

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme umfassen sowohl reine un-rekonstruierte (Cu (110), Pt (111)) als auch rekonstruierte Oberflächen (Ga(001)) als auch Adsorbatsysteme. Als solche wurden N auf Cu; Li, Na und K auf Pt(111), sowie die Koadsorption von K und CO auf Pt(111) untersucht.

Die LEED Strukturanalyse bestätigte das pseudo-(100)-Rekonstruktionsmodell für die Cu(110)(2 × 3)-N Struktur. Die Stickstoffatome sind vier- bis fünffach koordiniert und besetzen vierfache Lochplätze in der gewellten, rekonstruierten ersten Cu-Schicht. Ein konzentrationsabhängiger Phasenübergang erscheint unwahrscheinlich, die Stöchiometrie konnte zu 1:3 (N:Cu) abgeschätzt werden. Durch die höhere Empfindlichkeit der LEED-Methode auf vertikale Distanzen wurde der bestehende Strukturvorschlag substantiell verfeinert.

Weiterhin wurde der Einfluß der Wellung (Korrugation) tieferer Schichten auf das 'rechnerische Gütesiegel', den r-Faktor, betrachtet. Um Hinweise auf die Struktur der Adsorbatschicht in der ersten Lage zu erhalten, kann es vorteilhaft sein, sich nur auf kleine Energiebereiche (< 250 eV) zu beschränken. Auf diese Weise kann Rechenzeit gespart und der Parameterraum eingegrenzt werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß es

in Systemen mit einer starken Welligkeit der ersten Substratschicht für eine vollständige Beschreibung des Systems notwendig ist, tiefere Substratschichten mit zu berücksichtigen. Dies ist nur bei der Einbeziehung von Meßdaten höherer Energie möglich.

Den Schwerpunkt der Arbeit bildete die Untersuchung der Adsorption von Alkalimetallen auf Pt(111). Betrachtet wurden die Systeme K/Pt(111), Na/Pt(111) und Li/Pt(111) sowie K/CO auf Pt(111).

Für K auf Pt(111) wurde sowohl für die (2×2) - als auch die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Phase der hcp-Platz als Adsorptionsplatz bei tiefen Temperaturen bestimmt. Ein Tempern auf Raumtemperatur oder bis zu 400 K führt zu keiner substantiellen Änderung der I(E)-Kurven; eine mutmaßliche Bildung von 'sub-surface' K oder Rekonstruktionen des Substrats im Bedeckungsbereich von $\Theta > 0.17$ kann somit ausgeschlossen werden.

Die aus der Literatur bekannten Phasen von Na auf Pt(111) wurden im Rahmen dieser Arbeit bestätigt. Es konnte der hcp-Lochplatz als Adsorptionsplatz für die (2×2) - und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Phasen bei 100 K bestimmt werden. Es wäre interessant, die Struktur der Phasen bei verschiedenen erhöhten Temperaturen zusätzlich zu untersuchen, um zu sehen, ob wie beim Li eine Rekonstruktion entsteht. Durch die Anwendung der 'split-positions' Technik konnte gezeigt werden, daß in allen Strukturen das Alkaliatom eine große laterale Schwingungsamplitude besitzt.

Für das Li-System konnten erstmals Adsorptionsphasen mittels LEED charakterisiert und ein Phasendiagramm erstellt werden. Geordnete Strukturen werden im Gegensatz zu den schweren Alkaliatomen erst nach Tempern auf 400 K erhalten. Bei höheren Temperaturen bildet sich eine inkommensurable Oberflächenlegierung. Für eine spätere Strukturanalyse mittels LEED würde sich aufgrund ihrer guten Präparierbarkeit die (2×2) -Phase anbieten.

Um die geometrischen Parameter aus der LEED-Strukturanalyse besser verstehen zu können und um zusätzliche Informationen über das System zu erhalten, wurde eine Koopera-

tion mit einer theoretischen Arbeitsgruppe begonnen. Die dort erhaltenen Ergebnisse der LDA-Rechnungen und die LEED-Untersuchung bestätigen sich gegenseitig. Da LEED eine Methode ist, mit der zweifelsfrei zwischen hcp- und fcc-Adsorptionsplätzen unterschieden werden kann, konnten die nur geringen Energieunterschiede zwischen diesen beiden Plätzen als signifikant erkannt werden und weitergehend diskutiert werden. Die sich daraus ableitende Interpretation der Bevorzugung des hcp-Platzes ist nicht nur in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Strukturanalyse weiterer Systeme interessant, sondern läßt auch qualitative Überlegungen für das System Na/Pt(111) zu.

Die Analyse der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -K/CO-Koadsorbatsstruktur ergab sowohl für das Alkali-metallatom als auch das CO-Molekül dreifach koordinierte hcp-Adsorptionsplätze. Ein Fingerprint-Vergleich der I(E)-Kurven dieser Phase mit denen der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -K/CO-Phase läßt vermuten, daß auch in dieser Struktur eine dreifache Koordination des CO durch auf hcp-Plätzen angeordnetes K vorliegt. Diese Ergebnisse wurden mit Daten für weitere in der Literatur beschriebene Koadsorptionssysteme verglichen. Adsorptionsplätze, in denen CO dreifach durch K koordinierte hcp- oder fcc-Lochplätze besetzt, scheinen demzufolge typisch für derartige Systeme zu sein.

Es wurde eine starke Aufweitung der (C-O)-Bindungslänge durch die Koadsorption von K festgestellt. Dies ist relevant für die Frage nach der Wirkungsweise von K als Promotor bei der heterogenen Katalyse. Die Verstärkung der Bindung von CO an das Substrat durch die Koadsorption von K könnte der Dissoziation jedoch entgegenwirken; tatsächlich findet eine Dissoziation nicht unter Versuchsbedingungen im UHV statt. Da durch die Koadsorption von K jedoch die Bindungslänge von CO fast bis zur Dissoziation erweitert wird und sich, wie aus TDS-Untersuchungen bekannt ist, die Desorptionstemperatur stark erhöht, ist es möglich, daß dieser Effekt dazu beiträgt, daß sich die Reaktionsfähigkeit des CO auf einem Pt/K-Katalysator erhöht und zusätzlich auch in technisch interessanten Temperaturbereichen liegt. Die Bestimmung der Struktur mittels LEED wurde von GGA-Untersuchungen bestätigt. Eine Ermittlung der Elektronendichteverteilung, die auf der mit LEED bestimmten Geometrie basiert, wird gegenwärtig in einer anderen Abteilung

unternommen.

Mittels temperaturabhängiger LEED Messungen wurde ein reversibler Phasenübergang der (001)-Oberfläche von α -Gallium charakterisiert. Durch eine volldynamische LEED-Analyse konnte die Terminierung der Oberfläche bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, daß die (1×1) -Rekonstruktion in der 'Hochtemperaturphase' den Dimerabstand der Ga_2 -Moleküle auch für die Oberflächenatome herstellt, indem eine 'Trimerisierung' der Ga-Atome der ersten drei Schichten senkrecht zur Oberfläche stattfindet. Für die Zukunft wäre ein Vergleich mit der Tieftemperaturphase interessant. Untersuchungen zum Phasenübergang und der Tieftemperaturphase könnten wesentlich zur Analyse dieser Struktur beitragen. Für eine Bestimmung der Geometrie der $c(2 \times 2)$ -Phase würde es sich weiterhin anbieten, einen Tensor-LEED-Code zu verwenden.

Die untersuchten Alkalimetalladsorbatstrukturen stellen nur einen Ausschnitt aus dem gesamten Phasenraum der Strukturen von Na und K auf Pt(111) dar. Auch würde ein Vergleich mit den erst noch zu lösenden entsprechenden Strukturen von Li, Rb und Cs es ermöglichen, Übereinstimmungen und Unterschiede zwischen den einzelnen Systemen festzustellen. Es stellt sich die Frage, ob die hcp-Adsorptionsplätze auch für die übrigen Alkalimetalle energetisch begünstigt sind, oder ob hier Größeneffekte das Adsorptionsverhalten dominieren. Erst weitere Untersuchungen von Alkaliadsorptionsstrukturen für unterschiedliche Systeme werden es erlauben, Strategien zu entwickeln, mit denen Adsorptionsplätze vorhergesagt werden können. Bislang ist es aufgrund der begrenzten Anzahl untersuchter Strukturen nicht möglich, derartige Generalisierungen zu treffen. Dies trifft insbesondere auf Alkalimetall-Adsorptionsstrukturen bei geringen Bedeckungen zu. Aufgrund der großen Elementarzellen und der oft schlechten Fernordnung der Adatome sind diese Strukturen nur schwer zu bestimmen. Bislang ist daher keine derartige Struktur in der Literatur bekannt.

Sowohl der Anstieg von Rechnerkapazitäten als auch die Entwicklung von Methoden, die

keine weitreichende Ordnung der Adatome benötigen, sowie immer besseren und schnelleren Computern lassen es jedoch erwarten, daß derartige Strukturen in Zukunft lösbar sein werden. Es ist zu erwarten, daß sowohl Methoden direkter Strukturlösung wie Hologramm-LEED, als auch vergleichbare Ansätze in der Photoelektronenbeugung dazu beitragen werden, daß in Zukunft eine immer größere Datenmenge an gelösten Strukturen zur Verfügung stehen wird. Dazu könnten ebenfalls neue Methoden, wie 'diffuse-LEED', welches keine weitreichende Ordnung der Adatome benötigt, beitragen. Das gleiche gilt sinngemäß für die Untersuchung von Koadsorbatsystemen und Halbmetall und Halbleiteroberflächen.

Die Hypothese einer generellen Tendenz einer (C-O)-Bindungsaufweitung von Alkali/CO-Koadsorbatsystemen sollte ferner durch die Anwendung zusätzlicher Methoden verifiziert werden. Durch theoretische Rechnungen könnte untersucht werden, wie die Bandstruktur des Substrats das Ausmaß der Rückbindung, und damit mögliche katalytische Eigenschaften, beeinflusst. Um diese Rechnungen an vielen verschiedenen Systemen durchzuführen, ist es wesentlich, die Geometrie der Strukturen schon vorher charakterisiert zu haben. Hierzu kann LEED einen wesentlichen Beitrag leisten.