

Kapitel 4

Messungen an Pt(111)

4.1 Einleitung

Die hier vorgestellten Untersuchungen beinhalten die ersten SFG-Hochdruckmessungen, die mit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Hochdruckzelle am Ti:Sa-Lasersystem durchgeführt wurden [115]. Sie entstanden in Zusammenarbeit mit T. Dellwig, in dessen Dissertation [91] und in Ref. [115] sind detaillierte Diskussionen der Ergebnisse zu finden. Auf den nächsten Seiten soll daher nur eine kurze Zusammenfassung v.a. der Aspekte gegeben werden, die in Hinsicht auf die ausführlich behandelten Untersuchungen an Pd(111) und Pd/Al₂O₃/NiAl(110) relevant sind.

Besonderes Interesse bestand am System CO/Pt(111) u.a. deswegen, weil in der Literatur für dieses System vom Auftreten sogenannter Hochdruckspezies berichtet worden war, d.h. von CO, das in einer Art auf der Pt(111)-Oberfläche gebunden ist, die sich von der unter UHV-Bedingungen gefundenen unterscheidet.

Somorjai und Mitarbeiter hatten die Adsorption von CO auf Pt(111) bei Raumtemperatur mit SFG [1] und einem Hochdruck-STM (HP-STM) [116] untersucht. Oberhalb eines Drucks von 15 mbar hatte in ihren SFG-Spektren das Signal des auch unter UHV-Bedingungen zu findenden linear gebundenen CO bei etwa 2105 cm⁻¹ abgenommen, und es hatte sich in der Region um 2050 cm⁻¹ ein breites Signal ausgebildet, das sie der Entstehung von Pt-Carbonylen zugeschrieben hatten.¹ Im Hochdruck-STM wurde oberhalb eines Drucks von 200 mbar eine dichte, mit der unterliegenden Pt(111)-Oberfläche inkommensurable CO-Lage beobachtet, für die Pt(110)-Oberfläche eine verschieden ausgeprägte Aufrauung bei der Hochdruckexposition (≥ 1 atm) von CO, O₂ und H₂ [117]. Härle et al. [113] untersuchten die CO-Adsorption auf einer polykristallinen Pt-Folie bei 300 K bis zu Drücken von 1000 mbar. Oberhalb 10 mbar nahm die Größe des on-top-Signals bei etwa 2099 cm⁻¹ ab, bis es bei 500 mbar nicht mehr zu detektieren war, gleichzeitig entstand ein breites signalschwaches, bei ca. 2035 cm⁻¹ zentriertes Band, das die Autoren ebenfalls der Bildung von Pt-Carbonylen und einer damit im Zusammenhang stehenden reversiblen Rekonstruktion der Oberfläche zuordneten.

¹Inzwischen liegen weitere Untersuchungen aus jener Arbeitsgruppe vor, die ein anderes Verhalten ergaben, das weiter unten besprochen wird [3].

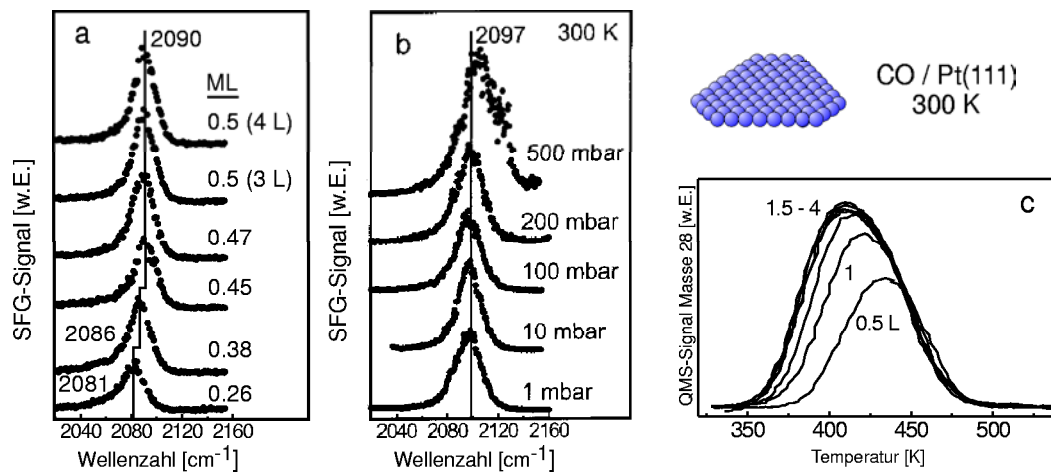


Abbildung 4.1: Bei 300 K aufgenommene SFG-Spektren von CO/Pt(111): (a) Belegungsreihe, (b) Hochdruckspektren. (c) TPD-Spektren, Adsorption bei 300 K, Heizrate 2K/s.

4.2 Präparation der Pt(111)-Oberfläche

Der Pt(111)-Einkristall war mit den üblichen Verfahren geschnitten und poliert worden. Vor jedem Experiment wurde er in der Präparationskammer mit Ar⁺-Ionen (Argondruck 2×10^{-4} mbar, Strahlenergie 1 kV) über 30 min bei Raumtemperatur gesputtert und bei 1200 K ausgeheilt. Gelegentlich beobachtete Kohlenstoffverunreinigungen wurden durch Oxidation in 10^{-7} mbar O₂ entfernt. Oberflächenstruktur und Sauberkeit der Pt(111)-Oberfläche wurden mit LEED, AES und TPD überprüft.

4.3 CO-Adsorption bei 300 K und 400 K

Da die oben beschriebenen SFG-Messungen von CO auf Platin bei 300 K durchgeführt worden waren, sollen hier zunächst unsere bei dieser Temperatur gemachten Beobachtungen beschrieben werden.

4.3.1 Wohlgeordnete Pt(111)-Oberfläche bei 300 K und 400 K

Für den Fall der CO-Adsorption bei 300 K, deren SFG-Spektren in Abbildung 4.1a,b abgebildet sind, wurden zur Kalibrierung der Oberflächenbedeckung und zum Vergleich mit der Literatur TPD-Spektren aufgenommen. Nach Sättigung der Oberfläche bei 300 K beobachtet man im LEED das Beugungsbild einer $c(4 \times 2)$ -Struktur mit einer Bedeckung von 0.5 [118], so daß man anhand dieses Fixpunktes die Bedeckung in Monolagen (ML) bei gegebener Belegung in Langmuir (L) ausrechnen kann. In Abbildung 4.1a ist entsprechend eine Serie von SFG-Spektren abgebildet, die unter sukzessiver Erhöhung der Oberflächenbedeckung bis auf 0.5 Monolagen gemessen wurde. Bei 0.26 ML wurde eine einzelne Resonanz bei etwa 2081 cm^{-1} im Frequenzbereich des linear gebundenen (on-top) CO beobachtet [119]. Bei Erhöhung der Bedeckung bis auf den Sättigungswert von

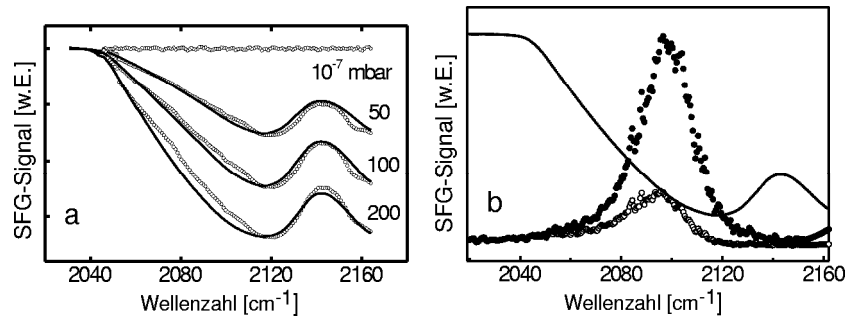


Abbildung 4.2: (a) Gasphasenabsorptionskurven, die durch Messung am GaAs-Referenzkristall bestimmt wurden (s. Abschnitt 3.7). (b) SFG-Spektrum von 200 mbar CO auf Pt(111) bei 300 K (○) unkorrigierte Rohdaten, (●) korrigierte Daten, (–) verwendete Kompensationskurve.

0.5 ML, der bei einer Exposition von 3 L erreicht wurde, vergrößerte sich das Signal und verschob sich als Folge der Dipolkopplung [62] bis auf 2090 cm⁻¹.

Die gemessene on-top-Frequenz stimmt mit der in vorausgegangenen HREELS- [120, 121], IRAS- [122, 123] und SFG-Untersuchungen [1, 124, 125] gefundenen gut überein. Nach dem für die bei der Sättigung beobachtete c(4×2)-Struktur vorgeschlagenen Modell [118] und neueren STM-Untersuchungen [126] liegen in dieser Struktur gleiche Anteile von brückengebundenem (bridge) und terminal gebundenem CO vor. In den hier behandelten SFG-Messungen konnte kein Signal von bridge-CO gefunden werden, da mit dem Ti:Sa-Spektrometer der IR-Frequenzbereich unterhalb 1900 cm⁻¹ aufgrund der dort niedrigen OPG-Ausgangsenergie kaum zugänglich war. Deswegen ist in den Spektren nur der on-top-Bereich dargestellt. Andere Gruppen fanden bridge-CO in ihren SFG-Messungen am gleichen System bei 300 K entweder gar nicht [125] oder als schwaches Signal bei 1845 cm⁻¹ [1]. Demnach ist davon auszugehen, daß die Signalstärke der bridge-Spezies für CO/Pt(111) – ähnlich der hollow-Spezies auf Pd(111) (siehe Kapitel 5) – sehr klein ist. Dies wurde auf eine kleine Ramanhyperpolarisierbarkeit bzw. eine destruktive Interferenz zwischen verschiedenen Komponenten von $\chi^{(2)}$ zurückgeführt [114].

Das in einem Hintergrunddruck von 10⁻⁷ mbar gemessene Spektrum war identisch mit dem gezeigten einer Belegung von 4 L. Unter weiterer Erhöhung des Drucks auf 1, 10, 200 mbar verschob sich der on-top-Peak auf 2097 cm⁻¹ (Abbildung 4.1b), es wurde jedoch keine Reduktion seiner Signalstärke gefunden, die über die durch die IR-Absorption in der CO-Gasphase (s. Abschnitt 3.7) verursachte hinausging. Die dargestellten, bei Drücken oberhalb 1 mbar gemessenen Spektren sind bereits der in Abschnitt 3.7 auf S. 55 beschriebenen Kompensation für die Absorption durch die CO-Gasphase unterzogen. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 4.2a die schon aus Abschnitt 3.7 bekannten, unter Verwendung eines GaAs-Referenzkristalls aufgenommenen Gasphasenabsorptionskurven abgedruckt, zusammen mit den daraus bestimmten Kompensationskurven. Die 200 mbar-Kurve ist auch in Abbildung 4.2b zu finden, zusammen mit dem 200 mbar-SFG-Spektrum aus Abbildung 4.1b, das vor (○) und nach (●) der Anwendung der Kompensation gezeigt ist: Ohne die Gasphasenkorrektur würde sich eine beträchtliche Reduktion des on-top-

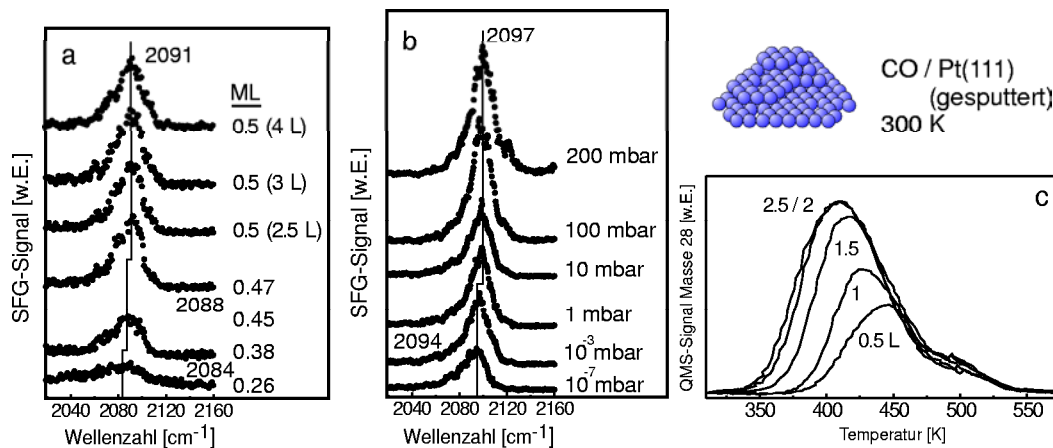


Abbildung 4.3: Bei 300 K aufgenommene SFG-Spektren von CO auf einer gesputterten, nicht ausgeheilten Pt(111)-Oberfläche: (a) Belegungsserie, (b) Hochdruckspektren. Die Spektren zeigen nur geringe Unterschiede zu denen der defektfreien Oberfläche. (c) TPD-Spektren, Adsorption bei 300 K, Heizrate 2K/s.

Signals ergeben, während die Position des Linienmaximums nur wenig geändert wäre. Das 500 mbar-Spektrum in Abbildung 4.1b zeigt immer noch einen on-top-Peak bei der gleichen Frequenz, jedoch eine Verbreiterung in Form einer höherfrequenten Schulter, die v.a. auf die oberhalb 200 mbar einsetzenden stärkeren Abweichungen der Gasphasenkompensationskurven von den gemessenen Kurven (s. Abschnitt 3.7) zurückzuführen ist. Diese Messungen ergeben, daß die Adsorptionsgeometrie des CO auf Pt(111) bei 300 K unabhängig vom Gasdruck ist, im Gegensatz zu den oben beschriebenen Ergebnissen von Su et al. [1], die eine starke Abnahme des on-top-Signals oberhalb 15 mbar und das Entstehen einer neuen breiten Bande bei etwa 2050 cm^{-1} beobachtet hatten und zu ähnlichen Beobachtungen von Härle et al. [113] an einer polykristallinen Pt-Folie. Beide Arbeiten schrieben das Erscheinen der niederfrequenten Bande der Bildung von Pt-Carbonylen zu.

Auf der Suche nach dieser Spezies wurden von uns auch Hochdruckspektren bei der höheren Temperatur von 400 K aufgenommen, welche die Bildung von Carbonylen erleichtern sollte. Aber auch diese Spektren lieferten keine Hinweise auf eine Abnahme des on-top-Signals oder die Bildung anderer Hochdruckspezies (hier nicht gezeigt, s. [115]).

4.3.2 Gesputterte Oberfläche bei 300 K

Da denkbar war, daß die für die niederfrequente CO-Bande verantwortlich gemachte Bildung der Pt-Carbonyle und die mit ihnen verbundene Restrukturierung der Oberfläche bevorzugt von Defektplätzen ausgehen könnte [1, 113], wurde die saubere Oberfläche bei Raumtemperatur 30 min lang mit Ar^+ -Ionen gesputtert (Argondruck 2×10^{-4} mbar, Strahlenergie 1 kV), aber danach nicht ausgeheilt. Die Anwesenheit der so erzeugten Defekte ließ sich in TPD-Spektren nachweisen. In Abbildung 4.3c ist eine an dem gesputterten Kristall gemessene TPD-Belegungsserie gezeigt. Die durch das Sputtern induzierten Defekte der Oberfläche verursachen ein Desorptionssignal, das in Form einer Schulter des

regulären Desorptionspeaks (vgl. Abbildung 4.1c) bei höheren Temperaturen auftritt und damit eine größere Bindungsenergie des auf/an Defekten adsorbierten CO anzeigt. In den SFG-Spektren der gesputterten Oberfläche in den Abbildungen 4.3a,b findet sich als kleiner Unterschied zu denen der wohlgeordneten Oberfläche in den Abbildungen 4.1a,b, das Auftreten einer niederfrequenten Schulter bei niedrigen Bedeckungen. Dies ist im Einklang mit Untersuchungen an rauhen und gestuften Oberflächen [124, 125, 127, 63, 128] und Rechnungen von Greenler et al. [129], die für niedriger koordinierte Pt-Atome eine kleinere Schwingungsfrequenz des auf ihnen adsorbierten, terminalen CO ergeben, z.B. für einen Stufenplatz gegenüber einem Terrassenplatz eine um 9 cm^{-1} niedrigere [130]. Für hohe Belegungen und schließlich hohe Drücke bis 200 mbar war die einzige detektierbare Schwingungsspezies wiederum ausschließlich on-top-CO.

4.4 Zusammenfassung

Die von uns bei Temperaturen von 300 K und 400 K durchgeführten Hochdruckexperimente fanden als einzige Schwingungsspezies linear gebundenes CO. Eine etwaige, niederfrequente, signalschwache, breite, mglw. mit Pt-Carbonylen im Zusammenhang stehende Bande konnte auf der wohlgeordneten Pt(111)-Oberfläche bei 300 K nicht detektiert werden und auch nicht durch eine höhere Temperatur oder eine größere Anzahl von Defekten induziert werden. Eine Signalreduktion des on-top-Peaks wurde nur dann gefunden, wenn keine Gasphasenkorrektur durchgeführt worden war. In späteren Experimenten von Somorjai und Mitarbeitern, bei denen kürzere Weglängen in der Gasphase und ein verbessertes Gasphasenkompensationsschema verwendet wurden [3], konnte bei einem Druck von 400 Torr ein intensives Signal von linear gebundenem CO detektiert werden, nach ihren eigenen Angaben war das vorher festgestellte Verschwinden dieser Spezies und „weitere Features“ durch die Gasphasenabsorption verursacht. Ob die massive Signalabnahme des on-top-Peaks in den Messungen von Härle et al. [113] auf die Gasphasenabsorption zurückzuführen ist, erscheint fraglich, da die Autoren ausdrücklich von einer entsprechenden Korrektur schreiben. Jedoch nehmen etwaige Fehler in einer solchen Korrektur mit der Wegstrecke in der Gasphase und der damit verbundenen Vergrößerung der Absorption zu. Auf die Problematik der Gasphasenabsorption und die Anwendbarkeit des Lambert-Beer-Gesetzes in SFG-Untersuchungen wird in den Kapiteln 5 und 6 nochmals näher eingegangen.

Die Untersuchung am System CO/Pt(111) hat damit gezeigt, daß die Interpretation von in den Spektren detektierten Resonanzen als Hochdruckspezies nur innerhalb gewisser Grenzen erfolgen kann, insbesondere dann, wenn diese in einem Frequenzbereich auftreten, der durch eine starke Absorption der Gasphase beeinträchtigt wird.

4.5 Messungen bei 160 K und 230 K

Am System CO/Pt(111) wurden noch weitere Untersuchungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, die hier nicht ausführlich diskutiert werden (s. [2]). In Hochdruck-

messungen bei 230 K fand sich ebenfalls nur ein Signal von terminal gebundenem CO, vergleichbar mit dem der 300 K-Serie. Bei Drücken oberhalb von 50 mbar wurde in Hochdruckmessungen bei 160 K eine niederfrequente Schulter des on-top-Signals bei ca. 2086 cm^{-1} gemessen, die bei hohen Drücken deutlich intensiver wurde als das reguläre Signal. Diese rotverschobene Spezies wurde auf nicht durch die verwendete Kühlfalle im Gasrechen zurückgehaltenes Wasser in der Hochdruckgasphase zurückgeführt, das unterhalb der Wasserdesorptionstemperatur auf der Oberfläche akkumuliert wurde. In der Tat konnte unter UHV-Bedingungen durch die Koadsorption von CO und Wasser eine reversible Rotverschiebung des regulären CO-Peaks induziert werden. Spätere Hochdruckexperimente wurden daher, um mögliche Probleme zu vermeiden, immer deutlich oberhalb der Wasserdesorptionstemperatur vorgenommen.