

A dicián kölcsönhatása a tiszta és az oxigénnel kezelt Cu(111) felülettel: Auger-, elektron energiaveszteségi és termikus deszorpciós spektroszkópiai vizsgálatok*

SOLYMOSI FRIGYES és KISS JÁNOS

Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja, 6701 Szeged, Dóm tér 7.

Előző közleményeinkben az izociánsav, HNCO, és a Cu(111) felület közötti kölcsönhatás vizsgálatának eredményét ismertettük^{1, 2}. Kísérleteink szerint a HNCO 300 K-en a tiszta Cu(111) felületen nem adszorbeálódik. Adszorbeált oxigén jelenléte azonban elősegítette a HNCO adszorpcióját és előidézte annak disszociációját.

Méréseink szerint a felületi NCO 400 K-ig stabilis, e hőmérséklet felett azonban reakcióba lép a felületi oxigénnel. A reakció terméke CO₂ (a deszorpciós csúcsok maximumához tartozó hőmérséklet, $T_{\max} = 463$ és 633 K) és N₂ ($T_{\max} = 793$ K). 800 K felett, miután az adszorbeált oxigénatomok a reakció során elfogytak, dicián (C₂N₂) képződést észleltünk.

Mivel a C₂N₂ és a réz felületek közötti kölcsönhatást eddig még nem tanulmányozták, érdekesnek látszott a C₂N₂ adszorpcióját és deszorpcióját Cu(111) felületen megvizsgálni. A kapott eredmények várhatóan mélyebb betekintést nyújtanak az NCO bomlás és a C₂N₂ képződés mechanizmusába.

A C₂N₂ adszorpcióját korábban Pt(100), Pt(110) Ag(110) és Ni(111) felületeken vizsgálták LEED, Augerspektroszkópiai és termikus deszorpciós technikával³⁻¹¹. Mindkét platina felületen három adszorpciós állapotot (α , β_1 és β_2) találtak.

Az α állapotra vonatkozóan a különböző szerzők azonos megállapításokat közöltek. Ez az α állapot a leggyengébben kötődik a felülethez; ezt a felületi formát molekulárisan kötött C₂N₂-dal azonosították. A β állapotokra vonatkozóan az elképzelések eltérőek. Lambert és munkatársai⁶ szerint a C₂N₂ disszociációjából származó CN gyökök rekombinációja játszódnak le a β állapotok deszorpció

ciós folyamataiban. A disszociatív adszorpcióra vonatkozó elképzelésüket a HCN adszorpciót követő deszorpciós adatokkal erősítették meg, melynek során C₂N₂-t észleltek¹². Netzer és munkatársai^{4, 7, 8} elektron energiaveszteségi és UPS mérései azonban a disszociatív adszorpció ellen szóltak. A szerzők feltételezték, hogy a C₂N₂ adszorpciójaker kétdimenziós paracianid szerkezet alakul ki. Ezt a feltevést azzal indokolják, hogy egyrészt az energiaveszteségi spektrumok alacsony energiatartományában a Pt(100)/CO és a Pt(100)/C₂N₂ esetében különbséget találtak, noha az adszorbeált CO és CN ebben a tartományban az elméleti megfontolások szerint azonos veszteségeket kell, hogy okozzon, másrészt UPS mérésekkel C—C kötést mutattak ki^{7, 8}.

A C₂N₂ adszorpciója Ag(110) felületen reverzibilis⁵. Rubídium jelenléte azonban elősegíti a C₂N₂ disszociációját; ebben az esetben molekuláris és disszociált felületi formákat is azonosítottak¹¹.

A Ni(111) felületen a C₂N₂ különösen erős kötődését és rendezett (6×6)-os felületi elrendeződését figyelték meg. Az adszorbeált C₂N₂ bomlása 800 K körül kezdődik, nitrogén képződése mellett.

Kísérleti rész

A kísérleteket rozsdamentes acélból készült ultravákuum készülékben végeztük, melyet korábbi dolgozatunkban ismertettünk². A LEED képek felvételére az analízáló kamrához három rácscs analízátort (RFA) csatlakoztattunk. Az Auger-spektrumok felvételére henger-tűkór analízátor (CMA) szolgált, a gázfázis összetételét kvadrupol tömegspektrométerrel követtük. A rendszert ion-getter és titánszublimációs pumpával szívattuk. Az alacsonyomás $2 \cdot 10^{-8}$ Pa volt.

Az orientált egykristályt (átmérő: 6 mm, vastagság: 1,5 mm) a Metals Research Corporation-tól vásároltuk. A mintát közvetetten volfram spirállal fűtöttük. A hőmérsékletet Ni—CrNi termoelemmel mértük, amelyet a kristály szélére ponthegesztettünk. A felületet argonion-bombázással és 973 K-re való fűtéssel tisztítottuk.

A C₂N₂-t AgCN termikus bontásával állítottuk elő üvegesőben, melyet az analízáló kamrához illesztettünk. A fejlődő gázt kapillárison keresztül vezettük a mintára.⁴

A kísérleti eredmények ismertetése

1. Tiszta felületen végzett vizsgálatok

A C₂N₂ adszorpcióját először tiszta Cu(111) felületen tanulmányoztuk. C₂N₂ expozíció hatására 300 K-en a szén és nitrogén KLL Auger-jeleit észleltük 384 és 271 eV-nál (1. ábra). LEED méré-

* A dolgozat angol nyelven is megjelent: Surface Science, 108. 368. 1981.

¹ F. Solymosi, J. Kiss: in Proc. 8th Intern. Vacuum Congr. and Intern. Conf. on Solid Surfaces, 1980. Vol. I. 213. o.

² F. Solymosi, J. Kiss: Surface Sci., 104. 181. 1981.

³ F. P. Netzer: Surface Sci., 52. 709. 1975.

⁴ F. P. Netzer: Surface Sci., 61. 343. 1976.

⁵ M. E. Bridge, R. A. Marrow, R. M. Lambert: Surface Sci., 57. 415. 1976.

⁶ M. E. Bridge, R. M. Lambert: Surface Sci., 63. 315. 1977.

⁷ H. Conrad, J. Küppers, F. Nitschke, F. P. Netzer: Chem. Phys. Letters, 46. 571. 1977.

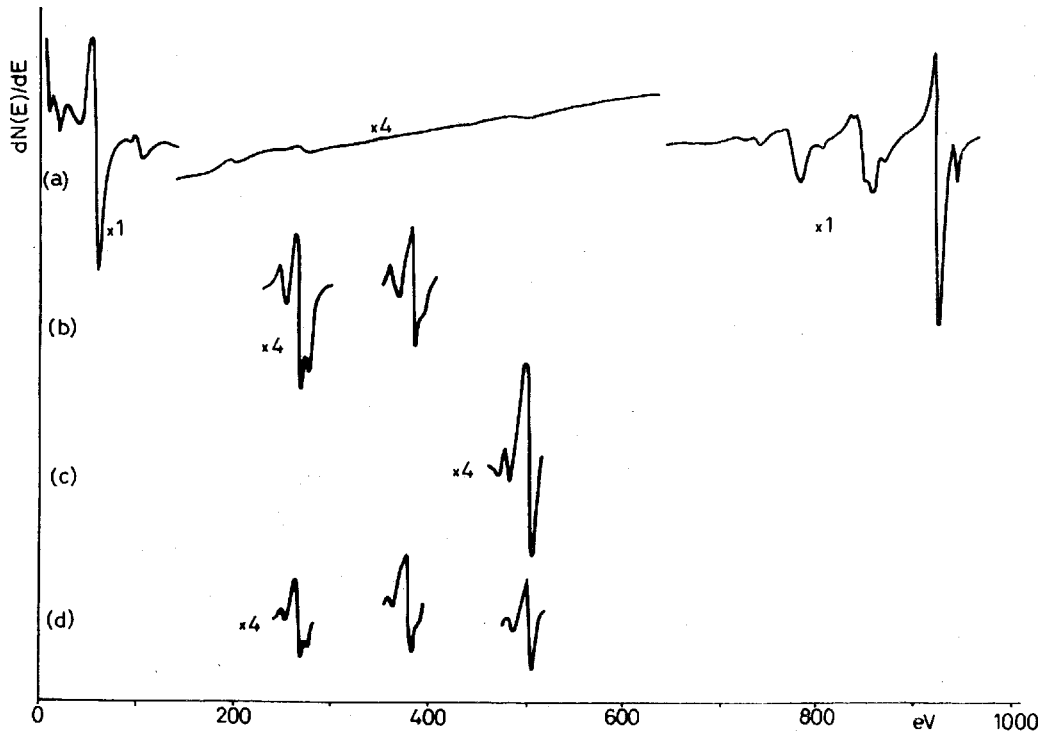
⁸ R. A. Wille, F. P. Netzer, J. A. D. Mathew: Surface Sci., 68. 259. 1977.

⁹ F. P. Netzer, R. A. Wille: Surface Sci., 74. 547. 1978.

¹⁰ J. C. Hemminger, E. L. Muettterties, G. A. Somorjai: J. Am. Chem. Soc., 101. 62. 1979.

¹¹ N. D. Spencer, R. M. Lambert: in Proc. 8th Intern. Vacuum Congr. and Intern. Conf. on Solid Surfaces, 1980. Vol. I. 395 o. N. D. Spencer, R. M. Lambert: Surface Sci., 104. 63. 1981.

¹² M. E. Bridge, R. M. Lambert: J. Catal., 46. 143. 1977.



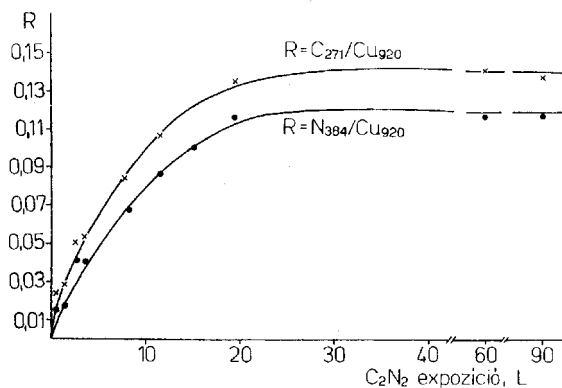
1. ábra

A Cu(111) felület Auger-spektrumai 300 K-en: (a) tiszta felület; (b) 9L C_2N_2 expozíció után; (c) 60L O_2 expozíció után; (d) oxigénnel borított felületen ($\Theta \sim 0,17$), 90L C_2N_2 expozíció után

seink szerint az adszorbeált fázis rendezett szerkezetet nem mutatott. A 2. ábrán a szén és nitrogén Auger-jelek relatív intenzitásának változását mutatjuk be a C_2N_2 expozíció függvényében. Telí-

a 3A ábrán látható, az elektronáram nem befolyásolta a C és N jelek intenzitását.

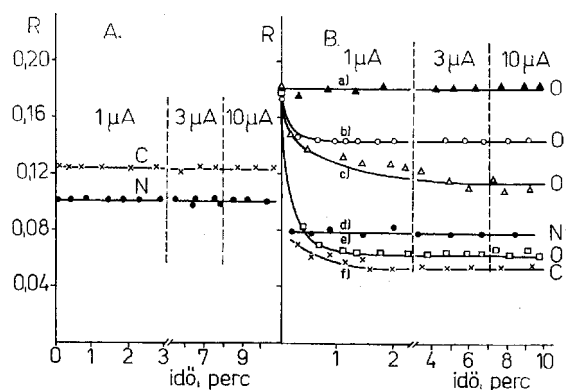
Az adszorpciót követő termikus deszorpció során az 52-es tömegszámnál (C_2N_2) kapott



2. ábra

A C és N relatív Auger-jeleinek változása a C_2N_2 expozícióval

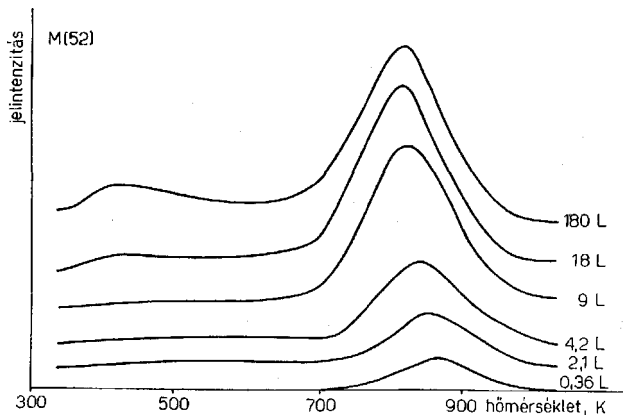
tési értékeket 25 L C_2N_2 expozíció körül értünk el. Figyelembe véve az Auger-spektroszkópiában használatos szén-nitrogén érzékenységi viszonyát ($\sim 1,5$), a C_2N_2 adszorpció után észlelt szén-nitrogén arányra 0,85 átlagértéket kaptunk, a várt 1-es értéknél tehát valamivel kisebb értéket. A kezdeti tapadási valószínűség közelítőleg 0,1. Ezt az értéket a nitrogén Auger-jelintenzitás és a C_2N_2 expozíció közötti összefüggésből becsültük meg. Amint



3. ábra

Az elektronáram és elektron expozíció hatása a C, N és O relatív Auger-jeleinek intenzitására. (A) A tiszta felület 90L C_2N_2 expozíciója után. (B) Oxigénnel borított felületen ($\Theta \sim 0,17$) különböző C_2N_2 expozíció után. (a) 0L C_2N_2 , (b) 18L C_2N_2 , (c) 60L C_2N_2 , (d-f) 90L C_2N_2 . ($R = C_{271}/Cu_{920}$; N_{384}/Cu_{920} ; O_{514}/Cu_{920})

spektrumokat az expozíció függvényében a 4. ábra mutatja. Az Auger-spektroszkópiai vizsgálatokkal összhangban telítési értéket közelítőleg 25 L-nál értünk el. A C_2N_2 deszorpciója 700 K fölött kezdődött. Másik adszorpciósi állapotot a telítéshez tartozó expozíciónál jóval nagyobb értéknél,



4. ábra

Termikus deszorpciós spektrum a 300 K-en végzett C_2N_2 adszorpció után

90–180 L-nél tapasztaltunk. Ennél az expozíció-nál nagyon kis deszorpciós csúcsot észleltünk 300–400 K között. Az ebben a csúcsban deszorbeálódott anyagmennyiség közelítőleg csak 6%-a a fő csúcsban képződött C_2N_2 mennyiségének. Nitrogént (14-es és 28-as tömegszámánál) nem észleltünk a deszorpció során. Tömegspektrométerrel kevés CN gyök keletkezését mutattuk ki (26-os tömegszámánál), ennek mennyisége megfelelt annak, amely a C_2N_2 fragmentációból származik az elektronütökés hatására.

A C_2N_2 deszorpció csúcshőmérséklete enyhén csökkent az expozíció növelésével 870 K-ről 815 K-re, ami azt látszik bizonyítani, hogy a deszorpciós folyamat másodrendű. A nyomás–hőmérséklet görbe alatti terület kvantitatív analí-

zise szerint a telítési borítottság $(3,6 \pm 1) \times 10^{14}$ molekula/cm² felületi koncentrációnak felel meg. A deszorpció aktiválási energiáját a fűtéssebesség változtatás módszerével határoztuk meg. A kapott eredményeket az 1. táblázatban közöljük.

2. Oxigénnel kezelt Cu(111) felületen végzett vizsgálatok

A Cu(111) felületen preadszorbeált oxigén nem segítette elő a C_2N_2 megkötődését. Ez a viselkedés eltérő attól, amit ugyanezen a felületen a HNCO adszorpciókor észleltünk. Az oxigén-borítottság növelésével a C_2N_2 adszorpció mértéke folyamatosan csökkent. Az 5. ábra az oxigén borítottság és a nitrogén, valamint a szén relatív Auger-jeleinek intenzitása közötti összefüggést mutatja. Ezekben az esetekben a C_2N_2 expozíció 90 L volt.

Érdekes megfigyelésünk volt, hogy míg a tiszta és a nagyon kevés oxigént tartalmazó Cu(111) felületen ($O_{514}/Cu_{920} = 0,024$, amely közelítőleg 0,02 felületi borítottságnak felel meg) a C_{271}/Cu_{920} értékek mindig meghaladták a N_{384}/Cu_{920} értékeket, addig nagyobb oxigén borítottságnál a hányadosok nagyságviszonya megváltozott.

Vizsgálataink során a C_2N_2 adszorpció után kisebb oxigénjelet mértünk, mint előtte (3B ábra).

Ennek egyik magyarázata az lehet, hogy a C_2N_2 leszorítja a felületen levő oxigénatomok egy részét, vagy reakcióba lép a kemisorbeált oxigénnel. A C_2N_2 adszorpciója alatt reakcióterméket azonban nem tudtunk kimutatni a gázfázis analízisekor, még abban az esetben sem, amikor az érzékelőfej közvetlenül a minta előtt volt (~20 mm távolságban). Reakcióterméket akkor sem talál-

1. táblázat

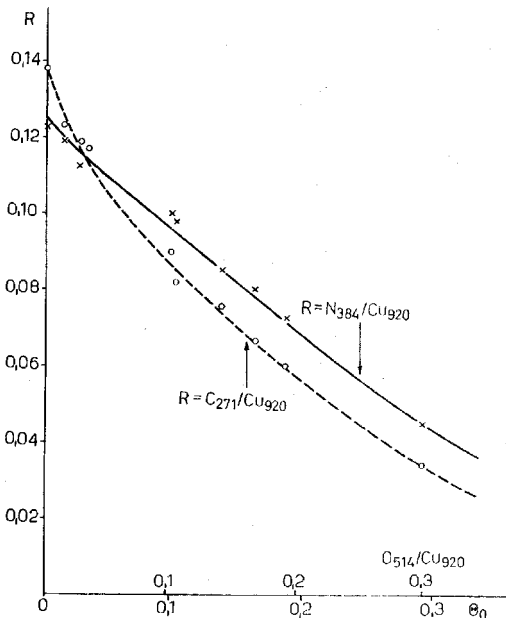
A C_2N_2 adszorpciójának és deszorpciójának néhány jellemző adata

Felület	Hív.	LEED	Borítottság molekula/cm ²	Tapadási valószínűség		Termikus deszorpció					
				α	β	α		β_1		β_2	
						T_{max} [K]	E	T_{max} , [K]	E	T_{max} , [K]	E
Pt(100)	3,4	(5×1) → (1×1) Rendezetlen	$\Theta \approx 0,5$ 2×10^{14} $5,5 \times 10^{14}$	0,06	0,9	413	50,2	683	133	753	175,8
Pt(110)	6	(1×2) → (1×1) Rendezetlen				460	119	<673		<873	210
Pt(111) lépcsős	9	Rendezetlen	7×10^{14}			405		690		780	
Ag(110)	5	Rendezetlen				430					
Ni(111)	10	(6×6) 400 K-en						800 K(N ₂)			
Cu(111)	Jelen munka		$\Theta \approx 0,2$ $3,6 \pm 1 \times 10^{14}$		~0,1			870–815	180	(C ₂ N ₂)	
Cu(111) oxigénnel preadsz.	Jelen munka		Csökken az oxigén borítottság növe- lésével					820 490 613 690 810	160 57 99 — 146	(C ₂ N ₂)* (CO ₂ α ₁) (CO ₂ α ₂) (CO ₂ α ₃) (N ₂)	

E, Deszorpció aktiválási energiája [kJ mol⁻¹].

* Oxigén borítottság, $\Theta \approx 0,02$

tünk, amikor a C_2N_2 -t 373 K-en vezettük a felületre. Míg az oxigénjel intenzitása a C_2N_2 adszorpció előtt alig változott az elektron-expozíció hatására, a C_2N_2 adszorpció után intenzitása jelentősen csökkent az elektron-expozíció növelésével. A csökkenés mértéke változott a C_2N_2 expozícióval (3B ábra).



5. ábra

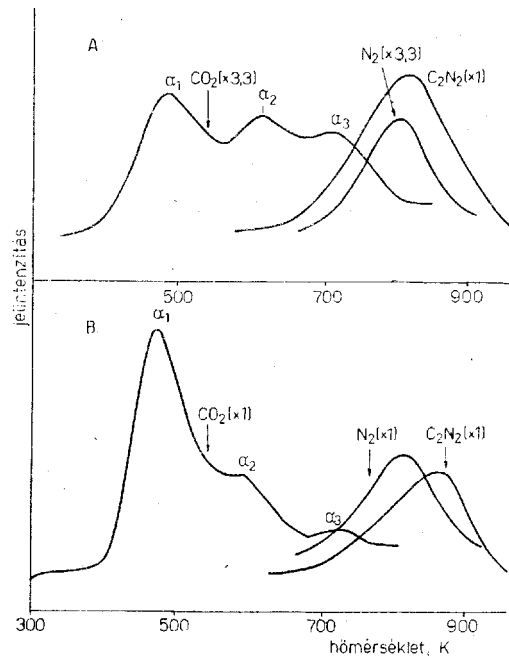
Az oxigén-borítottság hatása a C és N relatív Auger-jelek intenzitására. A C_2N_2 expozíció 90L volt. Az abszolút oxigén borítottságot az előző munkánkban² ismertett módon határoztuk meg, melyben felhasználtuk azt az összefüggést, melyet *Bootsma* és munkatársai¹³ találtak az Auger-spektrumból számított h_O/h_{Cu} és az ellipszometriás $\delta\Delta$ valamint a $\delta\Delta$ és az oxigén borítottság között

A szénjel intenzitását az elektronáram nem befolyásolta a tiszta felületen adszorbeált C_2N_2 esetében, oxigén jelenlétében azonban enyhén csökkent. A nitrogénjel nagysága az elektron-expozíciótól még viszonylag nagy elektronáram alkalmazása esetén sem függött (3B ábra).

Az adszorbeált C_2N_2 termikus stabilitását két különböző oxigén borítottságnál vizsgáltuk. Amikor az oxigénnel részlegesen borított felületre ($\sim 0,02$) C_2N_2 -t adszorbeáltattunk, majd ezt követően a mintát lineáris fűtése sebességgel fűtöttük ($10 K s^{-1}$), először CO_2 képződést észleltünk. A CO_2 három lépcsőben deszorbeálódott, melyek csúcshőmérsékletét 490, 613 és 690 K-en találtuk. A C_2N_2 maximális sebességgel 820 K-en képződött. Nitrogén deszorpciót 750 K fölött észleltünk, a deszorpció görbe csúcshőmérséklete 810 K-en jelentkezett. Szén-monoxidot vagy nitrogén-monoxidot a deszorbeálódó gázok között nem találtunk. A képződött termékek kvantitatív meghatározása alapján kiszámítottuk, hogy az adszorbeált C_2N_2 -nek 13%-a oxidálódott szén-dioxidá és nitrogénné.

¹³ F. H. P. M. Habraken, G. A. Bootsma: Surface Sci., 83. 45. 1979.

Amikor az oxigén borítottságot $\sim 0,17$ -re növeltük, annak ellenére, hogy az adszorbeált C_2N_2 abszolút mennyisége csökkent, viszonylag több CO_2 -t és N_2 -t találtunk a termikus deszorpció során. Ennél az oxigén borítottságnál a C_2N_2 oxidáció mértéke közelítőleg 42% volt. Ebben az



6. ábra

Termikus deszorpció spektrumok az oxigénnel kezelt Cu(111) felületen a 300 K-en történő C_2N_2 adszorpció után. (A) 1,2L O_2 , (B) 60L O_2 . A C_2N_2 90L volt. A görbéket nem módosítottuk az érzékenységi faktorokkal

esetben az első deszorpció szakaszban több CO_2 deszorbeálódott, mint a másodikban és a harmadikban. Az első két állapothoz tartozó csúcshőmérsékletek valamelyest az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolódtak el. A nitrogén deszorpciójának maximumát ebben az esetben is 810 K-en találtuk. Az oxidációs reakcióban részt nem vett C_2N_2 deszorpciójának maximuma 860 K-en volt. Néhány jellemző termikus deszorpció spektrumot a 6. ábrán mutatunk be. A deszorpció adatokat az 1. táblázatban gyűjtöttük össze.

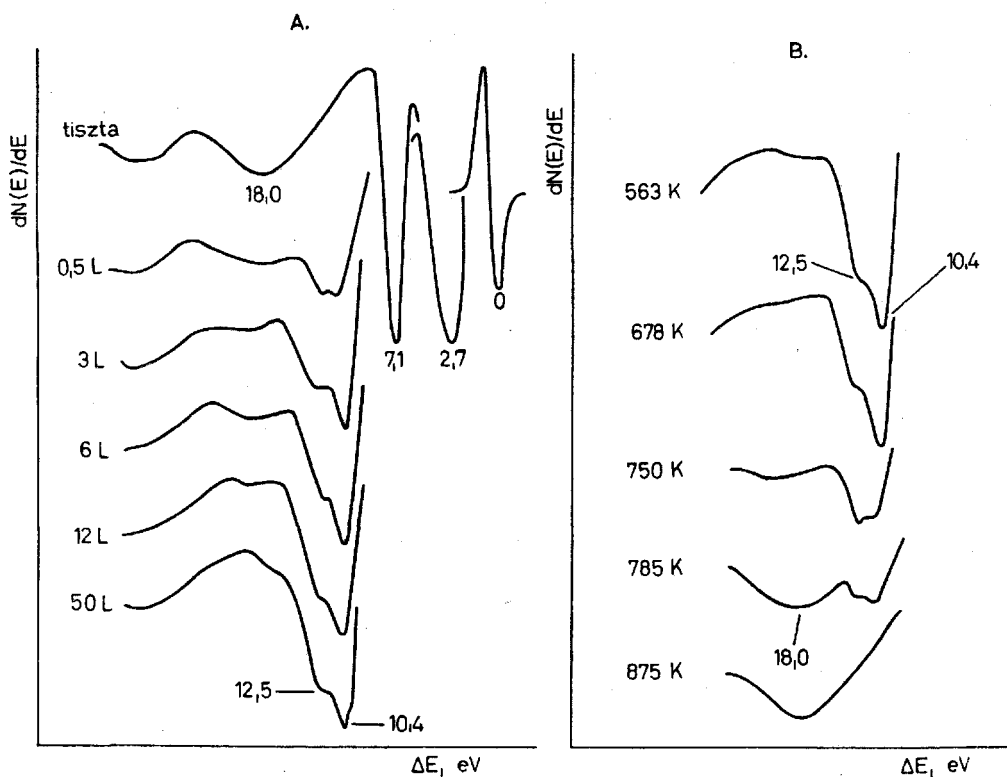
3. Elektron energiavesztési vizsgálatok

A korábbi munkákkal^{2, 14, 15} összhangban a tiszta Cu(111) felület energiavesztéseit 2,7; 4,8; 7,1; 18,0 és 26 eV-nál találtuk. Ezek a veszteségek nem változtak a primer elektron energiájával.

Amikor a tiszta Cu(111) felületre C_2N_2 -t vezettünk 300 K-en, új veszteségi csúcsok jelentek meg 12,5 és 10,4 eV-nál (7. ábra). A csúcsok intenzitása a C_2N_2 expozíció növelésével 12 L-ig nő, ugyanakkor a Cu(111) 18 eV-os veszteségi csúcsa csökkent. A minta 860 K-re való fűtésének hatására a 12,5 és 10,4 eV-os veszteségek eltűntek (7. ábra).

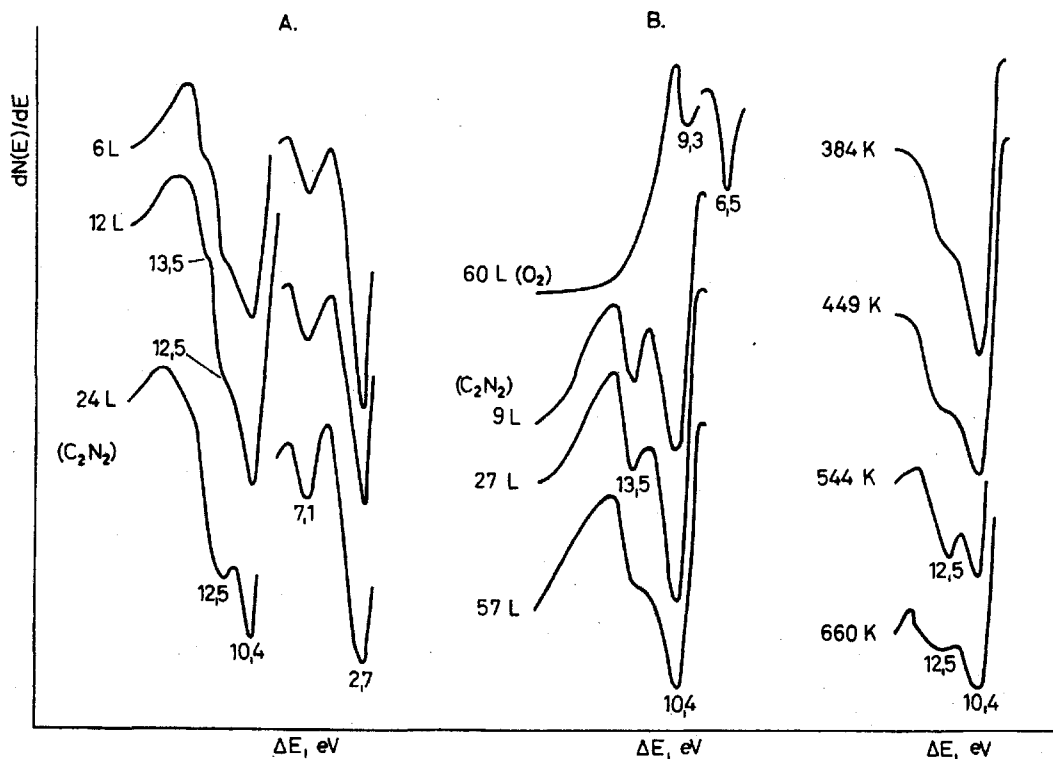
¹⁴ I. Kessler, F. Thieme: Surface Sci., 63. 405. 1977.

¹⁵ H. Papp: Surface Sci., 63. 182. 1977.



7. ábra

A Cu(111) felület elektron energiavesztési spektrumai: (A) C_2N_2 expozíciók után; (B) miután a felületet különböző hőmérsékletekre fűtöttük a 90L C_2N_2 expozíció után. ($E_p = 70$ eV; $I_b = 0,2 \mu A$)



8. ábra

Az oxigénnel kezelt Cu(111) felület elektron energiavesztési spektrumai különböző C_2N_2 expozíciók után. (A) 1,2L O_2 ($\Theta \sim 0,02$), (B) 60L O_2 ($\Theta \sim 0,17$), (C) miután az oxigénnel kezelt felületet ($\Theta \sim 0,17$) 90L C_2N_2 expozíció után különböző hőmérsékletekre fűtöttük. ($E_p = 70$ eV; $I_0 = 0,2 \mu A$)

Abban az esetben, amikor a tiszta felületre oxigént adszorbeáltunk (60 L), az elasztikus visszaszórás mértéke és a 2,7 eV-os veszteségi csúcs intenzitása megnőtt, a 18 eV-os veszteségi csúcs intenzitása pedig lecsökkent. A 7,1 eV-os veszteség 6,5 eV-ra tolódott. Új veszteségi csúcsot észleltünk 9,3 eV-nál.

Amikor a C_2N_2 -t csak minimális mennyiségű (1,2 L) oxigénnel preexponált Cu(111) felületre vezettük 300 K-en, 10,4 eV-nál új veszteségi csúcs, valamint 12,5 és 13,5 eV-nál kevésbé éles veszteségi csúcs (váll) jelentkezett. A 13,5 eV-nál észlelhető váll kimutathatósága C_2N_2 expozíció növelésének hatására csökkent (8A ábra). A 13,5 eV-os csúcs, illetve váll megjelenése az adszorbeált oxigén és C_2N_2 közötti kölcsönhatás során képződött új felületi formának tulajdonítható. Ennek a formának a képződése még kifejezettebbé vált, amikor a C_2N_2 -t (9–27 L között) 60 L oxigénnek kitett ($\theta \sim 0,17$) felületre vezettük. Ebben az esetben intenzív veszteség jelentkezett 13,5 és 10,4 eV-nál.

A minta hevítésének hatására, 400 K felett az új csúcsok intenzitása csökkent (8C ábra). A 12,5 eV-os csúcs viszont jól elkülönült és együtt tűnt el a 10,4 eV-os csúccsal 860 K felett.

A kísérleti eredmények értelmezése

1. A tiszta felületen nyert eredmények

LEED méréseink szerint az adszorbeált fázis rendezett szerkezetet nem mutatott. Az adszorpciós fázist szintén rendezetlennek találták az alacsony Miller indexű^{3, 5} és lépcsős⁹ Pt felületeken, 300 K-en. Telítésnél a felületi borítottságra 0,2 értéket kaptunk. A kezdeti tapadási valószínűség értéke 0,1.

Amikor a tiszta felületre C_2N_2 -t vezettünk 300 K-en, új veszteségi csúcs jelent meg az elektron energiaveszteségi spektrumokon 12,5 és 10,4 eV-nál. Meg kell említeni, hogy a C_2N_2 adszorpció Pt(100) felületen 11 és 14 eV-nál adott veszteséget⁸. Ebben az esetben a veszteségi spektrumokat LEED optikával rögzítették. A 14 eV-os veszteséget $\pi - \pi^*$ átmenettel azonosították, ahol az alapállapot az UPS mérések szerint 6 eV-tal a Fermi szint alatt helyezkedik el. A 11 eV-os veszteség szintén az adszorbeált molekulán belüli elektron-átmenettel kapcsolatos, amikor az elektron 3 eV-tal a Fermi szint alatti energiaszintről a magasabb π^* szintre gerjesztődik⁸.

Az adszorpciós és deszorpciós folyamatok értelmezéséhez hasznos támpontot jelent, ha a Cu(111)/ C_2N_2 rendszerre vonatkozó eredményeket összehasonlítjuk a más felületen kapott eredményekkel. Az 1. táblázatban gyűjtöttük össze C_2N_2 adszorpciós és deszorpciós adatait, amelyeket a különböző felületeken nyertek.

Termikus deszorpciós méréseink szerint a 300 K-en adszorbeált C_2N_2 -nek egy adszorpciós állapota van Cu(111) felületen. Az adszorpciós fázis termikusan nagyon stabilis, deszorpció csak 700 K felett kezdődik ($T_{max} = 815 - 870$ K). A C_2N_2

adszorpció az Ag(110) felületen is egy állapotot hoz létre⁵. Utóbbi esetben azonban a C_2N_2 már alacsony hőmérsékleten, 323 K felett deszorbeálódik ($T_{max} = 430$ K). A Pt(110) és a Pt(100) felületeken szintén kimutatták ezt az alacsony hőmérsékletű állapotot, melyet egyhangúlag molekulárisan kötött C_2N_2 -hoz rendeltek³⁻⁶. Eltekintve attól a nagyon kevés deszorbeálódott C_2N_2 -től, melyet 450 K körül találtunk nagy C_2N_2 expozíciónál, nincs meggyőző bizonyítékunk, hogy a Cu(111) felületen is létezne ez a gyengén, molekulárisan kötött C_2N_2 a 300 K-en végzett adszorpció után.

A C_2N_2 deszorpció csúcshőmérséklete Cu(111) felületről közelítőleg megegyezik azzal, amit a β állapot deszorpciójára találtak a Pt(110) és Pt(100) felületen, azzal a különbséggel, hogy a réz felület esetében a csúcsok szimmetrikusak voltak. A deszorpció hőmérséklete a borítottság növelésével csökkent, ami másodrendű deszorpciós kinetikára mutat.

Eredményeink alapján nagyon valószínűnek tartjuk, hogy a C_2N_2 disszociatív adszorbeálódik a Cu(111) felületen. Mivel CN gyököket a deszorpció során nem észleltünk, kézenfekvőnek látszik, hogy a deszorpciót megelőzi a CN csoportok felületi rekombinációja. A HNCO adszorpciót követő deszorpciós folyamatban képződő C_2N_2 deszorpciós hőmérséklete^{1, 2} megegyezik azzal, amit a C_2N_2 adszorpció után észleltünk. Ez a tény alátámasztja a fenti megfontolásunkat, mivel az NCO bomlásakor először CN csoportoknak kell képződniük, amelyek a rekombináció után deszorbeálódnak.

Az eredmények értelmezésében további lehetőségként merül fel az, hogy a C_2N_2 molekulák közötti laterális kölcsönhatás olyan erős, hogy polimer aracianid szerkezet alakulhat ki, hasonlóan mint ahogy *Netzer*⁴ feltételezte Pt(100) felület esetében. Annak eldöntésére, hogy ez a szerkezet a Cu(111)-en kialakul-e, UPS méréseket tervezünk.

2. Oxigénnel kezelt felületen nyert eredmények

A C_2N_2 adszorpció mértékét a preadszorbeált oxigén jelenléte a Cu(111) felületen csökkentette. Ez a tény szükségessé teszi, hogy hivatkozzunk a HCN és a Cu(111) felület közötti kölcsönhatás vizsgálata során nyert néhány fontosabb eredményre¹⁶. A HNCO adszorpcióhoz hasonlóan², a HCN sem adszorbeálódott a tiszta Cu(111) felületen 300 K-en. Preadsorbeált oxigén jelenléte azonban előidézte a HCN disszociatív adszorpcióját. A HCN adszorpciót követő deszorpciós folyamat jellege azonos volt azzal, amit a C_2N_2 adszorpció után tapasztaltunk. CN gyökök deszorpcióját ebben az esetben sem észleltük, a CN csoport C_2N_2 -ként deszorbeálódott 700 K felett, ami azt jelenti, hogy CN gyökök ebben az esetben is rekombinálódtak a felületen.

A C_2N_2 és a HCN adszorpciós sajátágaiban mutatkozó különbséget könnyen megérthetjük, ha figyelembe vesszük, hogy a CN csoport erősen

¹⁶ Még nem közölt eredmények.

kötődik a réz felületéhez, ami elősegítheti a C_2N_2 disszociációját. Mivel a réz és a hidrogén közötti kötés nagyon gyenge, a hidrogén 300 K felett már deszorbeálódik a réz felületéről¹⁷, termodinamikai szempontból a HCN disszociációja sokkal kevésbé kedvezményezett, mint a C_2N_2 -é. Kemisorbeált oxigén jelenlétében azonban az OH csoportok képződése a HCN disszociáció mértékét jelentősen megnöveli.

373 K alatti hőmérsékleteken a C_2N_2 és az oxigénnel kezelt Cu(111) felület kölcsönhatásakor a gázfázisban nem találtunk felületi reakció lejátszódására utaló terméket. Amikor azonban a hőmérsékletet 400 K fölé emeltük, CO_2 és N_2 képződött.

Mivel a CO_2 nagyon gyengén kötődik a tiszta és az oxigénnel kezelt réz felülethez^{2, 17}, feltételezhetjük, hogy a felületi reakcióban képződött CO_2 azonnal deszorbeálódik, így a deszorpciójához tartozó hőmérséklet a felületi reakció kezdetének jellemzéséül szolgál. Az a tény, hogy a CO_2 három szakaszban képződik, magyarázható lenne azzal, hogy reakcióképesség szempontjából különböző állapotú adszorbeált oxigén létezik a felületen. Az oxigénnek réz felületen történő adszorpciójára vonatkozó eddigi adatok azonban ezt nem bizonyították.

A másik magyarázat az lehet, hogy a kemisorbeált CN csoportok különböző kémiai környezetben vannak; a CN csoportok könnyebben reagálnak a szomszédos helyen adszorbeált oxigénnel. Amikor azonban a felületi oxigén atomok száma jelentősen lecsökken, a reagáló anyagok felületi diffúziója előzi meg a felületi reakciót. Ezzel összhangban az adszorbeált oxigén mennyiségének növelésével az alacsony hőmérsékletű oxidáció mértéke megnövekszik a magas hőmérsékletű reakcióhoz viszonyítva (6. ábra).

Mielőtt részletesen tárgyalnánk az adszorbeált oxigén és C_2N_2 közötti reakció mechanizmusát, három fontos megfigyelést kell figyelembe venni:

1. A korábbi munkákkal²⁻⁶ egyezésben elektron-indukált deszorpciót vagy disszociációt az adszorbeált C_2N_2 és oxigén esetében nem észleltünk. Abban az esetben, amikor mindkét reaktáns egyidejűleg volt jelen a felületen, az oxigén Augerjel nagysága nagyon érzékenyen függött az elektron-expozíciótól. Az oxigénjel intenzitásában mutatkozó csökkenés növekedett a C_2N_2 expozícióval. Az elektron ütközés kisebb mértékben csökkentette a szénjel intenzitását is. Mivel hasonló jelenséget észleltünk Cu(111) felületen a HNCO adszorpciójakor is², azt a következtetést vonhatjuk le, hogy 300 K-en új felületi formát eredményező kölcsönhatás játszódik le az adszorbeált oxigén és a CN csoport között.

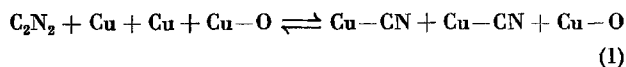
2. Ezt a feltételezést alátámasztják az elektron energiaveszteségi vizsgálatok eredményei is. Az oxigénnel részlegesen borított réz felületen történő C_2N_2 adszorpció eredményeként új veszteségi csúcsokat találtunk 10,4 és 13,5 eV-nál, amelyeket a HNCO adszorpciókor is kimutattunk ezen a felületen². Bár a CO adszorpció réz felületen szintén

13,5 eV-nál ad veszteségi csúcsot^{14, 15}, a jelen esetben észlelt 13,5 eV-os csúcsot nem rendelhetjük az adszorbeált CO-hoz. Tiszta Cu(111) felületen CO adszorpciót csak alacsony hőmérsékleten (140 K) mutattak ki, az adszorbeált CO már 190 K körül deszorbeálódott^{14, 15}.

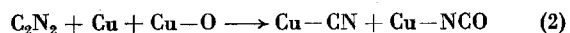
3. A CO_2 képződésének hőmérséklet értékei jól egyeznek azokkal a hőmérséklet értékekkel, amelyeket a felületi NCO és oxigén közötti reakció során korábban meghatároztunk.

A felületi oxigén és a CN csoport közötti kölcsönhatásban keletkező NCO csoport létének további bizonyítéka lehet, hogy SiO_2 -re felvitt réz-oxidon a HCN és a C_2N_2 adszorpciójakor felületi izocianátra jellemző abszorpciós sávot találtak az infravörös spektrumokon¹⁸.

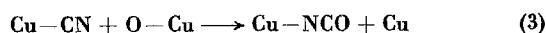
A fenti eredmények és megfontolások alapján a C_2N_2 és az oxigénnel preadszorbeált Cu(111) felület közötti kölcsönhatás következő lépéseit vehetjük fel 300 K-en:



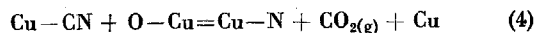
és



vagy



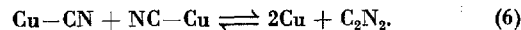
Az adszorbeált rétegnek magasabb hőmérsékletre (400 K-ig) történő fűtésekora



reakció megy végbe, amely magába foglalja először a szomszédos molekulák közötti reakciót, majd a CN és NCO csoportok felületi vándorlását a távolabbi oxigén atomokhoz. 700 K felett a felületi nitrogénatomok rekombinálnak és az N_2 deszorbeálódik



majd az oxidációban részt nem vevő CN gyökök felületi C_2N_2 -vé egyesülve C_2N_2 formában deszorbeálódnak



Bár a bemutatott eredmények nem elégségesek ahhoz, hogy határozottan állást foglaljunk a CN csoportok és réz felület közötti kötés természetéről, a platina⁶, illetve a nikkell¹⁰ felületeken felvett kötések analógiájára feltételezhetjük, hogy a CN többszörösen kötődik a réz felülethez a szén és a nitrogén atomon keresztül. A kötés ilyen módja elősegítheti az adszorbeált CN és az oxigén közötti felületi kölcsönhatásban az NCO képződést.

A C_2N_2 deszorpció hőmérséklete oxigénezett felületen gyakorlatilag megegyezik azzal, melyet a tiszta felületen kaptunk. Ez az eredmény nem meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy az adszor-

¹⁷ J. E. Wachs, R. J. Madix: J. Catal., 53. 208. 1978.

¹⁸ F. S. Stone, T. H. Williams: Communication presented on the 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980.

beált oxigén fő tömege elreagál, mielőtt az oxidációban részt nem vett C_2N_2 deszorbeálódna.

Megjegyezzük, hogy a nitrogén deszorpció hőmérséklete azonos horítottságnál szintén jó egyezést mutat azzal, amit az NCO oxidatív bomlásakor², valamint az aktivált nitrogén atomok deszorpciójakor¹⁹ tapasztaltunk Cu(111) felületről.

Összefoglalás

A dicián, C_2N_2 , adszorpcióját tiszta és oxigénnel borított Cu(111) felületen vizsgáltuk. Auger-elektron, elektron energiavesztési és termikus deszorpció spektrószkópiai módszerekkel megállapítottuk, hogy 300 K-en a dicián disszociatív deszorbeálódik a Cu(111) felületen. A deszorpció aktiválási energiája 180 kJ/mol. Az oxigénnel preadszorbeált felület és a dicián kölcsönhatásában NCO felületi forma képződik. Ezt az elképzelést az energiavesztési spektrószkópiai vizsgálatokból, valamint a kapott eredményeknek a Cu(111) felületen a HNCO adszorpció során talált eredményekkel való összevetéséből vontuk le. Az adszorpció rétegben a reakció 400 K fölött kezdődött, a reakciótermék nitrogén és szén-dioxid volt.

Interaction of C_2N_2 with clean and oxygen dosed Cu(111) surface studied by AES, ELS and TDS measurements. *F. Solymosi and J. Kiss*

The adsorption and surface reaction of cyanogen on clean and oxygen covered Cu(111) have been investigated. From electron energy loss measurements, thermal desorption spectroscopy and electron beam effects in Auger spectroscopy it is proposed that cyanogen adsorbs dissociatively on Cu(111) at 300 K. The activation energy for the desorption was calculated to be 180 kJ/mol. Cyanogen adsorption onto oxygen predosed Cu(111) is inferred to produce the NCO surface species. This interpretation was aided by data of electron energy loss measurements and from HNCO adsorption onto Cu(111) at 300 K. A reaction began in the co-adsorbed layer above 400 K, yielding CO_2 and N_2 .

Szeged, Az MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutató Csoportja

Érkezett: 1981. V. 18.

¹⁹ J. Kiss, A. Berkó, F. Solymosi: in Proc. 8th Intern. Vacuum Congr. and Intern. Conf. on Solid Surfaces (Cannes 1980) Vol. I. p. 521.