Felületi kémiai reakciók adalékolt platinafémeken, felületi fotokémiai reakciók

A tudományos munkásság tézisszerű összefoglalása

Révész Károly

I. Bevezetés

Az ipari civilizációnkat meghatározó alaptechnológiák legtöbbjében alkalmaznak olyan eljárásokat, amelyek a felületek fizikai, kémiai tulajdonságain alapulnak. A félvezető ipar, az energetika, a vegyipar, a metallurgia csak néhány példa a felületi jelenségek felhasználóinak köréből. Egy tömör minta jól definiált felületének legfelső néhány atomi rétegében az atomok száma 10¹³ nagyságrendű, ezért a felületeken lejátszódó folyamatok követése speciális vizsgálati kifejlesztését tette szükségessé. Ezek а módszerek módszerek az ultravákuumtechnikán és az elektronikán alapulnak, fejlesztésüknek a legnagyobb lendületet a félvezetőipar megoldásra váró problémái adták. Számos vizsgálati módszer fejlődött ki, amelyek nagy változatosságuk ellenére is egységes szemléletet sugallnak. Ezen az alapon alakult ki több tudományág összefonódásából a felülettudomány, a "surface science". A vegyészek számára a felülettudomány elsősorban a heterogén katalitikus folyamatok elemi lépéseinek megértéséhez nyújt segítséget, de a módszerek hatékonyságánál fogva mind több nem katalitikus felületi kémiai folyamat is bekerül a vizsgált jelenségek körébe, ezek pl. a heterogén fázisú kémiai reakciók, vagy a felületi fotokémia. Az összes esetben a cél a vizsgált jelenséget az elemi lépések szintjén leíró kép kialakítása, a reakciók modelljének felállítása.

A felülettudományban végzett eddigi munkám során négy nagyobb, részben összefüggő tématerület kutatásaiban vettem részt. Ezek a nitrogén-monoxid katalitikus kémiája, CO₂ oxigéntartalmú szerves vegyületekké való átalakítása, az alkil csoport felületi kémiája, halogén tartalmú szerves vegyületek felületi kémiája és felületi fotokémiája. A következő néhány bekezdés a kutatások előzményeiről és motivációiról szól.

A nitrogén-monoxid kémiája környezetvédelmi okok miatt került az érdeklődés középpontjába. A nitrogénipar berendezéseit és a gépjárműveket ma már a nitrogén-monoxidot átalakító katalizátorokkal látják el. A kutatások természetesen tovább folynak: a cél minél olcsóbb, hosszabb élettartamú, széles hőmérséklettartományban működő katalizátor

kifejlesztése. A gépkocsikban alkalmazott katalizátor kerámia hordozóra felvitt Pt, amely 10% Rh-ot is tartalmaz. Nagy előnye a NO + CO reakciót egyébként jól katalizáló átmenetifémoxidokkal szemben, hogy a kipufogó gázokban jelenlévő vízgőz és oxigén jelenlétében is kielégítően működik. A reakció elemi lépéseit megvizsgálták tiszta fémfelületeken is [1,2]. Megállapították, hogy a reakció sebességét az adszorbeálódott NO disszociációja határozza meg. Ezt a disszociációt lehet elősegíteni pl. K adalékanyag alkalmazásával.

A felületi köztitermékek viselkedése nagy mértékben függött a felület tisztaságától. A Rh mintákban természetes szennyezésként jelen lévő bór magasabb hőmérsékleten a felületre szegregálódott és alapvetően megváltoztatta az adszorbeált molekulák felületi reakcióinak irányát. Disszociációra késztette a Rh felületen egyébként nem disszociáló CO₂-ot [3] és H₂Oet [4]. Ez az irodalomban egymásnak ellentmondó állításokhoz vezetett. A bór gátolta a NO + CO reakció adszorbeált N-jének asszociatív deszorpcióját, elősegítette a CN bomlását. Ezért volt célszerű megvizsgálni a bór szegregációját és reakcióját a gyakorlatban használt kipufogó katalizátorokon áthaladó gázelegy két fontos vegyületével, oxigénnel és nitrogén-monoxiddal.

A CO-ból és H₂-ből kiinduló reakciók számos nagyipari eljárás alapját képzik. A CO₂ra eddig kevesebb figyelem esett. Nyersanyagként való hasznosításakor hátrány az erősen negatív képződéshője (-394 kJ/mol) és a hidrogénező katalizátorokkal szemben tanúsított inert jellege. Néhány esetben, mint pl. a nagy CO₂ és N₂ tartalmú földgázok hasznosításánál szóba jöhet a CO₂ átalakítása oxigéntartalmú szerves vegyületekké. A CO₂ redukciójában a leghatékonyabb katalizátornak a K-mal adalékolt Rh bizonyult. A kálium megnövelte a CO₂ reaktivitását, együttes adszorpciójukkor CO₂⁻ gyök anion képződését valószínűsítették [5,6]. Magasabb hőmérsékleten ez a CO₂⁻ gyök anion CO-ra és oxigénre disszociált, vagy karbonáttá alakult. A CO₂ reakcióját K-mal adalékolt Rh-felülettel fotoelektron spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk.

Az adszorbeált metil csoport fontos szerepet játszik a CO, CO₂ hidrogénezésében, a metán oxidációs átalakításában. Fémfelületeken metil csoportokat legegyszerűbben a metil-

halogenidek disszociációjával lehet előállítani. A disszociációs készség párhuzamosan változik a halogénatom rendszámával. A metil-klorid a legtöbb fémfelületen nem disszociál, csak gyenge fiziszorpciós kölcsönhatást alakít ki alacsony hőmérsékleten. Ez a viselkedés hátrányos a metil clőállítása szempontjából, ugyanakkor lehetővé tette, hogy tanulmányozzuk a szén halogén kötés disszociációját elősegítő módszereket. Ugyanúgy, mint a NO, vagy a CO2 esetében, legkézenfekvőbb megoldásnak most is az elektrondonor tulajdonságú K adalék alkalmazása ígérkezett. Ennek a témának nem voltak irodalmi előzményei. A disszociáció megvalósításának másik útja az ultraibolya fénnyel való gerjesztés. A felületi fotokémia viszonylag új tématerület [7]. Általánosan jellemző, hogy a felületen adszorbeált molekulák többféle és bonyolultabb kölcsönhatásba lépnek a fénnyel, mint az a homogén fázisú viselkedésük alapján várható, és a gerjesztett állapot további sorsa is másként alakulhat. A metil-klorid felületi fotodisszociácóját csak néhányan tanulmányozták, az oxigéntartalmú vegyületek előállításában aktív katalitikus tulajdonságú Pd-felületen pedig nem történt vizsgálat. A fotodisszociációval történő metil előállítás célja az, hogy a metil csoport fotoreakcióban stabilitását, felületi reakcióit (a képződő halogéntől eltekintve) adalékanyagoktól mentesen lehessen vizsgálni.

A fluorozott szénhidrogén alapú polimerek több fizikai és kémiai tulajdonságuk tekintetében egyedülálló anyagok, számos területen a felhasználásuk nélkülözhetetlen. A gyakorlati felhasználás gátja, hogy ezek az anyagok a rendkívül stabil kémiai szerkezetük megbontása nélkül nem kötődnek más anyagokhoz: nem ragaszthatók, nem vonhatók be fémmel. A legerősebb redukálószerek vagy plazma kezelés hatására a felület adhéziós készsége megnő [8]. Fotokémiai módszerek csak korlátozottan alkalmazhatók a fluoropolimerek felületi módosítására, hiszen ezek az anyagok egyáltalán nem abszorbeálják a kvarc-UV tartományba eső fényt. A fluoropolimerek bór vegyületekkel [9] vagy hidrazinnal [10] alkotott határfelülete azonban gerjeszthető ultraibolya fénnyel, és ennek hatására alkalmas fotoreakció után kutatva

megvizsgáltuk az alifás aminok és a politetrafluoro-etilén (PTFE, Teflon) közötti fotoreakciót, fényforrásként excimer lézert használva.

II. Vizsgálati módszerek

A vizsgálati módszerek a munka legnagyobb részében azonosak voltak, célszerű ezért részletesebben elkülönítve tárgyalni őket, és a későbbiekben csak utalni rájuk. A polimer minták vizsgálatánál alkalmazott módszereket az adott fejezetben tekintjük át.

A felületanalitikai vizsgálati módszerek közös jellemzője, hogy csak a minták felületének néhány atomi rétegéről adnak információt, a tömbfázisú anyag jele nem terheli a mérést. Az elektronspektroszkópiai módszerek megfelelnek ennek a szigorú követelménynek, mert az elektron közepes szabad úthossza 10 és 2000 eV közötti energiáknál kisebb, mint 2 nm, tehát a mintából kijutó elektronok energiaspektruma felületi ińformációt hordoz. A munka során használt elektronspektroszkópiai módszereket és a belőlük nyerhető információt vázlatosan a következőkben foglaljuk össze.

Auger-elektronspektroszkópia (AES)

Az Auger effektus a szekunder emisszión alapul. Ha egy atom valamely belső elektronhéjából eltávolítunk egy elektront, az így keletkező "lyukba" egy magasabb nívóról lép be egy elektron. A felszabaduló energiát felveheti egy még magasabb nívón lévő elektron kinetikus energia formájában. Ez az Auger elektron. A legalább 3 elektront tartalmazó atomok mindegyikének van Auger spektruma. A néhány eV szélességű csúcsok 1500 eV széles tartományban helyezkednek el, az AES ezért ideálisan alkalmas a felületek elemi összetételének meghatározására. Az elektronikus deriválással felvett jelek intenzitása arányos a vizsgált anyag felületi koncentrációjával. Az atomok kémiai környezete befolyásolja az egyes energiaszinteket, és ez tükröződik az Auger elektronok energiájában. A jelek finomszerkezete ezért kémiai információt hordoz.

Elektron energiaveszteségi spektroszkópia (EELS)

Monoenergetikus elektronnyaláb inelasztikus visszaverődésén alapul. Esetünkben a fémfelület és/vagy az adszorbeált réteg diszkrét elektrongerjesztési átmeneteit gerjesztette az az energia, amelyet a beeső primer elektronok elveszítettek a visszaverődés során (3-50 eV). A módszer előnye, hogy a szokványos AES készülékben is nyerhető információ a felület molekuláris összetételéről.

Fotoelektron spektroszkópia (XPS, UPS)

A fényelektromos jelenségen alapul. A fotoelektron kinetikus energiáját (Ek) az

$E_k = hn - E_B - eDF$

kifejezés adja meg. (hn a fotonenergia, E_B az adott elektron kötési energiája és DF az analizátor kilépési munkája.) A gerjesztés monokromatikus lágy röntgen (XPS), vagy vákuum ultraibolya (UPS) sugár. XPS-szel az atomtörzs energianívói vizsgálhatók. A szintek eltolódása az atom kémiai környezetéről ad viszonylag könnyen értékelhető információt, a csúcsok integrált intenzitása pedig kvantitatív analízisre alkalmas. Ebben rejlik a módszer hatékonysága. Az UPS a vegyértékhéj energiaszintjeinek tartományában működik, segítségével azonosíthatók az egyes molekulapályák. A fotoelektron spektrumok teljes szélességéből kiszámolható a minta kilépési munkája (DF), ami a felület és az adszorbeált réteg közötti töltésátviteli folyamatokról ad információt.

Termikus deszorpciós spektroszkópia (TDS, TPD)

Tömegspektroszkópiai vizsgálati módszer. Az adszorpciós réteg kialakítása után a felületet egy többnyire lineáris hőmérsékleti program szerint felfűtik, és tömegspektrométerrel követik az egyes deszorbeálódó termékek mennyiségét az idő függvényében. Meghatározhatók a deszorpció kinetikai paraméterei, az adszorpciós kötés erőssége, a felületi koncentrációk, és közvetlen információt ad a felületi reakciókban keletkező deszorbeálódó termékekről.

III. Új tudományos eredmények

A bór szegregációja és reakciója oxigénnel Rh-felületen (1. közlemény, disszertáció V. fejezet)

A bór szegregációját és oxigénnel való reakcióját AES, UPS és XPS módszerekkel tanulmányoztuk 100 és 1300 K közötti hőmérséklettartományban polikristályos Rh lemezen, amely kb. 17 ppm mennyiségben tartalmazott bór szennyezést.

- A bór 700 K fölött kezdett szegregálódni a Rh lemez felületére, 950 K-en a bór Auger 1.1. ráta elérte a 0.075-ös telítési értéket. A szegregálódott bór 1s XPS csúcsa a borítottságtól függetlenül 187.8 eV-nál jelent meg. A csúcs kissé kiszélesedett a növekvő felületi bór koncentrációval, telítésnél a félértékszélessége 3.5 eV volt. A nagy félértékszélesség többféle, kissé eltérő kémiai környezetben jelen lévő bórt mutat. XPS adatokból kiszámítottuk a telítési bór felületi koncentrációt, amely 5.8x10¹⁴ atom/cm² volt. Ez az érték nagyobb, mint a monoréteges bór borítottság a Rh(111) felületen, ami jelentheti a felület alatti réteg bór tartalmának a növekedését, vagy szigetek képződését. UPS-szel a bór 2p pályája 4.0 eV körül a kis ionizációs hatáskeresztmetszet miatt nehezen detektálható. 8,6 - 9,0 eV-nál azonosítottuk a szegregálódott bór 2sp² hibrid molekulapályáját, ami B-B kötések jelenlétére utal. Az XPS és UPS eredmények együttesen azt támasztják alá, hogy a bór nem különálló atomok formájában, hanem szigetekként, vagy dimerekként található a Rh lemez felületén. A bór nem okozott számottevő mértékű kilépési munka változást, tehát nem történt töltésátvitel a Rh és a B között, ami a közel egyforma elektronegativitásuk alapján nem meglepő.
- 1.2. A Rh felületre szegregálódott bór és az oxigén között szobahőmérsékleten közvetlen kölcsönhatás alakul ki, ami B-O kötések képződését jelenti. A bór által nem

befolyásolt adszorpciós helyek a Rh-on a tiszta fémfelületre jellemző tulajdonságokat mutatják. Ezeket az állításokat XPS és AES eredmények támasztják alá. A bórmentes Rh-on adszorbeált oxigén 1s XPS jele 530,2 eV-nál volt. A bóros felületen 531,8 eVnál jelentkezett az oxigén csúcs (B-O), és tartalmazott egy vállat is 530.2 eV-nál (Rh-O). Az oxigén KVV Auger jelének finomszerkezetében is azonosítottuk a Rh-mal és a bórral kölcsönhatásba került oxigént. Bóros felületen kevés oxigén adszorpció hatására B-O kötésű vegyület keletkezett, és ez 513 eV-nál adott AES csúcsot. További oxigén adszorpció után megjelent a Rh-on adszorbeált oxigén is 518 eV-nál. Az UPS spektrumokon továbbra is látszott a B-B kötésekre jellemző sáv.

1.3.

A hőmérséklet növelésével 350 K-en az O(1s) XPS adatai szerint a Rh-on adszorbeált oxigén reagált a bórral, eltűnt az 530.2 eV-os váll. A B-O kötésű felületi vegyületben is átrendeződés történt 400 K-ig. A B-B kőtésekre jellemző UPS sáv még mindig jelen volt, ezért feltételezzük, hogy bór-szuboxidszerű vegyületek alakultak ki.

500-750 K között felszakadtak a B-B kötések. Eltűnt a B 2sp² hibrid pályája, a B 1s és O 2p fotoemisszió nagyobb energiákra tolódott. Mindezek a változások egy polimerszerű B₂O₃ felületi vegyület kialakulását bizonyítják.



A további folyamatokat 900 K fölött az oxigén jel csökkenése jellemzi. Mivel a B-O kötés disszociációs energiája 787 kJ/mol, a B₂O₃ várhatóan nem disszociál. Ezen a hőmérsékleten feltételezhetően a B₂O₃ és a szegregálódó bór között reakció játszódik le, amelynek reakcióhője 141 kJ/mol.

•

$$B_{(sz)} + B_2O_{3(sz)} = B_2O_{2(g)} + BO_{(g)}$$

2. A nitrogén-monoxid adszorpciója és disszociációja bórral adalékolt Rh-felületen (2. közlemény, disszertáció VI. fejezet)

A NO adszorpcióját és bórral történő reakcióját polikristályos Rh-on TDS, UPS és AES módszerek integrált alkalmazásával vizsgáltuk. Az AES esetén kihasználtuk a vonal finomszerkezetében rejlő kémiai információt. Az adszorpciót 300 K-en végeztük.

- 2.1. Kis mennyiségű (0.2 L) nitrogén- monoxid teljes mértékben disszociál a Rh-felületen. UPS-szel csak az adszorbeált oxigén mutatható ki 6,0 eV-nál, a NO vonalai hiányoznak. Az AES jelek finomszerkezete is csak az adszorbeált oxigénre jellemző 519 eV-os, és a nitrogén jellegzetes, 5 csúcsból álló vonalát mutatja. 0.4 L-né nagyobb expozícióknál a disszociáció termékei mellett a NO molekula is megjelenik a felületen. A jellemző UPS csúcsok 9,1 és 14,2 eV-nál voltak. Ezek az emissziók megfelelnek a NO 5s/1p és 4s molekulapályáinak [1]. Az oxigén AES jelében 53 eVnál jelentkezett a molekuláris NO.
- .2.2 A NO-dal telített felületről a NO két elsőrendű csúcsban deszorbeálódott 385 és 350 K-en. Ezzel egyidejűleg az O(2p) és O(KLL) vonalak intenzitásnövekedése megnövekedett disszociációról tanúskodik. N2 két folyamatban képződött. A N(a)

felületi diffúzióját jelző 2 $N_{(a)} = N_{2(g)}$ reakció 500-700 K között hozott létre csúcsokat. A $NO_{(a)} + N_{(a)} = N_{2(g)} + O_{(a)}$ reakció 410 K-en játszódott le.

- 2.3. A bór 120 %-kal megnövelte a telítési NO felvételt, ugyanakkor lecsökkentette a termékként deszorbeálódó NO és N2 mennyiségét. Ez a disszociáció megnövekedését jelenti. UPS és AES finomszerkezeti adatok mutatják, hogy a disszociáció már 300 K-en többszörösére növekedett a tiszta felülethez képest.
- 2.4. A kis NO expozícióknál tapasztalt teljes disszociáció tartománya kiszélesedett a bór hatására. Az AES finomszerkezet azt mutatja, hogy a disszociációban keletkező oxigén kötődik Rh-hoz is, bórhoz is. A bór már 300 K-en oxidálódott a NO adszorpció hatására.
- 2.5. A bór lecsökkentette a NO molekula termikus stabilitását, az UPS spektrumokról alacsonyabb hőmérsékleten eltűnt a molekuláris NO 5s/1p jele.
- 2.6. Az AES finomszerkezet alapján megkülönböztethető a Rh-hoz és a bórhoz kötődő N és O. Megállapítottuk, hogy az oxigén felületi diffúziója 400 K-en játszódott le, ekkor a Rh-on adszorbeált O átvándorolt a bórra. A N_(a) felületi diffúziója 500 K-en indult meg. A folyamatban BN képződött, ami termikusan igen stabil. A bór-nitridet 9.5 eVos UPS, 176 eV-os B AES csúcsok és egy egyszerű N AES szerkezet jellemzi.
- 2.7. A bór a legkisebb mértékben sem változtatta meg a NO, vagy az N_(a) és a NO_(a) reakciójában képződő N₂ deszorpciós sajátságait. A B hatása nem terjedt ki minden Rh-atomra, a nem befolyásolt Rh-on a NO ugyanúgy viselkedik, mint a tiszta felületen. Ez úgy magyarázható, hogy a bór és az adszorbeátumok között közvetlen kölcsönhatás alakul ki, amelyben erős kovalens kötések képződnek 900 kJ/mol körüli disszociációs energiával.

A nitrogén-monoxid kölcsönhatása káliummal adalékolt Rh(111)-felülettel (3. közlemény, disszertáció IX. fejezet)

A NO kölcsönhatását káliummal borított Rh-felülettel fotoelektron spektroszkópiai módszerekkel, UPS-szel és XPS-szel vizsgáltuk. Az adszorpciót 300 K-en végeztük.

- 3.1. Kis borítottságnál a NO disszociál a tiszta Rh(111)-felületen. Ennek bizonyítékaként az UPS-ben az adszorbeált O 2p pályájától származó csúcs jelent meg 6,0 eV-nál. A disszociatív adszorpció tartományát molekuláris adszorpció követi: 0,2 L expozíciótól megjelentek, majd dominánssá váltak az adszorbeált NO 2p*, 5s/1p és 4s molekulapályájához [1] tartozó csúcsok 2,8-3, 8,9 és 14,8 eV-nál.
- 3.2. Enyhe melegítés hatására a NO részben deszorbeálódik, részben disszociál. A két folyamat egyszerre játszódik le. Az O(2p) emisszió a deszorpciós csúcs hőmérsékleténél, 432 K-nél éri el a maximális intenzitását. A NO-dal telített felületen a disszociáció egyik alapfeltétele, hogy a deszorpcióban szabad adszorpciós hely keletkezzen a NO molekula szomszédságában. Ez okozza a deszorpció és a disszociáció együttes megjelenését. 447 K-től már csak adszorbeált N és O maradt a felületen, amit XPS mérések is megerősítettek.
- 3.3. A kis K-borítottságú felületen a NO nagyobb mértékben disszociál, mint a tisztán. 0,2 L expozíciónál a NO disszociációja teljes. A disszociációt elősegítő hatást úgy magyaráztuk, hogy a K által megnövelt elektronsűrűségű Rh-ról a NO 2p* pályájára történő elektronvisszaadás (back donation) mértéke is megnő, és ez gyengíti a N-O kötést.
- 3.4. A monoréteg K-mal borított felületen a K stabilizálta a NO-ot. Ez a fotoelektron spektrumokon két módon nyilvánult meg. 1.) A NO kizárólag molekuláris formában adszorbeálódott, hiányzott a disszociatív adszorpció tartománya a kis NO expozícióknál. 2.) A NO-dal telített mintát felmelegítve a disszociáció mintegy 30 K-

nel magasabb hőmérsékletre tolódott a tiszta felülethez képest. A stabilizációt valószínűleg a K és a NO közötti közvetlen kölcsönhatás okozta, amelyben egy K-NO felületi komplex jött létre.

$$n K_{(a)} + NO_{(a)} = K_n^{d+} - NO^{d-}$$

400-422 K között ez a komplex bomlik a K-mal még mindig kölcsönhatásban levő oxigénre és nitrogénre.

3.5. A monoréteg K-mal adalékolt felületen a NO disszociációjával párhuzamosan egy új. felületi forma, nitrit ion képződött. Az UPS-ben a nitrit csúcsai 4,0, 9,8 és 11,7 eVnál jelentkeztek. Valószínű, hogy a nitrogén-monoxid reagált a disszociációban keletkező oxigénnel és NO2⁻ iont, vagy egy erősen negatívan polarizált NO2-ot hozott létre.

$$K^{d+}-NO^{d-} + K^{d+}-O^{d-} = K^{d+}-NO_2^{d-}$$

XPS mérések is megerősítették a nitrit képződését. 470 K-en a N(1s) és O(1s) energiaszintek 403,6 és 533,8 eV-nál voltak, ami közel esik a fémfelületeken adszorbeált KNO₂-re jellemző értékekhez [11]. A nitrit 664 K körül bomlott el.

4. A CO₂ adszorpciója káliummal adalékolt Rh(111)-felületen (4. közlemény, disszertáció VIII. fejezet)

A CO₂ adszorpcióját és disszociációját fotoelektron spektroszkópiai módszerekkel, UPS-szel és XPS-szel vizsgáltuk.

4.1. Tiszta Rh(111)-felületen a CO₂ adszorpció 90 K-en három UPS csúcsot hozott létre 6,6, 10,7 és 12,1 eV-nál, amelyek rendre megfelelnek a CO₂ 1pg, 1pu/3su, ill. 4sg molekulapályáinak. Az XPS spektrumokon a C(1s) és O(1s) jelek 292,0, ill. 534,7 eV-nál voltak. A kapott adatokat összevetve a gázfázisra vonatkozó értékekkel

[12,13] kitűnik, hogy a molekula elektronszerkezetében nem történt mélyreható változás az adszorpció során. A CO₂ változatlan formában deszorbeálódik 220 K-ig.

4.2. Monoréteg K-mal borított felületen ($Q_K = 0,33$) a CO₂ adszorpció hatására CO₂gyök anion képződött. Enyhe melegítés hatására 131 K-en a feleslegben lévő, gyengén kötött CO₂ eltávozott, és lehetővé vált a CO₂- elektronspektroszkópiai azonosítása. Az UPS vonalak 5,2, 8,7 és 10,9 eV-nál voltak, és megfelelnek a CO₂-(1a₂, 4b₂), (5a₁, 1b₁, 3b₂) és (4a₁) pályáinak [14]. A C(1s) és O(1s) energiaszinteket 290,5 és 532,8 eV-nál találtuk. A CO₂- a K és a CO₂ közötti közvetlen kölcsönhatásban keletkezik, és ionos formában stabilizálódik.

$$K_{(a)} + CO_{2(g)} = K^+CO_{2^-(a)}$$

4.3. Melegítés hatására a K⁺CO₂⁻ részben K_(a)-ra és CO_{2(g)}-ra, részben más köztitermékek irányába bomlott. A termékek között azonosítottuk a CO-ot és a CO₃²-ot. A CO 4s és 5s/1p pályáinak megfelelő csúcsok 11,7 és 9,4 eV-nál voltak. A C és az O XPS csúcsai 285,6 és 531,4 eV-nál jelentkeztek. A karbonátra jellemző sávok 3-4, 8,4 és 10,2 eV-nál jelentek meg az UPS-ben és 289,0, ill. 531,7 eV-nál az XPS spektrumokon. Adszorbeált oxigén nem keletkezett, ezért az alábbi reakciót tartjuk valószínűnek:

$$2 \operatorname{CO}_{2}(a) = \operatorname{CO}_{a} + \operatorname{CO}_{3}^{2}(a)$$

A reakcióban köztitermékként oxalát is szerepelhet, de ezt spektroszkópiai módszerekkel nem tudtuk bizonyítani. A K₂CO₃ 720 K-en elbomlott:

$$K_2CO_3 = K_2O + CO_2$$

A bomlás hőmérséklete 220 K-nel volt alacsonyabb, mint tömbfázisban.

4.4. A kis K-borítottságú felületen ($Q_K = 0,1$) nem találtuk meg a CO_2^- gyök anion fotoemissziós csúcsait. Feltételezhető, hogy itt is képződik, de azonnal továbbalakul más termékekké, és ezért a koncentrációja kicsi. Ennél a borítottságnál a K ionos formában adszorbeálódik, a CO_2^- ezért a CO_2 és a Rh-felület kölcsönhatásában képződik. Megnövekszik a töltésvisszaadás, "back donation" a CO_2 -ra és így alakul ki az ion. A CO_2^- továbbalakulásának iránya más, mint a monoréteg K-ot tartalmazó felületen: $CO_{(a)}$ -ra és $O_{(a)}$ -re disszociál. A CO_2 -ot a 8,2 és 11,2 eV-os, az oxigént a 6.0 UPS csúcsokkal azonosítottuk.

5. A CH₃Cl adszorpciója tiszta és Cl-ral adalékolt Pd(100) felületen (5. közlemény, disszertáció VH. fejezet)

A metil-klorid adszorpcióját Pd(100) felületen UPS, elektronátmenetek tartományában felvett ELS, TDS és kilépési munka mérésével tanulmányoztuk.

- 5.1. A metil-klorid molekulárisan adszorbeálódik a Pd(100) felületen 80-100 K-en. A nagy tapadási valószínűség csak nagy borítottságoknál csökken, ami prekurzor állapoton keresztül játszódó adszorpcióra utal. Termikus deszorpciós mérésekkel két adszorpciós állapotot különböztettünk meg. 132 K-en a fiziszorbeált, 248 K-en a hibahelyeken adszorbeált CH₃Cl adott deszorpciós csúcsot. Nagy expozícióknál multiréteg alakult ki metil kloridból (T_p = 105 K), aminęk a 28.0 kJ/mol deszorpció aktiválási energiája közel van a metil-klorid szublimációs hőjéhez. TPD-vel a metil-klorid deszorpción kívül semmilyen más terméket nem tudtunk kimutatni.
- 5.2. A metil-klorid adszorpció hatására a kilépési munka egészen a monoréteges borítottságig lineárisan csökkent. A csökkenés oka az, hogy a CH₃Cl molekulák irányítottan helyezkedtek el a felületen a metil végükkel kifelé, valamint egy részleges elektronátmenet is történt a metil-kloridról a Pd-ra. A Pd(100) felületen adszorbeálódott CH₃Cl dipólmomentumára a kilépési munka alapján 0.35 D-t kaptunk.

- 5.3. 80 K-en metil-klorid adszorpció hatására 5,7, 8,3, 9,5 és 15,5 eV-nál jelentek meg csúcsok, amelyek rendre a metil-klorid 2e, 3a1, 1e és 2a1 energia szintjeinek felel meg. A kötési energiák különbsége az adszorbeált rétegben gyakorlatilag ugyanannyi, mint gáz fázisban. Ez azt bizonyítja, hogy a CH₃Cl eléktronszerkezete nem torzul számottevően az adszorpció során, a Pd és a metil-klorid közötti kölcsönhatás csekély. Kis mértékű eltolódást csak a Cl-on lokalizálódó 2e energiaszintje mutatott, ami azt bizonyítja, hogy a molekula a Cl-on keresztül kötődik a fémhez.
- 5.4. A metil-klorid nem disszociált akkor sem, amikor 10⁻⁶ torr nyomáson 100-550 K közötti hőmérsékleten vezettük a Pd minta felületére. Nagyon gyorsan disszociált azonban az adszorbeált CH₃Cl, amikor az AES vagy EELS méréseknél használt elektronsugár hatásának tettük ki.
- 5.5. Az adszorbeált Cl 1.0 eV-tal megnövelte a kilépési munkát. A Pd-ról negatív töltés került át a Cl-ra, amely így részlegesen ionos lett. Kis borítottságoknál az adszorbeált Cl dipólusmomentuma 0.35 D.
- 5.6. A preadszorbeált Cl alapvetően megváltoztatta a CH₃Cl deszorpciós viselkedését. Már egészen kis borítottságoknál eltüntette a felületi hibahelyeken kötött metil-klorid deszorpciót. Az adszorbeálódó Cl₂ molekula ugyanezeket a nagy energiájú helyeket részesíti előnyben, és a disszociációja során keletkező Cl_(a) megakadályozza a CH₃Cl adszorpcióját. Bonyolultabb kölcsönhatásokkal kell számolnunk nagyobb Cl borítottságoknál. A fiziszorbeált CH₃Cl mennyisége lecsökkent és a csúcs 132 K-ről 118 K-re tolódott, monoréteg fölötti Cl borítottságoknál pedig eltűnt. Ezt két alapjelenséggel magyaráztuk, az elektosztatikus hatással és a sztérikus gátlással. Az elektrosztatikus hatás több tényező eredménye. A negatív töltésű Cl és a Cl végével adszorbeálódó metil-klorid molekula taszítja egymást. A Cl elektront von el a fémfelülettől, így lecsökken a viszontkoordináció lehetősége, ami gyengíti az adszorpciós kötést. A sztérikus hatás abból áll, hogy a Cl, vagy a képződő PdCl₂

krisztallitok gátolják a metil-klorid adszorpcióját. A fiziszorpciós helyekről kiszoruló metil-klorid molekulák a kondenzált CH₃Cl mennyiségét növelték.

6. A CH₃Cl adszorpciója és bomlása káliummal adalékolt Pd(100) felületen. (6. közlemény, disszertáció X. fejezet)

A kálium hatását a metil klorid adszorpciójára és disszociációjára UPS, AES, elektronátmenetek tartományában felvett EELS, TDS és kilépési munka (DF) mérésekkel vizsgáltuk.

- 6.1. A K-mal preadszorbeált Pd-felületen a CH₃Cl adszorpció a K-borítottságtól függően 0,9-1,4 eV-tal megnövelte a kilépési munkát. A változás fordított előjelű, mint a tiszta felületen. Feltételezzük, hogy a molekula a K-os felületen is a Cl-végével adszorbeálódik. A kilépési munka növekedés ezért azt jelenti, hogy olyan mértékű a töltésátvitel a CH₃Cl-ra, ami túlkompenzálja a molekula saját dipólmomentumának hatását.
- 6.2. A preadszorbeált K nem változtatta meg az adszorbeálódó CH₃Cl mennyiségét, de megnövelte az adszorpció erősségét. Lecsökkent a fiziszorbeált CH₃Cl mennyisége 132 K-en, és párhuzamosan egy erősebben kötött állapot jelent meg 180 K-en.
- 6.3. A metil-klorid disszociált a minta felfűtése során. TPD-vel H₂-t, CH₄-t, C₂H₆-t C₂H₄-t és KCl-ot mutattunk ki a deszorbeálódó gázokban. A KCl AES jeléből megállapítottuk, hogy a disszociáló CH₃Cl mennyisége lineárisan növekedett a K-borítottsággal. A disszociációban keletkező elsődleges termék a CH_{3(a)} volt. UPS-szel kimutattuk a metil fotoemisszióját 9,2 eV-nál. Az UPS és C2H6 TDS adatokból megállapítottuk, hogy a CH₃Cl már 115-125 K között disszociált. A tiszta felületre

jellemző adszorbeált metil eltűnt a deszorpcióból: ez az a-CH₃Cl, ami már a legkisebb K-borítottságoknál is disszociált.

6.4. Az adszorbeál metil további sorsa a dehidrogéneződés és különböző rekombinációs reakciók.

$$CH_{3(a)} = CH_{2(a)} + H_{(a)}$$

$$CH_{2(a)} = CH_{(a)} + H_{(a)}$$

$$CH_{(a)} = C_{(a)} + H_{(a)}$$

$$2 CH_{3(a)} = C_{2}H_{6(g)}$$

$$2 CH_{2(a)} = C_{2}H_{4(a)}$$

$$CH_{3(a)} + H_{(a)} = CH_{4(g)}$$

$$2 H_{(a)} = H_{2(g)}$$

- 6.5. Kis borítottságoknál nagy a dehidrogéneződési reakciók szerepe. A képződött adszorbeált hidrogén H₂, vagy CH₄ formájában deszorbeálódik. Ennél a borítottságnál az eredményeket egy közvetett elektronátadási kölcsönhatás modelljével lehet leírni. A K elektront ad át a Pd-nak, és erről a felületről történik további töltésátadás az adszorbeált molekulára.
- 6.6. A monoréteghez közeli K-borítottságokra a K és az adszorbeált molekulák közötti közvetlen kölcsönhatás a jellemző. A CH₃Cl egy része a K-on adszorbeálódik erősen polarizált formában. Több stabilizációs effektus is fellép ezen a felületen. A CH₄ képződés 50 K-nel magasabb hőmérsékletre tolódott, mert a K stabilizálta a CH_{3(a)}-t, vagy esetleg a CH₃Cl-ot. A H₂ egy része csak 700 K fölött deszorbeálódott.
- 7. Felületi fotokémia: A CH₃Cl adszorpciója és disszociációja tiszta és káliummal adalékolt Pd(100) felületen. (7. közlemény)

A tiszta és K-mal adalékolt Pd(100) felületen adszorbeált CH₃Cl-ot nagynyomású higanygőz lámpa fényével sugároztuk be. A mintát gerjesztő fény teljesítménysűrűsége 6,5 mW/cm², a 280 nm-nél rövidebb hullámhosszakra 1,0 mW/cm² volt. Az adszorpciót és a besugárzást 85 K-en végeztük. A felületi folyamatok követésére TDS-t, AES-t, XPS-t UPS-t és kilépési munka mérést (DF) használtunk.

- 7.1. A tiszta felületen nem disszociáló metil-klorid molekula C-Cl kötése a bevilágítás hatására felhasad. Adszorbeált Cl és metil csoport jön létre a felületen 85 K-en. AES-szel kimutattuk a fotodisszociációban keletkező Cl_(a)-t úgy, hogy a besugárzott felületet a CH₃Cl deszorpció hőmérséklete főlé fűtöttük. TDS-szel is követtük a CH₃Cl mennyiségének csökkenését, az eredmények teljes összhangban voltak az AES mérésekkel. UPS-szel azonosítottuk a disszociáció másik elsődleges termékét, a CH₃(a)-t, a 8,2 eV-os új csúcsot az adszorbeált metil 1e molekulapályájának tulajdonítottuk.
- 7.2. A metil csoport termikusan aktivált reakcióban bomlott, ill. rekombinálódott. Az UPS-ben 5.5 eV-nál jelent meg a metil részleges dehidrogéneződéséből származó felületi formák fotoemissziója. TDS-szel H₂-t, CH₄-t, C₂H₆-t és C₂H₄-t mutattunk ki. A termékek képződését a következő reakciókkal írtuk le:

 $CH_{3(a)} = CH_{2(a)} + H_{(a)}$ $CH_{2(a)} = C_{(a)} + 2 H_{(a)}$ $CH_{3(a)} + H_{(a)} = CH_{4(g)}$ $2 CH_{3(a)} = C_{2}H_{6(g)}$ $2 CH_{2(a)} = C_{2}H_{4(g)}$ $2 H_{(a)} = H_{2(g)}$

7.3. A fotolízis hatásfoka függött az adszorbeált metil-klorid felületi koncentrációjától. A fotolísszociáció a szubmonoréteg > monoréteg > multiréteg sorrendben csökkent. A kondenzált rétegben fotoindukált deszorpció játszódott le. Egy óra bevilágítás a réteg teljes disszociációját okozta.

- 7.4. Cl AES eredményekből kiszámoltuk, hogy 1 óra alatt a monoréteg CH₃Cl 13%-a, 4 óra alatt 32 %-a disszociált, de még így sem érte el a telítést.
- 7.5. A higanygőzlámpa egyes spektrumvonalai eltérő hatékonysággal vettek részt a fotolízisben. 4.44 eV küszöbenergia alatt nem volt disszociáció. A fotolízis hatáskeresztmetszte a 254 nm-es fényre 2,05x10⁻²⁰ cm² volt.
- 7.6 A preadszorbeált K nagy mértékben megnövelte a fotodisszociáció fokát. Ez fordítva is igaz: a bevilágítás megnövelte a K disszociációt elősegítő hatását.
- 7.7. A K-os felületen adszorbeált metil csoport 9,2 eV-nál adott csúcsot, aminek az intenzitása megnőtt a fotolízis során. Két új emisszió is megjelent 6,5 és 12,8 eV-nál, amit a metil dehidrogéneződésében képződő CH_{2(a)}, vagy C₂H_{4(a)} okozott.
- 7.8. A K-os minta felmelegítése során a metil csoport 325 K-ig volt stabil. A CH_{2(a)}, vagy C₂H_{4(a)} UPS jelei 136-150 K-ig nőttek és 190 K-en fejlődtek vissza. A szokatlanul nagy termikus stabilitás a nagy mennyiségben keletkező Cl_(a) hatásával magyarázható.
- 7.9. A K-mal koadszorbeált monoréteg CH₃Cl fotodisszociációjának foka már 1 óra besugárzás hatására telítési értéket, 70%-ot ért el. Ez 30 % további növekedés a K által okozott disszociációhoz képest.
- 7.10. A fotolízis küszöbenergiája a kis K-borítottságú felületen 3.45 eV, a monoréteg K-mal borított felületen 2.48 eV volt. A 254 nm-es fény által okozott fotolízis hatáskeresztmetszete 3,23x10⁻²⁰ cm² volt.
- 7.11 A fotolízis küszöbenergiája ugyanúgy változott a K-borítottsággal, mint a kilépési munka. Ez a viselkedés azt támasztja alá, hogy a fotodisszociációban meghatározó szerepet játszanak a fotoelektronok. A fotoelektron a CH₃Cl molekulához kapcsolódik, így okozva disszociációt.

8. A metil-jodid adszorpciója és disszociációja Pd(100)-felületen: termikus és fotoindukált hatások. (8. közlemény)

A metil-jodid adszorpcióját és disszociációját AES, TPD, DF, UPS és XPS módszerekkel vizsgáltuk 85-425 K hőmérséklettartományban.

- 8.1. 85 K-en a CH₃I közel egységnyi tapadási valószínűséggel adszorbeálódott. A CH₃I a halogén atomján keresztül kötődött a fémhez. TDS-szél csak egyetlen adszorpciós állapotot találtunk 32,4 kJ/mol energiával. A monoréteg CH₃I csúcsai 4,0 és 8,9 eV-nál voltak.
- 8.2. Kis borítottság esetén a CH₃I már 85 K-en disszociált a felületen. Az adszorbeált metil UPS jele 8,5 eV-nál volt. Az XPS is az disszociációban keletkező I_(a)-ra jellemző 619,9 eV-os jód jelet mutatta. A borítottság növelésével dominánssá vált a molekuláris CH₃I. 150-190 K között a CH₃I részben deszorbeálódott, részben disszociált.
- 8.3. A CH₃I disszociációjában képződő CH_{3(a)} termikusan instabil volt a Pd(100)felületen. 160-200 K között továbbalakult, 250 K-en még nyomnyi mennyiségben sem lehetett kimutatni. A fő deszorpciós terméke a metán volt. A metánképződéshez szükséges hidrogén a metil dehidrogéneződéséből származott; a hidrogén teljcs mennyisége részt vett a metánképzésben. A metil csoportok asszociatív deszorpciójában kis mennyiségben etán képződött. A fő folyamatokat a következő egyenletek írják le:

$$CH_{3(a)} = CH_{2(a)} + H_{(a)}$$
$$CH_{2(a)} = CH_{(a)} + H_{(a)}$$
$$CH_{(a)} = C_{(a)} + H_{(a)}$$
$$CH_{3(a)} + H_{(a)} = CH_{4(g)}$$
$$CH_{2(a)} + 2 H_{(a)} = CH_{4(g)}$$

- 8.4. 300-425 K között végzett adszorpció után a felületen csak jód és C, vagy CH mutatható ki. Adszorbeált metilre utaló jelet sem a TDS, sem az UPS nem adott.
- 8.5. Multiréteg CH₃I bevilágítása részleges deszorpciót okozott már 85 K-en. Monoréteg CH₃I-ot bevilágítva nem találtunk fotodeszorpciót, ugyanakkor megnőtt a disszociáció foka. A keletkező I_(a) egy új XPS csúcsot hozott létre 619,4 eV-nál.
- 8.6. Valószínű, hogy a gerjesztés mechanizmusa hasonló, mint a CH₃Cl esetében: a fotoelektronok játszanak meghatározó szerepet. A fémből kilépő fotoelektron hozzákapcsolódik a metil-halogenid molekulához, és így disszociációt okoz. A monoréteg CH₃I-dal borított minta kilépési munkája 4.11 eV. Ezzel teljes összhangban a 4.11 eV alatti energiájú fotonok nem vesznek részt a fotodisszociációban.

9. Aminok excimer lézerrel kiváltott felületi fotokémiai reakciója politetrafluoro-etilénnel (9.a. és 9.b. közlemény)

A PTFE (teflon) felületét ArF eximer lézeres (l=193 nm) fotokémiai reakcióval módosítottuk. A PTFE reakciópartnereként tiszta, folyékony trietil-amint és etiléndiamint (1,2-diamino-etán) használtunk. A PTFE csak szórta, az aminok pedig erősen elnyelték az UV lézerfényt, ezért a PTFE-amin határfelületet a polimer fólián keresztül sugároztuk be. Az egyszerű kvalitatív etanol és ezüst adhézión kívül a felületeket XPS-szel, totálreflexiós infravörös spektroszkópiával (ATR-FTIR), kontaktszög méréssel, atomi erő mikroszkópiával (AFM) és ragasztás szakítószilárdságának mérésével vizsgáltuk.

- 9.1. Az alifás aminok alkalmazásával új, és hatékony fotokémiai felületmódosítási reakciót találtunk. 2-3 nagyságrenddel kisebb lézer energiasűrűség elegendő a felületmódosításhoz, mint amit az irodalomban korábban leírtak.
- 9.2. Az XPS eredmények azt bizonyították, hogy az amin beépült a fluoropolimer felületébe. A C(1s) spektrumokon 289,0 eV-nál azonosítottuk a PTFE molckula fotoreakcióval módosított C atomját, amelyhez az amin eredetű oldallánc kapcsolódott. Az amin alkil csoportjainak C(1s) emissziója 285.9-286,4 eV között volt. A N(1s) csúcs 399,9 eV-nál volt a diaminoetán, és 400,3 eV-nál a trietilamin estében. A trietil-amin nitrogénjének beépülése azt jelzi, hogy nem az amin C-N kötése disszociál a fotoreakcióban. Ebben az esetben ugyanis amin-fluorid képződés és alkil csoport beépülése lenne az eredmény. A módosítás csak a felületi polimer molekulákat érinti, a néhány száz nm információs mélységű ATR-FTIR mérések nem mutattak amin eredetű csoportokat.
- 9.3. Érintkezési peremszög mérésekből kvantitatív adatokat kaptunk az adhéziós képesség változására. A diaminoetánnal történő felületmódosítás során a víz hátráló peremszöge 94°-ról 40°-ra csökkent. A benzol hátráló peremszöge 31°-ról a teljes szétterülést jelentő 0°-ra változott. A fotokémiai reakcióban tehát egymással párhuzamosan fejlődött ki a PTFE hidrofil és oleofil tulajdonsága.
- 9.4. Megmutattuk, hogy a víz peremszög adataiból a Young egyenlet alapján közelítőleg a beépült hidrofil csoportok felületi koncentrációjával arányos mennyiség nyerhető, és ebből megbecsülhető a fotoreakció hatáskeresztmetszete. A módszert összevetettük az XPS eredményekkel, és 25 % eltérést kaptunk. A két módszer alapján a reakció hatáskeresztmetszet 1,3-1,7x10⁻¹⁷ cm² volt. A trietil-aminnál a víz peremszöge 94^o-ról 43^o-ra csökkent, a reakció hatáskeresztmetszet 6,4x10⁻¹⁸ cm² volt.
- 9.5. Peremszög mérésekkel, és a gerjesztés teljesítménysűrűségének variálásával a diaminoetánnál bebizonyítottuk, hogy a reakció egyszerű lineáris fotokémiai reakció.

Nem történt többfotonos gerjesztés, és különböző transzportfolyamatok sem befolyásolták a reakciósebességet.

- 9.6. A gyenge adhéziós képességéről közismert PTFE felületen a fotokémiai módosítás után az etanol teljesen szétterül. A módosított felület egyszerűen bevonható fémmel is, ezt az ezüstözés példáján mutattuk be. Mindkét eljárás használható litográfiára, a felbontóképesség a fényszóródás miatt közel 100 mm. A felületmódosítás és az ezt követő ezüstözés hatékonyságát úgy demonstráltuk, hogy valódi fényképfelvételt készítettünk fényérzékeny filmként trietil-aminnal borított PTFE fóliát használva.
- 9.7. Az adhéziós képesség növekedésével magyarázható az is, hogy a PTFE fólia ragaszthatóvá vált a felületmódosítás után. Az epoxi gyantás ragasztás szakítószilárdsága 150-210-szeresére növekedett, és megközelítette a tömbi PTFE szakítószilárdságának 1/4-ét.
- 9.8. A fotoreakció mechanizmusára egy gyökös, vagy egy főtoindukált elektrontranszfer modellt javasoltunk, de az utóbbit valószínűbbnek tartjuk. Mindkettő azonos eredményre vezet: az amin alkil láncának a-CH kötése hasad és az így létrejött aamino-alkil csoport épül be a PTFE molekulába az egyik F atom helyére.

Irodalom

- 1. R.J. Baird, R.C. Ku and P. Wynblatt, Surf. Sci. 97 (1980) 346.
- 2. M. Kiskinova, G. Pirug and H.P. Bonzel, Surf. Sci. 136 (1984) 285.
- 3. F. Solymosi and J. Kiss, Surf. Sci. 149 (1985) 17.
- 4. J. Kiss and F. Solymosi, Surf. Sci. 177 (1986) 191.
- 5. F. Solymosi and L. Bugyi, J. Chem. Soc Faraday Trans. I, 83 (1987) 2015.
- 6. F. Solymosi and A. Berkó, J. Catalysis 101 (1986) 458.
- 7. W. Ho, Surface Photochemistry, in *Desorption Induced by Electronic Transition*, Springer Series in Surface Science, Ed. G. Betz and P. Varga, Vol. 19 (1990) P. 48.
- R.E. Banks, B.E. Smart and J.C. Tatlow, Organofluorine Chemistry, Plenum Press, New York, 1994.
- 9. M. Okoshi, M. Murahara and K. Toyoda, J. Mater. Res. 7 (1992) 1912.
- 10. H. Niino and A. Yabe, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 3527.
- 11. H.P. Bonzel, G Brodén and H.H. Krebs, Appl. Surf. Sci. 16 (1983) 373.
- D.W. Turner, H.D Baker, C. Baker and C.R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York, 1970.
- 13. H.J. Freund, W.R. Salaneck and R. Bigelow, J. Chem. Phys. 75 (1981) 4275.
- B Bartos, H.J. Freund, H. Kuhlenbeck, M. Neumann, H. Linder and K. Müller, Surf. Sci. 179 (1987) 59.

A tézisekben összefoglalt témakörben készült dolgozatok:

Photoelectron spectroscopic studies of the adsorption of CO₂ on potassium-promoted Rh(111) surface
Surface Science 207 (1988) 36.
(J. Kiss, K. Révész and F. Solymosi)

- Segregation of boron and its reaction with oxygen on Rh Applied Surface Science 37 (1989) 95. (J. Kiss, K. Révész and F. Solymosi)
- Effects of illumination on the surface behaviour of CH₃Cl on clean and K-dosed Pd(100) surface Journal of Physical Chemistry 94 (1990) 2224. (Előzetes rövid közlemény) (F. Solymosi, J. Kiss and K. Révész)
- Interaction of NO with clean and K-dosed Rh(111) surfaces Surface Science 233 (1990) 1. (L. Bugyi, J. Kiss, K. Révész and F. Solymosi)
- Adsorption of CH₃Cl on clean and Cl-dosed Pd(100) surfaces Surface Science 240 (1990) 50. (F. Solymosi, A. Berkó and K. Révész)
- Effects of potassium on the adsorption and dissociation of CH₃Cl on Pd(100) Surface Science 240 (1990) 59. (J. Kiss, A. Berkó, K. Révész and F. Solymosi)
- Surface photochemistry: Adsorption and dissociation of CH₃Cl on clean and K-promoted Pd(100) surfaces Journal of Chemical Physics 94 (1991) 8510. (Frigyes Solymosi, János Kiss and Károly Révész)
- Thermal stability of the CH₃ group adsorbed on the Pd(100) surface Journal of the American Chemical Society 113 (1991) 9145. (Előzetes közlemény) (Frigyes Solymosi and Károly Révész)

Spectroscopic study on the adsorption and dissociation of CH₃I on Pd(100) - Thermal and photo effects Surface Science 280 (1993) 38. (Frigyes Solymosi and Károly Révész)

Adsorption and dissociation of NO on boron contaminated Rh foil Közlésre előkészítve (Károly Révész, J. Kiss and Frigyes Solymosi) Excimer laser induced surface photochemical reaction of 1,2-diaminoethane with polytetrafluoroethylene Elfogadta a Langmuir (Béla Hopp, Károly Révész and Zsolt Bor)

Excimer laser induced surface chemical modification of politetrafluroethylene Applied Surface Science 110 (1997) 222. (Károly Révész, Béla Hopp and Zsolt Bor)

٠

•

•