

**Fémegykristályok felületén adszorbeált
szénhidrogén-származékok jellemzése
felületanalitikai módszerekkel**

PhD értekezés

Kis Attila

témavezető

Dr. Kiss János

tudományos tanácsadó

**SzTE-MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport
Szegedi Tudományegyetem
Szeged
2001**

TARTALOMJEGYZÉK

1 BEVEZETÉS	4
2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS ÉS CÉLKITŰZÉS	6
2.1 Adszorbeált köztitermékek előállítása	6
2.2 Adszorbeált mono- és diszubsztituált alkil-származékok jellemzése	10
2.2.1 Kötésmód, reaktivitás	10
2.2.2 CH ₂ -beékelődési reakció	15
2.2.3 Koadsorbeátumok hatása	18
2.3 Adszorbeált CCH₃ jellemzése	22
2.3.1 CCH ₃ képződése	22
2.3.2 CCH ₃ stabilitása	25
2.4 Célkitűzés	27
3 A KÍSÉRLETI BERENDEZÉS ÉS A MÓDSZEREK LEÍRÁSA	28
4 KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK	31
4.1 Azometán termikus és fotoindukált bomlása Rh(111) felületen	31
4.1.1 Termikus átalakulás	31
4.1.2 Az azometán fotoindukált átalakulása	35
4.2 Adalékanyagok hatása Rh(111) felületen adszorbeált CH₃-csoport átalakulásában ..	41
4.2.1 K, Zn és I hatása	41
4.2.2 Az adszorbeált O hatása	45
4.3 CH₂I₂ adszorpciója és átalakulása Ru(001) felületen	48
4.3.1 CH ₂ I ₂ kötésmódja az adszorbeált fázisban	48
4.3.2 CH ₂ I ₂ termikus bomlása	52
4.3.3 UV gerjesztés hatása CH ₂ I ₂ átalakulásában	59
4.4 Adszorbeált O hatása CH₂I₂ átalakulásában	62
4.4.1 CH ₂ I ₂ adszorpciója és a C-I kötés szakadása O/Ru(001) felületen	62
4.4.2 O-tartalmú termékek képződése	70
4.5 C₂H₅I viselkedése Ru(001) felületen	78
4.5.1 Az adszorpciós réteg szerkezete és termikus bomlása	78
4.5.2 UV gerjesztés hatása a C ₂ H ₅ I átalakulásában	84
4.5.3 C ₂ H ₅ I molekulák adszorpciója és reakciója O jelenlétében	87
5 ÖSSZEFOGLALÁS	97
6 SUMMARY	101
7 PUBLIKÁCIÓS LISTA	105
8 IRODALOMJEGYZÉK	108

Jelölések

UHV	ultranagy-vákuum ultrahigh vacuum
XPS	Röntgen-fotoelektron-spektroszkópia X-ray photoelectron spectroscopy
UPS	ultraibolya-fotoelektron-spektroszkópia ultraviolet photoelectron spectroscopy
$\Delta\phi$	kilépési munka változása work function measurement
RAIRS	reflexiós-abszorpciós infravörös spektroszkópia reflection absorption infrared spectroscopy
TPD (TDS)	hőmérséklet-programozott deszorpciós spektroszkópia temperature-programmed desorption spectroscopy
AES	Auger-elektron-spektroszkópia Auger electron spectroscopy
LEED	kisenergiájú elektrondiffrakció low-energy electron diffraction
SFG	? sum frequency generation
HREELS	nagyfelbontóképességű elektron-energiavesztési spektroszkópia high-resolution electron energy spectroscopy
TPSSIMS	hőmérséklet-programozott sztatikus szekunderion-tömegspektroszkópia Temperature programmed static secondary ion mass spectrometry
LITPD	lézerindukált hőmérséklet-programozott deszorpciós spektroszkópia laser induced temperature programmed desorption spectroscopy

1 BEVEZETÉS

A katalízis rendkívül fontos szerepet játszik mindennapi életünkben. Az ipari üzemekben előállított vegyületek 90 %-a, legyen szó akár egy más folyamatban használt alapanyagról, akár egy késztermékről, katalitikus körülmények között keletkezik (szénhidrogének szintézise és transzformálása, katalitikus hidrogénezés, ammónia-szintézis, stb.). A ma használt heterogén katalitikus eljárások döntő többsége szilárd anyagot használ katalizátorként, elterjedt így a heterogén katalízis és a szilárd anyagok tanulmányozásának összekapcsolása. A heterogén katalitikus folyamatok gazdasági jelentőségét jelzi az a tény, hogy a világgazdaságban évente 100 milliárd USA dollár értékű termék keletkezik „szilárd felületeken”, és részarányuk rohamosan nő¹. Ez az adat különösen meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy a katalitikus jelenség önmagában sem régen ismert. Az első tudatosan végrehajtott katalitikus folyamatokra a XVIII-XIX. században Priestly és Davy figyelt fel, a jelenségek magyarázatára azonban hosszabb időt kellett várni. A katalízis fogalmát először Berzelius használta 1836-ban, amikor „az anyag affinitásának egy újfajta megnyilvánulásáról, a katalitikus erőről” beszélt. A XX. század kezdetére azonban a folyamat ipari jelentősége is megnőtt, amit hűen tükröz az, hogy a századforduló közelében a tudományos érdeklődés is ebbe az irányba fordult. Az I. világháborút megelőzően 3 Nobel-díjat is a katalízis jelenségének értelmezése területén elért eredményekért ítéltek oda (van't Hoff, Ostwald és Sabatier)².

A heterogén katalitikus folyamatok azonban még ma sem ismertek teljes részleteikben. Vizsgálatuk három szinten folyik³. A makroszkopikus vizsgálat főként a mechanikai stabilitás, az ideális alak, szemcseméret stb. kérdéseire próbál választ keresni. A mezoszkopikus vizsgálatok célja a kinetikai folyamatok alaposabb megismerése, a katalizátor összetétele, szerkezete és a katalitikus viselkedés közötti kapcsolatok felderítése. A legmélyebbre hatoló mikroszkopikus elemzés az elemi lépések atomi szintű tanulmányozásával, a folyamatok modellezésével foglalkozik. Az 1960-as években az űrkutatásban elért eredmények, valamint a félvezetőipar rohamos fejlődése lehetővé, illetve szükségessé tette új vizsgálati módszerek kidolgozását, amelyek segítségével a szilárd felületeken néhány atom vastagságú rétegben végbemenő folyamatok rendkívül tiszta körülmények között kontrollálható módon követhetők.

Az ultranagy-vákuum (UHV) technika és a felületanalitikai módszerek megjelenése komoly fejlődést eredményezett a heterogén katalitikus rendszerek atomi

szintű megismerésében. A katalitikus reakciók közttermékei és az elemi reakciólépések valóságos körülmények között nem tanulmányozhatók, mivel a közttermékek átlagos élettartama nagyon rövid, felületi koncentrációjuk ennek megfelelően rendszerint a detektálási határ alatt van. A katalitikus reakciók modellezéséhez kerülőutat kell alkalmazni, ugyanis a jelentős különbség a valóságos és a modellreakció állapotjelzői között a termékeloszlást is megváltoztatja. Célunknak megfelelően a katalitikus reakció közttermékeinek előállítását, valamint a lehetséges elemi reakciólépések modellezését kriogenikus hőmérsékleten hajtjuk végre. Ezzel lehetőségünk nyílik arra, hogy a tanulmányozni kívánt vegyületet a detektálásához szükséges koncentrációban állítsuk elő, az alacsony hőmérséklet révén pedig a felületi diffúziót és termékünk átalakulását „befagyasszuk”⁴.

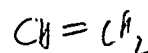
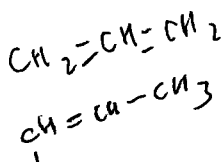
Prekurzor molekulák felhasználásával számos heterogén katalitikus ipari folyamatokban (Fischer-Tropsch-szintézis, katalitikus hidrogénezés/dehidrogénezés, aromatizáció, stb.) rendkívül fontos szerepet játszó szénhidrogén-csoport állítható elő adszorbeált fázisban. Munkánkban adszorbeált kis szénatomszámú csoportok előállításával és ezek átalakulásával foglalkozunk. Ezek, a szokásos körülmények között párosítatlan elektronjaik miatt igen kis stabilitást mutató részecskék bizonyítottan heterogén katalitikus folyamatok közttermékei, ezért tanulmányozásuk a reakció alaposabb megismerése miatt lényeges. Modellvizsgálataink során a katalizátor szerepét nagytisztaságú felület, egykristály pontosan orientált lapja töltötte be. Mivel az általunk tanulmányozni kívánt reakciók esetében a katalitikus aktivitásért a nagy fajlagos felületű hordozóra vitt fém a felelős, fémegy kristályokon követtük a szénhidrogén-csoportok átalakulását egyéb adszorbeátumtól mentesen, illetve az adalékanyagok szerepének felderítése céljából azok jelenlétében. A termikus hatások által okozott mellékreakciók kiküszöbölése céljából a szénhidrogén-csoportokat fotoindukált bontással is előállítottuk. Ezzel a módszerrel lehetséges a prekurzor molekulák disszociációja és az ezáltal keletkező részecskék reakcióinak egymástól független tanulmányozása.

2 IRODALMI ÁTTEKINTÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

2.1 ADSZORBEÁLT KÖZTITERMÉKEK ELŐÁLLÍTÁSA

Az elmúlt 15 évben jelentős számú heterogén katalitikus reakció közti termékének izolálása és tanulmányozása történt meg egykristályok felületén. Vizsgálatuk azonban nem tekinthető ma sem lezártnak, hiszen számos javasolt közti termék kémiai stabilitásáról még nem áll rendelkezésre elegendő információ. Ennek oka részben az, hogy az UHV-körülmények között, azaz rendkívül kis H_2 parciális nyomás mellett ($p_{H_2} < 7 \cdot 10^{-11}$ mbar) a szénhidrogének származékai számára termodinamikailag a dehidrogéneződési reakció a kedvezményezett. Számos eljárás ismert azonban a felületen adszorbeált részecskék előállítására, amelyek segítségével a bevezető részben említett kritériumoknak (nagy felületi koncentráció, nagy átlagos élettartam) megfelelően a heterogén katalitikus reakciók szénhidrogén típusú közti termékei tanulmányozhatóvá válnak.

A leggyakoribb eljárás szerint a megfelelő halogénszármazékból kiindulva termikus bontással állíthatók elő a kívánt szénhidrogén-csoportok⁵ (összefoglalóan C_xH_y). A gázfázisú C-X (X= halogén) kötés disszociációs energiája a I, Br, Cl sorrendben nő (C-I 237 kJ/mol, C-Br 302 kJ/mol, C-Cl 366 kJ/mol), ami összhangban van a vegyületek tapasztalt felületi aktivitásával, és magyarázza a I-származékok elsődleges használatát. Az adszorbeált alkil-halogenidek a C-X kötés mentén történő termikus bontását a kötés viszonylagos gyengesége mellett a disszociáció eredményeként kialakuló erős fém-halogén kötés is kedvezményezteté teszi a C-H kötés hasadásával szemben. Az alkil-halogenidek oxidatív addíciós reakciója a fémorganikus kémiában is jól ismert jelenség⁶. A C-I kötés hasadása UHV-kísérletekben az alkalmazott egykristálytól és a prekursor molekula szénláncának hosszúságától függetlenül 200 K alatt bekövetkezik⁷. Ezen az alacsony hőmérsékleten a létrejövő alkil-, vagy a prekuzortól függően számos telítetlen szénhidrogén-csoport stabilitása elegendően nagy detektálhatóságához, esetleg további reakcióinak követéséhez. Ezen az úton különböző szénhidrogén-fragmentek előállítására nyílt mód. Többek között adszorbeált metil- (CH_3), metilén- (CH_2), etil- (C_2H_5), vinil- ($CHCH_2$), allil- ($CHCHCH_3$), fenil-csoportok (C_6H_5) előállítása lehetséges. Az illető halogenid-származék deszorpciójának és disszociációjának relatív aránya határozza meg a C_xH_y -csoportok elméletileg lehetséges maximális felületi koncentrációját⁸.



A halogénszármazékok szélesebb köre, kisebb szénatomszámú kloridok és bromidok bomlásából származó részecskék is tanulmányozhatók elektron-, illetve foton-indukált reakcióik révén^{9,10}. Természetesen más vegyületek foto- és elektron-indukált átalakítása is lehetséges adszorbeált állapotban, de a halogénszármazékok az ebből a szempontból legbehatóbban vizsgált adszorbeált vegyületek. Ezek az átalakulások nem igényelnek termikus gerjesztést, és az alkalmazott elektron-, vagy fotonnyaláb hőhatása sem számottevő. Az elektron-, illetve foton-gerjesztés segítségével alacsony hőmérsékleten nagy felületi koncentrációban hozhatók létre adszorbeált szénhidrogén-csoportok, amelyek termikusan aktivált reakciói a minta felfűtése során tanulmányozhatók. A gerjesztő elektron-, vagy foton-nyaláb hatására többféle mechanizmus szerint az adszorbeált molekulák gerjesztett állapotú ionokká alakulnak át. A lecsengés három úton valósulhat meg:

- i. gyors „legerjesztődés” az alapállapotba, ami a kiindulásival megegyező semleges részecskét eredményez
- ii. az adszorbeált gerjesztett állapotú ionok deszorpciója
- iii. a gerjesztett molekulaionok disszociációja, a felülethez erősebben kötődő és rendszerint kevésbé „forró” részecskék kialakulása.

Az elektronnyaláb néhány nm sugarú térrészre fókuszálható, lehetőséget teremtve nagy térbeli szelektivitás, illetve rendkívül nagy elektronáram megvalósítására. Az alagúteffektus-mikroszkópiával (STM) ötvözve ezt a technikát, kémiai reakciók új iránya (egyedi molekulák reakciói, egyedi molekulák rezgési átmenetinek tanulmányozása) válik lehetővé meglepően nagy térbeli szelektivitással párosulva^{11,12}. A kötés hasítás energiaszelektíven megoldható, így lehetséges 100 K közelében a kívánt származék nagy koncentrációban való előállítása anélkül, hogy további hőhatás által indukált kötésátrendeződés következzen be a részecskékben.

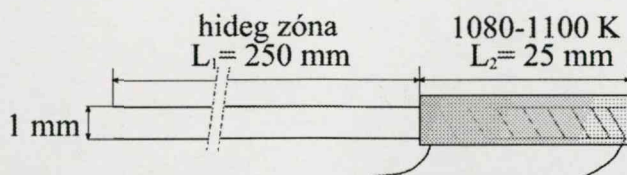
Lehetőség van más típusú vegyületek adszorbeált állapotban való bontására, és a megfelelő szénhidrogén-csoportok előállítására. Fémorganikus vegyületek adszorpciója és bomlása révén az illető részecske koadszorbeátumtól mentesen előállítható¹³. A módszer hátránya, hogy a felhasználható vegyületek köre korlátozott. Az elemorganikus vegyületek tárháza ugyan szinte kimeríthetetlen, de a vákuum-körülmények között való alkalmazhatóságukat több tényező is korlátozza. Olyan vegyületekre van szükségünk, amelyek gőztenziója szobahőmérsékleten legalább néhány torr, nem túl érzékenyek, és lehetőleg a szubsztráttal azonos anyagi minőségű központi maggal rendelkeznek. Számos alkalmazás ismert azonban olyan esetekben, amikor csak ez utóbbi feltétel nem

teljesül, de az illető vegyület „vákuumtechnikailag” kezelhető. Így állítottak elő alkil-csoportokat Pt-filmen¹⁴, Pt(111) felületen¹⁵ és $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Zn}$ felhasználásával C_2H_5 -csoportokat Pd(100)¹⁶ felületen.

Szénhidrogének adszorpciója, és az adszorbeált formában a C-H kötés irányított hasítása szintén a tanulmányozni kívánt csoport keletkezését eredményezheti^{17,18}. A módszer hátránya kettős. Egyrészt az azonos erősségű C-H kötések nem szelektíven szakadnak, azaz a folyamat nehezen irányítható. Az adszorbeált szénhidrogénekből keletkező fragmentek hajlamosak gyors lépcsőzetes dehidrogéneződési reakciókban lebomlani, ami megakadályozza a köztitermékek vizsgálatát. Másrészt a telített szénhidrogének adszorpciójához (különösen kis szénatomszámúak esetén) a szokásosnál is alacsonyabb, 80 K közeli hőmérséklet szükséges. Vannak azonban sikeres kísérletek, amelyekben nagy translációs energiával rendelkező molekulákból álló nagysebességű molekulasugarat bocsátanak a hűtött felületre. A 80 K hőmérsékletű Ni(111) felületre bocsátott CH_4 -nyaláb adszorbeált CH_3 és H részecskékre esik szét¹⁹. A minta alacsony hőmérséklete lehetővé teszi a kezdetben „forró”, erősen gerjesztett CH_3 -csoportok további H-vesztésének megakadályozását. Egy másik módszer szerint az előzetesen fiziszorbeált CH_4 monoréteget kémiaiilag inert molekulanyalábbal bombázzák a C-H kötés hasítása céljából²⁰. A fenti eljárásokban szénhidrogének katalitikus folyamataiban tapasztaltakhoz hasonló átalakulások mennek végbe kis anyagáramok alkalmazásával. A felület alacsony hőmérséklete biztosítja a bomlástermékek befagyasztását, a molekulanyaláb változtatható energiája pedig a kötés szakadásának szelektivitását.

Elméletileg a legkézenfekvőbb eljárás adszorbeált „gyökök” előállítására a gázfázisban történő „szintézis” és a gázfázisú gyök, vagy ion adszorpciója a felületen. Az eljárás elsődleges technikai nehézsége a megfelelő intenzitású és tisztaságú forrás kifejlesztése, amely UHV körülmények között kontrollálható módon üzemel. CH_3 -gyökök előállítására fejlesztették ki Stair és munkatársai azometán ($\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$) gázfázisú pirolízisén alapuló berendezésüket^{21,22}. Egyéb azoalkán vegyületek nem bizonyultak alkalmasnak alkil-forrásként, ugyanis gázfázisú termikus bontásuk során nem kívánt mennyiségben képződnek az adszorbeált alkil-csoportok reakcióképességét befolyásoló melléktermékek²³. Az azometán termikus bontása a gázfázisban elsődleges bomlástermékeként CH_3 -gyököt és N_2 -gázt eredményez²⁴. Az UHV-készülékben alkalmazott 1.0 mm belső átmérőjű kvarc kapillárisban azonban a falhatás eredményeként egyéb reakciók is végbemennek, amelyek a CH_3 -gyök hozamának csökkenéséhez és egyéb termékek (C_2H_6 , CH_4 , H_2) megjelenéséhez vezetnek. A CH_3 -

forrás ideális geometriája az 1. ábrán látható. A legmagasabb CH_3 -hozam akkor érhető el, ha a fűtött L_2 -jelű rész hőmérséklete 1080-1100 K. A bomlásból származó N_2 -gáz, valamint a bomlás másodlagos termékeként jelentkező C_2H_6 és CH_4 nem adszorbeálódnak a felületen jelentős mértékben ($T_a \sim 100$ K). Az egyetlen adszorbeálódni képes nem kívánt termék a H_2 , így a berendezés tervezésekor úgy érdemes eljárni, hogy ennek mennyisége a lehető legkisebb legyen. A fenti geometriai paraméterekkel rendelkező 1080 K hőmérsékletű forrás esetében a $\text{CH}_3:\text{H}_2$ arány közelítőleg 2:1.



1. ábra Azometán UHV-körülmények közötti gázfázisú bontására alkalmas készülék sematikus rajza

Az ionforrások potenciálisan alkalmasabbnak tűnnek, ugyanis a töltött részecskék elektromos töltésük folytán könnyebben eltávolíthatók egy gázelegyből speciális ionszűrési eljárásokkal. A nehézséget azonban az jelenti, hogy az ionforrás intenzitása elérje legalább a 10^{12} molekula $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ értéket, és a fókuszált ionnyalábot (energiája 0.5-1 keV) lassítani kell, hogy a felülettel való ütközés ne eredményezze az ütköző részecske (ion) nem kívánt disszociációját. Ráadásul a lassítás rendszerint intenzitásvesztéssel is párosul. Ezek után érthető, hogy a módszer nem általánosan elterjedt, csupán egy alkalmazás ismert a szakirodalomban²⁵. A szerzők CH_4 -plazmában állítottak elő CH_x^+ részecskéket, majd a CH_3^+ -ionokat kiszűrték és lassították mágneses erőter alkalmazásával ~ 1 eV-ra.

Számos szénhidrogéncsoport állítható elő felületi reakciók segítségével. Adszorbeált szénhidrogének, illetve prekursor molekulákból előállított adszorbeált szénhidrogéncsoportok Langmuir-Hinselwood és Eley-Rideal mechanizmus szerinti átalakulása a felületen újabb termékek keletkezéséhez vezet^{26,27}. A Langmuir-Hinselwood mechanizmus szerint végbemenő reakciók érdekes csoportját jelentik a CH_2 -beékelődési reakciók, amelyet $\text{Cu}(100)$ ²⁸, $\text{Mo}(100)$ ²⁹ és $\text{Ag}(111)$ ³⁰ felületen is kimutatták.

2.2 ADSZORBEÁLT MONO- ÉS DISZUBSZTITUÁLT ALKIL-SZÁRMAZÉKOK JELLEMZÉSE

2.2.1 Kötésmód, reaktivitás

Az adszorbeált mono- és diszubsztituált alkil-származék megnevezés jelölheti a prekursor molekulát, és annak bomlása révén keletkező felületi csoportot is a felületi fématomok szubsztitúciós analógiája alapján. Ebben az alfejezetben a mono- és diszubsztituált alkil-halogenidekről, mint prekursor molekulákról, és a belőlük képződő „gyökökről” szerzett ismereteket kívánjuk összefoglalni. Az előbbi „gyök” megnevezés nem párosítatlan elektronok jelenlétére utal, ugyanis a fémfelületen adszorbeálódott CH_3 -, C_2H_5 -, vagy CH_2 -csoport az adszorpció révén nem őrzi meg párosítatlan elektronját, hanem a fém d-pályáin lévő elektronokkal lokalizált kételektronos σ -típusú kötést létesít⁷.

Az alkánok halogénszármazékait az előző alfejezetben (2.1) látottak szerint igen széleskörűen alkalmazzák szénhidrogéncsoportok prekursor molekuláiként. Közös jellemzőjük az, hogy erős kemisorpciót alkotnak a felülettel, amit a kemisorbeált réteg jól definiált deszorpciója jelez. A deszorpció csúcshőmérséklet (az a hőmérséklet, amelyen a deszorpció sebessége maximális) a CH_2I_2 esetében a szubsztráttól függetlenül^{31,32,33,34}, illetve Rh(111) felületen adszorbeált különböző szénatomszámú vegyületek (CH_2I_2 ³², CH_3I ³⁵, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ³⁶) esetében egyaránt 150-220 K hőmérséklettartományban jelentkezik.

A halogenid-származékok közös jellemzője hogy permanens dipólusmomentummal rendelkeznek, a felülethez a negatív súlypontjukkal, azaz a halogénatommal kötődnek. Ezt a kötésmódot igazolják XPS, $\Delta\phi$ és vibrációs módszerek egyaránt. A I $3d_{5/2}$ elektronok kötési energiája alkil-jodidok esetében 0.5-2 eV-tal növekszik az adszorpciót követően^{5,7}, míg a C 1s elektronok kötési energiája nem változik. A felület kilépési munkája ($\Delta\phi$) 1.5-2.0 eV-tal csökken a CH_3Br Ru(001) felületen történő adszorpciója után³⁷, a csökkenés mértéke az adszorbeált mennyiséggel arányos. CH_3I és CH_2I_2 esetében is hasonló változás figyelhető meg Cu(100) felületen²⁸. A CH_2I_2 adszorpciójakor tapasztalt csökkenés azonban csak töredéke a CH_3I esetén tapasztaltaknak Cu(100) és Ru(001)³³ felületen egyaránt. Ez a viselkedés a CH_2I_2 molekulák sokkal kisebb permanens dipólusmomentumával kapcsolatos.

Vibrációs módszerekkel vált lehetségessé a molekulák kötésmódjának pontos meghatározása. Kis felületi borítottságok esetén a C_2 - C_3 származékok úgy kötődnek Cu(110) felületen, hogy a C-I kötés tengelye csaknem párhuzamos a felülettel, telítési

borítottság közelében pedig a felületre merőlegesen állnak³⁸. Ez a viselkedés a szénhidrogén-csoport méretével, a felület és a szénlánc, illetve a szénláncok közötti kohéziós kölcsönhatással magyarázható. CH₃I esetében ezzel ellentétes átmenet figyelhető meg.

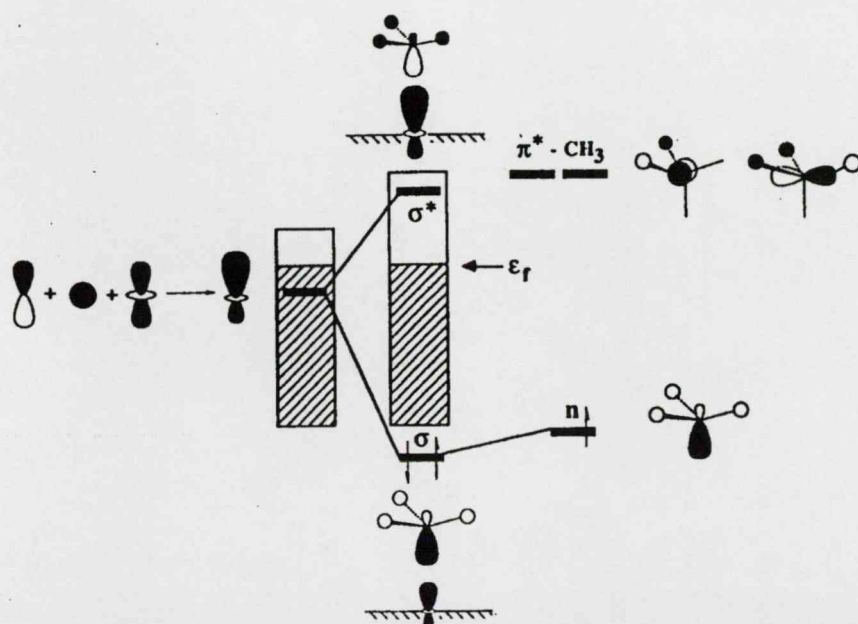
A legáltalánosabban használt jódszármazékok esetében a C-I kötés 200 K alatt elhasad. Bromidok és kloridok esetében a nagyobb kötési energia miatt a kötéshasadás csak magasabb hőmérsékleten következik be, a disszociáció és a deszorpció egymással versengő reakcióutat képviselnek. A bomlás eredményeként létrejövő alkil-, illetve CH₂-csoportok stabilitása mérsékelten nagy (450 K alatt biztosan elbomlanak). A diszubsztituált származékokból könnyen képződnek metallociklikus vegyületek is, amelyek a benzolképződéssel járó reakciók gyanított köztitermékei³⁹. A C₄ szénatomszámnál hosszabb láncokból képződő gyűrűk csaknem feszülésmentesek, ezek a származékok viszonylag nagy stabilitásúak⁴⁰. C₃ metallociklust is megfigyeltek, ez azonban könnyen eredményezett β-hidrid elimináción keresztül allil-csoportot. A gyors átalakulást a feszült gyűrűn kívül az allil-csoport nagy stabilitása is elősegítette⁴¹.

A CH₃-csoport C_{3v} szimmetria szerint adszorbeálódik hármas szimmetriájú, például Ru(001)⁴², Cu(111)⁴³, Pt(111)⁴⁴ és Rh(111)³⁵ fémfelületeken. Elméleti számítások szerint az adszorpció a felületi atomok által meghatározott hármas szimmetriájú üregekben következik be⁴⁵, de vannak az „egy atom tetején” való megkötődést alátámasztó elméletek is⁴⁶. Ráadásul Cu(111)⁴⁷ és Cu(100)²⁸ felületen az adszorbeált CH₃-csoport szimmetriája C_s-re csökken. Nagy I-borítottság esetén azonban újból C_{3v} szerinti megkötődés tapasztalható HREELS mérések alapján. Ez a jelenség a C₂-C₃ szénatomszámú alkil-jodidok esetén tapasztalt kötésmód-változáshoz hasonló. Kis felületi borítottság esetén (csak CH₃ van a felületen) a CH₃-csoport C₃-tengelye nem párhuzamos a felület normálisával, kissé döntött pozícióban van. Jelentős mennyiségű I jelenlétében azonban a nagyméretű I-atomok hatására felegyenesedik.

A korábban említett fémek mindegyikén a C-H rezgések az alacsonyabb hullámszám-értékek felé tolódnak el a gázfázisú CH₃-csoport rezgéseire képest. Ennek magyarázata lehet:

- i. kételektronos háromcentrumos kötés kialakulása, azaz töltésátmenet a CH₃-csoport betöltött orbitáljairól a fém üres d-pályáira (agosztikus kötés)
- ii. a fém betöltött pályáiról történik töltésátmenet a C-H nemkötő orbitálra.

Ni(111)-felületen adszorbeált CH₃-csoport kvantumkémiai elemzése az utóbbi értelmezést valószínűsíti. A 2. ábrán látható MO-diagram mutatja, hogy a CH₃-csoport párosítatlan elektronja nemkötő típusú molekulapályán helyezkedik el, amelynek energiája alacsonyabb a vele kölcsönhatásba lépő fém molekulapályáinál. Az így kialakuló fém-C kötőpályájának a tapasztalattal összhangban negatív hozzájárulása van a C-H kötések mentén.

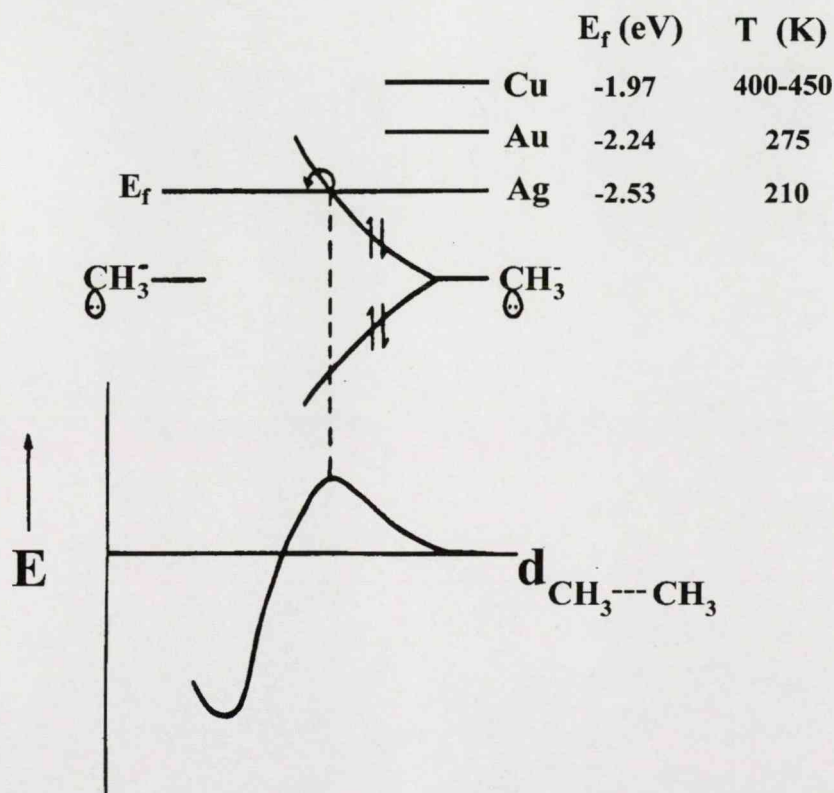


2. ábra A C-H kötés erősségének csökkenése fémfelületen történő adszorpció eredményeként a MO-elmélet alapján

A CH₃-csoport leggyakoribb reakciója a hidrogéneződési/dehidrogéneződési lépés, amely 300 K alatt végbemegy. Rh(111) felületen ez a C-I kötés szakadásával párhuzamosan 150 K-tól kezdődően megfigyelhető, az el nem reagált CH_{3(a)} pedig 300 K felett lépcsőzetes H-veszteséggel alakul át metilén- (CH₂), metin- (CH) csoporttá, 500 K felett felületi szén³⁵. Jelzett vegyületeket használva kimutatható, hogy Pt(111) felületen a hidrogéneződés és a dehidrogéneződés közel azonos sebességgel megy végbe⁴⁸, Ni(100) és Ni(111) felületen azonban a CH₄-ná történő hidrogéneződés a gyorsabb^{49,50}. Pd(100) felületen C₂H₄ és C₂H₆ képződése is kimutatható⁵¹, Ni(111) felületen pedig nagy felületi CH₃-borítottság esetén a dehidrogéneződés során keletkező CH-csoportok acetilénné (C₂H₂) és benzollá (C₆H₆) kapcsolódnak⁵².

Ag⁵³, Cu²⁸ és Au⁵⁴ felületen a legfontosabb reakcióirány a CH₃-csoportok kapcsolódása C₂H₆-ná. Kvantumkémiai számítások szerint a kapcsolódási reakció sebessége a Fermi-szint és a fém-metil kötő molekulapálya relatív helyzetétől függ⁵⁵, ha a diffúziós energiáját és a sztérikus hatások jelenlététől eltekintünk. A 3. ábrán látható

módon a CH₃-csoport a fémről történő elektrontranszfer miatt teljesen betöltött MO-jú CH₃⁻-ként tüntethető fel. Ahogyan két CH₃ közeledik, és a C-C kötés kötő és nemkötő-pályája kialakul, a rendszer potenciális energiája meredeken nő. Amint a nemkötő MO energiája eléri a Fermi-szintet, a nemkötő pályán lévő elektronok átvándorolnak a fém delokalizált elektrontengerébe. Ettől a ponttól kezdődően a két CH₃-csoport kapcsolódása kedvezményezetté válik. Az aktiválási energia nagyságát a Fermi-szint helyzete szabja meg, amely az Ag, Au, Cu sorrendben nő. Ugyanez a sorrend figyelhető meg a kapcsolódási reakcióhoz (az aktiválási gát eléréséhez) szükséges hőmérsékletértékekben is.

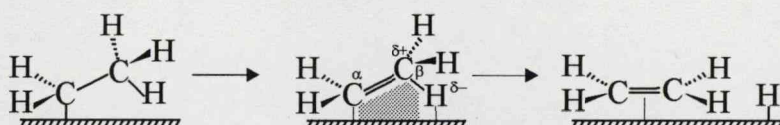


3. ábra Adszorbeált CH₃-csoportok kapcsolódási reakciójának MO-diagramja

A nagyobb szénatomszámú alkil-csoportok spektroszkópiai azonosítása kisebb stabilitásuk miatt nehezebb. Néhány kivételtől eltekintve (terc-butil, neopentil) mindannyian rendelkeznek β -pozícióban lévő H-nel, legjellemzőbb reakciójuk a β -hidrid elimináció. β -hidrogén hiányában C-C kötészakadás figyelhető meg Ni(100) felületen adszorbeált neopentil-jodid ((CH₃)₃CCH₂I) esetében, a disszociáció eredménye butén⁵⁶. A β -hidrogénnel rendelkező alkil csoportok lényegesen szélesebb köre alaposan tanulmányozott. Különböző orientációjú Cu-felületen 1-propil-jodid, 1-butil-jodid, 2-hexil-jodid és C₂H₅I, valamint a megfelelő alkil-csoportjaik kémiai átalakulását

vizsgálták⁵⁷, de egyéb fémeken, pl. Rh(111)³⁶, Pd(100)^{16,58} és Ag(111)⁵⁹ felületeken is tanulmányozták a C₂H₅-csoport reaktivitását. A β-hidrid elimináció az Al kivételével meglepően érzéketlen a szubsztrátum anyagi minőségére. A β-elimináció kinetikája nagyon hasonló Ni, Pt, Pd, Cu és Au esetében, ami a kiindulási anyagok és a termékek kötéseerősségének egymást kompenzáló hatásában keresendő. A β-elimináció kinetikája azonban érzékenyen változik az alkil-csoport szerkezetétől és funkciós csoportjaitól függően⁶⁰. Nagy elektronvonzó képességű csoport beépítése a β-H tartalmú alkil-csoportba (3,3,3-trifluoro-propil) csaknem 100 K-nel emeli meg a β-hidrid elimináció végbemeneteléhez szükséges hőmérsékletet, ami a reakciósebesség mintegy hat nagyságrenddel való csökkenését eredményezi⁶¹. A reakció kinetikája a következőkkel jellemezhető (4. ábra):

- i. a C_β-H kötés töltésszeparációja fokozatosan C^{δ(+)}-H^{δ(-)} kialakulásához vezet
- ii. a C_α-C_β kötés síkja közel párhuzamos a felület normálisával, azaz a fém-C_α-C_β-H^{δ(-)} diéderes szög 0°.



4. ábra A β-hidrid elimináció mechanizmusa

A 0° diéderes szög miatt a C_α és C_β atomok p_z-pályái közötti átfedés maximális, ami szükséges feltétele a reakció eredményeként képződő alkén π-kötésének kialakulásához.

Az adszorbeált CH₂-csoport, mint a CH₄ diszubsztituált származéka szintén behatóan tanulmányozott. Mo(110)⁶² és Rh(111)³² felületen C_{2v} szimmetria szerint kötődik. Ezen kívül Cu-felületeken^{28,63}, Ag(111)^{30,64}, Pd(100)³¹ és Ru(001)³³ felületen is részletesen vizsgálták. A CH₂-csoport legjellemzőbb reakciói a CH₃-csoporthoz hasonlóan a hidrogéneződés-dehidrogéneződés, valamint a kapcsolódási reakció. Mivel a CH₃-csoportból is keletkezik annak dehidrogéneződése révén, termikus stabilitása a szubsztrátumtól függetlenül a CH₃-csoporténál nagyobb. Meglepő reakciója az aktiválási energiát nem igénylő beékelődése a fém-C kötésekbe.

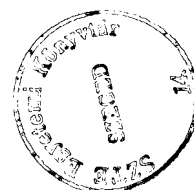
2.2.2 CH₂-beékelődési reakció

A CH₂-csoport beékelődési reakcióját különböző [(111), (100), (110)] orientációjú Cu felületeken mutatta ki először B. E. Bent és csoportja²⁸. A reakció elméleti jelentőségén túl abból a szempontból is fontos, hogy a lánchossznövekedéssel járó heterogén katalitikus reakciók (pl. Fischer-Tropsch-szintézis) kinetikai értelmezéséhez nyújt segítséget. UHV körülmények között a dehidrogéneződéssel, illetve a lánccszakadással járó reakciók a legvalószínűbbek, a kísérleti körülmények gondos megválasztásával azonban új reakcióutak is előtérbe kerülhetnek. Az illető adszorbeált részecske nagy felületi borítottsága esetén kapcsolódási reakciója nagyobb valószínűséggel megy végbe^{65,66}. A CH₂-csoport beékelődési reakciójában a felületi borítottság kisebb szerepet kap, azonban a számos egyéb reakcióút lehetősége miatt a szubsztrátum felületi szerkezete, az adszorbeált részecskék elektronszerkezete és a koadsorbeátumok jelenléte nagy jelentőséggel bír.

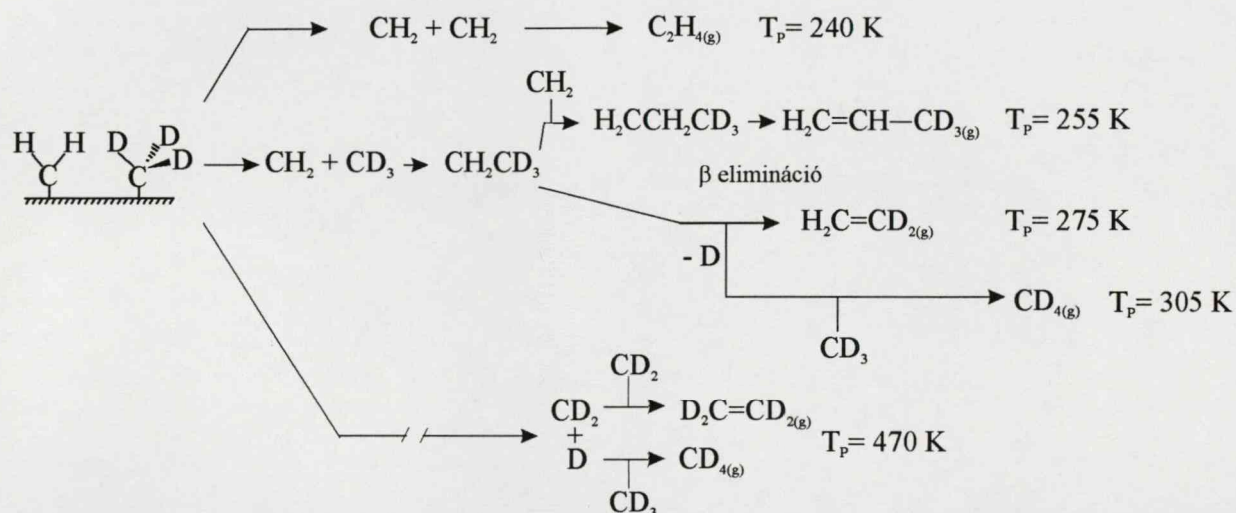
CH₂I₂ és CD₃I reakciójában Cu(100)²⁸ felületen a két komponens különálló reakciójából származó termékeken kívül más hőmérsékleten deszorbeálódó termékek is megjelennek. Alacsony hőmérsékletű CD₄-képződés, a CH₂+CD₃ reakciójából származó d₂-etilén (H₂C=CD₂) és d₃-propilén (H₂C=CH-CD₃) keletkezése Cu(100) és Cu(110)⁶⁷ felületen egyértelműen a CH₂-csoport beékelődésére utal. A kísérletek a következő megállapításokkal szolgálnak:

- i. az adszorpció sorrendjétől független a termékösszetétel
- ii. az először adszorbeált komponens C-I kötésének termikus elbontása és a második utólagos adszorpciója szintén nem befolyásolja a kapott termékeket
- iii. a C₃ termékek között csak 3,3,3-d₃-propilén detektálható.

A fenti kísérleti eredmények csak CH₂-csoport lépcsőzetes beékelődésével, azaz a CH₂-csoportok felületi diffúziójával értelmezhetők maradéktalanul. A CH₂-csoportok felületi diffúziója határozza meg az inzertációs lépés sebességét, inzertációjuk ugyanis Morse-potenciál számítások szerint nem igényel aktiválási energiát^{68,69}. A reakcióban C-I kötést tartalmazó csoportok nem vesznek részt, azaz a CH₂-csoport inzertálódik a fém-C kötésbe. A CH₂I₂+CD₃I rendszer TPD spektrumainak a fenti feltételezésen alapuló számítógépes szimulációjával⁷⁰ kapott eredmények tökéletes egyezést mutatnak a kísérleti adatokkal. A hőmérséklet növekedésével az 5. ábrán látható reakciók mennek végbe.



A d₃-propilén mennyisége a CD₃I expozíciójának függvényében nem változik monoton. A CD₃I mennyiségének kezdeti növelésével nő a d₃-propilén mennyisége, majd további expozíciónövelés hatására csökkenés figyelhető meg. Ez a viselkedés két, egymással ellentétes hatás eredménye. A CD₃-csoport felületi koncentrációjának növelésével nő a CH₂-csoportok beékelődésével keletkező d₃-C₃ köztitermékének, a CH₂CD₃-nak a mennyisége. Nagy felületi borítottság esetén azonban a CH₂-csoportok diffúziója gátolt, ami a d₃-C₃ mennyiségének megfigyelt csökkenését eredményezi.



5. ábra CH₂-csoport inzertációja és β-hidrid elimináció Cu(100) felületen CH₂- és CD₃-csoportok reakciójában

A CH₂-csoport beékelődése telítetlen szénhidrogén-csoportba szintén bekövetkezik⁴. A szénhidrogén-csoportok kapcsolódási reakciója a korábbiak értelmében mind Ag, mind Cu felületen jelentős mértékben végbemegy (2.2.1 fejezet), a dehidrogéneződési reakció azonban nem kedvezményezett. Várható, hogy a CH₂-inzertáció Ag felületen is a Cu felületen észleltékhez hasonló kinetikát mutat.

C.-M. Chiang és munkatársai vizsgálták CH₂I₂ és CH₃I reakcióját Ag(111) felületen^{30,71}. Bután (C₄H₁₀) képződését találták, amit a CH₂-csoportok CH₃-csoportba való beékelődésének és a C₂H₅-csoport ezt követő dimerizációjának tulajdonítanak. A sebesség-meghatározó lépés a CH₂-csoportok inzertálódása, amit a C₂H₅I/ Ag(111) rendszerben végzett ellenőrző kísérletek bizonyítanak⁷². A szerzők feltételezik továbbá C₂H₅ és CH₃ közvetlen reakcióját is az adszorbeált fázisban. A reakció propán (C₃H₈) keletkezésével jár, amely a felületi CH₃-koncentrációt csökkenti, ami magyarázza a C₂H₆ képződésének visszaszorulását. A beékelődési reakció mechanizmusának részletesebb megismerését a CH₃I CF₃I-vel való helyettesítése elősegíti, mivel az

Ag(111) felületen a C-F kötés hasadása a C-H kötéshez képest nagyságrendekkel nagyobb aktiválási energiát igényel, a C-I kötés hasadásához szükséges hőmérséklet azonban a F-szubsztitúció nem befolyásolja lényegesen⁷³. Az erős elektronszívó képességgel rendelkező F hatására a CF₃-csoportok dimerizációja erősen háttérbe szorul az átmeneti állapot destabilizálása miatt⁷⁴.

A két Ag(111) felületen végrehajtott kísérletet elemezve megállapítható, hogy a F-szubsztitúció hatására az egyes részlépések egymáshoz viszonyított sebessége megváltozik. A kizárólag H-t tartalmazó CH₃- és CH₂-csoport reakciójában az inzertáció eredményeként keletkező C₂H₅-csoportok kapcsolódási reakciója a leggyorsabb, nagyságrendekkel felülmúlva a β-hidrid elimináció sebességét. F-atomok beépítésével azonban a CH₂-beékelődés válik a leggyorsabb részlépéssé, míg a CF₃CH₂-csoportok dimerizációja a leglassúbbá.

A CH₂-csoport beékelődési reakciója valószínűleg több fémen is végbemegy, bár a mechanizmus a legtöbb esetben nem egyértelműen tisztázott. Preadszorbeált O-nel borított Mo(110)²⁹ és Ni(100)⁷⁵ felületen adszorbeált CH₃I termikus átalakulása C₂+ szénatomszámú részecskéket eredményez. A maximálisan C₅ szénatomszámú termékek a CH₃ részleges dehidrogéneződésével keletkező CH₂ lépcsőzetes inzertálódásával jönnek létre. Hasonló úton keletkezik etilidin (CCH₃) CH₃I molekulákból Ru(001) felületen⁷⁶. A Ru(001) felület H-affinitása nagyobb, így a β-hidrid eliminációt gyorsan követő, a CCH₃ keletkezéséhez vezető újabb dehidrogéneződési lépés miatt hosszabb szénláncú termékek nem mutathatók ki.

2.2.3 Koadsorbeátumok hatása

Az adalékanyagok drasztikus módon befolyásolják a heterogén katalitikus reakciókat (pl. NH_3 -szintézis⁷⁷). Az alkil-csoportok fémfelületen való átalakítását a mellettük adszorbeált részecskék (koadsorbeátumok) is jelentősen mértékben módosítják. A koadsorbeátumok elektronvonzó képességük alapján elektropozitív (pl. alkálifémek) és elektronegatív (pl. O) csoportra bonthatók. Ez a megkülönböztetés a kilépési munka ($\Delta\phi$) mérésével szemléltethető. Az elektropozitív részecskék ugyanis csökkentik a szubsztrátum kilépési munkáját, az elektronegatívak pedig növelik. A koadsorbeátumok hatása azonban többértű:

- i. az elektronszerkezet megváltozása miatt módosul a felület aktivitása
- ii. a koadsorbeátumok aktív reakciópartnerek lehetnek
- iii. akadályozzák a reagáló részecskék szabad diffúzióját az adszorbeált rétegben.

Az alkálifémek, mint elektropozitív adalékok szerepe elsősorban az elektronszerkezet megváltozásában keresendő. Számos adszorbeált rendszer esetében (CO , CO_2 , alkil-csoportok, stb.) vizsgálták a K hatását, amelyről Kiskinova monográfiája nyújt átfogó képet⁷⁸.

Az adszorbeált alkil-csoportok előállítására leggyakrabban használt prekursor molekulák a megfelelő halogenid származékok. A termikus, foto- és elektronindukált bomlásuk eredményeként létrejövő szénhidrogén-csoportok mellett a felületen szükségszerűen erősen adszorbeált halogénatomok is keletkeznek. A koadsorbeált halogénatomok hatását számos rendszerben tanulmányozták. Mivel a fém-halogén kötés erőssége nagy (ez a termodinamikai hajtóereje az adszorbeált alkil-halogenidekben a C-X kötés szakadásának), a halogének deszorpciója csak az alkil-csoportok kémiai átalakulását követően, 800 K felett következik be. Szerepük azonban a legtöbb esetben meglepően kicsi. Fenil-⁷⁹ (C_6H_5) és vinil-csoportok⁸⁰ ($\text{CH}_2=\text{CH}$) halogénatomok jelenlétében és hiányában például ugyanazokat a termékeket adják, csupán deszorpciós csúcshőmérsékletük különbözik 10-50 K-nel. Ennek magyarázata az, hogy az adszorbeált halogénatomok nem változtatják meg a fém elektronszerkezetét gyökeresen ($\Delta\phi$ mindössze néhány száz mV, szemben a K borítottágtól függő 1-2 eV értékével), és az alkil-részecskékkel vegyületképzésre sem hajlamosak. Nagy méretük miatt azonban erősen csökkentik az adszorbeált részecskék felületi diffúzióját.

A CH_2 -csoportok beékelődése esetén $\text{Cu}(100)$ ²⁸, $\text{Ag}(111)$ ³⁰ és $\text{O}/\text{Mo}(110)$ ²⁹ felületen a preadszorbeált I blokkoló hatása érvényesül, ami a felületi diffúzió gátlása

révén (csökken a CH₂-csoport beékelődési valószínűsége) a termékeloszlást is megváltoztatja. Cu(111) felületen nagy felületi borítottságnál a blokkoló hatás olyan mértékű, hogy az adszorbeált CH₃I molekulák termikus bontásával keletkező CH₃-csoport számára nincs a felületen szabad kötőhely, ezért a CH₃ gyök formájában deszorbeálódik⁸¹. A blokkoló hatásnak tulajdonítható az adszorbeált CH₂I₂^{31,32}, C₂H₅I³⁶ és CF₃CH₂CH₂I³⁰ disszociációjának visszaszorulása is preadszorbeált I hatására.

Cu felületeken azzal is számolnunk kell, hogy a blokkoló hatáson túl nagy I-borítottság esetén I-szigetek jönnek létre az alkil-jodidok bomlása során²³. A keletkező alkil-csoportok egy része (5-10 %) a I-szigeteken belül kötődik a felülethez. Az alkil-csoportok és a I-szigetek kialakulása a C-I kötés hasadásával párhuzamosan, 200 K közelében bekövetkezik. A szigeteken belül kötött alkil-csoportok a szomszédos I-atomok irányító hatása miatt (a részecskék kötéstengelye a felületre merőleges a nagy lokális borítottság miatt) csak a szigetek felbomlása után képesek β-hidrid eliminációval továbbalakulni. A I fogságában lévő és a szigeteken kívül kötött alkil-csoportok β-hidrid eliminációjának sebességében 10⁶ nagyságrendű különbség van.

Feltehetőleg a nagy lokális adszorbeált részecskeszám magyarázza a 2.2.1 alfejezetben a Cu(111) felületen kötött CH₃-csoportok szimmetriájának I hatására bekövetkező módosulását⁸¹. A I-mentes felületen tapasztalt C_s szimmetria adszorbeált I jelenlétében C_{3v}-re módosul. A Mo(110) felület C₄ szimmetriájú üregeiben kötődő I-atomok nagy van der Waals-sugara miatt a híd, vagy „egy-atom-tetején” adszorbeálódó CH₃ részecskék adszorpciós hője lényegesen kisebb a tiszta, vagy O-nel preadszorbeált felületen találhoz viszonyítva. A nagyméretű I-atomok diffúziós gátlása mellett az ugyancsak sztérikus hatások által okozott termodinamikai változásokat is figyelembe kell venni az alkil-csoportok reakcióinak értelmezésekor⁸². Az adszorbeált I reakciópartnerként való szereplésére kevés bizonyíték van. Csak Ag(111) felületen mutatták ki nagy felületi I-borítottság esetén a CF₃CH₂CH₂-csoport és az adszorbeált I közötti reakciót³⁰.

A koadszorbeált CO hatása a jódéhoz hasonló: csökkenti a disszociáció mértékét, és feltehetőleg térbeli gátlás útján stabilizálja az adszorbeált részecskéket (CH₃⁸³, C₂H₅³⁶, CH₂I₂³²). A sztérikus hatáson kívül közvetett bizonyítékok vannak az adszorbeált CO részvételével kialakuló felületi komplexek jelenlétére is⁸⁴, de ezek pontos értelmezése további vizsgálatokat igényel.

Az adszorbeált O vegyületképzési hajlama nagy, az alkil-csoportokkal különböző O-tartalmú vegyületeket képez⁸⁵. Ezek közös jellemzője, hogy a megfelelő alkoxi

köztitermékéből keletkeznek. A köztitermék keletkezésének mechanizmusa, a reagáló részecskék azonosítása tekintetében azonban a szakirodalom nem egységes. C. M. Friend és csoportja Rh(111) felületen végzett kísérleteik alapján azt állítja, hogy az adszorbeált alkil-részecskék (CH_2 , CH_3) és O reakciója nem eredményezi a megfelelő alkoxi-csoportok létrejöttét, azaz az adszorbeált O nem képes a fém-C kötésbe beékelődni⁸⁶. Az alkoxi-részecskék Eley-Rideal mechanizmus szerint keletkeznek adszorbeált O és naszcens CH_x -csoportok reakciójában. Elméletüket alátámasztja az a tény, hogy jodoszármazékokat vizsgálva a C-I kötés O-nel borított felületen ~ 100 K-nel magasabb hőmérsékleten hasad el a tiszta felülethez képest. A C-I kötés stabilitásának növekedése a felületi O-borítottságtól függ. Telítési O-borítottság közelében tapasztalható a legnagyobb stabilizáló hatás⁸⁷, ami az adszorbeált O és a szomszédos kötőhelyeken megkötött alkil-jodid molekulák között kialakuló kölcsönhatással magyarázható. A C-I kötés elhasadásával keletkező részecskék nem a fémfelülethez kötődnek, hanem a közeli O atomokkal alkotnak vegyületet. Ha az adszorpció sorrendje megfordul, azaz először állították elő a jodovegyületből a szénhidrogén-csoportokat, majd erre a felületre exponáltak O_2 -t alacsony hőmérsékleten (~ 100 K), akkor alkoxi-csoport keletkezését nem tapasztalták, csak a teljes oxidáció termékei voltak detektálhatók. Hasonló eredményeket kaptak $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ és 2-propil-jodid vizsgálata során is⁸⁸. A preadszorbeált O borítottságának növekedése az alkoxi-csoport képződésének valószínűségét növeli minden általuk elvégzett vizsgálatban.

A C_1 halogénszármazékok fotoindukált bomlása ezzel ellentétes eredményeket szolgáltat. CH_2Cl_2 (CH_2I_2) + O/ Rh(111)⁸⁹ és Pd(100)⁹⁰ rendszer UV fénnel való besugárzása megnöveli 100 K közelében a C-X kötés hasadásával keletkező adszorbeált CH_2 -csoportok mennyiségét. Mindkét esetben adszorbeált CH_2O -csoportot sikerült kimutatni, ami C. M. Friend állításával ellentétben CH_2 + O direkt reakcióra utal. Pt(111) felületen CH_2ICl átalakulása O jelenlétében szintén eredményezi CH_2O deszorpcióját, amit a szerzők CH_2 -, esetleg CH_2Cl -csoport és O felületi addíciós reakciójának tulajdonítanak⁹¹. További kísérleti bizonyítékkal szolgál a CH_3 + O közvetlen reakcióra az az általunk Rh(111) felületen végrehajtott kísérlet, amelyben azometán gázfázisú bontásával állítottunk elő CH_3 -gyököket⁹². Az adszorpció sorrendjétől függetlenül (O-preadszorpciót követő CH_3 -expozíció, ill. CH_3 -adszorpció után O-adszorpció) RAIRS módszerrel CH_3O felületi csoportot sikerült azonosítani.

A felületen keletkező alkoxi-csoport szerkezete a reagáló szénhidrogén részecskétől és a szubsztrátum anyagi minőségétől függ. CH_2O keletkezik CH_2 -tartalmú

részecskék és O reakciójában Rh(111)^{87,89}, Pt(111)⁹¹, Pd(100)⁹⁰ és Ag(111)⁶⁴ felületen. Cu(100) felületen CH₂O csak nyomokban mutatható ki a deszorpciós termékek között, a fő reakcióirány a CH₂-csoportok dimerizációja (C₂H₄-képződés), illetve feltehetőleg a dimerizáció termékének dehidrogéneződése révén keletkező etilidin (CCH₃) oxidációja⁹³. A 100 K-en végrehajtott UV-bevilágítás alapvetően megváltoztatja a termékeloszlást. A 100 K-en nagy mennyiségben keletkezett CH₂-csoportok számára az O-nel való reakció kedvezményezettebbnek bizonyul, CH₂O deszorpciója kimutatható. Ez arra utal, hogy az O jelenlétével új reakcióirány, az O-nel való kapcsolódás válik nyitottá. A reakció sebességét a felületi CH₂-csoportok és az adszorbeált O mennyisége határozza meg.

Metoxi-csoport (CH₃O) keletkezik CH₃ és O reakciójában Rh(111) felületen^{86,94}, és képződése gyanítható Pd(100)⁹⁰ felületen. A CH₃O-csoport stabilitása mindkét egykristály-felületen kicsi, a keletkezéséhez közeli hőmérséklettartományban (~200 K) el is bomlik H és CO adszorbeátumokat adva. Nagyobb szénatomszámú alkoxi-csoportok kimutatása nagyobb nehézséget jelent, mivel ezek termikus stabilitása annyira kicsi, hogy a detektálásukhoz szükséges mennyiségben nem halmozódnak fel a felületen^{88,94}. A β-pozícióban H-t tartalmazók közös jellemzője, hogy β-hidrogén(!) eliminációval telítetlen vegyületekké alakulnak, majd oxo-enol tautomerizáció révén aldehid, illetve keton képződése közben deszorbeálódnak a felületről.

Az O mint oxidációs reakciópartner szerepével ellentétben az adszorbeált H hatása. Az adszorbeált alkil-csoportok termikus bomlása során keletkezik (2.2.1 alfejezet), és az el nem reagált részecskékkel reduktív eliminációs reakcióba lép (ennek eredménye az alkánok deszorpciója alkil-jodidok termikus bontása esetén). A preadszorbeált H szintén ezt a lépést segíti elő nagy egyensúlyi koncentrációja révén, de a felületi kötőhelyek részleges elfoglalásával késlelteti a prekursor molekulák kötéseinek szakadását is⁹¹.

2.3 ADSZORBEÁLT CCH₃ JELLEMZÉSE

2.3.1 CCH₃ képződése

A C₂H₄ heterogén katalitikus hidrogéneződése C₂ köztitermékeken keresztül zajlik, az egyik lehetséges köztitermék az etilidin (CCH₃). Pt(111) felületen szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson elvégzett kísérletek szerint a C₂H₄ hidrogénezése CCH₃ réteg tetején megy végbe⁹⁵, szerepe azonban nem tisztázott. Egyes vélemények szerint a H-transzferben tölt be fontos szerepet, mások szerint a katalizátor felületét védi a lemérgeződéstől. Keletkezését és átalakulását UHV körülmények között behatóan tanulmányozták jelentőségének megfelelően. A CCH₃ leggyakoribb előállítási módja C₂H₄ dehidrogénezésével történik, de alkil-halogenidekből, acetilénből és hosszabb szénláncú telítetlen szénhidrogénekből is keletkezik termikus bontás során. Pontos keletkezési mechanizmusa azonban még ma is vitatott kérdés a nagy mennyiségű rendelkezésre álló információ ellenére.

A CCH₃ kötésgeometriája Rh(111)⁹⁶ és Pt(111)⁹⁷ felületen végzett LEED kísérletek alapján jól ismert. Adszorpciója a felületi szerkezet rekonstrukcióját eredményezi. A C-C kötés a felület normálisával párhuzamosan helyezkedik el, a kötéstávolság az egyszeres kötés jellemző értékével közel azonos (1.50 Å). Adszorpciója során kizárólag C₃ szimmetriájú helyeken kötődik meg, amit Rh(111) felületen adszorbeált nagyobb mennyisége jelez a Rh(331) felületen találttal szemben⁹⁸. A C 1s XPS intenzitás Rh(331) felületen ~80 %-a a Rh(111) felületen mértnek, ami tökéletesen egyezik a hármasszimmetriájú kötőhelyek mennyiségének 20 %-os csökkenésével. Erősen korrugált, kevés és kisméretű teraszt tartalmazó Ru(1,1,10) felületen CCH₃ nem keletkezik C₂H₄ bomlása során, pedig a „símább” és hármasszimmetriájú kötőhelyeket tartalmazó Ru(001) felületen ez a dehidrogéneződés egyik legnagyobb mennyiségben keletkező stabilis köztiterméke⁹⁹. Rh(100) és Rh(111) felületeket összehasonlítva szintén megállapítható, hogy a CCH₃ az (111) orientációjú lapon még koadszorbeátumok jelenlétében is képződik, ami a négyesszimmetriájú (100) lapon nem jellemző¹⁰⁰. MO-számítások szerint a CCH₃ A és E orbitáljai vesznek részt a kötésben (az A mint donor, az E mint a viszontkoordináció akceptora). Legjellemzőbb vibrációs alaprezgései Pt(111) felületen: 1118 cm⁻¹ ν(C-C), 1339 cm⁻¹ δ_s(CH₃), 2884 cm⁻¹ ν_s(C-H)¹⁰¹.

Keletkezése nem írható le egyszerű elsőrendű kinetika alapján, ami arra mutat, hogy köztitermék(ke)n keresztül képződik adszorbeált C₂H₄-ből. A köztitermék pontos szerkezete azonban nem ismert, mivel mennyisége olyan kicsi, hogy még UHV

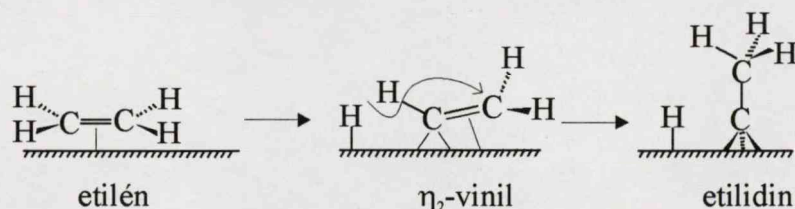
kísérletekben sem azonosítható egyértelműen. A kísérleti eredményekkel legjobb összhangban lévő két köztitermék a vinil- ($\text{CH}=\text{CH}_2$) és az etilidén-csoport ($\text{CH}-\text{CH}_3$). A $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CCH}_3$ átmenet egyensúlyi termodinamikai számításai szerint szintén ez a két forma a legvalószínűbb¹⁰². Mindkét csoport keletkezését kísérleti tapasztalatok is igazolják, ami arra mutat, hogy a folyamat mechanizmusa összetett, több termék egyidejű jelenlétével is számolni kell, relatív mennyiségüket az aktuális kísérleti körülmények határozzák meg. Pt(111) felületen K koadzorpció ($\Theta_K < 0.14 \text{ ML}$) hatására CHCH_3 mutatható ki, amely 360 K felett alakul át CCH_3 -má^{103,104}. Nagyobb K borítottság esetén azonban CCH_3 nem keletkezik, a dehidrogéneződés etinil-csoportot (CCH) szolgáltat. K jelenlétében a C_2H_4 π -formában adszorbeálódik, tiszta felületen bizonyítottan a $\text{di-}\sigma\text{-C}_2\text{H}_4$ felelős az átalakulásért.

Tiszta, K-mentes Pt(111) felületen is sikerült SFG módszerrel kimutatni CHCH_3 -at¹⁰⁵, de TPD, HREELS és TPSSIMS módszerek a vinil köztitermék képződését igazolják. Szelektíven deuterált etilén ($\text{CHD}=\text{CD}_2$) átalakulását vizsgálva CCD_3 képződésre utaló nagyobb mennyiségű H_2 deszorpcióját találták, ami azt valószínűsíti, hogy az első lépés a vinil köztitermékhez vezető dehidrogéneződés. A C_α szénatomon bekövetkező dehidrogéneződés izotópeffektusát figyelembe véve az etilidénhez (CDCD_2H) vezető reakcióval több D_2 képződését kellene tapasztalni, amit a kísérleti eredmények cáfolnak¹⁰⁶.

LITPD mérések szerint a C_2H_4 bomlásának sebessége Pt(111) felületen a borítottsággal változik¹⁰⁷. Nagy borítottság esetén a bomlás és a CCH_3 keletkezésének sebessége azonos, a telítési érték 17 %-a alatti borítottságok esetén a köztitermék keletkezése a sebesség-meghatározó lépés. A kezdeti borítottság változásával a C_2H_4 bomlásának aktiválási energiája nem változik bizonyos borítottság eléréséig ($E_a = 80 \text{ kJ/mol}$), a reakciósebesség változása a preexponenciális tag változásával magyarázható ($\nu_1 = 1.1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ $\nu_2 = 5.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ $\Theta_1 > \Theta_2$). Kis borítottságokról indulva azonban gyors lebomlás figyelhető meg, amelynek aktiválási energiája kisebb ($E_a = 69 \text{ kJ/mol}$). Monte Carlo szimuláció és STM¹⁰⁸ vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy az átalakulás szigeteken zajlik, feltétele kellő számú szabad felületi atomcsoport megléte („ensemble effect”). A preexponenciális kifejezés az egyégnyi idő alatt bekövetkező H-absztrakciók számával arányos. A reakció kinetikájának energetikai elemzése alapján a köztitermék a vinil-csoport. Felhalmozódása kis kezdeti borítottságok esetén a nagyobb, mikor rendelkezésre áll elegendő szabad kötőhely a C_2H_4 bomlásához. A vinil-csoport

mennyisége azonban ebben az esetben sem haladja meg a $\Theta = 0.04$ ML értéket, ami nem teszi lehetővé kimutatását.

Hasonló megfontolások érvényesek a Rh(111) felületen végrehajtott vizsgálatokban is. A vinil köztiterméken keresztül zajló reakciót igazoló érv a $C_2H_4/Rh(111)$ rendszer TPSSIMS vizsgálatával kapott eredmény¹⁰⁹, miszerint a H-képződés kis borítottságok esetén megelőzi a CCH_3 keletkezését vinil köztitermék felhalmozódását eredményezve. A Pt(111) felületen elvégzett vizsgálatokhoz hasonlóan a vinil-képződés a sebesség-meghatározó lépés kisebb borítottságnál. Nagy borítottságok esetén a CCH_3 -képződés a sebesség-meghatározó lépés, amit a szerzők azzal indokolnak, hogy a CCH_3 kisebb helyet foglal el a felületen, lehetővé téve újabb C-H kötések szakadását. A H adszorpciójához is szükség van szabad kötőhelyekre, amit a CCH_3 keletkezése biztosít, ugyanis az adszorbeált H helyigénye van der Waals-sugarával számolva 4.52 \AA^2 , a $C_2H_4 \rightarrow CCH_3$ átmenet során pedig 6.3 \AA^2 felület válik szabadabbá (a C_2H_4 és CCH_3 felületi helyigényének különbsége). Szintén Rh(111) felületen végrehajtott LITPD vizsgálatok szerint a reakciósebesség változása főként a kiindulási és a keletkezett komponensek közötti, adszorbeált rétegbeli taszítóhatással, azaz az aktiválási energia borítottság-függésével magyarázható¹¹⁰.



6. ábra Az etilidin (CCH_3) képződési mechanizmusa

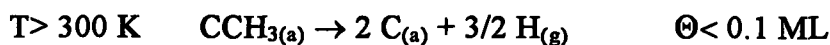
Ru(001) felületen elvégzett TPSSIMS mérésekben a negatív ionok detektálása további bizonyítékul szolgál a vinil köztitermék képződésére¹¹¹. J. M. White és munkatársai⁸⁴ által HREELS mérésekben 830 cm^{-1} hullámszámnál megfigyelt rezgés is vinil jelenlétére utal, bár ezt a sávot W. H. Weinberg és csoportja¹¹² etinilnek (CCH) tulajdonítja. A második azonosítás megkérdőjelezhető, ugyanis a javasolt mechanizmus nem veszi figyelembe adszorbeált vinil-csoport jelenlétét, amit az utóbbi időben elvégzett $\Delta\phi$ -mérések a TPSSIMS eredményekkel összhangban alátámasztanak¹¹³. A CCH_3 képződésének aktiválási energiája TPSSIMS és izoterm SSIMS¹¹¹ mérések alapján $E_a = 21.5 \text{ kJ/mol}$, a preexponenciális tényező értéke $\nu = 4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$. Az eddigi megállapítások összefoglalásaként a 6. ábrán látható a CCH_3 keletkezése di- σ - C_2H_4 -ből. A kezdeti dehidrogéneződési lépést követheti intra- és intermolekuláris H-vándorlás.

Elméleti számítások¹¹⁴ azt sugallják, hogy a belső H-transzfer aktiválási energiája nagyobb, a kísérleti tapasztalatok ennek ellenére mégis erre utalnak. A H-D izotópcseré sebessége ugyanis sokkal lassabb, mint az etilidín-képződésé^{106,115}.

K-preadszopció Pt(111) felületen a korábbiak szerint megváltoztatja a CCH₃ képződésének kinetikáját az etilidén-csoport (CHCH₃) stabilizálásával. H-preadszopció hatása hasonló, ugyanis a CHCH₃ termodinamikai stabilitása a CCH₃-énál nagyobb adszorbeált H jelenlétében¹⁰². Koadszorbeált CO hatására a CCH₃ képződése Ru(001) felületen lassabban megy végbe, ami a nagyobb C₂H₄-borítottsággal analóg módon a felületi szabad kötőhelyek hiányával magyarázható⁸⁴. Vinil közttermék nem mutatható ki, ami szintén összhangban van a nagyobb felületi borítottság okozta hatással, de nem zárható ki az sem, hogy stabilitása a koadszorbeált CO hatására csökken. RAIRS vizsgálatok szerint „nagynyomású” C₂H₄ (p~1 mbar) jelenlétében a CCH₃ képződése teljesen megszűnik Pt(111) felületen, a felületen ugyanis nincsenek a bomlás számára szükséges szabad klaszterek, mivel a gázfázisból folyamatosan pótlódik a felület blokkolásáért felelős di-σ-C₂H₄¹¹⁶.

2.3.2 CCH₃ stabilitása

Tiszta Ru(001) felületen a CCH₃ képződése 150 K közelében indul meg az előző alfejezetben elmondottak szerint. Mennyisége 300 K-ig nő, bár 205-235 K között a TPSSIMS mérések alapján koncentrációja nem változik a vinil közttermék felhalmozódása miatt^{84,111}. 300 K felett azonban már nincs több CHCH₂, amiből CCH₃ képződne és megkezdődik a CCH₃ bomlása is, amit a CH₃⁺ TPSSIMS jel intenzitásának csökkenése jelez. A CCH₃ bomlása lépcsőzetesen megy végbe, ugyanis Δφ és TPD-mérések alapján gyanítható egy CCH₂ forma megjelenése, de ezt vibrációs módszerekkel nem sikerült azonosítani¹¹³. A CCH₃ bomlását a keletkező H asszociatív deszorpciója kíséri T_p= 325 K csúcshőmérséklettel. 325 K-re gyakorlatilag a CCH₃ bomlása befejeződik, de ez nem jár együtt Δφ változásával, és a H₂-deszorpció is tovább tart, jelezve egy köztes termék jelenlétét. Ez a borítottságtól függően etinillé (CCH), vagy C-re bomlik le. Egészen kis borítottságok esetén kedvezményezett a második reakció, amikor a felület aktivitása olyan nagy, hogy a C-C kötést is képes elhasítani^{84,112}.



Nagyobb borítottság esetén csak a C-H kötés hasadása megy végbe, ami a felületre merőlegesen álló CCH₃-csoport dőlését feltételezi.



A CCH 360 K felett további dehidrogéneződést szenved, aminek eredménye adszorbeált metin-csoport (CH). Ez 500 K felett veszíti el H-jét három jól elkülönülő lépésben ($T_p = 505, 590, 650 \text{ K}$). A három deszorpciós állapot a $\text{CH}(\text{a})$ különböző típusú helyeken való kötődéséhez (híd, vagy egy-atom-tetején pozíció), illetve hibridállapotának megváltozásához rendelhető^{113,117}. $\Delta\phi$ változásából a $\text{CH}(\text{a})$ Helmholtz-kifejezéssel ($\Delta\phi = n \cdot \mu(n) / \epsilon_0$, ahol n az adszorbeált részecskék száma, $\mu(n)$ a rendszer akuális borítottságtól függő dipólusmomentuma) számolt dipólusmomentuma nem változik a hőmérséklet függvényében, összhangban azzal a korábbi megállapítással, hogy a $\text{CH}(\text{a})$ -csoport a felülettel párhuzamosan helyezkedik el. A dehidrogéneződés eredménye amorf szén, amelynek szerkezete egyes vizsgálatok szerint 600 K-től¹¹⁸, mások szerint 800 K felett¹¹⁹ rendezettebbé válik, ha felületi borítottsága eléri a $\sim 0.1 \text{ ML}$ értéket. A polimerizáció 10-15 Å átmérőjű szigetekben kezdődik meg, majd 1300 K közelében jön létre a kiterjedt grafitos fázis a felületen.

Az adszorbeált CO hatására a CCH_3 bomlása jelentős mértékben megváltozik. A CCH_3 és a CO között, a két részecske közelsége miatt erős kölcsönhatás alakul ki az adszorbeált fázisban. Ezt a $\text{CCH}_3(\text{a})$ vibrációs sávjainak relatív intenzitásváltozása ($\delta_s(\text{CH}_3)/\nu(\text{CC})$ CO jelenlétében nagyobb), valamint a hármas szimmetriájú üregben kötött CO (1776 cm^{-1}) és CCH_3 rezgéseinek együttes eltűnése jelzi^{84,120}. A CCH_3 bomlása mintegy 40 K-nel magasabb hőmérsékleten megy végbe CO koadszorpciója esetén, ami a CCH_3 -CO komplex nagyobb stabilitására, illetve a CO blokkoló hatására utal. A bomlás eredménye $\text{CCH}(\text{a})$, amely 500 K felett a tiszta felületen találthoz hasonló módon dehidrogéneződik. A CCH_3 stabilizálódását jelzik a TPD és TPSSIMS eredmények is. Megjelenik egy, a CCH_3 bomlásához rendelhető $T_p = 370 \text{ K}$ H_2 -deszorpciós csúcs, és a CCH formára jellemző C_2H SSIMS jel intenzitásnövekedése magasabb hőmérsékleten jelentkezik. Preadszorbeált H és felületi szénlerakódás szintén késlelteti a CCH_3 bomlását, de stabilizáló hatásuk mértéke kisebb, mint a CO-é¹²⁰. Nagyobb CO-nyomáson ($p = 10^{-2} \text{ mbar}$), gázfázisban végrehajtott kísérlet eredményeit atmoszférikus nyomásra extrapolálva 1-10 s adódik a CCH_3 átlagos élettartamként, ami jó egyezést mutat hordozott Ru-katalizátoron kivitelezett Fischer-Tropsch szintézis C_2 köztitermékének átlagos élettartamával.

2.4 CÉLKITŰZÉS

Az előzőekben bemutatottak alapján számos szénhidrogén-csoport esetében további vizsgálatok szükségesek az átalakulások részletesebb megismerése érdekében. Ezért azt a célt tűztük magunk elé, hogy UHV-körülmények között behatóan tanulmányozzuk egykristály-felületeken adszorbeált kis szénatomszámú szénhidrogének reakcióit. Különböző prekursor molekulákból kiindulva kísérjük meg a felületi szénhidrogén-csoportok előállítását. Tanulmányozzuk azometán adszorbeált fázisban zajló termikus és fotolitikus átalakulását annak reményében, hogy a CH_3 -csoportok koadszorbeátumtól mentes előállítási körülményeit sikerül megteremteni. Megvizsgáljuk azometán gázfázisú bontásával kapott CH_3 -csoportok kémiai átalakulását tiszta és koadszorbeátumokkal borított egykristály-felületen a koadszorbeátumok módosító hatásának tisztázása érdekében.

Ezeknek az ismereteknek a birtokában CH_2 - és C_2H_5 -csoportokat állítunk elő jodo-származékaikból kiindulva, és tanulmányozzuk a hőmérsékletemelés hatására bekövetkező átalakulásaikat. A szénhidrogén-csoportok alacsony hőmérsékleten bekövetkező reakcióinak követése céljából a prekursor molekulákat fotolitikusan is elbontjuk. Megvizsgáljuk azt, hogy az adszorbeált O hogyan befolyásolja a prekursor molekulák viselkedését termikus és fotolitikus gerjesztés hatására. Részletes reakciósémát kívánunk adni a koadszorbeált O és a prekursor molekulák bomlása révén keletkező I jelenlétében képződő termékekhez vezető kémiai átalakulások értelmezéséhez. A kapott eredmények ismeretében összehasonlítjuk a koadszorbeált részecskék egymástól függetlenül és együttesen kifejtett hatását.

3 A KÍSÉRLETI BERENDEZÉS ÉS A MÓDSZEREK LEÍRÁSA

A kísérleteket két, egymástól független UHV-kamrában hajtottuk végre, amelyeknek alacsonyága $5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Ezt a nyomást turbomolekuláris, illetőleg iongetter szivattyúk segítségével állítottuk elő. Szubsztrátumként jól definiált felületű Ru(001) és Rh(111) egykristály-felületeket használtunk. A megfelelő orientációjú lapokat mechanikus polírozással 0.5° pontossággal hoztuk létre. A felhasznált egykristályok 99.99 % tisztaságúak, 8 mm átmérőjűek és 1.5 mm vastagságúak.

A Rh(111) egykristályon elvégzett méréseket az ún. RAIRS kamrában hajtottuk végre. Ez a berendezés két szintes UHV-kamra, a két szint között 10^8 mbar nyomáskülönbség biztosítható, lehetővé téve atmoszférához közeli és ultranagy-vákuum körülmények között végrehajtott mérések ötvözését. A készülékben a következő felületanalitikai módszerek alkalmazására van lehetőség:

- Reflexiós-abszorpciós infravörös spektroszkópia (RAIRS)
- Auger-elektron spektroszkópia (AES)
- Hőmérséklet-programozott deszorpciós tömegspektroszkópia (TPD)

A RAIRS méréseket Mattson Research Series FT-IR spektrométerrel végeztük. Az optikai rendszert úgy tájoltuk, hogy az infranyaláb beesési és visszaverődési szöge a minta síkjához képest $5-6^\circ$ legyen, nagyobb felületi érzékenységet biztosítva ezáltal. Az IR-spektrumok detektálása Hg-Cd-Te (MCT) típusú félvezető detektorral történt. A spektrumokat minden esetben a minta behűtött állapotában, 90-100 K-en vettük fel 512 ismétlési szám és $2-4 \text{ cm}^{-1}$ felbontóképesség alkalmazásával. Referenciaspektrumként az 1300 K hőmérsékletre megfűtött és újból visszahűlt mintáról készült háttér-spektrumokat használtuk.

A Ru(001) mintával kapcsolatos vizsgálatok az XPS kamrában készültek. Ez a berendezés a következő felületanalitikai alkalmazások kivitelezését teszi lehetővé:

- Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)
- Ultraibolya-fotoelektron spektroszkópia (UPS)
- Kilépési munka mérése ($\Delta\phi$)
- Hőmérséklet-programozott deszorpciós tömegspektroszkópia (TPD)
- Auger-elektron spektroszkópia (AES)

A fotoelektron spektroszkópiái módszerekben a különböző kinetikus energiájú elektronok detektálása LHS-10 típusú elektrostatikus félgömb energia-analizátorral

történt. A röntgenforrás Al-bevonattal ellátott hűthető Cu-cső (ATOMKI gyártmány), a gerjesztési energia 1486.6 eV. UV-fotonforrásunk differenciális szivátású VG kisülési cső, amellyel He(I) és He(II) gerjesztési vonalak is nagy intenzitással állíthatók elő. Az UV-forrás és az energia-analizátor a felület normálisához képest 70, illetve 16° szögben helyezkedik el. A fotoelektron-spektroszkópiai módszerekben a kötési energiaértékeket a Ru felület Fermi-szintjére vonatkoztatva adtuk meg, az energiaskála érzékenysége mindkét módszer esetében 0.05 eV.

A He(I) UPS spektrumokon látható szekunder elektronok kis kinetikus energiájú tartományában meghatározott inflexiós pont eltolódásából következtettünk a kilépési munka értékének megváltozására. A mintát ezekben a mérésekben a földpotenciálhoz képest -9 V-tal töltük el.

Mindkét UHV-kamrában lehetőség van TPD mérések kivitelezésére. A Balzers (Prisma QMS 200), illetve az ATOMKI (QMS 300) tömegspektrométerek maximálisan 10 tömegszám egyidejű felvételét teszik lehetővé a felfűtési kísérletekben. A mintát 4-12 K/s fűtéssebességgel fűtöttük fel. A hőmérsékletet az egykristály széléhez ponthegeztett K-típusú (kromel-alumel) termoelemmel mértük. A Rh(111) hőmérséklete 90-1300 K hőmérséklettartományban tetszőleges értékre állítható a minta széléhez ponthegeztett 0.25 mm Ta-szálakon átfolyó áram segítségével. A folyamatos hűtést a mintával termikus kapcsolatban lévő cseppfolyós N₂-vel töltött rezervoár biztosította. A Ru(001) mintával 110-1500 K tartományban végeztünk méréseket. A magasabb felső hőmérséklethatárt a minta mögé helyeztük, a mintával ohmikus kontaktusban lévő 150 W-os W-spirál és az előbb említett Ta-szálak együttes alkalmazásával értük el.

Az egykristályokat kísérletek előtt Ar⁺-bombázással és O₂-gáz jelenlétében (p_{O₂} ~ 2·10⁻⁸ mbar) végrehajtott többszöri felfűtéssel tisztítottuk. Az O_(a) eltávolítása az egykristálytól függően 1300-1500 K hőmérsékletre való felfűtéssel történt. A felület tisztaságát AES spektroszkópiával, illetőleg a H₂ és CO deszorpciós csúcsok, valamint adszorbeált CO RAIRS spektrumának tanulmányozásával ellenőriztük.

A kísérletekben alkalmazott azometánt Renaud és Leitch által közölt módon szintetizáltuk¹²¹, a CH₂I₂ és C₂H₅I (Fluka) kereskedelmi forgalomban kaphatók. Használat előtt többszöri kifagyasztásos vákuum-desztillációval tisztítottuk őket. Expozíciójuk az elővákuum-teret az UHV-kamrával összekötő kapillárison keresztül történt, miközben a mintát a kapilláris elé fordítottuk. Az exponált anyagmennyiséget az

UHV-kamrában elhelyezett ionizációs vákuummérő által jelzett nyomásváltozásból határoztuk meg.

Az O-adszorpciós kísérleteket ^{18}O jelzett és ^{16}O izotóppal is elvégeztük. Az eredményekben az alkalmazott izotóp tömegszámától függetlenül nem mutatkozott eltérés, csupán a TPD kísérletekben detektált O-tartalmú gázfázisú termékek fragmentjeinek tömegszáma különbözött az adott izotópnak megfelelően. Az adszorbeált O felületi szerkezete azonban vizsgálataink szerint nem változott az alkalmazott izotóptól függően.

Az UV bevilágítási kísérleteket 90-100 K hőmérsékleten, nagynyomású Hg-gőzlámpával hajtottuk végre, amelynek teljesítménye a mintánál $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$, 5.4 eV-nál nagyobb energiatartományban energiasűrűsége zérus. Az UV fény bevezetése az UHV-rendszerbe kvarc ablakon keresztül történt, a beesési szög az egykristály-felület normálisához képest 30° .

4 KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTELMEZÉSÜK

4.1 AZOMETÁN TERMÍKUS ÉS FOTOINDUKÁLT BOMLÁSA Rh(111) FELÜLETEN

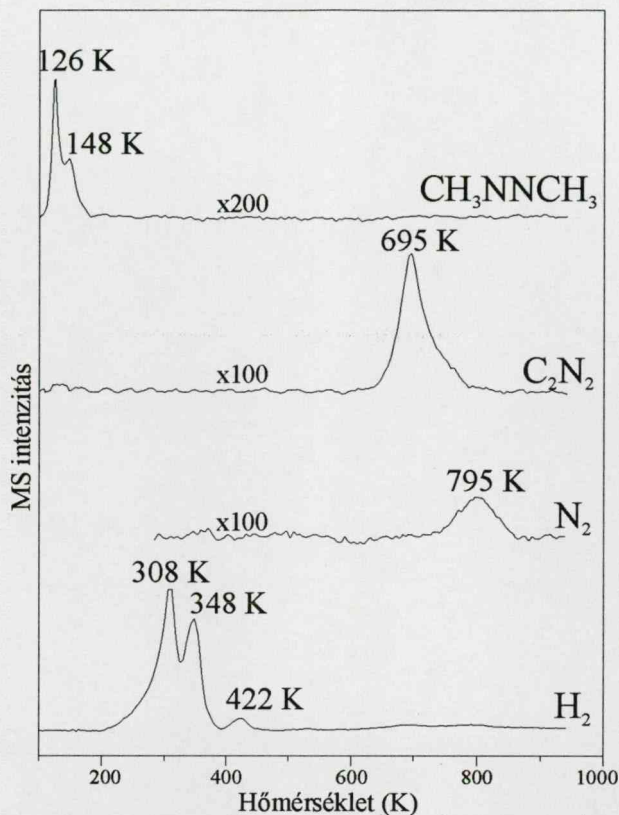
4.1.1 Termikus átalakulás

Az azometán ($\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$) termikus bontása gázfázisban a C–N kötés mentén történik, CH_3 -gyök és N_2 -gáz keletkezik¹²². Ez vonzó lehetőségnek tűnik adszorbeált CH_3 -csoportok előállítására is. A egykristály-felületeken eddig elvégzett vizsgálatok szerint azonban adszorbeált azometán termikus átalakulásakor főként a N=N kötés szakadása figyelhető meg. Pt(111)^{123, 124}, Pd(111)¹²⁵, Mo(110)¹²⁶ és Si(100)¹²⁷ felületen tapasztaltak egy új bomlási mechanizmus megjelenésére utalnak, amelyben az N=N kötés szakadása a domináns. Cu(111)¹²⁸ és Ag(111)¹²⁹ felületeken az azometán reverzibilisen adszorbeálódik, bomlása egyáltalán nem figyelhető meg. A C–N kötés disszociációra készíthető kisenergiájú elektronokkal Ag(111)¹²⁹, és UV besugárással Pd(111)¹³⁰ felületen. A Rh felületen adszorbeált C_2N_2 egészen más viselkedést mutat, mint a többi fém esetében, ami a Rh C–N kötés hasításában mutatott nagy aktivitására utal¹³¹. C. M. Friend és munkatársai megállapítása szerint az azometán a többi egykristály-felületről eltérően nem *cisz* formában kemisorbeálódik, hanem kötődése kizárólag *transz* konfigurációval jellemezhető¹³². Preadszorbeált O hatására visszaszorul a N=N kötés szakadása, ezzel párhuzamosan a C–N kötés mentén bekövetkező bomlás válik jelentőssé.

Az azometán adszorpcióját Rh(111) felületen 90 K-en hajtottuk végre. A következő gázfázisú termékek detektálhatók a TPD mérések során: azometán (amu 58), H_2 (amu 2), N_2 (amu 14) és C_2N_2 (amu 52) (7. ábra). Kis intenzitású jelek figyelhetők meg amu 27 tömegszámra 250–500 K között, amelyeket HCN képződésének tulajdonítunk. Más tömegszámokat is követtünk, de egyéb termék képződését nem tapasztaltuk. CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 és metil-amin (CH_3NH_2) keletkezését nem tudtuk kimutatni.

Az azometán két hőmérsékletintervallumban deszorbeálódik a felületről. Deszorpciós csúcs figyelhető meg $T_p = 126$ K és $T_p = 148$ K hőmérsékleteken. Nagyon kis expozíciók esetén molekuláris azometán-deszorpció nem detektálható, jelezve, hogy a teljes adszorbeált mennyiség 140 K alatt elbomlik. Az expozíció növelésével a kemisorbeált állapotra jellemző TPD-jel jelentkezik $T_p = 148$ K-nél. Az expozíció további növelése a $T_p = 126$ K deszorpciós állapot megjelenéséhez vezet. Ez az expozíció növelésével monoton nő, telítődése nem következik be, ami alapján a

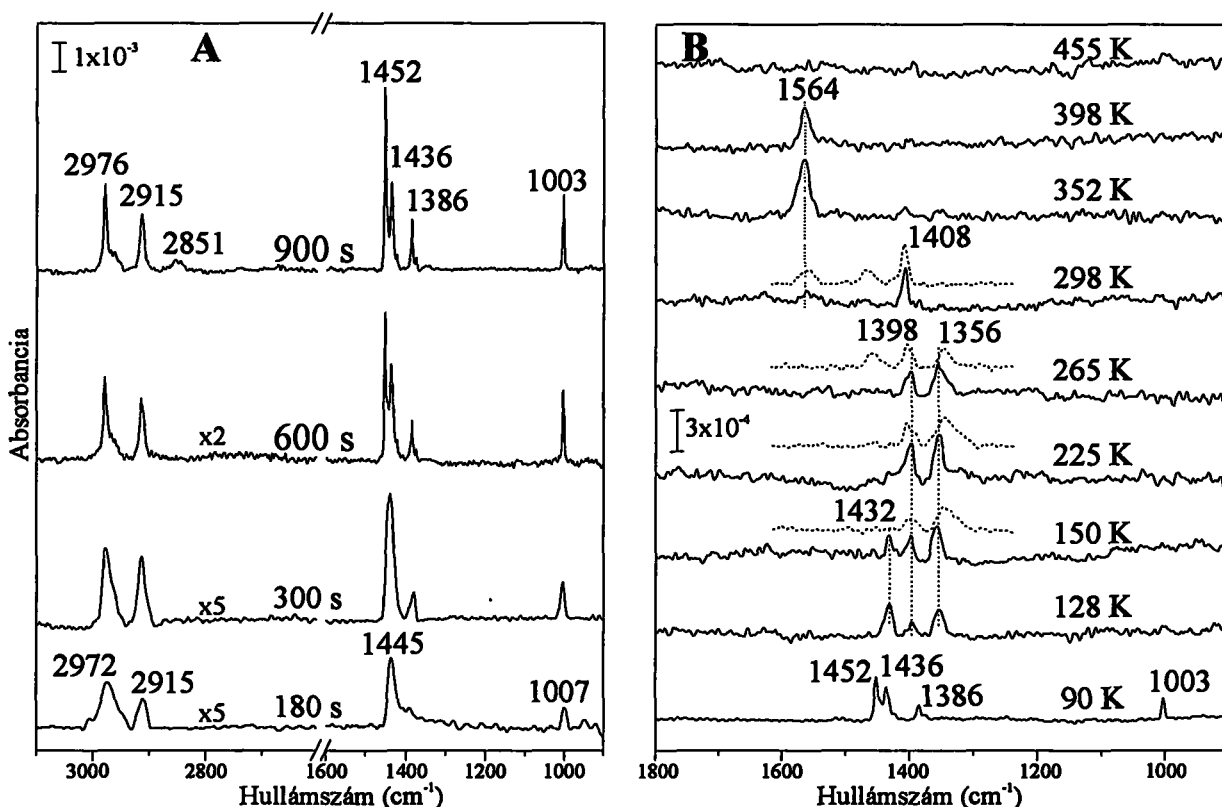
multiréteges állapotnak tulajdonítjuk. A monoréteges borítottságnak azt a mennyiséget tekintjük, amely még nem vezet a multiréteges deszorpció megjelenéséhez (180 s expozíciós idő).



7. ábra TPD spektrumok azometán Rh(111) felületen, $T_a = 90$ K hőmérsékleten történő adszorpcióját követően. Az expozíciós idő 360 s (2 ML), a fűtéssebesség 4 K/s.

A H_2 deszorpciója három csúccsal jellemezhető a 270-450 K hőmérséklettartományban. Ez a deszorpciós viselkedés különbözik a tiszta Rh(111) felületen H_2 adszorpciója esetén látottaktól¹³³, és ez alapján az NCH_x felületi csoportok bomlásaként értelmezhető. N_2 deszorpciója 700 K felett figyelhető meg ($T_P = 795$ K). Korábbi vizsgálatok szerint a molekulárisan adszorbeálódó N_2 $T_P = 160$ K csúcshőmérséklettel deszorbeálódik a Rh(111) felületről¹³⁴. A nagyfrekvenciájú kisülési csőben előállított N-atomok Rh(111) felületen atomosan adszorbeálódnak, asszociatív deszorpciójuk 690-850 K között megy végbe¹³⁵. C_2N_2 deszorpciója csak nagyobb borítottságok esetén figyelhető meg, a molekuláris azometán deszorpciójával együtt indul meg. C_2N_2 képződése a CN-csoportok rekombinációjával mint sebesség-meghatározó lépéssel magyarázható $T_P = 695$ K hőmérsékleten. A TPD eredmények és a CH_4 deszorpciós termék hiánya arra utal, hogy kizárólag az N-N kötés szakadásával bomlik a Rh(111) felületen adszorbeált azometán molekula.

Az adszorbeált azometán különböző borítottságoknál felvett spektrumát mutatja a 8. A ábra. Monoréteg alatti borítottság esetén a következő csúcsok detektálhatók: 1007, 1445, 2915 és 2972 cm^{-1} . Az azometán mennyiségének növekedésével ezek a sávok egyre intenzívebbé válnak, 1386 cm^{-1} hullámszámnál megjelenik egy új csúcs, és az 1445 cm^{-1} csúcs felhasad (1438 és 1454 cm^{-1}). Multiréteges borítottság elérésekor vibrációs sávok 1003, 1375, 1386, 1438, 1454, 2851, 2915, 2962 és 2976 cm^{-1} hullámszámnál láthatók. A fenti sávok megfelelnek szilárd azometán IR-sávjainak (1. táblázat). Fontos megjegyezni, hogy 1500-1600 cm^{-1} között nem detektálható az N=N kötés vegyértékrezgése, amely az általános IR kiválasztási szabályok szerint csak *cisz*-azometánban megengedett^{123,126}. A C-H vegyértékrezgések tartományában 2999-3008 cm^{-1} hullámszám között szintén nem detektáltunk IR-elnyelést, de 2915 cm^{-1} -nél egy igen erős sáv látható. Ezek a kísérleti adatok azt mutatják, hogy az azometán Rh(111) felületen C. M. Friend¹³² megállapításával összhangban csak *transz* formában adszorbeálódik. Ez az adszorpciós forma a kemisorbeált rétegben Pt(111)¹²³ és Mo(110)¹²⁶ felületeken nem figyelhető meg.



8. ábra (A) Rh(111) felületen adszorbeált azometán különböző expozícióknál felvett és (B) 3 ML kezdeti borítottság adott hőmérsékletre való felfűtése után kapott RAIRES spektrumai. A (B) ábrán szaggatott vonallal jelzett spektrumok előzetes UV-besugárzás és adott hőmérsékletre való felfűtés együttes hatását mutatják.

A felületi rétegben bekövetkező változások alaposabb megismerése céljából a mintát lépésenként felfűtöttük, majd a minta lehülése (90 K) után RAIRS spektrumokat vettünk fel. Minden azometánra jellemző rezgés gyengült 110-140 K között (8. B ábra). Ez két hatásnak tulajdonítható; az azometán deszorpciója és átalakulása más felületi termékekké együttesen eredményezi az IR-sávok intenzitáscsökkenését. 150 K felett a TPD mérésekkel összhangban az azometánra jellemző vibrációs sávok nem mutathatók ki. A C-H vegyértékrezgési tartományban csak egy kis intenzitású sáv látható 2920-2925 cm^{-1} között, amely 250 K felett egyáltalán nem detektálható. A több információt hordozó változások a spektrum alacsonyabb hullámszámú tartományában találhatóak. 225 K felett két vibrációs átmenet uralja a spektrumot (1356 és 1398 cm^{-1}), amelyek az NCH_x összegképlettel jellemezhető részecske CH_y ($x \geq y$) deformációs rezgésének tulajdoníthatók, de ezeknek a sávoknak a pontos hozzárendelése még nem tisztázott. Feltételezhető azonban erősen perturbált, kettőnél kisebb kötésrenddel rendelkező CN-csoport jelenléte is az 1300-1400 cm^{-1} között megjelenő sávok alapján¹³⁶.

Transz-azom. szilárd ¹³⁷	Cisz-azom. szilárd ¹³⁸	Pt(111) mono ¹²³	Mo(110) mono ¹²⁶	Rh(111) mono	Rh(111) multiréteg	assignment
2975	3008	2999		2972	2976	$\nu_a(\text{C-H})$
2966	2960				2962	
2911				2915	2915	$\nu_s(\text{C-H})$
2847	2840		2882		2851	$2\delta_a(\text{CH}_3)$
			2836			$2\delta_s(\text{CH}_3)$
			2752			
	1556	1540	1570			$\nu(\text{N=N})$
	1545					
1450	1472	1415	1432	1445	1454	$2\delta_a(\text{CH}_2)$
1443	1466				1438	
1433	1437					
1421						
1386	1369	1315		1381	1386	$\delta(\text{HCN})$
1373	1361					and
1330	1349					$\delta(\text{CH}_2)$
1112	1178					$\delta(\text{HCN})$
1001	1098	1010	1080	1007	1003	$\nu(\text{C-N})$

1. táblázat Különböző átmenetifém-felületeken adszorbeált és szilárd azometán vibrációs rezgései és azonosításuk

A TPD eredményeket értelmező kizárólagos N=N kötészakadás figyelembevételével N-CH₃ részecske felületi jelenlétét tételezhetjük fel. Ebben az esetben az N-C kötés karakterisztikus vegyértékrezgését 1000 cm^{-1} közelében kell látni.

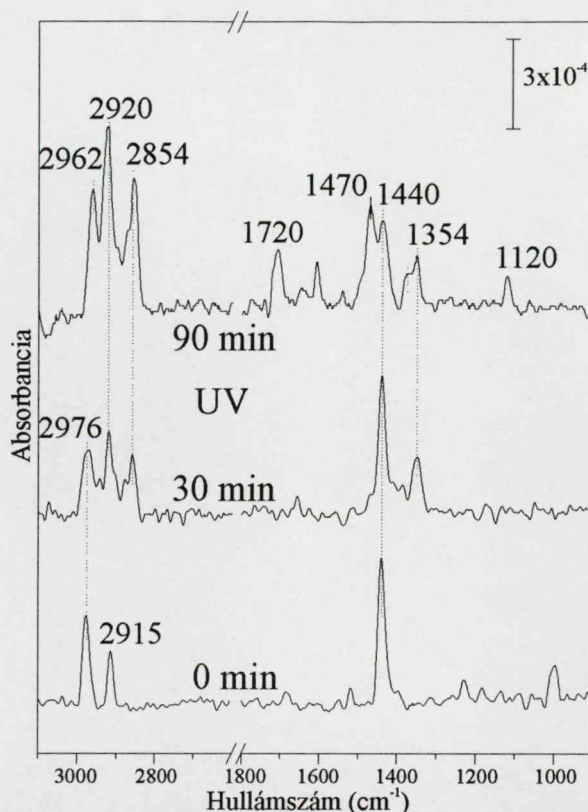
Ennek a sávnak a hiánya azt sugallja, hogy a részecske a felülettel párhuzamosan helyezkedik el, esetleg a N felőli oldalán részlegesen hidrogéneződött. Az így adszorbeálódó H-N-CH₃ részecske π -típusú kötéssel kötődik a felülethez (ellenkező esetben, a N nemkötő elektronpárjával való kötődés esetén a C-H vegyértékrezgések nagyobb eltolódása lenne várható a nemkötő elektronok erős C-H karaktere miatt¹²⁶).

Az 1356 és 1398 cm⁻¹ sávok 260-285 K fölött eltűnnek, egy új sáv jelenik meg helyettük 1408 cm⁻¹-nél. Ez egészen 350 K-ig kimutatható, felette az 1564 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő sáv az egyetlen a spektrumon, ez 440-450 K felett tűnik el. Az IR-adatok alapján úgy véljük, hogy a (H)-N-CH_x részecske 200 K felett fokozatosan átalakul CNH_x formává. Az 1408 cm⁻¹-nél megjelenő sáv a H-C-NH, az 1564 cm⁻¹ pedig az aminometilidin (C-NH₂) részecskéhez (δ (NH₂)) rendelhető. C-NH₂ azometán Pt(111) felületen történő bomlása során szintén kimutatható¹²³. Ez a részecske CN és H reakciójában is azonosítható Pt(111) felületen RAIRS módszerrel^{139,140}. A részecskére jellemző δ (NH₂) 1567 cm⁻¹-nél, a ν (CN) 1323 cm⁻¹-nél látható Pt(111) felületen, de a deformációs rezgés intenzitása közel ötszöröse a vegyértékrezgésének. A C-NH₂ részecske 300-450 K között CN-csoportokkal tart egyensúlyt a felületen a deformációs és a vegyértékrezgések relatív intenzitásviszonyai alapján¹⁴⁰. A két rezgés intenzitásviszonya magyarázza, hogy estünkben csak a C-NH₂ deformációs rezgése jelenik meg a spektrumon. Rh(111) felületen az azometán bomlásából származó C-NH₂ 450 K felett dehidrogéneződik, amit az 1564 cm⁻¹-nél megjelenő sáv eltűnése jelez. Magasabb hőmérsékleten nincsenek a spektrumon vibrációs sávok, ugyanis a bomlás eredményeként keletkező C \equiv N csoportnak nincs a felületre merőleges összetevővel rendelkező dipólusmomentum-változást eredményező rezgési átmenete (így a felületi kiválasztási szabályok szerint nem IR-aktív). Az azometán termikus bomlásának reakciósémája a 11. ábrán látható.

4.1.2 Az azometán fotoindukált átalakulása

Monoréteges borítottságú azometán (180 s expozíció) UV fényvel való bevilágítását követő felfűtés során a legfontosabb TPD termékek aránya megváltozik. A molekulárisan deszorbeálódó azometán mennyisége kismértékben csökken a bevilágítási idő növekedésével, ami az amu 58 és 43 tömegszámok követéséből derül ki. A multirétegből történő deszorpció csúcs (T_P= 126 K) eltűnik, és egy új deszorpció állapot jelenik meg T_P= 135 K hőmérsékleten. Ez az azometán olyan származékának

tekinthető, amely ugyanazzal az összegképlettel jellemezhető, de kismértékben eltérő szerkezettel rendelkezik.



9. ábra 1 ML Rh(111) felületen adszorbeált azometán RAIRS spektruma az UV bevilágítási idő függvényében. A minta besugárzása 90 K-en történt.

Új felületi részecskék megjelenésére utaló vibrációs sávok láthatók az UV-bevilágítás után felvett RAIRS spektrumokon (9. ábra). Mono- és multiréteges borítottságnál egyaránt 2930, 2878, 2854, 1720, 1471, 1350 és 1120 cm⁻¹ hullámszámnál jelennek meg új sávok hosszú bevilágítást követően. A C-H vegyérték- (2950-2850 cm⁻¹) és a deformációs rezgés (1500-1300 cm⁻¹) tartományában megfigyelhető új sávok a terminális CH₃-csoport megváltozására utalnak. Az 1120 cm⁻¹ sáv, amelyet $\nu(\text{N-N})$ kötéshez rendelünk, egyértelműen az azometán formaldehid-metilhidrazonná (CH₃-NH-N=CH₂) történő tautomerizációját mutatja¹²³. Egy kisintenzitású sáv látható 1720 cm⁻¹-nél is, amelyet a $\nu(\text{C=N})$ vegyértékrezgéshez rendelünk. Sajnos a formaldehid-metilhidrozonra specifikusan jellemző $\nu(\text{N-H})$ és $\rho(\text{N-H})$ rezgések a spektrométerünk kis érzékenysége miatt nem detektálhatók 3300 cm⁻¹ felett és 900 cm⁻¹ alatt.

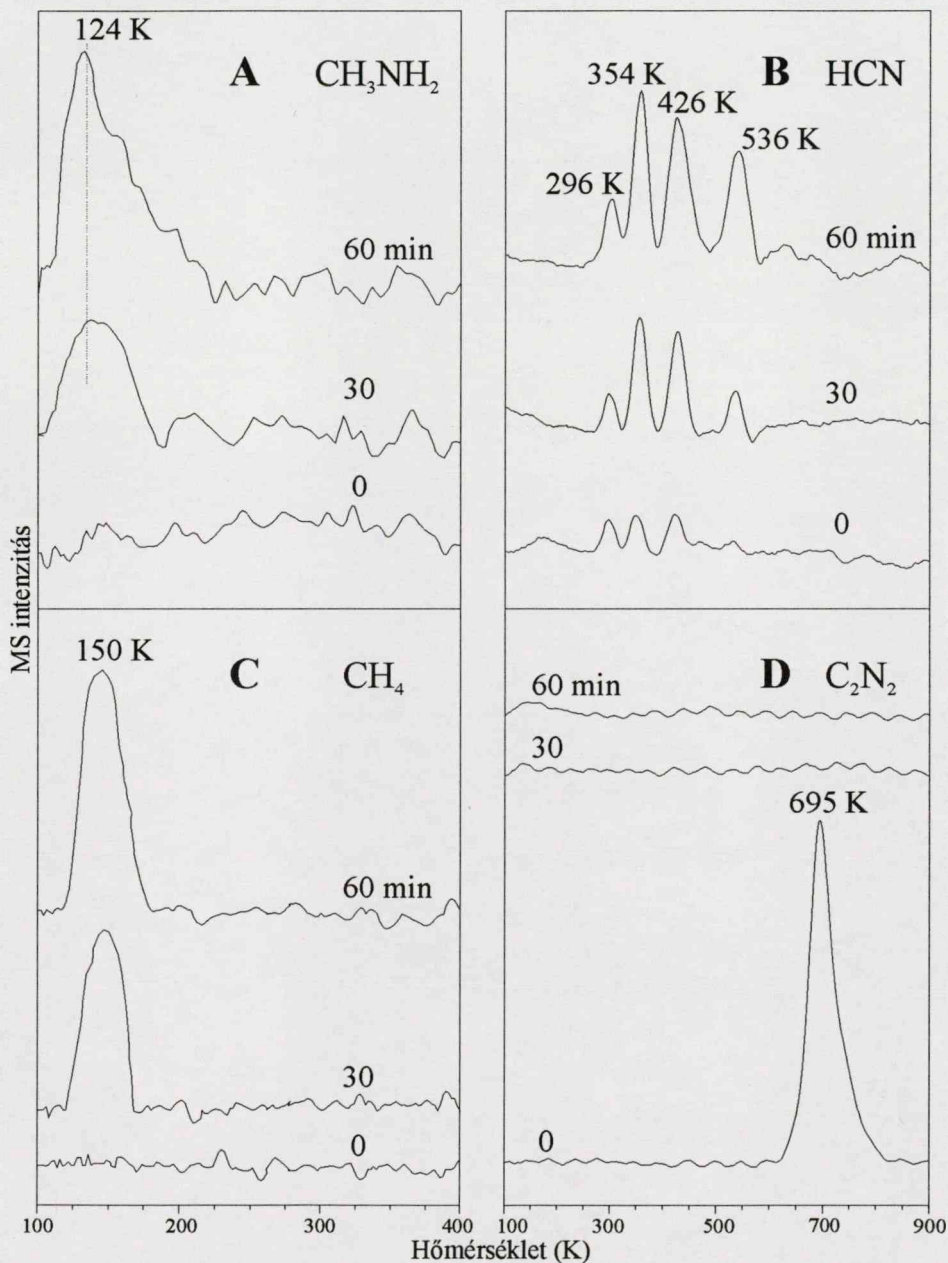
Az UV-bevilágítás egyik legfontosabb hatásaként a TPD termékek között metilamin (CH₃NH₂) mutatható ki amu 31 és 17 tömegszámoknál (10. A ábra). A magasabb

hőmérsékletek felé kiszélesedést mutató deszorpciós csúcs $T_p = 124$ K hőmérsékleten jelenik meg, amely jó egyezésben van a CH_3NH_2 Rh(111) felületen végrehajtott adszorpciós kísérletekben kapott eredményeivel¹⁴¹. A CH_3NH_2 alacsony hőmérsékleten bekövetkező deszorpciója deszorpció-kontrollált folyamatra utal, azaz a CH_3NH_2 a bevilágítás közvetlen eredményeként, vagy a tautomer formaldehid-metilhidrazonból keletkezik termikus bomlás révén. Az 1471 cm^{-1} sáv a CH_3NH_2 $\delta_a(\text{CH}_3)$ deformációs rezgéséhez rendelhető, és a többi megfigyelt vibrációs sáv is közel van a CH_3NH_2 alaprezgéséhez¹²³. De ezek és az azometán sávjai annyira közel vannak egymáshoz, hogy a RAIRS spektrumok alapján nem lehetséges egyértelműen megmondani, hogy 90 K-en a bevilágítás közvetlen hatása eredményeként keletkezik-e CH_3NH_2 . CH_3NH_2 csak 124 K alatt képződhet (a molekula deszorpciós hőmérséklete alatt), mivel bevilágítás nélküli kísérletekben képződése nem figyelhető meg. Ez arra utal, hogy 124 K felett a gyanított köztitermék, HN-CH_3 dehidrogéneződése NCH_2 -vé gyorsabb folyamat, mint a hidrogéneződési lépés CH_3NH_2 irányába.

C_2N_2 , amely a „sötét” kísérletekben a fő deszorpciós termék volt, már viszonylag rövid UV-bevilágítást követően sem detektálható (10. D ábra). A bevilágítást követően a HCN mennyisége azonban jelentős mértékben nő (10. B ábra), deszorpciós csúcsai $T_p = 296, 354, 426$ és 536 K hőmérsékleteken jelennek meg. A N_2 és a H_2 deszorpciós jellemzői gyakorlatilag nem változnak, csupán mennyiségük csökken kismértékben. A C_2N_2 termék deszorpciójának eltűnése a felületi CN-csoportok számának csökkenésével magyarázható. Az azometán jelentős része tautomerizálódik és/vagy CH_3NH_2 -re bomlik az UV-fény hatására 90 K-en. A keletkezett CH_3NH_2 további disszociáció nélkül deszorbeálódik a felületről. Így bevilágítás és felfűtés után a CN-csoportok felületi koncentrációja annyira kicsi, hogy a korábbi vizsgálatokkal összehangban a $\text{C}\equiv\text{N}$ kötés szakadása megy végbe¹³¹. A HCN deszorpciót ábrázoló spektrum összetettségét okozó tényezők nem ismertek minden részletükben, de a H és a CN-tartalmú részecskék felületi koncentrációjától érzékenyen változnak.

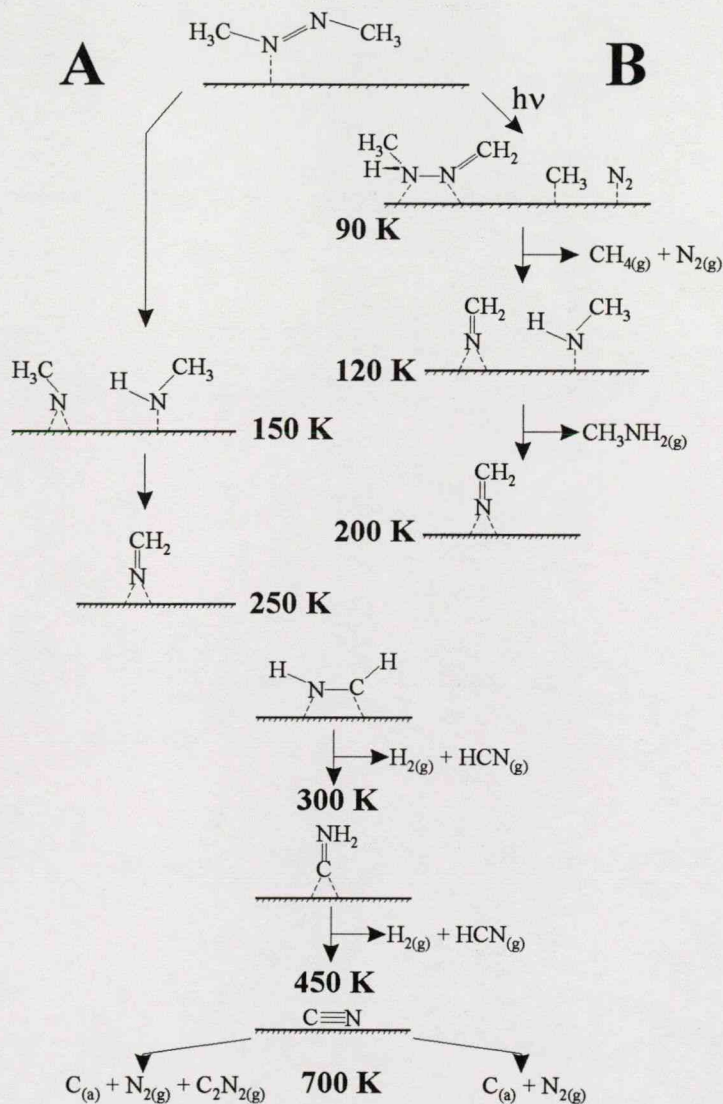
Az UV-bevilágítás további fontos hatása a CH_4 deszorpciós termék megjelenése (10. C ábra). A deszorbeálódó CH_4 mennyisége nő a bevilágítási idő növekedésével, jelezve az azometán gázfázisú fotokémiai bomlásához¹⁴² hasonlóan a C-N kötés szakadását. A CH_4 képződésének első lépése adszorbeált CH_3 keletkezése, amit a 2920 cm^{-1} sáv megjelenése is jelez az 9. ábrán. A CH_3 hidrogéneződik más CH_3 részecskék bomlásából származó H-nel, a keletkező CH_4 150 K közelében deszorbeálódik a felületről⁹². A fotolitikus bomlás jeleként a bevilágítási kísérlet során izoterm (90 K)

körülmények között a gázfázisú N_2 -jel intenzitásának növekedése tapasztalható. Yates és munkatársai szerint csak a *transz*-azometán ad fotolitikus bomlása során CH_4 -t Pd(111) felületen végrehajtott kísérleteik alapján¹³⁰. Esetünkben a kemiszorbeált réteg (monoréteg) UV-bevilágítása után tapasztalt CH_4 -képződés megerősíti azt a korábbi megállapításunkat, hogy az azometán Rh(111) felületen monoréteges borítottság esetén is *transz* formában adszorbeálódik. Ezzel ellentétben Pd(111)¹²⁵, Pt(111)¹²³ és Mo(110)¹²⁶ felületeken az azometán kemiszorpciója csak *cisz* formában történik.



10. ábra 1 ML Rh(111) felületen adszorbeált azometánból származó termékek TPD-spektruma az UV bevilágítási idő függvényében. A minta besugárzása 90 K-en történt.

A RAIRS spektrumokon is változás tapasztalható az UV bevilágítást követő felfűtés során (8. B ábra szaggatott vonallal jelzett spektrumai). 150 K hőmérsékleten két egymásba olvadó szélesebb sáv jelenik meg 1350 cm^{-1} körül. Ennek félértékszélessége 265 K felett csökken, és a sáv 300 K-től nem detektálható. Az 1408 cm^{-1} hullámszámnál látható sáv bevilágítás után jelentősen alacsonyabb hőmérséklettől kezdődően látható (150 K). 265-300 K között ez a legintenzívebb vibrációs átmenet, míg az 1395 cm^{-1} sáv ebben a hőmérséklettartományban már nem detektálható. Bevilágítás nélküli kísérletekben a fenti két sáv megjelenése és eltűnése fordított sorrendben következik be.



11. ábra Rh(111) felületen adszorbeált azometán adszorpciója, valamint (A) termikus és (B) fotoindukált bomlásának reakciósémája

Arra a következtetésre juthatunk, hogy a fotoreakció révén keletkezett tautomer termikus bomlásának mechanizmusa 300 K felett nem különbözik az azometántól. A

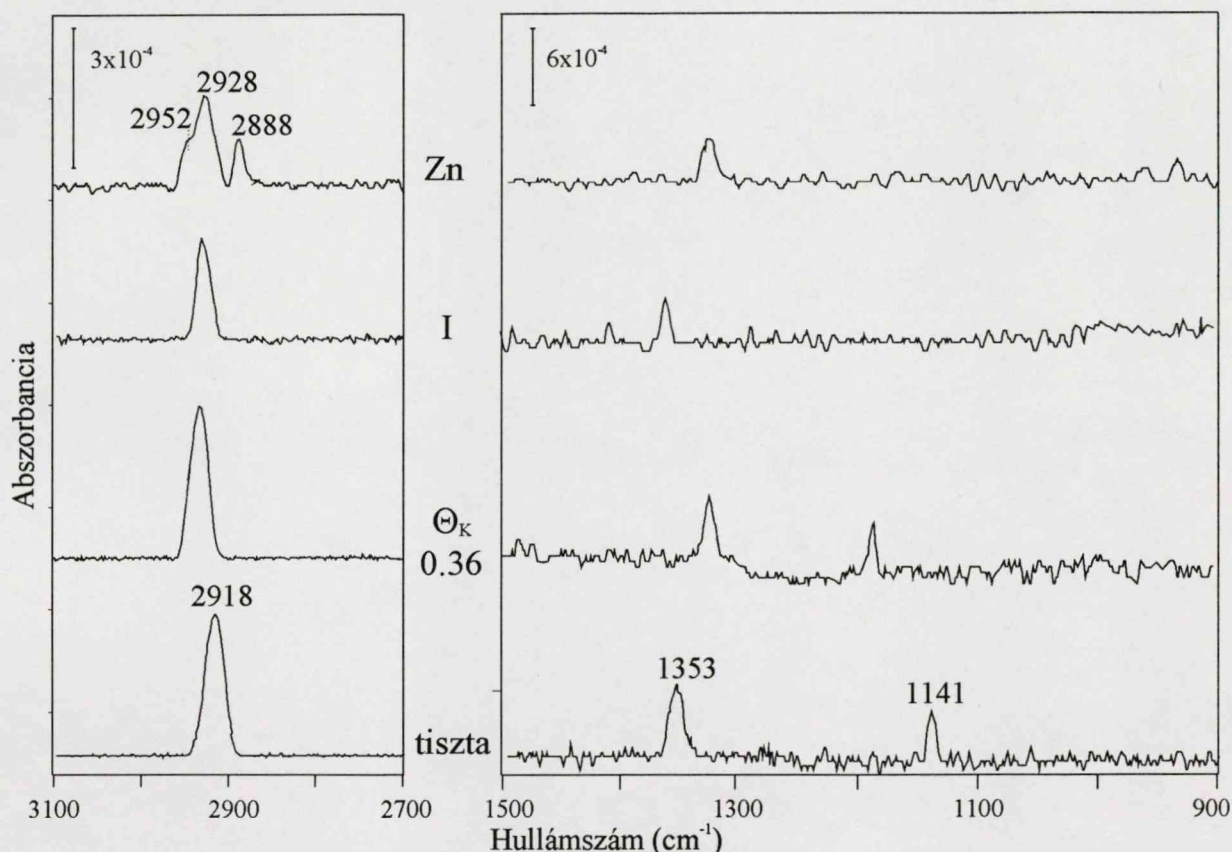
tautomer N-N kötésének disszociációja HN-CH_3 és N=CH_2 termékeket ad. Ez utóbbi, vagy ennek tautomer alakja (HN=CH) felelős az 1408 cm^{-1} sáv megjelenéséért (ez a sáv csak 250 K felett jelent meg a „sötét” kísérletben). HN-CH_3 részleges dehidrogéneződése során feltehetőleg $(\text{H})\text{N=CH}_2$ keletkezik, ahogyan ezt az 1398 cm^{-1} sáv eltűnése és az 1408 cm^{-1} sáv intenzitásának növekedése jelzi. 300 K felett az $(\text{H})\text{N=CH}_2$ részecske a „sötét” kísérlethez hasonlóan átalakul CNH_2 -vé (aminometilidin). A bevilágítási és a „sötét” kísérletek közötti különbség 300 K felett pusztán annyi, hogy a CNH_2 - és a CN -csoportok mennyisége bevilágítás után kisebb, amit a C_2N_2 hiánya jelez a TPD spektrumokon. Az azometán UV-indukált átalakulása és az azt követő felfűtés molekuláris változásai az 11. ábrán láthatók. Feltételezhetjük, hogy adszorbeált állapotban is az első lépés a folyadékfázishoz¹⁴³ hasonlóan a fotoindukált *tansz-cisz* izomerizáció. RAIRS mérések azonban ezt nem támasztják alá, ugyanis *cisz*-azometánt nem sikerült kimutatni, hanem a fotoindukáció révén tautomerizáció játszódik le.

Az azometán termikus bontása a többi vizsgált fémfelülethez hasonlóan egy új reakcióúton megy végbe, kizárólagos a N=N kötés szakadása. UV-bevilágítás hatására a C-N kötés szakadása is megfigyelhető, a termék azonban nem csak adszorbeált CH_3 -csoport. A koadszorbeátumok magasabb hőmérsékleten bekövetkező kémiai átalakulásai, és ezek termékei nem teszik lehetővé a CH_3 -csoport viselkedésének alaposabb tanulmányozását, azaz adszorbeált azometán sem termikus, sem fotoindukált bontása nem alkalmas $\text{Rh}(111)$ felületen CH_3 -csoport előállítására.

4.2 ADALÉKANYAGOK HATÁSA Rh(111) FELÜLETEN ADSZORBEÁLT CH₃-CSOPORT ÁTALAKULÁSÁBAN

4.2.1 K, Zn és I hatása

Adszorbeált azometán termikus bontása az előzőekben látottak szerint nem alkalmas CH₃-csoportok nagy tisztaságú előállítására. Ezért P. C. Stair és munkatársai által kifejlesztett módszerrel, azometán gázfázisú pirolízisével állítottunk elő CH₃-csoportot^{21,22}, amelynek adszorbeált fázisban zajló átalakulását tanulmányoztuk koadszorbeátumok jelenlétében Rh(111) felületen.

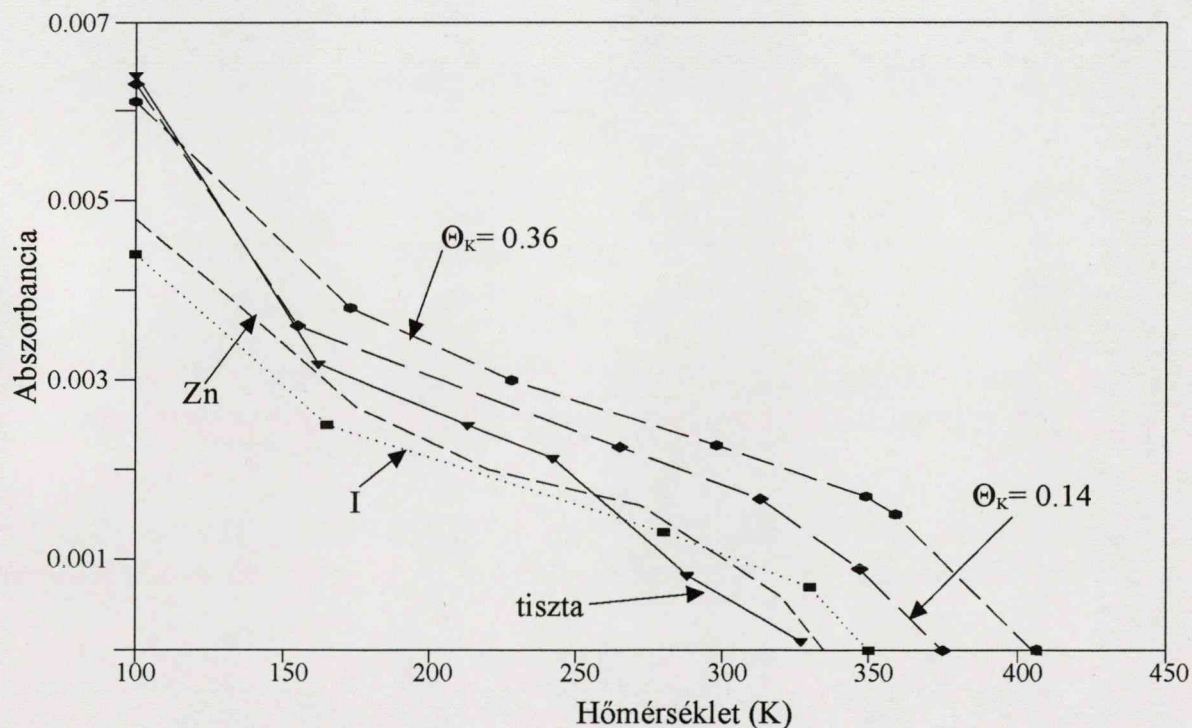


12. ábra Tiszta és módosított Rh(111) felületen adszorbeált CH₃ RAIRS spektruma

A tiszta Rh(111) felületen 100 K-en adszorbeált CH₃-csoportok RAIRS spektruma a 12. ábrán látható. Az abszorpciós sávok 2918 cm⁻¹ ($\nu_a(\text{CH}_3)$), 1353 cm⁻¹ ($\delta_a(\text{CH}_3)$) és 1141 cm⁻¹ ($\delta_s(\text{CH}_3)$) hullámszámnál jelentkeznek. Ezek a sávok az előző fejezetben közölt azonosítás alapján lényegesen különböznek az adszorbeált azometán sávjaitól, egyben igazolva azt, hogy az adszorbeált CH₃-csoport vibrációs átmeneteihez rendelhetők.

A K-expozíciót a minta szobahőmérsékletű állapotában hajtottuk végre úgy, hogy a K-forrásként használt fűtött SAES-getter és a minta távolsága 2 cm volt. A K-

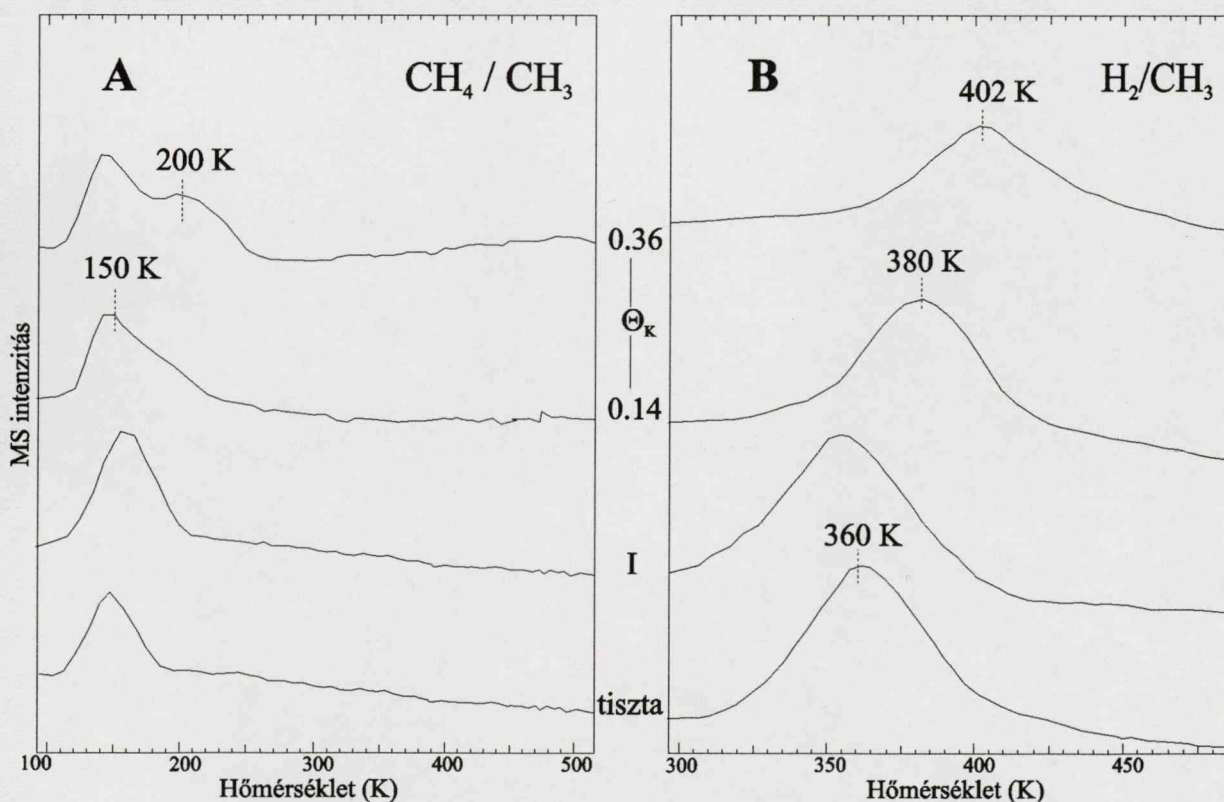
borítottság LEED, AES és TPD mérések együttesével határozható meg nagy pontossággal. Az eredményeket összevetve az adódik, hogy 1 monoréteg K Rh(111) felületen $5.8 \cdot 10^{14}$ atom/cm² felületi sűrűségnek felel meg, azaz $\Theta_K = 0.36$ ML¹⁴⁴. Ennek megfelelő mennyiségű K adszorpciója ~3.6 eV-tal csökkenti a felület kilépési munkáját. CH₃-gyök adszorpciója a K-mal borított felületen a tisztáéhoz nagyon hasonló RAIRS spektrumokat eredményez, csupán a csúcspozíciók kismértékű eltolódása figyelhető meg (12. ábra). A következő lépésben az adszorbeált réteget különböző hőmérsékletekre fűtöttük fel, majd miután a minta újból visszahűlt 100 K-re, RAIRS spektrumokat vettünk fel. A 13. ábrán látható, hogy 150 K-re való felfűtés mind a tiszta, mind a K-mal borított minták esetében is a CH₃-csoportra jellemző CH vegyértékrezgések intenzitásának csökkenését eredményezi. A csökkenés mértéke és a sávok eltűnésének hőmérséklete érzékenyen függ a K-borítottságtól. Tiszta felületen 300-320 K között, $\Theta_K = 0.14$ ML esetében 375 K, $\Theta_K = 0.36$ ML borítottságnál 410 K hőmérséklet felett a $\nu_a(\text{CH}_3)$ rezgés nem detektálható. Ez a K CH₃-csoportra kifejtett erős stabilizáló hatására utal.



13. ábra Az adszorbeált CH₃ $\nu_a(\text{CH}_3)$ sávjának abszorbancia-változása a hőmérséklet függvényében

A TPD mérések a korábbiakkal összhangban megerősítik azt, hogy a CH₃-csoport önhidrogéneződik CH₄-é. A CH₄ T_p = 150 K hőmérsékleten deszorbeálódik a felületről (14. A ábra). A CH₃ → CH₄ átalakuláshoz szükséges H a CH₃ lépcsőzetes lebomlásából

származik, de más esetekhez hasonlóan számolnunk kell a háttérgázból adszorbeálódott H hatásával is. A H_2 deszorpciója $T_P = 360$ K hőmérsékleten figyelhető meg tiszta felület esetében (14. B ábra), ez az érték egyezik a $H + H$ asszociatív deszorpció Rh(111) felületen talált értékével³⁵. A CH_3 átalakulásának reakciósémája nem változik lényegesen a K-mal borított felületen. C-C kötés kialakulására nincs jel, C_2 deszorpciós termékek a TPD spektrumon nem láthatók és RAIRS spektrumok sem utalnak erre (nem jelenik meg újabb sáv ~ 1100 cm^{-1} körül). A CH_4 $T_P = 150$ K deszorpciója K-mal borított felületen megfigyelhető, de egy magasabb hőmérsékletű deszorpciós állapot is megjelenik. $\Theta_K = 0.36$ ML esetén $T_P = 200$ K deszorpciós csúcs jól elkülönül az alacsonyabb hőmérsékleten jelentkező állapottól. A CH_3 -csoport K jelenlétében magvalósuló stabilizációja a H_2 -deszorpció magasabb hőmérsékletek felé tolódásában is megmutatkozik ($\Theta_K = 0.14$ ML $T_P = 380$ K $\Theta_K = 0.36$ ML $T_P = 402$ K). Ez a RAIRS eredményekkel összhangban van, de ki kell emelni, hogy 250 K felett CH_4 -képződés még K-mal telített felületről sem tapasztalható, noha a $\nu_a(CH_3)$ sáv jelenléte egyértelműen adszorbeált CH_3 -ra utal. Ez úgy magyarázható, hogy a CH_4 formájában nem deszorbeálódó $CH_{3(a)}$ lépcsőzetesen lebomlik. A bomlás végeredménye $C_{(a)}$ és $H_{2(g)}$, ugyanis H_2 -n kívül más deszorpciós termék nem figyelhető meg.



14. ábra (A) CH_4 és (B) H_2 TPD termékek CH_3 tiszta és módosított Rh(111) felületen történő adszorpciója után.

A K stabilizáló hatásának tisztázása céljából Zn és I koadsorbeátumok jelenlétében is megvizsgáltuk a CH_3 átalakulását. Zn-atomokat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ 100 K-en végrehajtott adszorpciójával és az adszorbeált réteg 500 K-re való felfűtésével állítottunk elő. Ez az eljárás minden szénhidrogén-csoportot eltávolít a felületről, csak Zn és kis mennyiségben C marad a felületen 500 K felett¹⁴⁵. Adszorbeált I előállítása nagy fajlagos I-tartalmú vegyület, CH_2I_2 100 K-en végrehajtott adszorpciója és az azt követő 600 K-re történő fűtése révén állítható elő³².

Adszorbeált Zn a Rh(111) felület kilépési munkájának ~ 0.3 - 0.4 eV csökkenését eredményezi. A Zn adszorbeátummal borított Rh(111) felületen adszorbeált CH_3 -csoport RAIRS spektruma a 12. ábrán látható. A $\nu_a(\text{CH}_3)$ rezgés a tiszta felülethez képest kicsit magasabb hullámszámnál, 2928 cm^{-1} -nél jelentkezik. A felfűtés során a sáv intenzitása már 155 K-re való megfűtéskor is csökken, és gyakorlatilag a tiszta felület esetében kapott hőmérséklettel azonos értéken tűnik el (13. ábra). Azonban a CH_3 -csoport jellemző vibrációs sávjai mellett új sávok is megjelennek a 100 K-en felvett RAIRS spektrumokon 2952 és 2888 cm^{-1} hullámszámnál. Ugyanezek a sávok detektálhatók Pt(111) felületen adszorbeált $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ esetében¹⁴⁶, ami alapján a fenti sávok Zn-hez kötött CH_3 -csoport vegyértékrezgéseinek tulajdoníthatók. 155 K-re fűtve a mintát a 2888 cm^{-1} sáv 2905 cm^{-1} -re tolódik, a 2952 cm^{-1} sáv pozíciója azonban nem változik. Mindkét sáv $\sim 350\text{ K}$ közelében tűnik el, összhangban a $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ és Zn-CH_3 Pt(111) felületen tanúsított termikus stabilitásával¹⁴⁶, megerősítve a Rh(111) felületen talált sávok azonosítását.

Rh(111) felületen adszorbeált I-réteg kilépési munkája 0.5 eV -tal alacsonyabb a tiszta felülethez viszonyítva. CH_3 -csoport adszorpciója ezen a felületen ugyanazokat az IR elnyeléseket eredményezi, mint tiszta felületen, de kisebb intenzitással (12. ábra). Különösen a deformációs rezgések intenzitása csökken, ami az Ag(111) felületen tapasztaltakhoz hasonlóan dipól-kioltással magyarázható⁶⁴. A tiszta felülettel összevetve a $\nu_a(\text{CH}_3)$ rezgés 340 K -ig, mintegy 25 K -nel magasabb hőmérsékletig detektálható (13. ábra). A TPD mérésekben talált $T_p = 160\text{ K}$ CH_4 - és $T_p = 350\text{ K}$ H_2 -deszorpció csúcsok jól egyeznek a tiszta felületen mért értékekkel (14. ábra). Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az adszorbeált I elhanyagolható mértékben befolyásolja a CH_3 -csoport felületi reakcióit és termikus stabilitását.

A K hatásának értelmezéséhez a bevezető (2.2.3) alfejezetben már említett lehetséges módosító hatásokat kell figyelembe vennünk. Az elektronszerkezet megváltozása, erős kölcsönhatás a CH_3 -csoport és a K között, illetve felületi szabad Rh-

atomok blokkolása révén fejtheti ki a K hatását. A K a felületi atomok elfoglalásával kétségtelenül gátolja a reakció előrehaladását, mivel ahhoz a korábbiak értelmében szabad adszorpciós kötőhelyekre van szükség. Zn- és I-atomok szintén blokkolják a felületet, hatásuk sokkal kisebb, mint a K esetében mért stabilizáció. Ebből arra következtethetünk, hogy erősebb, töltésátmenettel járó kölcsönhatás valósul meg a K esetében. Ez elképzelhető mint direkt töltésátmenet a K-ról az adszorbeált CH₃-csoportra, vagy az elektropozitív K hatására a Rh d-pályáinak és a Ru-C kötés orbitáljának fokozottabb kölcsönhatásaként. A K és a CH₃ közötti erős kölcsönhatásra utal az, hogy a K-CH₃ stabilis vegyület homogén fázisban is ismert¹⁴⁷.

Bár a K jelentős mértékben stabilizálta az adszorbeált CH₃-csoportot Rh(111) felületen, a CH₃ reakcióit nem változtatta meg lényegesen. C₂-termékhez vezető C-C kötés kialakulása nem következik be, a RAIRS spektrumok nem utalnak a CH₃ dehidrogéneződésével keletkező köztitermék felhalmozódására sem, és 250 K felett nem figyelhető meg a CH₄ deszorpciója. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy az adszorbeált K-CH₃ részecske fő átalakulási iránya Rh(111) felületen a CH_{3(a)}-hoz hasonlóan a teljes lebomlás C_(a) + H_{2(g)} összetevőkre.

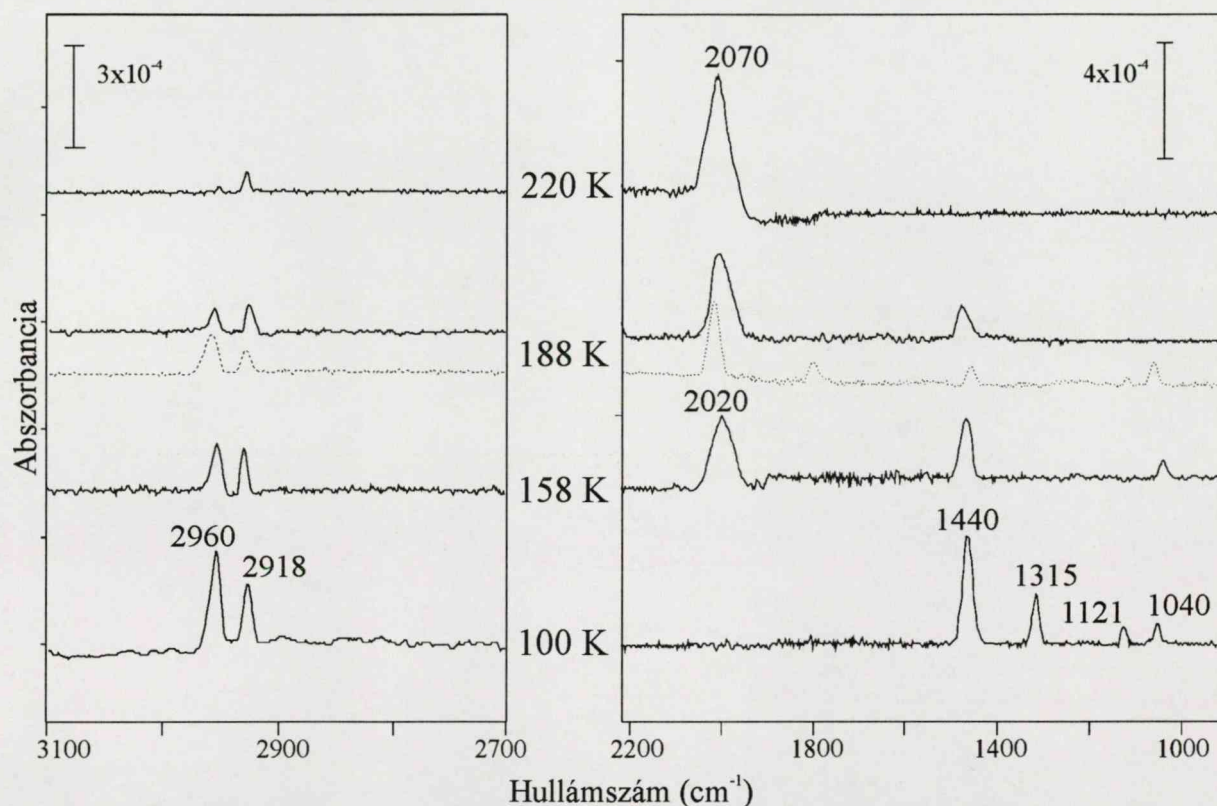
4.2.2 Az adszorbeált O hatása

Az adszorbeált O és akil-csoportok reakciójának értelmezése a 2.2.3 alfejezetben leírtak alapján nem egységes. C. M. Friend és csoportja azt állítja, hogy a reakció csak adszorbeált O és gázfázisú alkil-csoportok között jöhet létre, de kutatócsoportunkban talált UV bevilágítási kísérletek eredményei ennek ellentmondanak. A kérdés tisztázása érdekében RAIRS méréseket végeztünk a Rh(111) felületen adszorbeált CH₃ + O rendszerben.

A 15. ábrán látható a O/Rh(111) felületen adszorbeálódott CH₃-csoport RAIRS spektruma. A CH₃-ra jellemző sávoknál (2918, 1315, 1121 cm⁻¹) nagyobb intenzitású, a metoxi-csoport (CH₃O) jellemző sávok jelennek meg 2960, 1440 és 1040 cm⁻¹ hullámszámnál^{94,148}. Az adszorbeált réteg fokozatos felfűtésével ezek a sávok gyengülnek, 220 K-re fűtve teljesen eltűnnek. 158 K-től kezdődően a sávok intenzitásának csökkenésével párhuzamosan 2020 cm⁻¹-nél a lineárisan kötött CO rezgési átmenete látható. Csaknem ugyanezek a spektrális jellemzők figyelhetők meg abban az esetben is, ha a felületen először CH₃-csoportokat adszorbeáltatunk, majd erre a rétegre vezetünk 100 K-en O₂-gázt (az O_{2(g)} disszociatívén adszorbeálódik Rh



felületeken), ha az egyes adszorbeált részecskék borítottsága külön-külön eléri a 0.3 ML értéket (kis eltolódás és a sávok intenzitásváltozása tapasztalható a különböző helyi koncentrációk és az ezáltal indukált lokális kölcsönhatások miatt). A sávok intenzitáscsökkenése és a lineáris CO sáv megjelenése is az előző kísérletéhez közeli hőmérséklettartományban detektálható, de $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ közelében a hármas szimmetriájú üregben adszorbeálódó CO sáv is megjelenik CH_3 preadszorpciója esetén. Ennek oka a nagyobb felületi borítottság, és az adszorbeált részecskék közötti kölcsönhatás.



15. ábra CH_3 adszorpciója O-nel borított Rh(111) felületen 100 K-en, illetve az adott hőmérsékletre való felfűtés után kapott RAIRS spektrumok. A szaggatott vonal a CH_3 -mal preadszorbeált és 190 K-re felfűtött felület RAIRS spektrumát jelzi.

TPD mérésekkel a következő deszorpciós termékeket találtuk: CO ($T_p = 395 \text{ K}$), H_2O ($T_p = 160$ és 250 K), CO_2 ($T_p = 320 \text{ K}$). Ezek a TPD termékek kaphatók CH_3OH Rh(111) felületen való adszorpciója után¹⁴⁹, megerősítve a 100 K-en megjelenő új RAIRS sávok CH_3O -hoz való rendelését. Ezek szerint CH_3O keletkezik az adszorpció sorrendjétől függetlenül CH_3 és O felületi reakciójában, aminek feltétele a részecskék diffúziója az adszorbeált rétegben. A felületi diffúzióra utal a CH_3O képződésének erős borítottságfüggése.

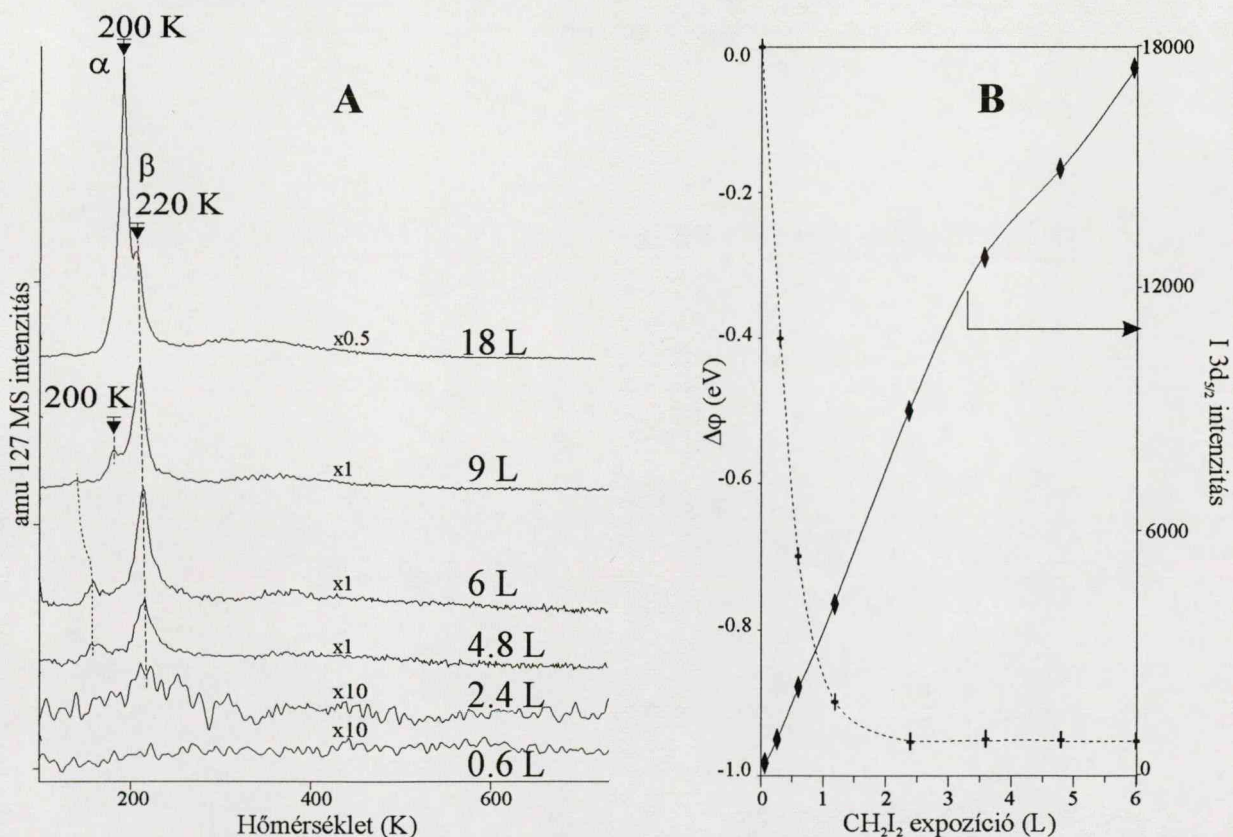
A koadsorbeátumok adszorbeált CH_3 átalakulásában kifejtett hatását értelmezve megállapíthatjuk, hogy a K és az O elsősorban mint reakciópartner vesz részt a

kölcsönhatásban. Az adszorbeált O-val alkotott CH_3O kémiai átalakulása gyökeresen különbözik a CH_3 -csoportétól, míg a K- CH_3 részecske gyakorlatilag belső átrendeződés nélkül, a K-C ionos jellegű kötés mentén bomlik. Zn koadszorbeátummal is képes a CH_3 -csoport reakcióba lépni, de az így keletkező vegyület termikus stabilitása kicsi. A Zn így elsősorban a I-hoz hasonlóan a felületi kötőhelyek blokkolása révén fejt ki hatását. A I blokkoló hatása az általunk alkalmazott borítottságviszonyok esetén nem eredményezi a CH_3 -csoport tiszta Rh(111) felületen nem tapasztalt reakcióinak megjelenését. Ez alapján további kísérleteinkben jodoszármazékot használtunk a felületi alkil-csoportok előállítására, de tudva azt, hogy az adszorbeált I a blokkoló hatása révén fontos szerephez juthat diffúziókontrollált és helyspecifikus reakciókban.

4.3 CH₂I₂ ADSZORPCIÓJA ÉS ÁTALAKULÁSA RU(001) FELÜLETEN

4.3.1 CH₂I₂ kötémódja az adszorbeált fázisban

CH₂I₂ adszorpcióját Ru(001) felületen 110 K-en hajtottuk végre. Kis expozíciók esetén a CH₂I₂ molekuláris deszorpciója nem figyelhető meg, csak 2.4 L expozíciótól kezdődően jelenik T_p= 220 K hőmérsékleten a β állapot (16. A ábra). Ez a csúcs az expozíció növelésével telítési értéket ér el, 6 L felett a csúcs alatti terület nem nő tovább. 9 L expozíciótól egy alacsonyabb hőmérsékletű deszorpciós állapot is megjelenik T_p= 200 K hőmérsékleten (α). Ez az állapot az expozíció növelésével monoton nő. Ugyanaz a lefutás tapasztalható amu 127, 141 és 268 tömegszámokat követve (M= 268 g/mol). Ez alapján a magasabb hőmérsékletű deszorpciós állapotot (β) a kemisorbeált CH₂I₂ molekulákhoz, az alacsonyabb hőmérsékletűt (α) a fizisorbeált réteghez rendeljük.



16. ábra (A) CH₂I₂ deszorpciója és (B) Δφ és a I 3d_{5/2} jel intenzitásának változása az expozíció függvényében

A CH₂I₂ deszorpciós viselkedése segítségével teremtjük meg az expozíció és a borítottság közötti kapcsolatot. A 16. B ábrán látható, hogy az expozíció és a I 3d_{5/2} integrált terület között lineáris összefüggés áll fenn, jogos tehát egy kitüntetett ismert

összetartozó értékpárból a más borítottságokra történő extrapolálás. A I 3d_{5/2} XPS jel csúcs alatti területe ugyanis a felületen adszorbeált minden I-tartalmú vegyületet magába foglalja az aktuális kémiai állapotától függetlenül. Definíciószerűen a monoréteges borítottsághoz jutunk annál az expozíciónál, amely után a multiréteges állapotra jellemző deszorpciós csúcs még nem jelentkezik, azaz esetünkben 6 L expozíciónál érjük el az első réteg telítődését.

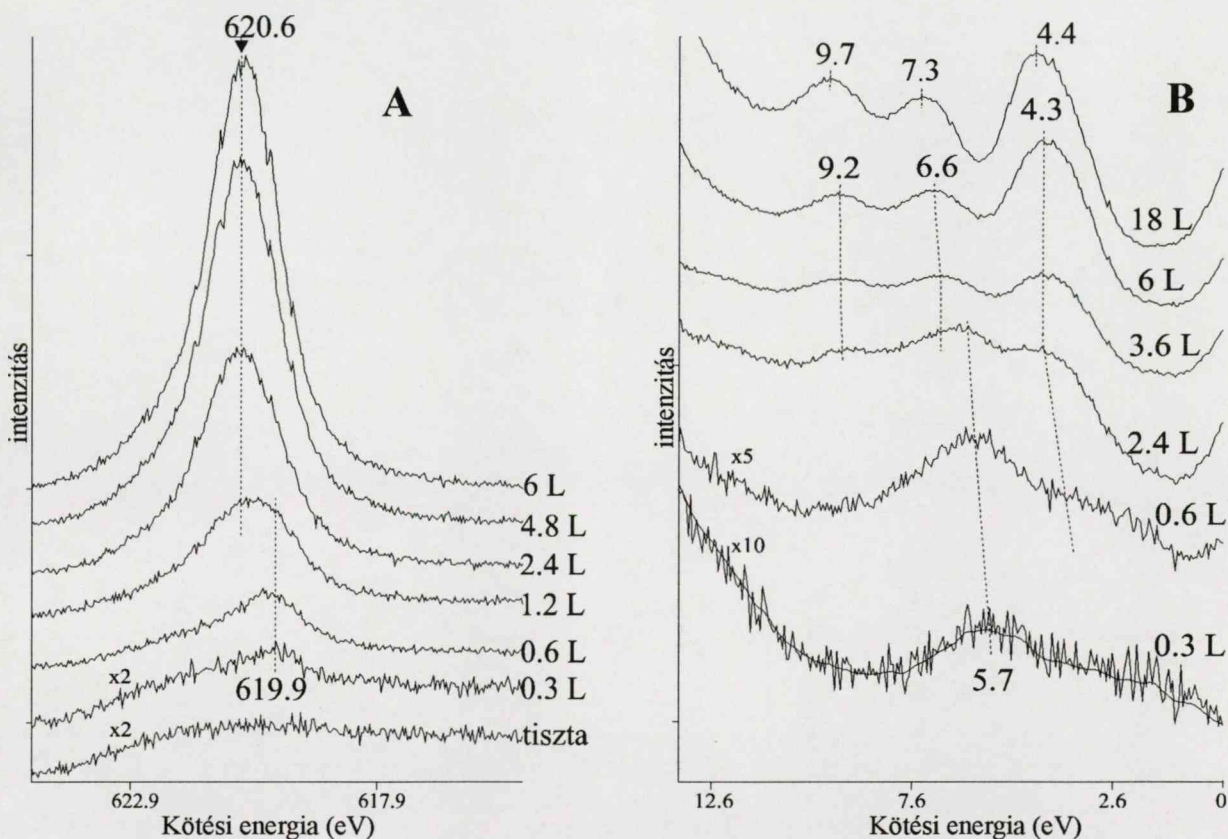
A I 3d_{5/2} XPS jelet az expozíció függvényében tanulmányozva azt vehetjük észre, hogy a kötési energia értéke 619.9 eV-ról 620.6 eV-ra nő a monoréteges borítottság elérésekor (17. A ábra). Ennek az eltolódásnak az értelmezése más I-tartalmú vegyületek tanulmányozásából ismert, a molekuláris, illetve a disszociatív adszorpcióra utal^{4,5,6,7}. Az 1.2 L alatti expozíciók esetén megfigyelt 619.9 eV csúcs a I_(a)-ra jellemző, az expozíció növekedésével 620.6 eV-nál előálló csúcs adszorbeált CH₂I₂ molekulaként azonosítható. A csúcsok dekonvolúciós felbontása, és az így kapott csúcs alatti területek integrálásából megállapítható, hogy a felületen megkötődött molekulák hány százaléka adszorbeálódik disszociatíven, illetve molekulárisan. A 2. táblázat adataiból látható, hogy az expozíció növelésével a molekuláris megkötődés válik egyre dominánsabbá. 2.4 L expozíció felett gyakorlatilag kizárólagosan a molekuláris adszorpcióval számolhatunk. A legkisebb expozíciók esetén azonban nagyobb a disszociatíven megkötődött molekulák aránya, de a teljes disszociatív adszorpció nem érhető el. Megjegyzendő, hogy monoréteges borítottság felett a I 3d_{5/2} sáv az alacsonyabb kötési energiák irányába tolódik el. Ez az eltolódás azonban nem a C-I kötés szakadásával, hanem a multirétegen belüli dipól-dipól kölcsönhatásokkal magyarázható.

CH ₂ I ₂ exp. (L)	molekuláris %	disszociatív %
0.3	50	50
0.6	60	40
1.2	83	17
2.4	97	3
6	95	5

2. táblázat CH₂I₂ adszorpciójának jellege a megkötődött anyagmennyiség százalékában

A megkötődés molekuláris, illetve disszociatív jellege összefüggésbe hozható, a 17. B ábrán látható He(I) UPS spektrumok változásával. 0.3 L CH₂I₂ adszorpcióját követően a tiszta Ru(001) felület spektrumát kivonva csak egyetlen sáv detektálható 5.7 eV-nál. Ez a sáv a CH₂I₂ felületi borítottságának növekedésével fokozatosan eltűnik, helyette újabb sávok jelennek meg 4.3, 6.6, 9.2 és 13 eV-nál. Ezek a multiréteges

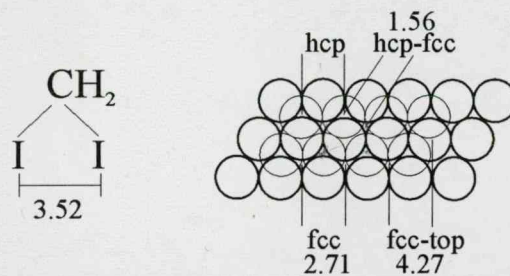
borítottság elérésekor veszik fel végleges értéküket: 4.4, 7.3, 9.7 és 13.0 eV. Ez utóbbi sávok és a relatív intenzitásviszonyok a gázfázisú CH_2I_2 fotoelektron-spektrumához állnak igen közel, ami alapján a következő molekulánívókhöz rendelhetők: $(2b_1, 3b_2, 1a_1, 4a_1)$, $(2b_2, 3a_1)$, $1b_1$ és $2a_1$ ¹⁵⁰. A kisebb borítottságok esetén tapasztalt alacsonyabb értékek a felület perturbáló hatásának tulajdoníthatók. A 0.3-0.6 L expozíció között megfigyelhető 5.7- 5.4 eV sáv a disszociatív megkötődés eredményeként a felületen adszorbeálódott I és CH_2 részecskékhez rendelhető, ennek bizonyítása az adszorbeált réteg termikus bontásával lehetséges.



17. ábra (A) I $3d_{5/2}$ XPS és (B) He(I) UPS spektrumok különböző CH_2I_2 expozícióknál

A CH_2I_2 molekulák adszorbeált rétegen belüli megkötődéséről nyújt hasznos információt a felület kilépési munkájának adszorpció hatására bekövetkező változása ($\Delta\phi$). A 16. B ábrán látható, hogy a CH_2I_2 molekulák 110 K-en történő adszorpciója $\Delta\phi$ jelentős változásával jár együtt. Ez a változás jellemző a szénhidrogén-halogenidekre, az adszorpció geometriájára enged következtetni. A csökkenés mértéke 0.96 eV Ru(001) felületen, ezt az értéket a monoréteges borítottság felének elérésekor, 3 L expozíció után kapjuk meg. Hasonló mértékű változás volt tapasztalható Pd(100) ($\Delta\phi = -0.85$ eV)³¹ és Rh(111) ($\Delta\phi = -0.75$ eV)³² felületen is. Sokkal kisebb azonban a megfigyelhető változás Cu(100) felületen^{28,63}, ami feltehetőleg a szubsztrátumok különböző

polarizálhatóságával áll kapcsolatban. Az azonban szubsztrátumtól függetlenül figyelhető meg, hogy a CH_3I adszorpciója $\Delta\phi$ csaknem kétszer akkora változását eredményezi, mint a CH_2I_2 . Ru(001) felületen adszorbeált CH_3I monoréteges borítottság esetén $\Delta\phi = -1.54$ eV változást okoz a CH_2I_2 $\Delta\phi = -0.96$ eV változásával szemben. Ennek magyarázata a két molekula különböző permanens dipólusmomentumában keresendő ($\mu(\text{CH}_2\text{I}_2) = 1.08$ D $\mu(\text{CH}_3\text{I}) = 1.62$ D). A permanens dipólok adszorpciójuk révén megbontják a felület szimmetrikus töltéseloszlását és elektromos kettősréteget hoznak létre. $\Delta\phi$ csökkenése arra utal, hogy a pozitívabb súlypont mutat a vákuum-oldalra, az adszorpció a negatívabb I-atomon keresztül történik. A permanens dipól nagyobb értéke az esetek többségében maga után vonja a nagyobb töltésszeparáció miatt $\Delta\phi$ jelentősebb mértékű változását is, ahogyan CH_3I és CH_2I_2 összehasonlításából látható.



18. ábra A CH_2I_2 két I atomjának és a Ru(001) felület kötőhelyeinek távolsága (Å)

CH_3I esetében a monoréteges borítottság elérése szükséges ahhoz, hogy megkapjuk $\Delta\phi$ minimális értékét. Ru(001) felületen a borítottság további növelése a CH_3Br és CH_3Cl -hez hasonlóan $\Delta\phi$ kismértékű növekedését eredményezi, ami a kondenzált fázisban tapasztaltaknak megfelelően a dipólok antiparallel elrendeződésére utal a multirétegben^{37,151}. CH_2I_2 esetében növekedés nem figyelhető meg monoréteges borítottság elérése után sem, és a 16. B ábrán látható módon a monoréteges borítottság elérése előtt állandósul $\Delta\phi$ értéke. Ez összhangban van a Pd(100)³¹ és a Cu(100)^{28,63} felületen tapasztaltakkal. A CH_2I_2 molekula ideális geometriája és a Ru(001) felület szerkezete nem felel meg pontosan egymásnak. A CH_2I_2 molekulák számára a C_{2v} szimmetria szerinti kötődés lenne az ideális, kiegészítve azzal, hogy mindkét I-atomjukkal a hármas szimmetriájú üregeket foglalják el. A 18. ábrán látható módon a CH_2I_2 molekula I-atomjainak egyensúlyi távolsága 3.52 Å, a Ru(001) felület szomszédos hármas üregeinek távolsága 2.71 Å. Ez azt jelenti, hogy az adszorbeált állapotban mindenképpen megbomlik a C_{2v} szimmetria azáltal, hogy

- i. nem egyenértékű kötőhelyekhez kötődik a molekula két I-atomja

ii. a molekula feszült struktúrában adszorbeálódik.

Ha a molekula két I-atomja hármasszimmetriájú kötőhelyen (üregben), illetve „egy-atom-tetején” foglal helyet, akkor az adszorbeált CH_2I_2 C_2 -tengelye nem párhuzamos a felület normálisával, ami az effektív dipólusmomentum csökkenését eredményezi. Jól vezető fémfelületeken a tükröltések indukálódása miatt csak a permanens dipólusmomentum felületre merőleges komponense nem válik zérussá, azaz

$$\mu' = \mu \cdot \cos\alpha$$

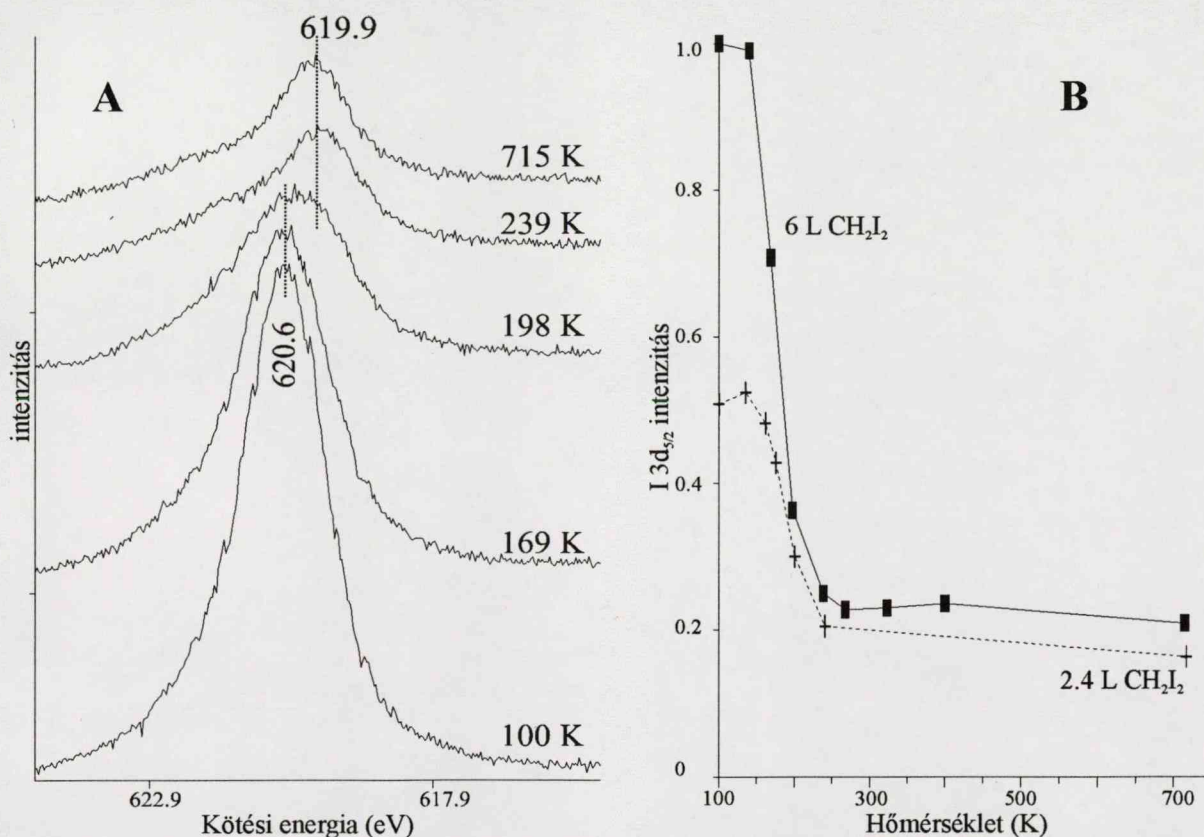
ahol μ' a merőleges összetevő, μ a permanens dipólusmomentum, α a felület normálisa és a molekula tengelye által bezárt szög. A felületi borítottság növekedésével egyre nagyobb a valószínűsége annak, hogy a molekulák döntött pozícióban kötődnek meg a felületen, ami $\Delta\varphi$ kisebb mértékű változását eredményezi. Figyelembe véve a CH_2I_2 viszonylag kis permanens dipólusmomentumát, ez magyarázza, hogy 3 L expozíció felett $\Delta\varphi$ nem változik tovább.

A hármasszimmetriájú kötőhelyek elfoglalása csak úgy következhet be, ha a CH_2I_2 molekulákban a C-I kötésszög 114° -ról 180° -ra nő, és ezzel egyidejűleg a C-I kötés is megnyúlik. A kötésgeometria megváltozásával egyidejűleg a molekula pozitív parciális töltésű C-centruma is nyitottabbá válik nukleofil támadó reagensek számára. A molekula linearizálódása természetesen az effektív dipólusmomentum csökkenésével jár együtt. A kötésszög és a kötéstávolság növekedése, illetve a két I-atom heterogenitása egyaránt az adszorbeált CH_2I_2 nagyfokú relaxációs hajlamát okozza, ami a termikus gerjesztés során az egyik C-I kötés alacsony hőmérsékleten történő szakadásában mutatkozik meg.

4.3.2 CH_2I_2 termikus bomlása

A C-I kötés szakadása XPS mérések szerint 170-200 K között megy végbe, ahogyan ez a 19. A ábrán látható. A $\text{I } 3d_{5/2}$ jel 170 K felett 620.6 eV-ról az atomosan adszorbeált I-ra jellemző 619.9 eV-ra tolódik. A $\text{I } 3d_{5/2}$ jel integrált intenzitása 110 K-től monoton csökkenést mutat a 19. B ábrán látható módon, ami arra utal, hogy a felületről I-tartalmú termékek deszorbeálódnak a multiréteg deszorpcióját megelőzően (a tömbi fázisba történő beoldódás ezen a hőmérsékleten nem megy végbe). 6 L és 2.4 L expozíciókat összehasonlítva észrevehető, hogy 200 K alatt a területcsökkenés a kisebb borítottság esetében kisebb mértékű, de 200 K-től kezdődően a két görbe együtt halad. Ebből arra következtethetünk, hogy 200 K alatt a borítottságtól függően más változások mennek végbe a felületen.

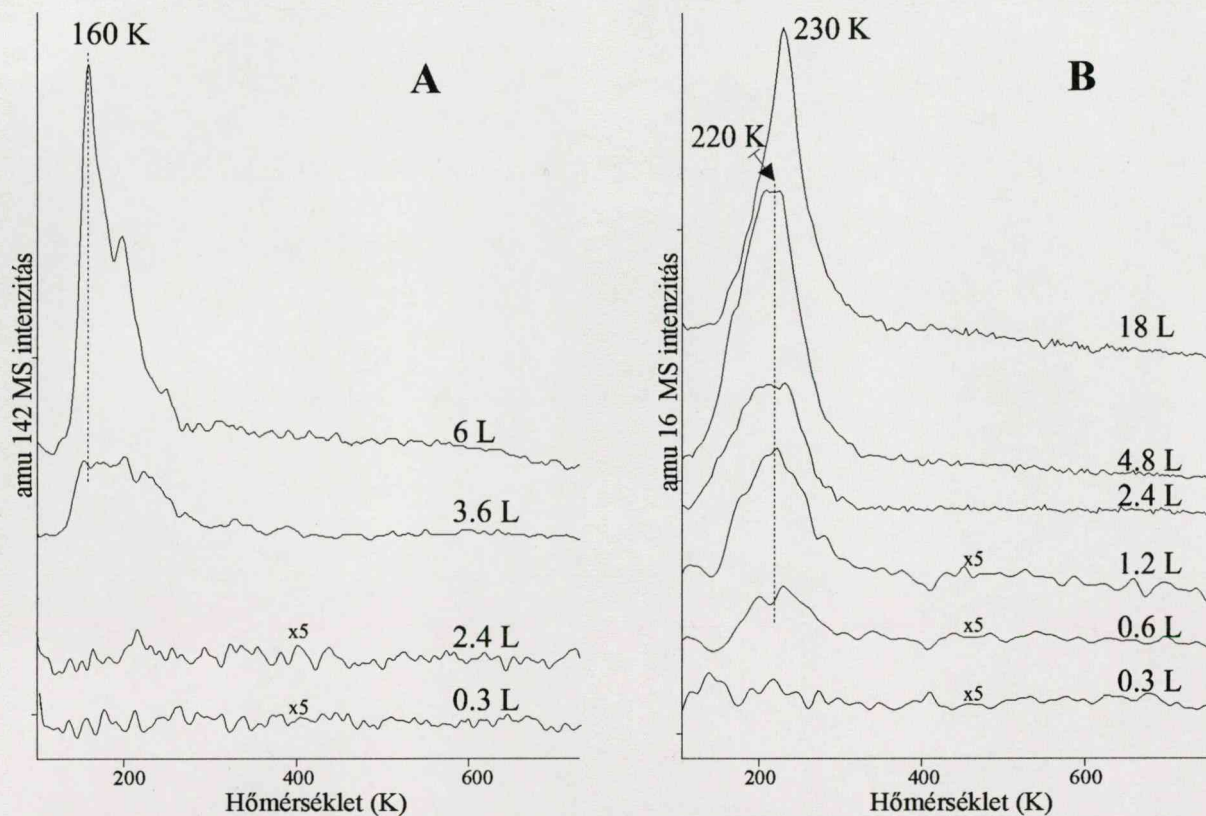
Ezzel összhangban a 16. A ábrán látható amu 127 tömegszámokat követve 200 K alatt egy, a CH_2I_2 molekuláris deszorpciójánál kisebb intenzitású csúcs figyelhető meg 2.4 L expozíció felett ($T_p = 160$ K). CH_2I_2^+ molekulaion követésekor (amu 268) ez a csúcs nem jelenik meg, de amu 15 és 142 esetében igen, sőt az utóbbiaknál ennek a csúcsnak nagyobb az intenzitása, mint az α és β molekuláris deszorpció csúcsoké (20. A ábra). A fenti tömegszámok tanulmányozása 2.4 L expozíció felett a CH_3I deszorpciójára enged következtetni. CH_3I képződése a CH_2I_2 molekulák deszorpció hőmérséklete alatt megy végbe, CH_3I a felületről deszorpció-kontrollált folyamatban távozik. Ru(001) felületről a 100 K-en adszorbeált CH_3I pontosan ezen a hőmérsékleten deszorbeálódik J. M. White⁴² és saját méréseink szerint.



19. ábra A I $3d_{5/2}$ jel (A) pozíciójának és (B) intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében. Az (A) ábra 6 L expozícióra vonatkozik.

CH_3I keletkezése kapcsolatba hozható a CH_2I_2 kötémódjával. A nagyobb borítottságok esetén megfigyelhető döntött pozícióban kötött és/vagy konformálisan instabilis CH_2I_2 molekulák az egyik C-I kötés szakadásával stabilizálódni igyekeznek. A csak egy C-I kötet tartalmazó részecskék sokkal kisebb helyet foglalnak el a felületen, adszorpció köthelyek felszabadulásával stabilizálják az ép CH_2I_2 molekulákat. Ráadásul a háttérből adszorbeálódott, illetve a felületi hibahelyeken bomló CH_2I_2 -ből

származó H, mint nukleofil reakciópartner S_N típusú támadása szintén siettet a C-I kötés szakadását. Ennek a reakciónak az eredménye a deszorpciós hőmérséklete közelében keletkező CH_3I . CH_3I deszorpciója tovább csökkenti a felületi borítottságot, ami hozzájárul a C-I kötés szakadásának késleltetéséhez. Ez magyarázza, hogy a tömeges kötészakadás XPS mérések szerint csak 200 K felett következik be adszorbeált I és CH_2 részecskéket eredményezve, ahogyan a 19. A ábrán a I 3d $5/2$ csúcs eltolódásából látható.



20. ábra (A) CH_3I és (B) CH_4 deszorpciójának függése a CH_2I_2 expozíciójától

Ezzel párhuzamosan a I 3d $_{5/2}$ csúcs alatti terület is jelentős mértékben csökken a CH_2I_2 molekuláris deszorpciójának megfelelően. Ebben a hőmérséklettartományban azonban a C-I kötés vibrációja erősen gerjesztett, és a CH_2I_2 molekulák deszorpciójával megnövekvő szabad kötőhelyek mennyisége a felület aktivitását növeli. Fontos kiemelni, hogy nagy felületi borítottságok esetén a zsúfoltság csökkenése az adszorpciós réteg homogénebbé válása folytán stabilizálódást eredményez, kisebb borítottságok esetén (a felület $\sim 1/3$ -a nem szabad) a további csökkenés a felületi aktivitás növekedésével, azaz az adszorbeált részecskék fokozottabb disszociációjával jár.

CH_3X (X= halogén) keletkezését CH_2 -tartalmú halogenid-származékokból csak két esetben figyelték meg korábban. Pt(111) felületen CH_2ClI adszorbeátumból sikerült kimutatni CH_3Cl -t, ami a C-Cl és a C-I kötés erősségében mutatkozó nagy különbségnek

tudható be⁹¹. A mi kísérleteinkben is a fő hajtóerő a két C-I kötés inhomogén jellege. Al(111) felületen CH₂I₂-ből képződő CH₃I keletkezése a szubsztrátum sajátos vegyértékszerkezetével és a (HAlICH₃)₂ komplexek létrejöttével magyarázható¹⁵².

előző
hibüféle, hibüféte

A C-I kötés szakadásával keletkező CH₂-csoportok UPS mérésekben is kimutathatók. A 21. A ábrán He(I) gerjesztéssel 5.7 eV-nál megjelenő sáv a CH₂ és I részecskékhez rendelhető. Mind a tiszta Ru, mind a I-dal borított felület spektrumát az aktuális spektrumból kivonva észrevehető, hogy 241 K-en az 5.7 eV sáv intenzitása meghaladja a 715, illetve 502 K-en mért ugyanezen sávok intenzitását. Ez abból származik, hogy a 21.2 eV energiájú fotonoknak (He(I) gerjesztés) a gerjesztési hatáskeresztmetszete nagy, és a két részecske ugyanannál a kötési energiánál szolgáltat azonosításra alkalmas jelet^{31,63,153}. 240 K-re befejeződik a CH₂I₂ disszociációja az XPS mérések szerint, az adszorbeált I mennyisége annak deszorpciójáig nem változik. 500 K felett azonban már biztosan nincsenek a felületen szabad CH₂-csoportok, ami magyarázza az 5.7 eV-os sáv intenzitásának csökkenését.

A CH₂-csoportok egy része T_p= 220-230 K csúcshőmérséklettel CH₄ formájában deszorbeálódik a felületről (20. B ábra). Ennek feltétele az, hogy a CH₂ más jellegű átalakulásai biztosítsanak elegendő H-t a CH₂ hidrogénezéséhez. H_(a) a borítottságtól függően két úton keletkezhet. Kis felületi borítottságok esetén a CH₂-csoportok dehidrogéneződése jelentős mértékben végbemegy:



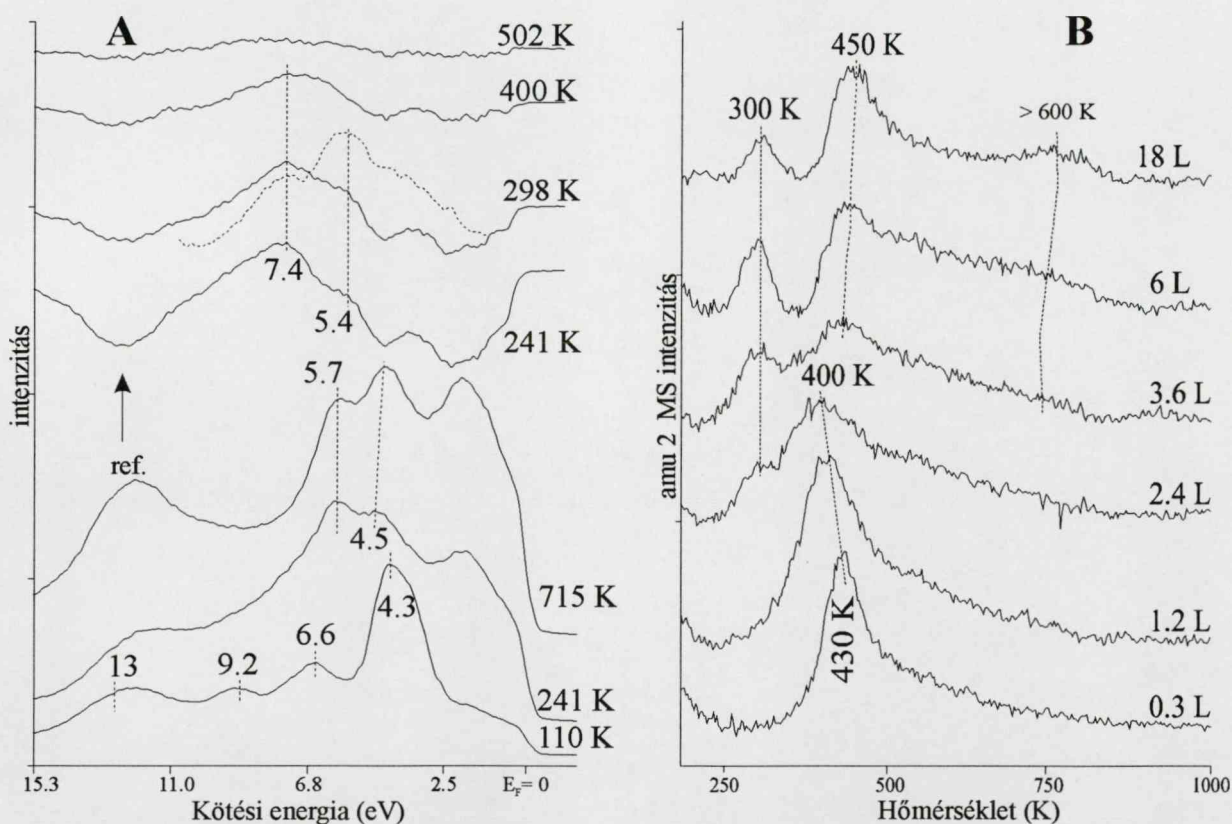
Erre a reakcióra utal az UPS spektrumokon ~4.5 eV közelében kis borítottságoknál megjelenő sáv, amit adszorbeált C-hez rendelünk¹⁵³.

1.2 L expozíció felett más reakció szolgáltatja a CH₂-csoportok hidrogénezéséhez szükséges H-t. A CH₂-csoportok felületi borítottsága nő, ami növeli kapcsolódási reakciójuk valószínűségét. A konszekutív reakciólánc első lépésében di-σ-C₂H₄ képződik, amely CCH₃ terméket ad.



A felületi borítottság alapján a 2.3.1 alfejezetben látottak szerint köztitermék felhalmozódása nélkül megy végbe a folyamat. Csak CCH_{3(a)} mutatható ki UPS mérésekben is (21. A ábra). A I-dal borított felület spektrumát referenciaspektrumként használva 210-400 K között 7.4 eV-nál egy sáv detektálható, amelynek intenzitása a

hőmérséklet növekedésével csökken, 500 K-re eltűnik. Ez a sáv F. P. Netzer és munkatársai vizsgálatai alapján $CCH_3(a)$ $a_1(C-C)$ molekulánívójához rendelhetők¹⁵⁴. A $CCH_3(a)$ UPS mérések szerint meghatározott stabilitási tartománya egyezik a C_2H_4 -ből előállított CCH_3 CO koadsorbeátum jelenlétében tanúsított viselkedésével. A felületi szabad helyek blokkolása révén a $CCH_3(a)$ bomlása magasabb hőmérsékletek felé tolódik^{84,111}. Azonban a I nagy mérete és a hármás üregekben való kötődése folytán feltehetőleg jobban késlelteti a CCH_3 -csoportok C_3 -tengelyének a felület normálisától való dőlését.



21. ábra (A) 6 L CH_2I_2 He(I) UPS különbségi spektrumai különböző hőmérsékleteken. A nyíltól jelzettek a ref. jelű, a többiek a tiszta felületen készült spektrumok kivonásával készültek (a szaggatott vonallal jelzett spektrum a 20 perces UV bevilágítás és a 298 K-re való felfűtést mutatja). (B) H_2 deszorpciós spektrumai a CH_2I_2 expozíció függvényében.

Ez a kép tárul elénk a H_2 -deszorpciós spektrumok tanulmányzásából is (21. B ábra). 1.2 L expozíció alatt csak egyetlen H_2 -deszorpciós csúcs látható, amely a növekvő $H(a)$ mennyiségével az alacsonyabb hőmérsékletek irányába tolódik el, ami a $H(a)+H(a)$ asszociatív deszorpcióra utal^{155,156}. $H(a)$ a CH_2 -csoportok dehidrogénezéséből, illetve a borítottság növekedésével egyre nagyobb mértékben a $CCH_3(a)$ keletkezése és elbomlása révén felszabaduló H-ből származik. Tiszta felületen

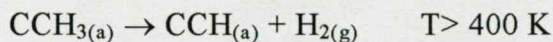
ugyanis a CCH_3 -csoport 300 K felett indul bomlásnak, amit a borítottságnak megfelelő H_2 -deszorpció csúcs jelez^{84,111,112}.

Az eltolódás a 2.4 L expozíciónál megfigyelhető módon 400 K-ig folytatódik, a csúcs intenzitása drámaian csökken, 3.6 L felett nem is észrevehető. 2.4 L expozíciótól kezdődően megjelenik egy újabb csúcs $T_p = 300$ K hőmérsékleten, amelynek intenzitása a monoréteges borítottság eléréséig nő. Ez a csúcs a H_2 zsúfolt felületről végbemenő asszociatív deszorpciójának tulajdonítható. CO-val borított felületen elvégzett vizsgálatok szerint ugyanis az adszorbeált rétegen belül olyan erős taszító kölcsönhatás lép fel a $\text{CO}_{(a)}$ és $\text{H}_{(a)}$ között, amely képes a deszorpció csúcshőmérséklet 40-100 K-nel való csökkentésére is¹⁵⁵. 2.4 L expozíció felett a $\Delta\phi$ mérések szerint nincs már elegendő szabad kötőhely a felületen, így érthető a H_2 -deszorpció zsúfolt rétegre jellemző értékének megjelenése. A $T_p = 300$ K H_2 -deszorpció csúcsához főként a $\text{CCH}_3(a)$ keletkezése szolgáltatja a szükséges H-t, ami CH_4 képződését is figyelembe véve arra utal, hogy CCH_3 200-300 K között képződik CH_2I_2 molekulákból, és ebben a tartományban stabilis a Ru(001) felületen. Ez az érték jó egyezést mutat a tiszta és CO-val koadsorbeált Ru(001) felületeken C_2H_4 dehidrogéneződési reakciójában tapasztaltakkal^{84,111,112,113}.

CCH_3 a korábban elmondottak értelmében 1.2 L expozíció felett képződik, azonban a felület borítottsága csak 2.4 L expozíciónál éri el azt az értéket, ami a $T_p = 300$ K csúcs megjelenését eredményezi. 2.4-3.6 L között egyre kisebb intenzitással figyelhető meg a $T_p = 400$ K deszorpció csúcs, ami arra utal, hogy a CCH_3 szigetes struktúrában képződik. Ez összhangban van a Pt(111) felületen talált STM¹⁰⁸ és elméleti vizsgálatokkal¹⁰⁷. A CH_2 -csoportok felületi diffúziójuk révén igyekeznek a CH_2I_2 disszociációjának másik termékétől, $\text{I}_{(a)}$ -tól távol kerülni, ahol kapcsolódásuk is könnyebben végbemehet. Ezekben a I-mentes szigetekben a CCH_3 keletkezése és bomlása a tiszta felületnek megfelelő hőmérsékleten megy végbe. A felületi borítottság növekedésével azonban egyre inkább csökken ezeknek a szigeteknek a száma, a CCH_3 zsúfolt felületen képződik és bomlik le.

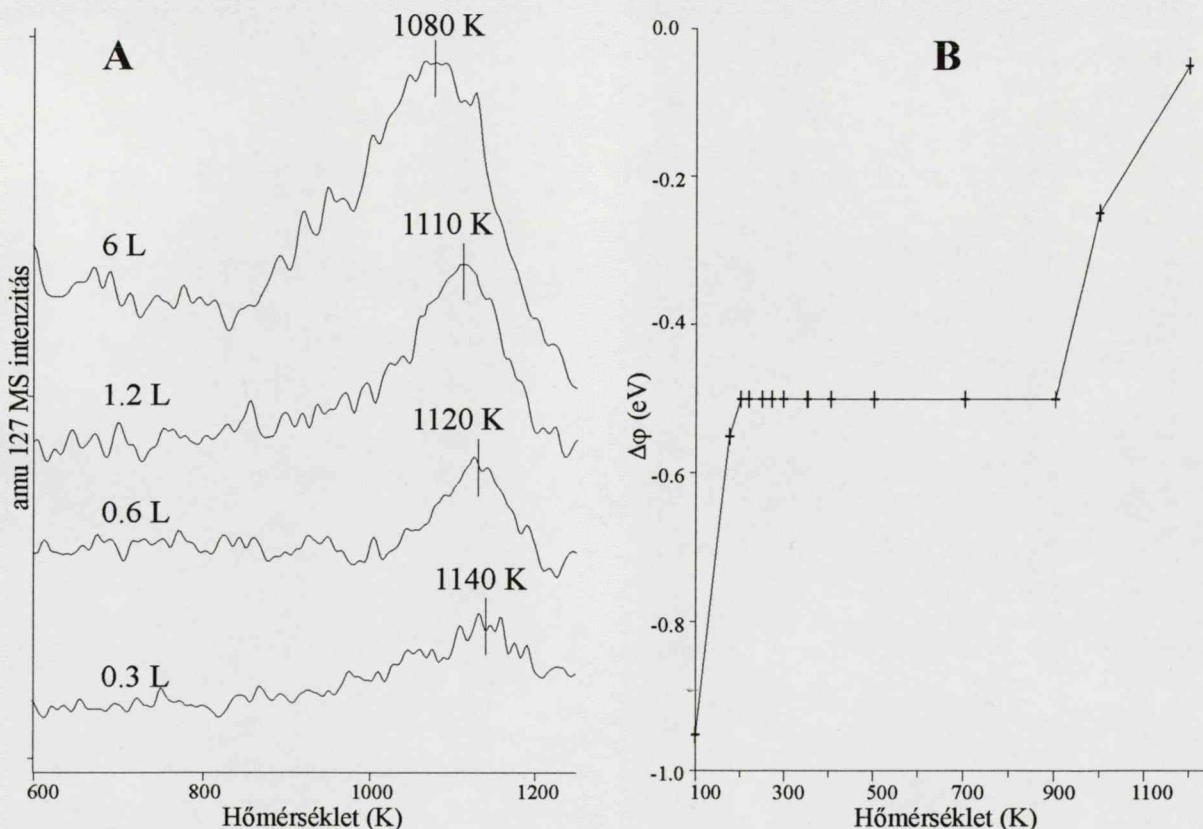
A CCH_3 bomlásának irányát szintén a felületi borítottság határozza meg, ahogyan az a 2.3.2 alfejezetben látható. Kis expozíciók esetén a felületi C-vé történő lebomlás valószínűsíthető, amit a lépcsőzetes dehidrogéneződésből származó magasabb hőmérsékletű (~500-700 K) H_2 -deszorpció csúcsok hiánya jelez a 21. B ábrán. 3.6 L expozíciótól kezdődően $T_p = 430-450$ K hőmérsékletű deszorpció csúcs jelenik meg. Ez összhangban az UPS mérésekkel (21. A ábra) azt mutatja, hogy a I-dal zsúfolt felületen

a CCH_3 stabilizálódik, bomlásában az etinil-csoport (CCH) képződése a kedvezményezett. Ez bizonyára a felület nagyobb borítottság miatti kisebb aktivitásával van összefüggésben.



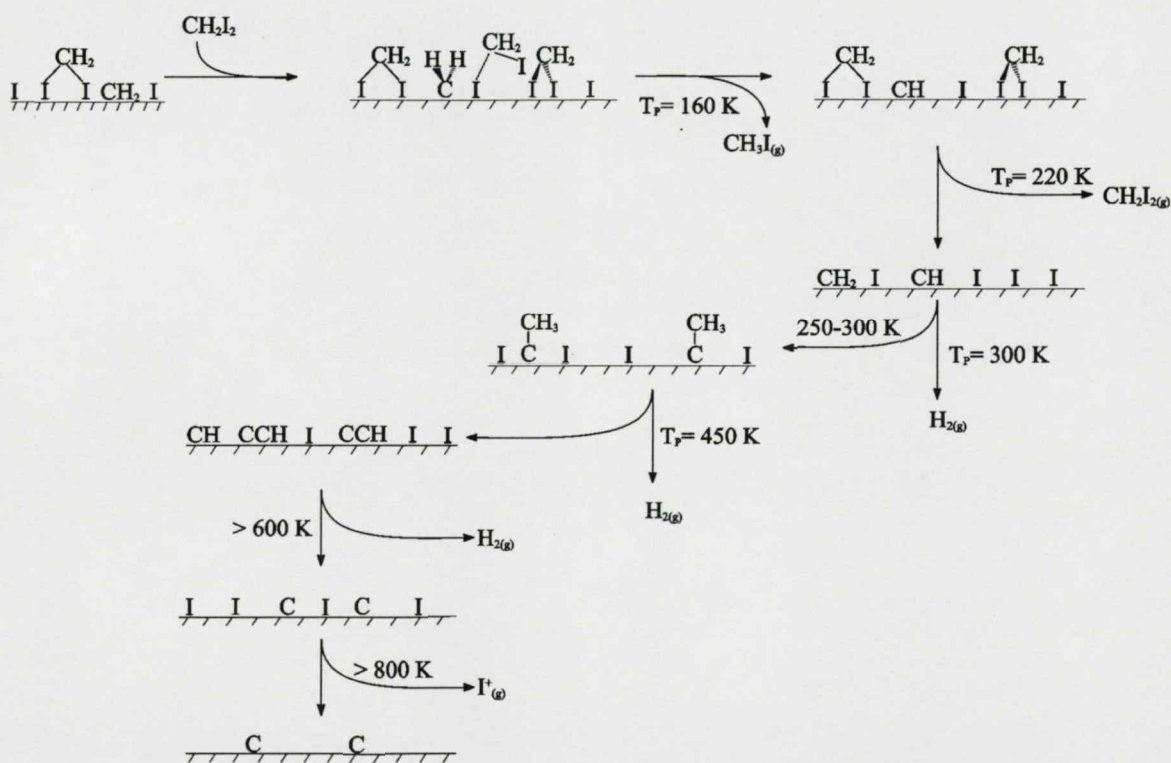
A CCH 500 K felett bomlik metin-csoportot (CH) eredményezve, amely kötés és hibridállapotától függően több lépésben dehidrogéneződik. A bomlás végeredménye adszorbeált C és I.

A I deszorpciója gyaníthatóan I^+ -ionok alakjában, és nem I_2 molekula formájában következik be 800 K felett (a Ru nagy rácsenergiája miatt a RuI_x részecskék deszorpciója kizárható). A 22. A ábra mutatja az amu 127 tömegszámnál követett I-deszorpciót. A TPD spektrumok érdekessége, hogy a I-borítottság növelésével a csúcspozíciók az alacsonyabb hőmérsékletek irányába tolódnak (1140 K \rightarrow 1080 K), aminek oka az adszorbeált rétegen belüli dipól-dipól taszítással magyarázható. Telítési mennyiségű adszorbeált I (0.33 ML) a felület kilépési munkáját 0.5 eV-tal csökkenti, ami parciálisan pozitív $\text{I}^{\delta(+)}$ -részecskék jelenlétére utal az adszorbeált rétegben (22. B ábra), és egyben értelmezi a deszorpciós csúcshőmérséklet alacsonyabbra tolódását.



22. ábra (A) I^+ deszorpció a CH_2I_2 expozíciójának függvényében (B) $\Delta\phi$ változása a hőmérséklettel

A I^+ -deszorpció megindulásával $\Delta\phi$ nő, de a felületen maradt $C_{(a)}$ miatt 1200 K-re fűtve sem kapjuk vissza a tiszta felületre jellemző kilépési munka értékét ($\Delta\phi = -0.04$ eV). Ez azt mutatja, hogy a felületi amorf szén polimerizálódása 1200 K előtt bekövetkezik, és mennyisége is meghaladja a korábban a grafítos fázis kialakulásához szükséges határértéket (~ 0.1 ML). Ennek feltétele az, hogy monoréteges borítottság esetén az adszorbeált CH_2I_2 molekulák legalább 60 %-ából CCH_3 keletkezik. Monoréteges borítottságú CH_2I_2 termikus átalakulásának összesített sémáját a 23. ábrán mutatjuk be.

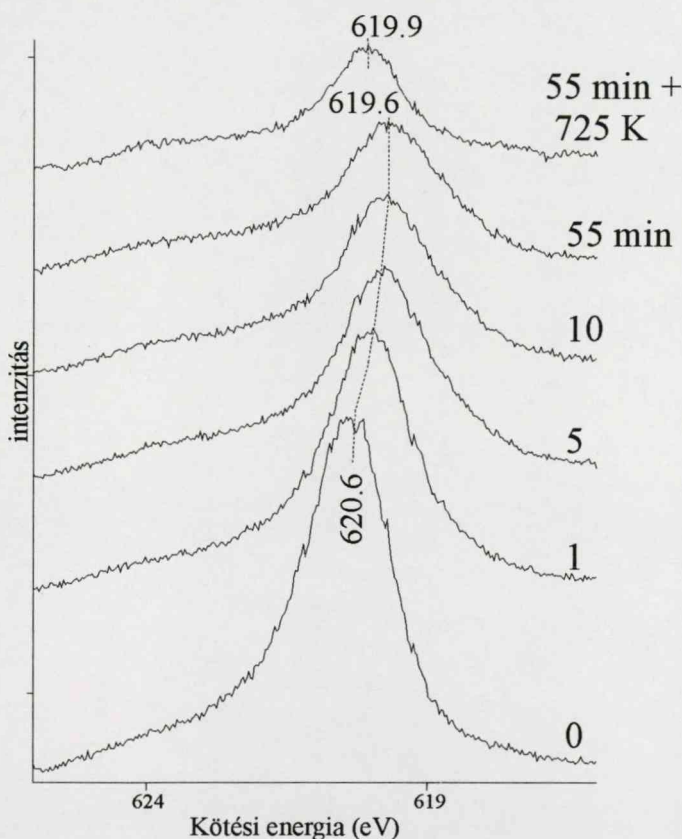


23. ábra Ru(001) felületen adszorbeált CH_2I_2 adszorpciója és termikus átalakulása

4.3.3 UV gerjesztés hatása CH_2I_2 átalakulásában

Az adszorbeált réteg 110 K-en történő besugárzása a $I 3d_{5/2}$ kötési energia fokozatos eltolódását eredményezi (24. A ábra). A bevilágítási idő növekedésével a kisebb energiák irányába történő eltolódás egyre nagyobb, 25 min elteltével azonban állandósulni látszik. A $I 3d_{5/2}$ jel 620.6 eV-ról 619.6 eV-ra tolódott el. Ez az érték alacsonyabb, mint ami a termikus bontással kapott $I_{(a)}$ -ra jellemző. Nem várható, hogy a fotodisszociáció más terméket adna, a minta feltöltődésének lehetősége is kizárt, hiszen fémes vezető a szubsztrátum. Inkább az UV fotonok hatására bekövetkező disszociáció eredményeként kialakuló I-réteg szerkezetében kell a megoldást keresnünk.

Erre mutat az a tény, hogy az 55 min bevilágítást követően a mintát 725 K-re megfűtve a I 3d_{5/2} csúcs az egyszerű termikus bomlás esetén kapott helyen jelenik meg. A I 3d_{5/2} csúcs területe is csökken a bevilágítási idő növelésével, de 25 min elteltével a csúcspozícióhoz hasonlóan állandóvá válik (40-60 %). 725 K-re történő fűtés után azonban további 30-50 %-os intenzitáscsökkenés tapasztalható. Ezek az eredmények arra utalnak, hogy az UV gerjesztés nem képes a teljes monomolekuláris réteg disszociációját előidézni, a felületen marad el nem bomlott CH₂I₂.



24. ábra 6 L CH₂I₂ I 3d_{5/2} XPS spektrumai a bevilágítási idő függvényében 110 K-en és 725 K-re való fűtés után

Az 110 K-en keletkező I-atomok felületi diffúziója elhanyagolható az alacsony hőmérséklet miatt. Így feltételezhető, hogy olyan szigetek jönnek létre, amelyek atomosan adszorbeált I-ot és CH₂I₂ molekulákat egyaránt tartalmaznak. Ezeknek a részecskéknek az adszorbeált fázison belüli másodlagos kölcsönhatása a jelek szerint csökkenti a I 3d_{5/2} pályán lévő elektronok kötési energiáját, vagy növeli a relaxációs hatást, és képes a CH₂I₂ molekulák kismértékű stabilizálására is. Megjegyzendő, hogy a I-dal preadszorbeált felületre 110 K-en adszorbeálódott CH₂I₂ estében nem tapasztalható az XPS-sávok eltolódása, ami a szinte elhanyagolható felületi diffúzió miatt különálló

CH₂I₂- és I-szigetekre utal. A I_(a) jelenlétében kialakuló felületi szerkezetek részletes tanulmányozásához további kísérletekre van szükség.

Az UV bevilágítás a disszociáció mellett jelentős mértékű fotodeszorpciót is előidéz, ahogyan ezt a I 3d_{5/2} jel intenzitáscsökkenése jelzi a bevilágítási idő növelésével. A CH₂I₂ deszorbeálódó mennyisége is csökken, ami szintén a disszociáció és deszorpció együttes hatását mutatja. A deszorbeálódó CH₄ és I⁺ mennyisége azonban az UV gerjesztés idejétől gyakorlatilag független. Ez úgy értelmezhető, hogy a felületi anyagmennyiség csökkenése ellenére (fotodeszorpció) fokozott mértékű disszociáció játszódik le a felületi rétegben. A fotodisszociáció végbemenetelét igazolja a 21. *Ábrán* szaggatott vonallal feltüntetett UPS spektrum is, ami szerint a CH₂ és I együttes mennyisége jelentős mértékben megnőtt bevilágítás eredményeként. A CH₂-csoportok azonban nem képesek nagyobb mértékben dimerizálódni (a CCH₃-hoz rendelt 7.4 eV sáv intenzitása nem nő látványosan), ami a szigeteken belüli nagy helyi I-koncentráció diffúziógátló hatásának tulajdonítható.

A felületi I_(a) CH₂-csoportok kémiájában betöltött szerepét tanulmányozva megállapíthatjuk, hogy hatása igen összetett. Direkt reakciópartnerként ugyan nem vesz részt, de nagy mérete és a felületi kötőhelyek elfoglalása folytán képes stabilizálni a bomlás egyes köztitermékeit. Nagy lokális koncentrációja esetén, ha a hőmérséklet túl alacsony a nagyszámú I_(a) felületi diffúziójához, akkor CH₂I₂ molekulákat is képes stabilizálni. A következőkben egy összetettebb rendszerben, az O és I koadszorbeátumok CH₂-csoportok átalakulására kifejtett együttes hatását vizsgáljuk meg.

CH₂ I_a → ismételt reakció?

4.4 ADSZORBEÁLT O HATÁSA A CH₂I₂ ÁTALAKULÁSÁBAN

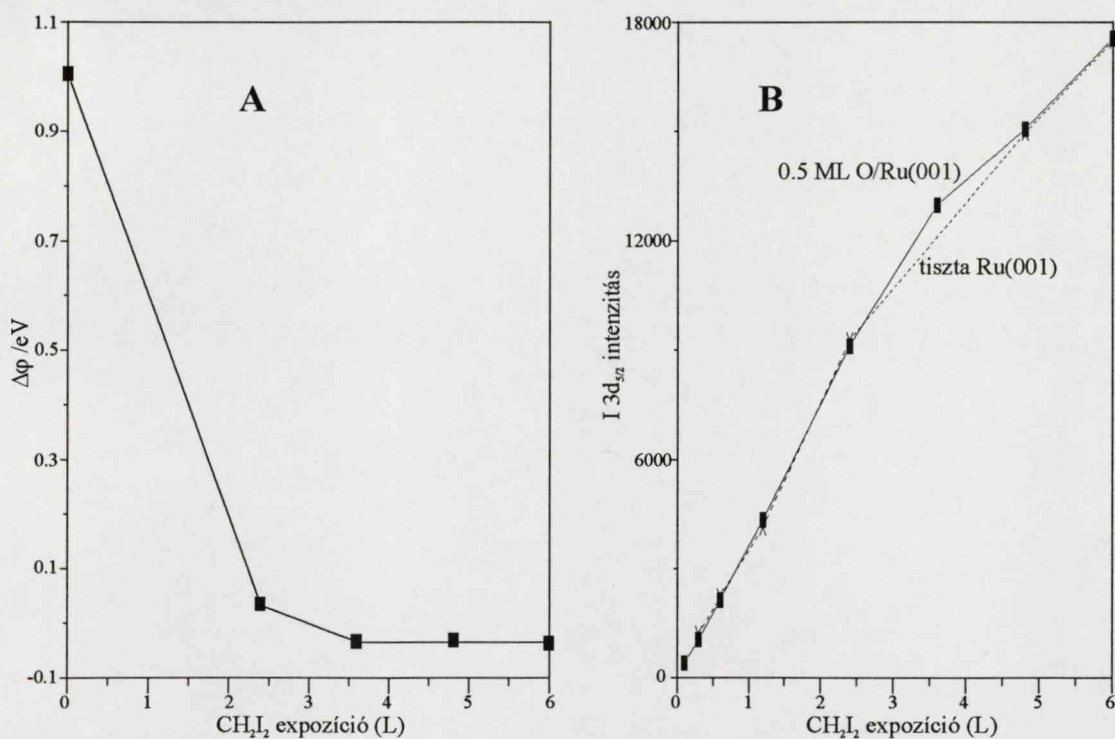
4.4.1 CH₂I₂ adszorpciója és a C-I kötés szakadása O/Ru(001) felületen

Az O₂ molekula 300 K-en disszociatíven adszorbeálódik a Ru(001) felületen. Adszorpciója p(2x2) szerkezet kialakulásához vezet kis borítottságoktól kezdődően. Ez a struktúra $\Theta_{\text{O}} = 0.25$ ML ideális borítottságnál adja a legintenzívebb LEED-képet¹⁵⁷. A borítottság növelésével p(2x2) és p(1x2) típusú szigetek borítják a felületet, 0.5 ML elérésekor a teljes felület p(1x2) szerkezettel jellemezhető¹⁵⁸. Az adszorbeált O-atomok a hármas szimmetriájú (hcp) kötőhelyeket foglalják el. A tökéletes p(2x2) szerkezet felfűtés hatására rendezetlenné válik, a folyamat kritikus hőmérséklete 754 K^{159,160}. Az (1x1) szerkezet kialakulását O₂-adszorpció során kinetikai tényezők¹⁶¹ gátolják ultranagy-vákuum körülmények között, de adszorbeált NO₂ termikus bontásával az ehhez tartozó $\Theta_{\text{O}} = 1$ ML borítottság is elérhető¹⁶². 10⁻³ mbar nyomású O₂-gáz expozíciója szintén p(1x1) struktúra kialakulásához vezet, ha az expozíció hőmérséklete alacsonyabb 850 K-nél¹⁶³ (az a hőmérséklet, amelytől az O₂ deszorpciója megkezdődik). Ebben az esetben az adszorbeált O az első és második Ru-réteg közé épül be, jelentős mértékben megváltoztatva a felületen tapasztalható elektronsűrűség eloszlását. Az O_(a) felület alatti rétegbe történő beépülése csak p(1x1) borítottság esetén indul meg 550 K felett¹⁶⁴. 1050 K feletti adszorpció esetén stabilis RuO₂ összetételű oxidfázis jön létre a felületen, ami teljesen blokkolja a CO oxidációját. A CO oxidációjához az eddigi vizsgálatok szerint mobilis O-fázisra van szükség, a legaktívabbnak a felület alatti rétegekben megkötődött O_(a) bizonyult. A felület alatti rétegben adszorbeálódó O hiányában is előidézhető a CO_(a)+O_(a) reakció 1.5 eV energiájú 110 fs lézérimpulzusokkal, rávilágítva arra, hogy a reakció kulcslépése a Ru-O kötés gerjesztése¹⁶⁵. Egyszerű termikus gerjesztés során a CO_(a) deszorpciója következik be először, meggátolva a CO₂ képződéséhez vezető reakciót. 1300 K felett adszorbeáltatva sem oxidfázisban kötött, sem kemisorbeált O_(a) nem mutatható ki TPD mérésekkel.

Az O Ru(001) felületen történő adszorpcióját követően a kilépési munka értéke nő, telítési O-borítottságnál $\Delta\phi = 1.0$ eV érhető el (25. A ábra). A kilépési munka pozitív irányú változása azt mutatja, hogy az adszorpció eredményeként olyan felületi kettősréteg alakul ki, amelynek negatív pólusa a felülettől távolabb, a "vákuum-oldal" felé mutat, növelve ezzel az elektronok vákuumszint fölé kerüléséhez szükséges energiát (kilépési munkát). Az általunk 10⁻⁸ mbar nyomástartományban végrehajtott O-adszorpció után 5.4 eV kötési energiánál jelenik meg egy intenzív sáv az UPS-

spektrumokon a felületi borítottságtól függetlenül. Ezt a sávot korábbi vizsgálatok szerint a felületi rétegben megkötődött, kemisorbeált $O_{(a)}$ -hoz rendelhetjük^{166,167}.

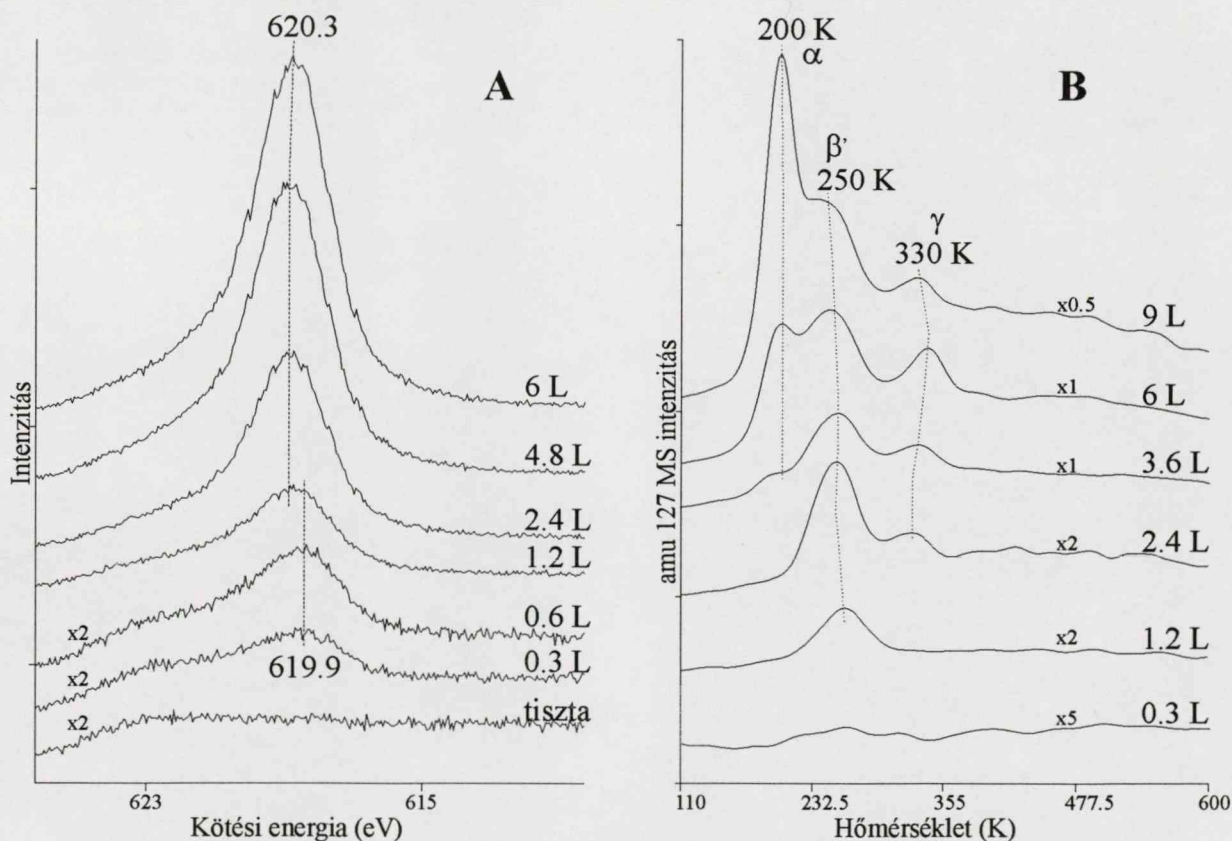
A CH_2I_2 adszorpcióját a kilépési munka jelentős csökkenése követi, amely jelzi, hogy a tiszta felülethez hasonlóan a CH_2I_2 molekulák a negatív polaritású I atomtörzseken keresztül kapcsolódnak a felülethez. A kötés minőségét azonban jelentősen befolyásolják a felületen előzőleg már adszorbeálódott O-atomok. A 25. B ábrán látható I $3d_{5/2}$ jel intenzitásának változása az exponált anyagmennyiség függvényében, ami azt mutatja, hogy a tiszta és O-nel telített felületeken (0.5 ML) a CH_2I_2 molekulák megtapadási valószínűsége ugyanaz. Ez arra utal, hogy a $p(1 \times 2)$ -O és $p(2 \times 2)$ -O felületen az $O_{(a)}$ részecskék közötti rendelkezésre álló hely elegendő a CH_2I_2 molekulák megkötődéséhez.



25. ábra (A) $\Theta_O = 0.5$ ML Ru(001) $\Delta\phi$ változása és (B) I $3d_{5/2}$ jel intenzitásának változása a CH_2I_2 expozíció függvényében

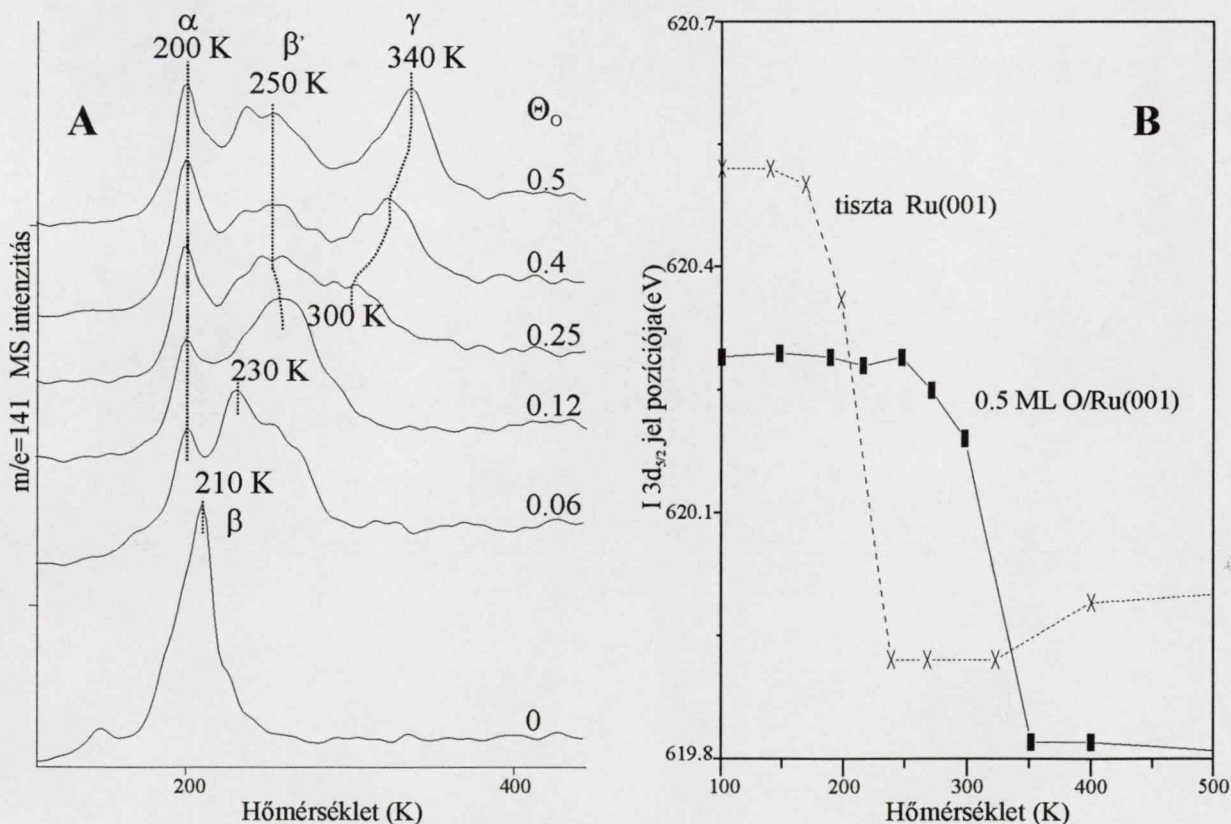
A I $3d_{5/2}$ csúcs pozícióját 6 L CH_2I_2 expozíciója esetén vizsgálva a kisebb kötési energiák irányába történő eltolódás vehető észre. Tiszta Ru(001) felületen a molekuláris CH_2I_2 -re jellemző 620.6 eV sáv $\Theta_O = 0.5$ ML borítottság esetén 620.3 eV kötési energiánál jelenik meg. A kisebb kötési energia arra utal, hogy a I-atomok nagyobb elektronsűrűségű környezetben helyezkednek el. A I $3d_{5/2}$ jel CH_2I_2 expozíciójától való függése látható a 26. A ábrán. A tiszta felülettel analóg módon azt vehetjük észre, hogy a 0.6 L expozíció eléréséig a 619.9 eV sáv dominál, jelezve a disszociatív megkötődést.

Azaz a CH_2I_2 molekulák kis expozíció esetén a felület legaktívabb kötőhelyein adszorbeálódnak, ahol a C-I kötés szakadása is bekövetkezik. 1.2 L expozíciótól kezdődően azonban az XPS spektrumokon a molekuláris CH_2I_2 -höz rendelhető 620.3 eV sáv lesz az uralkodó, a 26. B ábrán látható TPD spektrumokon pedig a CH_2I_2 molekuláris deszorpciója figyelhető meg. A deszorpciós csúcshőmérséklet azonban magasabb, mint a tiszta felületen kapott érték, ami azt jelzi, hogy a CH_2I_2 molekulákat az adszorbeált O stabilizálja. Ez a deszorpciós állapot (β') a CH_2I_2 borítottságának növekedésével az alacsonyabb hőmérsékletek irányába tolódik ($T_P = 250$ K). Ezzel együtt két újabb deszorpciós csúcs jelenik meg a spektrumokon $T_P = 200$ K és a borítottságtól függően $T_P = 300$ - 330 K csúcshőmérsékletekkel. Az előbbi tiszta felületen is megfigyelhető, a multirétegből történő deszorpciót jelzi (α), megjelenése azonban kisebb expozícióknál következik be (3.6 L O/Ru(001) \leftrightarrow 6 L tiszta Ru(001) esetében). Ez a viselkedés azzal kapcsolatos, hogy a preadszorbeált O a CH_2I_2 számára alkalmas kötőhelyek egy részét elfoglalja, ugyanis mindkét részecske hármasszomszomságot (hcp) való megkötődése a legkedvezőbb energetikailag.



26. ábra (A) I 3d_{5/2} XPS spektrum és (B) CH_2I_2 deszorpciója a CH_2I_2 expozíció függvényében $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML O/Ru(001) felületről

A $T_p = 300$ K csúcs megjelenése, és a CH_2I_2 mennyiségének növekedésével magasabb hőmérsékletre történő tolódása egy újabb adszorpciós állapot (γ) megjelenésével magyarázható. 6 L CH_2I_2 adszorpciója különböző O-borítottságú felületeken a 27. A ábrán látható eredményt szolgáltatja. Már egészen kis Θ_O esetén is megjelenik a kondenzált fázisra jellemző $T_p = 200$ K deszorpciós csúcs, $\Theta_O = 0.12$ ML borítottságtól pedig a β' és γ állapotok is láthatók. A 27. B ábrán látható, hogy a I 3d_{5/2} jel pozíciójának változása tiszta és 0.5 ML O-val borított Ru(001) felületen a hőmérséklet függvényében. A különbség szembetűnő, a molekuláris forma csaknem 100 K-nel magasabb hőmérsékleten is detektálható O/Ru(001) felületen, ami a TPD eredményekkel összhangban a CH_2I_2 stabilizálódását jelzi. Ha CH_2I_2 -t adszorbeáltatunk először a felületre, majd erre oxigént, akkor az oxigén erős stabilizáló hatása nem figyelhető meg. A legintenzívebb deszorpciós csúcs ebben az esetben (monoréteghez közeli CH_2I_2 borítottság esetén) $T_p = 240$ K-nél jelenik meg, akárcsak a fordított irányú expozíció esetén (O + CH_2I_2 sorrendben) kisebb O-borítottságnál. Ez arra utal, hogy az adszorpció sorrendje csak a felületi borítottságra van hatással.



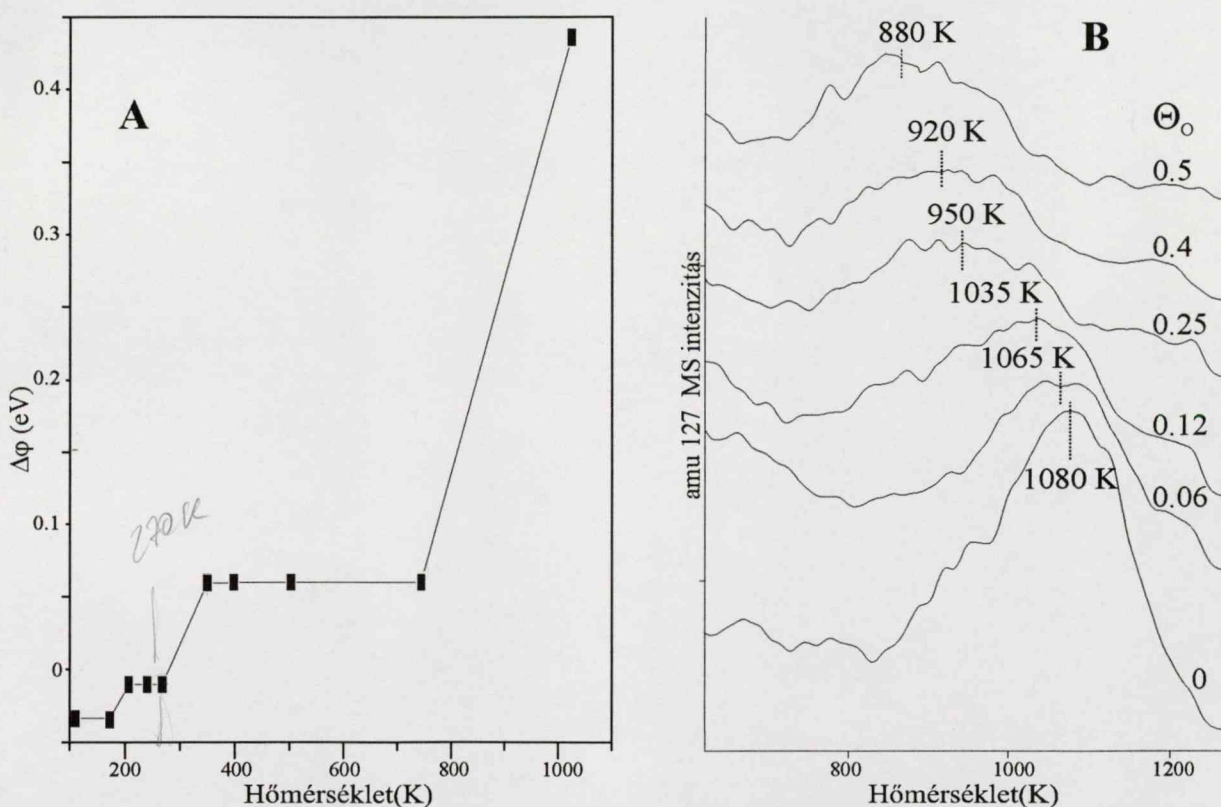
27. ábra (A) CH_2I_2 deszorpció különböző mennyiségű O-val borított Ru(001) felületről és (B) I 3d_{5/2} XPS csúcs eltolódása a hőmérséklet függvényében tiszta és O-val telített felületről (a CH_2I_2 exponált mennyisége 6 L)

A fenti kísérleti eredmények alapján az O stabilizáló hatása a következő módon értelmezhető. A CH_2I_2 molekulák és az O egymással közvetlen kapcsolatban nem lévő, független szigetekben igyekeznek megkötődni. $\Theta_{\text{O}}=0.25$ ML O-borítottság alatt a felületen $p(2 \times 2)$ O-szigetek vannak, a CH_2I_2 molekulák a szigeteken kívül kötődnek meg. A CH_2I_2 nagyobb mennyisége esetén a molekulák egy része a szigetek pereme közelébe kényszerül, ahol azonban az $\text{O}_{(\text{a})}$ képes stabilizálni a hozzá közel adszorbeálódott CH_2I_2 molekulákat. Ez figyelhető meg a 27. A ábrán $\Theta_{\text{O}}=0.06-0.12$ ML tartományban a $T_{\text{p}}=230$ és 260 K csúcsok alakjában. $\Theta_{\text{O}}=0.25$ ML borítottság elérésekor a felület egészét a $p(2 \times 2)$ O-struktúra jellemzi, az utólagosan adszorbeált CH_2I_2 molekulák a $p(2 \times 2)$ -O szigeteken belül kötődnek meg, vegyes szigetek jönnek létre, ami nagyobb mértékű stabilizálódást eredményez. $\Theta_{\text{O}}=0.25$ ML felett (2×1) és (2×2) szigetek egyaránt megtalálhatók a felületen, a szigeteken belül a két komponens távolsága kisebb, a γ deszorpciós csúcs a magasabb hőmérsékletek felé tolódik a fokozottabb kölcsönhatás miatt. Az O- CH_2I_2 kölcsönhatás természetét tekintve rövid hatótávolságú, az elektronaffinitási és polarizálhatósági viszonyok alapján elsősorban Coulomb-természetű. A (2×1) és (2×2) szigeteken belül akár a pozitívan polarizált C-atomok és a negatív polarizáltságú O-atomok között ható Coulomb-erők által összetartott kiterjedt 2D struktúrák is létrejönnek. A C-I kötés szakadásával törés következik be a sziget szerkezetében, az átrendeződés további energiabefektetést igényel. Ez magyarázza, hogy a C-I kötés szakadása (27. B ábra), illetve a CH_2I_2 molekulák deszorpciója csak magasabb hőmérsékleten következik be. De figyelembe kell venni azt is, hogy az $\text{O}_{(\text{a})}$ szigetek közelében, illetve a szigeteken belül megváltozik a felületi elektronsűrűség, ami hozzájárulhat a C-I kötés stabilizálásához. Az $\text{O}_{(\text{a})}$ ugyanis csökkenti a Ru d-pályáinak elektronsűrűségét, ahonnan elektronok lépnek át a C-I kötés nemkötő pályájára, csökkentve ezáltal a kötés lazító jellegét.

A O-szigeteken belül, illetve a szigetek szélén kötött CH_2I_2 molekulák disszociációja szintén különbözik a tiszta felületen tapasztaltnál képest. A tiszta felületen 2.4 L expozíció felett megfigyelhető CH_3I deszorpciója teljesen visszaszorul az $\text{O}_{(\text{a})}$ hatására, ami a fenti stabilizációval van kapcsolatban. Ráadásul az O-nel borított felületen a C-I kötés szakadása az $\text{O}^{\delta(-)}-\text{C}^{\delta(+)}\text{H}_2\text{I}_2$ komplexekben megvalósuló szubsztitúciós átmenetben következik be.

A C-I kötés szakadásának megindulása előtt a kilépési munka pozitív irányú változása figyelhető meg (28. A ábra). 200 K közelében nő $\Delta\phi$ értéke ~ 0.05 eV-tal, majd

200-270 K között nem változik. 270 K felett azonban jelentősebb növekedés tapasztalható ($\Delta\phi = 0.15$ eV), és ez az érték a I^+ -deszorpció megindulásáig nem változik (~750 K). Az első, kisebb növekedés 200 K hőmérsékleten lehet a CH_2I_2 tiszta felületen is megfigyelhető bomlásának az eredménye, de az előbbieket szerint az $O_{(a)}$ által nem perturbált CH_2I_2 mennyisége elhanyagolható $\Theta_O = 0.5$ ML borítottság esetén. Valószínűbb ezért az, hogy ez a változás az adszorbeált rétegben a hőmozgás hatására bekövetkező átrendeződéssel kapcsolatos, azaz ezen a hőmérsékleten alakul ki a CH_2I_2 stabilizálásáért felelős 2D felületi struktúra, illetve ez a hőmérséklet szükséges a $O^{\delta(-)}-C^{\delta(+)}H_2I_2$ komplexek képződésének aktiválási energiájától való átjutáshoz.



28. ábra (A) $\Delta\phi$ változása a hőmérséklet függvényében $\Theta_O = 0.5$ ML O-val borított felületen. (B) Θ_O hatása a I^+ deszorpciójára. CH_2I_2 exponált mennyisége 6 L.

A 300 K közelében megfigyelhető $\Delta\phi$ növekedés nagyobb mértékű, a C-I kötés XPS spektrumokon is megfigyelhető szakadásával van összefüggésben. Az adszorbeált O-sorok közé épült, az O-Ru réteggel ellentétes irányítottágú dipólok elbontása nem eredményezi $\Delta\phi$ olyan mértékű növekedését, mint ahogyan az a tiszta Ru(001) felületen hasonló mennyiségű CH_2I_2 bomlásakor tapasztalható. Ez két hatásnak tulajdonítható:

- i. a kemisorbeált CH_2I_2 mennyisége O-nel borított felületen kisebb (nagyobb mennyiség adszorbeálódik a multirétegben)

ii. olyan termék képződik, amely megőrzi az adszorbeált CH_2I_2 polaritását.

Az első megállapítás a 27. B ábrán látható TPD spektrumokkal igazolható, ugyanis a multiréteges borítottságra jellemző deszorpciós állapot kisebb expozícióknál megjelenik. A multirétegben megkötődött molekulák a kondenzált fázisra jellemző módon viselkednek, bennük a C-I kötés szakadása nem megy végbe. A második, a disszociáció termékére vonatkozó megállapítás is igazolható TPD és UPS mérésekkel (4.4.1 alfejezet).

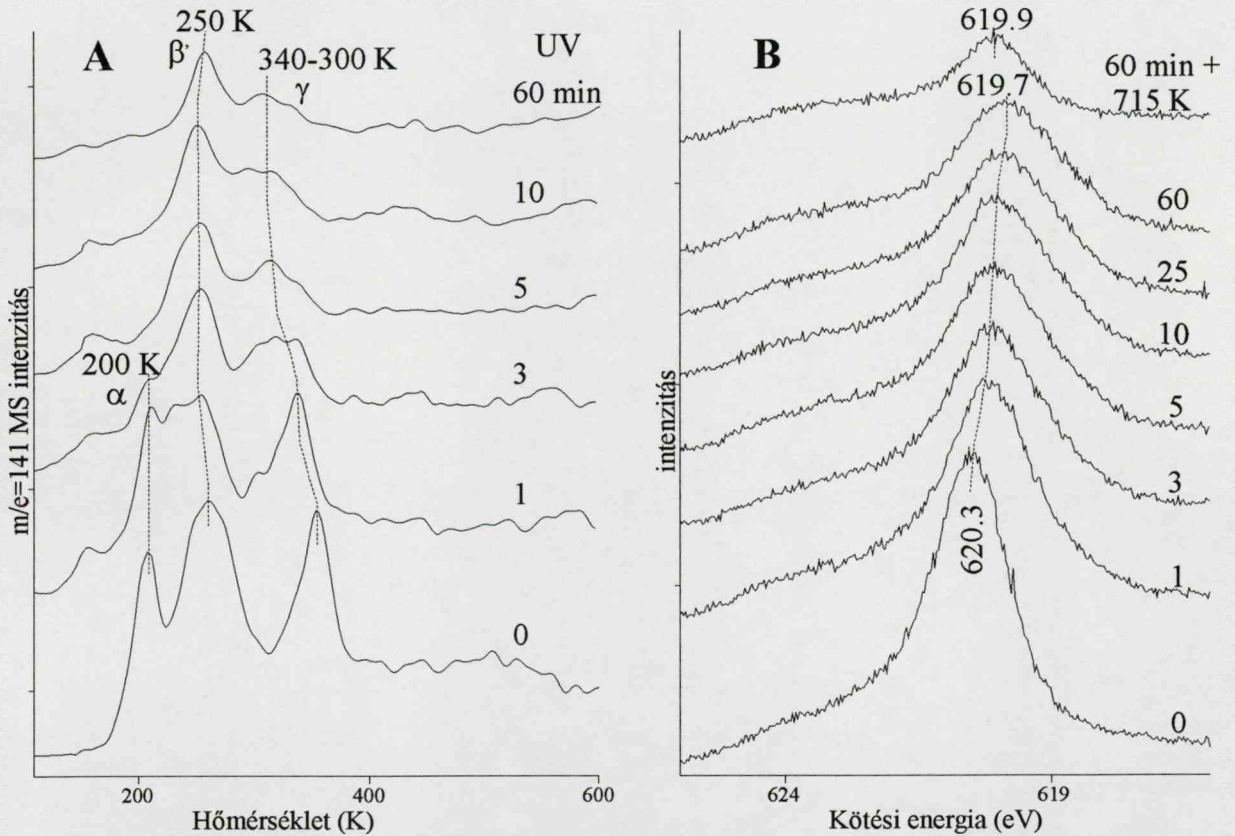
er a 4.4.1

A 750 K felett megfigyelhető $\Delta\phi$ -változás folyamatos, a I^+ -deszorpció befejeződéséig tart. A végső érték azonban alacsonyabb, mint a $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML borítottsághoz tartozó felület kilépési munkája, ami arra utal, hogy a reakció után a felületi O-borítottság kisebb, és az adszorbeált O-nel el nem reagált $\text{C}_{(\text{a})}$ is maradhat a mintán. A tiszta felülettel összehasonlítva az vehető észre, hogy a I^+ -deszorpció alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe (28. B ábra). A deszorpciós csúcs eltolódása az alacsonyabb hőmérsékletek irányába az adszorbeált rétegben megvalósuló taszító kölcsönhatásokkal magyarázható. A kilépési munka változása alapján az adszorbeált I-atomok pozitívan polározottak, várható lenne a közöttük ható Coulomb-vonzás miatt az ellenkező hatás, a deszorpció magasabb hőmérsékletre tolódása. A magas hőmérsékleten tapasztalható nagy diffúziós koefficiens miatt ez nem valósulhat meg, inkább nagy borítottság esetén a nagyméretű I- és O-atomok közötti taszítóerők dominálnak. De figyelembe kell vennünk a magas hőmérsékleten a szigetek expanziójából származó hatást is¹⁶⁰.

UV bevilágítás hatására a multiréteghez rendelt α csúcs tűnik el először a CH_2I_2 molekuláris deszorpcióját jelző spektrumokon, de a β' és γ csúcsok intenzitása is folyamatosan csökken (29. A ábra). 3 perces bevilágítástól kezdődően a β' , az O-szigetek peremén megkötődött CH_2I_2 -höz tartozó deszorpciós csúcs a legnagyobb intenzitású. A bevilágítási idő növekedésével a szigeteken belül adszorbeált CH_2I_2 molekulák mennyisége (γ) jelentős mértékben csökken, jelezve a korábban egységes, O és CH_2I_2 részecskéket Coulomb-erővel összetartott felületi struktúra megbomlását. A szerkezet változása a CH_2I_2 molekulák egy részének fotoindukált disszociációjával magyarázható, ahogyan ez a 29. B ábrán látható. A $\text{I } 3d_{5/2}$ csúcs UV hatására bekövetkező kisebb energiák irányába történő eltolódása a disszociáció eredménye. A 60 perces bevilágítás után megjelenő csúcs pozíciója $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML O-nel borított felületen 0.2 eV-tal alacsonyabb, mint az ugyanazon a felületen termikusan keletkezett $\text{I}_{(\text{a})}$ -t



jellemző érték (619.9 eV). A bevilágítást követő felfűtés eredményeként a $I\ 3d_{5/2}$ csúcs intenzitása csaknem felére csökken, ami azt jelzi, hogy a tiszta felülethez hasonlóan az UV bevilágítás eredményeként csak részleges disszociáció játszódik le az O-nel borított felületen is. A disszociáció során keletkező $I_{(a)}$ részecskék megbontják az $O-CH_2I_2$ szabályos elrendeződést, ami a γ deszorpciós csúcs intenzitásának β' csúcshoz viszonyított relatív csökkenéséhez vezet. A bevilágítás során az XPS mérések szerint a fotodisszociáció és fotodeszorpció egyidejűleg végbemegy.

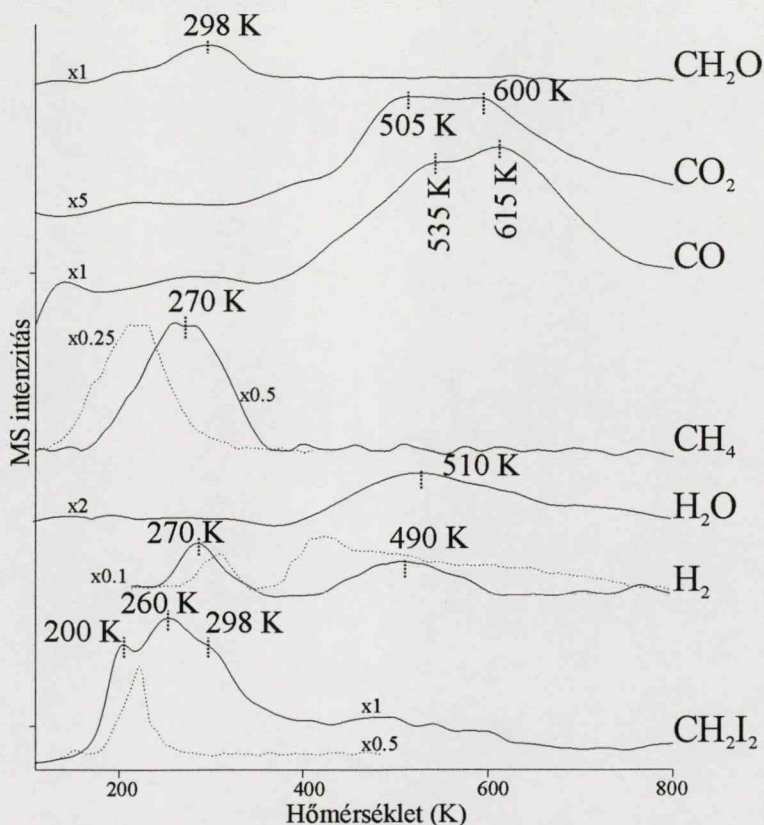


29. ábra (A) CH_2I_2 deszorpciója és (B) a $I\ 3d_{5/2}$ XPS spektrum az UV bevilágítási idő függvényében.

$\Theta_O = 0.5$ ML, a CH_2I_2 exponált mennyisége 6 L.

4.4.2 O-tartalmú termékek képződése

A CH_2I_2 molekuláris deszorpción kívül más deszorpciós termékek is detektálhatók az O/Ru(001) felületről. A 30. ábra mutatja a $\Theta_{\text{O}} = 0.25$ ML O-borítottság esetén deszorbeálódó termékeket. A CH_2I_2 molekuláris deszorpcióját az előző alfejezetben részletesen tárgyaltuk, a belőle leszűrhető következtetések a többi termék képződésében is lényeges szerepet játszanak. A CH_4 deszorpciója 40 K-nel magasabb hőmérsékletre tolódik el közepes O-borítottság esetén. Mennyisége azonban erősen csökken a felületi $\text{O}_{(\text{a})}$ mennyiségének növekedésével, $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML esetén képződése egyáltalán nem detektálható. A deszorpciós csúcshőmérséklet eltolódása és a csökkenő deszorbeált mennyiség összhangban a korábbi megállapításokkal arra mutat, hogy az O-borítottság növekedésével egyre kevesebb CH_2I_2 kötődik az O által nem perturbált Ru-felületen. Csökken a CH_2I_2 tiszta felületen megfigyelt disszociációjából származó Ru felületen kötött CH_2 -csoportok hidrogénezésével keletkező CH_4 mennyisége, illetve a C-I kötés szakadása ezekben a molekulákban is magasabb hőmérsékleten következik be.



30. ábra TPD termékek 6 L CH_2I_2 $\Theta_{\text{O}} = 0.25$ ML O/Ru(001) felületen történő adszorpcióját követően. A szaggatott vonallal jelzett spektrumok a tiszta felületre vonatkoznak. A fűtéssebesség 12 K/s.

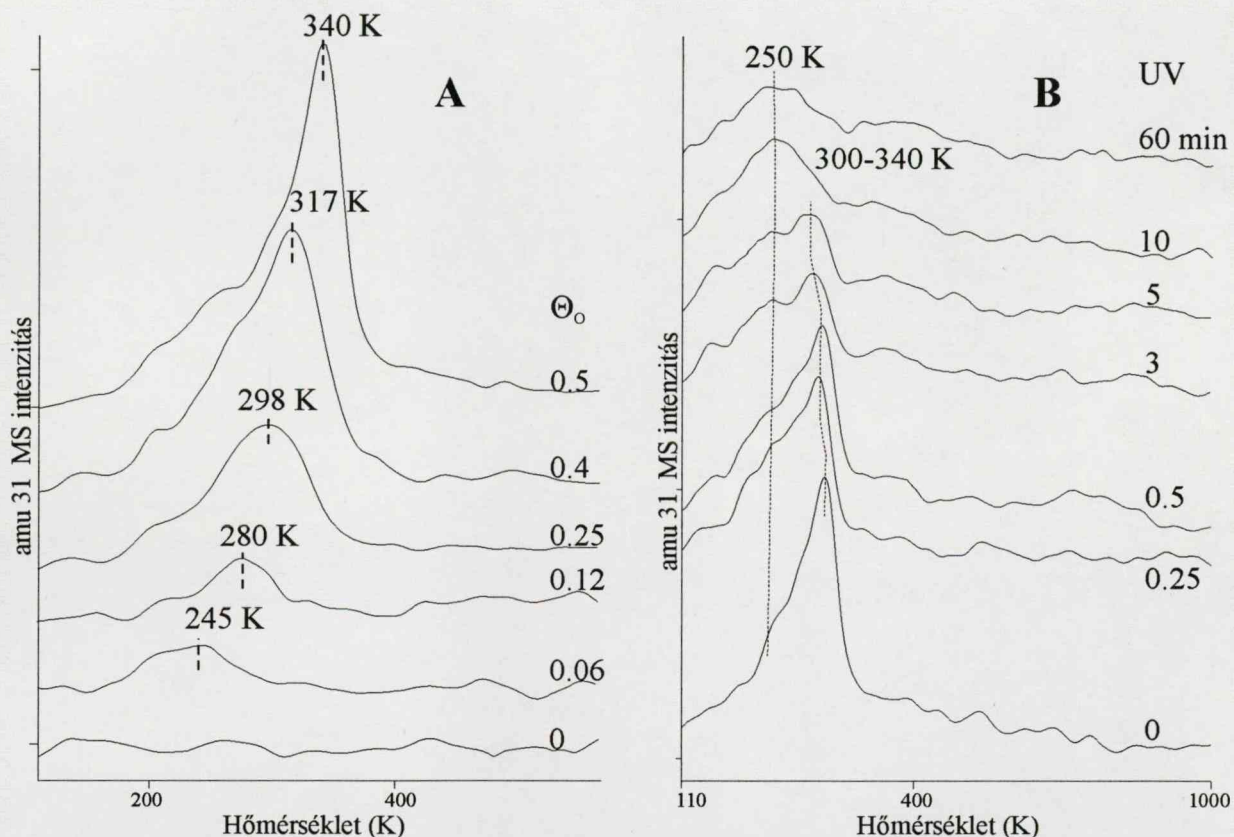
A H_2 -deszorpció a tiszta felülethez közeli hőmérséklettartományban megy végbe, azonban a zsúfolt rétegből történő deszorpcióra jellemző $T_{\text{p}} = 290$ K csúcs 20 K-nel

alacsonyabb hőmérsékletre tolódik. Ez az eltolódás az $O_{(a)}$ és $H_{(a)}$ közötti feltehetően nagyobb taszítóhatással magyarázható. Megjelenik egy szélesen elnyúló H_2 -deszorpciós csúcs is $T_p = 490$ K csúcshőmérséklettel, 40-60 K-nel magasabb hőmérsékleten, mint tiszta felületen. Ez az eltolódás is az O hatásának tulajdonítható. A deszorbeálódó H_2 két forrásból származik az O-nel borított felületen. A CCH_3 keletkezése és bomlása a tiszta felülethez hasonló módon szolgáltat H-t, de a deszorpciós csúcsok relatív intenzitása alapján egy másik adszorbeált részecske dehidrogéneződésével járó reakciót is fel kell tételeznünk.

Formaldehid (CH_2O) képződése figyelhető meg a TPD spektrumokon, $\Theta_O = 0.25$ ML borítottság esetén $T_p = 298$ K csúcshőmérsékleten (30. ábra). A CH_2O deszorpciós csúcshőmérséklete érzékenyen függ a felületi O-koncentrációtól. A legalacsonyabb borítottságnál ($\Theta_O = 0.06$ ML) $T_p = 245$ K, míg telítési borítottságnál ($\Theta_O = 0.5$ ML) 340 K, ez utóbbi csúcs az alacsonyabb hőmérsékletek irányába szélesedik ki (31. A ábra). A 2.2.3 alfejezetben látottak szerint az adszorbeált O és CH_2 -csoportok reakciójának mechanizmusa nem egyértelműen tisztázott a szakirodalomban. Ru(001) felületen azonban méréseink szerint mind a „nascens”, mind az adszorbeált CH_2 és O között lezajló reakcióval számolnunk kell.

A CH_2O két, egymástól jól elkülönülő lépésben deszorbeálódik a felületről. A kis O-borítottságnál megfigyelhető $T_p = 245$ K csúcs az O-borítottság növekedésével egyre magasabb hőmérsékletre tolódik el, de a burkológörbén felfedezhető egy alacsonyabb hőmérsékletű deszorpciós csúcs is. A dekonvolúciós felbontás után ennek maximuma $T_p = 245-270$ K hőmérsékleten jelenik meg az O-borítottságtól függően. A korábbiak értelmében 0.06 ML O-borítottságnál a felületnek 1/16-át nem borítja O, azaz elegendő hely marad a CH_2I_2 molekulák számára az O-szigeteken kívüli megkötődésre is. A tiszta felülethez hasonló módon megy végbe ezekben a CH_2I_2 -szigeteken a C-I kötés szakadása, és a CH_2 -csoportok adszorpciója. A felületen jelenlévő $O_{(a)}$ hatására, különösen nagyobb O-borítottságoknál a CH_2 -csoportok felületi diffúzió révén eljutnak az adszorbeált O-centrumokhoz, és addíciós reakcióba lépnek velük. CH_2O viselkedését tanulmányozva tiszta és oxigénnel borított Ru(001) felületen Weinberg és munkatársai azt találták, hogy a CH_2O monoréteges borítottság esetén $T_p = 275$ K csúcsban deszorbeálódik¹⁶⁸, ami a különböző borítottságokat figyelembe véve összhangban van az általunk kapott értékkel. Ez egyben arra utal, hogy az esetünkben $T_p = 245-270$ K csúcshőmérséklettel deszorbeálódó CH_2O deszorpciókontrollált folyamatban távozik a felületről.

Ezt az elképzelést támasztják alá az UV-bevilágítás után kapott eredmények is (31. B ábra). A bevilágítási idő növekedésével a $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML felületen a $T_{\text{p}} = 340$ K csúcshőmérséklettel deszorbeálódó CH_2O mennyisége folyamatosan csökken, 10 perces besugárzást követően egyetlen $T_{\text{p}} = 250$ K csúcs figyelhető meg. Ez az UV által indukált C-I kötés szakadásával összhangban az adszorbeált CH_2 és O közötti reakció végbemenetelét igazolja.

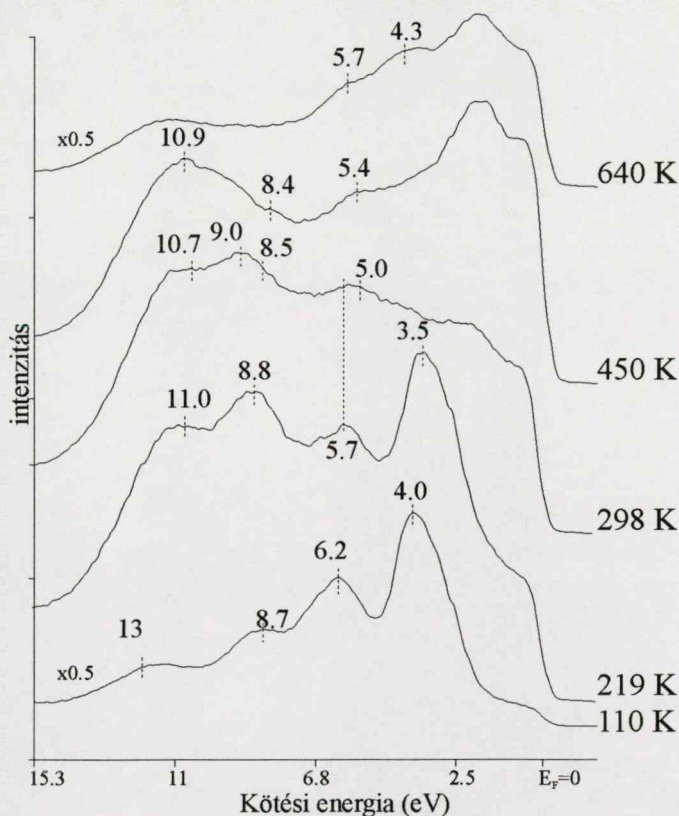


31. ábra (A) CH_2O deszorpciója az O-borítottság és (B) az UV bevilágítási idő függvényében. A CH_2I_2 exponált mennyisége 6 L, a (B) esetben $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML.

A növekvő O-borítottsággal párhuzamosan mind a CH_2I_2 , mind a CH_2O deszorpciója egyre magasabb hőmérsékleten következik be. $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML esetén a CH_2I_2 és a CH_2O deszorpciós csúcshőmérséklete egyaránt 340 K. A CH_2O deszorpciós csúcának kis félértékszélessége, valamint a CH_2O és a CH_2I_2 deszorpciós csúcshőmérsékletének egybeesése együttesen azt sugallja, hogy a CH_2O kialakulását és deszorpcióját a 300 K feletti hőmérséklettartományban az erősen stabilizált CH_2I_2 mennyisége határozza meg. 0.25 ML O-borítottságnál és efelett a felület egészét $p(2 \times 2)$, illetve $p(1 \times 2)$ szigetek borítják, 200 K alatt létrejön a felületi réteget alkotó kiterjedt 2D O- CH_2I_2 struktúra. A negatívan polározott $\text{O}_{(\text{a})}$ $\text{S}_{\text{N}}2$ típusú támadása indítja el a C-I kötés

szakadását, ebben a reakcióban közvetlenül CH_2O képződik („nascens” CH_2 és O reakciója).

A CH_2O deszorpciós spektrumát tanulmányozva észrevehető, hogy a spektrumok ereszkedő éle (magas hőmérsékletű oldal) sokkal meredekebb, mint a felfutó él. Ez különösen a 0.4-0.5 ML O-borítottságú felületen szembetűnő. Ez a viselkedés arra utal, hogy a CH_2O egy másik, az adott hőmérséklettartományban egyre kisebb mennyiségben jelenlévő felületi részecskéből keletkezik közvetlen reakció során. Ez utóbbi részecske az előzőek alapján az adszorbeált CH_2I_2 . Amikor ez elfogy, illetve mennyisége egy kritikus értéket elér, a CH_2O képződése is abbamarad. A CH_2I_2 és a CH_2O együttes deszorpciója alapján várható, hogy a CH_2O képződési reakciójának aktiválási energiája nagyobb, mint amennyi a deszorpciójához szükséges.



32. ábra He(I) UPS spektrumok 6 L CH_2I_2 $\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML Ru(001) felületen adott hőmérsékletre való felfűtését követően.

Az adszorbeált fázisban Langmuir-Hinselwood mechanizmus szerint végbemenő reakció során képződő CH_2O feltehetőleg η_2 formában kötődik a felületen. A felületi átrendeződéssel, és az O-szigeteken belül kötött CH_2I_2 molekulák disszociációjával párhuzamosan szabaddá válnak felületi kötőhelyek, amelyeken az η_2 - CH_2O bomlása végbemehet. A bomlás adszorbeált CO-t és H-t eredményez, ez utóbbi hozzájárul a 30.

ábrán 300 K alatt megfigyelhető H₂-deszorpcióhoz. Az O-borítottság növekedésével a H₂ deszorpció egyre inkább háttérbe szorul, jelezve, hogy a felületen nincs elég szabad kötőhely a CH₂O bomlásához. Ugyanis Ru(001) felületen a CH₂O még O-nel borított felületen sem stabilis, stabilitását kizárólag a felületi szabad helyek mennyisége határozza meg¹⁶⁸.

Az adszorbeált O azonban más módon befolyásolja a közelében kötődött CH₂O viselkedését. CH₂O adszorpciója után oxigénnel borított Ru(001) felületen ($\Theta_o = 0.25$ ML) HREELS módszerrel formiát-csoportok (HCOO) jelenlétét mutatták ki, amelyek 400-450 K hőmérséklettartományban bomlottak le¹⁶⁸. A formaldehid deszorpciós csúcshőmérséklete és a bomlásából származó termékek változatlanok maradtak: sem H₂O-t, sem CO₂-t nem detektáltak. A CO₂ hiánya azonban ellentmond a korábbi formiáttal kapcsolatos vizsgálatoknak, amelyekben az egyik fő termék a CO₂ volt^{169,170}. Az adszorbeált HCOO sztöchiometriailag azonos arányban bomlik a C-H és a C-O kötések szakadásával. Az előbbi CO₂ és H₂ termékeket szolgáltat, az utóbbit H₂O és CO deszorpciója jelzi. A jelen esetben ezek a termékek lényegesen magasabb hőmérsékleten szabadultak fel (505-615 K) két jól elkülönülő csúcsban (30. A ábra). Mivel a H₂O és a CO₂ szobahőmérséklet alatt deszorbeálódik a Ru(001) felületről^{171,172}, joggal tételezhetjük fel, hogy kialakulásuk reakciókontrollált folyamatban történik. Ez a folyamat a CH₂O HCOO-vá történő átalakulása, majd ennek bomlása CO, CO₂, H₂O és H₂ termékekké.

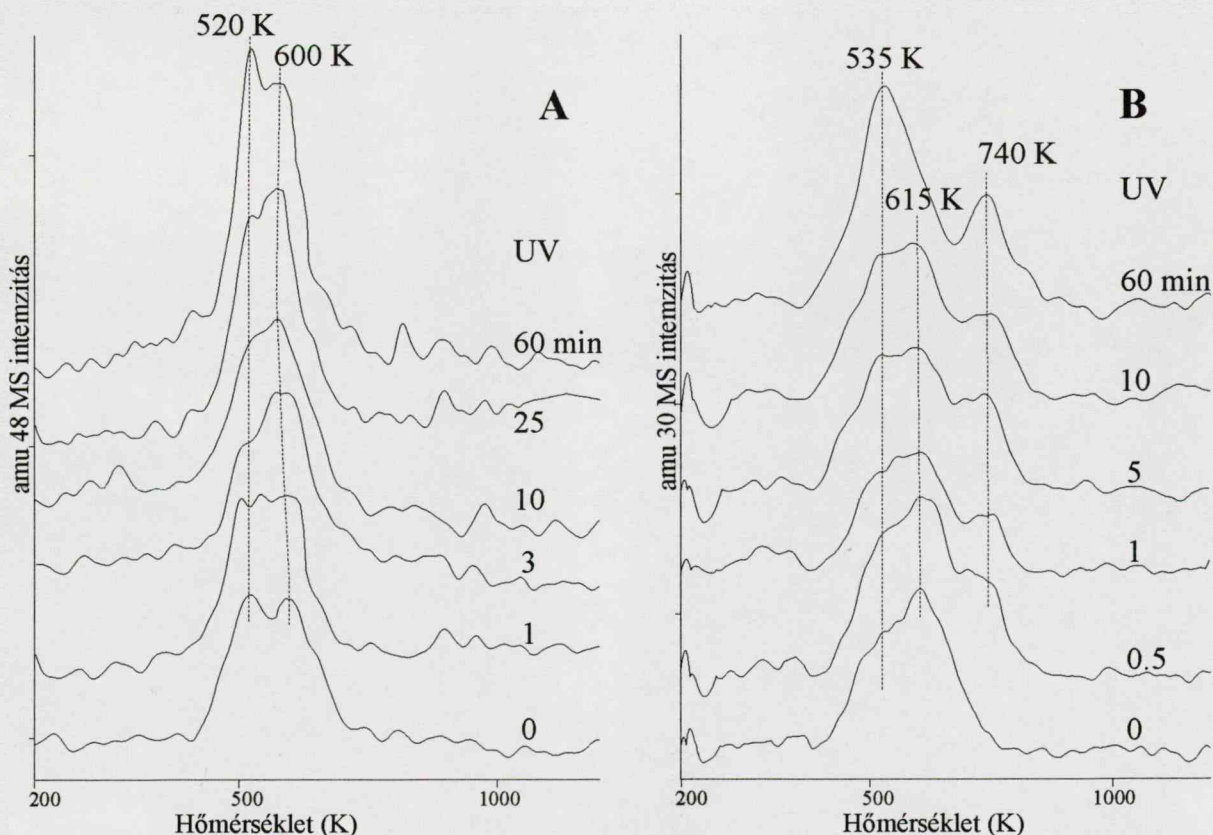
részecske	felület	fotoemissziós csúcs (eV)	jelen munkában észlelt sávok (eV)
O	Cu(100) ⁹³	5.7-6.0	5.4
CH ₂ I ₂	Pd(100) ⁹⁰	4.3; 6.8; 9.0; 13.0	4.0; 6.2; 8.7; 13.0
CH ₂		5.9-6.1	5.7
I	Cu(100) ⁹³	5.5	5.7
CH ₂ O	Cu(110) ¹⁷³	5.7; 9.3; 11.2; 16.0;	5.7; 8.8; 11.0
HCOO	K/Pd(100) ¹⁷⁴	5.1-5.3; 8.6-8.9; 10.3-10.7; 13.7-13.8	5.0; 8.5; 9.0; 10.7
H ₂ O	Pd(100) ⁹⁰	6.2; 8.5; 12.3	-
CO	Pd(100) ¹⁷⁵	8.2; 10.8	8.4; 10.9

3. táblázat CH₂I₂ O/Ru(001) felületen keletkező részecskék és UPS sávjaik

Azonos kísérleti körülmények között UPS méréseket is végeztünk az adszorbeált molekulák kimutatása céljából (32. ábra). 219 K-re fűtve a mintát új fotoemissziós csúcsok jelentkeznek 5.7, 8.8 és 11.0 eV-nál, amelyek az adszorbeált CH₂O-hoz

rendelhető. A formaldehid az adszorbeált rétegben marad kialakulása után, eltérően más fémfelületektől^{89,90}. 298 K-en újabb sávok jelennek meg 5.0, 8.5, 9.0 és 10.7 eV-nál, jelezve a HCOO, és esetleg el nem bomlott, vagy magasabb hőmérsékleten keletkezett CH₂O jelenlétét a felületen. 450 K felett az adszorbeált HCOO-ra jellemző sávok eltűnnek, csak a 8.4 és 10.9 eV-nál megjelenő, CO-hoz tartozó csúcsok voltak láthatók. A fenti sávok és azonosításuk a 3. táblázatban vannak feltüntetve.

A CO deszorpciós csúcshőmérséklete az O-borítottságtól függően T_P=400-500 K között változik¹⁷⁶, így 500 K feletti felszabadulása reakció-kontrollált folyamatban történik. Mivel a HCOO-ra jellemző UPS-sávok 450 K felett nem detektálhatók, ahol TPD eredményeink szerint a CO, CO₂ és H₂O deszorpció megkezdődött, az 500 K közelében tapasztalható deszorpciós jelek részben a HCOO bomlástermékeinek tekinthetők. Sem a CH₂, sem a CH_xO_y (formaldehid, formiát) nem stabilis 600 K felett, így valószínű, hogy a CH₂ reakciójából származó C_xH_y fragmentek a fenti termékekkel oxidálódnak 600-615 K között. Ezt a feltevést alátámasztják azok a mérések, ahol CCH₃ és bomlástermékeinek oxidációját vizsgáltuk tiszta Ru(001) felületen, amelyek szerint CO deszorpciós csúcs jelent meg 500 K felett.

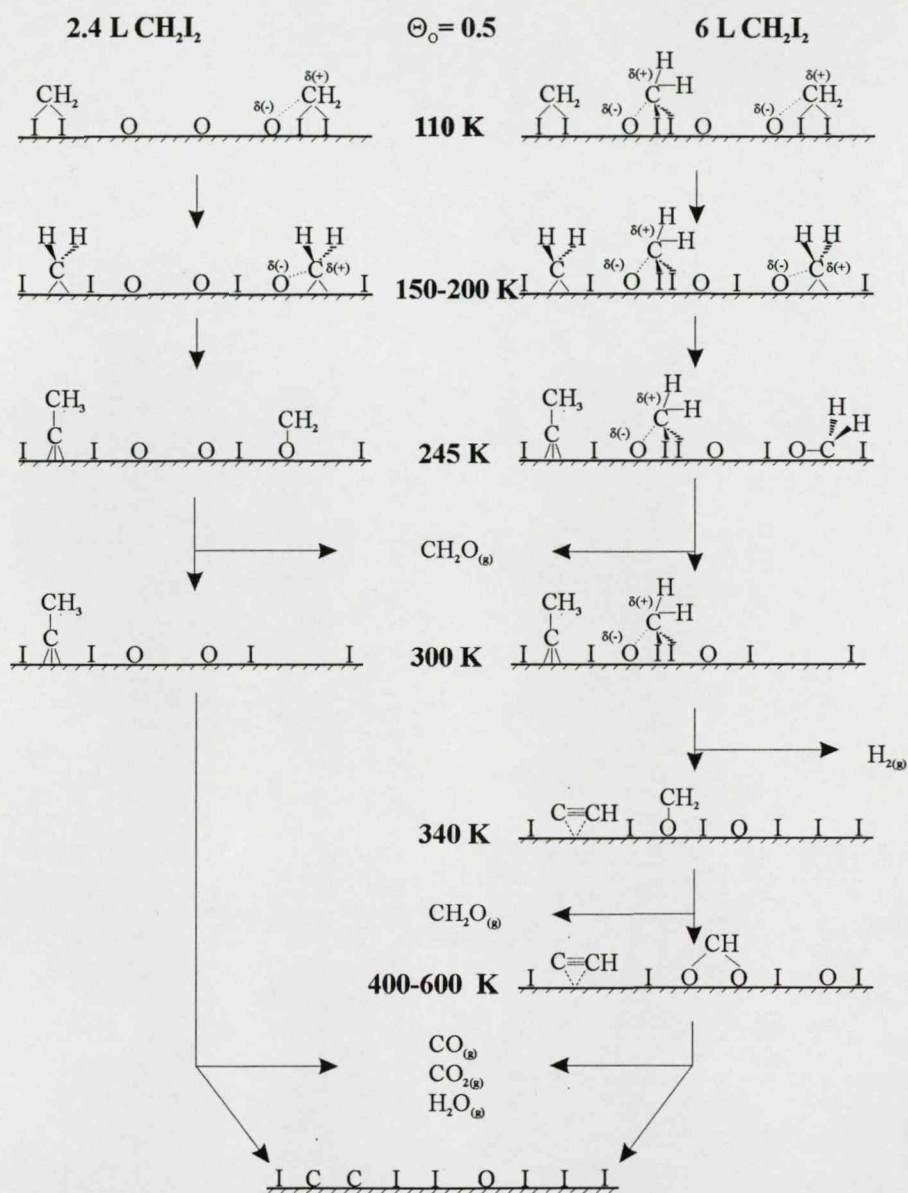


33. ábra (A) C¹⁸O₂ és (B) C¹⁸O deszorpciója az UV bevilágítási idő függvényében. Θ_O = 0.5 ML és a CH₂I₂ exponált mennyisége 6 L.

Az adszorbeált réteg bevilágítását követő TPD kísérletekben kapott CO és CO₂ termékek deszorpciója a bevilágítási idő függvényében a 33. ábrán látható. Megállapítható, hogy az UV-gerjesztés a CO deszorpcióját érzékenyen befolyásolja. A bevilágítási idő növekedésével a T_p= 615 K csúcshőmérsékletű CO-deszorpció csúcs egyre kisebb intenzitással szerepel a spektrumokon, a T_p= 535 K csúcs intenzívebbé válik. Ráadásul már kis bevilágítási idő esetén is egy újabb, magas hőmérsékletű csúcs jelenik meg T_p= 740 K csúcshőmérséklettel. Az 535 K csúcs intenzitásának növekedése az UV által indukált fokozott C-I kötés szakadása révén nagyobb mennyiségben képződő CH₂O és HCOO bomlásához rendelhető. Ebben a hőmérséklettartományban CO₂ is képződik, ahogyan a 33. A ábra mutatja. Ennek mennyisége is folyamatosan nő a besugárzási idő növekedésével.

A T_p= 615 K CO-deszorpció csúcs a CCH₃, illetve bomlástermékeinek oxidációjával magyarázható. A bevilágítási idővel csökkenő intenzitásának magyarázata az lehet, hogy a bevilágítás révén létrejövő felületi szerkezetben a CCH₃ alacsonyabb hőmérsékleten végbemenő bomlása több C_(a)-t eredményez. Ezzel összefüggésben nő a T_p= 740 K deszorpció csúcs területe, amelyet az O-szigeteken belül keletkezett C_(a) oxidációjának tulajdonítunk. A UPS spektrumokat bemutató 32. B ábrán 640 K hőmérsékleten UV bevilágítás nélküli esetben látható 4.3 eV-nál egy sáv, ami a felületen jelenlévő C_xH_y részecskék bomlásából származó és az O_(a)-val el nem reagált C_(a)-hoz rendelhető, mivel a T_p= 740 K deszorpció csúcs ebben az esetben nem detektálható. A felületen azonban Δφ mérések alapján maradt még adszorbeált O, ami ezek szerint nem elegendő ahhoz, hogy a C_(a)-t oxidációs reakcióba kényszerítse.

Meg kell jegyeznünk azonban a nagy borítottság miatt felület alatti O-fázis létrejöttének eshetőségét is, amire szintén találunk közvetett bizonyítékot. A T_p= 615 K CO-deszorpció csúcs intenzitáscsökkenését nem követi a CO₂ ugyanezen tartományban bekövetkező deszorpciójának csökkenése. Sőt, kismértékű intenzitásnövekedés tapasztalható, ami az adott hőmérsékleten végbemenő CO oxidációjával magyarázható. Ez azonban mobilis, felület alatti O jelenlétét feltételezi¹⁶⁴. Ennek képződését is jelezheti az UPS spektrumon látható 4.3 eV sáv^{166,167}.



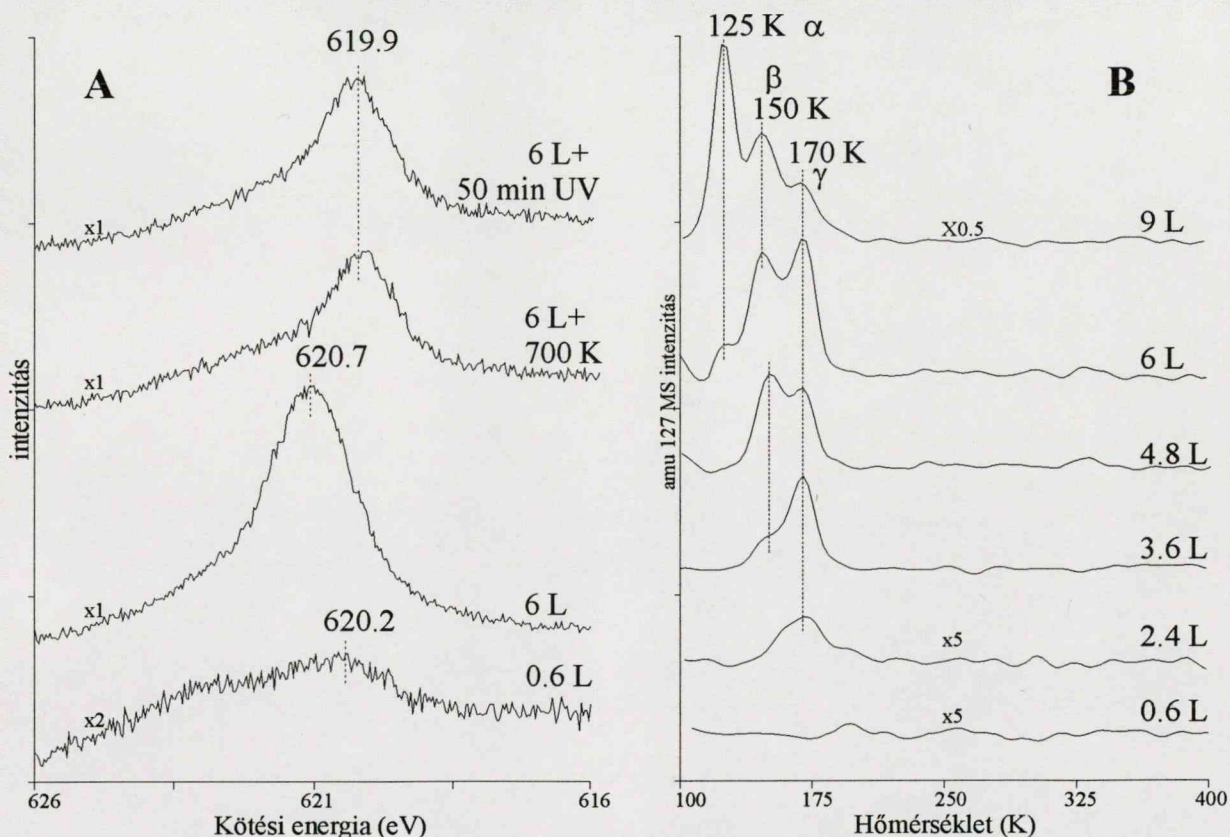
34. ábra CH_2I_2 átalakulása termikus gerjesztés hatására $\text{O/Ru}(001)$ felületen

CH_2I_2 termikus átalakulása oxigénnel borított $\text{Ru}(001)$ felületen a 34. ábrán látható. Az adszorbeált C, C_xH_y -csoportok és a CO esetleges oxidációjának vizsgálata különösen a magasabb hőmérséklettartományban további vizsgálatokat tesz szükségessé a pontos mechanizmus megállapítása érdekében. A továbbiakban részben ennek a kérdésnek a tisztázása, másrészt a CCH_3 képződésének és az oxidációs reakcióknak a szénlánc hosszúságától való függésének a tanulmányozása miatt a $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ átalakulásának vizsgálatára tértünk át.

4.5 C₂H₅I VISELKEDESE Ru(001) FELÜLETEN

4.5.1 Az adszorpciós réteg szerkezete és termikus bomlása

XPS mérések alapján C₂H₅I disszociatíven adszorbeálódik a felületen kis borítottság esetén, ahogyan a 35. A ábrán látható. 0.6 L C₂H₅I megkötődése a felületen 620.2 eV-nál megjelenő sávot eredményez a I 3d_{5/2} XPS spektrumon. Ez a sáv a borítottság növelésével a nagyobb kötési energiák irányába tolódik el, 6 L expozíció esetén 620.7 eV-ra. A nagyobb kötési energiák felé történő eltolódás a I kémiai környezetének megváltozását jelenti. A I 3d_{5/2} sáv helyzete a felfűtés során azonnal a kisebb kötési energiák irányába tolódik, 300 K-tól kezdődően további eltolódás nem figyelhető meg. A mért kötési energiaértékek összhangban vannak a korábbi eredményekkel, melyek szerint a disszociáció eredményeként létrejött atomosan adszorbeált I kötési energiája kisebb, mint a molekuláris formáé^{4,5,7}.



35. ábra (A) I 3d_{5/2} jelet mutató XPS spektrumok és (B) C₂H₅I deszorpciója az expozíció függvényében Ru(001) felületen

A borítottság növelésével a legaktívabb kötőhelyek foglaltá válnak, így az XPS mérések eredményének megfelelően kijelenthető, hogy a molekuláris adszorpció lesz domináns. A C₂H₅I molekulák három, egymástól jól elkülöníthető állapotból

deszorbeálódnak a felületről (35. B ábra). Először $T_P = 170$ K deszorpciós csúcshőmérséklettel jellemezhető csúcs jelenik meg (γ) 2.4 L expozíciótól kezdődően, majd a telítési értékének elérése előtt egy újabb csúcs jelentkezik $T_P = 150$ K-nél (β). A két csúcs az expozíció növelésével párhuzamosan növekedik a 3.6-6 L tartományban, amelytől kezdődően egy újabb deszorpciós csúcs mutatkozik $T_P = 125$ K hőmérsékletnél (α).

A három egymással parallel felépülő adszorpciós állapot a C_2H_5I molekulák közötti kölcsönhatásokkal magyarázható. Mivel mindhárom adszorpciós állapot deszorpciós csúcshőmérséklete alacsony (200 K alatt van), a rendszer potenciális energiájának kismértékű változása az intenzív állapotjelzők lényeges változását eredményezi. Kis expozíciók esetén (3.6 L alatt) az adszorbeált molekulák egymástól távol helyezkednek el, egymás hatását gyakorlatilag nem érzékelik. Az expozíció növekedésével a közöttük működő gyenge elektrosztatikus vonzó erőhatások dominálnak, aminek eredményeként a felületen szigetek jönnek létre. A szigetek belsejében lévő C_2H_5I molekuláknak (β) viszonylagosan nagy méretük és a nagyobb borítottság miatt a felülettel párhuzamos elrendeződésük folytán tisztítják egymást, ezáltal csökkentve a deszorpciójukhoz szükséges aktiválási energiát³⁸. A szigetek szélén lévő molekulák (γ) kevésbé érzékelik szomszédaik hatását, így deszorpciós csúcshőmérsékletük sem változik a szabad, egymással kölcsönhatásban nem lévő molekulákhoz képest.

	Párolgás	Deszorpció		
	Folyadék fázis ¹⁷⁷	α $T_P = 125$ K	β $T_P = 150$ K	γ $T_P = 170$ K
ΔH (kJ/mol)	29.44	29.94	36.17	41.16

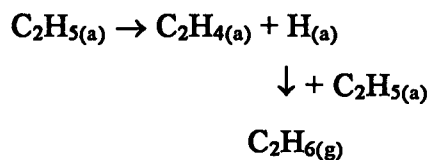
4. táblázat Folyadék fázisú és különböző állapotban adszorbeált C_2H_5I párolgás és deszorpciós hője

6 L expozíciótól kezdődően (a monoréteg telítésének megfelelő expozíció CH_3I és CH_2I_2 esetén, azonos megtapadási valószínűséget, és az adszorbeált állapotban lévő molekulák hasonló felületi helyigényét feltételezve a C_2H_5I molekulákra a monoréteg telítődéséhez szükséges mennyiség ennél az expozíciónál érhető el) megjelenik egy újabb fázis (α), amely a szigetek 3D növekedésének tulajdonítható, valódi kondenzált réteg kialakulásához rendelhető. A három fázis szinte egyidejű felépülése az adhézios és kohéziós erők közötti elhanyagolható különbségnek tulajdonítható, ahogyan ez a 4. táblázat adataiból is látható. A tömbi folyadék párolgáshője 345.6 K hőmérsékleten (a

tiszta folyadék forráspontján) mért érték. A deszorpciós hő a nem aktivált deszorpcióra jellemző paraméterrel ($\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$) és az alkalmazott fűtéssebességgel ($\beta=12 \text{ K/s}$) a deszorpciós csúcshőmérsékletből számított érték.

A folyadék halmazállapotú CH_3I és $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ párolgáshője közel egyező (28.41, ill. 29.44 kJ/mol^{177}), a deszorpciós csúcshőmérsékletek is csaknem azonosak, azonban a szigetes felépülésre jellemző tripllett deszorpciós struktúra CH_3I esetén nem tapasztalható⁴². Ez a tény a rétegen (szigeteken) belüli adszorbeált molekulák közötti fokozottabb kölcsönhatások hiányával magyarázható, hiszen a rövidebb metil-oldallánc térigénye, így a szomszédos csoportok között fellépő taszító hatás is kisebb. A kondenzált rétegre jellemző egyszerű, nem aktivált deszorpcióra számolt deszorpciós hő értéke a kísérleti hibahatáron belül jól egyezik a tömbi fázis párolgáshőjének értékével. Ez azt mutatja, hogy kondenzált állapotban a dipólus-dipólus kölcsönhatás által indukált irányított illeszkedés kompenzálni képes az oldalláncok közötti taszítást. A kemisorbeált rétegben a felület irányító hatása a domináns, a felületre merőleges irányban történő "igazodásra" nincs mód.

A $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ molekulák deszorpciójával párhuzamosan, illetve az XPS mérések alapján már azt megelőzően is bekövetkezik a C-I kötés szakadása is (38. B ábra). A folyamat eredménye adszorbeált I és C_2H_5 . Ez utóbbi már 150 K alatt további átalakulást szenved. H-t veszít a részecskék egy része, másik részük a bomlás során keletkezett H-nel reagálva C_2H_6 -ot ad. A képződő C_2H_6 keletkezésével párhuzamosan deszorbeálódik a felületről. A 36. A ábrán látható amu 30 deszorpciós csúcsok alakja összetett, ugyanis a molekulárisan deszorbeálódó $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ molekulának is van ennél a tömegszámnál fragmentje (az adatbázisokban fellelhető tömegspektrumokon ez elhanyagolható intenzitással szerepel, azonban a mi készülékünkben az ellenőrző mérések szerint a molekulaion, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}^+$ - amu 156 intenzitásának mintegy 30 %-a)

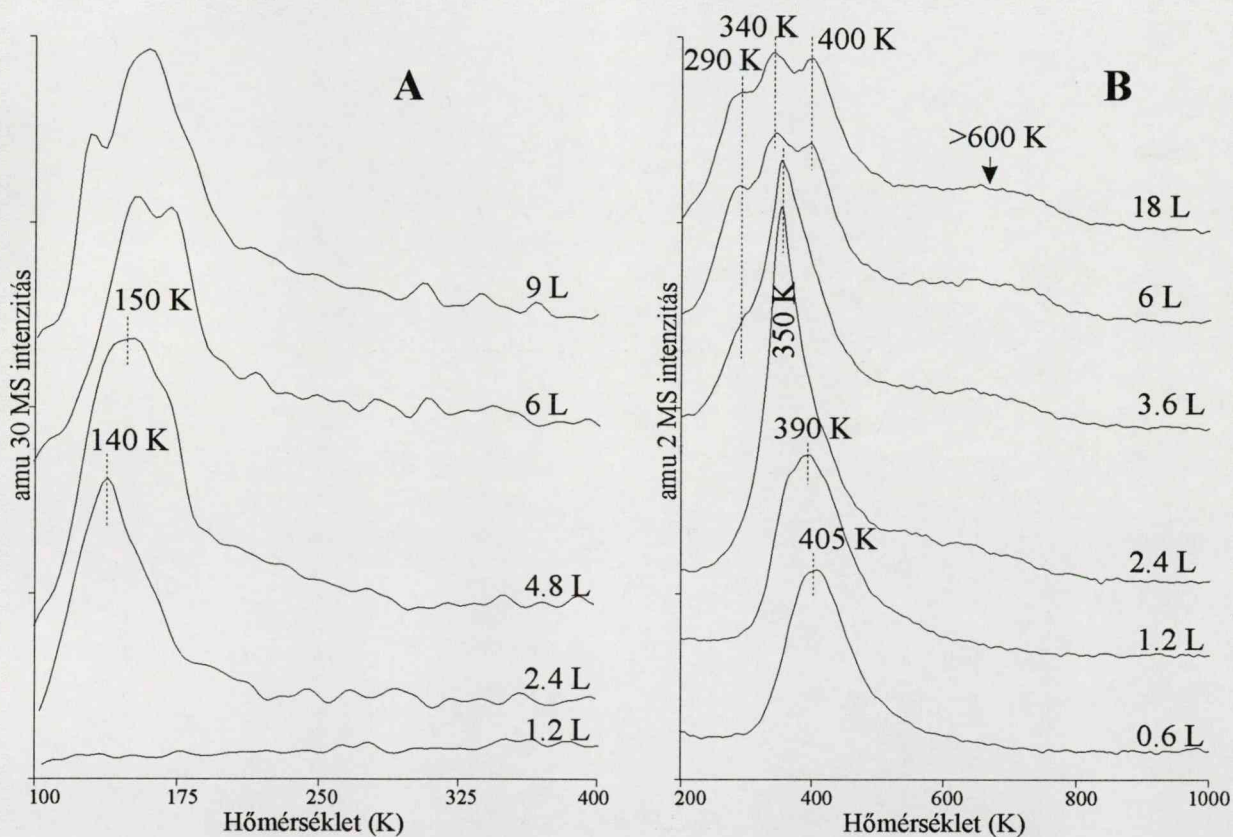


Handwritten note: C_2H_6 a felületen adszorbeálódik

A képződő $\text{C}_2\text{H}_4(\text{a})$ feltehetőleg nem π , hanem di- σ formához közelebb álló konfigurációban kötődik a felületen, a molekula tengelye a felület normálisához képest erősen döntött pozíciót foglal el. Tiszta Ru(001) felületen di- σ formában kötődő C_2H_4 110-250 K hőmérséklettartományban elnyúló széles csúcsban deszorbeálódik^{112,113}. Esetünkben deszorpciója nem zárható ki teljességgel a C_2H_6 deszorpciójával

Handwritten note: mi a helyzet?

párhuzamosan, de feltételezett kötésmódja miatt valószínűsíthető gyors továbbalakulása CCH₃-má. UPS mérések által bizonyított, hogy a CH₂I₂ és CH₃I molekulák termikus bomlása CCH₃ felületi terméket szolgáltat, amely 350 K felett lépcsőzetesen elveszíti minden H-jét (5.3.2 alfejezet). A C₂H₅I Ru(001) felületen történő adszorpciójához kapott H₂-deszorpció spektrumok teljes egyezést mutatnak a CH₂I₂ és CH₃I esetén látottakkal, megerősítve azt az elképzelést, hogy C₂H₅ átalakulása szintén CCH₃ köztiterméken keresztül megy végbe. OK



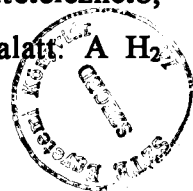
36. ábra (A) C₂H₆ és (B) H₂ deszorpciója a C₂H₅I expozíciójának függvényében

A 36. B ábrán látható H₂ deszorpcióját mutató spektrumok összetettek, értelmezésük a CH₂I₂ esetében leírtakhoz hasonló. A C₂H₅ bomlásából származó H kis expozíciók esetén (3.6 L alatt) csak egyetlen csúcsban deszorbeálódik a Ru(001) felületről. Ez a csúcs a magasabb hőmérsékletek irányába kiszélesedik, a csúcspozíció a felületi borítottság növelésével 50 K-nel alacsonyabb hőmérsékletre tolódik el (405 K → 350 K). A legkisebb expozíciónál megjelenő deszorpció csúcs hőmérséklete (a deszorpció sebessége ezen a hőmérsékleten maximális), valamint az expozíció növelésével megfigyelhető eltolódás megegyezik az adszorbeált H-atomok asszociatív deszorpciójához tapasztaltakkal¹⁵⁶. A felületen adszorbeált teljes anyagmennyiség azonban az expozíció növelésével növekszik. A felfűtés eredményeként előálló termékek

mennyiségét, valamint ezek ideálisnak tekinthető kötésgeometriáját figyelembe véve 6 L expozíció, majd 300 K-re való felfűtés esetén a felületi borítottság legalább 7-szerese a 0.6 L expozíciónál tapasztaltnak képest. Ez zsúfolt felületi réteg jelenlétére utal, ahonnan a $H_{(a)}$ alacsonyabb hőmérsékleten deszorbeálódik a rétegen belüli taszító kölcsönhatások miatt. Ráadásul a termikus átalakulás termékei kivétel nélkül a hármas szimmetriájú kötőhelyeket részesítik előnyben adszorpciójuk során. A $H_{(a)}$ legkisebb mérete folytán így más, kevésbé erős centrumokra szorul, ami szintén csökkenti a deszorpciójához szükséges hőmérsékletet. Így 3.6 L expozíciótól kezdődően egy újabb, 290 K csúcshőmérséklettel jellemezhető deszorpció állapot jelenik meg, a H-atomok zsúfolt felületről történő asszociatív deszorpciója megy végbe.

A kis expozíciók estén megfigyelhető magasabb hőmérsékletek irányába történő kiszélesedés 6 L expozíciótól kezdődően intenzívebbé válik, 400 K csúcshőmérséklettel egy jól definiált csúcs jelenik meg. Ez a CCH_3 bomlásához rendelhető, a hőmérséklet azonban 50-70 K-nel magasabb, mint a C_2H_4 tiszta Ru(001) felületen végbemenő bomlásából származó CCH_3 esetén^{84,111,112}. Ez a CCH_3 közelében adszorbeált I stabilizáló hatására utal. A 340 K csúcshőmérséklettel jellemezhető csúcs a I-ot nem tartalmazó szigetekben zajló, tiszta felületnek megfelelő bomlást jelzi. A bomlás etinil (CCH) keletkezésével jár együtt, amely tiszta és CO-val borított felületen HREELS és kilépési munka ($\Delta\phi$) mérésével kimutatható volt^{84,113}. 500 K felett egy széles deszorpció csúcs látható, ennek területe közelítőleg fele a 340 és 400 K-es csúcshőmérséklettel jellemezhető deszorpció csúcsok területének (valamennyivel kevesebb, mert a $T_p=340$ K csúcshőmérséklettel deszorbeálódó H_2 a tiszta felületnek megfelelően részben a $C_2H_4 \rightarrow CCH_3 + H$ reakcióból is származik). Ez a tény a korábbi értelmezéssel és az irodalmi ismeretekkel összhangban a CCH-ban bekövetkező C-C kötés szakadásával keletkező metin-csoport (CH) reakciókontrollált H-vesztését mutatja. A lépcsőzetes H-vesztés végeredménye adszorbeált C. A hőmérséklettől és a mennyiségétől függően ez grafitos, illetve amorf formában van jelen, de pontos szerkezete kizárólag irodalmi analógiákkal összevetve nem állapítható meg a jelenlevő I módosító hatásának ismerete nélkül.

C_2H_5I adszorpcióját és termikus bomlását tehát a következő folyamatok kísérik. A molekula a C-I kötés hasadása révén etil-csoportra és adszorbeált jódra esik szét 150 K alatti hőmérsékleten. Az etil-csoport ezen a hőmérsékleten képes hidrogéneződési és dehidrogéneződési reakciókban egyaránt részt venni. A fentiek alapján feltételezhető, hogy az egyedüli dehidrogéneződési lépés a CCH_3 keletkezése 300 K alatt. A H_2



deszorpciós spektrum csúcs alatti területei és az iménti feltételezés alapján meghatározható a hidrogéneződés révén keletkező C_2H_6 és a dehidrogéneződés termékének, CCH_3 -nak a relatív aránya. Az 5. táblázatban látható százalékos arányok a következő modell-számításon alapulnak. A 290 K-es csúcs alatti terület (t_{290}), ha a C_2H_4 deszorpcióját elhanyagolhatónak tekintjük a CCH_3 képződésekor keletkező H mennyiségével arányos. Ennek a területnek ugyanakkorának kellene lennie, mint a bomlását jelző 340-400 K-es deszorpciós csúcsok területének összege ($t_{340+400}$), ha nem volna H-fogyasztó C_2H_6 -képződés. A ($t_{340+400} - t_{290}$) különbség a C_2H_6 mennyiségének felel meg, a 340 és 400 K-es deszorpciós csúcsok alatti terület 0.5-szeresének és a fenti különbségnek a hányadosa pedig a CCH_3/C_2H_6 molekuláris arányt adja meg. Az elbomlott C_2H_5I mennyisége a I $3d_{5/2}$ felfűtés előtti és utáni területeinek összehasonlításából számolható. A pontos borítottságértékek az alapján számíthatók, hogy telítési mennyiségű C_2H_5I 1/3-a képes a Ru(001) felületen termikusan disszociálni.

exp.(L)	arány	% C_2H_6	% CCH_3
4.8	0.572	63.6	36.4
6	0.75	57	43
9	0.87	53	47
18	0	0	100

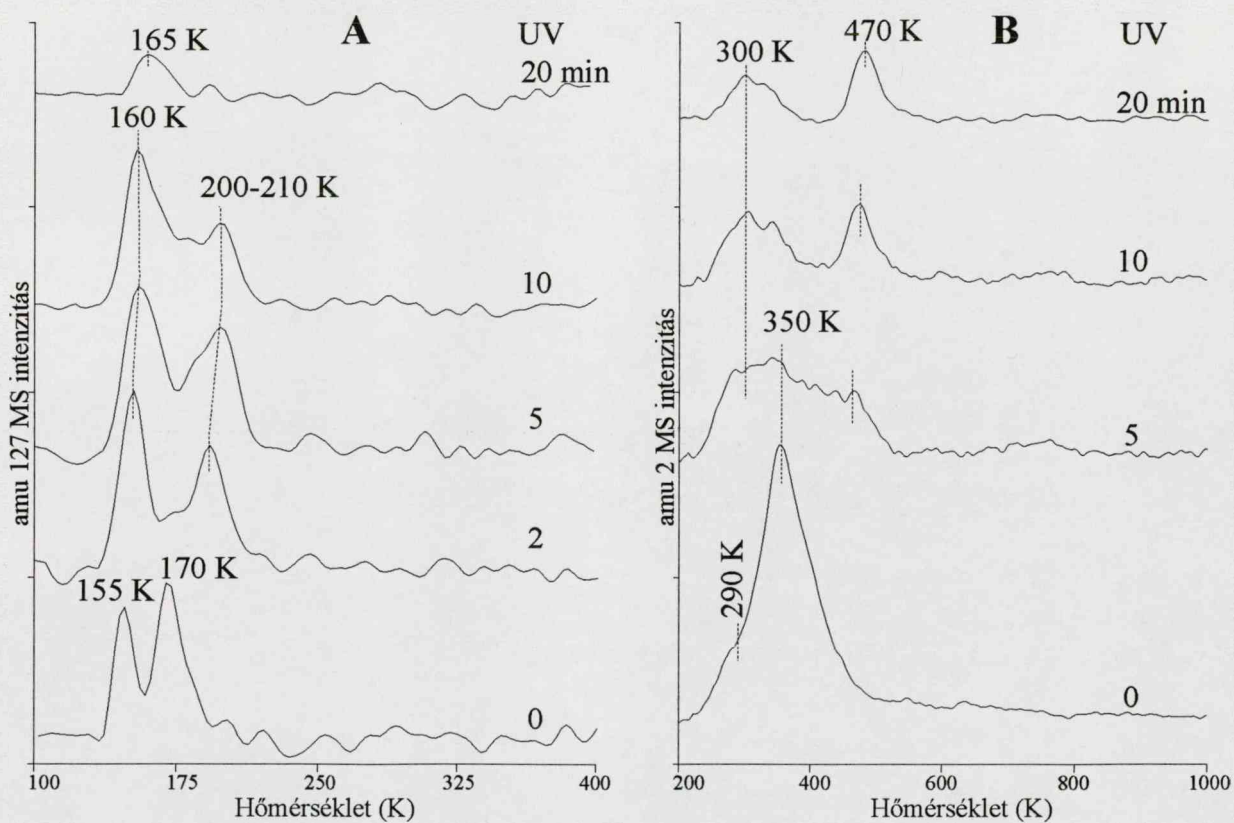
5. táblázat C_2H_5I termikus bomlása során keletkező C_2H_6 és CCH_3 százalékos mennyisége a C_2H_5I expozíciójának függvényében

A C_2H_5 dehidrogéneződésekor keletkező CCH_3 150-370 K hőmérséklet-tartományban stabilis. Stabilitási tartománya szélesebb a I-mentes felülethez viszonyítva, ahogyan ez a CH_2I_2 -ből keletkező CCH_3 esetén is látható. A CCH_3 nagyobb mértékű termikus stabilitása a koadsorbeált I-atomokkal magyarázható. Ezek ugyanis megakadályozzák a felületen hármas szimmetriájú üregeket elfoglaló, a felület normálisával párhuzamosan elhelyezkedő CCH_3 csoportok felületre történő dőlését, azaz a H-atomok és a fém Ru kölcsönhatását. De geometriai tényezőkön kívül a C-H kötés hasításának aktiválási energiáját is növeli az adszorbeált I, ezáltal a bomláshőmérsékletét magasabbra tolja. A CCH_3 bomlásakor etinil (CCH) felületi forma képződik feltehetőleg vinilidén csoporton (CCH_2) keresztül, de ez utóbbi részecske rövid átlagos élettartama nem tette lehetővé azonosítását sem jelen kísérletekben a jóddal borított, sem C_2H_4 bomlásakor tiszta, illetve CO-val preadszorbeált felületen. A CCH adszorbeált C-vé és CH-vá bomlik, a CH bomlása követhető a H-deszorpció

tanulmányosával. 500 K felett megindul ez a lépés is, és a rendezetlen szénréteg rendezettebbé válásának megindulása közelében, 800 K alatt befejeződik.

4.5.2 UV gerjesztés hatása a C_2H_5I átalakulásában

Az ultraibolya besugárzás jelentősen növeli a disszociáció mértékét (35. A ábra). A 110 K-en adszorbeált C_2H_5I molekulák közelítőleg 50 %-a bomlik el a C-I kötés hasadása révén. Ez mintegy 60 %-os növekedés az egyszerű termikus bomláshoz képest. Azonban az UV-fotonok sem képesek a teljes disszociációt elérni, ugyanis a bevilágítás után végrehajtott felfűtési kísérletben a $I\ 3d_{5/2}$ XPS jelének intenzitása tovább csökken. Ez bizonyítottan a felületről történő deszorpciót jelzi, mivel sem a migráció, sem a felületi adszorbeált réteg átrendeződése nem eredményez a megfigyelthez hasonló mértékű intenzitásváltozást. A bevilágítási idő növekedésével az intenzitáscsökkenés egyre kisebb, de még 115 perces besugárzás esetén is számottevő (~40 %).



37. ábra (A) C_2H_5I és (B) H_2 deszorpciója az UV bevilágítási idő függvényében. Az exponált C_2H_5I mennyisége 3.6 L.

A fotogerjesztés eredményeként bekövetkező disszociáció mellett változás megy végbe alacsony hőmérsékleten (200 K alatt) a C_2H_5I molekulák kötémódjában. Ezt a 200 K alatt megfigyelhető molekuláris deszorpció csúcsok eltolódása jelzi (37. A ábra).

A kondenzált fázisra jellemző α deszorpciós állapot eltűnik, ami a deszorpciós csúcshőmérséklettel összhangban azt mutatja, hogy ez az állapot a leggyengébben kötött, fotolitikusan is deszorbeálható. A C_2H_5I -szigetek belsejében kötődő molekulák állapotában az ultraibolya fotonok nem idéznek elő drasztikus változást, amit az jelez, hogy a β -csúcs pozíciója csaknem változatlan ($T_p = 155-160$ K). A szigetek szélén kötött molekulák azonban mintegy 30 K-nel magasabb hőmérsékleten, $T_p = 200-210$ K csúcshőmérséklettel deszorbeálódnak. Ez a jelenség az ultraibolya sugárzás irányító hatásán túl erősebb kemisorpciós kötés létrejöttét jelzi. Ennek magyarázata lehet:

- i.) UV-indukált töltésátmenet a fém és a C_2H_5I molekulák között
- ii.) megváltozik a C_2H_5I molekulák kötőmódja.

Kizárólag az indukált töltésátmenet segítségével nehezen értelmezhető a β csúcs helyzetének változatlansága, hacsak a szigetek belsejében lévő molekulák közötti kölcsönhatás nem képes azt kompenzálni. A deszorpciós csúcsokból meghatározott deszorpciós hő értékéből az adódik, hogy az ultraibolya sugárzás okozta stabilizációs energia összemérhető a C_2H_5I molekulák oldalláncai okozta taszító hozzájárulással, azaz arra számíthatunk, hogy hatásának a szigetek belsejében kötött molekuláknál is érződnie kell. Ha figyelembe vesszük a 110 K-en bekövetkező disszociációt és az ennek eredményeként keletkező adszorbeált I jelenlétét, akkor az O-nel borított felülethez hasonlóan szintén számolhatunk a C_2H_5I molekulák stabilizálásával. A negatívan polárizott I és a parciálisan pozitív C-atomtörzsek közötti Coulomb-kölcsönhatás vonzó jellege magyarázhatja a γ deszorpciós állapot magasabb hőmérsékletre történő tolódását, majd a bevilágítási idő növelésével intenzitáscsökkenését.

A szigetes struktúra a bevilágítási idő növekedésével megbomlik, az egyre nagyobb koncentrációban keletkező adszorbeált I-atomok között elhelyezkedő, még el nem bomlott C_2H_5I molekulák alkil-oldallánca a környező negatív I-atomok felé hajlik. Ez azt eredményezi, hogy a H-atomok egyre közelebb kerülnek a felülethez, és a C-H kötés aktiválásáért felelős Ru $3d_{z^2}$ pálya és a CH_2 -csoport $\sigma(C-H)$ kötő molekulapálya közötti átfedés fokozódik. Ez egyben a C_2H_5I és a belőle keletkező C_2H_5 -csoport nagyobb mértékű bomlásával jár. A C_2H_5 -oldallánc terminális CH_3 része a nagy van der Waals-sugárral rendelkező $I_{(a)}$ miatt nem képes a Ru-felülettel erős kölcsönhatásba lépni, C-H kötése nem aktiváltak. Az UV-bevilágítás eredményeként a C_2H_6 képződése teljesen visszaszorul, ezzel szemben a dehidrogénezéssel előálló termék(ek)

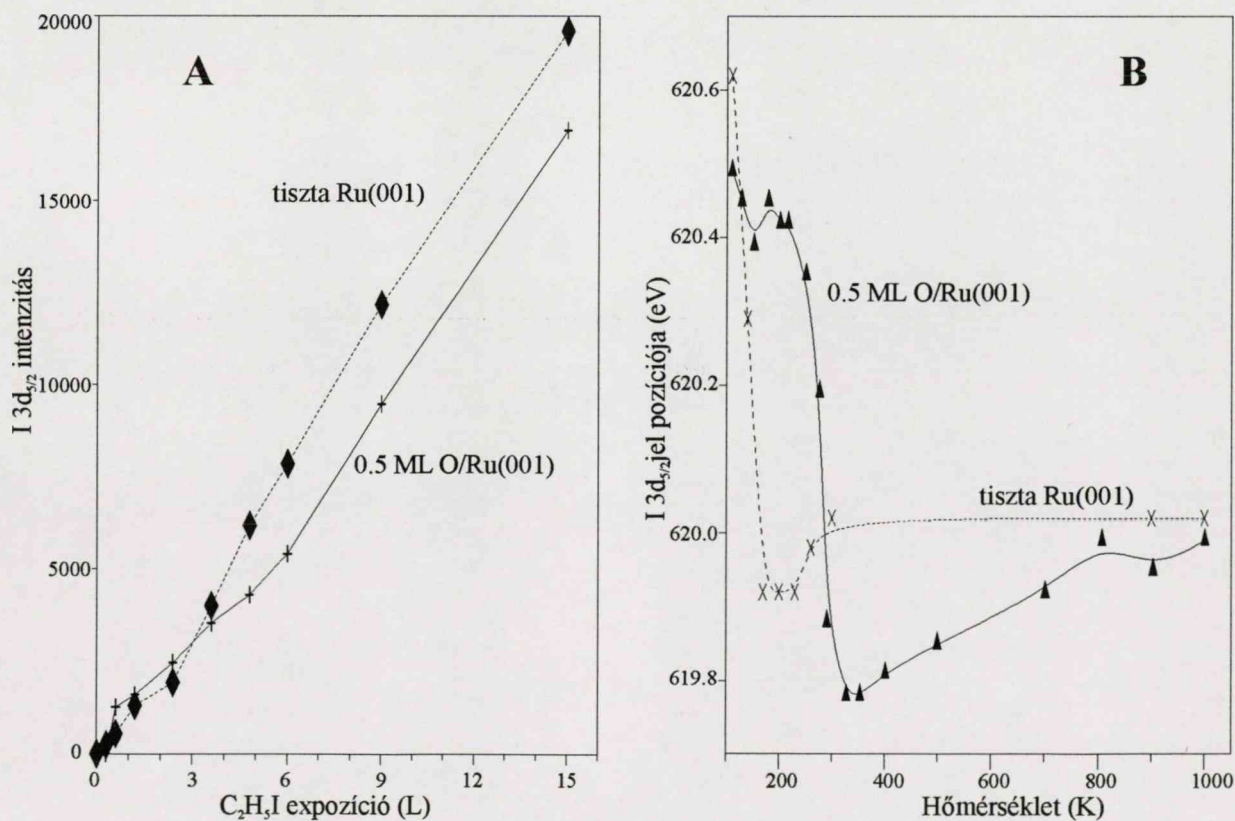
mennyisége a fentiekkel összhangban megnő, amit a bomlásukat kísérő H₂-deszorpciós csúcs (T_P= 500 K) intenzitásnövekedése jelez (37. B ábra).

A H₂ deszorpciós spektrum szerkezete, és a CCH₃ forma nagyfokú stabilitása azt valószínűsíti, hogy a bevilágítás és azt követő felfűtés eredményeként az adszorbeált I rendkívül erősen stabilizálja a CCH₃ szerkezetet. Az ultraibolya fénnel való besugárzás után már 110 K-en keletkező I és a felfűtés eredményeként alacsony hőmérsékleten, 150 K alatt kialakuló CCH₃ egymás közelében kötődik meg a felületen. A CCH₃ a felületre merőlegesen a hármas szimmetriájú üregekben kötődik meg. A nagyméretű I-atomok szorosan körülötte foglalnak helyet, feltehetőleg szintén a hármas üregekben adszorbeálódva, nem engedve a C-C kötés felület normálisától való jelentősebb elhajlását. A hőmérséklet emelésével sem nő meg a molekula Ru-C deformációs rezgési szabadságfokára jutó energia annyira, hogy a C-H kötések a felület közelébe kerüljenek. A szomszédos I és CCH₃ csoportok között valószínűleg elég erős a kölcsönhatás ahhoz, hogy 400-450 K közötti hőmérséklettartományban is együttesen diffundálnak a felületen. A CCH₃ 80 K-nel magasabb hőmérsékleten bomlik el a bevilágítás nélküli esethez képest, ami nyilvánvalóan az UV bevilágítás eredményeként 150 K közelében kialakuló igen szabályos I-CCH₃ rendezett rétegnek tulajdonítható. A 340 K-es, tiszta felületen jellemző bomláshőmérséklet hiánya is jelzi, hogy az adszorbeált I és a CCH₃ csoportok teljes elegyedéséhez a 110 K-en végbemenő disszociáció szükséges. Ha a C₂H₅I molekulák többségében csak ennél magasabb hőmérsékleten hasad el a C-I kötés, még ha ez a hőmérséklet 150 K alatt is van, akkor is nagy valószínűséggel különálló I- és CCH₃ szigetek jönnek létre. CCH₃ szigetes struktúrában való keletkezési hajlamát Pt(111) felületen Hemminger és munkatársai mutatták ki^{107,108}. A szigetek a I-atomok magasabb hőmérsékleten, 300 K felett bekövetkező fokozottabb diffúziója révén bomlanak meg, és kezdődik meg "keveredésük". Az adszorbeált részecskék alkotta szigetek diffúziókontrollált elegyedése összhangban van Ertl és munkatársai által tanulmányozott O/Ru(001) rendszer ultragyors STM módszerrel kapott eredményeivel^{178,179}.

4.5.3 C₂H₅I molekulák adszorpciója és reakciója O jelenlétében

A p(1x2)-O felületen ($\Theta_{\text{O}} = 0.5$ ML) adszorbeált C₂H₅I molekulák I 3d_{5/2} XPS-jel intenzitása kis expozíciók esetén (3.6 L alatt) nem változik a tiszta felülethez képest, azaz a megtapadási valószínűséget a jelenlévő adszorbeált O nem befolyásolja. Ezt a jelenséget a CH₂I₂ molekulák tanulmányozásakor is megfigyelhettük. 3.6 L expozíció felett azonban a I 3d_{5/2} jel alapján megállapított adszorbeált mennyiség O-nel preadszorbeált felületen kisebb, az intenzitás-expozíció görbe párhuzamosan eltolva a tiszta felületet jellemző alatt fut (38. A ábra). A C₂H₅I molekulák orientációja a jelenlévő O mennyiségétől függetlenül változatlan, azaz a molekula a parciális negatív töltéssel rendelkező I^{δ(-)} végével kötődik a felülethez, ahogyan ezt kilépési munka ($\Delta\phi$) vizsgálatok is mutatják. A nagyobb expozíciók esetén tapasztalt intenzitáscsökkenés így két okra vezethető vissza:

- i.) az O-val preadszorbeált felületen nagyobb borítottságok esetén a mintából kilépő elektronok árnyékoltsága nagyobb
- ii.) a molekulák megtapadási valószínűsége csökken.



38. ábra I 3d_{5/2} jel (A) intenzitásának és (B) pozíciójának változása a C₂H₅I expozíció, illetve a hőmérséklet függvényében

Az elektronok a felületi adszorbeált réteg által kifejtett fokozottabb árnyékolása telítési görbét eredményezne, ami jelen esetünkben nem valósul meg. A megtapadási valószínűség csökkenése viszont értelmezhető a korábbiak ismeretében. Az O a hármas kötőhelyek elfoglalásával egy adott teljes, minden komponensből számolt felületi koncentráció fölött akadályozza további C_2H_5I molekulák megkötődését. A 38. A ábra görbéi között látható 3.6 L fölötti párhuzamos eltolódás alátámasztja ezt az elképzelést. A két görbe adott expozíciós értékhez tartozó intenzitásértékeinek különbsége a preadszorbeált O mennyiségével arányos.

Az O-nel telített felületen 6 L C_2H_5I expozíciót követően az adszorbeált molekulák 30 %-a termikusan bomlik, a disszociált mennyiség pontosan megegyezik a tiszta felületen kapott értékkel. Kisebb expozíció (2.4 L) esetén azonban a várt 60 %-os disszociáció helyett csak 38 %-os a disszociációfok az O-nel telített felületen. Ez utóbbi érték arra utal, hogy a fém Ru C-I kötés hasításában mutatott aktivitása csökken O hatására, de monoréteges borítottság felett a kemisorbeált O új reakcióutat nyit meg. A 38. B ábrán látható a $I 3d_{5/2}$ jel intenzitásának változása a hőmérséklet függvényében tiszta, illetve O-nel telített ($\Theta_O = 0.5$ ML) felületen. Az O-nel preadszorbeált felületen a $I 3d_{5/2}$ jel alacsonyabb kötési energiák irányába történő eltolódása csak 200 K felett kezdődik meg. Az eltolódás az előző fejezetek alapján a C-I kötés disszociációját mutatja. Az adszorpció hőmérsékletén a kötési energiák különbsége az O-nel borított felület nagyobb relaxációs hatásának tulajdonítható.

A 39. A ábra C_2H_5I deszorpcióját mutatja Ru(001) felületről különböző O-borítottságok esetén 3.6 L C_2H_5I expozícióját követően. A tiszta felülethez képest jelentős változás figyelhető meg a spektrumokon. A $T_P = 170$ K csúcshőmérsékletű csúcs kis O-borítottságoknál is a magasabb hőmérsékletek irányába tolódik el, majd $\Theta_O = 0.12$ ML borítottságtól kezdődően egy újabb csúcs jelentkezik ($T_P = 290$ K). Ez a csúcs a felületi O-koncentráció növekedésével magasabb hőmérsékleten jelenik meg, majd $\Theta_O = 0.4$ ML borítottságtól 310 K-nél látható. A molekuláris deszorpciót mutató spektrumok görbe alatti területe a felületen adszorbeált O mennyiségével monoton nő, a magas hőmérsékletű deszorpció állapot populációja megkétszereződik $\Theta_O = 0.12$ és 0.5 ML között.

Az XPS-jel hőmérsékletfüggése és a fenti TPD-eredmények az adszorbeált O és C_2H_5I molekulák erős kölcsönhatását jelzik. A CH_2I_2 és O közötti kölcsönhatás jellegével azonos jelenség játszódik le ebben az esetben is (4.4.1 alfejezet). A felületen

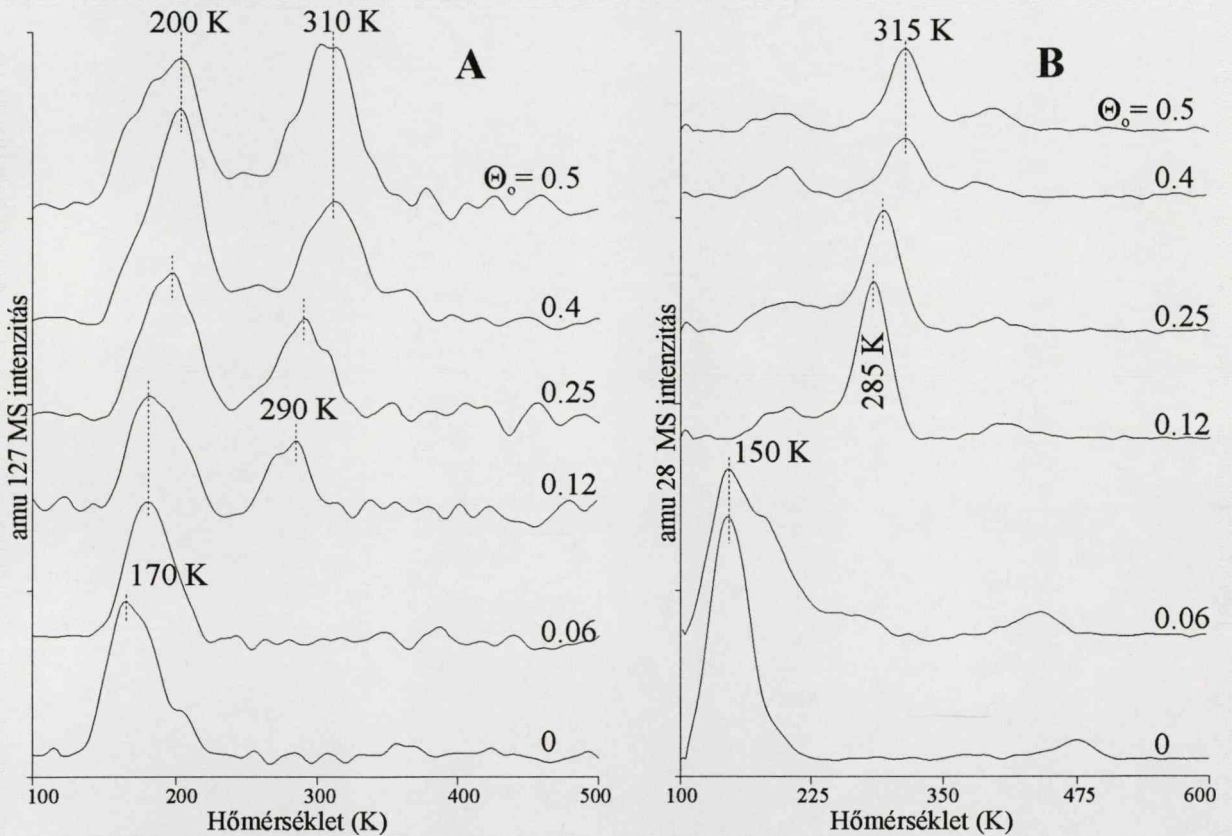
adszorbeált dipólok ellentétes töltésük miatt vonzzák egymást, $O^{8(-)}-C_2^{8(+)}H_5I$ adduktumok jönnek létre. Az O-borítottságtól függően változik ezeknek a felületi komplexeknek az elrendeződése. 0.25 ML alatt az O p(2x2) szigeteket alkot a felületen¹⁵⁷, az adszorbeált C_2H_5I molekulák a szigeteken kívül, illetve azok szélén kötődnek meg. A borítottság növekedésével párhuzamosan egyre kevesebb szabad kötőhely áll a felületre érkező C_2H_5I molekulák rendelkezésére, amit a megtapadási valószínűség csökkenése jelez. Az adszorbeált O-atomok által elfoglalt hármas szimmetriájú kötőhelyek mellett az O-szigeteken belül azonban marad annyi szabad hely (hármas szimmetriájú kötőhelyek is vannak), hogy a C_2H_5I molekulák képesek legyenek megkötődni. A pozitívan polározott C_2H_5 -oldallánc az O-sorok közé nyúlik biztosítva az ellentétes dipólok közötti erős Coulomb-kölcsönhatást. A Ru 3d pálya elektronsűrűsége az adszorbeált O hatására jelentősen csökken, ami a felület aktivitását szintén csökkenti. Ez a hatás hozzájárul a C-I kötés stabilitásához magasabb hőmérsékleten. A szigetek belsejében kötődő C_2H_5I molekulák és a szomszédos O-atomok között erősebb a kölcsönhatás, ami magasabb deszorpciós csúcshőmérsékletük értékéből is látható ($T_p= 290-310$ K az O-szigetek szélén stabilizált C_2H_5I molekulák $T_p= 200$ K értékével szemben). Intenzív ultraibolya bevilágítás sem képes megbontani az O- C_2H_5I szigetes elrendeződést.

A termikus deszorpció termékei alapvetően megváltoznak az O-adszorpció hatására. A tiszta felületen kapott C_2H_6 és CCH_3 képződése az O-borítottság növelésével fokozatosan háttérbe szorul. Az amu 30 és 28 termékeket mutató TPD spektrumokon $\Theta_O= 0.12$ ML borítottságtól kezdődően új deszorpciós csúcsok jelennek meg, amint a 39. B és 41. ábrán látható. A tiszta felületre jellemző termékeloszlás valósul meg 0.06 ML felületi O-koncentráció eléréséig. Ez arra utal, hogy a felületen adszorbeált O mennyisége túlságosan kicsi ahhoz, hogy kiterjedt p(2x2)-O szigetek jöjjenek létre¹⁷⁸. Az adszorbeált O és a C_2H_5I molekulák egymással szoros kölcsönhatásban nem lévő szigeteket alkotnak. A hőmérséklet emelése sem eredményezi a különálló szigetek közötti tekintélyesebb anyagcserét, azaz a C_2H_5I molekulák disszociációs hőmérséklete alatt biztosan nem indul meg a szigetek közötti anyagáramlás. A C_2H_5I molekulák így a tiszta felületnek megfelelő módon deszorbeálódnak a felületről (39. A ábra), illetve bomlanak el 0.12 ML borítottság alatt.

Ha az O koncentrációja eléri a 0.12 ML értéket, akkor a spektrumok szerkezete jelentős változáson megy keresztül. A 200 K alatt megfigyelhető disszociáció, és az ezt követő hidrogéneződési/dehidrogéneződési reakciók mértéke lényegesen megváltozik.



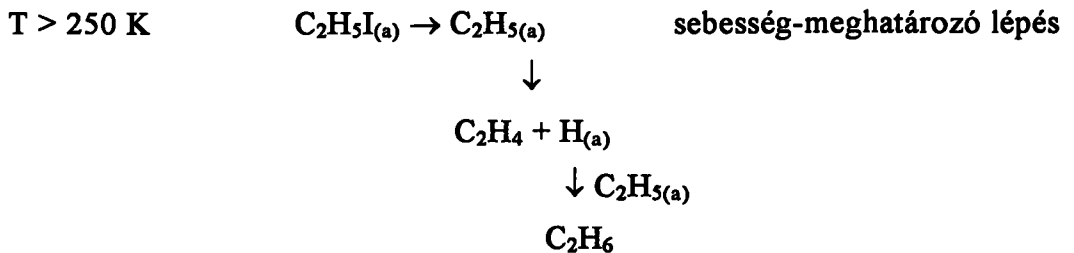
Ennek jele a $T_p = 150$ K csúcshőmérséklettel deszorbeálódó C_2H_6 termék hiánya (39. B ábra). De jelentős változások mennek végbe a többi deszorpciós termék TPD spektrumán is. $\Theta_O = 0.4-0.5$ ML borítottság között új tömegszámmal jellemezhető deszorpciós termék, acetaldehid (CH_3CHO) detektálható (40. A ábra). A H_2 deszorpciós csúcsok intenzitása jelentősen csökken a felületi O-koncentráció növekedésével, a csúcsok pozícióinak helyzete is más a tiszta felületen jellemző CCH_3 keletkezéséhez és bomlásához rendeltékhez képest (40. B ábra).



39. ábra (A) C_2H_5I és (B) C_2H_4/C_2H_6 deszorpciójának változása Θ_O függvényében

Az azonos Θ_O értékhez tartozó amu 28 és 30 tömegszámok TPD spektrumai a 350 K alatti hőmérséklettartományban hasonló lefutást mutatnak. 0.12 ML borítottságtól kezdődően a 200 K alatt megfigyelhető csúcs eltűnik, helyette 250 K felett egy újabb csúcs jelenik meg, ami Θ_O növekedésével 315 K-re tolódik el. A magasabb hőmérsékletre történő eltolódás 0.4 ML borítottság elérésekor befejeződik, felette további változás a csúcspozícióban már nem figyelhető meg. A fenti tömegszámokhoz tartozó spektrumok görbe alatti intenzitását összehasonlítva észrevehető, hogy a legnagyobb intenzitás $\Theta_O = 0.12$ ML esetén tapasztalható, majd 0.25 ML fölött jelentős csökkenés figyelhető meg. Az amu 30 és 28 tömegszámok együttes megjelenése C_2H_6

deszorpcióját jelzi, de az intenzitásvizonyok és a H anyagmérlege alapján C_2H_4 képződését is figyelembe kell venni. Az O stabilizáló hatása miatt a C-I kötés szakadása magasabb hőmérsékletek felé tolódik, a keletkező C_2H_4 és C_2H_6 deszorpciósebességét a képződésükhöz vezető reakció szabja meg (deszorpciójuk 200 K alatt bekövetkezik tiszta Ru(001) felületről^{112,113}).



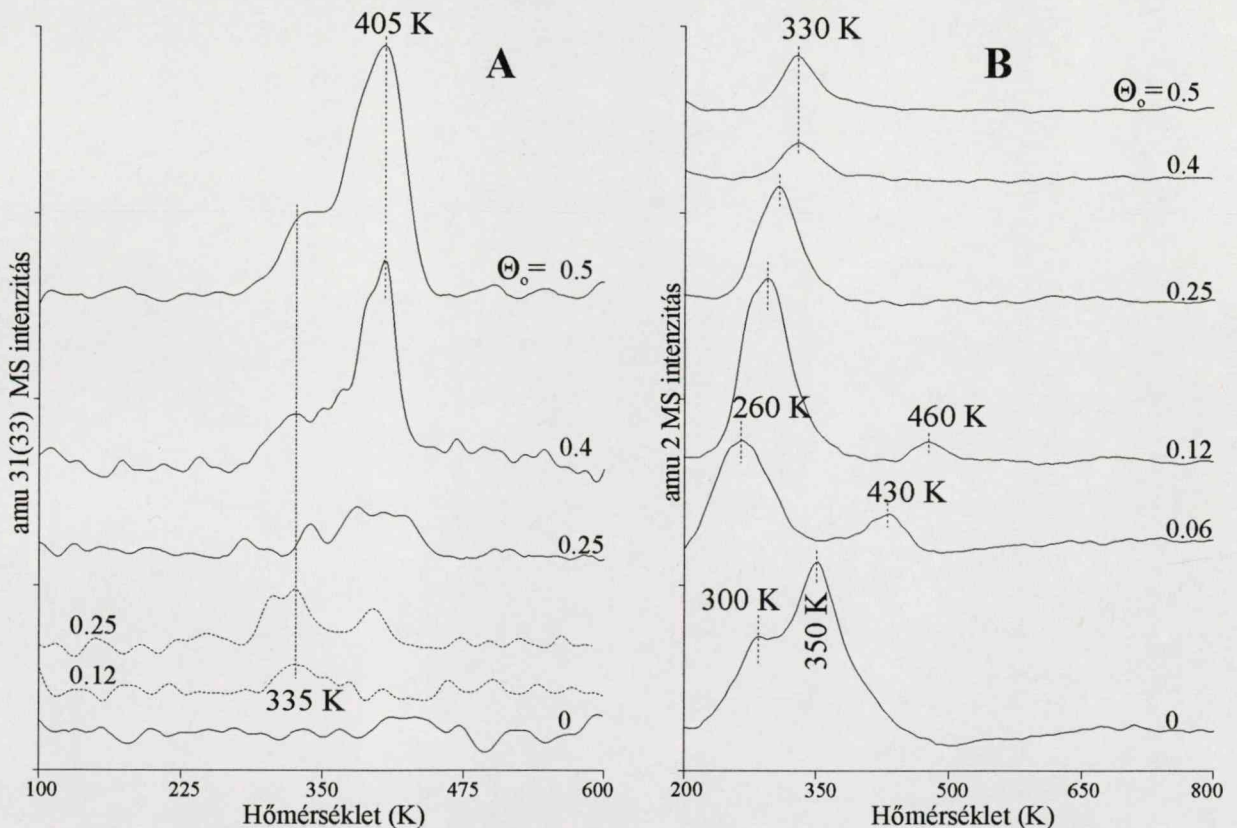
Tiszta felületen nem volt C_2H_4 deszorpciója kimutatható gyors CCH_3 -má történő továbbalakulása miatt. O-es felületen azonban a körülmények megváltoznak. A fenti reakcióséma a p(2x2)-O szigetek közelében kötődött C_2H_5I molekulák bomlására vonatkozik. Ezekben a molekulákban a C_2H_5 -oldallánc az elektrosztatikus vonzás miatt az O-szigetek szélét alkotó atomokra hajlik. A C-I kötés hasadásával keletkező C_2H_5 -csoport így nem közvetlenül a Ru fémen adszorbeálódik, hanem az adszorbeált réteg tetején. Ez azt eredményezi, hogy a C-H kötés hasadása nem olyan gyors, mint a Ru felületen, ezért a CCH_3 keletkezése gátolt. Az O-rétegen végbemenő dehidrogéneződés révén C_2H_4 keletkezik és azonnal deszorbeálódik, mert további dehidrogéneződési lépésre az O kis H-affinitása és a Ru távolsága miatt nincs lehetőség¹⁸⁰. A keletkezett H más C_2H_5 -csoportokkal reagál, ami ugyanezen a hőmérsékleten a C_2H_6 képződését magyarázza. Az O-szigetektől távol adszorbeálódott C_2H_5 részecskék a tiszta felületnek megfelelő alacsony hőmérsékleten bomlanak és adnak CCH_3 -at. A keletkező $H_{(a)}$ 250 K felett rendelkezik a diffúziójához szükséges aktiválási energiával (zsúfolt rétegből 300 K alatt deszorbeálódik is), lehetővé téve további C_2H_6 képződését. A felületi adszorbeált rétegen végbemenő reakciókra az irodalomban számos hivatkozás ismert^{95,181}, de adszorbeált O-rétegen bekövetkező dehidrogéneződésre/ hidrogéneződésre ez az első utalás.

$\Theta_O = 0.4-0.5$ ML O jelenlétében az adszorbeált O felületi szerkezete megváltozik, p(1x2) szigetek jönnek létre, amelyek telítési borítottság esetén az egész felületet lefedik. Kevesebb hely marad a C_2H_5I molekulák számára, csak az O-szigeteken belüli adszorpciójuk lehetséges. Az $O_{(a)}$ -sorok között adszorbeált C_2H_5I és az $O_{(a)}$ relatív aránya 1 alatti értéket ad (telítési O-borítottság esetén 0.66). Az adszorbeált C_2H_5I -ban a

$O_{(a)}$ szubsztitúció? korábban O szubsztitúció a C-I kötés lásd 89

C-I kötés hasadása csak a molekula deszorpciójával azonos hőmérséklettartományban, 270 K felett következik be. C_2H_4 és C_2H_6 keletkezése a 39. B és 41. ábrán látottak szerint egyre kisebb mértékű, ami a nagyobb lokális O -koncentrációval magyarázható. A C-I kötés hasadását az $O_{(a)}$ nukleofil támadása indítja el, a szubsztitúciós reakció eredményeként a C_2H_5 -csoport $O_{(a)}$ -atomokon adszorbeálódik etoxi-csoportot adva. Az etoxi-csoport továbbalakulása két úton lehetséges:

- i.) β -hidrogén eliminációval enolszármazék, majd belőle tautomerizáció révén a megfelelő oxo-forma, acetaldehid (CH_3CHO) képződik
- ii.) az etoxi-csoport O -atomjához egy újabb C_2H_5 -csoport kapcsolódik dietil-étert ($C_2H_5-O-C_2H_5$) eredményezve.



40. ábra (A) CH_3CHO (amu 31) és $C_2H_5-O-C_2H_5$ (amu 33 szaggatott vonal), valamint (B) H_2 deszorpciója Θ_0 függvényében

Az etoxi-csoportban a C-O kötés szakadása és β -hidrogén együttes lehasadásával járó C_2H_4 képződése nem megy végbe átmenetifémek felületén⁸⁵. CH_3CHO (amu 31, 46) $\Theta_0 = 0.25$ ML borítottságtól detektálható, ahogyan a 40. A ábra mutatja. Deszorpciója 320-450 K között zajlik le, két csúcs különböztethető meg a spektrumokon $T_P = 330$ és 405 K csúcshőmérséklettel. A keletkezett CH_3CHO mennyisége az $O_{(a)}$ borítottság növekedésével monoton nő, 0.25-0.5 ML között megnégyszereződik. Ezek az

eredmények azt mutatják, hogy a CH_3CHO képződését eredményező β -hidrogén elimináció a domináns reakció 0.4 ML O-borítottság felett Ru(001) felületen.

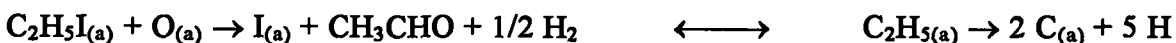
Dietil-éter képződése csak $\Theta_{\text{O}} = 0.12\text{-}0.25$ ML tartományban tapasztalható a p(2x2)-O szigetek belsejében kötött $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ és O reakciójában, ahogyan a 40. A ábra szaggatott vonallal jelzett spektruma amu 33 tömegszámot követve mutatja (a dietil-éter egyéb fragmentjei amu 47, 76 szintén detektálhatók). A $\text{C}_2\text{H}_5/\text{O}$ arány homogén felületi eloszlást feltételezve 1.3, de a lokális viszonyok (erős Coulomb-kölcsönhatás, az adszorbeált $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ molekulák oldalláncai miatti irányító hatás) eredményeként ez az arány 2 fölötti értékre nő, ami a dietil-éter képződését magyarázza. Ebben a Θ_{O} tartományban dietil-éter keletkezése azonban csak mellékreakció, a fő reakcióirány az O-réteg tetején bekövetkező hidrogéneződés/ dehidrogéneződés.

Θ_{O} függvényében a H-tartalmú termékek felületi összetétele is megváltozik. A H_2 deszorpciót mutató 40. B ábrán jól látható, hogy egészen kevés O (0.06 ML) hogyan képes megváltoztatni a H_2 -deszorpció jellegét. Ez a viselkedés a p(2x2)-O szigetek jelenlétével áll összefüggésben. A $\text{H}_2(\text{D}_2) + \text{Ru}(001)$ rendszerben végzett méréseink és irodalmi adatok alapján ismert, hogy a H asszociatív deszorpciója 350-420 K hőmérséklettartományban megjelenő deszorpciós csúcsának helyét Θ_{H} határozza meg¹⁵⁶. Koadsorbeátumok azonban képesek a deszorpciót az alacsonyabb hőmérsékletek irányába kényszeríteni, ahogyan ez I és CO esetében is megfigyelhető¹⁵⁵. O jelenléte még drasztikusabb eredménnyel jár, hatására a H_2 deszorpciója 200 K alatt jelentkezik¹⁸⁰. A p(2x2)-O szigetek mindegyike 1 H-atomot képes adszorbeálni, de lehetőség van a tiszta felülettel ellentétben H_2 gyenge molekuláris kötődésére is. A deszorpció aktiválási energiája sokkal kisebb a tiszta felülethez képest, azonban a megtapadási valószínűség 33%-kal nő ($E_a(\Theta_{\text{O}}=0.15) = 38.8$ kJ/mol $E_a(\text{tiszta}) = 73.3$ kJ/mol)¹⁸⁰. A $T_{\text{P}} = 260$ K deszorpciós csúcs a H-atomok $\text{O}_{(\text{a})}$ jelenlétében módosított asszociatív deszorpciójaként azonosítható. A H-atomok a tiszta Ru felület esetén látottakhoz hasonló módon, CCH_3 keletkezésekor képződnek, és a deszorpciós hőmérsékletük alapján a p(2x2) szigetek közelében kötődnek meg. Megjelenik azonban magasabb hőmérsékleten ($T_{\text{P}} = 430$ K) is egy deszorpciós csúcs, ami CCH_3 bomlásának tulajdonítható. Ennek a csúcsnak a területe sokkal kisebb (1/8), mint a CCH_3 keletkezését jellemző csúcsé, pedig területüknek azonosnak kellene lennie, ha C_2H_6 képződését figyelmen kívül hagyjuk. Ez kizárja annak a lehetőségét, hogy a $T_{\text{P}} = 260$ K csúcs kizárólag a $\text{CCH}_{3(\text{a})}$ keletkezésére legyen jellemző. Az a következtetés szűrhető le,

hogy a CCH₃ stabilitása O jelenlétében erősen csökken, bomlása 260 K alatt végbemegy, hozzájárulva így a T_p= 260 K deszorpciós csúcshoz. A felületnek csak kis részét fedi O_(a), így CCH₃ bomlása a kvázi tiszta (a I_(a) bomlástermék által módosított) felületen is végbemegy. Ezt jelzi a T_p= 430 K csúcs jelenléte.

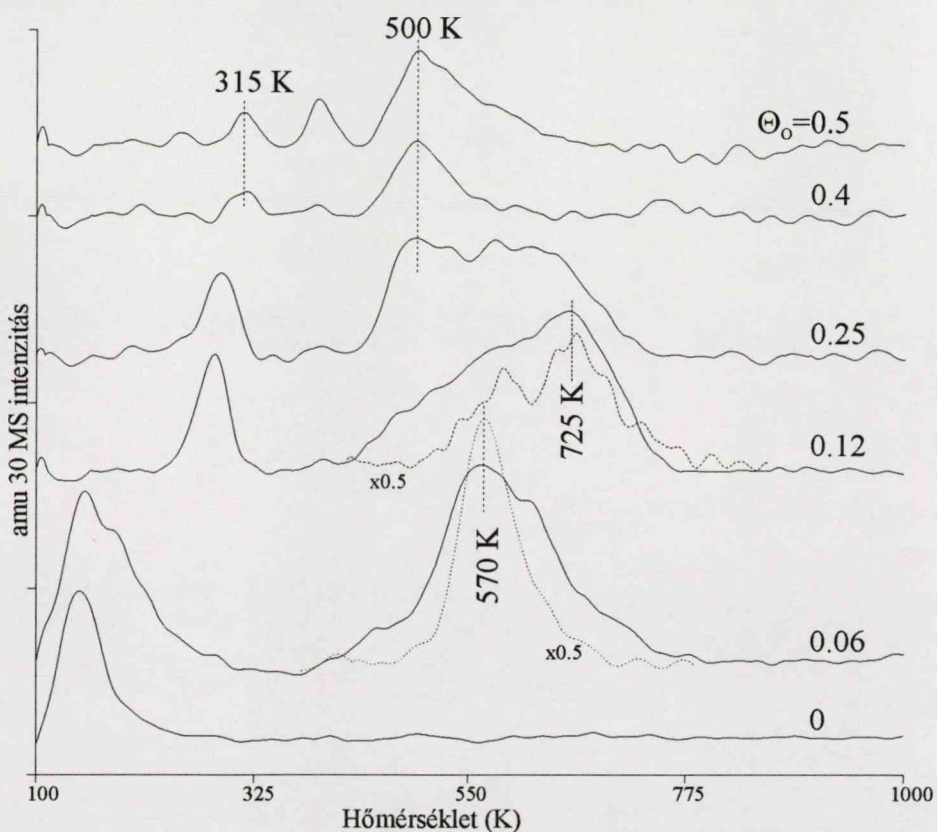
Az O-borítottság enyhe növelése (Θ_O= 0.12 ML) a csúcsokat magasabb hőmérsékletre tolja. A T_p= 285 K hőmérsékleten megjelenő H₂-deszorpciós csúcs a Θ_O= 0.12 ML borítottságnál megfigyelhető C₂H₄ képződésekor keletkező H asszociatív deszorpciójához rendelhető. Megjelenik azonban 400 K felett egy csúcs, ami a p(2x2)-O szigetektől kiszorult I_(a) CCH₃-ra gyakorolt stabilizáló hatását jelzi. Ennek a csúcsnak az intenzitása kisebb, mint a 0.06 ML O-nel borított felület esetében, és a maximális deszorpciósebesség (ami ebben az esetben a CCH₃ bomlásebességét jelenti, mivel a H₂ reakciókontrollált folyamatban deszorbeálódik a felületről) 30 K-nel magasabb hőmérsékletre tolódik. A görbe alatti területekből meghatározható, hogy az O-szigeteken kívül elbomló CCH₃ mennyisége 1/3-ra csökken. A bomlást H₂O deszorpciója is kíséri (csak Θ_O= 0.12-0.25 ML borítottságok esetén volt kimutatható), ami a magasabb hőmérsékleten végbemenő H_(a) + O_(a) reakcióra, és egyben a felület alatti rétegben kötődő O-re utal¹⁶⁴.

Az adszorbeált O koncentrációjának további növelésekor az O-szigeteken kívül kötött CCH₃ bomlásával nem kell számolni. A 350 K alatt megjelenő csúcs az előzőek értelmében a CH₃CHO képződésekor, illetve a nem O_(a)-hez kötődő C₂H_{5(a)} dehidrogénezésekor szabaddá váló H reakciókontrollált asszociatív deszorpcióját jelzi. Ennek mennyisége töredéke a tiszta felületen CCH₃ képződését kísérő H₂-deszorpciónak, a fő reakcióirány ugyanis telítési O-borítottság közelében a kevesebb H felszabadulását eredményező CH₃CHO képződése. A keletkezett CH₃CHO teljes mennyisége molekulárisan deszorbeálódik a felületről 350 K felett.



A Ru-felülethez kötött C₂H₅ mennyisége határozza meg a CCH₃ koncentrációját. Mind a H₂ deszorpciója, mind a CO-deszorpciót mutató amu 30 tömegszámú TPD spektrumok 450 K feletti tartománya (41. ábra) az O-borítottság növelésével az egyre kisebb mértékű CCH₃ képződési irányba mutat. A 41. ábrán szaggatott vonallal jelzett spektrum a tiszta felületen I_(a) koadsorbeátum jelenlétében előállított CCH₃ bomlástermékének és utólagosan adszorbeált O reakcióját mutatja. CCH₃ előállítás után

a mintát 400 K-re felfűtve a CCH-vá történő lebomlás maradéktalan^{84,112}. A $T_p = 570$ K csúcshőmérséklettel detektált CO-deszorpciós csúcs a $CCH_{(a)} + O_{(a)}$ reakciót jelzi. 0.06 ML O-borítottság esetén valóban ez a csúcs látható, a borítottság növekedésével azonban ($\Theta_O = 0.12-0.25$ ML) egy másik, magasabb hőmérsékletű csúcs ($T_p = 725$ K) is megjelenik. Ez ellenőrző méréseink alapján $CCH_{(a)}$ bomlástermékének, $C_{(a)} + CH_{(a)}$ és $O_{(a)}$ közötti reakcióhoz rendelhető. Ez azt mutatja, hogy $CCH_{(a)}$ stabilitása p(2x2)-O szigetek jelenlétében csökken, a felület aktivitása azonban a C-C kötés hasításában nagyobb mértékű. Érdekes, hogy tiszta Ru(001) felületen kis felületi borítottságok esetén a CCH_3 bomlása detektálható köztitermék nélkül, egy lépésben $2 C_{(a)} + 3/2 H_{2(g)}$ termékeket eredményez a felületi aktivitással összefüggésben⁸⁴.



41. ábra amu 30 (C_2H_6 és $C^{18}O$) deszorpciója Θ_O függvényében. A szaggatott vonallal jelzett spektrumok C_2H_5I preadszorpciója és 400, illetve 680 K-re való megfűtése és O utólagos adszorpcióját követően készültek.

Megjelenik azonban 0.12 ML O-borítottságtól kezdődően egy kisebb intenzitású, $T_p = 500$ K hőmérsékletű csúcs is. Ez a csúcs O utólagos adszorpciója esetén nem volt detektálható, ami arra utal, hogy az O-szigeteken belül a fémen adszorbeált C_2H_5 -csoportok más úton bomlanak le, mint a "tiszta" felületen kötött reaktánsok. $\Theta_O = 0.4-0.5$ ML esetén a Ru felületét teljesen lefedik a p(2x2) és p(1x2) szigetek, C_2H_5I

molekulák számára csak a szigetek belsejében való kötődésre van mód. Az $O_{(a)}$ hatására, mint láhattuk a C-C kötések alacsonyabb hőmérsékleten hasadnak, és mivel 330 K felett nem tapasztalható további H_2 -deszorpció, feltételezhetjük, hogy a C-H kötések is elszakadnak. Ez az elképzelés egyezik a I-szigetek belsejében fekvő adszorbeálódott C_2H_5I molekulák nagyobb bomlási arányával (4.5.1 alfejezet). Az $O_{(a)}$ kisebb mérete miatt a C_2H_5 -oldallánc mindkét C-atomtörzse a felület közelébe kerül. A C-H kötések hasadásának szükséges feltétele a Ru és H atomi orbitáljainak átfedése, ami a H-atomok felületközeli állapotát feltételezi. Az O-szigeteken belül adszorbeálódott szénhidrogén-csoportok közül még a nagy stabilitást mutató CCH_3 sem életképes, a keletkezett C_2H_5 , ha nem képes $O_{(a)}$ -hoz kapcsolódni, azonnal lebomlik. Az O-szigetek belsejében a $C_{(a)} + O_{(a)}$ reakció is alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le, aminek magyarázata az, hogy a $C_{(a)}$ a szigeten belül tökéletesen diszpergált állapotban van, illetve a felületen kemisorbeált O kisebb kötési energiájú állapotba, a felület alatti rétegbe kerül. Ezzel szemben O utólagos adszorpciója CCH_3 bontásával előállított C-réteggel borított Ru(001) felületre különálló C és O-szigeteket eredményez. Ráadásul az amorf C-réteg 800 K felett meginduló átalakulása grafitos fázissá tovább késlelteti az $O_{(a)}$ -val való reakcióját¹¹³.

Adszorbeált O jelenlétében az aktuális O-borítottságtól függően más reakciók válhatnak dominánssá a C_2H_5I átalakulásában. A tiszta felületen kizárólagos CCH_3 képződése az O mennyiségének növekedésével teljesen visszaszorul. A tiszta Ru(001)-felületen köztiterméként sem kimutatható C_2H_4 reakció-végterméként szerepel $\Theta_O=0.12$ ML borítottságtól, telítési koncentráció közelében pedig CH_3CHO képződése figyelhető meg. Ultraibolya fényel való besugárzás sem képes a fenti termékösszetételt megváltoztatni, ami a reakció irányát megszabó felületi O-szigetek nagyfokú stabilitásával magyarázható.

5 ÖSSZEFOGLALÁS

A felületanalitikai módszerek fejlődésével lehetővé vált a szilárd felületeken végbemenő reakciók köztitermékeinek, valamint a felület geometriai és elektronszerkezetének részletesebb tanulmányozása. Az adszorbeált fázisban, illetve a felületi rétegben végbemenő átalakulások molekuláris szintű azonosítása komoly segítséget jelent az élet számos területén felhasznált anyagok optimális előállítási körülményeinek meghatározásában. Így a mágneses adathordozók, a mikroelektronikai áramkörök, a polimerek és a különböző optikai eszközök szerkezetének, valamint a heterogén katalitikus folyamatok modellezése indokolja a felületanalitikai vizsgálatok szükségességét.

Vizsgálatainkban a heterogén katalitikus folyamatokban köztiterméként résztvevő kis szénatomszámú részecskék viselkedésének alaposabb megismerését tűztük ki célként. Tanulmányozni kívántuk az előállított köztitermékek adszorpciós kötémódját és reakcióit tiszta és koadszorbeátumokkal módosított egykristály-felületeken. A köztitermékek előállítását 10^{-9} mbar nyomástartományban 90-100 K hőmérsékleten hajtottuk végre, reakcióikat 1200 K hőmérsékletig követtük.

Tanulmányoztuk a Rh(111) felületen 90 K-en adszorbeált azometán mint potenciális CH_3 -forrás átalakulását. RAIRS és TPD vizsgálatok segítségével megállapítottuk, hogy 90 K hőmérsékleten Rh(111) felületen más átmenetifém felületekkel ellentétben az azometán molekulák kizárólag *transz* konfigurációban adszorbeálódnak C_s szimmetria szerint. Az adszorbeált rétegben a borítottságtól függetlenül csak 150 K felett figyelhető meg az azometán molekulák kizárólag N-N kötés mentén bekövetkező bomlása. A disszociáció 300 K felett aminometilidin (CNH_2) köztiterméken keresztül folytatódik H_2 , HCN, N_2 és C_2N_2 deszorpciós termékeket eredményezve.

A 90 K-en az UV bevilágítási kísérlet eredményeként a *transz*-azometán RAIRS mérések szerint formaldehid-metilhidrazonná ($\text{CH}_3\text{-NH-N=CH}_2$) tautomerizálódik, fotoindukált *transz-cisz* izomerizációt azonban a folyadékfázissal ellentétben nem tapasztaltunk. A tautomer forma elsősorban a C-N kötés mentén bomlik 124 K alatt. A bomlás során adszorbeált CH_3 -csoportok, metil-amin (CH_3NH_2) és egyéb CNH-tartalmú részecskék keletkeznek. Az utóbbiak a bevilágítás nélküli esethez hasonlóan CNH_2

köztterméken keresztül bomlanak le, a bomlás eredménye H_2 , HCN és N_2 . C_2N_2 deszorpciója ebben az esetben nem tapasztalható.

Vizsgálataink szerint a $Rh(111)$ felületen adszorbeált azometán sem termikus, sem fotoindukált bomlása nem eredményezi a CH_3 -csoportok koadsorbeátumtól mentes előállítását. Az 1100 K-en végrehajtott gázfázisú bontás azonban alkalmasnak bizonyult kemisorbeált CH_3 -csoportok tetszőleges koncentrációban való „in situ” előállítására.

Zn, K és I koadsorbeátumok azometán gázfázisú bontásával előállított, $Rh(111)$ felületen adszorbeált CH_3 -csoportokra gyakorolt hatását vizsgáltuk TPD és RAIRS módszerekkel. Zn koadsorbeátum részben kis stabilitású vegyületet képez a gázfázisból érkező CH_3 -csoportokkal, másrészt a felületi kötőhelyek blokkolásával akadályozza az adszorbeált CH_3 dehidrogéneződését.

A K jelentős mértékű stabilizáló hatást fejt ki, ami a felületi rétegben kialakuló K- CH_3 adduktumok létrejöttével magyarázható. Ennek a felületi formának a bomlása a K-C kötés mentén történik 400 K felett, a szabaddá váló CH_3 a tiszta felületen tapasztaltakhoz hasonlóan dehidrogéneződési reakciókban vesz részt. C_2 termékek képződését nem detektáltuk.

A I koadsorbeátum a felületi kötőhelyek elfoglalása révén sem az adszorbeált CH_3 -csoport stabilitási tartományát, sem reakcióit nem befolyásolta lényegesen. Más szénhidrogén-csoportok tanulmányozása céljából ezért prekursor molekulaként azok jodoszármazékait használtuk. Vizsgáltuk CH_2I_2 és C_2H_5I adszorpcióját, valamint termikus és fotoindukált átalakulását tiszta és O-nel módosított $Ru(001)$ felületen fotoelektron-spektroszkópiai (XPS, UPS), kilépési munka és TPD módszerekkel.

Kilépési munka mérésével megállapítottuk, hogy a CH_2I_2 és C_2H_5I molekulák a negatívan polározott I atomjokkal kötődnek a felülethez. Kis felületi borítottságok esetén 110 K-en a disszociatív megkötődés is megfigyelhető (maximum az adszorbeált részecskék 50%-a), a borítottság növekedésével azonban a molekuláris adszorpció a domináns. A CH_2I_2 molekulák gázfázisú C_{2v} szimmetriája C_s -re csökken a $Ru(001)$ felületen történő adszorpció során, ezáltal a molekulák két I atomja elveszíti egyenértékűségét. A C_2H_5I molekulák adszorpciója szigetszerűen megy végbe, a hosszabb oldallánc szterikus hatása miatt a szigetek szélén és belsejében kötődött molekulák deszorpció hője 5 kJ/mol különbséget mutat.

UV-bevilágítás hatására 110 K-en mindkét molekulában a fotodeszorpcióval párhuzamosan bekövetkezik a C-I szakadása. Az alacsony hőmérsékleten atomosan adszorbeált I atomok erős stabilizáló hatást fejtenek ki a közelükben lévő C_2H_5I

molekulákra. A stabilizáció az ellentétes polarizáltságú részecskék közötti Coulomb-kölcsönhatással magyarázható.

Ehhez hasonló az adszorbeált O és CH_2I_2 , illetve $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ közötti kölcsönhatás, de ennek mértéke az O kisebb mérete és nagyobb parciális negatív töltése miatt nagyobb. Az O-szigetek szélén, illetve a szigeteken belül megkötődött molekulák ~ 100 K-nel magasabb hőmérsékleten deszorbeálódnak (300-340 K), és XPS mérések szerint a C-I kötés termikus szakadása is ennyivel magasabb hőmérsékleten következik be, mint tiszta felület esetében.

CH_2I_2 tiszta Ru(001) felületen való tanulmányozásakor nagyobb borítottságok esetén CH_3I képződését figyeltük meg 200 K alatt a két nem egyenértékű C-I kötés jelenléte miatt. A két C-I kötés együttes szakadása adszorbeált CH_2 és I részecskéket eredményez 200 K hőmérsékleten. A hőmérséklet további emelése a CH_2 -csoportok hidrogéneződését (CH_4), és a dimerizációjukkal járó $\text{di-}\sigma\text{-C}_2\text{H}_4$ képződését okozza, amely a Ru felület nagy H-affinitása miatt gyorsan átalakul etilidinné (CCH_3).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ termikus bomlása 150 K-tól kezdődően végbemegy. A C-I kötés szakadását C_2H_6 deszorpciója kíséri. A Ru(001) felületen adszorbeált I mennyiségének növekedésével a C_2H_5 -csoportok dehidrogéneződésével keletkező CCH_3 -szigetek képződése egyre dominánsabbá válik.

A felületi I-koncentrációtól függően a CCH_3 300-500 K hőmérséklettartományban a C-H, illetve a C-C kötések szakadásával bomlik. Kis I-borítottság esetén a bomlás a C-C és C-H kötések együttes szakadásával 400 K alatt befejeződik. A felületi I mennyiségének növekedése a felület normálisával párhuzamosan adszorbeálódott CCH_3 stabilitási határának 450 K fölé való emelkedését okozza. Telítési I borítottság közelében a bomlás lépcsőzetesen megy végbe. Első lépésben a C-H kötések szakadásával etinil-csoport keletkezik (CCH) 450-500 K hőmérsékleten, amely 500 K felett a C-C kötés szakadásával metin-csoportot (CH) eredményez. Ez utóbbi több lépésben dehidrogéneződik, a bomlás végterméke adszorbeált C és a gázfázisba távozó H_2 .

Az adszorbeált I lokális mennyisége UV bevilágítással növelhető. A besugárzást követő termikus gerjesztés eredményeként kialakuló I- CCH_3 szigetekben a CCH_3 termikus stabilitása igen nagy, kevéssel 500 K fölé emelkedik. Ezt a hatást annak tulajdonítjuk, hogy az adszorbeált I nagy mérete folytán megakadályozza a CCH_3 tengelyének felületre dőlését.

Ru(001) felületen a CCH₃ képződése kedvezményezett folyamat, az általunk vizsgált CH₂- és C₂H₅-csoportokból még telítési O-borítottság esetén is képződik. Az O-szigeteken (rétegen) belül kötött CCH₃-csoportok bomlástermékeinek termikus stabilitása a tiszta felülethez képest kisebb, a bomlást oxidációs reakció kíséri.

Az adszorbeált O aktív reakciópartnere a felületen jelenlévő egyéb részecskéknek. Az O erősen stabilizálja a közelében adszorbeálódott CH₂I₂ és C₂H₅I részecskéket, a velük alkotott komplexen belüli szubsztitúciós reakcióban formaldehid (CH₂O), illetve etoxi-csoport (C₂H₅O) keletkezik. A CH₂O képes az adszorbeált O-nel reagálva formiáttá (HCOO) oxidálódni, az etoxi-csoportból származó legmagasabb oxidációs fokú termék az acetaldehid (CH₃CHO).

Adszorbeált CH₂ és CH₃ részecskék szintén reakcióba lépnek az O-nel az adszorbeált fázisban. A CH₂+O reakció T_p= 250-270 K csúcshőmérséklettel deszorbeálódó CH₂O-t eredményez, a folyamat O-nel módosított Ru(001) felületen adszorbeált CH₂I₂ UV-besugárzásával igazolható. Adszorbeált CH₃ és O RAIRS mérések szerint a Rh(111) felületen az egymástól függetlenül adszorbeált részecskék felületi diffúziója révén reagál egymással, a reakció eredménye metoxi-csoport (CH₃O). Ennek a reakciónak feltétele az, hogy az egyes komponensek felületi koncentrációja elérje a 0.3 ML értéket.

Vizsgálataink szerint az adszorbeált O passzív reakciópartner szerepét is betölti a C₂H₅I-vel való reakciójában. Θ_O=0.12-0.25 ML O-borítottság esetén az O-szigeteken (rétegen) következik be a Ru(001) felülethez kötött, de az O által stabilizált C₂H₅I bomlása. A bomlást az átmenetileg keletkezett C₂H₅-csoportok hidrogéneződési/dehidrogéneződési reakciója követi, amely C₂H₄-et és C₂H₆-ot eredményez.

Kísérleteink arra engednek következtetni, hogy a prekursor molekulákból közvetlenül előállítható szénhidrogén-részecskék átalakulását egy új reakcióút megnyitásával csak a velük reakcióba lépő koadsorbeátumok képesek megváltoztatni. Kimutattuk, hogy felületi blokkoló hatásuk révén egyéb adszorbeált részecskék is jelentős mértékben befolyásolhatják a magasabb hőmérsékleten keletkező szénhidrogén-származékok reakcióit a felületi diffúzió és az aktiválási entrópiagát megváltoztatása útján. Továbbá megállapítottuk, hogy a szénhidrogén-csoportok előállítására szolgáló prekursor molekulák kötésmódját és bomlási mechanizmusát a koadsorbeált részecskék jelentős mértékben képesek módosítani.

6 SUMMARY

The development of new surface science techniques has helped the detailed understanding of the surface processes. As a result of the application of these diverse scientific methods to investigate molecular properties of surfaces, adsorbed monolayers and surface phenomena (chemical, mechanical, optical, electrical and magnetic), many new concepts of surface science were uncovered. These new concepts assisted the development of new surface technologies and provided incentive for the development of new surface characterization techniques.

We aimed at studying small hydrocarbon fragments as intermediates of heterogeneous catalytic reactions. We have studied their adsorption and reactions on clean surfaces and in the presence of coadsorbed species in order to explore their chemical behavior. The possible intermediates were produced under UHV conditions at cryogenic temperatures. The thermally induced reactions were investigated in the temperature range of 90-1200 K.

We have studied the decomposition of azomethane adsorbed on Rh(111) at 90 K. The RAIRS study revealed that azomethane is adsorbed molecularly in *trans* configuration. This finding is unexpected as azomethane adsorbs in *cis* form on other transition metal surfaces. The adsorbed molecules dissociate thermally only via their N-N bond scission above 150 K. The decomposition products (H_2 , HCN, N_2 and C_2N_2) are formed following the dissociation of the aminomethylidyne (CNH_2) intermediate.

The adsorbed *trans*-azomethane tautomerizes to formaldehyde methylhydrazone during UV illumination at 90 K. Photo-induced *trans-cis* isomerization was not observed in spite of the known chemical behavior of azomethane in the liquid phase. The tautomer form dissociates mainly via the C-N bond breaking below 124 K, CH_3 -groups, methylamine (CH_3NH_2) and other CNH-containing fragments are produced. The latter converts into CNH_2 , the same intermediate compound found in dark experiments. The decomposition products are H_2 , HCN and N_2 . C_2N_2 formation was not observed.

The thermal and photo-induced decomposition of azomethane adsorbed on Rh(111) doesn't result in the formation of adsorbed CH_3 -groups without coadsorbed species. The dissociation of azomethane carried out in gas phase at 1100 K, however, is proved to be suitable for the "in situ" production of adsorbed CH_3 groups.



The effect of K, Zn and I on the chemistry of CH₃ groups was studied by means of TPD and RAIRS. Zn produces a low stability compound with CH₃ groups and hinders the dehydrogenation reaction of adsorbed CH₃ occupying the surface active sites.

Adsorbed K species significantly stabilizes the CH₃ fragments, K-CH₃ surface species are formed. The dissociation of these species occurs via the K-C bond scission at 400 K. The dehydrogenation reaction of the liberated CH₃-groups is observed above this temperature which is higher by 100 K than that found on clean Rh(111). Formation of C₂ products was not detected.

The adsorbed iodine has no dramatic effect either on the thermal stability or on the reaction pathway of the CH₃ groups. On the basis of this finding we studied thermal and photo-induced decomposition of two iodo-compounds (CH₂I₂ and C₂H₅I) as precursors of small hydrocarbon fragments on clean and on O modified Ru(001) surface.

We determined by $\Delta\phi$ measurements that the adsorbed CH₂I₂ and C₂H₅I molecules have a positive outward dipole moment. The adsorption of these compounds is dissociative at submonolayer coverages (50 % of the adsorbed species is decomposed), but molecular at higher coverages. C_{2v} symmetry of the gas phase CH₂I₂ molecules reduces to C_s as a consequence of adsorption on Ru(001) surface resulting the loss of the equivalence of the iodine atoms. C₂H₅I adsorbs in an island-like manner, the heat of desorption for the molecules bonded at the perimeter and inside the islands differ from each other by 5 kJ/mol.

UV illumination enhances the C-I bond breaking at 110 K, but photo-induced desorption of the adsorbed species can also be observed. C₂H₅I molecules bonded close to adsorbed iodine are greatly stabilized by the iodine cage and Coulomb-interactions between the particles with opposite charge in the adsorbed layer.

The adsorbed O has a larger stabilization effect as a consequence of its smaller van der Waals radius and the larger charge. CH₂I₂ and C₂H₅I molecules bonded at the perimeter and inside the O-islands desorb at temperatures higher by 100 K (300-340 K) as compared to the clean surface. The C-I bond breaking also occurs at higher temperatures showing the stabilization effect of the adsorbed O.

The formation of CH₃I was detected below 200 K as one of the major reaction routes of CH₂I₂ decomposition on Ru(001) surface for higher doses. The other reaction path begins with the scission of both C-I bonds resulting adsorbed CH₂ and I. Above 200 K the CH₂-groups self-hydrogenate into CH₄ and couple to di- σ -C₂H₄. This latter

species is not detectable as it quickly converts to ethylidyne (CCH_3). This process is caused by the high H-affinity of the Ru substrate.

The decomposition of adsorbed $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ occurs above 150 K indicated by the desorption of C_2H_6 . The formation of CCH_3 vs. C_2H_6 becomes dominant with the increased amount of adsorbed I.

CCH_3 decomposes via the C-H and/or C-C bond scission between 300-500 K depending on the surface coverage of iodine. At low coverages of iodine both bonds break below 400 K. The adsorbed CCH_3 species are stable up to 450-500 K at saturation coverage of iodine, the decomposition occurs in a stepwise manner. The first step is the C-H bond breaking at the above temperature range resulting acetylide species (CCH) which decompose above 500 K giving methylidyne (CH). This latter species dehydrogenates in a broader temperature range depending on its hybridization state. The decomposition product is adsorbed carbon and desorbing hydrogen.

The local concentration of iodine can be enhanced by UV illumination. The CCH_3 produced in the vicinity of large amount of adsorbed iodine (iodine cage) shows an unexpected stability. This observation is attributed to the hindering effect of iodine.

The formation of CCH_3 is favorable on clean and even on O-modified Ru(001) surface. However, the thermal stability of CCH_3 formed from CH_2 and C_2H_5 has been reduced on the O-covered surface compared to the clean one. The decomposition of CCH_3 in the former case is followed by combustion reactions.

The adsorbed O reacts with other species adsorbed on the surface. It stabilizes the CH_2I_2 and $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ molecules, S_N type reaction occurs in their complexes resulting formaldehyde (CH_2O) and ethoxy-groups ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) respectively. One part of CH_2O desorbs from the surface as intact molecule, the other part is oxidized to formate (HCOO) at higher O coverages. The ethoxy-groups produce mainly acetaldehyde (CH_3CHO).

We have observed a direct reaction between hydrocarbon fragments (CH_2 and CH_3) and O atoms in the adsorbed phase. CH_2O is produced ($T_p=250-270$ K) in the CH_2+O reaction on Ru(001) surface confirmed by UV illumination experiments. The adsorbed O and CH_3 species reacts producing methoxy (CH_3O) on Rh(111) surface independently of the sequence of the adsorption if the surface coverage of the species was at least 0.3 ML.

The adsorbed O species can delay some surface reactions by occupying the active surface sites. C₂H₅I molecules decompose partly on top of the O-islands followed by the hydrogenation/dehydrogenation of C₂H₅ groups at $\Theta_{\text{O}}=0.12\text{-}0.25$ ML coverages.

This work reveals that reactive coadsorbed species play a significant role in the reactions of small hydrocarbon fragments adsorbed on metal surfaces. The inert ones effectively modify the reaction pathways of the fragments produced at higher temperatures by hindering the surface diffusion processes and changing the value of their activated entropy. The adsorption and decomposition pathways of the precursors also depend sensitively on the presence of coadsorbed species.

7 PUBLIKÁCIÓS LISTA

írásos közlemények:

1. J. Kiss, A. Kis, F. Solymosi: The effects of surface additives on the chemistry of CH_3 on Rh(111) as studied by reflection absorption infrared spectroscopy
Surf. Sci. **454-456** (2000) 273
2. A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi: Reaction of CH_2 with adsorbed O on Ru(001) surface
Surf. Sci. **459** (2000) 149
3. A. Kis, K.C. Smith, J. Kiss, F. Solymosi: Adsorption and reactions of CH_2I_2 on Ru(001) surface
Surf. Sci. **460** (2000) 190
4. A. Kis, R. Barthos, J. Kiss: Thermal and UV-induced decomposition of azomethane on Rh(111)
Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000) 4237
5. A. Kis, J. Kiss, D. Olasz, F. Solymosi: Surface chemistry of $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ on clean and O-covered Ru(001)
közlésre előkészítve

előadások:

1. A. Kis: Adszorbeált azometán bomlása és CH_3 -gyök előállítása Rh(111) felületen
XIII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia Pécs, 1997. április 2-4.
2. A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi: Adszorbeált azometán bomlása és CH_3 -gyök előállítása Rh(111) felületen
XIX. Kémiai Előadói Napok Szeged, 1996. október 28-30.
3. A. Kis, J. Kiss: Adsorption and thermal decomposition of azomethane on Rh(111) surface
Workshop of Electronic and Vibrational States of Small Molecules, ISS Jyväskylä (Finland) Augustus 3-27, 1998

4. **A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi:** CH₂I₂ termikus stabilitásának vizsgálata Ru(001) egykristály-felületen
XXI. Kémiai Előadói Napok Szeged, 1998. október 26-28.
5. **A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi:** Metilén-csoport reakcióképessége Ru(001) felületen
Magyar Katalizis Napok '98` Mátraháza, 1998. november 19-20.
6. **J. Kiss, A. Kis, F. Solymosi:** Effects of additives on the stability of CH₃ on Rh(111)
ECOSS 18, Vienna (Austria) September 21-24, 1999
7. **A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi:** Reaction pathways of CH₂ produced by thermal and photo-dissociation of CH₂I₂ on Ru(001)
ECOSS 18, Vienna (Austria) September 21-24, 1999
8. **A. Kis, J. Kiss, F. Solymosi:** Reaction pathways of CH₂ and C₂H₅ adsorbed on Ru(001)
Workshop on Surface Science and Technology, Austin, USA May 30, 2000
9. **A. Kis, R. Barthos, J. Kiss:** Thermal and photo-induced decomposition of azomethane on Rh(111)
ECOSS 19, Madrid (Spain) September 5-8, 2000
10. **J. Kiss, A. Kis, F. Solymosi:** Reactivity of oxygen modified Ru(001) surface in the transformation of alkyl species
221st ACS National Meeting, San Diego (USA) April 1-5, 2001

Köszönetnyilvánítás

Kellemes kötelezettségemnek teszek eleget, mikor megköszönöm az elmúlt években hozzám közel állók irántam tanúsított türelmét és szakmai segítségét. Szeretném kifejezni hálámat elsősorban témavezetőmnek, dr. Kiss Jánosnak, aki megismertetett a felületi kémia rejtjelmeivel. Kivételes érzékkal kalauzolt a tudományos kutatás útvesztőiben, hasznos tanácsaival, útmutatásaival folytonosan új dimenziókat tárt fel előttem. Köszönettel tartozom dr. Solymosi Frigyes akadémikusnak, aki lehetővé tette számomra, hogy abban a laboratóriumban dolgozhassak, ahol egy követendő kutatói magatartásformával ismerkedhettem meg.

Köszönet illeti minden jelenlegi és egykori munkatársamat, a velük folytatott beszélgetések és szakmai vitáink, az ő segítségük, gyakran kétkezi munkájuk hozzájárult ahhoz, hogy a technikai nehézségeken túllépjek. Szeretném mindannyiuknak megköszönni, hogy jóindulatúan kritikus észrevételeikkel megpróbáltak közelebb vinni a jelenségek értelmezéséhez. Köszönettel tartozom a kutatócsoport és a tanszéki kollégáimon kívül egyetemünk sok-sok munkatársának, akik odaadással támogattak tanulmányaim és kutatómunkám során.

Hálás vagyok barátaimnak a türelmességükért, hogy elviselték még a hosszú megvárakoztatásokat is. Köszönöm legdrágább szeretteimnek, szüleimnek és Eszternek, hogy velem vannak és bíznak bennem.

8 IRODALOMJEGYZÉK

- ¹ G. Ertl, H. J. Freund *Physics Today* **52(1)** (1999) 32
- ² R. I. Masel *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces* Wiley, New York (1996)
- ³ J. W. Niemantsverdriet *Spectroscopy in catalysis* VCH, Weinheim (1993)
- ⁴ B. E. Bent *Chem. Rev.* **96** (1996) 1361
- ⁵ F. Solymosi *J. Mol. Catal. A* **131** (1998) 121
- ⁶ F. Zaera *Chem Rev.* **95** (1995) 2651
- ⁷ F. Zarea *Acc. Chem. Res.* **25** (1992) 260
- ⁸ J.-L. Lin, B. E. Bent *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 8529
- ⁹ J. M. White *Langmuir* **10** (1994) 3946
- ¹⁰ X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu, J. M. White *Surf. Sci. Rep.* **13** (1991) 73
- ¹¹ S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 2777
- ¹² H. J. Lee, W. Ho *Science* **286** (1999) 1719
- ¹³ B. E. Bent, R. G. Nuzzo, L. H. Dubois *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1634
- ¹⁴ T. R. Lee, G. M. Whitesides *Acc. Chem. Res.* **25** (1992) 266
- ¹⁵ M. E. Pansoy-Hjelvik, R. Xu, Q. Gao, K. Weller, F. Feher, J. C. Hemminger *Surf. Sci.* **312** (1994) 97
- ¹⁶ I. Kovács, N. Iost, F. Solymosi *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 4236
- ¹⁷ F. Zaera, R. B. Hall *Surf. Sci.* **180** (1987) 1
- ¹⁸ H. Rauscher, D. Menzel *Surf. Sci.* **342** (1995) 155
- ¹⁹ M. B. Lee, Q. Yang, S. L. Tang, S. T. Ceyer *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 1693
- ²⁰ J. D. Beckerle, A. D. Johnson, Q. Yang, S. T. Ceyer *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 5756
- ²¹ X.-D. Peng, R. Viswanathan, G. H. Smudde, P. C. Stair *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992) 3930
- ²² G. H. Smudde, X. D. Peng, R. Viswanathan, P. C. Stair *J. Vac. Sci. Technol. A* **9** (1991) 1885
- ²³ C. J. Jenks, A. Paul, L. A. Smoliar, B. E. Bent *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 572
- ²⁴ A. C. Baldwin, D. M. Golden *Chem. Phys. Lett.* **55** (1978) 350
- ²⁵ D. Strongin, J. Mowlen *Chem. Phys. Lett.* **187** (1991) 281
- ²⁶ M. L. Burke, R. J. Madix *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1475
- ²⁷ W. J. Mitchell, Y. Wang, J. Xie, W. H. Weinberg *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4381
- ²⁸ J.-L. Lin, C.-M. Chiang, C. J. Jenks, M. X. Yang, T. M. Wentzlaff, B. E. Bent *J. Catal.* **147** (1994) 250
- ²⁹ S.-H. Kim, P. C. Stair *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3035
- ³⁰ H.-J. Wu, H.-K. Hsu, C.-M. Chiang *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 4433
- ³¹ F. Solymosi, I. Kovács *Surf. Sci.* **296** (1993) 171
- ³² G. Klivényi, F. Solymosi *Surf. Sci.* **342** (1995) 168
- ³³ A. Kis, K. C. Smith, J. Kiss, F. Solymosi *Surf. Sci.* **460** (2000) 190
- ³⁴ A. Kis, J. Kiss, J. M. White *előkészületben*
- ³⁵ F. Solymosi, G. Klivényi *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **64/65** (1993) 499
- ³⁶ F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó *Langmuir* **12** (1996) 4145
- ³⁷ T. Livneh, M. Asscher *Langmuir* **14** (1998) 1348
- ³⁸ C. J. Jenks, B. E. Bent, N. Bernstein, F. Zaera *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3008

- ³⁹ R. H. Ormerod, R. H. Lamber, H. Hoffmann, F. Zaera, J. H. Yao, D. K. Saldin, L. P. Wang, D. W. Bennett, W. T. Tysoe *Surf. Sci.* **295** (1993) 277
- ⁴⁰ H. J. Weiss, J. S. Hagedorn, W. H. Weinberg *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** (2000) 1443
- ⁴¹ B. E. Bent, R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 1143
- ⁴² Y. Zhou, H. A. Henderson, W. M. Feng, J. M. White *Surf. Sci.* **224** (1989) 386
- ⁴³ J.-L. Lin, B. E. Bent *Chem. Phys. Lett.* **194** (1992) 208
- ⁴⁴ G. Radhakrishnan, W. Stenzel, R. Hemmen, H. Conrad, A. H. Bradshaw *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 3930
- ⁴⁵ P. E. H. Siegbahn, I. Panas *Surf. Sci.* **240** (1990) 37
- ⁴⁶ H. Burghgraef, A. P. J. Jansen, F. A. van Santen *Surf. Sci.* **324** (1995) 345
- ⁴⁷ C.-M. Chiang, B. E. Bent *Surf. Sci.* **279** (1992) 79
- ⁴⁸ F. Zeara *Surf. Sci.* **262** (1992) 335
- ⁴⁹ S. Tjandra, F. Zaera *J. Catal.* **144** (1993) 361
- ⁵⁰ S. Tjandra, F. Zaera *J. Catal.* **147** (1994) 598
- ⁵¹ F. Solymosi, K. Révész *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9145
- ⁵² Q. Y. Yang, K. J. Maynard, A. D. Johnson, S. T. Ceyer *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 7734
- ⁵³ X.-L. Zhou, J. M. White *Surf. Sci.* **241** (1991) 244
- ⁵⁴ A. Paul, B. E. Bent *J. Catal.* **147** (1994) 264
- ⁵⁵ C. Zheng, Y. Apeloig, R. J. Joffmann *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 749
- ⁵⁶ S. Tjandra, F. Zaera *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 5851
- ⁵⁷ C. J. Jenks, B. E. Bent, F. Zaera *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3017
- ⁵⁸ I. Kovács, F. Solymosi *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 11056
- ⁵⁹ X.-L. Zhou, J. M. White *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 7703
- ⁶⁰ A. V. Tyeplakov, B. E. Bent *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 10076
- ⁶¹ J. G. Forbes, A. J. Gellman *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 6277
- ⁶² M. K. Weldon, C. M. Friend *Surf. Sci.* **321** (1994) L202
- ⁶³ I. Kovács, F. Solymosi *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 5397
- ⁶⁴ A. Kis, K. C. Smith, J. Kiss, J. M. White *előkészületben*
- ⁶⁵ Q. Y. Yang, A. D. Johnson, K. J. Mayard, S. T. Ceyer *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8748
- ⁶⁶ W. J. Ho, B. A. Gurney *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 1376
- ⁶⁷ C.-M. Chiang, T. M. Wentzlaff, C. J. Jenks, B. E. Bent *J. Vac. Sci. Technol. A* **10** (1992) 2185
- ⁶⁸ E. Shustorovich *Catal. Lett.* **7** (1990) 107
- ⁶⁹ E. Shustorovich, A. T. Bell *Surf. Sci.* **248** (1991) 359
- ⁷⁰ C.-M. Chiang, T. M. Wentzlaff, B. E. Bent *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 1836
- ⁷¹ H.-J. Wu, C.-M. Chiang *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 7075
- ⁷² X.-L. Zhou, J. M. White *Catal. Lett.* **2** (1989) 375
- ⁷³ K. H. Junker, Z.-J. Sun, T. B. Scoggins, J. M. White *J. Chem. Phys.* **104** (1996) 3788
- ⁷⁴ A. Paul, A. J. Gellman *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1993) 9056
- ⁷⁵ K. A. Dickens, P. C. Stair *Langmuir* **14** (1998) 1444
- ⁷⁶ Y. Zhou, M. A. Henderson, W. M. Feng, J. M. White *Surf. Sci.* **224** (1989) 286
- ⁷⁷ D. R. Strongin, G. A. Somorjai *J. Catal.* **109** (1988) 51

- ⁷⁸ M. P. Kiskinova *Poisoning and promotion in catalysis based on surface science concepts and experiments in studies in Surface Science. and Catalysis* Vol. 70 ed. B. Delmon, Y. T. Yates Elsevier, Amsterdam (1992)
- ⁷⁹ X.-L. Zhou, M. E. Castro, J. M. White *Surf. Sci.* **238** (1990) 215
- ⁸⁰ X.-L. Zhou, A. L. Schwaner, J. M. White *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 4309
- ⁸¹ C.-M. Chiang, B. E. Bent *Surf. Sci.* **279** (1992) 79
- ⁸² G. Wu, H. Molero, W. T. Tysoe *Surf. Sci.* **379** (1998) 179
- ⁸³ J. J. Chen, N. Winograd *Surf. Sci.* **314** (1994) 188
- ⁸⁴ M. A. Henderson, G. E. Mitchell, J. M. White *Surf. Sci.* **203** (1988) 378
- ⁸⁵ M. K. Weldon, C. M. Friend *Chem. Rev.* **96** (1996) 1391
- ⁸⁶ C. W. J. Bol, C. M. Friend *Surf. Sci.* **337** (1995) L800
- ⁸⁷ C. W. J. Bol, C. M. Friend *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 11572
- ⁸⁸ C. W. J. Bol, C. M. Friend *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 11930
- ⁸⁹ F. Solymosi, G. Klivényi *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 8950
- ⁹⁰ F. Solymosi, I. Kovács, K. Révész *Surf. Sci.* **356** (1996) 121
- ⁹¹ X.-L. Zhou, Z.-M. Liu, J. Kiss, D. W. Sloan, J. M. White *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 3565
- ⁹² J. Kiss, A. Kis, F. Solymosi *Surf. Sci.* **454-456** (2000) 273
- ⁹³ I. Kovács, F. Solymosi *J. Mol. Catal. A* **141** (1999) 31
- ⁹⁴ L. Bugyi, A. Oszkó, F. Solymosi *J. Catal.* **159** (1996) 305
- ⁹⁵ F. Zaera, G. A. Somorjai *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2288
- ⁹⁶ A. Wander, M. A. van Hove, G. A. Somorjai *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 626
- ⁹⁷ U. Starke, A. Barbieri, N. Materer, M. A. van Hove, G. A. Somorjai *Surf. Sci.* **286** (1993) 1
- ⁹⁸ R. Levis, N. Winograd *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6873
- ⁹⁹ C. Egawa, S. Naito, K. Tamaru *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **82** (1986) 3197
- ¹⁰⁰ A. J. Slavin, B. E. Bent, C.-T. Kao, G. A. Somorjai *Surf. Sci.* **206** (1988) 124
- ¹⁰¹ S. B. Mohsin, M. Trenary *J. Chem. Phys.* **87**(1987) 5554
- ¹⁰² E. Carter, B. Koel *Surf. Sci.* **226** (1990) 339
- ¹⁰³ X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu, J. M. White *Surf. Sci.* **193** (1988) 387
- ¹⁰⁴ R. G. Windham, B. E. Koel *J. Chem. Phys.* **94** (1990) 1489
- ¹⁰⁵ P. Cremer, C. Stanners, J. W. Niemantsverdriet, Y. R. Shen, G. A. Somorjai *Surf. Sci.* **328** (1995) 111
- ¹⁰⁶ F. Zaera *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4240
- ¹⁰⁷ W. Erley, Y. Li, D. P. Land, J. C. Hemminger *Surf. Sci.* **103** (1994) 177
- ¹⁰⁸ T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger, G. Comsa *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6774
- ¹⁰⁹ H. J. Borg, R. M. van Hardeveld, J. W. Niemantsverdriet *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 3679
- ¹¹⁰ D. C. Papageorgopoulos, Q. Ge, D. A. King *Surf. Sci.* **397** (1998) 13
- ¹¹¹ C. M. Greenlief, P. L. Radloff, X.-L. Zhou, J. M. White *Surf. Sci.* **191** (1987) 93
- ¹¹² M. M. Hills, J. E. Parmeter, C. B. Mullins, W. H. Weinberg *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3554
- ¹¹³ T. Livneh, M. Asscher *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 3355
- ¹¹⁴ P. D. Ditlevsen, M. A. van Hove, G. A. Somorjai *Surf. Sci.* **292** (1993) 267
- ¹¹⁵ T. V. W. Janssens, F. Zaera *Surf. Sci.* **344** (1995) 77
- ¹¹⁶ T. Ohtani, J. Kubota, J. N. Kondo, C. Hirose, K. Domen *Surf. Sci.* **415** (1998) L983
- ¹¹⁷ T. Livneh, L. Romm, M. Asscher *Surf. Sci.* **351** (1996) 250

- ¹¹⁸ L. L. Lauderback, W. H. Delgass *Surf. Sci.* **172** (1986) 715
- ¹¹⁹ M.-C. Wu, Q. Xu, D. W. Goodman *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 5104
- ¹²⁰ C. M. Mims, M. D. Weisel, F. M. Hoffmann, J. M. Sinfelt, J. M. White *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12656
- ¹²¹ R. Renaud, L. C. Leitch *Can. J. Chem. Res.* **32** (1954) 545
- ¹²² E. Flood, P. Pulay, J. E. Boggs *J. Mol. Struct.* **50** (1978) 355
- ¹²³ D. Jentz, M. Trenary, X. D. Peng, P. Stair *Surf. Sci.* **341** (1995) 282
- ¹²⁴ P. Berlowitz, B.L. Yang, J.B. Butt, H.H. Kung, *Surf. Sci.* **171** (1986) 69.
- ¹²⁵ L. Hanley, X. Guo, J.T. Yates, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 6574
- ¹²⁶ M.K. Weldon, C.M. Friend, *Surf. Sci.* **310** (1994) 95.
- ¹²⁷ K. P. Loh, C. R. Kingsley, J. S. Foord, R. B. Jackman, *Surf. Sci.* **341** (1995) 92
- ¹²⁸ C.-M. Chiang, B.E. Bent, *Surf. Sci.* **279** (1992) 79
- ¹²⁹ M.E. Castro, L.A. Presley, J.M. White, *Surf. Sci.* **256** (1991) 227
- ¹³⁰ L. Hanley, X. Guo, J.T. Yates, *Surf. Sci.* **232** (1990) 129
- ¹³¹ F. Solymosi, L. Bugyi, *Surf. Sci.* **147** (1984) 685
- ¹³² C.W.J. Bol, J.D. Kovacs, M.Chen, C.M. Friend, *J. Phys. Chem. B.* **101** (1997) 6436
- ¹³³ J.T. Yates, Jr., P.A. Thiel, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* **84** (1979) 427
- ¹³⁴ L. Bugyi, F. Solymosi, *Surf. Sci.* **258** (1991) 55
- ¹³⁵ A. Berkó, F. Solymosi, *Appl. Surf. Sci.* **55** (1992) 193
- ¹³⁶ J.G. Serafin, C.M. Friend, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 6694
- ¹³⁷ J. R. Durig, C. B. Pate, W. C. Harris *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 5652
- ¹³⁸ M. N. Ackerman, N. C. Craig, R. R. Isberg, D. M. Lauter, E. P. Tacy *J. Phys. Chem.* **83** (1979) 1432
- ¹³⁹ D. Jentz, P. Mills, H. Celio, M. Trenary, *Surf. Sci.* **368** (1996) 354
- ¹⁴⁰ D. Jentz, H. Celio, P. Mills, M. Trenary, *Surf. Sci.* **341** (1995) 1
- ¹⁴¹ S. Y Hwang, C. F. Kong, L. D. Schmidt *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 8327
- ¹⁴² J. G. Calvert, J. N. Pitts, *Photochemistry* Wiley, New York (1966) 453
- ¹⁴³ M. N. Ackerman, N. C. Craig, R. R. Isberg, D. M. Lauter, R. A. MacPhail, W. G. Young *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1661
- ¹⁴⁴ F. Solymosi *Catalytic Activation and Functionalism of Light Alkanes* in ed. E. G. Deroune et al. Kluwer Academic, Dordrecht, 1998
- ¹⁴⁵ G. Klivényi, I. Kovács, F. Solymosi *Surf. Sci.* **442** (1999) 115
- ¹⁴⁶ D. J. Oakes, J. C. Wenger, M. A. Chesters, M. R. S. McCoustra *J. Electron Spect. Relat. Phenom.* **64/65** (1993) 477
- ¹⁴⁷ G. Wilkinson (ed.) *Comprehensive organometallic chemistry* Pergamon, New York (1982)
- ¹⁴⁸ C. W. J. Bol, C. M. Friend *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 8053
- ¹⁴⁹ F. Solymosi, A. Berkó, T. I. Tarnóczy *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 6745
- ¹⁵⁰ W. van Niessen, L. Asbrink, G. Bieri *J. Electron. Spectroscopy* **26** (1982) 173
- ¹⁵¹ T. Livneh, M. Asscher *J. Phys. Chem. B* **101** (101) 7505
- ¹⁵² M. Hasa, K. Domen, M. Kato, T. Onishi, H. Nozoye *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 2637
- ¹⁵³ F. Steinbach, J. Kiss, R. Krall *Surf. Sci.* **157** (1985) 401
- ¹⁵⁴ D. R. Lloyd, F. P. Netzer *Surf. Sci.* **129** (1983) L249
- ¹⁵⁵ D. E. Peebles, J. A. Schreifels, J. M. White *Surf. Sci.* **116** (1982) 117
- ¹⁵⁶ H. Shimizu, K. Christmann, G. Ertl *J. Catal.* **61** (1980) 412

- ¹⁵⁷ T. E. Madey, H. A. Engelhardt, D. Menzel *Surf. Sci.* **48** (1975) 304
- ¹⁵⁸ T. S. Rahman, A. B. Anton, N.R. Avery, W. H. Weinberg *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983) 1979
- ¹⁵⁹ H. Pfnür, P. Piercy *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2515
- ¹⁶⁰ P. Piercy, K. De Bell, H. Pfnür *Phys. Rev. B* **45** (1992) 1869
- ¹⁶¹ L. Surnev, G. Rangelov, G. Bliznakov *Surf. Sci.* **159** (1985) 299
- ¹⁶² C. Stampfl, S. Schwegmann, H. Over, M. Scheffler, G. Ertl *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3371
- ¹⁶³ A. Böttcher, H. Conrad, H. Niehus *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 4779
- ¹⁶⁴ A. Böttcher, H. Niehus *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 3186
- ¹⁶⁵ M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl *Science* **285** (1999) 1042
- ¹⁶⁶ A. Böttcher, H. Niehus *Phys. Status Solidi A* **173** (1999) 101
- ¹⁶⁷ R. R. Daniels, G. Margaritondo, C. A. Georg, F. Levy *Phys. Rev. B* **29** (1984) 1813
- ¹⁶⁸ A. B. Anton, J. E. Parmeter, W. H. Weinberg *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1823
- ¹⁶⁹ B. Meng, T. A. Jachimowski, Y. Sun, W. H. Weinberg *Surf. Sci.* **315** (1994) L959
- ¹⁷⁰ M. D. Weisel, J. G. Chen, F. M. Hoffmann, Y.-K. Sun, W. H. Weinberg *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 9396
- ¹⁷¹ P. K. Leavitt, J. L. Davis, J. S. Dyer, P. A. Thiel *Surf. Sci.* **218** (1989) 346
- ¹⁷² F. H. Hoffmann, M. D. Weisel, J. Paul *Surf. Sci.* **316** (1994) 277
- ¹⁷³ B. A. Sexton, A. E. Hughes, N. R. Avery *Surf. Sci.* **155** (1985) 366
- ¹⁷⁴ F. Solymosi, I. Kovács *Surf. Sci.* **259** (1991) 95
- ¹⁷⁵ F. Solymosi, A. Berkó, Z. Tóth *Surf. Sci.* **285** (1993) 197
- ¹⁷⁶ F. Buatier de Mongeot, M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki, R. J. Behm *Surf. Sci.* **411** (1998) 249
- ¹⁷⁷ V. Majer, V. Svoboda *Enthalpies of vaporization of organic compounds: a critical review and data compilation* Blackwell Scientific Publications, Oxford (1985)
- ¹⁷⁸ J. Wintterlin, J. Trost, S. Renisch, R. Schuster, T. Zambelli, G. Ertl *Surf. Sci.* **394** (1997) 159
- ¹⁷⁹ S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin, G. Ertl *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 3839
- ¹⁸⁰ J. Hrbek *J. Catal.* **100** (1986) 523
- ¹⁸¹ H. Celio, K. C. Smith, J. M. White *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 10422