

Kapitel 6

Koadsorption von K und CO auf Pt(111)

6.1 Einleitung

Das zunehmende Interesse an Koadsorbatsstrukturen spiegelt den wachsenden Trend wider, Modelle größerer Komplexität, die sich durch eine stärkere Praxisnähe auszeichnen, zu untersuchen. Allerdings ist bislang die Zahl der quantitativen Strukturanalysen gering. Dies trifft besonders auf die Koadsorption von Alkalimetallen mit CO auf Metalloberflächen zu. Diese Systeme sind von Interesse, da Alkalimetalle als Promotoren oder Modifikatoren der katalytischen Eigenschaften von diversen heterogenen Katalysatoren zur Anwendung kommen [34, 62].

Die detailliertesten Charakterisierungen von CO/Alkalimetall-Koadsorptionssystemen sind bislang mittels schwingungsspektroskopischer Methoden wie HREELS (high resolution electron energy loss spectroscopy) oder IRAS (infrared reflection absorption spectroscopy) durchgeführt worden [63-69]. Beide Methoden sind komplementär: HREELS ist empfindlich für kleine Bedeckungen, mit IRAS kann über ein breites Konzentrationsspektrum eine

hohe Auflösung erzielt werden. Während erstere Methode generelle Trends identifizieren konnte, zeigte letztere die Komplexität dieser Systeme auf. So konnten z.B. abhängig vom Bedeckungsgrad bis zu fünf verschiedene Streckschwingungsfrequenzen gefunden werden. Als genereller Trend zeichnete sich allerdings ab, daß die Koadsorption zu einer Abschwächung ('softening') dieser Schwingungen führt, was in Übereinstimmung mit einer Schwächung der (C-O)-Bindung ist. Eine solche kann als Vorstufe zu einem Bindungsbruch gesehen werden. Quantitativ sind bisher nur fünf Adsorbatsysteme charakterisiert worden: Ru(0001)-(2 × 2)(K+CO), Ru(0001)-(2 × 2)(Cs+CO), Ru(0001)-(2 × 2)(Cs+2 CO), Co(1010)-c(2 × 2)(K+CO) und Ni(111)-(2 × 2)(K+2 CO). Eine Diskussion dieser Strukturen findet sich in dem Übersichtsartikel von Diehl [2]. Eine Aufweitung der C-O Molekülbindung konnte in den ersten beiden Systemen durch eine quantitative Strukturanalyse bestätigt werden, in den letzten drei machten die großen Fehlertoleranzen eine genaue Aussage schwierig. Dies trifft auch auf die Frage nach einem Einfluß des Koadsorbats auf die Alkalimetall-Bindungslänge zu [2].

Zusätzlich zu diesen Fragestellungen bezüglich des Einflusses von Alkalimetalladsorbaten auf die Struktur und die chemische Reaktivität von CO auf Übergangsmetallen ist jedoch das wiedererwachte Interesse an Strukturen von reinen Alkalimetalladsorbat-Systemen zu nennen. Daher ist auch der Einfluß des CO auf die Alkalimetalladsorption von Interesse. Insbesondere hat sich nun gezeigt, daß viele Alkalimetalle 'ontop'-Positionen auf hexagonal dichtgepackten Oberflächen einnehmen [72], des weiteren sind substitutionelle Positionen postuliert [36, 37] worden. Die Energieunterschiede zwischen diesen Strukturen sind dabei recht gering [72], so daß sich die Frage stellt, inwieweit die zusätzliche Adsorption einer ganz anderen Spezies diese Gleichgewichte beeinflusst.

Beide Motivationen treffen auf das System K/CO auf Pt(111) zu, dessen geometrische Strukturen bislang nicht bekannt sind. Da es bisher schon mit verschiedensten Methoden charakterisiert wurde, wird im folgenden kurz auf frühere Untersuchungen eingegangen: Das Phasendiagramm wurde mittels LEED und EELS von Pirug und Bonzel [73] sowie Crowell und Garfunkel [35] charakterisiert. Crowell und Garfunkel untersuchten das System

zusätzlich mittels TDS und UPS [34, 62]. Dabei wurde eine Erhöhung der Desorptionstemperatur des CO gefunden. Dies deutet auf eine Verstärkung der (Substrat-CO)-Bindung hin.

Weiterhin zeigte sich in UPS (ultraviolet photoemission spectroscopy), daß die Verringerung der Austrittsarbeit auf Pt(111) mittels K-Adsorption durch eine Koadsorption von CO wieder rückgängig gemacht wird [48, 62]. In Photoemissions-Untersuchungen mit XPS (x-ray-photoelectron spectroscopy) und UPS stellten sich Veränderungen der Energieniveaus des CO-Moleküls (chemical shifts) gegenüber der alkalimetallfreien Adsorption heraus. Insbesondere die Vergrößerung der Energiedifferenz zwischen den Niveaus $\text{CO}(1\pi)$ und $\text{CO}(5\sigma)$ läßt auf eine mit einer Bindungsschwächung verbundene Verlängerung des CO-Bindungsabstandes schließen. Die elektronischen Eigenschaften wurden weiterhin mit ARUPS (angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy) und Penning-Ionisations-Elektronen-Spektroskopie untersucht [74]. Letztere Methode erlaubt es, die Zustände am Fermi-Niveau direkt zu untersuchen. (In Photoemissions-Experimenten sind diese Beiträge von d -Band Emissionen überlagert und daher nicht erkennbar.) Wesner [76] untersuchte K/CO-Phasen mit winkelaufgelöster XPS. Ein Vergleich der Winkelabhängigkeit des Verhältnisses der $\text{C}1s$ und $\text{O}1s$ Signale mit denen von bekannten Systemen und der Adsorption von CO auf der sauberen Oberfläche bestätigte auch die Vermutung, daß die CO-Achse senkrecht zur Substratoberfläche steht. Dabei bindet das CO über das C-Atom an die Metalloberfläche. Alle diese Befunde weisen auf einen Nettoladungsübertrag auf das CO-Molekül hin.

Untersuchungen mittels EELS [77] fanden eine Erniedrigung der CO-Streckschwingungsfrequenz, welche auf eine Schwächung der (C-O)-Bindung hindeutet. Sowohl dieses Ergebnis als auch die mit TDS gefundene Stärkung der CO-Substratbindung lassen sich durch eine verstärkte Besetzung der $\text{CO}(2\pi^*)$ -Orbitale erklären. HREELS Untersuchungen von Wesner [76] zeigten, daß die Streckschwingungsfrequenz eine Funktion des (CO:K)-Verhältnisses ist. Dabei sind bei K-Bedeckungen größer als $\Theta = 0.085$ keine unbeeinflussten CO-Zustände festzustellen.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen einer EELS-Studie von Pirug und Bonzel [73] sowie IRAS Arbeiten von Schweizer [78] und Tüshaus [78, 79] weisen für verschiedene Kaliumbedeckungen vier CO-Streckschwingungen aus. Anhand dieses Ergebnisses wurde die Existenz verschiedener kaliumbeeinflusster CO-Zustände postuliert. Wellenzahlen unterhalb von (1800 cm^{-1}) wurden stark von K beeinflusst, höhere Wellenzahlen schwach vom K beeinflussten CO-Molekülen zugeordnet. Weiterhin wurde bestätigt, daß die CO-Streckschwingungsfrequenz von dem Verhältnis K:CO abhängt. Zusätzlich wurde in [79] für stark von K beeinflusstes CO ein Brückenplatz vorgeschlagen. Diese Annahme fußt auf der relativ niedrigen Absorptionsfrequenz von CO auf den Brückenplätzen der saubereren Oberfläche (1850 cm^{-1}) und geht davon aus, daß die unterschiedlichen beobachteten Absorptionsfrequenzen auf einem vom CO:K Verhältnis abhängigen, unterschiedlich starken Ladungsübertrag von dem K auf das CO beruhen.

Hingegen ergibt eine von Ray und Anderson durchgeführte MO-Rechnung, daß CO auf Lochplätzen adsorbiert [81]. Auch eine Cluster-Rechnung von [82] schlägt einen Platzwechsel des CO auf höher koordinierte Plätze vor.

Die experimentellen Ergebnisse sind unterschiedlich interpretiert worden. Gemeinsam ist allen Ansätzen die unter AlkaliMetall-Koadsorption verstärkte Besetzung der $\text{CO}(2\pi^*)$ -Orbitale. Diese Bindung kann in zwei Anteile untergliedert werden: erstens die σ -Wechselwirkung, bei der ein Übergang eines einsamen Elektronenpaars vom CO in ein freies (hybridisiertes) Metallorbital unter Bildung einer $\sigma - M - C$ - Bindung erfolgt. Der zweite Teil besteht in einer π -Wechselwirkung und einem Elektronenübergang von einem besetzten d_{xz} - oder d_{yz} -Orbital in ein freies antibindendes π^* -Orbital unter Bildung einer $\pi - M \rightarrow C$ Rückbindung (Backbonding Modell von Blyholder [83]). CO bindet demnach mit dem C-Atom an Elektronenakzeptoren. Eine zusätzliche Alkalimetallbedeckung könnte die elektronischen Eigenschaften dieses Systems sowohl indirekt als auch direkt beeinflussen.

Eine Hypothese indirekter und dabei langreichweitiger Wechselwirkung geht davon aus, daß der dominierende Einfluß des Alkalimetallatoms aus einer Änderung der Zustandsdich-

te durch den Ladungstransfer aus dem $4s$ -Orbital auf die Pt-Oberfläche besteht. Durch die Erhöhung der Ladungsdichte wird die Rückbindung zu dem Elektronenakzeptor CO gestärkt. Dabei wird über das Substrat auch Ladung in die $2\pi^*$ -Orbitale entfernter CO-Moleküle übertragen [63]. Dieses Modell wurde durch schwingungsspektroskopische Arbeiten anderer Autoren [77-79] gestützt, die zeigten, daß auch bei niedrigen K-Bedeckungen alle beobachteten CO-Spezies beeinflußt werden, was auf einen delokalisierten Effekt hindeutet.

Neuere Hypothesen nehmen hingegen an, daß dieser Effekt nur eine untergeordnete Rolle spielt, und gehen davon aus, daß eine Wechselwirkung kurzer Reichweite dominiert. Die vorgeschlagenen Modelle lassen sich in zwei Kategorien unterteilen: Die Annahme einer direkten und einer indirekten Wechselwirkung.

Eine Anwendung der 'effective medium'-Theorie ist die Beschreibung der indirekten Wechselwirkung nach Norskow [84]. Dabei wird der indirekte Ladungsübertrag über das Substrat vor allem durch das elektrochemische Potential des Alkaliatoms verursacht und ist daher nur über kurze Distanzen wirksam. Berechnungen von Wimmer [85] und Freemann [70] nach der 'full potential linear augmented plane wave' - Methode bestätigen dies. Weimer [67] zufolge rehybridisiert die (Substrat-CO)-Bindung zu zwei sp^2 Orbitalen, die zwei Ligandenbindungen zum Substrat eingehen, so daß die räumliche Anordnung der Orbitale der von Formaldehyd vergleichbar wird. Als Ursache wird ebenfalls eine indirekte K-CO-Wechselwirkung angenommen.

Im Gegensatz hierzu steht das Ergebnis einer Clusterrechnung von Müller [82]. Hier überwiegt der direkte Ladungsübertrag von teilweise ionischen Adsorbattteilchen (K^+ und CO^-) und die daraus folgende elektrostatische Anziehung. Eine direkte Anziehung zwischen dem Alkalimetall- s -Niveau und dem $CO(2\pi^*)$ -Orbital führt nach Schulz [87] zu einer ionischen Bindung. Lackey et al. [66] erwarten auf der Grundlage ionischer Bindungen die Bildung von $K^+(CO^-)$ -Salzkomplexen. Ebenfalls direkt ist nach Eberhardt [88] die Wechselwirkung zwischen den K- $3p$ - und dem CO- 1π -Niveau. Der daneben vorhandene Ladungstrans-

fer auf das $\text{CO}(2\pi^*)$ -Orbital ist in diesem Modell nur von untergeordneter Bedeutung.

Es stellt sich nun die Frage, welches dieser Modelle die verschiedenen Koadsorptionsstrukturen am besten beschreibt. Auch um eine sichere Zuordnung der experimentell mittels schwingungsspektroskopischer Methoden und aufgrund von Untersuchungen der elektronischen Struktur postulierten CO-Spezies zu bestimmten Überstrukturen zu prüfen, ist eine Analyse der geometrischen Struktur wünschenswert. Dies wurde für die $\text{Pt}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-K/CO}$ -Koadsorptionsphase in der vorliegenden Arbeit unternommen. Es stellt sich dabei die Frage nach den Adsorptionsplätzen für das CO und das Kalium. Weiterhin ist es wünschenswert, die Aufweitung der CO-Bindung zu quantifizieren, sowie die C-Pt und die K-Pt Bindungslängen zu bestimmen. Weiterhin wird aufgrund von 'Fingerprint'-Überlegungen ein Strukturmodell für die $\text{Pt}(111)(2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3})R30^\circ\text{-K/CO}$ Phase vorgeschlagen.

6.2 Analyse der $\text{Pt}(111)(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ\text{-K/CO}$ -Struktur

6.2.1 Die reinen Adsorbatsysteme $\text{Pt}(111)\text{-K}$ und $\text{Pt}(111)\text{-CO}$

Die Strukturen der reinen Adsorptionssysteme sind bekannt. Strukturen von K auf $\text{Pt}(111)$ wurden in dieser Arbeit mittels LEED gelöst (Kapitel 5, S. 53). K adsorbiert demnach bei Bedeckungen zwischen $\Theta_K = 0.17$ und $\Theta_K = 0.33$ in symmetrischen 3-fach-kooordinierten hcp-Plätzen auf der CO-freien $\text{Pt}(111)$ Oberfläche. Der Bindungsabstand zum Substrat in dieser Struktur beträgt 3.14 \AA , was einen Anhaltspunkt für die Bindungsabstände der Koadsorbatphase bietet.

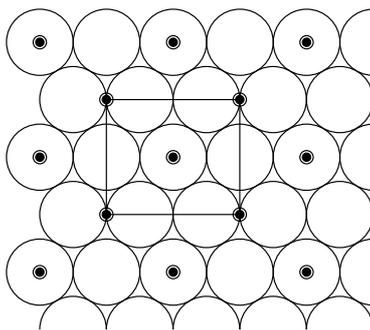
CO adsorbiert auf $\text{Pt}(111)$ bei tiefen Temperaturen ($< 260 \text{ K}$) abhängig von der Bedeckung auf 'on-top'- und Brückenplätzen. Es werden bei Bedeckungen unterhalb von $\Theta_{\text{CO}} = 0.5$ zunächst eine (4×4) -Phase, dann eine (8×8) -Phase und anschließend eine $c(4 \times 2)$ -Phase im LEED-Bild beobachtet. Kinematische Simulationen ergeben, daß sich die ersten

beiden Strukturen als $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnungen, bei denen nicht alle 'on-top'-Plätze besetzt sind, verstehen lassen [89]. Bei Bedeckungen unterhalb von $\Theta_{CO} = 0.2$ besetzt CO ausschließlich 'on-top'-Plätze. Bei Bedeckungen zwischen $\Theta_{CO} = 0.2$ und $\Theta_{CO} = 0.5$ werden Brücken- und 'on-top'-Plätze besetzt. Dies ist auf eine koexistierende $c(4 \times 2)$ -Phase zurückzuführen. Ihr Anteil nimmt dabei kontinuierlich zu, bei $\Theta_{CO} = 0.5$ ist diese Struktur am besten ausgebildet, dies wurde anhand von Vergleichen von IRAS-Messungen dieser Phasen mit denen der mittels dynamischem LEED gelösten $c(4 \times 2)$ -Struktur bei $\Theta_{CO} = 0.5$ postuliert [90]. Bei höheren Bedeckungen $\Theta_{CO} > 0.5$ werden eine Anzahl von 'komprimierten' Phasen beobachtet, die sich anschaulich als Kompression der $c(4 \times 2)$ -Phase verstehen lassen. Es wurden $c(5 \times \sqrt{3})rect$ - und $c(7 \times \sqrt{3})rect$ -Phasen beobachtet [78, 79], bei denen sich der Adsorptionsplatz des CO wieder der 'on-top'-Position annähert. Oberhalb von 270 K ist ein Ordnungs-Unordnungsphasenübergang der $c(4 \times 2)$ -Phase beobachtet worden. Die Strukturparameter für den 'on-top' und den Brückenplatz bleiben dabei erhalten [91], der Übergang kann durch das Auftreten von einer (8×4) -Phase beschrieben werden, bei denen die CO-Moleküle auf vier benachbarten Pt-Atomen Plätze einnehmen, die der 'ontop'-Position angenähert sind [60].

Abbildung 6.1 zeigt die $Pt(111)c(4 \times 2)$ -CO-Struktur. Die (C-O)-Bindungslänge beträgt $1.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$, die C-Pt Abstände $1.85 \pm 0.1 \text{ \AA}$ für den 'on-top'-Platz und $2.08 \pm 0.07 \text{ \AA}$ für den Brückenplatz. Dies entspricht in etwa den Radien der C- und O-Atome. Die Bindungslänge des freien CO-Moleküls beträgt 1.13 - 1.14 \AA [93].

6.2.2 LEED-Analyse

Wie in Kapitel 3 beschrieben, konnte die $Pt(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur sowohl mit einer CO- als auch einer K-Vorbedeckung präpariert werden. Die $I(E)$ -Kurven beider Präparationen waren im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Für die Strukturanalyse wurden zwei $I(E)$ -Datensätze benutzt, die bei CO-Vorbedeckung gemessen worden waren, sowie ein Datensatz, der bei K-Vorbedeckung gemessen wurde.

Abbildung 6.1: Struktur von CO auf Pt(111) für die $c(4 \times 2)$ -Phase.

Adsorptionsplatz

Die LEED-Analyse wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurden verschiedene Strukturmodelle in voll-dynamischen Rechnungen getestet. Dabei wurden die Bindungsabstände für den (C-O)-, den (C-Pt)-, sowie den (K-Pt)-Bindungsabstand variiert. Eine Übersicht über die r-Faktoren gibt Tabelle 6.1. Unter der Annahme einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur wurden sowohl für K als auch CO sämtliche hochsymmetrischen Adsorptionsplätze getestet. Strukturen mit einer Besetzung von ausschließlich hcp-, fcc- und 'ontop'-Plätzen weisen dabei die Symmetrie des Substrats (pm31) auf. Strukturen, auf dem ein Adsorbat auf dem Brückenplatz adsorbiert, besitzen eine geringere Symmetrie (pm). Da das Beugungsbild jedoch eine (pm31)-Symmetrie aufweist, wurde in diesem Fall über drei um 120° rotierte Domänen inkohärent gemittelt.

Weiterhin wurden mehrere Abwandlungen des von Nern [74] in seiner Diplomarbeit vorgeschlagenen $(3 \times \sqrt{3})rect$ -Modells (Abb. 6.2) sowie eine statistische Verteilung von K und CO auf der Oberfläche getestet (Tabelle 6.2). Diese sind als $(3 \times \sqrt{3})rect$ -Strukturen aufzufassen, bei denen nur ein CO-Molekül in der Zelle vorhanden ist. Zwar wären für die $(3 \times \sqrt{3})rect$ -Strukturen Überstrukturen mit zusätzlichen Reflexen zu erwarten, jedoch zeigen kinematische Simulationsrechnungen, daß diese Reflexe nur sehr schwach im Vergleich zu den das Beugungsbild dominierenden $\sqrt{3}$ -Reflexen sind und daher möglicherweise im Untergrund verschwinden (W. Berndt, priv. Mitteilung).

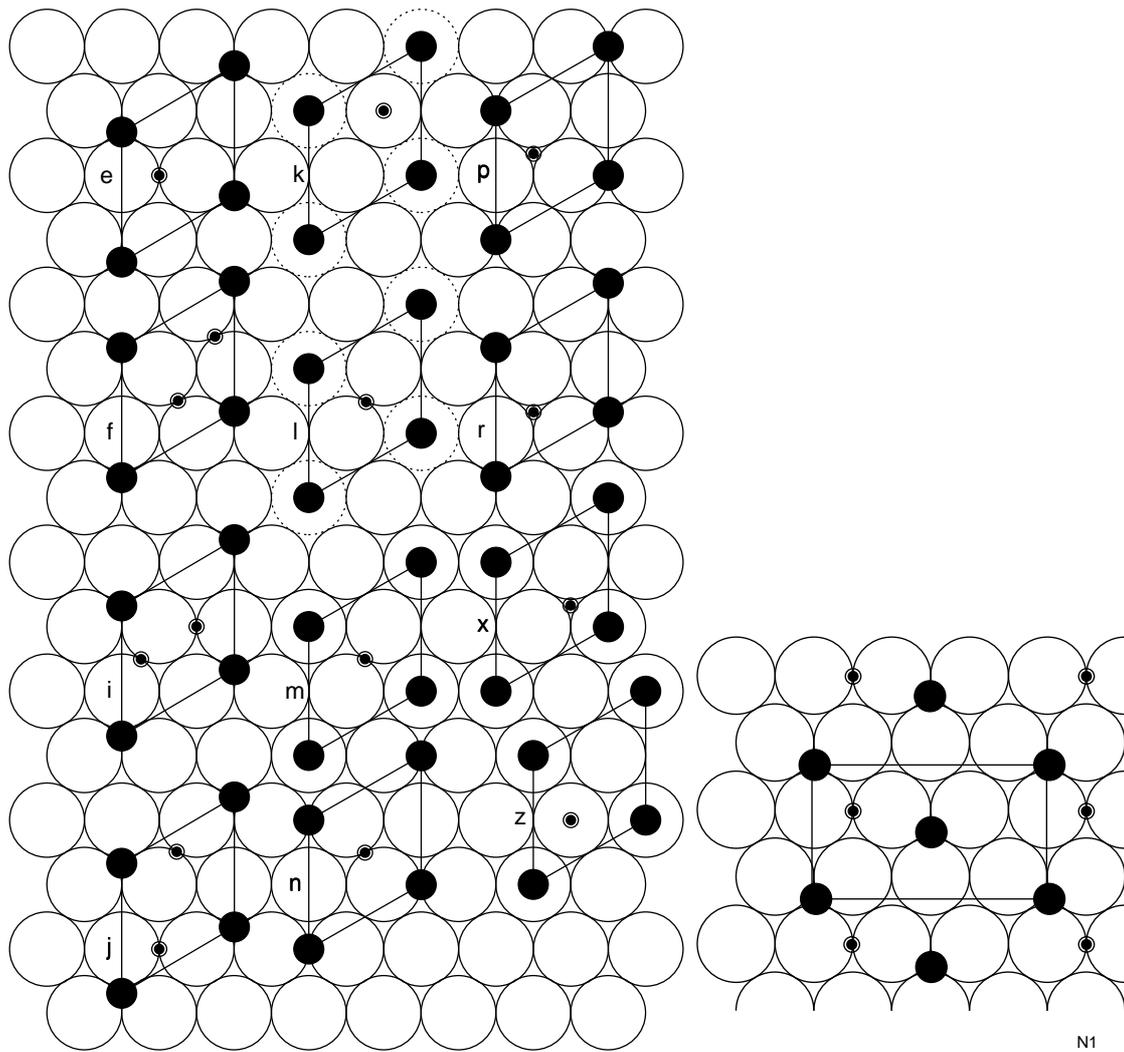


Abbildung 6.2: Modelle für die Strukturanalyse (Auswahl)

Modell	$\angle r_{DE}$	$\angle r_P$	$\perp r_{DE}$	$\perp r_P$	Bemerkung
a	0.54	0.67	0.55	0.89	K fcc, kein CO
b	0.57	0.78	0.51	0.77	K hcp, kein CO
a/b	0.92	0.83	0.82	0.88	fcc/hcp 1:1, kein CO
c	0.57	0.85	0.64	0.84	K ontop, kein CO
d	0.55	0.87	0.59	0.83	K Brücke, kein CO
e	0.57	0.85	0.64	0.58	K hcp, 1 CO Brücke
f	0.70	0.75	0.73	0.68	K hcp, 2 CO Brücke
g	0.69	0.73	0.73	0.94	K fcc, 1 CO Brücke
h	0.74	0.78	0.75	0.83	K fcc, 1 CO ontop
i	0.82	0.88	0.53	0.73	K hcp, 2 CO Brücke
j	0.82	0.87	0.63	0.77	K hcp, 2 CO Brücke
k	0.67	0.86	0.59	0.79	K substitutionell, 1 CO ontop
l	0.64	0.80	0.57	0.74	K substitutionell, 1 CO Brücke
m	0.67	0.80	0.55	0.76	K ontop, 1 CO Brücke
n	0.83	0.88	0.57	0.74	K Brücke, 1 CO Brücke
o	0.78	0.87	0.55	0.69	K Brücke, 1 CO Brücke
p	0.75	0.86	0.64	0.76	K Brücke, 1 CO hcp
q	0.68	0.76	0.68	0.75	K fcc, 1 CO fcc
r	0.47	0.58	0.36	0.46	K hcp, 1 CO hcp
s	0.82	0.88	0.53	0.73	K hcp, 2 CO hcp
t	0.69	0.78	0.64	0.84	K fcc, 2 CO fcc
u	0.58	0.81	0.51	0.61	K, CO hcp, statistisch (1K:1CO)
v	0.54	0.77	0.56	0.79	K, CO Brücke, statistisch (1K:1CO)
w	0.52	0.67	0.54	0.84	K, CO fcc, statistisch (1K:1CO)
x	0.81	0.81	0.58	0.67	K auf ontop, 1 CO auf fcc
y	0.67	0.75	0.67	0.71	K auf ontop, 1 CO auf ontop
z	0.64	0.72	0.55	0.69	K ontop, 1 CO hcp

Tabelle 6.1: Übersicht über r-Faktoren, erste Verfeinerungsstufe

Model	$\angle r_{DE}$	$\angle r_p$	$\perp r_{DE}$	$\perp r_p$	Bemerkungen
N1	0.45	0.68	0.43	0.51	K hcp, CO Brückenplatz
N2	0.61	0.74	0.56	0.67	K Brückenplatz, CO hcp
N3	0.64	0.88	0.61	0.72	K fcc, CO Brückenplatz
N4	0.71	0.82	0.59	0.76	CO Brückenplatz, K fcc

Tabelle 6.2: r-Faktoren für Strukturvorschläge aus der Diplomarbeit von Nern [74].

Die besten r-Faktoren ergaben sich für das Modell, in dem sowohl K als auch CO hcp-Plätze einnehmen. Mittlere r-Faktoren ergaben sich auch für die Modelle (m) und (N1). Im ersteren nimmt CO einen Brückenplatz ein, K sitzt jedoch 'ontop', im letzteren befindet sich K auf dem hcp-Platz, CO nimmt jedoch einen Brückenplatz ein. Alle Modelle wurden daher weiter verfeinert, indem Schwingungen für das K-Atom mittels der Methode der 'split-positions' einbezogen wurden. Weiterhin wurde die Debye-Temperatur angepaßt und die K-Position zwischen 'ontop' und hcp linear variiert. Analog wurde für die Position des CO-Moleküls verfahren, welches linear zwischen dem Brückenplatz und dem dreifach-kooordinierten Lochplatz verschoben wurde. Dabei ließen sich die r-Faktoren nur für das Strukturmodell, in dem beide Adsorbate den hcp-Platz einnehmen, substantiell verbessern. Die mittlere Position des CO-Moleküls ist, legt man den r_{Pendry} -Wert zugrunde, symmetrisch im hcp-Lochplatz, allerdings ergibt eine leicht um 0.2 \AA in Richtung auf das K verschobene Position einen leicht besseren Wert für den r_{DE} -Faktor. Aufgrund der geringen Empfindlichkeit von LEED auf laterale Distanzen ist dieser Wert jedoch nicht sehr aussagekräftig und liegt im Fehlertoleranzbereich der symmetrischen hcp-Position. Die Abweichung des K-Atoms von der symmetrischen Position ist deutlicher und jedoch nur geringfügig außerhalb der Fehlertoleranz. Eine Neigung des CO-Moleküls wurde nicht festgestellt.

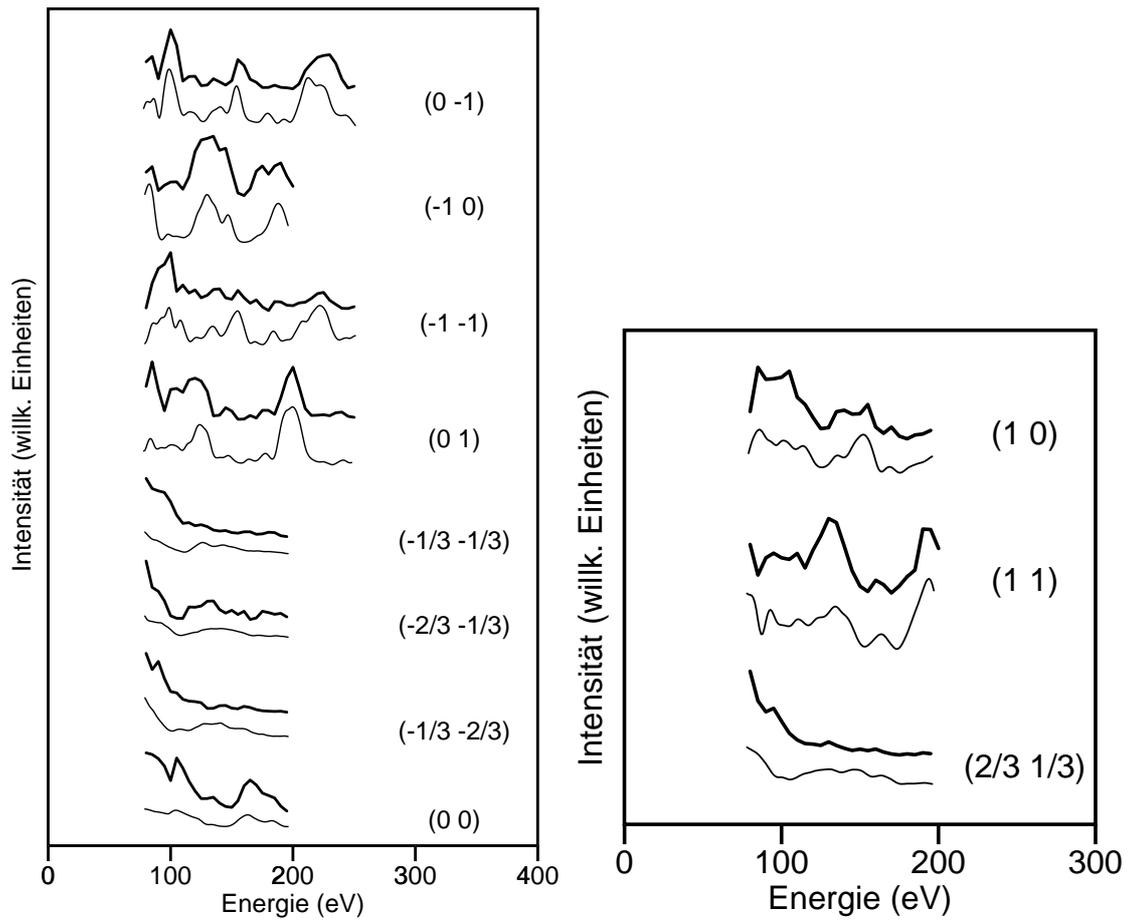


Abbildung 6.3: $I(E)$ -Kurven für die K/CO auf Pt(111), links: $\theta = -5^\circ$ und $\varphi = 14^\circ$, rechts: senkrechter Einfall; bei jeweils 100 K gemessen.

	[Å]	Bemerkung
CO Bindungslänge	1.26 ± 0.06	+12 %
C-Pt-Bindungslänge	2.08 ± 0.06	$\pm 0\%$
K-Pt-Bindungslänge	3.28 ± 0.06	+3.5 %
C-Pt-Abstand	1.29 ± 0.06	
1. Schichtabstand Pt d_{12}	2.28 ± 0.04	+0.05 %
Δr_{split}	0.3 ± 0.1	
Δ_K	0.22 ± 0.2	
r-Faktor $r_{pendry} \perp$	0.34	senkrechter Einfall, CO-Vorbedeckung
r-Faktor $r_{pendry} \angle$	0.35	$\theta = -5^\circ$ und $\varphi = 14^\circ$, CO-Vorbedeckung
r-Faktor $r_{pendry} \angle$	0.33	$\theta = 5^\circ$ und $\varphi = 13.5^\circ$. K-Vorbedeckung
Adsorptionsplatz CO	hcp	
Adsorptionsplatz K	hcp	

Tabelle 6.3: Ergebnisse der LEED-Studie für die Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) 30° -K/CO Struktur mit $\Theta_{K,CO} = 0.33$. Die %-Werte beziehen sich auf den Vergleich mit den reinen Adsorbatsystemen.

Ergebnis der Strukturanalyse

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 6.3 wiedergegeben. Zu den Fehlertoleranzen der Koadsorbatschicht (C-O Bindungslänge, C-Substratabstand, Abstand K-Substrat) ist zu bemerken, daß diese Werte miteinander gekoppelt sind und sich der Abstand K-Substrat aus der Addition folgender Parameter ergibt: C-Substratabstand, C-O Molekülbindung und Korrugation der (O, K)-Schicht. Analog errechnet sich der O-Substratabstand aus der C-O Bindungslänge und der C-Substratlänge. Diese Kopplung wurde abweichend von der Ermittlung der Varianz der anderen Strukturanalysen bei der Abschätzung der Fehlertoleranzen hier mit berücksichtigt. Der C-O Bindungsabstand ist im Vergleich zum freien CO-Molekül bzw. zum auf Pt(111) adsorbierten CO um 12 % aufgeweitet.¹

Ein Vergleich der Koadsorbatsstruktur mit den Strukturen der reinen Adsorbatsysteme zeigt, daß nur die CO-Moleküle von 'ontop'/Brückenplätzen auf den hcp-Platz wechseln, die Alkaliatome jedoch keinen Platzwechsel durchführen. Allerdings schwingen die Alkaliatome trotz der zusätzlichen Adsorption von CO immer noch stark parallel zur Oberfläche des Substrats. Der Parameter Δ_K von $0.2 \pm 0.12 \text{ \AA}$ gibt eine leichte asymmetrische Verschiebung des K-Atoms auf das CO-Molekül an. Aufgrund der hohen Fehlertoleranz ist dieser Wert jedoch nur sehr vorsichtig interpretierbar.

CO Bedeckung Die K-Vorbedeckung betrug, wie Kontrollmessungen mit Augerspektroskopie ergaben, $\Theta_K = 0.33$. Hingegen läßt sich aufgrund der Präparationsbedingungen die CO-Bedeckung nicht genau bestimmen. Daher wurden Elementarzellen mit ein und zwei CO-Molekülen pro K Atom getestet sowie weiterhin K: CO Verhältnisse von 1:0.5, 1:1.25 und 1:1.5 simuliert. Aus den r-Faktoren (Tab. 6.4) läßt sich erkennen, daß Verhältnisse $\geq 1:1.5$ ausgeschlossen werden können.

Dies ist auch mit dem Experiment² gut in Übereinstimmung zu bringen, da bei den Ver-

¹Adsorption auf der K freien Pt(111) Oberfläche führt zu keiner Bindungsaufweitung.

²1. Kalium-Vorbedeckung von $\Theta = 0.33 \rightarrow \sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{ R}30^\circ$ -Beugungsbild; CO hinzudosiert \rightarrow

Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°- K/CO

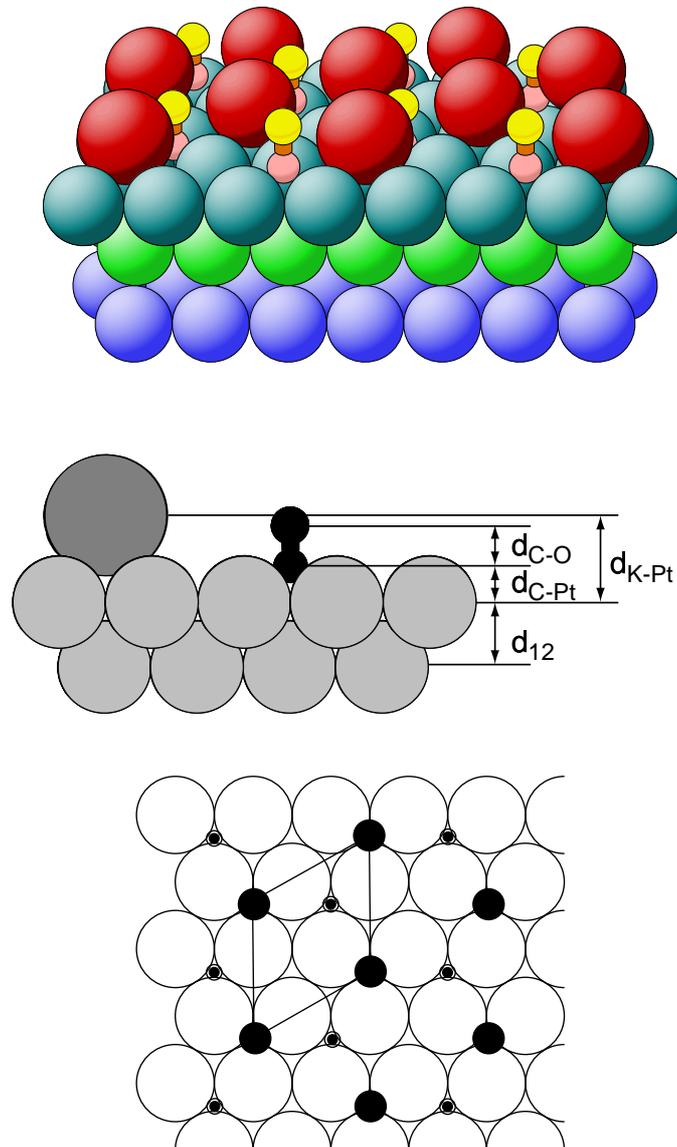


Abbildung 6.4: Strukturmodell der K/CO Koadsorptionsstruktur auf Pt(111) für $\Theta_{K,CO} = 0.33$, oben: 3D-Graphik, unten: Schema, kleine, halboffene Kreise symbolisieren CO-Moleküle, große, schwarze K-Atome.

K:CO	$r_{DE} \mathcal{L}$	$r_p \mathcal{L}$	$r_{DE} \perp$	$r_p \perp$
1:0.5	0.32	0.36	0.39	0.45
1:1	0.37	0.32	0.39	0.34
1:1.25	0.38	0.40	0.33	0.31
1:1.5	0.42	0.62	0.45	0.46
1:2	0.82	0.88	0.53	0.73

Tabelle 6.4: r-Faktoren als Funktion der CO-Bedeckung. Fette Zahlenwerte liegen innerhalb der Fehler-toleranz.

suchen, bei welchen CO als Vorbedeckung gewählt wurde, die CO-Bedeckung $\Theta_{CO} = 0.5$ betrug, was ein Verhältnis von maximal 1:1.5 zuläßt. Von Tab.6.4 läßt sich ablesen, daß jedoch nur ein K:CO Verhältnis von 1: 0.5 bis 1: 1.25 mit den r-Faktoren zu vereinbaren wäre. Es sollte also CO desorbiert sein. Eine geringere Bedeckung als 1:1 anzunehmen, hat zusätzlich den Vorteil, daß damit das Auftreten der (3×3) -Phase bei CO-Vorbedeckungen wie in Abb. 6.5 dargestellt, plausibel erklärt werden könnte:

Auf die mit CO vorbedeckte Oberfläche treffen K-Atome auf, die einen Teil des CO zur Desorption veranlassen³. Das K adsorbiert auf der Oberfläche. Dadurch ändern sich die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche. Das CO wechselt daher auf unter diesen neuen Bedingungen günstigere Adsorptionsplätze und bildet mit dem K eine (3×3) -Koadsorbatsstruktur. Durch den anschließendem Elektronenbeschuß der LEED-Messung wird jedoch die Diffusion auf der Oberfläche angeregt, und das CO diffundiert (langsam) von hcp-Platz zu hcp-Platz. Dadurch wird die Kettenstruktur der (3×3) -Zelle zerstört, und man erhält ein etwas diffuses $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Beugungsbild. Wird der Elektronenstrahl auf eine andere Stelle des Kristalls gerichtet, bildet sich die energetisch $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ $R30^\circ$ -Beugungsbild bleibt erhalten. 2. CO -Vorbedeckung $\Theta = 0.5 \rightarrow c(4 \times 2)$ Beugungsbild: Kaliummenge entsprechend einer Bedeckung hinzudosiert $\rightarrow (3 \times 3)$ Beugungsbild.

³Alternative könnte auch eine Wanderung des CO zu Stufen und Kanten vorstellbar sein, diese energetisch günstigeren Adsorptionsplätze dürften jedoch schon besetzt sein.

vermutlich günstigere Anordnung zurück. Die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur wäre somit auf eine Erhöhung der Entropie des Systems zurückzuführen. Da die Anzahl der beteiligten CO-Moleküle gleich bleibt, ist der Vorgang reversibel.

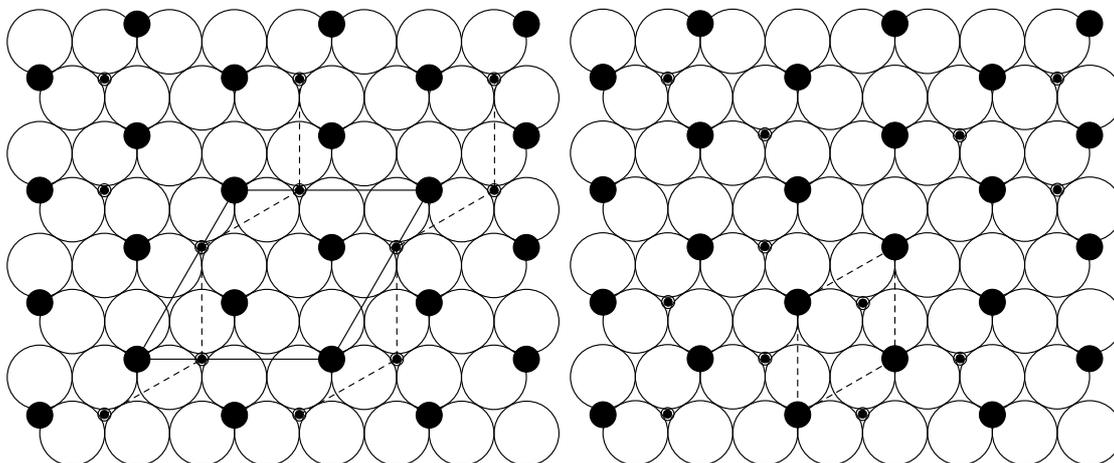


Abbildung 6.5: Beispiel eines Modells zum (3×3) -Beugungsbild (links), zum $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Beugungsbild (rechts), die offenen Kreise symbolisieren Pt-Atome, die schwarzen K-Atome, die kleineren CO-Moleküle.

Die Annahme eines derartigen Diffusionsprozesses wirft nunmehr zwei Fragen auf: Erstens, warum wird bei einer K-Vorbedeckung keine (3×3) -Struktur beobachtet? Zweitens, ist der Adsorptionsplatz für das CO in der (3×3) -Anordnung der gleiche wie in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase?

Ersteres läßt sich damit erklären, daß bei dieser Präparation die Oberfläche während des Versuches fast permanent mit Elektronen beschossen wurde, um das Beugungsbild zu beobachten. Dies könnte die Ausbildung der (3×3) -Phase verhindert haben. Da sich die Geometrie des Bildes nicht änderte, wurde die CO-Dosis bis zu einem maximalen Unterschied in vergleichbaren $I(E)$ -Kurven der $\sqrt{3}$ -Struktur mit und ohne CO erhöht. Dadurch könnten zu viele Plätze mit CO besetzt worden sein, um noch eine Bildung der (3×3) -Phase zu ermöglichen: Je mehr hcp-Plätze besetzt sind, desto weniger Fehlstellen weist die Struktur auf, und desto schärfer werden die Reflexe. Da für eine Ausbildung einer (3×3) -Struktur eine ausreichende Anzahl von Fehlstellen zur Verfügung stehen muß, ist am Optimum der

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase (d.h. bei einer lokalen [K:CO] Stöchiometrie von 1:1 keine Ausbildung der (3×3) - Struktur mehr möglich.

Zur zweiten Frage ist zu bemerken, daß sie nicht mit absoluter Sicherheit beantwortet werden kann, da für diese Struktur auf Grund ihrer Kurzlebigkeit keine I(E)-Kurven gemessen wurden. Da sich jedoch die IR-Spektren beider Systeme nicht qualitativ stark unterscheiden, ist eine Besetzung der gleichen Adsorptionsplätze (hcp) wahrscheinlich.

6.2.3 Diskussion

Die Strukturbestimmung wirft folgende Fragen auf:

1. Ist das Ergebnis der LEED-Untersuchung kompatibel mit den Ergebnissen früherer Studien? Wo treten Widersprüche auf und können diese erklärt werden?
2. Wie paßt das Ergebnis anderer Untersuchungen von Koadsorbatsystemen?
3. Welche Schlüsse können aus der Strukturanalyse unter Einbeziehung der Ergebnisse der anderen Methoden gezogen werden?

Die Strukturanalyse bestätigt die Resultate der meisten früheren Untersuchungen, insbesondere der Penning-, EELS- und UPS-Messungen [74, 76]. Diese zeigten, daß das CO senkrecht mit einer maximalen Abweichung von $\pm 10^\circ$ auf der Pt-Fläche adsorbiert.

Die durch IRAS- und EELS-Messungen [76, 79, 80] postulierte Aufweitung der (C-O)- Bindungslänge konnte quantifiziert werden und ist mit 12 % (im Vergleich zum freien CO-Molekül) von beträchtlichem Ausmaß.

Die Adsorption der K-Atome in hcp-Lochplätzen stimmt gut mit Clusterrechnungen überein, die ergaben, daß K die niedrigste Bindungsenergie in einem Lochplatz (hcp/fcc) besitzt

[82]. Die Adsorption von CO auf Lochplätzen befindet sich in Übereinstimmung mit MO-Rechnungen [81], steht jedoch im Widerspruch zu den IRAS-Untersuchungen [79, 80]. Diese Messungen ergaben für K und CO auf Pt(111) bedeckungsabhängige Absorptionsfrequenzen von 1392 cm^{-1} bis 1645 cm^{-1} , bei stark steigender CO-Bedeckung bis zu 1750 cm^{-1} (Abb. 6.6). Diese Werte sind ursprünglich einem Brückenplatz zugeordnet worden. [80]. Diese Annahme beruhte auf der relativ niedrigen Absorptionsfrequenz für CO auf dem Brückenplatz auf der sauberen Oberfläche (1850 cm^{-1}). Ein Platzwechsel wurde ausgeschlossen, da Untersuchungen von Nguyen und Sheppard [94] einen Zusammenhang von Wellenzahl und Adsorptionsplatz nahelegten und die beobachtete Erniedrigung der Absorptionsfrequenz bei geringen Kaliumbedeckungen zu gering erschien. Die unterschiedlichen beobachteten Absorptionsfrequenzen beruhen demnach auf einem vom Verhältnis CO:K abhängigen, unterschiedlich starken Ladungsübertrag von dem K auf das CO. Es wird somit der Beitrag der 'chemischen Verschiebung' als der wesentlichste für die beobachteten Schwingungsfrequenzen betrachtet.

Die Eindeutigkeit der Zuordnung von CO-Adsorptionsplätzen aufgrund schwingungsspektroskopischer Meßmethoden ist jedoch in letzter Zeit in Frage gestellt worden [95-97]. Dies trifft allerdings hauptsächlich auf Strukturen hoher CO-Bedeckung d.h. von $\geq \Theta_{CO} = 0.5$ zu. Gemeinsam ist diesen neuen Studien, daß sie Systeme zeigen, für die die einfache Zuordnung von Adsorptionsplätzen zu Wellenzahlbereichen, wie von Nguyen und Sheppard vorgeschlagen, nicht gilt. So werden Lochplätze in Wellenzahlbereichen beobachtet, die man nach obiger Regel Brückenplätzen zuordnen würde. Dies wurde für CO auf Ni(111) [95] und Rh(111) [97] gezeigt. Eine Adsorption von CO auf hcp-Lochplätzen, wie sie sich aus der LEED-Analyse ergibt, steht im Licht dieser neueren Erkenntnisse daher nicht im Widerspruch zu den in [79] beobachteten IRAS-Absorptionsbanden.

Eine quantitative Bestätigung der LEED-Parameter erfolgte durch GGA-Rechnungen (Generalized Gradient Approximation) von Seitsonnen (A. Seitsonnen, pers. Mitteilung). Ausgangspunkt der Rechnungen war ausschließlich das in der LEED-Analyse erstellte Strukturmodell. Daher können sie nicht zu einer Überprüfung des Adsorptionsplatzes heran-

gezogen werden, sie geben jedoch Aufschluß über die energetisch günstigsten Bindungsabstände. Zu einer Kontrolle der verwendeten Parameter wurde, wieder ausgehend von der LEED-Struktur die Pt(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-K-Phase für K sowohl auf dem hcp- und dem fcc-Platz berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.5 abgebildet. Es zeigt sich, daß die GGA- und LEED-Ergebnisse sehr gut übereinstimmen. Die experimentell mit LEED gefundene Aufweitung der (C-O)-Bindung wird quantitativ bestätigt. Das gilt auch für die (C-Pt)- und (K-Pt)-Abstände. Einzig der erste Platinschichtabstand ist in dem Ergebnis der GGA-Rechnung zu groß. Diese Aufweitung wird jedoch auch bei der sonst weitgehend mit dem Ergebnis der LEED-Analyse identischen reinen K-Adsorbatstruktur beobachtet. Sie könnte daher auf einem systematischen Fehler beruhen, der aufgrund von Näherungen in der Rechnung entsteht und von dem anzunehmen ist, daß er die Genauigkeit der übrigen Parameter nicht stark beeinflusst.

Eine vom lateralen (K-CO)-Abstand abhängige, gerichtete kovalente Bindung wurde aufgrund von Penning-Spektroskopie hergeleitet [74]. Allerdings wurde in dieser Argumentation von einem Brückenplatz des CO ausgegangen, was durch die vorliegende Arbeit widerlegt werden konnte. Kovalente Anteile könnten jedoch für die kleine Verschiebung des K-Atoms auf das CO-Molekül zu verantwortlich sein. Dabei ist jedoch erstens zu berücksichtigen, daß das K-Atom bereits stark lateral schwingt und zweitens, daß dieser Wert aufgrund der hohen Fehlertoleranz nicht ausreichend signifikant ist.

Zwar sagt LEED nichts Spezifisches über die Natur der Bindungen aus, jedoch ist die dreifache Koordinierung des CO durch das K in der LEED-Struktur gut mit einer elektrostatischen Wechselwirkung in Einklang zu bringen. Diese wäre sowohl mit den Clusterrechnungen von Müller [82] als auch den ionischen Wechselwirkungsmodellen von Schulz [87], Lackey et al. [66] in Übereinstimmung. Eine Aufweitung der K-Pt Bindung wird in diesen Modellvorstellungen jedoch nicht behandelt.

Ein Ladungsübertrag auf das Substrat wird in theoretischen Untersuchungen von Norskov [84], Wimmer [85] und Freemann [70] sowie der Annahme einer sp^2 -Hybridisierung von

Weimer [67] vertreten. Auch hier ist eine dreifache Koordination auf hcp-Plätzen möglich. Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit gefundenen Koordination der Adsorbate ist es somit nicht möglich, zwischen den einzelnen Erklärungsvorschlägen aus der Literatur zu unterscheiden.

Für einen höheren ionischen Bindungsanteil spricht jedoch die größere Bindungslänge beim CO, die eine höhere negative Ladung am Sauerstoffatom impliziert. Sie könnte sowohl durch eine durch das Kalium verstärkte Besetzung der ($2\pi^*$)-Orbitale als auch durch eine sp^2 -Hybridisierung erklärt werden. Definitive Aussagen können hierzu aufgrund rein geometrischer Parameter jedoch nicht getroffen werden, da es sich hier um ein Adsorbatsystem handelt, in das viele verschiedene elektronische Einflüsse eingehen. Weitere Untersuchungen z.B. mit LDA- oder GGA-Rechnungen, in die die geometrischen LEED-Parameter eingehen könnten, sind somit erforderlich, um diese Frage genauer zu klären.

Hinweise können jedoch auch aus theoretischen Rechnungen an vergleichbaren Systemen erhalten werden. Ein solches stellt die Ru(0001)(2×2)-(Cs+CO)-Phase dar. Auch hier wurde mittels GGA-Rechnungen von Seitsonnen eine vergleichbare Aufweitung der CO-Bindung (1.26 Å) festgestellt. Die (Cs-Ru)-Bindung ist um 0.11 Å aufgeweitet. Der Vergleich der Elektronendichten der Koadsorbatphase und der reinen Systeme zeigt klar eine Abnahme der Elektronendichte zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom des CO und eine Zunahme der Elektronendichte am Sauerstoffatom. Hierzu bietet sich folgende Hypothese als Erklärung an:

Das Alkalimetall fungiert als Elektronendonator. Die Bindungsaufweitung am CO entstünde demnach als Folge von Ladungsverschiebungen vom C zum O. Die dazu benötigte Kompensation der Elektronendichte am C kann von dem Koadsorbat bewirkt werden, indem Ladung von dem Alkaliatom über das Substrat an das CO-Molekül abgegeben wird. Dadurch besäße das adsorbierte CO, wie in [67] berechnet, eine dem Formaldehyd ähnliche Elektronenverteilung. Statt einer sp -Hybridisierung wäre somit eine sp^2 -Hybridisierung anzunehmen.

Die Aufweitung der Bindung des K zum Pt bzw. des Cs zum Ru wäre in diesem Zusammenhang dann nicht als Folge einer Vergrößerung des Alkaliatoms, sondern als Erhöhung der Elektronendichte am Substrat und als Vergrößerung des Substratradius zu verstehen. Der effektive Radius des Alkalimetallatoms bliebe gleich oder würde sogar abnehmen. Die Annahme einer derartigen Ladungsverschiebung steht nicht im Widerspruch zu den Elektronendichten aus der GGA-Rechnung der Ru(0001)(2 × 2)(Cs+CO)-Phase, geht jedoch auch nicht eindeutig aus ihnen hervor, da die Ladungsdichteverchiebungen am Cs-Atom sehr kompliziert sind. Ausführlichere Rechnungen sind nötig, um diesen Sachverhalt zu klären.

Obiges Modell betrachtet jedoch nur die Gesamtelektronendichteverteilung. Nicht berücksichtigt wird dabei die bindende oder antibindende Natur der einzelnen Molekülorbitale, die genauer durch eine Beschreibung nach dem MO-Modell charakterisiert werden. Nach diesem muß berücksichtigt werden, daß ein Ladungsabzug aus einem antibindenden MO-Orbital auch eine Bindungsstärkung und damit wahrscheinlich eine Bindungsverkürzung hervorrufen kann. Allerdings postulieren sowohl die GGA-Rechnung als auch die LEED-Analyse eine Bindungsverlängerung der CO-Bindung.

	Pt(111)-K/CO		Pt(111)-K	
	LEED	GGA	LEED	GGA
CO Bindungslänge [\AA]	1.26 ± 0.06	1.27		
C-Pt-Bindungslänge [\AA]	2.08 ± 0.06	2.08		
K-Pt-Bindungslänge [\AA]	3.28 ± 0.06	3.26	3.158 ± 0.03	3.16
C-Pt-Abstand [\AA]	1.29 ± 0.06	1.31		
1. Schichtabstand Pt d_{12} [\AA]	2.28 ± 0.04	2.42	2.298 ± 0.03	2.31
1. Schichtabstand Pt d_{23} [\AA]			2.258 ± 0.04	2.256

Tabelle 6.5: Vergleich der Ergebnisse der LEED-Untersuchung für die Strukturen Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-K/CO und Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)30°-K mit $\Theta_{K,CO} = 0.33$ mit Ergebnissen von GGA-Rechnungen.

Da sie von besonderem Interesse für Untersuchungen zur heterogenen Katalyse sind, wurden mittlerweile diverse Koadsorbatsysteme von Alkalimetallen auf Metalloberflächen charakterisiert. [2, Surface Science Reports 23 (1996) 43-171]. Diese zeichnen sich, abhängig vom Bedeckungsgrad und der Temperatur durch eine Vielfalt von Überstrukturen aus. Bis jetzt wurde jedoch nur für einen kleinen Teil dieser Systeme die geometrische Struktur bestimmt (Tabelle 6.6).

Bei der Diskussion dieser Ergebnisse soll jedoch auch berücksichtigt werden, inwiefern ein Platzwechsel durch die Koadsorption stattgefunden hat. Tabelle 6.7 zeigt nochmals die Koadsorptionsstrukturen von Tabelle 6.6 unter diesem Gesichtspunkt.

Für den Fall einer Koadsorption von Alkalimetall und CO auf dichtgepackten Oberflächen ergaben sich für K auf Ni(111) respektive K und Cs auf Ru(0001) analoge Strukturen: Alkalimetallatome auf 'ontop'-Plätzen und CO auf dreifach symmetrischen Lochplätzen. Im Falle des Ru(0001)-Systems erforderte dies einen Platzwechsel des CO-Moleküls von der im reinen Ru(0001)-CO System eingenommenen ontop-Position. Im Falle der Koadsorption von K und CO auf Ru(0001) wechselt das K von der fcc-Position auf den 'ontop'-Platz. Dieses überraschende Resultat wurde mit einer postulierten Abschwächung der Ru-K-Bindung durch die Koadsorption von CO begründet. Das CO-Molekül geht in der hcp-Position eine Bindung zu drei benachbarten Ru-Atomen ein, was deren Bindung zum vierten Ru Atom schwächt. Dadurch kann dieses relaxieren, was die 'ontop'-Position des Alkalimetalls begünstigt, da nun die Koordination des K-Atoms größer als eins wird (H. Over, pers. Mitteilung). Bei der Adsorption von K und CO auf der Co(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche behält das Kalium den vierfach koordinierten Lochplatz bei, das CO nimmt eine niedrig-symmetrische Position ein.

Zwar ist es schwierig, zu allgemeinen Aussagen aufgrund der nur sehr kleinen Anzahl bis jetzt untersuchter Systeme zu gelangen, doch zeigt sich, daß die bevorzugten Plätze für das CO-Molekül dreifach vom Alkalimetall koordinierte Plätze zu sein scheinen. Dies trifft auch auf die K/CO-Coadsorption auf Kobalt zu. Weiterhin scheint der dreifach-symmetrische

System	Adsorptionsplatz		Methode	B	ΔB	C-O	$\Delta C-O$
	Alkali	Koad.		[Å]	[Å]	[Å]	[Å]
Al(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° -(Na+O)	Subst.	Top (Na)	NISXW	2.03±0.12			
Ru(0001)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° -(Cs+O)	hcp	hcp	LEED				
Ru(0001)-($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30° -(Cs+O)	ontop	Lochplatz	LEED	3.10±0.07			
Co(10 $\bar{1}$ 0)-c(2 × 2)(K+CO)	Lochplatz	Niedrige Sym.	LEED	3.51±0.11	+0.40	1.20	
Ni(111)-(2×2)-(K+2CO)	ontop	hcp/fcc	PhD	3.02±0.05	+0.15	1.20	+0.05
Ru(0001)-(2×2)-(K+CO)	ontop	hcp	LEED			1.20	+0.11
Ru(0001)-(2 × 2)-(Cs+CO)	ontop	hcp	LEED	3.12±0.06		1.15	+0.05
			GGA	3.26	+0.10	1.26	+0.10
Ru(0001)-(2×2)-(Cs+2CO)	ontop	hcp/fcc	LEED	3.16±0.06		1.10	±0.0
			GGA	3.37	+0.21	1.23	+0.08
Pt(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° -(K+CO)	hcp	hcp	LEED	3.26±0.08	+0.11	1.26	+0.11
			GGA	3.26±0.08	+0.11	1.27	+0.11

Tabelle 6.6: Übersicht über bislang bekannte Alkali-CO Koadsorbstruktururen: B Bindungslänge (Alkali-Substrat), ΔB Änderung B bei Koadsorption, CO Bindungslänge C-O, ΔCO Änderung C-O bei Koadsorption, (GGA-Angaben nach A. Seitsonen, priv. Mitteilung, sonstige Angaben aus dieser Arbeit bzw. lt. [2])

System	Adsorptionsplatz		Adsorptionsplatz reines System		Platzwechsel
	Alkali	CO	Alkali	CO	
Co(10 $\bar{1}$ 0)-c(2 × 2)(K+CO)	Lochplatz	3fach von K koordiniert	Lochplatz	ontop	CO
Ni(111)-(2×2)-(K+2CO)	ontop	hcp/fcc	ontop	hcp/fcc	-
Ru(0001)-(2×2)-(K+CO)	ontop	hcp	hcp	ontop	CO
Ru(0001)-(2 × 2)-(Cs+CO)	ontop	hcp	ontop	ontop	CO
Ru(0001)-(2×2)-(Cs+2CO)	ontop	hcp/fcc	ontop	ontop	CO
Pt(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° -(K+CO)	ontcp	hcp	hcp	ontop/Brückenplatz	CO

Tabelle 6.7: Übersicht über Alkali-Koadsorptionsstrukturen mit CO unter Berücksichtigung von Platzwechseln. (Angaben aus dieser Arbeit bzw. lt. [2])

Lochplatz auf dem Substrat bevorzugt zu sein. Außer auf der Co(10 $\bar{1}$ 0)-Fläche, auf der diese Plätze nicht zur Verfügung stehen, nimmt CO bei den übrigen Systemen diesen Platz ein. Dies führte bei Pt(111) sowie Rh(111) zu Platzwechselvorgängen des CO. Für den Adsorptionsplatz des Alkalimetallatoms läßt sich keine Tendenz erkennen, außer daß ein Platzwechsel bei den untersuchten Systemen selten erfolgte und der Adsorbatplatz der reinen Oberfläche meist beibehalten wurde. Beide Aussagen treffen auch auf die in dieser Arbeit analysierte ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°- Struktur von K/CO auf Pt(111) zu.

Die Aufweitung und Schwächung der (C-O)-Bindung korreliert mit einer Tendenz des Moleküls, auf höher koordinierte Plätze zu wechseln. Dies könnte dahingehend interpretiert werden, daß die (C-O)-Bindung zunehmenden Einfach- oder Doppelbindungscharakter annimmt und somit eine höhere Zahl von Koordinationspartnern - auch vom Substrat - zur Verfügung stehen muß, um das C-Atom elektronisch abzusättigen.

6.2.4 Schwingungsspektroskopische Messungen und Struktur

Sowohl das Blyholder-Modell [83] der ($2\pi^*$)-Rückbindung als auch der Hybridisierungsansatz von Weimer [67] prognostizieren für das adsorbierte CO-Molekül eine Aufweitung der (C-O)-Bindung. Es ist anzunehmen, daß diese von Koadsorbaten beeinflusst werden kann. Eine derartige Beeinflussung könnte auch ein Erklärungsvorschlag für die katalytischen Promotoreigenschaften von Alkalimetallen sein, die als Elektronendonatoren wirken können. Es stellt sich daher die Frage, ob experimentelle Ergebnisse die von den Modellen prognostizierten Eigenschaften widerspiegeln. Da mittlerweile eine ganze Reihe von Strukturen, in denen CO alleine oder in Gegenwart eines Koadsorbats auf Metalloberflächen adsorbiert, aufgeklärt wurden, wurden Adsorptionsbanden der CO-Streckschwingung und Strukturdaten verschiedener Systeme unter diesem Gesichtspunkt betrachtet. (Tabelle 6.8)

Mittels Schwingungsspektroskopie wurden CO-Streckschwingungen bei Frequenzen zwischen 1914 und 2100 cm^{-1} für 'on-top' adsorbiertes CO (Ru, Cu, Rh, Pt, Pd, Ni), bei Frequenzen zwischen 1870 und 1950 cm^{-1} (Pt, Pd) für CO auf Brückenplätzen und Frequenzen zwischen 1360 und 2089 cm^{-1} für auf Lochplätzen adsorbiertes CO gemessen. Letztere Kategorie läßt sich jedoch in Unterkategorien unterteilen: Bei reinen CO-Adsorbatsystemen lagen die Frequenzen für auf Lochplätzen adsorbiertes CO (Rh, Ni) zwischen 1805 und 1905 cm^{-1} , Koadsorption von Sauerstoff führte zu Wellenzahlbereichen zwischen 2089 (Ni) und Koadsorption von Alkalimetallen oder Benzol zu CO-Streckschwingungsfrequenzen zwischen 1360-1800 cm^{-1} (Ru, Co, Rh, Pt, Ni). Für Systeme, bei denen das CO auf einem Lochplatz adsorbiert, werden somit besonders große Bereiche beobachtet in denen CO-Adsorptionsbanden auftreten können. Dies ist auch für das in dieser Arbeit behandelte System Pt(111)-K/CO der Fall. Abb. 6.6 wurde Referenz [79] entnommen und zeigt IRAS-Schwingungsspektren, die in etwa der Kaliumvorbedeckung der in dieser Arbeit untersuchten Struktur entsprechen. Die rechts neben den Spektren abgebildeten LEED-Bilder weisen jedoch zusätzlich zu den $\sqrt{3}$ -Reflexen noch (2×2)-Reflexe auf, was mit der angegebenen Bedeckung von $\Theta_K = 0.3$ konsistent ist. Spektrum (d) entspricht ungefähr den Bedingun-

	B_{CO} [Å]	B_{C-M} [Å]	Adsorptions- platz	Wellenzahl [cm^{-1}]	Lit.
Ru(0001)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)30°-CO	1.10±0.07	1.98±0.06	'ontop' (tilt)	2025-75	[99][101]
Ru(0001)(2 ×2)-K/CO	1.20±0.12		hcp	1360-1490	[101]
Ru(0001)(2 ×2)-O/CO	1.16±0.06	1.93±0.06	'ontop' (tilt)		[100]
Ru(0001)(2 ×2)-Cs+1CO	1.15±0.13 (1..26)	1.90±0.05	hcp	1400-1800	[103]
Ru(0001)(2 ×2)-Cs+2CO	1.10± 0.07 (1.23)	1.93±0.05	hcp/fcc		[103]
Cu(100)c(2 ×2)-CO	1.15	1.91	'ontop'	2080	[102]
Co(10 $\bar{1}$ 0)c(2 ×2)-K/CO	1.20± 0.08	1.90± 0.07	asym. Platz	1730	[105]
Rh(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)30°-CO	1.20± 0.05	1.87±0.04	'ontop'	2000	[103]
Rh(111)(2×2)-CO	1.15± 0.07 1.16/1.18±0.07	1.83±0.04 2.13±0.04	'ontop' fcc/hcp	2070 1870	[97], [104]
Rh(110)p2mg(2×1)-CO	1.13±0.09	1.97± 0.09	Brückenplatz		[107]
Rh(111)c(2 $\sqrt{3}\times 4$)-C ₆ H ₆ /CO	1.20	2.18	Lochplatz	ca. 1650	[107]
Pt(111)c(4×2)-CO	1.15±0.05 1.15±0.05	1.85±0.1 2.08±0.07	'ontop' Brückenplatz	2100 1870	[90]
Pt(111)c(4×2)-CO (ungeordnet)	1.15± 0.1 1.15± 0.1	1.85±0.1 2.08±0.1	'ontop' Brückenplatz	2100 1870	[91]
Pt(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)30°-K/CO	1.26± 0.06(1.27)	2.08±0.06	hcp	1392-1645	diese Arbeit
Pd(110)(2 ×1)-CO	1.16± 0.04	2.11± 0.06	'ontop'	1914-2003	[96]
Pd(100)c(2×2)-CO	1.15	1.93	Brückenplatz	1905-1950	[108]
Pd(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)30°-CO	1.15	2.04	hcp	1832	[109]
Ni(100)c(2 ×2)-CO	1.10		'ontop'	2070	[90]
Ni(111)(2 ×2)-O/CO	1.17±0.03	1.95± 0.04	fcc/hcp	bis 2098	[111]
Ni(111)c(4×2)-CO	1.18±0.07	1.93±0.05	fcc/hcp	1805-1905	[110]
Ni(111)(2 ×2)-K/CO	1.21±0.07	1.90±0.04	fcc/hcp	ab 1530	[112], [68]
CO (freies Molekül)	1.13-1.14				[93]

Tabelle 6.8: Bindungslängen und Wellenlängen von CO auf Übergangsmetallen. B_{CO} , Bindungslänge (Schichtabstand) C-O, B_{C-M} , Bindungslänge C-Substrat, Θ Bedeckung CO. Die CO-Bindungslängen in Klammern wurden mittels GGA-Rechnungen ermittelt. (tilt = CO-Molekülachse steht nicht senkrecht auf dem Substrat.

gen der LEED-Strukturanalyse, die jedoch bei einer Bedeckung $\Theta_K = 0.33$ durchgeführt wurde. Allerdings ist die Änderung der LEED-Kurven als Funktion der Bedeckung weitaus geringer als die Sensitivität von IRAS in Bezug auf das Verhältnis CO:K. Es ist klar zu erkennen, daß sich mit zunehmender CO-Bedeckung die Streckschwingungsfrequenz erhöht.

Da die CO-Streckschwingungsfrequenz äußerst sensibel auf Änderungen der Bindungsstärke reagiert [113], gestaltet sich eine einfache Zuordnung von Bindungslängen oder Adsorptionsplätzen zu CO-Streckschwingungsfrequenzen nicht in allen Fällen unproblematisch (s.S. 89). Dennoch zeigt obige Aufstellung, daß sich die Bereiche für 'on-top' und auf Lochplätzen (in Abwesenheit von O) adsorbierendes CO gut separieren lassen. Eine Unterscheidung zwischen Lochplätzen oder Brückenplätzen ist jedoch schwierig.

Dies ist darin begründet, daß eine Vielzahl von Faktoren die Absorptionsfrequenzen beeinflusst [113]: Erstens ist eine mechanische Renormalisierung, die durch eine Kopplung der (C-O)- und C-Substratschwingungen aufgrund der Adsorption auf der Metalloberfläche bewirkt wird, zu berücksichtigen. Sie liegt im Bereich von maximal $+40 \text{ cm}^{-1}$. Als zweiter Effekt sind laterale, dynamische Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle zu nennen. Diese 'dynamische Kopplung' ist nur bei gleichartigen schwingenden Dipolen von Bedeutung und führt zu einer Blauverschiebung. Zusätzlich können drittens auch Frequenzverschiebungen durch eine Anregung von Elektronen-Loch-Paaren auftreten. Diese sogenannte Bilddipol-Verschiebung erniedrigt die Streckschwingungsfrequenz. Durch die Adsorption wird jedoch auch die Bindungsstärke und Bindungslänge der (C-O)-Bindung verändert. Durch die Schwächung der (C-O)-Bindung aufgrund der zusätzlichen Bindung zur Metalloberfläche wird die Streckschwingungsfrequenz erniedrigt. Dieser Einfluß ist für verschiedene Adsorptionsplätze unterschiedlich stark. Als fünfter Effekt ist die 'chemische' Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle untereinander und mit Koadsorbaten zu nennen⁴. Daher ist die starke Verringerung der CO-Streckschwingungsfrequenzen bei der Koadsorp-

⁴So wird zum Beispiel die Stärke der CO-Bindung von der Anzahl der CO-Moleküle bestimmt, die mit den Atomen des Substrats wechselwirken und zu einer Erhöhung der Schwingungsfrequenz führen. Koadsorption von Alkalimetallen verringert hingegen die Schwingungsfrequenz.

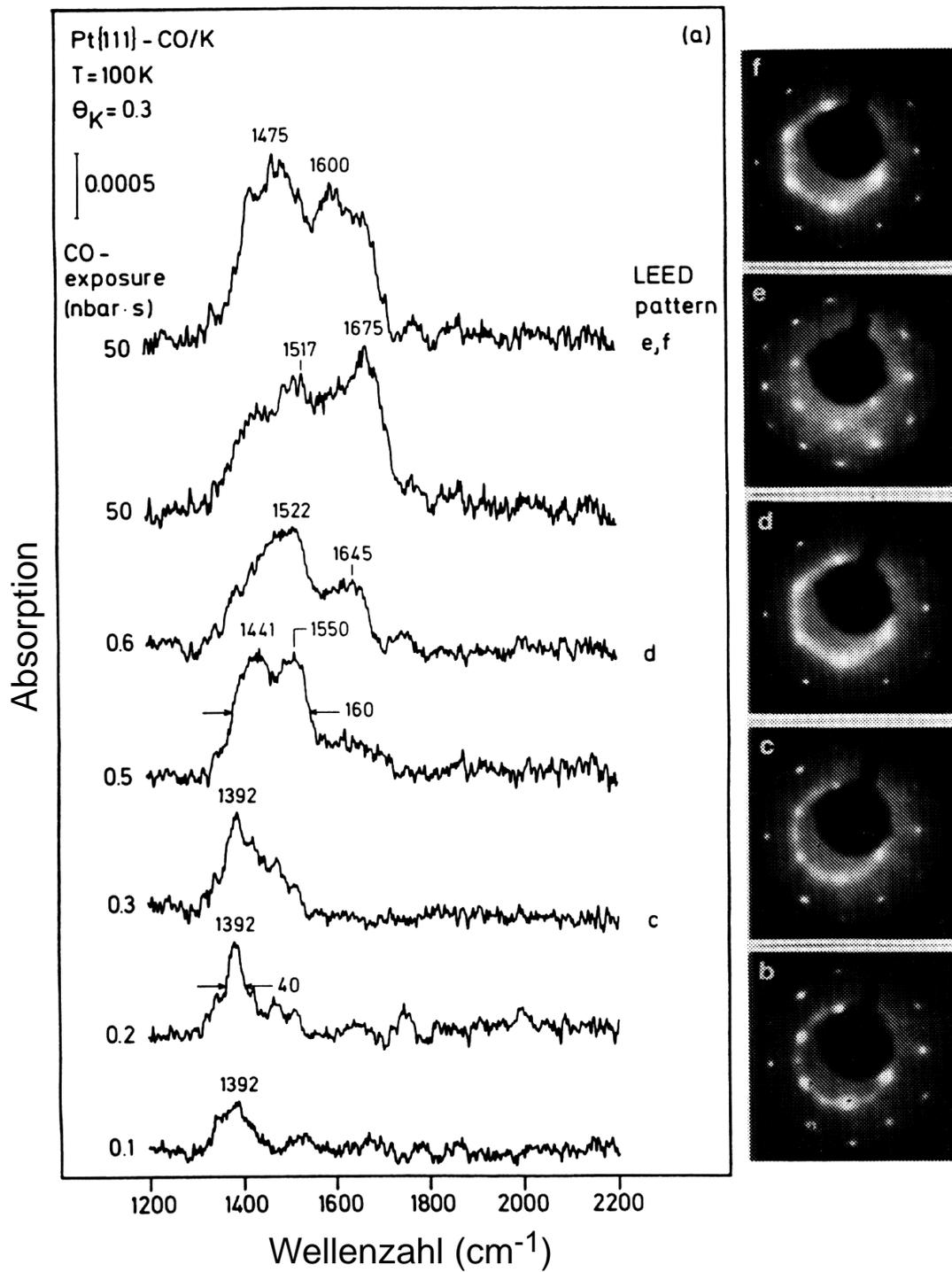


Abbildung 6.6: IRAS-Spektren der Streckschwingung von CO auf mit K vorbedecktem Pt(111) [79].

tion von Alkalimetallen zwar als Hinweis, keinesfalls jedoch als hinreichender Beweis einer (C-O)-Bindungsaufweitung zu betrachten.

LEED und PhD-Messungen (Ni) liefern im Gegensatz zu den schwingungsspektroskopischen Messungen direkte Zahlenwerte für Bindungslängen. Allerdings sind diese Werte für Molekülbindungsängen mit großen Fehlern behaftet. Eine Mittelung der Werte für (C-O)-Bindungsängen ergibt für 'on-top' adsorbiertes CO eine mittlere (C-O)-Bindungslänge von $1.145 \pm 0.06 \text{ \AA}$ (Ru, Cu, Rh, Rh, Pt, Pt, Pd, Ni=8 Systeme), für Brückenplätze $1.15 \pm 0.08 \text{ \AA}$ (vier Systeme) und für hcp-Lochplätze von $1.16 \pm 0.07 \text{ \AA}$ (drei Systeme). Insgesamt beträgt der Werte für alle reinen CO-Adsorbatsysteme $1.15 \pm 0.07 \text{ \AA}$ (als Fehler wurde hier der Mittelwert der Fehlertoleranzen angegeben). Durch Alkalimetalladsorption erhöht sich die mittlere (C-O)-Bindungslänge auf $1.18 \pm 0.09 \text{ \AA}$. Allerdings ergibt sich ein Wert von $1.20 \pm 0.09 \text{ \AA}$, wenn man die Struktur, bei der sich die C-O Bindungslänge durch die zusätzliche CO-Adsorption im Vergleich mit der Ru(111)(2×2)-Cs+CO Struktur wieder reduziert, ausnimmt. Obwohl für alle sonstigen Systeme eine Aufweitung beobachtet wird, liegt sie, wie auch der Mittelwert aller Systeme, im Fehlerbereich der C-O Bindungsängen für die reinen Adsorbatsysteme. Daher und aufgrund der nur geringen Anzahl bisher untersuchter Systeme kann das Vorhandensein einer Differenz von 0.03 \AA nur sehr vorsichtig als ein Hinweis auf eine Tendenz zur (C-O)-Bindungsaufweitung beurteilt werden. Diese muß somit noch durch die Anwendung zusätzlicher Methoden verifiziert werden. Weiterhin ist zu erwarten, daß elektronische Eigenschaften des Substrats das Ausmaß der Rückbindung beeinflussen und potentielle Bindungsaufweitungen je nach Substrat unterschiedlich ausfallen werden. Um derartige Unterscheidungen zu treffen, reicht die Genauigkeit der zur experimentellen Strukturanalyse verwendeten Methoden jedoch nicht aus.

6.3 Die Pt(111)($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°-K/CO-Phase

Zusätzlich wurden einige I(E)-Kurven für die sich bei $\Theta_K = 0.25$ und CO-Zugabe bildende ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°-Phase aufgenommen. Eine Abschätzung aus Gaseinlaßdauer und

Auger-Intensitätsmessungen ergibt eine Bedeckung von $\Theta_{CO} = 0.16$. Aufgrund der Größe der Elementarzelle mußte bei der vorhandenen Rechnerkapazität die Zahl der Phaseshifts auf $l = 6$ drastisch reduziert werden. Da selbst auf einer reinen Pt(111)-Fläche die r-Faktoren bei einer entsprechenden Zahl der Phaseshifts bei einer korrekten Strukturlösung bei 0.4 liegen, erschien es als sehr unwahrscheinlich, daß eine fast richtige Koadsorbstruktur einen signifikant besseren r-Faktor liefern würde, der es ermöglichen würde, auf die korrekten Adsorptionsplätze zu schließen. Tatsächlich betrogen die r-Faktoren für das unten vorgeschlagene Strukturmodell sowie für Modelle, in denen K eine 'on-top'-Position einnimmt, 0.65 bis 0.8. Dies könnte darauf beruhen, daß die richtige Struktur nicht gefunden wurde, oder aber an der geringen Empfindlichkeit der Auswertung liegen.

Daher konnte nur die Form der I(E)-Kurven mit denen der Pt(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -K/CO Struktur verglichen werden. Dieser 'Fingerprint'-Vergleich ergibt eine gewisse Ähnlichkeit der I(E)-Kurven. Obwohl die Intensitäten der einzelnen Peaks unterschiedlich sind, sind die Peakpositionen der I(E)-Kurven sehr ähnlich. Schlüsse auf eine wahrscheinliche Übereinstimmung von Adsorptionsplätzen sind aufgrund der Ähnlichkeit von I(E)-Kurven verwandter Systeme zulässig, wie von Gierer anhand von diversen Systemen gezeigt [13] wurde.

Aufgrund der Ähnlichkeit der I(E)-Kurven der ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) $R30^\circ$ -Phase mit denen der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) $R30^\circ$ -Koadsorbphase läßt sich daher vermuten, daß mindestens einer der Adsorptionsplätze, wenn nicht beide, vom Typ 'hcp' sind. Einen Strukturvorschlag, in dem beide Adsorbate den hcp-Platz einnehmen, zeigt Abb. 6.8. Eine dreifache Koordination des CO-Moleküls durch K-Atome auf einem hcp-Platz ist auch aufgrund der anderen Untersuchungen, die in der Tabelle 6.7 aufgeführt sind, als für derartige Systeme typisch anzusehen und wurde daher für den Strukturvorschlag angenommen.

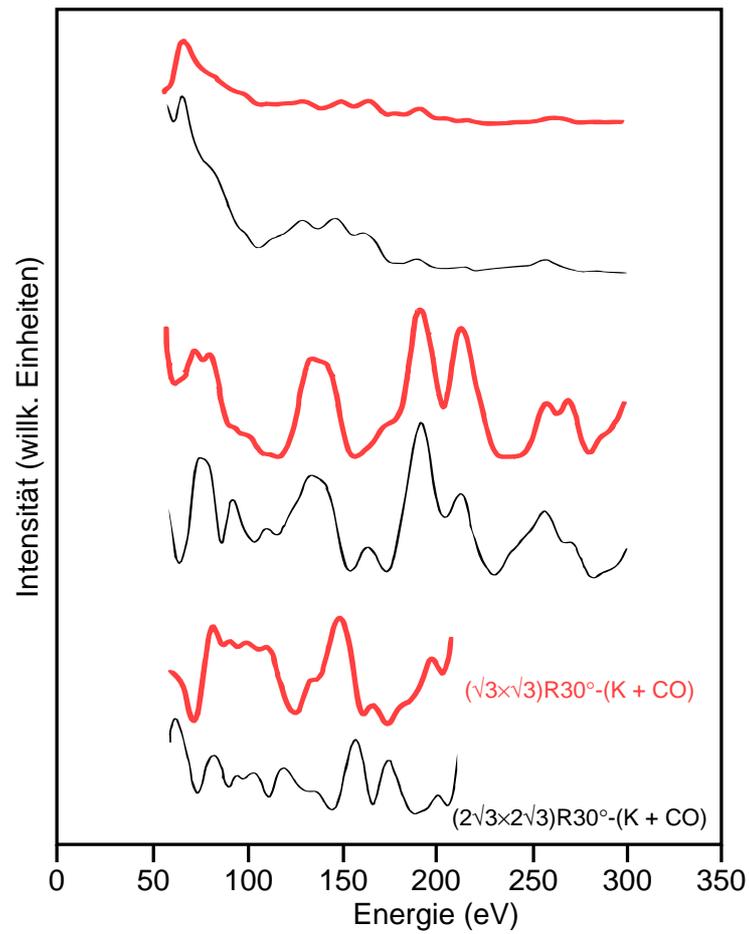


Abbildung 6.7: Vergleich von $I(E)$ -Kurven bei senkrechtem Elektroneneinfall für die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase mit denen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase für das System Pt(111)-K/CO. Die einzelnen Strahlen (von oben nach unten): $(\frac{2}{3} \ \frac{1}{3})$ -, $(1 \ 0)$ - und $(1 \ 1)$ -Strahl.

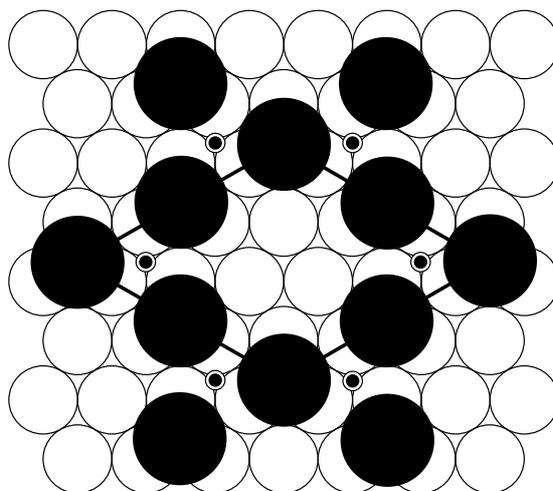


Abbildung 6.8: Vorschlag für ein Strukturmodell für die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase.

6.4 Zusammenfassung

Mittels dynamischem LEED wurde die Struktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -K/CO-Koadsorbatphase auf Pt(111) gelöst. Die (C-O)-Bindung ist stark aufgeweitet, die (K-Pt)-Bindung ist hingegen nur geringfügig länger als in der reinen Pt(111/K)-Adsorbatstruktur. Trotz der zusätzlichen Adsorption von CO schwingt das K-Atom stark lateral zur Oberfläche. Beide Adsorbate besetzen den hcp-Platz. Dadurch ergibt sich für das CO-Molekül eine dreifache Koordination durch die K-Atome. Fingerprint-LEED Überlegungen lassen eine solche Koordination auch für die $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Phase als wahrscheinlich zu. Die geometrischen Strukturparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur sind in Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer IR-Messungen und GGA-Berechnungen.