

Kapitel 5

Strukturen von Alkalimetallen auf Pt(111)

5.1 Einleitung

Die ersten theoretischen Betrachtungen zur Interpretation der Adsorption von Alkalimetallen auf Metalloberflächen wurden von Gurney und Langmuir [33] angestellt. Das sogenannte Gurney-Modell nimmt an, daß das Alkalimetallatom einen Teil seiner *s*-Elektronen an das Substrat abgibt. Dies führt zu der Entstehung einer Dipolschicht aus dem Adsorbat und seinem Bildipol. Experimentell wird dies durch Untersuchungen der Austrittsarbeit bestätigt, die belegen, daß Adsorbate geringerer Elektronegativität die Austrittsarbeit senken, elektronegativere diese erhöhen. Quantenmechanisch kann dieser Vorgang beschrieben werden, daß die bei der Alkalimetalladsorption beobachtete Austrittsarbeiterniedrigung dadurch zustande kommt, daß die *s*-Orbitale der Alkalimetalladatome mit den *d*-Orbitalen des Substrats wechselwirken und sich neue Energieniveaus ausbilden. Die Austrittsarbeitkurve durchläuft mit zunehmender Bedeckung ein Minimum, um anschließend wieder anzusteigen. Ursache des Anstiegs ist eine gegenseitige Depolarisation der Adatome. Diese

nimmt mit steigender Bedeckung zu. Am Sättigungspunkt dieser Kurve ist anzunehmen, daß der vorwiegend ionisch-kovalente Charakter der Adsorbatbindung einer vorwiegend metallischen Wechselwirkung der Alkaliatome untereinander gewichen ist.

Der Ladungstransfer von den Alkalimetallatomen zum Substrat hin verursacht somit die Ausbildung eines Dipols. Sein Dipolmoment läßt sich nach Helmholtz abschätzen, wenn die geometrischen Parameter bekannt sind. Eine solche Abschätzung stellt zwar nur eine Näherung dar, weil die Ladungsdichte an einer Oberfläche in das Vakuum hineinragt, gibt jedoch trotzdem eine Vorstellung der Ladungsverhältnisse in dem Adsorbatsystem. Es wird dabei folgende Formel verwendet:

$$\delta\phi = -g\pi\mu n_a$$

In diese geht die Änderung der Austrittsarbeit $\delta\phi$ in einer Anordnung von n_a adsorbierten Teilchen ein, welche jeweils durch ein Dipolmoment μ senkrecht zur Oberfläche wirken. Der Faktor g kann je nach verwendetem Modell den Zahlenwert vier oder zwei haben. In dem in dieser Arbeit verwendeten Modell wurde als Länge des Dipols die Distanz zwischen dem Adatom und seinem Bild gewählt, woraus sich $g = 2$ ergibt¹. Das Dipolmoment wird durch folgende Gleichung definiert:

$$\mu = ql$$

wobei q die Ladung und l die Distanz zwischen den beiden Polen des Dipols ist. (Mit $g = 2$ ergibt sich dann $\mu = 2ql$).

Aus dem Gurney-Modell folgt, daß Alkalimetalle auf hochsymmetrischen Plätzen adsorbieren und sich die beobachteten Phasen dadurch auszeichnen, daß die Alkalimetallatome den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen, um die Abstoßung zu minimieren.

¹Wird die Dipollänge als der Abstand zwischen Metalloberfläche und Dipol gewählt, ergibt sich $g=4$.

Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, daß dies nicht in allen Systemen der Fall ist. So wurden auch Strukturen gefunden, bei denen das Alkalimetallatom in eine rekonstruierte Substratoberfläche eingebaut wird.

5.2 Adsorption von K auf Pt(111)

5.2.1 Einleitung

Kalium in Koadsorption mit CO hat als Modellsystem zum Verständnis der Alkalimetall-Koadsorption auf Übergangsmetallen von jeher eine große Bedeutung gehabt [34]. Die ersten Messungen, die typische Charakteristika der Wechselwirkung zwischen den beiden Spezies aufzeigten, wurden vor gut fünfzehn Jahren unternommen [35]. Sowohl die Adsorption von K als alleiniges Adsorbat als auch in Koadsorption mit CO liefert kommensurable Phasen, was dieses System für unsere Untersuchungstechnik zugänglich macht. Eine notwendige Vorbedingung zum Verständnis der Natur der Wechselwirkung und der Promotionseffekte von Alkalimetallen in katalytischen Reaktionen, die CO betreffen, ist jedoch die Kenntnis der genauen geometrischen Struktur der CO-freien Phasen. Diese wurde bisher jedoch noch nicht bestimmt. Bislang wurden lediglich von Müller [36] Cluster-Rechnungen mittels der LDA-Methode für sehr niedrige Bedeckungen unternommen, die als Adsorptionsplatz einen dreifach symmetrischen Lochplatz bestimmten. Aufgrund von Messungen mit diversen (halbquantitativen) Techniken wurde von Lehmann et al. [37] jedoch eine Struktur vorgeschlagen, bei der K (bzw. Na) bei Bedeckungen unterhalb von $\Theta = 0.2$ teilweise in das Pt-Gitter eingebaut wird, und zwar ohne die Überwindung einer nennenswerten Aktivierungsenergie. (Die Bedeckung von $\Theta = 0.33$ entspricht einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase mit einem Alkalimetallatom pro Zelle). EELS und STM Untersuchungen von Hannon et al. [38] haben ebenfalls einen Substitutionsplatz vorgeschlagen. Im Gegensatz zu letzterer Studie wurde jedoch ein aktivierter Prozeß angenommen, der

nur oberhalb von $\Theta = 0.1$ und bei höheren Bedeckungen auftritt sowie einen Bruch von Pt-Pt Bindungen voraussetzt.

Kalium bildet auf Pt(111) insgesamt fünf koinzidenten Phasen: Bei niedriger Bedeckung bildet sich zunächst eine 'Ringstruktur', die in eine (3×3) -Phase übergeht, gefolgt von den $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})-$, $(2 \times 2)-$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-$ und $(3/2 \times 3/2)$ -Phasen. Diese Abfolge kann analog zum Gurney Modell (5.1) dahingehend interpretiert werden, daß das System die elektrostatische K-K Abstoßung zu minimieren versucht. Auch das Vorhandensein einer Mischung von $(2 \times 2)-$ und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Beugungsreflexen im Bedeckungsbereich von $\Theta = 0.25$ bis $\Theta = 0.33$ läßt vermuten, daß eine Kondensation des Adsorbats ungünstig ist. Geometrische Berechnungen, die auf einer elektrostatischen Abschätzung der Energien zum Aufbau von Domänenwandgrenzen basieren, zeigen, daß die Abfolge dieser Phasen wahrscheinlich wird [39].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die geometrischen Strukturen der $(2 \times 2)-$ und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-$ Phasen bestimmt.

5.2.2 Strukturanalyse mittels LEED von K auf Pt(111)

Die Berechnungen wurden mit dem in Kap. 1 beschriebenen Programm ausgeführt. Für die atomaren Potentiale von Pt (Pt atomic potential phase shifts) (bis $l = 11$) wurden Werte aus selbstkonsistenten Bandstrukturrechnungen verwendet. Für Kalium wurden tabellierte Werte aus der Literatur [40] benutzt. In der Strukturanalyse wurden in volldynamischen LEED- Rechnungen die Adsorbatposition und die zwei ersten Pt-Schichtabstände variiert. Die Übereinstimmung wurde mit dem r_{Pendry} und dem r_{DE} r-Faktor quantifiziert. Folgende hochsymmetrische Adsorptionsplätze wurden in Betracht gezogen: die 3-fachen Lochplätze (hcp und fcc), der Brückenplatz und der 'ontop'-Platz. Zusätzlich wurden Substitutionsplätze getestet, wie sie für die Strukturen von Na und K auf Al(111) gefunden wurden. Weiterhin wurde eine Struktur mit einer Substitution von 1/9 der Pt-Atome durch K in der zweiten Schicht und einer Bedeckung von $\Theta_K=1/9$ auf der Oberfläche angenommen.

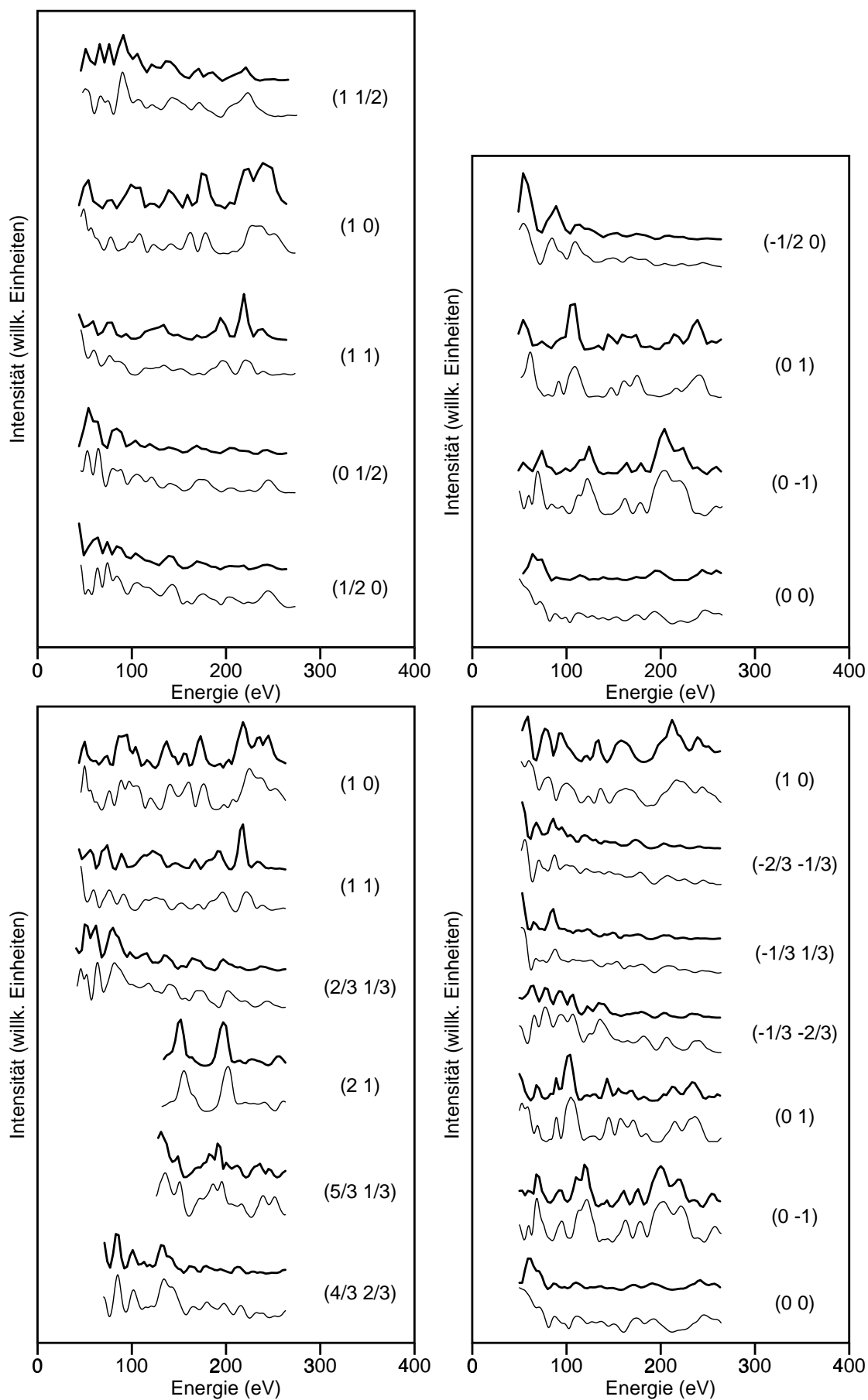


Abbildung 5.1: Vergleich theoretischer (dick) und experimenteller $I(E)$ -Kurven (dünn) für die (2×2) -Struktur (oben) und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (unten). Links jeweils senkrechter Einfall, rechts jeweils bei $\theta = -5^\circ$ und $\varphi = 14^\circ$. Alle $I(E)$ -Kurven für 100 K.

	hcp-Platz	fcc-Platz	Brückenplatz	ontop	in11	in12
(2×2)						
$r_p \angle$	0.40 (0.35)	0.61	0.60	0.69	0.57	0.58
$r_p \perp$	0.38 (0.29)	0.81	0.54	0.60	0.44	0.47
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$						
$r_p \angle$	0.32 (0.22)	0.73	0.59	0.64	0.87	0.69
$r_p \perp$	0.29 (0.24)	0.68	0.71	0.82	0.68	0.61

Tabelle 5.1: r-Faktoren (r-Pendry) für die in der Strukturanalyse betrachteten Modelle für die Adsorptionsstrukturen von K auf Pt(111). Die in den Klammern stehende Werte wurden mit der 'split-positions' Methode errechnet. Die Werte sind jeweils für nichtsenkrechten und senkrechten Einfallswinkel des Elektronenstrahls angegeben.

Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht der r-Faktoren für diese Modelle. Da eine Struktur mit einem dreifach-symmetrischem Lochplatz die kleinsten r-Faktoren lieferte, wurden sowohl die hcp- als auch die fcc-Strukturen weiter verfeinert, indem eine Wellung der ersten Pt-Schicht für die (2×2) -Strukturen angenommen wurde. (In der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ist eine Wellung aus sterischen Gründen auszuschließen). Weiterhin wurden Strukturen getestet, bei denen die Pt-Atome, die das K-Atom koordinieren, entweder zusammen- oder auseinanderrücken. Anschließend wurden die Debye-Temperaturen optimiert und die Schwingung der K-Atome parallel zur Oberfläche mittels der Methode der 'split-positions' simuliert. Abb. 5.2 zeigt das Verhalten der r-Faktoren als Funktion verschiedener Strukturparameter. Wie zu erwarten, nimmt die Genauigkeit der Bestimmung der Schichtabstände mit zunehmender Schichttiefe ab.

Ein Vergleich der theoretischen best-fit Kurven mit den experimentellen findet sich in den Abbildungen 5.1 und zeigt die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

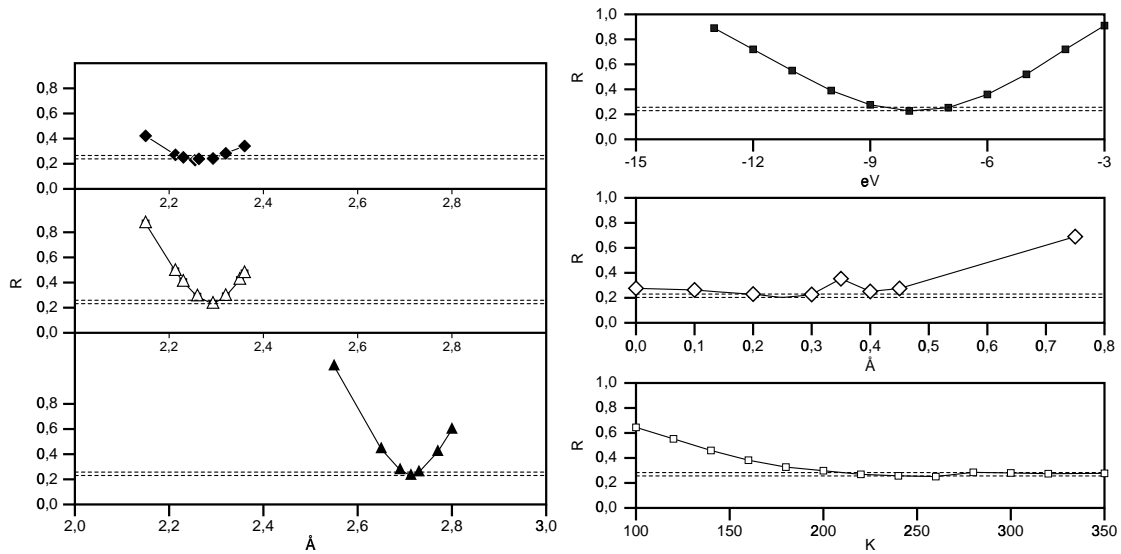


Abbildung 5.2: Verhalten des R Faktors r_{PENRDY} als Funktion verschiedener Strukturparameter für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Links: von unten nach oben: Abstand zwischen K-Pt, 1. Schichtabstand d_{12} , 2. Schichtabstand d_{23} ; rechts: Debye-Temperatur, 'split-positions', inneres Potential V_0 .

5.2.3 Die saubere Pt(111)-Oberfläche

Bei der Untersuchung von (111)-Oberflächen von fcc-Metallen besteht das Problem, daß aufgrund der 3-zähligen Symmetrie des Beugungsbildes nicht direkt zwischen den (01) und (10) Strahlen unterschieden werden kann. Eine direkte Indizierung der Oberfläche ist nicht möglich ([8], S. 87). Analog konnte der Einfallswinkel für den nichtsenkrechten Einfall auch nur über ein Austesten der vier möglichen Kombinationen von $\pm\theta$ und $\pm\varphi$ bestimmt werden. Daher wurde zunächst die Struktur für die reine Oberfläche berechnet.

Die beste Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für Pt(111) wurde erzielt, wenn der Abstand zwischen der ersten und zweiten Pt Schicht um 1.5 % vergrößert wurde. Weitere Gitterabstände wichen im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht vom Festkörperschichtabstand ab. Der Pendry r-Faktor beträgt 0.24 für Messungen mit senkrechtem Einfall und 0.28 für schrägen Einfall. Das Innere Potential wurde zu -7.5 eV ermittelt, der variable Exponent des imaginären Anteils V_{0ic} zu 0.85. Ein Vergleich mit anderen Studien zeigt, daß dieses Ergebnisse in den Bereich der Fehlergrenzen früherer experimenteller

Resultate fällt [41]. Weiterhin zeigte sich, daß eine Hinzunahme von mehr Phasenverschiebungen zwar den r-Faktor entscheidend verbessert, die Struktur jedoch auch bei moderaten r-Faktoren von 0.4 prinzipiell richtig wiedergegeben wird.

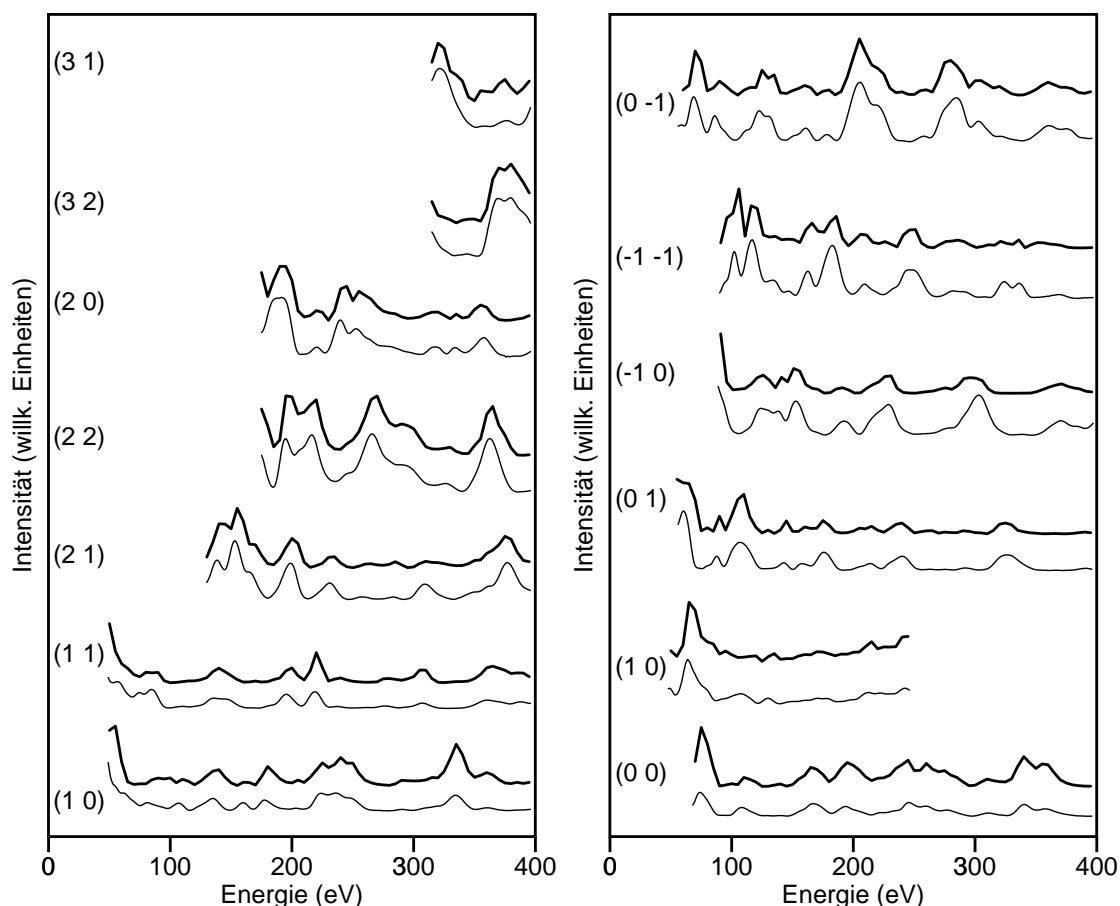


Abbildung 5.3: Vergleich von theoretischen (dicke Linien) und experimentellen (dünne Linien) $I(E)$ -Kurven für Pt(111); links: senkrechter Einfall; rechts: $\theta = -5^\circ$ und $\varphi = 14^\circ$ bei jeweils 100 K gemessen.

5.2.4 Die (2×2) -K und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -K-Strukturen

In der "best-fit" Struktur (Abb.5.4) für die (2×2) -Phase adsorbieren die K-Atome in den 3-fach-koordinierten hcp-Lochplätzen. Die Bindungslänge zwischen K und den drei nächsten Pt-Atomen beträgt $3.12 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Die Pt-Oberflächenatome, die dem K-Atom unmittelbar benachbart sind, sind relativ zur Oberfläche um 0.07 \AA herausgehoben (D_{11}).

Eine derartige geringfügige Korrugation der obersten Substratschicht in (2×2) Strukturen ist schon in ähnlichen Systemen beobachtet worden [2, 41].

Der mittlere Abstand zwischen der ersten und zweiten Pt-Schicht ist um 1 % vergrößert. Es ist keine Expansion oder Kontraktion von tieferliegenden Schichtabständen festzustellen. Der Abstand der K-Atome zum nächsten Pt-Nachbarn in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur beträgt 3.15 ± 0.03 Å. Das direkt unter dem K liegende Pt-Atom in der zweiten Substratschicht ist 5.01 Å vom K-Atom entfernt.

Der Abstand zwischen der ersten und zweiten Substratschicht ist im Vergleich zum Festkörperwert um 1 % expandiert, der zwischen der zweiten und dritten Lage um 0.5 % kontrahiert.

Adsorption in dreifach-symmetrischen Lochplätzen in (2×2) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phasen von Alkalimetallen sind für K, Rb, und Cs auf Rh(111), Ru(0001) und Ag(111) beobachtet worden [2, 41]. Es besteht jedoch ein signifikanter Unterschied zwischen dem Pt(111)- und dem Rh(111)-System und dem Ru(0001)- und dem Ag(111)-System auf der anderen Seite. In den beiden letzteren Systemen findet beim Übergang von der (2×2) - zur $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase ein Wechsel des Adsorptionsplatzes statt. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten werden in Kapitel 5.2.5 diskutiert.

Die LEED-Berechnungen schließen weiterhin die beiden substitutionellen Plätze aus. Dies steht nicht in direktem Widerspruch zu den Untersuchungen von Hannon et al. [38], da unsere Experimente unterhalb von 300 K und bei höheren Bedeckungen durchgeführt wurden. Laut der Publikation erforderte die substitutionelle Einbindung, daß die Probe auf Raumtemperatur gebracht werden mußte, sowie eine signifikante Wartezeit. Lehmann et al. [37] vermuteten ebenfalls eine Rückkehr zu einer Adsorption auf der Oberfläche bei Bedeckungen oberhalb von $\Theta = 0.25$.

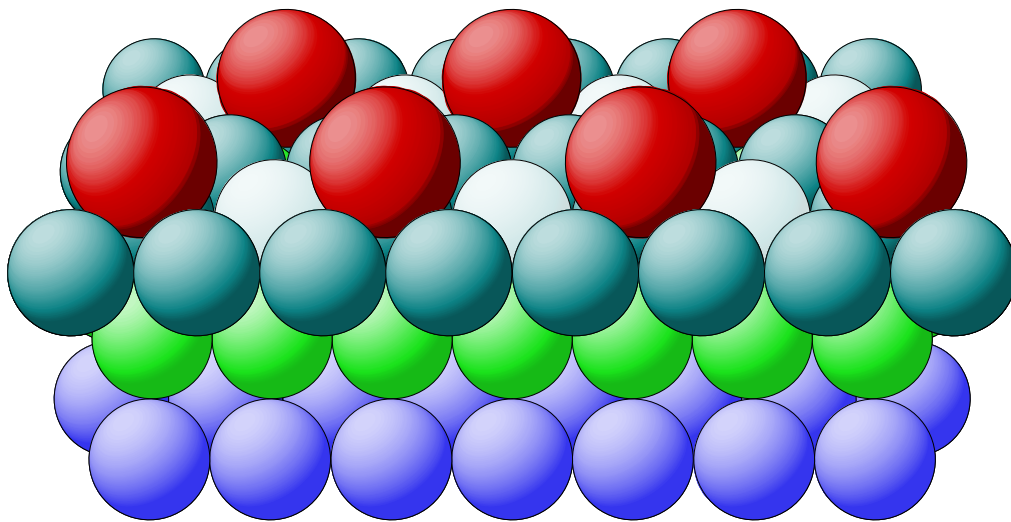
Die Schwingungsamplituden des Kaliums wurden nach der Methode der 'split positions' [15] in die Strukturanalyse miteinbezogen. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen von K

auf Rh(111) [42] ergibt, daß die in dieser Arbeit erhaltenen Schwingungsamplituden für K auf Pt größenordnungsmäßig vergleichbar sind.

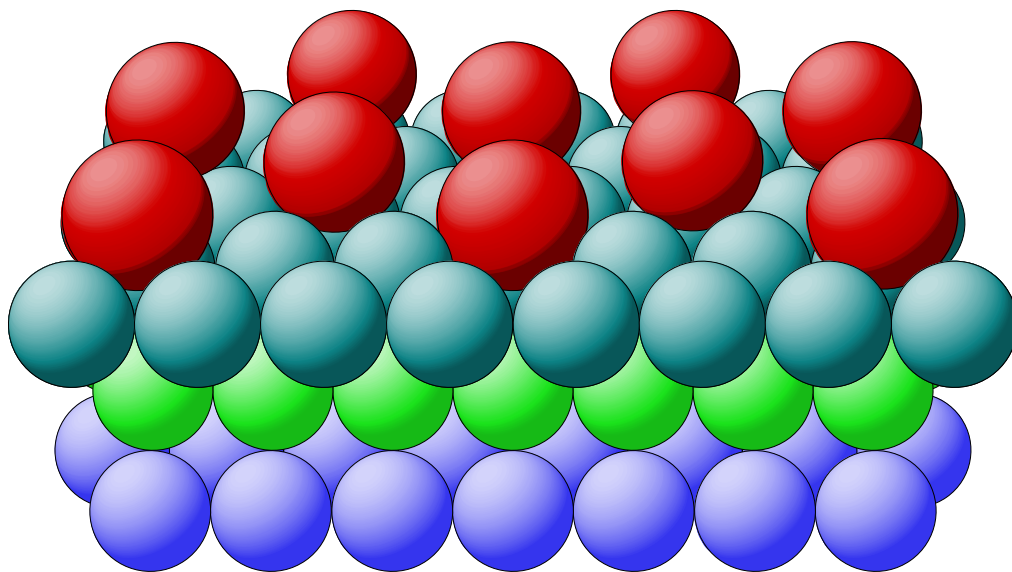
Der Wert für die (2×2) -Struktur ist allerdings recht hoch. Ein Plot des Pendry r-Faktors als Funktion der Split Position ergibt ein zweites flacheres Minimum bei $r_{split} = 0.25$, welches jedoch noch im Fehlertoleranzbereich des tieferen Minimums bei 0.45 \AA liegt (Abb. 5.5). Allerdings ließ sich das tiefere Minimum nicht durch eine Variation der Schichtabstände oder der Debye-Temperatur verschieben. Ein flaches Minimum an dieser Stelle trat übrigens auch für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf (Abb. 5.2). Eine mögliche Interpretation wäre, daß eine größere Fehlordnung eine stärkere Schwingung vortäuscht. Hierfür würde auch der etwas schlechtere r-Faktor der (2×2) -Struktur sprechen. Der Wert der 'split-position' ist demnach für die (2×2) -Struktur als aus tatsächlicher Schwingung und statistischer Fehlordnung zusammengesetzt anzusehen. Die Schwingung des K-Atoms auf der Oberfläche wäre nach dieser Interpretation für beide Bedeckungen ungefähr gleich groß.

	(2×2)		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$	
	LEED	LDA	LEED	LDA
K-Pt [\AA]	3.12 ± 0.04	3.11	3.15 ± 0.03	3.14
d_{k-Pt} [\AA]	2.70 ± 0.03	2.63	2.71 ± 0.02	2.69
d_{12} [%]	1.0	1.0	1.0	1.0
d_{23} [%]	0.0	0.0	-0.5	-0.5
D_{11} [\AA]	0.07	0.07		
δr_{vib}^\perp [\AA]	0.1 ± 0.03		0.08 ± 0.03	0.07
δr_{vib}^\parallel [\AA]	0.47 ± 0.2		0.26 ± 0.1	
K(T_Θ) [K]	250		200	
Pt(T_Θ) [K]	301		302	

Tabelle 5.2: Strukturparameter der optimierten Strukturmodelle für die Strukturen von K auf Pt(111). (T_Θ) bezeichnet die Debyetemperatur, K-Pt den Bindungsabstand zwischen Pt und K, d_i Schichtabstände, normal zur Oberfläche gemessen, D_{11} bezeichnet die Korrugation der ersten Schicht, δ_r Schwingungsamplituden.



a)



b)

Abbildung 5.4: Strukturmodelle für Strukturen von K auf Pt(111). (a) (2×2) -Struktur. Die schwarzen Kugeln entsprechen K Atomen, die grauen dem Pt Substrat. Die helleren grauen Atome sind tieferliegend. (b) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur.

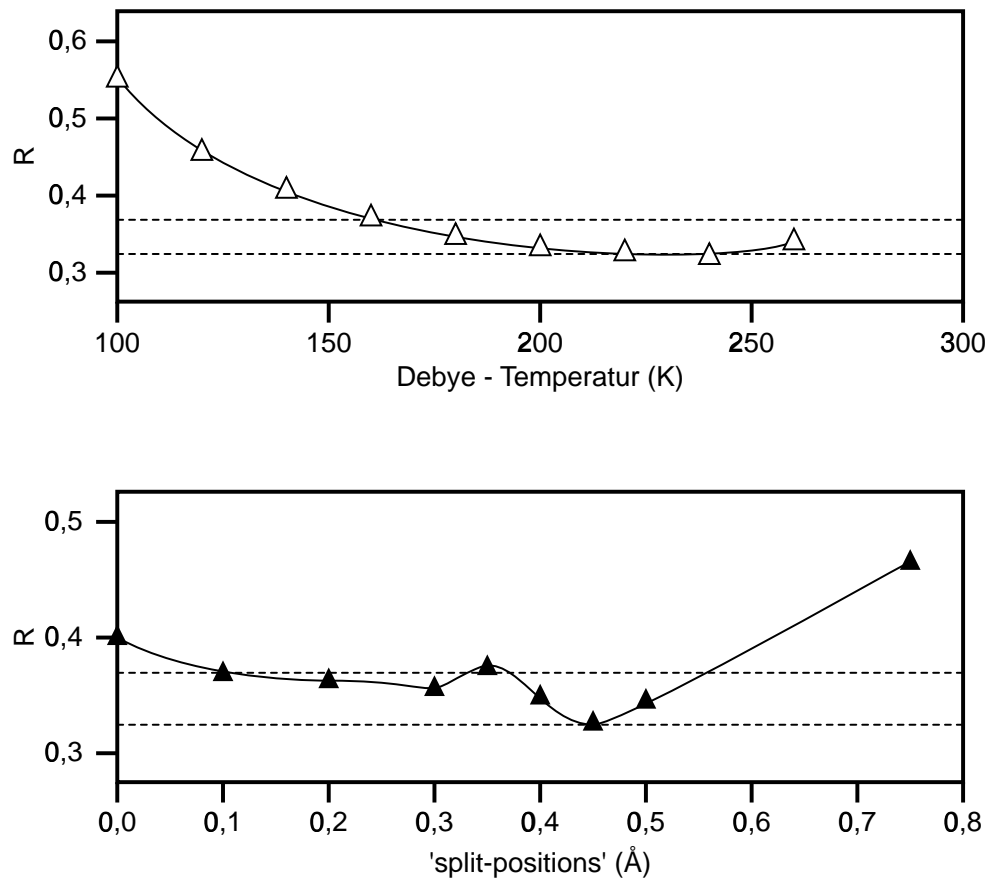


Abbildung 5.5: r-Faktor aufgetragen gegen den Wert der Debye-Temperatur (oben) und den von r_{split} (unten) für die (2×2) -Struktur von K auf Pt(111). Die gestrichelten Linien markieren die Varianz.

5.2.5 Vergleich mit LDA-Rechnungen und anderen Systemen

Die zwei auf einer Pt(111)-Oberfläche möglichen Lochplätze unterscheiden sich nur darin, daß der hcp-Platz im Gegensatz zum fcc-Platz sich durch ein direkt darunterliegendes Substratatom in der zweiten Schicht auszeichnet. Die Energieunterschiede zwischen beiden Plätzen sind im allgemeinen klein und liegen im Bereich von 0.2 eV/Atom [43]. Auf Pt(111) wurden jedoch für die Sauerstoffadsorption Energieunterschiede von 0.5 eV/Atom gefunden [44]. Sauerstoff und andere Chalkogene adsorbieren auf Übergangsmetallen mit fast gefüllten d -Schalen fast immer auf dem fcc-Platz und setzen damit das Substratgitter fort [45]. Dies ist auch auf Pt(111) der Fall. Für die Adsorption von Alkalimetallen wurden sowohl hcp- als auch fcc-Plätze auf verschiedenen Substraten gefunden [2].

Um die Bevorzugung des einen oder des anderen Platzes zu erklären, wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Modellvorstellungen entwickelt. Ein Ansatz ist es, den Einfluß von Adsorbaten auf die Oberflächenspannung zu betrachten. Eine weitere Möglichkeit ist es, die Reorganisation von d -Orbitalen des Substrats zu berechnen. Beide Modelle wurden schon für die Adsorption von Sauerstoff auf Pt(111) von Feibelman untersucht [47]. [46].

Um Aufschluß darüber zu erhalten, ob elektronische Eigenschaften des Substrats eine energetische Bevorzugung des hcp-Platzes bewirken, wurden 'first principle total energy' Rechnungen von R. Stumpf, National Sandia Laboratories durchgeführt [53]. Dafür wurde das Programm 'QUEST' verwendet, das einen sogenannten parallelen Algorithmus für die LCAO-Methode (Linear Kombination of Atomic Orbitals) nutzt. Es wurden die Geometrien, Elektronenverteilungen (Abb. 5.6) und Energiepotentiale für jeweils den hcp- und den fcc-Platz beider Strukturen errechnet. Ein Vergleich der Strukturparameter findet sich in Tabelle 5.2 (S. 62). Aus ihr ist ersichtlich, daß die LDA Rechnungen die Daten der LEED Strukturanalyse bestätigen. Zusätzliche Relaxationen von 0.6 Å in der obersten Pt-Schicht parallel zur Oberfläche ergeben in dieser Rechnung eine günstigere Anordnung. Da LEED für diesen Parameter nur eine Sensitivität von 0.05-0.15 Å aufweist, konnte dies durch die LEED-Rechnungen nicht verifiziert werden.

In den LDA Berechnungen ist der hcp-Platz um 15 meV/Atom bei beiden K-Bedeckungen gegenüber dem fcc Platz bevorzugt. Cluster-Rechnungen [38] zeigten, daß selbst für eine Bedeckung von $\Theta \rightarrow 0$ der hcp-Platz bevorzugt wird. Eine Energiedifferenz von 15 meV/Atom ist recht klein, und würde ohne die LEED-Rechnungen, die eine Besetzung des fcc-Platzes klar ausschließen, nur sehr vorsichtig zu interpretieren sein. So ist dies aber möglich, und die Bevorzugung des hcp-Platzes kann demnach auf elektronische Unterschiede zwischen dem hcp- und fcc-Platz zurückgeführt werden.

Zunächst soll die saubere Platinoberfläche betrachtet werden. Pt besitzt eine äußere d -Schale, die fast gefüllt ist. Die d -Elektronen unterhalb des Fermi-Niveaus haben daher antibindenden Charakter. An der Oberfläche wird der interplanare d -Anteil reduziert und der zwischenplanare erhöht, wodurch die obere Pt-Schicht ungefähr ladungsneutral wird. Diese intraatomare Ladungsverteilung reduziert die Abstoßung der d -Orbitale innerhalb der Schichtebene und erhöht gleichzeitig die Abstoßung senkrecht dazu. Da die Atome einer Oberfläche nur Nachbarn in der zweiten darunterliegenden Schicht besitzen, ist dieses eine energetisch günstigere Anordnung. Diese Umverteilung der d -Elektronen begünstigt somit die Expansion des ersten Schichtabstandes. Diese wird durch die experimentellen Resultate bestätigt, die eine entsprechende Aufweitung des ersten Schichtabstandes von Pt feststellen, und ist weiterhin in Übereinstimmung mit Untersuchungen, die eine hohe Oberflächenspannung innerhalb der Netzebenen feststellten. Die im Gegensatz zu den meisten anderen Materialien stehende Aufweitung des obersten Schichtabstandes kann somit durch eine anisotrope Reorganisation antibindender Elektronen der d -Orbitale der ersten Pt-Schicht erklärt werden.

Abb. 5.6 (a) zeigt, daß die d -Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus repulsiv zur Pt-Pt-Wechselwirkung beitragen. Die Konturen der d -Elektronenverteilung sind dabei bereits leicht zum hcp-Platz hin verschoben, so daß das d -Loch teilweise zu den Pt-Nachbarn in der zweiten Pt-Schicht zeigt. Falls die d -Zustände unterhalb der Fermi-Energie eine attraktive anstelle einer repulsiven Wechselwirkung besäßen, würden die Konturen in die andere Richtung weisen. 5.6 (b) und 5.6 (c) zeigen die Ladungsdichte (Density of States)

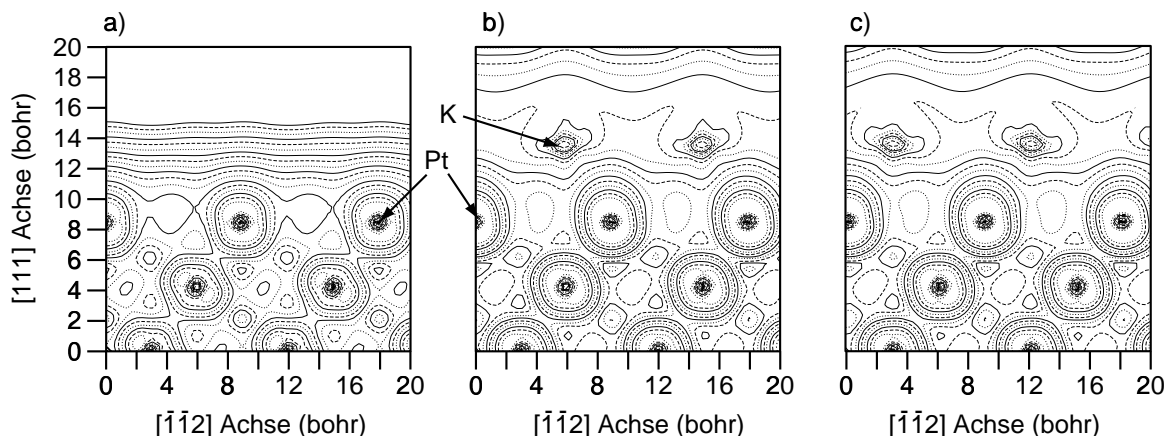


Abbildung 5.6: Ladungsverteilung für die (a) reine Pt(111)-Fläche, (b) K auf dem hcp-Platz auf Pt(111) und (c) K auf dem fcc Platz auf Pt(111). Schnitt senkrecht zur Fläche, Energieverteilung 1 eV unterhalb der Fermikante, errechnet mit LDA.

ungefähr 1 eV unterhalb der Fermi-Energie, für K auf dem hcp-Platz (b) und auf dem fcc-Platz (c). Adsorption von K verstärkt die vertikale Polarisation der Pt-Oberflächenatome, was auf eine attraktive elektrostatische Wechselwirkung zwischen den d -Elektronen des Substrats und der positiv geladenen K-Adsorbatschicht hinweist. Die zusätzliche vertikale Polarisation trägt laut den LDA Rechnungen weiterhin zu der Expansion bei. Wie oben ausgeführt, verschiebt sich die d -Loch Ladungsverteilung dabei in Richtung hcp-Platz und führt dazu, daß dieser Platz im Vergleich zum fcc-Platz begünstigt ist.

Dieses elektrostatische Modell zur Beschreibung der Präferenz des K-Atoms für die hcp Position ist mit Feibelman's Modell [47] für die Adsorption von Sauerstoff auf Pt(111) verwandt. Das gegenüber Pt elektroneγαtivere O bevorzugt den fcc-Platz gegenüber dem hcp-Platz. Der Energieunterschied in diesem System beträgt, wie schon oben erwähnt, ungefähr 0.5 eV/Atom. Sauerstoff reduziert die Ladungsdichte des Pt; dieser Effekt ist jedoch aufgrund des dafür nötigen Orbitalüberlapps nicht in alle drei Raumrichtungen gleich. Das negativ geladene O-Atom hat daher eine abstoßende Wechselwirkung auf die d -Elektronen des Pt senkrecht zur Oberfläche. Diese bewirkt, daß die dem O nächsten Pt d -Elektronen sich vom ihm wegorientieren. Da dadurch in dieser Geometrie mehr Raum für diese Elektronen vorhanden ist und die Pt-Pt-Schichten somit enger zusammenrücken

können, wird dadurch der fcc-Platz energetisch begünstigt². Kalium besitzt eine geringere Elektronegativität als Pt, ist positiv geladen und erzeugt den umgekehrten elektronischen Effekt.

Ein weiteres Beispiel für die Bevorzugung des fcc-Platzes von negativ geladenen Adsorbaten auf Pt ist das Adsorbatsystem Pt/S. Hier wird für mittlere Bedeckungen in der (2×2) - und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur der fcc-Platz besetzt [48].

Das Modell betrachtet somit die Wechselwirkung der ersten Adsorbat-Substratschicht mit dem Rest des Substrats. Es ist weiterhin konsistent mit der Alkalimetall-Adsorption auf Rh(111) und Ru(0001), welche in einer kürzlich erschienenen LEED-Studie behandelt wurde. Im Falle von Rh(111), welches 8 d -Elektronen besitzt, hat das oberste d -Orbital immer noch antibindende Eigenschaften, so daß eine generelle Bevorzugung des hcp-Platzes erwartet werden kann. Im Falle des Ru ist es nicht klar, ob die obersten besetzten Atomorbitale bindend, nichtbindend oder antibindend sind. (Ru hat 2 d -Elektronen weniger als Pt.) Die erwartete Energiedifferenz zwischen den hcp- und fcc-Plätzen sollte daher recht klein sein. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden, die zeigen, daß bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.25$ der hcp-Platz besetzt wird. Dieses Modell zur Erklärung des fcc - hcp Unterschiedes bezieht sich ausschließlich auf die Wechselwirkung mit d -Elektronen, die Wechselwirkung mit s - und p -Elektronen wird vernachlässigt. Dies kann damit gerechtfertigt werden, daß in Metallen, in denen die d -Elektronen nicht in signifikantem Maße zur Bindung beitragen, der Energieunterschied zwischen einem hcp- und fcc-Platz sehr klein ist. Silber ist ein Beispiel für ein solches System. Hier wurden Strukturen mit Alkaliadsorbatatomen sowohl auf dem fcc- als auch dem hcp-Platz gefunden. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Adsorptionsplätzen beträgt dabei nur 1 meV.

²Der rechnerische Unterschied des ersten Schichtabstandes zwischen O-Atom jeweils bezogen auf den hcp- und fcc-Platz beträgt 0.1 Å[47].

5.2.6 Dipolmoment des Adsorbatsystems

Bei niedrigen Bedeckungen stoßen sich die Atome von Alkalimetall-Adsorbaten für gewöhnlich gegenseitig ab, während bei höheren Bedeckungen einige Alkalimetalle eine kondensierte Adsorbatstruktur bilden. In der Literatur [49] sind bereits die Veränderungen der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der K-Bedeckung bestimmt worden. Durch die LEED-Analyse konnten nunmehr genaue geometrische Daten erhalten werden, die durch die LDA-Analyse bestätigt und durch Energiekalkulationen ergänzt wurden. Damit ist es möglich, (halbquantitative) Aussagen über den Dipolcharakter dieses Adsorbatsystems zu treffen.

In bezug auf eine mögliche Kondensation kann dabei die für höhere Bedeckungen vorgeschlagene $(2/3 \times 2/3)$ -Struktur bei $\Theta = 0.44$ auf K [18] als Grenzfall interpretiert werden, da sie aufgrund des geringen (K-K)-Abstands einerseits Eigenschaften eines kondensierten Metallfilms aufweisen müßte, sich andererseits dadurch auszeichnet, daß sich die K-Atome möglichst weit weg voneinander befinden, was auf eine gegenseitige Abstoßung hindeutet.

Eine "richtige" Kondensation läßt sich nicht mit dem Phasendiagramm in Einklang bringen. In sämtlichen Phasen unterhalb von $\Theta = 0.33$ nehmen die K-Atome den geometrisch weitesten Abstand voneinander ein, was auf ein Überwiegen des Anteils der elektrostatischen Abstoßung schließen läßt. Die von Stumpf durchgeführten Berechnungen zeigen, daß sich die K-Atome bis zu einer Bedeckung von $\Theta = 0.33$ abstoßen, was mit dem experimentellen Wert von $\Theta = 0.35$ gut übereinstimmt. Bei dieser Bedeckung beträgt die Adsorptionsenergie laut der LDA Rechnung 2.42 eV. Bei $\Theta = 0.25$ beträgt der Wert 2.93 eV. Die postulierte (K-K)-Abstoßung in allen Bedeckungen ist ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm und den Austrittsarbeitdifferenzen. Sämtliche Phasen sind charakteristisch für ein System, in dem eine gleichförmige Verteilung die Dipol-Dipol-Abstoßung minimiert [39]. Das Dipolmoment pro K-Atom kann nunmehr mittels der Austrittsarbeitänderung abgeschätzt werden. Die Austrittsarbeit verringert sich von 6.1 eV für die reine Oberfläche von Pt(111) auf 1.2 eV bei $\Theta = 0.25$. Bei $\Theta = 0.33$ erhöht sich dieser Wert durch eine partielle Depolarisation auf 1.7 eV. Die Austrittsarbeitänderungen

von 4.9 eV bei $\Theta = 0.25$ bzw. 4.4 eV bei $\Theta = 0.33$ ergeben Dipolmomente von 3.4 D bzw. 2.3 D.

Diese Werte für die Austrittsenergieänderungen stammen aus der von Stumpf durchgeführten LDA-Rechnung. Sie stimmen mit den experimentellen Werten aus der Literatur [49] von 4.4 eV und 4.1 eV gut überein.

Aus diesen Werten läßt sich, wie in der Einleitung zu diesem Kapitel ausgeführt (S. 53), die Partialladung des K-Atoms abschätzen. Sie beträgt 0.45 bzw. 0.31 Elektronenladungen für die (2×2) - und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Hannon et al. geben einen Wert von 0.5 für eine Bedeckung von ca. $\Theta = 0.15$ an [38]. Die in dieser Arbeit erhaltenen Werte für höhere Bedeckungen passen gut dazu.

Neben der elektrostatischen Dipol-Dipol Wechselwirkung müssen bei höheren Bedeckungen zusätzlich in einer vollständigen Beschreibung des Systems metallische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.33$ ist der K-K Abstand nur 4 % größer als der im K bcc-Gitter, und es kann davon ausgegangen werden, daß direkte (K-K)-Bindungen bestehen.

Diese Wechselwirkung verringert die Stärke der (K-Pt)-Bindung, die jedoch bei dieser Bedeckung noch die dominierende Kraft bleibt, da die (K-Pt)-Bindungen stärker als die (K-K)-Bindungen sind: Die kohäsiven K-Bindungen im K-Festkörper betragen 0.9 eV, während die K-Adsorptionsenergie auf Pt(111) bei niedrigen Bedeckungen fast 3 eV beträgt. Dies führt zwar zu keiner kondensierten Phase, trägt jedoch zu der 0.51 eV Energiedifferenz zwischen der (2×2) - und der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur bei. Es ist somit vorteilhaft, in diesem Bedeckungsregime Bindungen zwischen K und Pt auf Kosten von metallischen (K-K)-Bindungen zu stärken.

Im Vergleich mit der Adsorption von K auf Al(111) ist dies ein wesentlicher Unterschied. Hier findet eine Kondensation des K-Films statt. Die Adsorptionsenergie von K auf Al ist nur um 40% größer als die K-Bindungsenergie im Festkörper, was die Kondensation der

Kaliumschicht begünstigt. Zwischen $\Theta = 0.25$ und $\Theta = 0.33$ nimmt dahingehend auch die Adsorptionsenergie leicht zu.

5.2.7 Zusammenfassung

Kalium adsorbiert sowohl in der (2x2)-Struktur als auch in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf dem hcp-Platz. Die Eigenschaften dieser Strukturen sind in Übereinstimmung mit dem Gurney Modell. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Plätzen ist recht klein (15 meV/Atom), jedoch signifikant. Sie kann auf die antibindende Natur der obersten besetzten d -Orbitale zurückgeführt werden. Die geometrischen Parameter der beiden Phasen sind in Übereinstimmung mit der unabhängig davon durchgeführten LDA-Rechnung.

5.3 Adsorption von Na auf Pt(111)

5.3.1 Einleitung

Natrium unterscheidet sich von Kalium durch seine geringeren Atom- und Ionenradien, sowie durch seine etwas höhere Elektronegativität. Daher ist zu vermuten, daß Natriumschichten im Gegensatz zu Kaliumschichten selbst bei Bedeckungen um $\Theta_{Na} = 0.33$ keine metallischen Bindungsanteile ausbilden, die den Ladungsübertrag auf das Substrat verringern. Durch die höhere Elektronegativität des Na könnte hingegen der Ladungsübertrag auf das Substrat vermindert werden. Da der Elektronegativitätsunterschied zwischen Na und Pt jedoch immer noch erheblich ist, ist zu vermuten, daß dieser Umstand jedoch nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Es ist beobachtet worden, daß die Promotoreigenschaften der Alkalimetalle mit zunehmender Größe zunehmen [51]. Dies wurde auf die zunehmende Tiefe des elektrostatischen

Potentials mit wachsendem Atomradius zurückgeführt, welche sich auf den größeren Abstand der schwereren Alkaliatome und der Oberfläche begründet. Dies wurde von Lang et al. mittels Modellrechnungen ('effective medium theory calculations') veranschaulicht [52]. Das in dieser Untersuchung verwendete Modell geht jedoch von einer ebenen Jellium-Oberfläche der Substratschicht aus. Da Natrium jedoch kleiner als Kalium ist, ist es weiterhin möglich, daß Na in die oberste Substratschicht eingebaut wird und somit das Jelliummodell für Pt(111) eine zu starke Vereinfachung darstellt. Eine Strukturanalyse könnte dazu beitragen, diese Fragen zu beantworten, und gleichzeitig als Grundlage für weitere theoretische Rechnungen dienen.

Motivation für die Analyse dieses Systems war daher zu untersuchen, wie sich Adsorptionssysteme unterschiedlicher Alkalimetalle auf dem gleichen Substrat unterscheiden. Da Strukturen von K auf Pt(111) bereits bestimmt wurden, bot es sich an, die Adsorption von Na auf diesem Substrat ebenfalls zu untersuchen.

Bislang existieren nur zwei Arbeiten zu diesem System. Beide behandeln mit LEED erstellte Phasendiagramme. Bei Raumtemperatur wurden laut [19] keine geordneten Adsorptionsstrukturen festgestellt, eine weitere Studie fand jedoch eine (2×2) -Struktur [20]. Für die Na-Adsorption bei 85 K ergab sich eine der K-Adsorption im mittleren Bedeckungsbereich analoge Abfolge von Strukturen. Tabelle 5.4 gibt einen Überblick über die beobachteten Phasen.

5.3.2 Analyse der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Na-Struktur

Die Strukturanalyse wurde analog der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - K$ -Struktur durchgeführt. Für die Berechnungen wurde das in Kap. 2 beschriebene Programm benutzt. Für die atomaren Potentiale von Pt (Pt atomic potential phase shifts) (bis $l = 11$) wurden Werte aus 'self-consistent'-Bandstrukturrechnungen verwendet. Für Natrium wurden tabellierte Werte aus der Literatur [40] benutzt. In der Strukturanalyse wurden in volldynamischen LEED-Rechnungen die Adsorbatposition und die zwei ersten Pt-Schichtabstände variiert. Die

Bedeckung	Struktur	d_{Na-Na}
<0.23	Ringe	
0.25	p(2x2)	5.05
$0.25 < \Theta < 0.33$	$p(2 \times 2) + (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	
0.33	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	4.81
$0.33 < \Theta < 0.59$	Inkommensurable hexagonale Überstrukturen	
0.59		3.60

Tabelle 5.4: Abfolge von Na-Strukturen auf K bei $T < 100$ K

Übereinstimmung wurde mit dem r_{Pendry} und dem r_{DE} r-Faktor quantifiziert. Folgende hochsymmetrische Adsorptionsplätze wurden in Betracht gezogen: die 3-fachen Lochplätze (hcp und fcc), der Brückenplatz und der 'ontop'-Platz. Zusätzlich wurden Substitutionsplätze getestet, wie sie für die Strukturen von Na und K auf Al(111) gefunden wurden. Weiterhin wurde eine Struktur mit einer Substitution von 1/9 der Pt-Atome durch Na in der zweiten Schicht und einer Bedeckung von $\Theta_{Na}=1/9$ auf der Oberfläche angenommen.

Tabelle 5.5 gibt eine Übersicht über die r-Faktoren im ersten Optimierungsschritt. Dieser beinhaltete einen 'grid-search', in den folgende Parameter einbezogen wurden: erster Schichtabstand des Substrats, inneres Potential und Abstand des Natrium von der Oberfläche.

Adsorptionsplatz	r_{DE}	r_{Pendry}
hcp	0.38	0.38
fcc	0.53	0.72
ontop	0.54	0.60
Brücke	0.42	0.64

Tabelle 5.5: r- Faktoren für die Pt(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Na Struktur, erste Verfeinerungsstufe.

Als 'best-fit'-Struktur ergab sich demzufolge der hcp-Platz. Das Strukturmodell konnte nachfolgend durch Einbeziehung einer Variation der Schichtabstände bis in die vierte Substratschicht und die Verwendung der Methode der 'split-positions' verfeinert werden. Dadurch und mittels einer automatischen Optimierung konnte der r-Faktor auf 0.18 gesenkt werden.

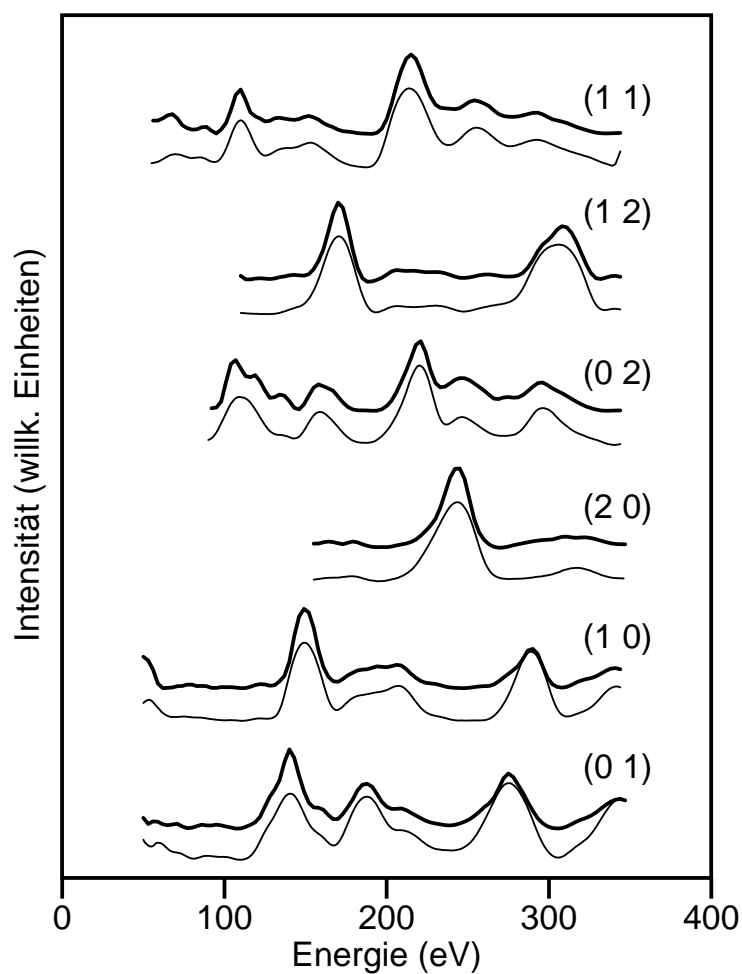


Abbildung 5.7: Vergleich theoretischer und experimenteller $I(E)$ -Kurven für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 'best-fit'-Struktur. Die Kurven wurden unter senkrechtem Einfallswinkel bei 100 K gemessen, der r_{Pendry} r-Faktor beträgt 0.18.

Der (Pt-Na)-Abstand beträgt 2.77 \AA . Der erste (Pt-Pt)-Schichtabstand ist gegenüber dem Festkörperwert um 3.1 % aufgeweitet, der zweite Abstand zeigt eine Aufweitung von 0.6 %, der dritte Abstand ist um 2.5 % aufgeweitet. Die zweite Aufweitung liegt jedoch im

Rahmen der Fehlertoleranz. Die effektive Gitterrelaxation erfolgt demnach alternierend und in ihrer Stärke zum Festkörperinneren abfallend.

Die Einbeziehung der lateralen Schwingungen des Na-Atoms parallel zur Oberfläche erbrachte einen Wert für r_{split} von 0.15 \AA . Der Realteil des inneren Potentials wurde zu -8.3 , die Konstante des imaginären Anteils zu 0.85 optimiert. Die geometrischen Strukturergebnisse sind in Tabelle 5.6 aufgeführt.

	[Å]	[%]
Bindungslänge $Na - Pt$	2.77 ± 0.02	
Schichtabstand d_{Na-Pt}	2.36 ± 0.015	
1. Platinschichtabstand d_{12}	2.34 ± 0.015	+3.1
2. Platinschichtabstand d_{23}	2.27 ± 0.02	+0.6
3. Platinschichtabstand d_{34}	2.30 ± 0.03	+1.5
Schichtabstand im Festkörper	2.265	

Tabelle 5.6: Strukturdaten für $Pt(111)(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Na$

5.3.3 Die $Pt(111)(2 \times 2)$ -Na-Struktur

Für diese Struktur wurden die vier hochsymmetrischen Adsorptionsplätze getestet, eine Mischung von fcc- und hcp-Platz, sowie ein Modell, bei dem ein Pt-Atom in der ersten Schicht durch ein Na-Atom ersetzt wurde (substitutionell). Der beste r-Faktor wurde wiederum für den hcp-Platz gefunden. Die mittlere Gitteraufweitung der ersten Pt-Schicht beträgt 0.1 \AA . Allerdings wurde eine starke Korrugation der ersten Schicht von 0.16 \AA festgestellt. Wie bei der Adsorption von K ist die Aufweitung der ersten Substratschicht unter den das Alkaliatom koordinierenden Pt-Atomen größer. Tabelle 5.7 zeigt eine Übersicht über die r-Faktoren des zweiten Optimierungsschritts, bei dem zusätzlich zur Variation der ersten drei Schichtabstände eine Korrugation der ersten Pt-Schicht getestet wurde.

Adsorptionsplatz	r_{DE}	r_{Pendry}
hcp	0.43	0.39
fcc	0.52	0.58
ontop	0.67	0.65
Brücke	0.54	0.74
fcc/hcp gemischt	0.45	0.49
Rekonstruktion	0.54	0.46
substitutionell	0.74	0.82

Tabelle 5.7: r-Faktoren für Pt(111)(2 × 2)-Na.

5.3.4 Diskussion

Die Adsorptionstruktur von Na auf Pt(111) zeigt große Ähnlichkeit mit der von K. Das Natriumatom besetzt wie auch Kalium den hcp-Adsorptionsplatz, doch zeigen sich in der Untersuchung einige Besonderheiten.

Ein hcp-Platz für $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Adsorbatsysteme bei einer Bedeckung von $\Theta = 0.33$ ist für die meisten untersuchten Adsorbatsysteme von Alkalimetallen auf Übergangsmetallen gefunden wurden. Er wird von Cs auf Rh(111), Rb auf Ag(111), Rh(111), Ru(0001), K auf Ru(0001), Rh(111), Pt(111), Na auf Rh(111), Ru(0001) und Li auf Ru(0001) besetzt [2]. Aufgrund des direkt darunterliegenden Substratatoms in der zweiten Schicht ermöglicht er scheinbar eine höhere Koordination. Dies läßt vermuten, daß er deshalb energetisch begünstigt ist, weil auf diese Weise das bei höheren Bedeckungen rechnerisch geringere Verhältnis von Substratomen pro Alkaliatom kompensiert wird [15]. Die LDA-Rechnungen (Kap. 5.2.5, [53]) zu dem System K/Pt(111) zeigten jedoch, daß es die Verteilung der d -Elektronen und ihre im Falle des Pt antibindenden Eigenschaften an der Fermikante sind, die für Pt die Bevorzugung des hcp-Platzes bedingen. Elektrostatische Einflüsse, wie eine erhöhte Koordination des Alkaliatoms durch Pt-Atome in der zweiten Schicht, waren aufgrund des großen Abstands des Adsorbats zur zweiten Schicht vernachlässigbar. Eine

direkte Überlappung von Orbitalen des Alkaliatoms mit Substrat-Orbitalen der zweiten Schicht kann direkt aufgrund des Abstands ausgeschlossen werden.

Gegen einen starken Einfluß der elektrostatische Anziehung des (positiven) Alkaliatoms und der zweiten Substratschicht spricht ferner, daß die Aufweitung des ersten Schichtabstandes den sowieso schon großen Abstand zwischen Pt und Adsorbat zusätzlich vergrößert. Da die elektrostatischen Kräfte, die koordinationsfördernd wirken, anziehend wirken sollten, wäre ein gegensätzlicher Effekt zu erwarten. Dieser wird jedoch weder experimentell noch in der LDA-Rechnung für K gefunden. Sette et al. [54] haben ein Modell zur Erklärung der Aufweitung von Schichtabständen vorgeschlagen, bei dem eine gegenseitige Abstoßung der Substratschichten aufgrund einer gleichsinnigen Polarisierung der ersten beiden Schichten durch negativ geladene Adsorbatatome angenommen wird. Ein auf positive geladene Adsorbate übertragenes Modell paßt besser zu der experimentell gefundenen Aufweitung.

Diese Betrachtungsweise ist auch in Übereinstimmung mit der Richtung der Korrugation der ersten Pt-Schicht in der (2×2) -K-Struktur. Sie ist auf das Substrat gerichtet und bedingt keine höhere Koordination des Alkaliatoms, wie sie zum Beispiel für K oder Rb auf Rh gefunden wurde [15]. Der Abstand des K zu diesem Pt-Atom beträgt 5.0 Å und ist demnach von ähnlicher Größenordnung wie der des Pt-Atoms in der zweiten Schicht. Bei diesem Abstand überwiegt offensichtlich der Energiegewinn einer (Pt-Pt)-Bindungsverkürzung eine zusätzliche (elektrostatische) Koordination³. Die Richtung der Korrugation ist demnach ein Indiz für eine im Vergleich zur (K-Pt)-Bindung stärkere (Pt-Pt)-Bindung. Dies konnte dann auch durch die LDA-Rechnungen quantifiziert werden (Kapitel 5.2.5 und [50]).

In diesem Zusammenhang ist es instruktiv, die Adsorption von Natrium mit der des Kaliums zu vergleichen.

Es zeigt sich, daß die ersten Pt-Substratschichtabstände hier viel stärker als bei K aufge-

³Eine Korrugation in umgekehrter Richtung würde eine noch größere mittlere Bindungsaufweitung zur Folge haben.

weitet sind. Diese Aufweitung reduziert sich mit zunehmender Schichttiefe - bis dann der vierte Pt-Abstand nicht mehr vom Festkörperwert zu unterscheiden ist. Eine solche Abnahme der Aufweitung ist bei den meisten in der Literatur bekannten Systemen beobachtet worden und erklärt sich daraus, daß mit zunehmender Schichttiefe der Einfluß des Adsorbats geringer wird, da seine Effekte zunehmend besser abgeschirmt werden. Die hierbei alternierende Aufweitung, die ähnlich auch bei der Adsorption von N auf Cu (Kapitel 4) gefunden wurde, begründet sich darin, daß so die Abstände zwischen des Substratatomem besser dem Volumenabstand angenähert werden können.

Warum erzeugt Natrium nun eine stärkere Aufweitung? Da ein Einbau in das Gitter offensichtlich für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase energetisch ungünstig ist, adsorbiert Na auf der Oberfläche. Eine Rekonstruktion, die eine Gitterrelaxation ermöglichen könnte, ist hier aus geometrischen Überlegungen ausgeschlossen. Natrium besitzt eine Schale weniger als Kalium, die die Kernladung abschirmen könnte. Daher ist Natrium 'härter', d.h. in der Lage, stärker polarisierend zu wirken. Eine solche Polarisation begünstigt bei K, wie auch schon in dem Kapitel über die LDA-Rechnungen ausgeführt, eine Aufweitung des ersten Gitterabstands. Die geringere Größe des Natriums hat zusätzlich eine weitere Auswirkung. Sie erhöht den effektiven (Na-Na)-Abstand und erlaubt somit - verglichen mit dem größeren Kalium - keine (oder zumindestens kaum eine) Ausbildung einer depolarisierenden metallischen Bindung zwischen den Alkaliatomen in der Adsorbatschicht.

Zu dem Zusammenspiel von Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat läßt sich bei der Adsorption von K im Bedeckungsbereich von $\Theta=0.17$ bis 0.33 und für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase von Na auf K folgendes zusammenfassen:

Verantwortlich für die Wahl des Adsorptionsplatzes (hcp) ist in erster Linie die elektronische Struktur des Substrats. Das Adsorbat modifiziert abhängig von seinen elektronischen Eigenschaften jedoch seine lokale Umgebung, was sich in der unterschiedlich starken Aufweitung der ersten Schichtabstände äußert. Die Korrugation, die für die (2×2) -Phase bei K (und Na) beobachtet wurde, trägt nicht zur Koordinationserhöhung des Alkaliatoms bei,

sondern resultiert aus dem Bestreben des Substrats, seine (Pt-Pt)-Bindungen zu stärken. Dies zeigt, daß die durch das Alkaliatom induzierte Aufweitung des ersten Schichtabstandes hauptsächlich lokalen Charakter hat. Die experimentelle Untersuchung dieser beiden Systeme belegt somit die Annahmen der theoretischen Rechnungen Feibelmans [50], die eine vorwiegend lokale Wechselwirkung von Alkaliatomen mit dem Substrat postulieren.

	CO	Pt	Li	Na	K	Rb	Cs
Ionisierungsenergie [eV] [55]	14.4[56]	9.01	5.39	5.13	4.34	4.18	3.89
Elektronegativität [57]		2.28	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79
Elektronenaffinität [59]	153	205.3	59.8	52.7	48.6	46.89	45.49
Atomradius [60]		170-180	180	230	280		
Kovalenter Radius [60]		135 (im Gitter)	134	154	169		
Ionenradius (6fach Koord) [61]		99	90	116	152	166	181
Elektronenkonfiguration		[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
Hartkugelradius							
(2 × 2)-Phase		135			1.77		
(√3 × √3)R30°Phase		135		142	1.81		

5.3.5 Zusammenfassung

Es wurde die Adsorptionsgeometrie von Na auf Pt(111) für die (2 × 2)- und die (√3 × √3)R30°-Phase bestimmt. Na nimmt den hcp-Platz ein und schwingt schwächer als K lateral zur Oberfläche. Eine Diskussion dieser Adsorptionsstruktur im Zusammenhang mit der des Kaliums ermöglicht eine qualitative Abschätzung der für die Adsorptionsgeometrie verantwortlichen Effekte.