KURTZ und C. R. PHILBRICK: „Resonance enhanced Raman scatter in liquid benzene at vapor-phase absorption peaks“. *Optics Express* (2013), Bd. 21(22): S. 26150–26161 (siehe S. 74).
- [86] J. H. CALLOMON, T. M. DUNN und I. M. MILLS: „Rotational Analysis of the 2600 Å Absorption System of Benzene“. *Philosophical Transactions of*

- the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* (1966), Bd. 259(1104): S. 499–532 (siehe S. 74).
- [87] E. PANTOS, J. PHILIS und A. BOLOVINOS: „The Extinction Coefficient of Benzene Vapor in the Region 4.6 to 36 eV“. *Journal of Molecular Spectroscopy* (1978), Bd. 72: S. 36–43 (siehe S. 74).
- [88] SUSAN MERRICK EHRHARDT: „An Investigation of the Vibrational Spectra“. Diss. The Institute of Paper Chemistry, Lawrence University, Appleton, Wisconsin, Jan. 1984 (siehe S. 74).
- [89] A. HELD, H. L. SELZLE und E. W. SCHLAG: „Methyl Group Rotational Dynamics in o-, m-, and p-Xylene Cations from Pulsed Field Ionization Zero-Kinetic-Energy Spectroscopy“. *The Journal of Physical Chemistry A* (1998), Bd. 102(47): S. 9625–9630 (siehe S. 75).
- [90] P. J. BREEN, J. A. WARREN, E. R. BERNSTEIN und JEFFREY I. SEEMAN: „A study of nonrigid aromatic molecules by supersonic molecular jet spectroscopy. I. Toluene and the xylenes“. *The Journal of Chemical Physics* (1987), Bd. 87(4): S. 1917–1926 (siehe S. 75).
- [91] S. ZHANG, B. TANG, Y. WANG und B. ZHANG: „Vibrational spectrum and ab initio calculations of m-xylene“. *Chemical Physics Letters* (2004), Bd. 397(4-6): S. 495–499 (siehe S. 75).
- [92] T. EBATA, Y. SUZUKI, N. MIKAMI, T. MIYASHI und M. ITO: „Intramolecular Electronic Energy Transfer of Bichromophoric molecules in a Supersonic Free Jet“. *Chemical Physics Letters* (1984), Bd. 110(6): S. 597–601 (siehe S. 77).
- [93] F. GUNZER und J. GROTEMEYER: „New features in the mass analyzed threshold ionization (MATI) spectra of alkyl benzenes“. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2002), Bd. 4(24): S. 5966–5972 (siehe S. 77).
- [94] J. WANG, R. ZHU, C. QIN, Y. WANG, S. ZHANG und B. ZHANG: „Vibrational spectra and trace determination of p-difluorobenzene and ethylbenzene“. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* (2013), Bd. 107: S. 1–7 (siehe S. 77).

- [95] P. J. BREEN, E. R. BERNSTEIN und JEFFREY I. SEEMAN: „Supersonic molecular jet spectroscopy of ethylbenzene, the ethyltoluenes, and the diethylbenzenes“. *The Journal of Chemical Physics* (1987), Bd. 87(6): S. 3269–3275 (siehe S. 77).
- [96] M. XI, M. X. YANG, S. K. JO, B. E. BENT und P. STEVENS: „Benzene adsorption on Cu(111): Formation of a stable bilayer“. *The Journal of Chemical Physics* (1994), Bd. 101(10): S. 9122–9131 (siehe S. 81, 82).
- [97] G. D. WADDILL und L. L. KESMODEL: „Benzene chemisorption on palladium surfaces. I. High-resolution electron-energy-loss vibrational spectra and structural models“. *Physical Review B* (Apr. 1985), Bd. 31(8): S. 4940–4946 (siehe S. 84).
- [98] W. T. TYSOE, R. M. ORMEROD, R. M. LAMBERT, G. ZGRABLICH und A. RAMIREZ-CUESTA: „Overlayer Structure and Kinetic Behavior of Benzene on Palladium(111)“. *Journal of Physical Chemistry* (1993), Bd. 97: S. 3365–3370 (siehe S. 84–86, 89).
- [99] T. G. RUCKER, M. A. LOGAN, T. M. GENTLE, S. E. L. MUETTERTIE und G. A. SOMORJAI: „Conversion of Acetylene to Benzene over Palladium Single-Crystal Surfaces. 1. The Low-Pressure Stoichiometric and the High-Pressure Catalytic Reactions“. *Journal of Physical Chemistry* (1986), Bd. 90: S. 2703–2708 (siehe S. 85, 86).
- [100] W. SESSELMANN, B. WORATSCHEK, G. ERTL, J. KÜPPERS und H. HABERLAND: „Low temperature formation of benzene from acetylene on a Pd(111) surface“. *Surface Science* (1983), Bd. 130: S. 245–258 (siehe S. 85, 86).
- [101] C. PATTERSON und R. M. LAMBERT: „Molecular Mechanisms in the Cyclotrimerization of Acetylene to Benzene on Palladium (111)“. *Journal of Physical Chemistry* (1988), Bd. 92: S. 1266–1270 (siehe S. 85, 86).
- [102] W. T. TYSOE, G. L. NYBERG und R. M. LAMBERT: „Photoelectron spectroscopy and heterogeneous catalysis: Benzene and ethylene from acetylene on Palladium (111)“. *Surface Science* (1983), Bd. 135: S. 128–146 (siehe S. 85, 86).



- [103] A. C. LIU und C. M. FRIEND: „The structure and reactivity of chemisorbed aromatics: Spectroscopic studies of benzene on Mo(110)“. *The Journal of Chemical Physics* (1988), Bd. 89(7): S. 4396–4405 (siehe S. 87).
- [104] J. ENG, B. E. BENT, B. FRÜHBERGER und J. G. CHEN: „Studies of the Adsorption Geometry and Decomposition Mechanisms of Benzene and on Clean and Carbide-Modified Mo(110) Surfaces Using Vibrational Spectroscopy“. *Journal of Physical Chemistry B* (1997), Bd. 101: S. 4044–4054 (siehe S. 87).
- [105] C. XU, Y. TSAI und B. E. KOEL: „Adsorption of Cyclohexane and Benzene on Ordered and Sn/Pt( and 1) Surface and Alloys“. *Journal of Physical Chemistry* (1994), Bd. 98: S. 585–593 (siehe S. 92, 94, 97).
- [106] M. C. TSAI und E. L. MUETTERTIES: „Platinum Metal Surface Chemistry of Benzene and Toluene“. *Journal of American Chemical Society* (1982), Bd. 104(9): S. 2534–2539 (siehe S. 92).
- [107] L.Q. JIANG und B. E. KOEL: „Hydrocarbon Trapping and Condensation on Pt(111)“. *Journal of Physical Chemistry* (1992), Bd. 96(22): S. 8694–8697 (siehe S. 97).
- [108] C. LUTTERLOH, J. BIENER und J. KÜPPERS: „Deuteration of physisorbed xylene with thermal D atoms“. *Surface Science* (1995), Bd. 331-333, Part A: S. 261–266 (siehe S. 99).
- [109] D. E. WILK, C. D. STANNERS, Y. R. SHEN und G. A. SOMORJAI: „Structure and thermal decomposition of para- and ortho-xylene on Pt( 111): a HREELS, LEED and TPD study“. *Surface Science* (1993), Bd. 280: S. 298–312 (siehe S. 99, 100).
- [110] P. CLAUS: „Selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes and other C=O and C=C bonds containing compounds“. *Topics in Catalysis* (1998), Bd. 5: S. 51–62 (siehe S. 113).

- [111] M. BRON, D. TESCHNER, A. KNOP-GERICKE, F. C. JENTOFT, J. KRÖHNERT, J. HOHMEYER, C. VOLCKMAR, B. STEINHAUER, R. SCHLÖGL und P. CLAUS: „Silver as acrolein hydrogenation catalyst: intricate effects of catalyst nature and reactant partial pressures“. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2007), Bd. 9(27): S. 3559 (siehe S. 113).

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

2.1	3D-CAD Modell der UHV-Anlage. Links der Manipulator, in der Mitte die FTIR-Kammer und die Präparations-/Analyse-Kammer. Auf der rechten Seite die ToF-Kammer, durch ein UHV Gate abgetrennt. . . .	6
2.2	Foto der Hauptkammer. Zu sehen sind: (1) der Manipulator, (2) die FTIR-Kammer, (3) das Auger-Spektrometer und der Bereich für die Cluster Deposition, (4) die <i>e-Gun</i> , <i>Sputter-Gun</i> und der <i>MBD</i> , (5) das QMS und das Leckventil und (6) das UHV-Gate. . . . .	7
2.3	Foto der ToF-Kammer. Zu sehen sind: (1) das UHV-Gate, (2) die Lineardurchführung, (3) der Endflansch mit den elektrischen Durchführungen, (4) die Pirani/Bayard-Alpert Messröhre, (5) das Leckventil mit der provisorischen Gaslinie, (6) das Sichtfenster und (7) die Ausheizelemente. . . . .	9
2.4	(a) Foto des Testprobenhalterflansches mit fertig montierter Probe, Heizdrähten und Thermoelementdrähten. (b) 3D-CAD Schnittmodell entlang der Mittelachse des Kühlkörpers. . . . .	11
2.5	Explosionsansicht des Testprobenhalters: (1) Montageflansch mit Kühlrohren, (2) Kupferkühlkörper, (3) Kupferhalteblöcke, (4) Saphirscheiben, (5) Molybdänstäbe und (6) Kristall. . . . .	12

- 2.6 3D-CAD-Modell des Flugzeitmassenspektrometers: (a) Durch eine Lineardurchführung höhenverstellbar mittels dreier Edelstahlgewindestangen in der ToF-Kammer montiert. An der Oberseite: Stromdurchführungen und Detektorhalterungen. (b) Einzellinse und Ionenquelle, bestehend aus Repellerplatte und Beschleunigungsgittern. In Blau: der Verlauf des Laserstrahls. . . . . 14
- 2.7 Simulation der elektrischen Feldlinien um den Bereich der Ionenquelle: Elektrische Feldlinien in Blau, Ionenoptiken, Gewindestangen und Kristall in Braun. (a) Mit geerdetem Kristall. (b) Mit Kristall auf +1036 V. . . . . 16
- 2.8 Massenspektrum von Benzol und seiner Fragmente bei fokussiertem Laserstrahl und einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar. . . . . 19
- 2.9 Massenspektrum von Benzol, fragmentfrei durch sanfte Laserionisation, bei einem Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar. . . . . 20
- 2.10 Massenspektrum von Benzol bei einem Hintergrunddruck von  $7 \times 10^{-10}$  mbar. . . . . 21
- 2.11 Darstellung der *Frontpanel*-Ansicht des *LabVIEW*-Programms, welches für die Messung der Wellenlängenscans im Abschnitt 5.1 verwendet wird. Im oberen Teil auf der linken Seite werden die Parameter für den Laser sowie das Oszilloskop eingegeben. Darunter befinden sich die Anzeigen für die aktuell gemessenen Spektren aufgetragen gegen die Flugzeit und die Masse. Im rechten Teil werden die Einstellungen vorgenommen, um die Flugzeit in atomare Massen umzurechnen. Im mittleren Teil befinden sich die Anzeigen für das Ionensignal und die Laserleistung, aufgetragen gegen die Wellenlänge. . . . . 23
- 2.12 Darstellung der *Frontpanel*-Ansicht des *LabVIEW*-Programms, welches für die Messung der TPD-Spektren im Abschnitt 5.2 verwendet wird. Im oberen linken Teil werden alle für die Messung benötigten Parameter eingestellt. Rechts daneben wird die TPD-Messung in Echtzeit dargestellt. Im unteren Teil befinden sich Anzeigen für das Flugzeitmassenspektrum, die Heizrampe und die Laserleistung. . . . 26

2.13 Schematischer Aufbau der Strom- und Spannungsversorgung des Probenhalters: In Schwarz der PID-Regler, in Türkis der Konverter, in Orange der Trenntrafo, in Grau die Stromquelle und in Dunkelblau die Spannungsquelle. . . . .	28
2.14 Foto der Strom- und Spannungsversorgung des Probenhalters. . . . .	29
2.15 TPD-Messungen mit dem QMS von Benzol auf Pd(643) mit verschiedenen Einstellungen am PID-Regler. . . . .	31
2.16 Gespaltener Wolfram-Draht. . . . .	31
2.17 Mikrostrukturen von Wolfram und Wolfram-Rhenium-Legierungen bei verschiedenen Temperaturen. Entnommen aus [29]. . . . .	32
2.18 Die Auswirkung von Rhenium auf die Rekristallisationstemperatur von Wolfram. 1 - Die Rekristallisation beginnt, 2 - die Rekristallisation endet. Entnommen aus [30]. . . . .	33
2.19 3D-CAD Modell der <i>e-Gun</i> . (1) Schirm, (2) Molybdän-Stäbe, (3) Kupferblock, (4) elektrische Durchführungen und (5) CF40 Flansch. . . . .	35
2.20 Kupferblock mit Glimmerplättchen zur elektrischen Isolation der einzelnen Bauteile. . . . .	36
2.21 Tantalfilament punktgeschweißt am Ende der Molybdänstäbe. . . . .	36
2.22 Elektronenkanone im Betrieb: Die Elektronen werden auf die Rückseite des Einkristalls beschleunigt. . . . .	37
2.23 Schematische Skizze der Funktionsweise einer Elektronenkanone. . . . .	38
2.24 Schematischer Überblick über den Strahlengang des Lasersystems vom Pumplaser bis zum Detektor. . . . .	40
3.1 Schematische Darstellung des Augerprozesses am Beispiel des KLL-Übergangs. Zunächst wird ein Elektron aus der K-Schale durch die eingestrahnten Elektronen herausgeschlagen. Die daraufhin entstandene Elektronenfehlstelle wird durch ein Elektron aus der L-Schale ( $L_1$ ) aufgefüllt. Die dabei frei werdende Energie wird an ein drittes Elektron, welches sich ebenfalls in der L-Schale ( $L_2$ ) befindet, abgegeben, das anschließend das Atom verlässt [2, 33]. . . . .	44

- 
- 3.2 Energiespektrum der Elektronen, welche nach deren Beschuss die Oberfläche wieder verlassen. Abgeschwächte Elektronen: Elektronen, welche Energie an vibronische und elektronische Übergänge verloren haben. Plasmonenverluste: Anregungen einer kollektiven Elektronenwolke in den Valenzbändern. Sekundärelektronen: Energieverluste durch verschiedene Arten von inelastischen Prozessen. Augerelektronen: Elektronen, welche durch die charakteristischen und elementspezifischen Augerprozesse gebildet worden sind. Diese sind wegen der hohen Intensität anderer Prozesse (vor allem von Sekundärelektronen) im abgeleiteten Spektrum besser zu erkennen [2]. . . . . 45
- 3.3 Anregungsmodelle der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation (REMPI). a) (1+1)-REMPI mit einem resonanten Zwischenzustand, wie es in dieser Arbeit angewendet wird. b) 2-MPI ohne intermediären Zustand. c) Zwei-Farben (1+1)-REMPI für niederenergetische Zwischenzustände als weiteres Beispiel. Nach [36]. . . . . 47
- 3.4 Ladder switching nach der Ionisation eines kleinen Moleküls bei hoher Laserintensität. Nach [23]. . . . . 49
- 3.5 Fragmentationspfade bei hoher Laserleistung am Beispiel des Benzol-Moleküls. Senkrechte Pfeile beschreiben die Absorption eines UV-Photons mit einer Energie von 4,78 eV. Gewellte horizontale Pfeile stehen für die Fragmentierung eines Ions. Nach [38]. . . . . 50
- 3.6 Die länger beschleunigten Ionen weisen eine höhere kinetische Energie auf und holen die langsameren Ionen wieder ein. Am Ortsfokus ist die Ionenwolke maximal gestaucht. Nach [44]. . . . . 52
- 3.7 Ortsfokus erster Ordnung einer Ionenquelle mit einem Beschleunigungsfeld a) und mit zwei Beschleunigungsfeldern b). Außerdem der Ortsfokus zweiter Ordnung c). Nach [23]. . . . . 53

3.8	Schematische Darstellung der potentiellen Energie gegen den Abstand eines adsorbierenden zweiatomigen Moleküls $X_2$ zur Metalloberfläche. Zunächst erfahren die Moleküle die schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung, welche zur Physisorption führt. Die nächste Stufe beschreibt die assoziative Chemisorption, bei welcher die Moleküle chemisch an die Oberfläche gebunden werden. Überschreiten die Moleküle die Energiebarriere $E_a$ , dissoziieren diese zu zwei chemisorbierten Atomen X. Nach [1, 33]. . . . .	57
4.1	Augerspektrum eines sauberen Pt(111)-Einkristalls. Die Bereiche zwischen 90 eV und 450 eV bzw. 1150 eV und 2200 eV sind um den Faktor 5 bzw. 7 vergrößert dargestellt. . . . .	62
4.2	a) Modell einer idealen (643)-Oberfläche eines Metalls mit kubisch-flächenzentrierter Gitterstruktur. Die Terrassen haben eine (111)-Orientierung, die Kanten (100) und die Knicke (110). b) STM-Aufnahme einer thermisch aufgerauten chiralen Cu(643)-Oberfläche. Zu erkennen sind die Terrassen, Stufen und Ecken. Modifiziert aus [60]. . . . .	66
4.3	Augerspektrum eines sauberen Pd(643)-Einkristalls. Markiert sind die für Palladium relevanten Energiewerte. In geringen Mengen sind noch Verunreinigungen von Sauerstoff und Schwefel zu erkennen. . . . .	68
5.1	Strukturformel von Benzol. . . . .	72
5.2	Wellenlängenscans von Benzol im Bereich von 246 nm bis 262 nm, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (grau) und mit dem Flugzeitmassenspektrometer (schwarz). Die Abtastung der REMPI-ToF-Messung erfolgt in 0,005 nm Schritten. Markiert sind die stärksten Absorptionslinien. . . . .	73
5.3	Strukturformel von <i>m</i> -Xylol. . . . .	74
5.4	Wellenlängenscans von <i>m</i> -Xylol im Bereich von 265 nm bis 279 nm, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (gestrichelt) und mit dem Flugzeitmassenspektrometer (durchgezogen). Die Abtastung der REMPI-ToF-Messung erfolgt in 0,005 nm Schritten. . . . .	75

5.5	Strukturformel von <i>p</i> -Xylol. . . . .	76
5.6	Wellenlängenscans von <i>p</i> -Xylol im Bereich von 263 nm bis 278 nm, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (gestrichelt) und mit dem Flugzeitmassenspektrometer (durchgezogen). Die Abtastung der REMPI-ToF-Messung erfolgt in 0,005 nm Schritten. . . . .	76
5.7	Strukturformel von Ethylbenzol. . . . .	77
5.8	Wellenlängenscans von Ethylbenzol im Bereich von 262 nm bis 279 nm, gemessen mit einem UV/VIS-Spektrometer (gestrichelt) und mit dem Flugzeitmassenspektrometer (durchgezogen). Die Abtastung der REMPI-ToF-Messung erfolgt in 0,005 nm Schritten. . . . .	78
5.9	Wellenlängenscans von <i>p</i> -Xylol und Ethylbenzol im Bereich von 263 nm bis 278 nm, gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Abtastrate von 0,005 nm. Markiert sind die Wellenlängen 266,5 nm und 272,2 nm. . . . .	79
5.10	Desorptionsspektren von Benzol auf einer Kupferoberfläche bei einer Heizrate von 0,5 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen, gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Ionisationswellenlänge von 252,935 nm und einer Bedeckungstemperatur von 125 K. . . . .	82
5.11	Temperaturrampe der 0,375 L Messung aus Abbildung 5.10 (rot) im Vergleich zu einem Fit mit einer Steigung von 0,5 K/s (schwarzgestrichelt). . . . .	83
5.12	Desorptionsspektren von Benzol auf Pd(643) bei einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer, bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K. . . . .	85
5.13	Desorptionsspektren von Benzol: Gemessen mit dem Skimmer des Quadrupolmassenspektrometers weniger als 1 mm über einem der Molybdänstäbe für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Heizrate von 2,0 K/s und einer Bedeckungstemperatur von 190 K. . .	87



5.14	Desorptionsspektren von H <sub>2</sub> eines mit Benzol bedeckten Pd(643)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer, bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K. Den höheren Bedeckungen ist zu besseren Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden.	88
5.15	Desorptionsspektren von Benzol auf Pd(643), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 252,935 nm mit einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K. . . . .	89
5.16	Desorptionsspektren von Benzol gemessen über dem Palladiumeinkristall. Markiert sind die vom Palladium stammenden Signale in Schwarz, die vom Molybdän stammenden in Rot. . . . .	90
5.17	Desorptionsspektren von Benzol gemessen über einem der Molybdänstäbe. Markiert sind die vom Palladium stammenden Signale in Schwarz, die vom Molybdän stammenden in Rot. . . . .	90
5.18	Desorptionsspektren von Benzol auf Pt(111) bei einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. . . . .	93
5.19	Heizrampen der Desorptionsmessungen aus Abbildung 5.18 mit einer Steigung von 2 K/s. Markiert ist ein Knick zwischen 400 K und 450 K. Die Rampen der höheren Bedeckungen haben zur besseren Darstellung einen zeitlichen Offset. . . . .	94
5.20	Desorptionsspektren von H <sub>2</sub> eines mit Benzol bedeckten Pt(111)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Den höheren Bedeckungen ist zu besseren Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden. . . . .	95

- 
- 5.21 Desorptionsspektren von Benzol auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 252,935 nm mit einer Heizrate von 2,0 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 190 K. . . . . 96
- 5.22 Vergleich der Desorptionsspektren von 0,25 L Benzol, gemessen mit dem QMS in Blau und dem REMPI-ToF-MS in Rot. . . . . 97
- 5.23 Vergleich der Desorptionsspektren von 0,5 L Benzol, gemessen mit dem QMS in Blau und dem REMPI-ToF-MS in Rot. . . . . 97
- 5.24 Desorptionsspektren von *p*-Xylol auf Pt(111) bei einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. . . . . 99
- 5.25 Desorptionsspektren von H<sub>2</sub> eines mit *p*-Xylol bedeckten Pt(111)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Den höheren Bedeckungen ist zu besseren Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden. . . . . 100
- 5.26 Desorptionsspektren von Ethylbenzol auf Pt(111) bei einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Den höheren Bedeckungen ist zu besseren Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden. . . . . 101
- 5.27 Desorptionsspektren von H<sub>2</sub> eines mit Ethylbenzol bedeckten Pt(111)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Den höheren Bedeckungen ist zu besseren Darstellung ein konstanter Offset hinzugefügt worden. . . . . 102

5.28 Desorptionsspektren von *p*-Xylol bzw. Ethylbenzol (EB) auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 272,2 nm mit einer Heizrate von 2,35 K/s für verschiedene Oberflächenbedeckungen bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K. 103

5.29 Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol bzw. 3 L Ethylbenzol auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 266,5 nm mit einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K. . . . . 104

5.30 Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grüner Graph) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung von 3 L *p*-Xylol (oranger Graph) auf Pt(111) bei einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. . . . . 106

5.31 Desorptionsspektren von H<sub>2</sub> eines mit 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grüner Graph) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung 3 L *p*-Xylol (oranger Graph) bedeckten Pt(111)-Einkristalls bei einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K, gemessen mit dem Quadrupolmassenspektrometer. . . . . 107

5.32 Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grüner Graph) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung von 3 L *p*-Xylol (oranger Graph) auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 266,5 nm mit einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K. . . . . 108

5.33 Desorptionsspektren von 3 L *p*-Xylol mit anschließender Dosierung von 3 L Ethylbenzol (grüner Graph) bzw. 3 L Ethylbenzol mit anschließender Dosierung von 3 L *p*-Xylol (oranger Graph) auf Pt(111), gemessen mit dem Flugzeitmassenspektrometer, bei einer Wellenlänge von 272,2 nm mit einer Heizrate von 2,35 K/s bei einer Bedeckungstemperatur von 140 K. . . . . 109

- 6.1 Reaktionsschema der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden.  
(1) Hydrierung der CC-Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds zum gesättigten Aldehyd. (2) Hydrierung der CO-Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds zum ungesättigten Alkohol. (3) Hydrierung der CC-Doppelbindung des ungesättigten Alkohols zum gesättigten Alkohol. (4) Hydrierung der CO-Doppelbindung des gesättigten Aldehyds zum gesättigten Alkohol. (5) Isomerisierung des ungesättigten Alkohols zum gesättigten Aldehyd. Nach [110]. . . . . 113

# DANKSAGUNG

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Ulrich K. Heiz bedanken für die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl zu promovieren. Trotz eines vollen Terminplans nahm er sich stets die Zeit wichtige Fragestellungen zu diskutieren und Probleme zu lösen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Martin Tschurl für die hervorragende Betreuung während der letzten Jahre. Ohne ihn wäre es mir nicht möglich gewesen, diese Arbeit anzufertigen. Er stand mir immer mit Rat und Tat zu Seite und hatte immer ein offenes Ohr, sei es privater oder beruflicher Natur.

Für die jahrelange gute Zusammenarbeit im Labor sowie im Büro möchte ich mich recht herzlich bei Dr. Josef Kiermaier bedanken, welcher die für diese Arbeit verwendete UHV-Anlage geplant und mit mir aufgebaut hat.

Prof. Dr. Ulrich Boesl möchte ich für die stets gute Beratung und Unterstützung danken, falls Probleme mit dem Flugzeitmassenspektrometer auftraten.

Bei den Werkstätten für Feinmechanik und für Elektronik möchte ich mich ebenso bedanken, welche immer eine große Hilfe waren. Besonderer Dank gilt Herrn Max Wiedemann, der stets unsere elektronischen Probleme lösen konnte und sich nicht zu schade war, im Labor die Hände schmutzig zu machen.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen möchte ich bei meinen Laborkollegen Sebastian Kollmannsberger, Constantin Walenta und Patrick Schreiber bedanken.

Ebenso möchte ich mich recht herzlich bei meinen Bürokollegen Katrin Lange und Yves Fukamori für das entspannte Arbeitsklima bedanken. Besonderer Dank gilt dabei Yves, der mir stets ein guter Dienstreisegefährte war.

Bei den anderen Laboren und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Physikalische Chemie

möchte ich mich vielmals für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die allzeitige Hilfsbereitschaft bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kletterkollegen Uli, Rainer, Hotte, Franzl und Verena für das Lösen vieler schwerer Probleme, sei es klettertechnischer, privater oder beruflicher Natur, sowie die erholsame und entspannende Zeit bedanken.

Mein größter Dank gilt allerdings meinen Eltern, die mich auf all meinen Lebenswegen stets unterstützt und ermuntert haben. Recht herzlich möchte ich mich auch bei meinem Patenkind Valentin bedanken für die zahlreichen erholsamen und aufmunternden Spielstunden.