

# Kapitel 7

## Die Messungen an Pt(111)

Die Adsorption von CO auf Platineinkristallen ist ein bereits vielfach untersuchter Prozess [80, 82, 96]. Besonders die schwingungsspektroskopische Untersuchung dieses chemischen Systems hat dabei große Aufmerksamkeit erfahren [86, 97, 91, 90]. Zwar wurden die meisten IRAS- EELS- und SFG-Studien bisher bei geringen CO-Belegungen unter UHV-Bedingungen durchgeführt, es existieren aber auch SFG-Messungen bei hohen CO-Drücken [39, 83, 36] und in Flüssigkeiten [98]. Besonders interessant für die Durchführung von Hochdruckexperimenten ist die Pt(111)-Oberfläche, da in [83] eine durch den hohen CO-Druck begünstigte Rekonstruktion der (111)-Oberfläche und eine damit verbundene Platincarbonylbildung berichtet wird, welche im SFG-Spektrum sichtbar ist.

Während der Messungen auf dem Ni(100)-Einkristall (Abschnitt 6) stellte sich heraus, dass diese Oberfläche wegen der starken Wechselwirkungen mit Kohlenstoff nicht für Messungen unter hohem CO-Druck geeignet ist. Die Leistungsfähigkeit des aufgebauten SFG-Systems auch bei hohen Gasdrücken wird daher mit Messungen der CO-Adsorption auf einem Pt(111)-Einkristall demonstriert.

### 7.1 TPD-Messungen

Nach der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Präparation des Pt(111)-Probenkristalls wurden zur Kalibrierung der CO-Belegung der Oberfläche zunächst TPD-Spektren gemessen. Diese sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Es ist ein einzelnes Maximum der CO-Desorption zu beobachten, welches sich bei höheren CO-Bedeckungen von einer

Temperatur von  $T=435\text{ K}$  zu einer Temperatur von  $T=410\text{ K}$  verschiebt. Diese Verschiebung lässt sich auf die repulsive Dipol-Dipol-Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander zurückführen. Bei einer Sättigungsbelegung lässt sich nach Redhead (siehe Abschnitt 4.1) eine Adsorptionsenergie des CO auf der Pt(111)-Oberfläche von  $1.12\text{ eV}$  berechnen. In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen [86, 87] wurde im Falle einer Sättigungsbelegung eine  $c(4\times 2)$ -Überstruktur im LEED-Bild beobachtet. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Sättigungsbelegung auf einer Pt(111)-Oberfläche einer Belegung von  $\Theta = 0.5$  entspricht [87]. Abbildung 7.2 zeigt die aus diesen Daten berechnete Abhängigkeit der CO-Belegung der Oberfläche von der CO-Dosierung. Zur Vorbereitung der weiter unten erläuterten SFG-Messungen auf

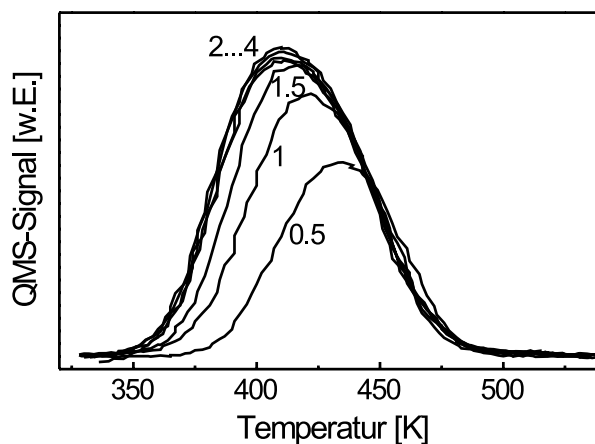


Abbildung 7.1: TPD-Spektren der CO-Desorption von der sauberen Pt(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen CO-Belegungen. Die jeweilige CO-Dosierung ist in L angegeben.

einer defektreichen Oberfläche (siehe Abschnitt 5.2) wurden ebenfalls TPD-Spektren gemessen, welche in Abbildung 7.3 zu sehen sind. Es ist ein zweites Desorptionsmaximum bei einer Temperatur von  $T=495\text{ K}$  zu erkennen, welches auf die CO-Adsorption an Defektplätzen zurückzuführen ist. Eine quantitative Auswertung der Abhängigkeit der CO-Belegung von der Dosierung wurde für den Fall der defektreichen Oberfläche nicht vorgenommen.

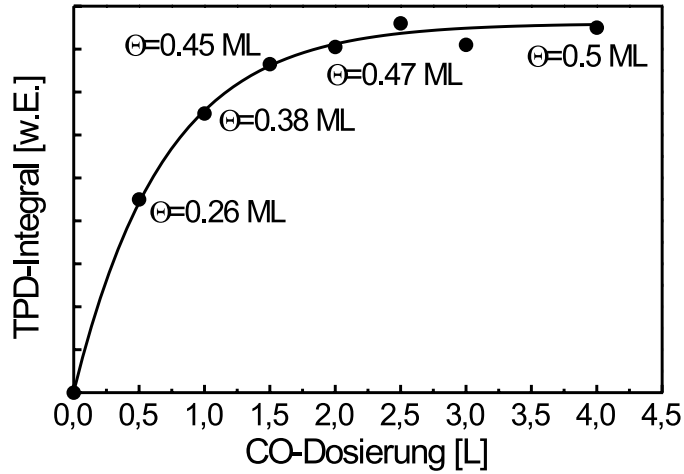


Abbildung 7.2: Abhängigkeit des Integrals der CO-Desorption von Pt(111) von der CO-Dosierung. Die Zahlen innerhalb des Graphs geben die relative CO-Belegung in ML an.

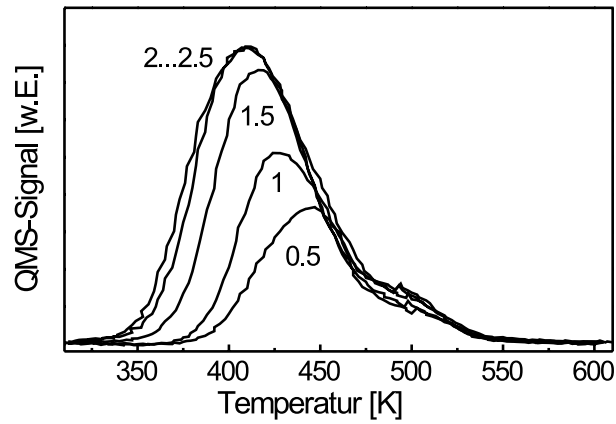


Abbildung 7.3: TPD-Spektren der CO-Desorption von der defektreichen Pt(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen CO-Belegungen. Die jeweilige CO-Dosierung ist in L angegeben.

## 7.2 SFG-Messungen

### 7.2.1 Der nichtresonante Hintergrund

Das von der sauberen Pt(111)-Oberfläche stammende nichtresonante SFG-Signal ist über den gemessenen Wellenlängenbereich konstant. Die Stärke dieses Signals ist vergleichbar der Stärke des von der reinen Ni(100)-Oberfläche stammenden nichtresonanten SFG-Signals (siehe Abschnitt 6.2). Ein Einfluss auf die Linienform der gemessenen SFG-Signale bei vorhandener CO-Belegung ist allerdings festzustellen. Der Einfluss des nichtresonanten Hintergrunds auf die Lage der Signalmaxima liegt aber, wie in Abschnitt 4.2 näher erläutert, innerhalb des Rahmens der Genauigkeit der Wellenlängeneichung ( $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ ) und ist somit vernachlässigbar.

### 7.2.2 Die SFG-Messungen von CO auf Pt(111)

#### Messungen auf der sauberen Oberfläche bei 300 K

Nach der Kalibrierung der CO-Belegung mittels TPD-Messungen wurden zunächst SFG-Spektren von auf der Pt(111)-Oberfläche adsorbiertem CO bei einer Temperatur von  $T=300 \text{ K}$  gemessen. Abbildung 7.4 zeigt die unter UHV-Bedingungen gemessenen SFG-Spektren für unterschiedliche CO-Bedeckungen der Oberfläche. Es ist ein einzelnes Signalmaximum zu erkennen, dass mit steigender CO-Bedeckung an Intensität gewinnt und dessen Energie sich mit ebenfalls steigender CO-Bedeckung von  $2081 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Bedeckung von  $\Theta=0.26 \text{ ML}$  zu  $2090 \text{ cm}^{-1}$  bei einer Bedeckung von  $\Theta=0.5 \text{ ML}$  hin verschiebt. Diese Verschiebung ist auf die repulsive Dipol-Dipol-Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander zurückzuführen [65]. Dieses Signalmaximum kann dem ontop<sup>1</sup>-gebundenen CO zugeordnet werden, die Energie des Maximums stimmt sehr gut mit in der Literatur dokumentierten IRAS- und EELS-Messungen überein [88, 89, 90, 86]. Ein weiteres Maximum bei niedrigeren Energien, welches von bridge-gebundenem CO herrühren kann, wurde nicht beobachtet. Dieses steht im Gegensatz zu diesen IRAS- und EELS-Messungen. In anderen SFG-Studien der Adsorption von CO auf Pt(111) [91, 83] dagegen wurden stets nur sehr geringe Signalstärken bei für bridge-gebundenem CO typischen Energien gefunden. Dies lässt darauf schließen, dass der Wirkungsquerschnitt für die Messung der C-O-Schwingung

---

<sup>1</sup>Zur Definition von ontop- und bridge-Bindung siehe Abschnitt 6.

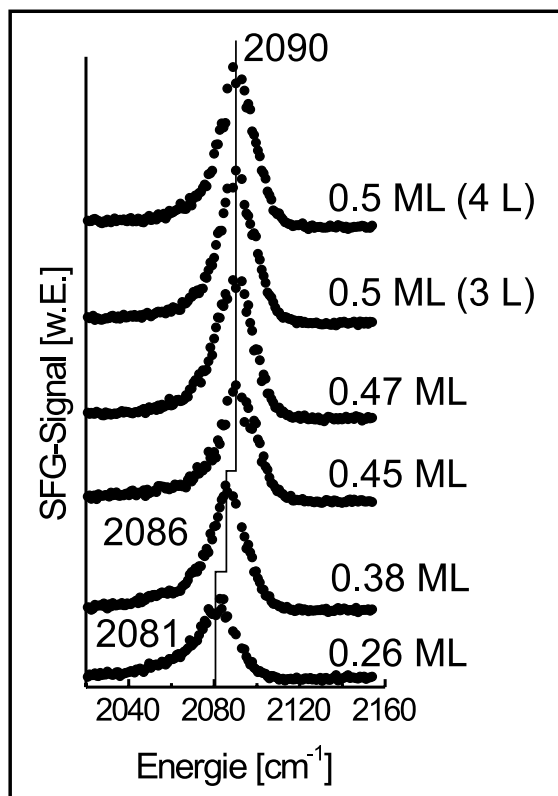


Abbildung 7.4: SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei verschiedenen Belegungen der Oberfläche, gemessen bei einer Temperatur von 300 K.

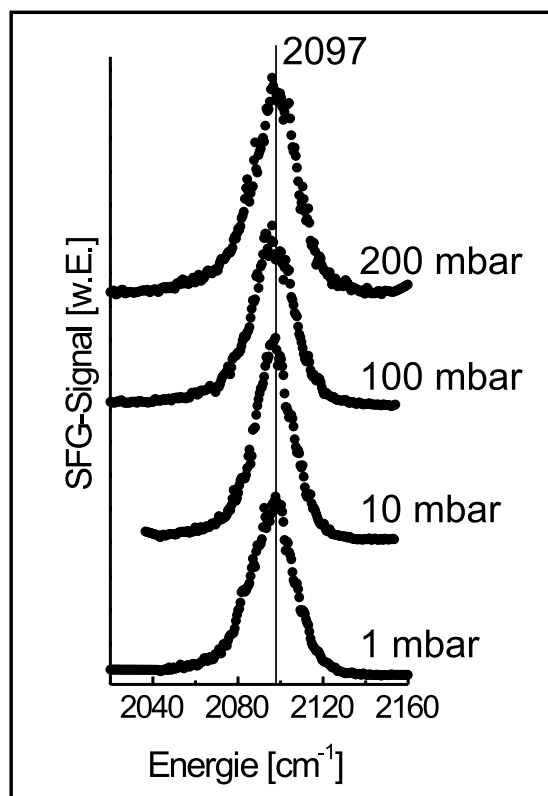


Abbildung 7.5: SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 300 K.

von bridge-gebundenem CO mit Hilfe der SFG-Spektroskopie sehr gering ist. Zusätzlich ist die Pulsenergie des infraroten Lichts beim hier verwendeten Lasersystem unterhalb von  $1900\text{ cm}^{-1}$  sehr gering. Die Kombination aus diesen beiden Effekten begründet die Unsichtbarkeit eines möglichen Signals von bridge-gebundenem CO.

Nach den Messungen unter UHV-Bedingungen wurden SFG-Messungen bei hohen CO-Drücken durchgeführt. In Abbildung 7.5 sind die gemessenen SFG-Spektren dargestellt. Auch bei CO-Drücken bis zu 200 mbar ist nur ein Signalmaximum zu erkennen. Dies steht im Widerspruch zu der einzigen weiteren in der Literatur dokumentierten SFG-Messung der CO-Adsorption auf Pt(111) unter hohen CO-Drücken [83]. In dieser Veröffentlichung wird bei gleicher Temperatur und CO-Drücken oberhalb von 10 mbar ein sukzessives Verschwinden des Signalmaximums bei  $2097\text{ cm}^{-1}$  und dem Entstehen eines anderen Signalmaximums bei  $\sim 2080\text{ cm}^{-1}$  in einem Druckbereich bis 250 mbar berichtet. Oberhalb von 250 mbar verschwindet auch dieses Signalmaximum wieder,

stattdessen entsteht eines bei einer Energie von  $2045 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses Verhalten konnte trotz vielfacher Wiederholung des Experiments nicht beobachtet werden. Zur Klärung dieser Diskrepanz wurden die folgenden Experimente durchgeführt.

### Messungen bei 400 K

Als Erklärung des in [83] beschriebenen Verhaltens der CO-Adsorption bei hohen CO-Drücken wird eine Rekonstruktion der (111)-Oberfläche und die durch diese Rekonstruktion in Verbindung mit hohem CO-Druck induzierte Ausbildung von Platincarbonylspezies vorgeschlagen. Die Rekonstruktion einer Einkristalloberfläche wird durch höhere Temperaturen begünstigt [67]. Daher wurden SFG-Messungen bei einer Tem-

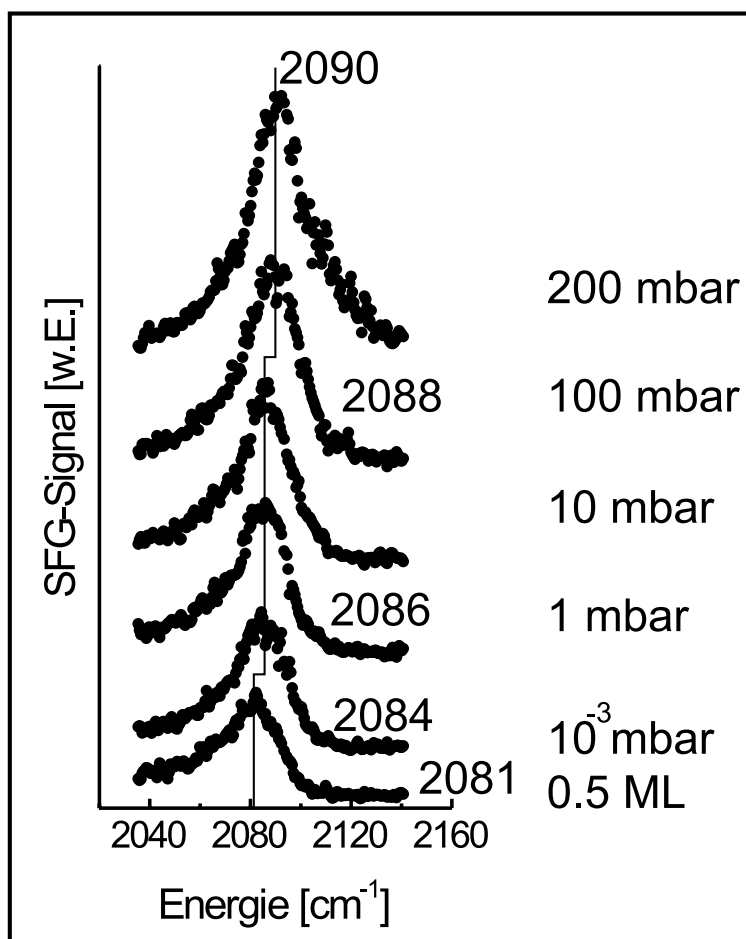


Abbildung 7.6: SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 400 K.

peratur von  $T=400$  K, bei der sich gemäß den TPD-Spektren (Abbildung 7.1) auch bei niedrigen Drücken noch große CO-Mengen auf der Oberfläche befinden, und bei hohen CO-Drücken durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 7.6 zu sehen. Auch bei einer Temperatur von  $T=400$  K ist nur ein Signalmaximum zu erkennen. Dieses verschiebt sich wie im Falle der Messungen bei  $T=300$  K mit steigendem Druck hin zu höheren Energien. Die höchste erreichte Energie des Signalmaximums liegt allerdings nur bei  $2090\text{ cm}^{-1}$ . Dies kann mit dem von Persson et al. vorgeschlagenen Modell [66] erklärt werden, nach dem bei höheren Temperaturen eine Verschiebung der Energie der C-O-Schwingung des ontop-gebundenen CO hin zu der Energie der C-O-Schwingung des bridge-gebundenen CO existiert. Eine Rekonstruktion der Oberfläche kann dagegen nicht nachgewiesen werden.

### Messungen auf einer defektreichen Oberfläche bei 300 K

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit der Diskrepanz zwischen den hier durchgeführten und den in [83] beschriebenen Messungen ist das Vorhandensein vieler Defekte auf der Pt(111)-Oberfläche. An Defektplätzen gebundenes CO hat in vielen Fällen eine andere Energie der C-O-Schwingung als das CO, welches an reguläre Oberflächenplätze gebunden ist [36]. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde, wie in Abschnitt 5.2 beschrieben, eine defektreiche Pt(111)-Oberfläche präpariert und auf dieser SFG-Messungen bei einer Kristalltemperatur von  $T=300$  K durchgeführt. Dass eine hohe Defektdichte auf dieser Oberfläche vorhanden ist, lässt sich aus den in Abbildung 7.3 dargestellten TPD-Spektren ersehen. Die aus diesen Messungen resultierenden SFG-Spektren sind in den Abbildungen 7.7 und 7.8 gezeigt. Bei geringen CO-Belegungen der Oberfläche ( $\Theta \leq 0.38$  ML) ist eine Verbreiterung der Linienform des SFG-Spektrums relativ zu dem auf der defektfreien Oberfläche aufgenommenen zu beobachten. Dies ist auf die Adsorption von CO-Molekülen an Defektplätzen zurückzuführen. Aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens des benutzten Lasersystems (siehe Abschnitt 3.1) können C-O-Schwingungsenergieunterschiede von an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen gebundenen CO-Molekülen nicht detektiert werden. Bei CO-Belegungen  $\Theta > 0.38$  ML ist kein signifikanter Unterschied zwischen den auf den unterschiedlichen Oberflächen gemessenen Spektren mehr zu erkennen. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit bekannten Messungen an defektreichen Pt(111)-Oberflächen [91]. Ein Zusammenhang zwischen der Defektdichte der Oberfläche und dem Hochdruckverhalten der CO-Adsorption konnte nicht festgestellt werden.

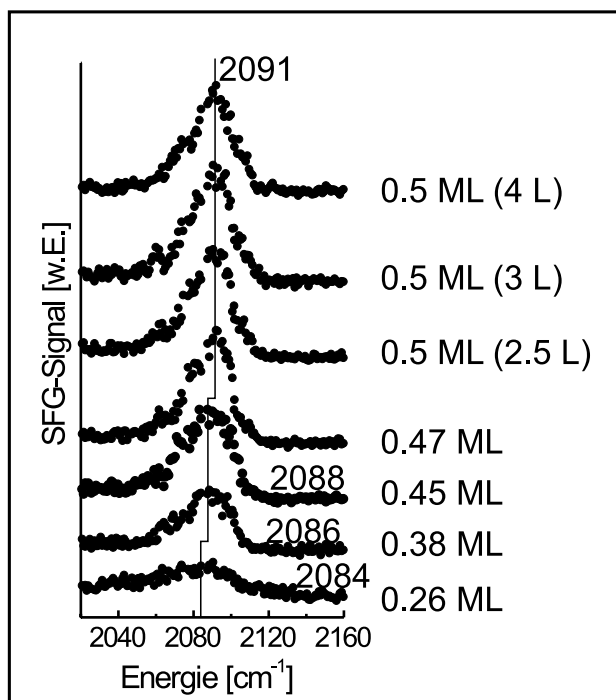


Abbildung 7.7: SFG-Spektren von CO auf der defektreichen Pt(111)-Oberfläche bei verschiedenen Belegungen, gemessen bei einer Temperatur von 300 K.

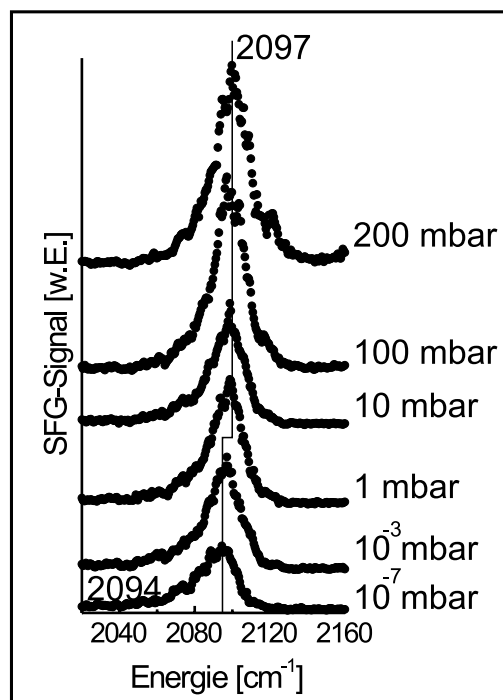


Abbildung 7.8: SFG-Spektren von CO auf der defektreichen Pt(111)-Oberfläche bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 300 K.

### Messungen bei 230 K

Zur weiteren Untersuchung der CO-Adsorption auf der Oberfläche wurden SFG-Messungen bei Temperaturen von  $T=230$  K durchgeführt. In den Abbildungen 7.9 und 7.10 sind die bei  $T=230$  K gemessenen SFG-Spektren dargestellt. Es sind keine wesentlichen Unterschiede zu den Messungen bei  $T=300$  K erkennbar.

### Messungen bei 160 K

Abbildung 7.11 zeigt die bei einer Temperatur von  $T=160$  K unter UHV-Bedingungen gemessenen SFG-Spektren. Da bei der Messung der zur Kalibrierung der CO-Belegung notwendigen TPD-Spektren eine CO-Dosierung stets bei 230 K vorgenommen wurde, ist diese Eichung für eine Temperatur von  $T=160$  K nicht gültig. Aus diesem Grunde



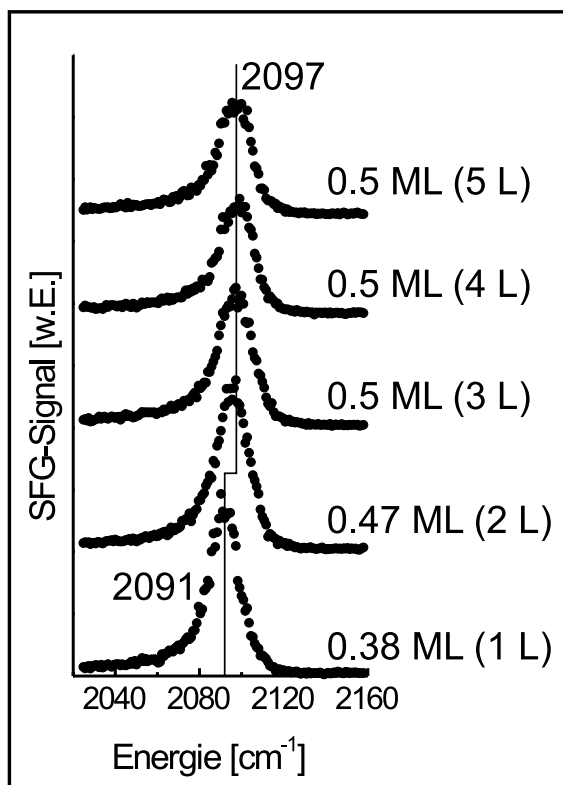


Abbildung 7.9: SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei verschiedenen Belegungen der Oberfläche, gemessen bei einer Temperatur von 230 K.

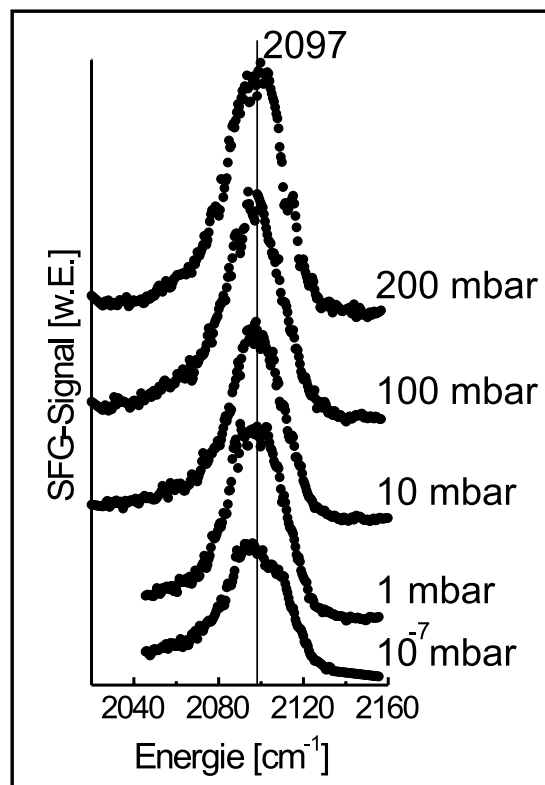


Abbildung 7.10: SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei verschiedenen CO-Drücken, gemessen bei einer Temperatur von 230 K.

sind in Abbildung 7.11 die jeweiligen CO-Dosierungen und nicht die relativen Belegungen angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass bereits bei einer Dosierung von 1 L eine Sättigung der Oberfläche mit CO erreicht ist, die SFG-Spektren verändern sich bei höherer CO-Dosierung nicht mehr. Dies lässt sich auf eine höhere Adsorptionswahrscheinlichkeit des CO bei niedrigen Temperaturen zurückführen. Diese Erhöhung des Adsorptionskoeffizienten wurde auch in [90] gefunden. Wiederum ist nur ein Signalmaximum vorhanden, das im Vergleich zu bei höheren Temperaturen gemessenen SFG-Spektren zu einer höheren Energie der C-O-Streckschwingung hin verschoben ist, was sich erneut durch das von Persson et al. vorgeschlagene Modell [66] begründen lässt. Die bei einer Temperatur von  $T=160$  K unter UHV-Bedingungen gemessenen SFG-Spektren haben die geringsten Halbwertsbreite aller im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen SFG-Spektren. Diese beträgt  $17 \text{ cm}^{-1}$  und liegt damit etwas unter der Gerätespezifikation des OPA (siehe Abschnitt 3.1). Die Halbwertsbreite bleibt bis zu

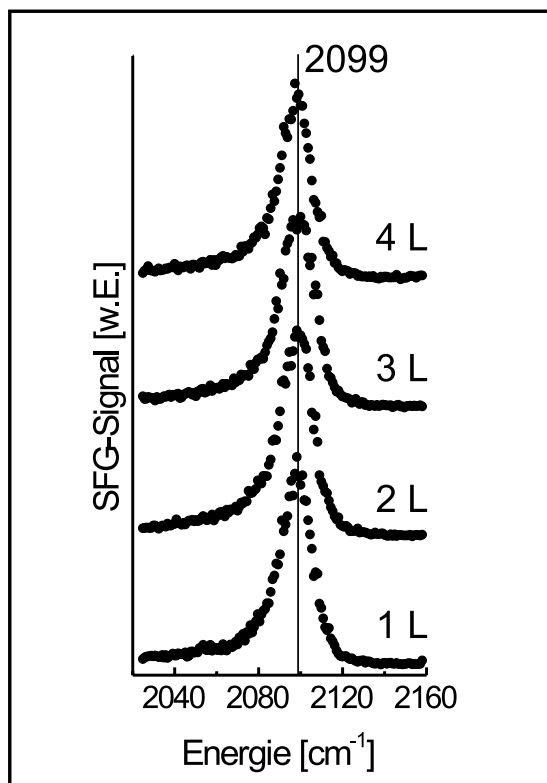


Abbildung 7.11: SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei unterschiedlichen CO-Dosierungen gemessen bei einer Temperatur von 160 K.

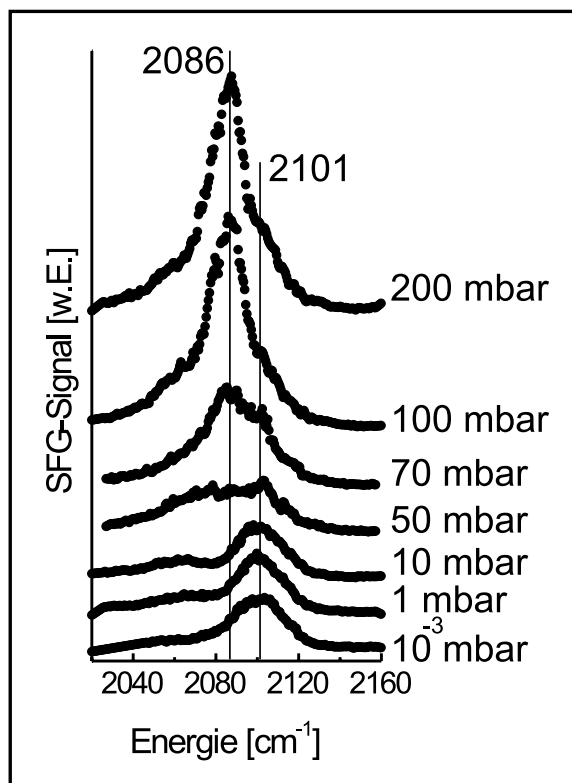


Abbildung 7.12: SFG-Spektren von CO auf Pt(111) bei verschiedenen CO-Drücken gemessen bei einer Temperatur von 160 K.

einem CO-Druck von 10 mbar weitgehend konstant, was im Widerspruch zu in verschiedenen Veröffentlichungen [83, 36] vorgeschlagenen Modellen steht, wonach sich bei hohen CO-Bedeckungen eine inkommensurable CO-Lage auf der Pt(111)-Oberfläche ausbildet. Das in diesem Falle eintretende Fehlen von definierten CO-Adsorptionsplätzen sollte zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite führen.

Bei CO-Drücken oberhalb von 10 mbar verändert sich das Verhalten der CO-Adsorption auf der Pt(111)-Oberfläche dramatisch. Dies wird in Abbildung 7.12 deutlich. Neben dem bei einer C-O-Schwingungsenergie von 2101 cm<sup>-1</sup> liegenden Signalmaximum entsteht mit steigendem CO-Druck ein weiteres Maximum, dessen Intensität die des ersten Maximums um den Faktor drei übertrifft. Die energetische Position dieses Maximums bei 2086 cm<sup>-1</sup> ist vergleichbar mit der in [83] beschriebenen Position im Bereich zwischen 10 mbar und 250 mbar. Da dieses Verhalten erst bei Temperaturen unterhalb von  $T = 170$  K auftritt, wurde zu dessen Erklärung auch die Adsorption

anderer Substanzen an der Oberfläche in Betracht gezogen. Wie bereits in Abschnitt 5.4 beschrieben, können auch geringste Verunreinigungen des verwendeten CO in Bereichen, die mit den hier zur Verfügung stehenden Mitteln nicht mehr nachgewiesen werden können, bei hohen Gasdrücken zu signifikanten Konzentrationen führen. Im Folgenden wurde insbesondere die mögliche Verunreinigung des CO-Gases durch Wasser, welches trotz dem Einsatz einer Kühlfalle zur Gasreinigung im CO vorhanden sein kann, untersucht. In [27] wird die Adsorption von Wasser an einer Pt(111)-Oberfläche ausführlich beschrieben. In TPD-Spektren dieses Systems werden zwei Desorptionsmaxima gezeigt: eines bei einer Temperatur von  $T=162\text{ K}$ , welches einer Multilagen-desorption zugeordnet wird, das Zweite bei  $T=171\text{ K}$ , welches als Desorption einer direkt an die Platinoberfläche gebundenen Monolage gekennzeichnet wird.

Nach der Messung von SFG-Spektren unter Hochdruckbedingungen bei  $T=160\text{ K}$  wur-

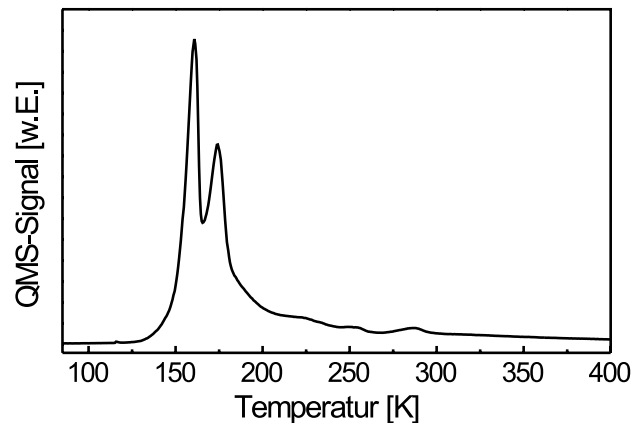


Abbildung 7.13: TPD-Spektrum der Wasserdesorption von der Pt(111)-Oberfläche unmittelbar nach einer SFG-Messung unter Hochdruckbedingungen.

de die Messkammer bis auf einen Druck von  $10^{-5}$  mbar abgepumpt und der Probenkristall dann auf  $90\text{ K}$  gekühlt, anschließend wurde die Probe in die obere UHV-Kammer transferiert, wo ein Druck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar herrschte. Nun wurde das in Abbildung 7.13 gezeigte TPD-Spektrum mit den für den Nachweis von Wasser notwendigen Einstellungen (Masse= $18\text{ amu}$ ) gemessen. Das Spektrum reproduziert perfekt das in [27] gezeigte TPD-Spektrum der Desorption von Wasser von der Pt(111)-Oberfläche mit den beiden genannten Desorptionsmaxima. Um den Einfluss des Wassers auf die CO-Adsorption auch bei niedrigen Belegungen zu untersuchen, wurden die in Ab-

bildung 7.14 gezeigten SFG-Messungen durchgeführt. Zunächst wurde bei  $T=160$  K auf die saubere Pt(111)-Oberfläche eine CO-Sättigungsbelegung dosiert und ein SFG-Spektrum gemessen, welches mit den in Abbildung 7.11 dargestellten übereinstimmt. Dann wurden zusätzlich 5 L Wasser dosiert und erneut ein SFG-Spektrum gemessen. Das Signalmaximum dieses Spektrums hat sich von einer Energie von  $2099\text{ cm}^{-1}$  zu einer Energie von  $2084\text{ cm}^{-1}$  verschoben, ein Maximum bei  $2099\text{ cm}^{-1}$  ist im Gegensatz zu den Messungen bei hohen CO-Drücken nicht mehr vorhanden. Im Anschluss wurde der Probenkristall auf eine Temperatur von  $T = 230$  K erwärmt und ein weiteres SFG-Spektrum gemessen. Das Signalmaximum liegt nun bei  $2097\text{ cm}^{-1}$ , die Intensität des Maximums hat relativ zum ersten Spektrum geringfügig abgenommen. Diese Messungen stimmen sehr gut mit den in [97] berichteten IRAS-Messungen der Wechselwirkung von CO und Wasser auf Pt(111) überein.

Unter UHV-Bedingungen hat eine CO-Sättigungsbelegung einen Belegungsgrad von  $\Theta = 0.5$ , d. h. die Hälfte aller Pt-Oberflächenatome ist von einem CO-Molekül besetzt. Das Wasser hat also ausreichend Platz, sich ebenfalls an der Oberfläche anzulagern. Durch Wechselwirkungen zwischen dem CO und dem Wasser wird die C-O-Schwingungsfrequenz energetisch verschoben. Desorbiert das Wasser wieder von der Oberfläche oberhalb von  $170$  K, wird die C-O-Schwingung nicht mehr beeinflusst, und ihre Energie stimmt mit dem ursprünglichen Wert überein. Da bei der Desorption des Wassers auch geringe Mengen des CO desorbiert werden, wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen schwächer, und die C-O-Schwingungsenergie nimmt leicht ab. Bei CO-Drücken oberhalb von  $10^{-4}$  mbar ist die Pt(111)-Oberfläche vollständig mit CO belegt ( $\Theta = 1$ ), so dass das Wasser nicht mehr direkt an der Oberfläche adsorbieren kann. Daher ist auch bei hohen Wasserkonzentrationen stets eine ungestörte C-O-Schwingung zu beobachten. Es bildet sich jedoch oberhalb des CO eine schwach gebundene Eisschicht, in die weiteres CO definiert eingebaut wird. Das erklärt den starken Anstieg des SFG-Signals mit steigendem CO- (und Wasser-) Druck. Ein regelmässiger Einbau der CO-Moleküle in die Eisschicht ist aufgrund der Dipoleigenschaften beider beteiligter Moleküle möglich. Wird der CO-Druck unter  $10^{-4}$  mbar verringert, so desorbiert von der Oberfläche ein Teil des CO und das Wasser kann sich anlagern. Daher kann in einem danach aufgenommenen TPD-Spektrum das oben beschriebene Verhalten der Wasserdesorption beobachtet werden.

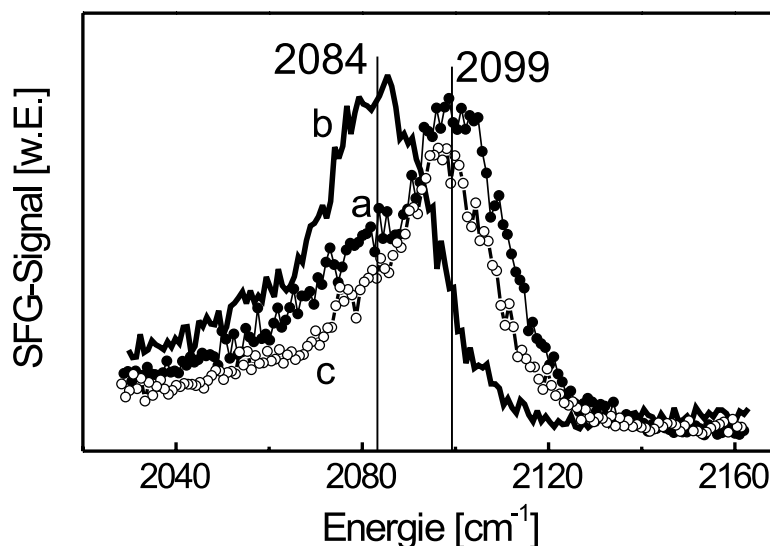


Abbildung 7.14: SFG-Spektren der CO-Adsorption auf Pt(111): a) bei 160 K mit 5 L CO; b) bei 160 K nach der Dosierung von 5 L Wasser; c) unmittelbar danach bei 230 K.

### 7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Adsorption von CO auf Pt(111) wurde von einer Adsorbatbedeckung des Probenkristalls von  $\Theta=0.26$  ML bis hin zu CO-Drücken von 200 mbar mittels der SFG-Spektroskopie untersucht. Bei geringen CO-Belegungen zeigt sich ein mit steigender CO-Belegung an Intensität gewinnendes Signalmaximum bei etwa  $2090\text{ cm}^{-1}$ . Dieses kann in sehr guter Übereinstimmung mit veröffentlichten Ergebnissen dem auf den atop-Oberflächenplätzen gebundenen CO zugeordnet werden. Ein dem bridge-gebundenen CO zuzuordnendes Signalmaximum konnte im Gegensatz zu EELS- und IRAS-Messungen nicht detektiert werden. In der Literatur dokumentierte SFG-Messungen beschreiben das zu erwartende Signal des bridge-gebundenen CO stets als sehr klein. In Verbindung mit den hier benutzten schwachen Intensitäten des infraroten Lichts kann diese fehlende Detektion erklärt werden. Das beobachtete Signalmaximum des atop-gebundenen CO verschiebt sich in Abhängigkeit von Oberflächenbelegung und Temperatur von minimal  $2081\text{ cm}^{-1}$  bei  $\Theta=0.26$  ML und  $T=300\text{ K}$  bis hin zu maximal  $2101\text{ cm}^{-1}$  bei einem Druck von 200 mbar und  $T=160\text{ K}$ . Während eine Vergrößerung der Oberflächenbelegung aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung der

CO-Moleküle eine Verschiebung hin zu höheren Energien bewirkt, resultiert aus einer Erhöhung der Temperatur eine Verringerung der Energie der C-O-Schwingung. Alle unter UHV-Bedingungen gemessenen SFG-Spektren stehen in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von EELS- und IRAS-Messungen. Die aus den Messungen einer CO-Sättigungsbelegung bei  $T=190$  K hervorgegangenen Spektren haben die geringste Halbwertsbreite aller im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren. Diese beträgt  $17 \text{ cm}^{-1}$ .

Die bei einer Kristalltemperatur von  $T=300$  K und einem Druck oberhalb von 10 mbar gemessenen Spektren weisen deutliche Unterschiede zu den unter vergleichbaren Bedingungen von Somorjai et al. gemessenen Ergebnissen [83] auf. Zur Aufklärung dieser Diskrepanzen wurden SFG-Messungen in unterschiedlichen Druck- und Temperaturbereichen und auf unterschiedlich präparierten Pt(111)-Oberflächen durchgeführt. Eine in [83] dargestellte Verschiebung des Signalmaximums hin zu einer Energie von  $\sim 2080 \text{ cm}^{-1}$  wird dort mit einer Rekonstruktion der Pt(111)-Oberfläche unter hohem CO-Druck erklärt. Bei den hier durchgeführten Messungen konnten keinerlei Hinweise auf eine solche Rekonstruktion, auch nicht bei höheren Temperaturen, gefunden werden. Messungen auf einer defektreichen Oberfläche bei  $T=300$  K, sowie Messungen auf der sauberen Oberfläche bei  $T=230$  K, unterscheiden sich ebenfalls nicht signifikant von den Messungen bei  $T=300$  K auf der sauberen Oberfläche. Die Messungen bei  $T=160$  K und Drücken oberhalb von 10 mbar zeigen deutliche Veränderungen der Spektren. Mit zunehmendem CO-Druck entsteht ein weiteres Signalmaximum bei  $2086 \text{ cm}^{-1}$ , dessen Intensität die des ursprünglichen Maximums um den Faktor drei übersteigt. Dieses zusätzliche Maximum kann durch unmittelbar nach den Hochdruckmessungen durchgeführte TPD-Messungen auf ein an der Oberfläche adsorbiertes Gemisch aus CO und Wasser, welches als Verunreinigung im CO vorliegt, zurückgeführt werden. Dieses Gemisch aus Wasser und CO wird bei hohen Drücken oberhalb einer CO-Bedeckung der Oberfläche in einer regelmäßigen Struktur adsorbiert, worauf die geringe Halbwertsbreite dieses Signalmaximums hinweist. Durch die CO-Wasser-Wechselwirkung wird die C-O-Bindung gelockert und somit die C-O-Schwingungsfrequenz zu niedrigeren Energien verschoben. Bei CO-Wasser-Koadsorptionsmessungen unter UHV-Bedingungen konnte die energetische Lage des Signalmaximums der C-O-Schwingung bei der Wechselwirkung mit Wasser bestätigt werden. In diesem Falle scheint das Gemisch direkt auf der Oberfläche zu adsorbieren, da kein Signal vom ungestörten CO beobachtet wurde. Die hier dargestellten Ergebnisse sind in [99] veröffentlicht.