

# Adsorption von CO auf einer Palladium(111)-Oberfläche

G. ERTL und J. KOCH

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität, Hannover, Germany

(Z. Naturforsch. 25 a, 1906—1911 [1970]; eingegangen am 30. September 1970)

The adsorption of CO on a clean Pd(111) surface has been studied by means of low energy electron diffraction (LEED), contact potential measurements and flash desorption. At coverages  $\Theta$  between 1/3 and 1/2 ordered adsorption phases are observed for which structure models are derived. The maximum increase of the work function  $\Delta\varphi$  is about 1 eV;  $\Delta\varphi$  is proportional to  $\Theta$ . Adsorption isotherms have been measured between 100 and 300 °C and the isosteric heat of adsorption  $E_{ad}$  has been determined as a function of  $\Theta$ .  $E_{ad}$  is constant (34 kcal/mole) up to  $\Theta=1/3$  and then decreases owing to structural influences and intermolecular interactions.

## I. Einleitung

Die Adsorption von CO an Metalloberflächen war bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, bei denen Bindungsenergien, Veränderung der elektronischen Eigenschaften etc. bestimmt wurden. Die Ursache für dieses Interesse liegt einmal in der Tatsache, daß CO ein wesentlicher Bestandteil des Restgases in UHV-Systemen ist, andererseits ist CO wohl das einfachste Molekül, das ohne Dissoziation chemisorbiert wird und sich daher besonders gut für eine theoretische Behandlung eignen sollte. Die Theorie der Chemisorptionsbindung von Gasen auf Metalloberflächen befindet sich erst im Anfangsstadium und ist entscheidend auf Informationen über die geometrische Konfiguration der adsorbierten Teilchen und deren gegenseitige Wechselwirkung angewiesen. Derartige Aussagen lassen sich — bisher allerdings nur in beschränktem Umfang — mit der Technik der Beugung langsamer Elektronen (LEED) gewinnen. Dabei muß allerdings berücksichtigt werden, daß gesicherte Strukturmodelle wegen des Fehlens einer vollständigen Theorie nicht aus den Streuintensitäten abgeleitet werden können, sondern nur in Sonderfällen unter Benutzung zusätzlicher Informationen mit Hilfe der Elementarzelle aufgestellt werden können.

Wie LEED-Untersuchungen über die Adsorption von CO an Pd(100)<sup>1-3</sup> und Pd(110)<sup>4</sup>-Oberflächen gezeigt haben, liegen bei diesen Systemen relativ

einfache Verhältnisse vor. Bemerkenswert ist dabei, daß bei beiden Flächen bei Zimmertemperatur irreversible Bedeckung bis zu einem Verhältnis Pd : CO von 2 : 1 (d. h. Bedeckungsgrad  $\Theta=1/2$ ) erfolgt, wobei die Adsorptionsenergien und auch das katalytische Verhalten bei der Oxydation von CO sehr ähnlich sind.

Die geometrischen Verhältnisse der dichtest gepackten (111)-Fläche unterscheiden sich erheblich von denen der (100)- und (110)-Flächen, so daß a priori nicht ein ähnliches Adsorptionsverhalten erwartet werden kann.

## II. Experimentelles

Die Experimente wurden mit einem kommerziellen LEED-Gerät (Varian 120) mit 4-Gitter-Optik in Verbindung mit einem Auger-Spektrometer nach PALMBERG<sup>5</sup> und einem Quadrupol-Massenspektrometer (EAI) durchgeführt. Kontaktpotential-Messungen erfolgten mit der Dioden-Methode nach CHANG<sup>6</sup> sowie hauptsächlich mit einer elektronisch selbstkompensierenden Kelvin-Methode<sup>7</sup> mit einer Gegenelektrode aus Gold.

Die Probe bestand aus einer zylinderförmigen Scheibe (Durchmesser 6 mm, Dicke 1 mm), die aus einem Pd-Einkristall (99,999% Reinheit, Metals Research) mit einer Funkenerosionsmaschine<sup>8</sup> in der gewünschten Orientierung mit einer Genauigkeit von  $1/2^\circ$  geschnitten wurde. Anschließend erfolgte mechanisches Polieren mit Diamantpaste und Ätzen in Königswasser. Die Kristallhalterung bestand aus zwei senkrechten Goldstäben und zwei quergespannten Wolframdrähten, zwischen denen der Kristall durch Punktschweißen befestigt

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. ERTL, Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover, Callinstr. 46.

<sup>1</sup> R. L. PARK u. H. H. MADDEN, Surface Sci. **11**, 158 [1968].

<sup>2</sup> J. C. TRACY u. P. W. PALMBERG, J. Chem. Phys. **51**, 4852 [1969].

<sup>3</sup> G. ERTL u. J. KOCH, Z. Phys. Chem. N. F. **69**, 323 [1970].

<sup>4</sup> G. ERTL u. P. RAU, Surface Sci. **15**, 443 [1969].

<sup>5</sup> P. W. PALMBERG, Appl. Phys. Lett. **13**, 183 [1968].

<sup>6</sup> C. C. CHANG, Thesis, Cornell University, 1967.

<sup>7</sup> G. ERTL, J. KOCH u. D. KÜPPERS, in Vorbereitung.

<sup>8</sup> D. KÜPPERS, H. HERZ u. G. ERTL, Meßtechnik **78**, 120 [1970].

war. An der Mantelfläche war ein Pt/PtRh-Thermoelement angebracht. Die Heizung erfolgte direkt mit Gleichstrom. Nach dem Einbau des Kristalls in die Beugungskammer und Evakuieren auf einige  $10^{-10}$  Torr wurde die Oberfläche durch häufig wiederholten Beschuß mit Argon-Ionen mit einer Energie von ca. 400 eV und anschließendes Tempern gereinigt. Die hauptsächlichsten Verunreinigungen waren Schwefel und Kohlenstoff, die im Auger-Spektrum identifiziert wurden. Das Beugungsbild der reinen getemperten Oberfläche besteht aus scharfen Reflexen des Grundgitters.

III. Resultate

1. LEED

Bei Einwirkung von CO bei Raumtemperatur auf die reine Pd(111)-Oberfläche werden im Beugungsbild bei einer Dosis von etwa  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr·sec schwache Zusatzreflexe einer  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/R$   $30^\circ$ -Überstruktur sichtbar. Nach einer Dosis von etwa  $5 \cdot 10^{-7}$  Torr·sec ist die Struktur voll ausgebildet, das Beugungsbild ist in Abb. 1 \* wiedergegeben. Die neuen Reflexe sind relativ scharf, woraus geschlossen werden kann, daß die Beweglichkeit der adsorbierten CO-Moleküle ziemlich groß ist.

Bei weiterer Erhöhung der CO-Dosis spalten die Zusatzreflexe auf und laufen kontinuierlich auseinander, wie in Abb. 2 schematisch dargestellt ist. Bei einer Dosis von  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr·sec ist die Sättigung erreicht, das Beugungsbild (Abb. 3 a) enthält etwas diffuse Zusatzreflexe, die paarweise beieinander liegen. Bei sehr niedrigen Elektronenenergien ist zu erkennen, daß weitere Intensitätsmaxima in Gestalt dreieckiger Segmente auftreten (Abb. 3 b), die später als Effekte infolge Doppelstreuung interpretiert werden.

2. Kontaktpotential

Die mit der Diodenmethode gemessene Änderung der Elektronenaustrittsarbeit  $\Delta\phi$  ist als Funktion der CO-Dosis bei Raumtemperatur in Abb. 4 dargestellt.  $\Delta\phi$  steigt zunächst linear mit der Dosis an und erreicht dann einen Sättigungswert von 0,985 V bei einer Dosis von etwa  $3 \cdot 10^{-6}$  Torr·sec, was dem Endstadium im LEED-Bild entspricht. Die mit der Dioden- und der Kelvin-Methode gemessenen  $\Delta\phi$ -Werte stimmten jeweils bis auf  $\pm 0,01$  V miteinander überein, ein Zeichen für die Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen.

Bei kontinuierlichem Aufheizen der CO-bedeckten Probe tritt ein Druckmaximum (Desorptionspeak)

\* Abb. 1 bis 3 auf Tafel S. 1908 a.

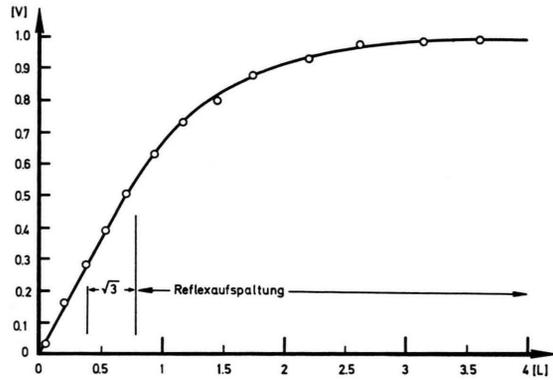


Abb. 4. Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\phi$  bei Raumtemperatur als Funktion der CO-Dosis ( $1 L = 10^{-6}$  Torr·sec).

in der Gasphase auf. Das Integral  $J = \int p dt$  derartiger Kurven stellt bekanntlich ein relatives Maß für den Bedeckungsgrad dar. Man kann auf diese Weise den funktionellen Zusammenhang zwischen  $\Delta\phi$  und der adsorbierten Menge ermitteln. Das Ergebnis solcher Messungen mit dem Quadrupol-Massenfilter ist in Abb. 5 aufgetragen. Die Werte sind zwar mit einer ziemlichen Streuung behaftet, man erkennt je-

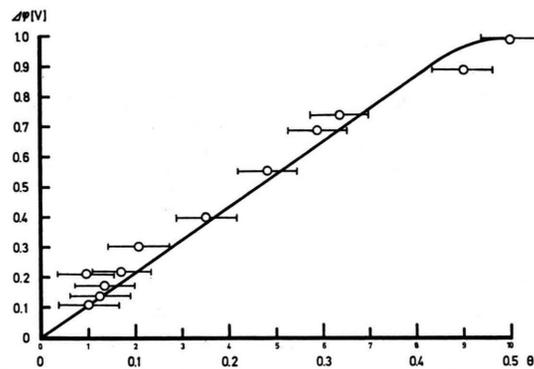


Abb. 5. Desorbierte Menge  $I = \int p dt$  umgerechnet auf den Bedeckungsgrad  $\Theta$  als Funktion von  $\Delta\phi$ .

doch, daß zwischen  $\Delta\phi$  und  $\Theta$  praktisch ein linearer Zusammenhang besteht. Das bedeutet, daß das Dipolmoment des Adsorptionskomplexes unabhängig vom Bedeckungsgrad ist. Auf Grund der später diskutierten Strukturmodelle für  $\Theta = \frac{1}{3}$  ( $\Delta\phi = 0,65$  eV) und  $\Theta = \frac{1}{2}$  ( $\Delta\phi = 0,98$  eV) läßt sich eine quantitative Korrelation zwischen  $\Delta\phi$  und  $\Theta$  aufstellen:

$$\Theta \approx 0,5 \cdot \Delta\phi.$$

Im folgenden werden die  $\Delta\phi$ -Werte jeweils auf den Bedeckungsgrad umgerechnet.

### 3. Adsorptionsisothermen und Adsorptionsenergie

Bei höheren Temperaturen desorbiert das adsorbierte CO wieder, es stellt sich dann bei vorgegebener Kristalltemperatur zu jedem CO-Druck in der Gasphase ein bestimmter stationärer Bedeckungsgrad ein, der über die Messung des Kontaktpotentials mit der Kelvin-Methode ermittelt werden kann<sup>9</sup>. Eine Schar derartiger Adsorptionsisothermen ist in Abb. 6 in halblogarithmischem Maßstab dargestellt. Es handelt sich dabei um keine Langmuir-Isothermen, vielmehr wächst  $\Theta$  langsamer mit  $p$  als nach der Langmuir-Gleichung zu erwarten wäre — ein Zeichen dafür, daß die Adsorptionswärme nicht unabhängig vom Bedeckungsgrad ist.

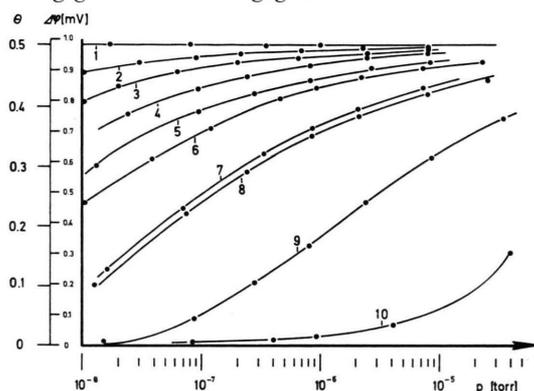


Abb. 6. Adsorptionsisothermen  $\Theta = f(p)$ . Auf den Ordinatenmaßstab ist außerdem  $\Delta\varphi$  in Volt aufgetragen. 1: 295 °K, 2: 366 °K, 3: 383 °K, 4: 401 °K, 5: 414 °K, 6: 425 °K, 7: 448 °K, 8: 453 °K, 9: 493 °K, 10: 563 °K.

Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Beziehung

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)}_{\Theta = \text{const}} = - \frac{E_{\text{ad}}}{R}$$

läßt sich aus den Adsorptionsisothermen die differentielle (isostere) Adsorptionsenergie  $E_{\text{ad}}$  als Funktion des Bedeckungsgrades  $\Theta$  ermitteln. Das Ergebnis ist in Abb. 7 wiedergegeben:  $E_{\text{ad}}$  ist bis  $\Theta = \frac{1}{3}$  konstant (34 kcal/Mol), nimmt dann beinahe sprunghaft um 2 kcal/Mol ab und sinkt kontinuierlich weiter ab. Bei  $\Theta = \frac{1}{2}$  erfolgt ein sehr steiler Abfall, entsprechend dem Erreichen der Sättigung.

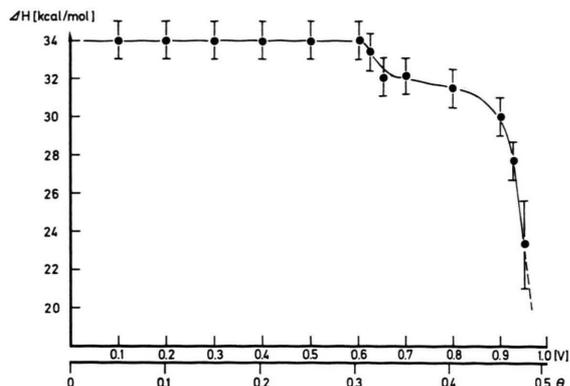


Abb. 7. Isostere Adsorptionsenergie als Funktion des Bedeckungsgrades  $\Theta$ . Auf dem Abszissenmaßstab ist außerdem die Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\varphi$  aufgetragen.

## IV. Diskussion

Die Adsorption von CO an polykristallinen Pd-Oberflächen wurde bereits verschiedentlich untersucht. Als Untersuchungsmethoden dienten Kalorimetrie zur Bestimmung der Adsorptionswärme<sup>10</sup>, Messung des Kontaktpotentials<sup>11</sup> und der Widerstandsänderung<sup>11,12</sup>, sowie vor allem Infrarot-Spektroskopie<sup>13–18</sup>. An Einkristallen wurden — wie bereits erwähnt — LEED-Untersuchungen an Pd(100)<sup>1–3</sup> und Pd(110)<sup>4</sup> durchgeführt, die meist mit Kontaktpotential-Messungen gekoppelt waren.

BRENNAN und HAYES<sup>10</sup> fanden, daß die Adsorptionsenergie  $E_{\text{ad}}$  auf aufgedampften Filmen bei  $\Theta = 0$  etwa 40 kcal/Mol beträgt und mit dem Bedeckungsgrad abnimmt. TRACY und PALMBERG<sup>2</sup> ermittelten mit der (100)-Fläche für  $E_{\text{ad}}$  einen Abfall von 36 kcal/Mol bei  $\Theta = 0$  auf 30 kcal/Mol bei  $\Theta = 0,4$  und ein weiteres starkes Absinken bei  $\Theta = 0,5$ . Allerdings wurde auf der (100)-Fläche auch geordnete Adsorption für  $\Theta > 0,5$  (bis etwa  $\Theta = 0,7$ ) mit wesentlich kleinerer Adsorptionsenergie nachgewiesen<sup>2,3</sup>. Es ist anzunehmen, daß Experimente mit der (111)-Fläche unterhalb Raumtemperatur zu ähnlichen Resultaten führen.

<sup>9</sup> J. C. TRACY u. P. W. PALMBERG, Surface Sci. **14**, 274 [1969].  
<sup>10</sup> D. BRENNAN u. F. H. HAYES, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **258**, 347 [1965].  
<sup>11</sup> K. ALBIEN, Dissertation, TH Hannover 1963.  
<sup>12</sup> K. KAWASAKI, T. SUGITA u. S. EBISAWA, Surface Sci. **6**, 335 [1967].  
<sup>13</sup> R. P. EISCHENS, S. A. FRANCIS u. W. A. PLISKIN, J. Phys. Chem. **60**, 194 [1956].  
<sup>14</sup> R. P. EISCHENS u. W. A. PLISKIN, Adv. Catalysis **10**, 1 [1958].

<sup>15</sup> N. N. KAVTARADZE u. W. J. LYGIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **138**, 616 [1961].  
<sup>16</sup> C. P. NASH u. R. P. DESIENO, J. Phys. Chem. **69**, 2319 [1965].  
<sup>17</sup> J. K. A. CLARKE, G. FARREN u. H. E. RUBALACAVA, J. Phys. Chem. **71**, 2376 [1967].  
<sup>18</sup> R. F. BADDOUR, M. MODELL u. U. K. HEUSSER, J. Phys. Chem. **72**, 3621 [1968].

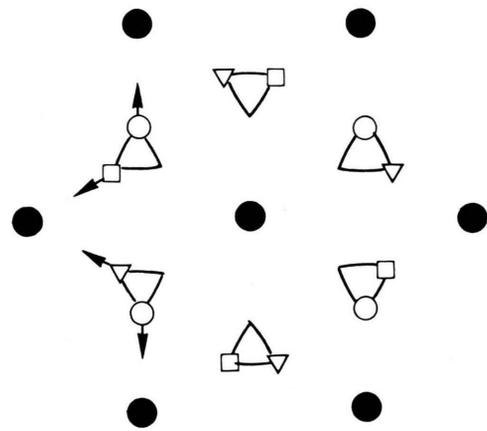
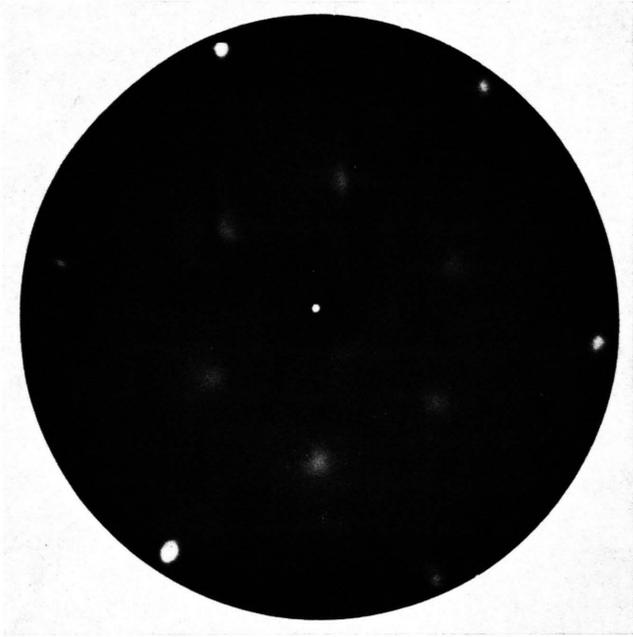


Abb. 2. Beugungsbild (schematisch) für  $\theta > \frac{1}{3}$ . ● = Reflexe des Grundgitters. ○, △, □ = Reflexe der drei verschiedenen Domänenorientierungen.

← Abb. 1. LEED-Beugungsbild der  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/R$   $30^\circ$ -Struktur für  $\theta = \frac{1}{3}$ . Elektronenenergie  $U = 34$  Volt.

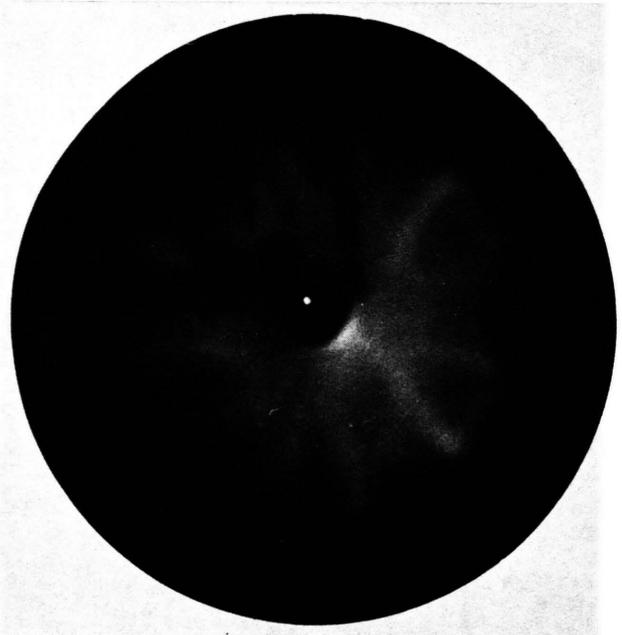
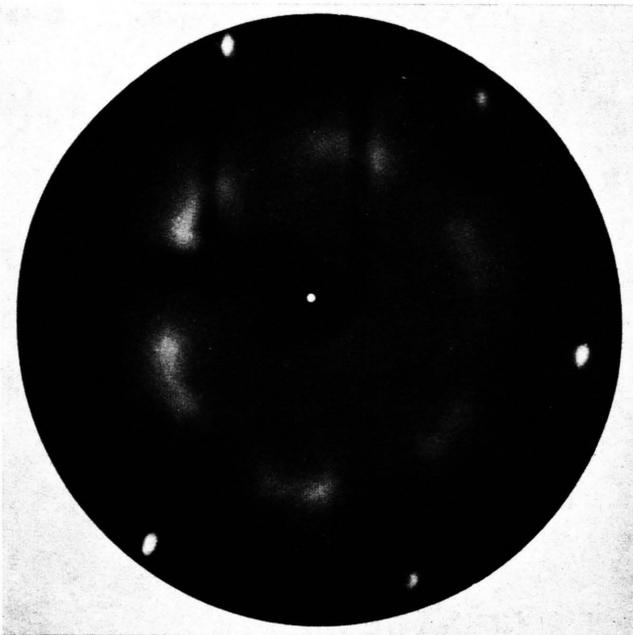


Abb. 3. Beugungsbild für  $\theta = \frac{1}{2}$ . a)  $U = 34$  V; b)  $U = 8$  V mit Zusatzreflexen infolge Mehrfachstreuung.



Messungen an der (110)-Fläche lieferten in der Nähe von  $\Theta = \frac{1}{2}$  für  $E_{ad}$  einen Wert von 27 kcal pro Mol<sup>4</sup>. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den vorliegenden der Abb. 7, so erkennt man eine recht gute Übereinstimmung. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Adsorptionswärme offenbar nur wenig von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche beeinflußt wird, der Abfall bei höheren Bedeckungsgraden muß auf Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen zurückgeführt werden.

Die Erhöhung der Austrittsarbeit bei  $\Theta = \frac{1}{2}$  beträgt auf der (100)-Fläche  $0,75 \text{ V}^{1-3}$ , bei der (111)-Fläche 0,98 Volt. Die (111)-Fläche ist allerdings um etwa 10% dichter gepackt als die (100)-Fläche, so daß kein wesentlicher Unterschied für das Dipolmoment der Adsorptionskomplexe besteht.

Die IR-Untersuchungen lieferten im wesentlichen übereinstimmend zwei Absorptionsbanden bei etwa  $5,2$  und  $4,8 \mu$ , die C-O-Valenzschwingungen zugeordnet werden, was aus einem Vergleich mit Carbonylbanden folgt. Es gilt als sichergestellt, daß das adsorbierte CO-Molekül mit dem C-Atom an die Oberfläche gebunden ist und das O-Atom von der Oberfläche weg gerichtet ist. Eine Variation der Teilchengröße des Adsorbens führte zu dem Schluß, daß die fester gebundene Spezies mit Absorption bei  $5,2 \mu$  vorzugsweise auf den niedrig indizierten Flächen und bei geringeren Bedeckungsgraden auftritt<sup>17</sup>, während die kurzwelliger absorbierende Spezies schwächer gebunden ist und erst bei höherem Bedeckungsgrad und stärker gestörten Oberflächen vorliegt.

Aus einem Vergleich mit entsprechenden Carbonylverbindungen wurde abgeleitet, daß Absorption bei  $5,2 \mu$  von CO-Molekülen herrührt, die in Brückenbindungen  $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{M}-\text{C}-\text{M} \end{matrix}$  vorliegen, während die Bande bei  $4,8 \mu$  von „linear“ gebundenem CO verursacht wird.

Es wurde später allerdings gezeigt, daß es auch Carbonyle gibt, die relativ langwellig absorbieren und bei denen CO linear gebunden ist<sup>19</sup>. BLYHOLDER<sup>20</sup> gelangte daher auf Grund von HMO-Betrachtungen zu der Schlußfolgerung, daß eine niederfrequente CO-Valenzschwingung zwar die Brückenbindung des CO-Moleküls nahelegt aber nicht zwingend fordert.

Aus Messung der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit dünner Pd-Filme folgerten KAWASAKI et al.<sup>12</sup> ebenfalls, daß bis  $\Theta = \frac{1}{2}$  CO in Brückenform adsorbiert wird.

Das von PARK und MADDEN<sup>1</sup> für die CO-Adsorption auf Pd(100) aus dem LEED-Bild für  $\Theta = \frac{1}{2}$  abgeleitete Strukturmodell ist in Abb. 8 wiedergegeben und kann als sichergestellt betrachtet werden, vor allem deshalb, weil es sich dabei um die einzige

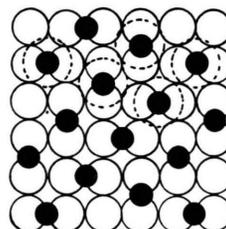


Abb. 8. Strukturmodell für CO-Adsorption auf einer Pd(100)-Fläche bei  $\Theta = \frac{1}{2}$  nach PARK und MADDEN<sup>1</sup> (eine von zwei Domänenorientierungen).

Möglichkeit handelt, bei der die adsorbierten CO-Moleküle in äquivalenten Bindungszuständen (Brückenbindung an 2 Pd-Atome mit gleichen Abständen zu den Nachbarmolekülen) vorliegen.

Für die  $(2 \times 1)$ -Struktur bei der CO-Adsorption auf der (110)-Fläche sind zwar im Prinzip mehrere verschiedenartige Adsorptionsplätze denkbar, doch erscheint auch hier die Brückenbindung am wahrscheinlichsten. Dies wird v. a. auch durch die ähnlichen Adsorptionsenergien auf der (100)-, (110)- und (111)-Fläche nahegelegt. Das Strukturmodell<sup>4</sup> zeigt Abb. 9.

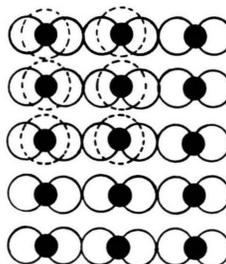


Abb. 9. Strukturmodell für CO-Adsorption auf einer Pd(110)-Fläche bei  $\Theta = \frac{1}{2}$  nach<sup>4</sup>.

Bei der (111)-Fläche tritt als erste Ordnungsphase eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/R \ 30^\circ$ -Struktur auf, die bei etwa  $\frac{2}{3}$  der Maximalbedeckung voll ausgebildet ist. (Bei kleineren Bedeckungsgraden sind die CO-Mole-

<sup>19</sup> C. S. KRAIHANZEL u. F. A. COTTON, Inorg. Chem. **2**, 533 [1963].

<sup>20</sup> G. BLYHOLDER, J. Phys. Chem. **68**, 2772 [1964].

küle offenbar regellos über die Oberfläche verteilt.) Die zugehörige Elementarzelle ist in Abb. 10 a mit Punkten eingezeichnet. Aus geometrischen Gründen kann die Elementarzelle nur *ein* adsorbiertes CO-Molekül enthalten, dies entspricht einem Bedeckungsgrad von  $\frac{1}{3}$ . Prinzipiell sind drei Positionen für das CO-Molekül denkbar: 1. „on top“, d. h. in linearer Bindung auf einem Pd-Atom, 2. auf Lücke, d. h. in Kontakt mit 3 Pd-Atomen, 3. in Brückenbindung. Die Analogie zur (100)-Fläche macht auch hier die Brückenbindung sehr plausibel. In diesem Fall gibt es drei verschiedene Orientierungsmöglichkeiten. Es werden also Domänen auftreten wie in Abb. 10 a angedeutet, während dies bei den beiden anderen Bindungsarten nicht der Fall ist.

Bei Erhöhung der CO-Dosis erfolgt eine Aufspaltung der Zusatzreflexe. Die Erklärung besteht darin, daß dabei die Elementarzelle in der in Abb. 10 b angedeuteten Weise kontinuierlich komprimiert wird. Das für das Modell zu erwartende Beugungsbild stimmt mit dem beobachteten und in Abb. 2 skizzierten überein. Lediglich für eine Domänenstruktur läßt sich eine sinnvolle Deutung des LEED-Bildes angeben, was ein weiterer Hinweis für die Brückenbindung ist, da bei den anderen Bindungsarten keine Anisotropie vorliegt. Zwischen dem Winkel  $\delta$  der Elementarzelle und dem Bedeckungsgrad läßt sich ein einfacher geometrischer Zusammenhang ableiten:

$$\Theta = 1/\sqrt{3} \cdot \text{tg } \frac{1}{2} \delta .$$

Die Elementarzelle der Adsorptionsstrukturen läßt sich in Matrixschreibweise bezogen auf die Elemen-

tarzelle des Grundgitters darstellen als  $\begin{pmatrix} \alpha & -1 \\ \beta & -1 \end{pmatrix}$ , wobei  $1 \geq \alpha \geq \frac{1}{2}$  und  $2 \geq \beta \geq \frac{3}{2}$  für  $\frac{1}{3} \leq \Theta \leq \frac{1}{2}$ .

Bei maximaler Bedeckung wird aus dem Beugungsbild für  $\delta \approx 80^\circ$  abgeleitet, dies entspricht innerhalb der Meßgenauigkeit einem Bedeckungsgrad  $\Theta = \frac{1}{2}$ . Das zugehörige Strukturmodell ist in Abb. 10 c dargestellt: Alle CO-Moleküle befinden sich in äquivalenter Brückenbindung. Jegliche Parallelverschiebung der Elementarzelle würde zur Folge haben, daß die CO-Moleküle nicht mehr gleichartig gebunden sind.

Die Struktur für  $\Theta > \frac{1}{3}$  ist nicht mehr kohärent mit dem Pd-Grundgitter, d. h. die Gitterpunkte der Überstruktur fallen nicht mehr auf das Grundgitter. Als Folge davon treten im Beugungsbild weitere Reflexe infolge Doppelstreuung auf, die in Abb. 3 b die charakteristischen Dreiecke bilden. Auf diese Weise ist es möglich, inkohärente Strukturen mit variabler Periode [wie zum Beispiel für das System Ni(110) + Na gefunden<sup>21</sup>] von kohärenten Strukturen aus einer Mischung verschiedenartiger Strukturelemente<sup>22, 23</sup> zu unterscheiden.

Auf Grund der Strukturmodelle läßt sich eine zwanglose Interpretation des Verlaufs der Adsorptionsenergie mit dem Bedeckungsgrad (Abb. 7) geben. Für die Konfiguration der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche sind zwei Effekte verantwortlich zu machen: Einmal die spezifische Art der Wechselwirkung mit den Metallatomen, die beim System Pd/CO zur Bevorzugung der Brückenbindung an 2 Pd-Atome führt, zum anderen die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen. Für

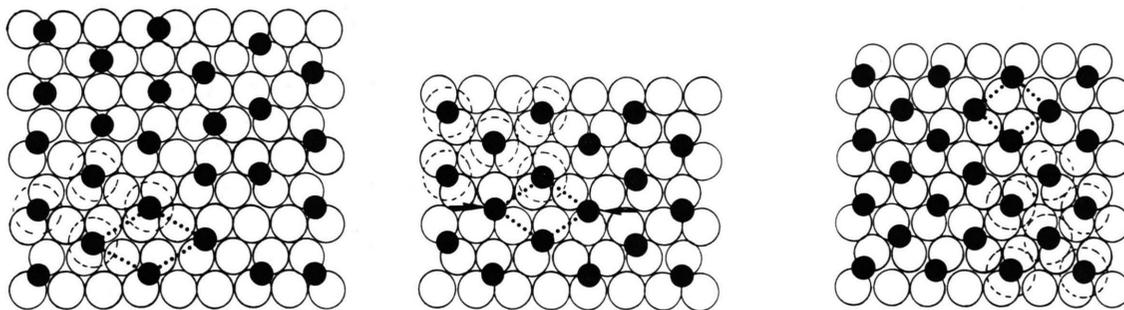


Abb. 10. Strukturmodelle für CO-Adsorption auf einer Pd(111)-Fläche. a)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/R$   $30^\circ$ -Struktur bei  $\Theta = \frac{1}{3}$  (drei Domänenorientierungen); b) Übergang für  $\frac{1}{3} < \Theta < \frac{1}{2}$ ; c)  $\Theta = \frac{1}{2}$  [bei b) und c) jeweils nur eine der drei Orientierungsmöglichkeiten der Domänen gezeichnet].

<sup>21</sup> R. L. GERLACH u. T. N. RHODIN, Surface Sci. 17, 32 [1969].

<sup>22</sup> G. ERTL, in: Molecular Processes on Solid Surfaces, Ed. DRAUGLIS, GRETZ, JAFFE, McGraw-Hill, New York 1969, p. 143.

<sup>23</sup> L. H. GERMER, J. W. MAY u. R. J. SZOSTAK, Surface Sci. 8, 430 [1967].

letztere sind von der Waals-, Dipol-Dipol- und indirekte Wechselwirkungen über das Metallgitter<sup>24</sup> in Betracht zu ziehen.

Für  $\Theta < \frac{1}{3}$  sind die CO-Moleküle offensichtlich regellos über die Oberfläche verteilt ohne sich gegenseitig stark zu beeinflussen. Daher bleibt  $E_{ad}$  konstant und unabhängig von  $\Theta$ . Bei  $\Theta = \frac{1}{3}$  bildet sich die erste Ordnungsphase, wobei aber ein Drittel der Pd-Atome noch nicht an der Adsorptionsbindung beteiligt ist.

Bei weiterer Erhöhung des Bedeckungsgrades wird die Elementarzelle in der in Abb. 10 b skizzierten Weise komprimiert. Die Konsequenz davon ist, daß die CO-Moleküle aus ihrer günstigen symmetrischen Brückenposition verdrängt werden. Dies drückt sich in einem praktisch sprunghaftigen Abfall der Adsorptionsenergie um etwa 2 kcal/Mol bei  $\Theta = \frac{1}{3}$  aus. Man erkennt daraus aber auch, daß nur relativ geringe energetische Unterschiede für verschiedenartige Positionen des CO-Moleküls auf der Oberfläche bestehen können. Bei weiterer gegenseitiger Annäherung setzt Abstoßung zwischen den CO-Molekülen ein, was mit einem weiteren Abfall der Adsorptionsenergie verbunden ist. Es läßt sich aus den  $\Delta\varphi$ -Werten und den Molekülabständen abschätzen, daß der Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr klein ist ( $\sim 0,1$  kcal/Mol) und nicht hierfür verantwortlich zu machen ist. Dagegen läßt sich aus den aus Messungen des 2. Virialkoeffizienten abgeleiteten Parametern für die durch das Lennard-Jones-Potential beschriebene Wechselwirkung zwischen gasförmigen CO-Molekülen<sup>25</sup> erkennen, daß im Bereich von  $\Theta = \frac{1}{2}$  die von der Waals-Abstoßung wirksam werden sollte.

In den Strukturmodellen der Abb. 8 bis 10 sind mit gestrichelten Linien die von der Waals-Durchmesser der (gasförmigen) CO-Moleküle eingezeichnet. Eine Überlappung tritt in keinem Fall ein, man sieht aber, daß eine weitere Annäherung eine starke Abstoßung zur Folge hätte. Beim hier behandelten System Pd(111) + CO tritt der Abfall der Adsorptionsenergie allerdings etwas früher ein, als auf Grund der Daten für gasförmiges CO zu erwarten wäre. Ähnlich gelagert sind die Verhältnisse bei der CO-Adsorption auf der (100)-Fläche<sup>2</sup>.

## V. Zusammenfassung

Durch Kombination der LEED-Technik mit Messungen des Kontaktpotentials und der thermischen Desorption wurde das Adsorptionsverhalten von CO auf einer reinen Pd(111)-Oberfläche ermittelt. Es lassen sich folgende Bereiche unterscheiden:

a) Bei Bedeckungsgraden  $\Theta < \frac{1}{3}$  sind die CO-Moleküle regellos über die Oberfläche verteilt, wobei jeweils eine Bindung an 2 Pd-Atome (Brückenbindung) erfolgt. Die intermolekulare Wechselwirkung ist vernachlässigbar, dementsprechend ist die Adsorptionsenergie  $E_{ad}$  bis  $\Theta = \frac{1}{3}$  konstant und beträgt 34 kcal/Mol.

b) Bei  $\Theta = \frac{1}{3}$  tritt eine geordnete Adsorptionsstruktur auf ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}/R 30^\circ$ ). Die Adsorptionsschicht liegt in 3 verschiedenen orientierten Domänen vor. Ein Drittel der Pd-Atome ist noch nicht an der Adsorptionsbindung beteiligt.

c) Bei  $\Theta > \frac{1}{3}$  erfolgt eine Aufhebung der symmetrischen Fixierung der CO-Moleküle an jeweils 2 Pd-Atome und eine kontinuierliche Kompression der Elementarzelle des Adsorptionsgitters. Als Konsequenz nimmt  $E_{ad}$  zunächst sprunghaft um 2 kcal pro Mol ab und sinkt dann weiter mit wachsendem  $\Theta$  infolge einsetzender von der Waals-Abstoßung zwischen den adsorbierten Teilchen.

d) Bei  $\Theta = \frac{1}{2}$  sind alle Pd-Atome wieder in symmetrischer Brückenbindung beansprucht und die Adsorptionsenergie fällt stark ab.

Bemerkenswert ist das ganz ähnliche Verhalten der drei dichtest gepackten Flächen (111), (100) und (110) sowohl hinsichtlich der Geometrie der Adsorptionskomplexe als auch in bezug auf deren Bindungsenergie.

Wir danken den Herren D. KÜPPERS und J. KÜPPERS für ihre Unterstützung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

<sup>24</sup> T. B. GRIMLEY, Proc. Phys. Soc. London **92**, 776 [1967].

<sup>25</sup> J. CORNER, Proc. Roy. Soc. London A **58**, 737 [1946].

## Determination of Vibrational Resonance Parameters in the Spectra of Polyatomic Molecules\*

F. WINTHER

Abteilung Chemische Physik, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1912—1917 [1970]; received 1 September 1970)

An approximation method for determination of vibrational resonance parameters, based upon the invariance of anharmonicity constants against phase changes, is described. Several examples, including resonances in the spectra of CO<sub>2</sub>, OCN<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>I, and some 1,1-disubstituted ethylenes, are given.

A very large number of vibrational levels may be identified in the spectra of molecules with more than three or four atoms. For experimental reasons most of these levels are obtained from the infrared spectra. If such molecules are of low symmetry, vibrational resonances of Fermi or of higher order type become very probable. Generally, this means that it is no longer possible to fit the observed levels to an expression of the form<sup>1</sup>

$$E(v_1, v_2, \dots, v_n) = \sum_{i=1}^n \omega_i (v_i + 1/2) + \sum_{i=1}^n \sum_{j \geq i}^n x_{ij} (v_i + d_i/2) (v_j + d_j/2) + \sum_{i=1}^n \sum_{j \geq i}^n g_{ij} l_i l_j$$

The unfortunate result of this failure is that the harmonic frequencies ( $\omega_i$ ) of most polyatomic molecules will be inaccessible from the vibrational spectra alone.

Several methods have been used in the literature for correcting the frequencies affected by local resonances by including information obtained from microwave spectra<sup>2,3</sup>, rotation-vibration bands<sup>4,5</sup>, and band intensities<sup>6,7</sup>. However, the first two methods are not generally applicable, and the intensity methods are uncertain<sup>8</sup> or elaborate to use.

Reprints request to Dr. F. WINTHER, Institut für Physikal. Chemie der Universität Kiel, Abt. Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40—60.

\* Presented in part at the 1st International Seminar on High Resolution Infrared Spectroscopy in Prague, 1970.

<sup>1</sup> G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, p. 210. Van Nostrand, New York 1945.

<sup>2</sup> A. G. MAKI, *J. Chem. Phys.* **50**, 2273 [1969].

<sup>3</sup> Y. MORINO and S. SAITO, *J. Mol. Spectry* **19**, 435 [1966].

<sup>4</sup> Y. MORINO, J. NAKAMURA, and S. YAMAMOTO, *J. Mol. Spectry* **22**, 34 [1967].

<sup>5</sup> J. L. DUNCAN and A. ALLAN, *Spectrochim. Acta* **25 A**, 901 [1969].

<sup>6</sup> R. N. DIXON, *J. Chem. Phys.* **31**, 258 [1959].

### Theory

As it has been stated by DUROCHER and SANDORFY<sup>9</sup> the BUCKINGHAM theory<sup>10</sup> of solvent effects implies a solvent independent anharmonicity constant. This constant will be equal to the one from the vapour phase spectrum. The theory is mainly considering diatomic molecules, but it should also apply to isolated bond stretching vibrations of polyatomic molecules. In the paper by DUROCHER and SANDORFY on OH, NH and CH stretching vibrations and in a recent paper by PERROT et al.<sup>11</sup> on HCl the phase and solvent independency of anharmonicity constant holds within 10% in inert solvents.

A similar observation has been made by SCHETTINO and HISATSUNE<sup>12</sup>, who found the anharmonicity constants of the cyanate ion independent of the matrix material. From an infrared investigation of some 1,1-disubstituted ethylenes<sup>13</sup> it has been found that the anharmonicity constants determined from non-resonant bands in the gas and liquid phase generally agree within the accuracy of measurement (5—0.5 cm<sup>-1</sup>, depending on the band concerned). Most of the assigned bands were binary or ternary combinations, and deviations from this rule might arise for combination bands of higher order.

<sup>7</sup> J. FERNÁNDEZ BERTRAN, L. BALLESTER, L. DOBRIHA-LOVA, N. SÁNCHEZ, and R. ARRIETA, *Spectrochim. Acta* **24 A**, 1765 [1968].

<sup>8</sup> G. AMAT, *Pure Appl. Chem.* **18**, 383 [1969].

<sup>9</sup> G. DUROCHER and C. SANDORFY, *J. Mol. Spectry.* **22**, 347 [1967].

<sup>10</sup> A. D. BUCKINGHAM, *Proc. Roy. Soc. London A* **248**, 169 [1958] and *Trans. Faraday Soc.* **56**, 753 [1960].

<sup>11</sup> M. PERROT, G. TURRELL, and P. V. HUONG, *J. Mol. Spectry* **34**, 47 [1970].

<sup>12</sup> V. SCHETTINO and I. C. HISATSUNE, *J. Chem. Phys.* **52**, 9 [1970].

<sup>13</sup> F. WINTHER, Dissertation Köln 1969 and unpublished results.