

Ungewöhnliches Schwingungsspektrum von CO auf Au₇/MgO(001)/Mo(001): ein Effekt der Sonde**

Martin Sterrer, Maxim Yulikov, Thomas Risse,*
Hans-Joachim Freund, Javier Carrasco, Francesc Illas,
Cristiana Di Valentin, Livia Giordano und
Gianfranco Pacchioni

Seit Harutas Arbeitsgruppe entdeckte, dass auf Titandioxid abgeschiedene Gold-Nanoteilchen effektive Katalysatoren für Oxidationen darstellen,^[1,2] wurden die mikroskopischen Ursachen dieses Verhaltens in zahlreichen experimentellen und theoretischen Arbeiten untersucht (z. B. Lit. [3–8]). In neueren Studien haben Haruta et al. nachgewiesen, dass die katalytische Aktivität der Systeme eng mit der Struktur an der Grenzfläche zwischen den Au-Teilchen und dem Substrat zusammenhängt. Dass dieser Punkt eine größere Rolle spielt als beispielsweise die mittlere Teilchengröße,^[9] verdeutlicht den Einfluss des Trägers in diesen Systemen. Ein wichtiger Beitrag zur Aktivierung des Golds scheint in der Ladungs-

übertragung vom Träger zum Metall zu liegen. Aus Untersuchungen an Au₃-Teilchen auf MgO-Oberflächen verschiedener Rauigkeit haben Heiz und Mitarbeiter geschlossen, dass Defekte die Aktivität der Systeme stark erhöhen.^[10] Im Speziellen postulierten sie einen Ladungstransfer durch die Wechselwirkung mit Farbzentren, einer gut untersuchten Klasse von Punktdefekten auf Oxidoberflächen,^[11] als Ursache für die Aktivitätssteigerung. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch für negativ geladene Cluster in der Gasphase gefunden.^[12] Die Bedeutung von Oberflächendefekten für die Eigenschaften kleiner Teilchen wurde allerdings schon seit längerem diskutiert, und man erkannte die Notwendigkeit einer genauen Quantifizierung der Ladungsübertragung, um diese Größe mit der chemischen Aktivität der Systeme zu korrelieren.

Die experimentelle Bestimmung des Ladungszustands einer Oberflächenspezies ist eine schwierige Aufgabe. Hierzu werden hauptsächlich indirekte Methoden wie die Photoelektronenspektroskopie^[13] angewendet, die besondere Sorgfalt bei der Interpretation der Daten verlangen. Beispielsweise zeigen Au-Atome, die auf regulären Terrassenplätzen adsorbiert sind, um etwa 50 % geringere isotrope Hyperfeinkopplungskonstanten als in der Gasphase.^[14] Laut Theorie ist diese Verringerung nicht auf einen Ladungstransfer, sondern auf Hybridisierungs- und Polarisationsdefekte zurückzuführen; die Au-Atome sind im Wesentlichen neutral.^[6,14,15]

Die CO-Streckschwingungsfrequenz dient häufig als Sonde für die Elektronendichte von Metallatomen und -partikeln.^[16,17] Es ist bekannt, dass die CO-Streckschwingungsfrequenz nach Adsorption auf Metalloberflächen gegenüber dem Wert in der Gasphase (2143 cm⁻¹) rotverschoben ist. Für Moleküle direkt oberhalb einzelner Metallatome (On-top-Position) findet man Banden zwischen 1950 und 2140 cm⁻¹, während verbrückend gebundene Moleküle bei 1800–2000 cm⁻¹ und Spezies in Muldenplätzen bei 1700–1900 cm⁻¹ absorbieren (siehe z. B. Lit. [18]). Diese Frequenzen korrelieren mit der Anzahl der bindenden Metallatome und daher mit dem Ausmaß der Rückbindung in das antibindende π*-Orbital der CO-Moleküle. Obige Faustregel hat jedoch schon zu einer Reihe falscher Zuordnungen geführt, die durch Photoelektronenbeugung aufgedeckt wurden.^[19] Für CO-Moleküle an Au-Teilchen auf Oxidträgern existieren viele Vergleichsdaten: Je nach Träger und Teilchengröße liegen die CO-Streckschwingungsfrequenzen zwischen 2000 und 2170 cm⁻¹.^[20–23] Banden unterhalb 2090 cm⁻¹ wurden negativ geladenen Au-Clustern zugewiesen, während Signale zwischen 2100 und 2140 cm⁻¹ auf neutrale Au-Teilchen zurückgeführt wurden. Für CO an isolierten Übergangsmetallatomen auf hoch koordinierten Adsorptionsplätzen (beispielsweise an Pd-Atomen auf den Terrassenplätzen eines MgO-Films) wurden gewöhnlich Frequenzen oberhalb 2000 cm⁻¹ gefunden. Sehr niedrige Schwingungsfrequenzen von 1800–1900 cm⁻¹ sind dagegen – in Übereinstimmung mit Experimenten in der Gasphase – für negativ geladene Übergangsmetallkomplexe [MCO]⁻ gefunden worden.^[17,24]

Hier vergleichen wir die CO-Streckschwingungsfrequenzen von Au/CO-Komplexen, die an regulären Terrassenplätzen adsorbiert sind, mit solchen an Farbzentren. Au-Atome

[*] Dr. M. Sterrer, Dr. M. Yulikov, Dr. T. Risse, Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Chemische Physik
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4316
E-mail: risse@fhi-berlin.mpg.de

J. Carrasco, Prof. Dr. F. Illas
Departament de Química Física
Universitat de Barcelona
C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona (Spanien)

Dr. C. Di Valentin, Dr. L. Giordano, Prof. Dr. G. Pacchioni
Dipartimento di Scienza dei Materiali
Università di Milano-Bicocca
via R. Cozzi, 53, 20125 Milano (Italien)

[**] M.S. dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für ein Erwin-Schrodinger-Stipendium (No. J2345-B10) und G.P. der Alexander von Humboldt-Stiftung für die gewährte Unterstützung. Diese Arbeit wurde zu Teilen von der Europäischen Union durch das STRP-Projekt GSOMEN sowie im Rahmen des NoE IDECAT unterstützt. Weiterhin danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für seine Unterstützung.

auf regulären Terrassenplätzen wurden durch Abscheidung von 0.0125 Monoschichten (ML) Au bei 30 K auf einen 20 ML dicken, bei hoher Temperatur ausgeheilten MgO-Film präpariert, der nur wenige Farbzentren aufweist.^[25] Mithilfe von EPR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich die Au-Atome unter diesen Bedingungen auf den MgO-Terrassenplätzen befinden. Dies entspricht STM-Resultaten mit MgO-Filmen auf Ag(001),^[14] die morphologisch und bezüglich der Adsorptionsplätze vergleichbar mit Filmen auf Mo(001) sind.^[26-29] Das System wurde bei 30 K mit CO gesättigt und anschließend auf 63 K erwärmt, um CO von den MgO-Terrassen zu desorbieren (siehe die Bande bei 2163 cm⁻¹ für CO auf niedrig koordinierten Plätzen des MgO-Films).^[28] Unter diesen Bedingungen werden nach der Au-Abscheidung zwei zusätzliche Banden bei 2122 und 1852 cm⁻¹ gefunden (Abbildung 1 a). Messungen bei unterschiedlichen Bede-

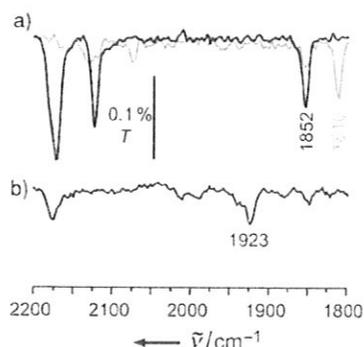


Abbildung 1. IR-Spektren adsorbierter Au/CO-Komplexe auf a) einem ausgeheilten MgO(001)-Film (schwarzes Spektrum: 100% ¹²CO; graues Spektrum: 25% ¹²CO, 75% ¹³CO) und b) einem ausgeheilten MgO(001)-Film nach Elektronenbeschuss (¹²CO).

ckungen zeigten in Kombination mit EPR-Spektroskopie, dass die niederenergetische Bande CO auf Au-Atomen und die andere CO auf kleinen Au-Teilchen zugeordnet werden kann.^[14] Weiterhin deuten Isotopenmarkierungsexperimente (graues Spektrum in Abbildung 1 a) auf ein Au/CO-Verhältnis von 1:1 für den Komplex hin. Eine Schwingungsfrequenz von 1852 cm⁻¹ ist ungewöhnlich niedrig für CO auf abgetrennten Metallatomen. Die Bande ist um 291 cm⁻¹ gegenüber dem Wert für CO in der Gasphase verschoben und deutlich kleiner als alle beschriebenen Schwingungsfrequenzen von CO an oberflächengebundenem Gold.^[20-23] Gegenüber Au/CO-Komplexen in einer Matrix ($\bar{\nu}_c(\text{CO}) = 2039 \text{ cm}^{-1}$)^[30] ist die Bande um etwa 180 cm⁻¹ rotverschoben. Dies bestätigt den großen Einfluss der MgO-Oberfläche auf die Eigenschaften der Au/CO-Komplexe.

Im Folgenden wird dieses System mit einem Film verglichen, der zusätzlich Farbzentren aufweist. Die Farbzentren wurden durch Elektronenbeschuss eines MgO-Films erzeugt, der analog zu den oben verwendeten Filmen präpariert wurde. Wie mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und EPR-Spektroskopie gezeigt wurde,^[25] sind die Farbzentren vor allem an Stufen, Ecken und Knicken der MgO-Facetten, selten aber auf den Terrassen, zu finden. EPR- und STM-Experimente zeigten auch, dass die Abscheidung von

0.0025 ML Au zu einer Anlagerung von Au an den Farbzentren sowie, zu einem kleinen Teil, auf den regulären Terrassenplätzen des MgO-Films führt.^[31] Nach Sättigung mit CO und anschließendem Erwärmen auf 75 K (zur Desorption eines Großteils des an MgO gebundenen Kohlenmonoxids) wurde ein IR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 1 b). Beim Vergleich mit dem Spektrum in Abbildung 1 a findet man zusätzliche Banden bei 1923 cm⁻¹ sowie zwischen 1980 und 2020 cm⁻¹, die Bande bei 1852 cm⁻¹ ist dagegen stark abgeschwächt, und die Absorption bei 2120 cm⁻¹ ist gänzlich verschwunden. Durch Messungen bei unterschiedlichen Bedeckungen kann auch hier die niederenergetische Bande bei 1923 cm⁻¹ einem Au/CO-Komplex auf einem F⁰- oder F⁺-Zentrum zugeordnet werden, während das blauverschobene Signal, das je nach den Präparationsbedingungen (Bedeckung, Abscheidungstemperatur, Tempern etc.) bis 2070 cm⁻¹ reichen kann, CO-Molekülen zugeordnet wird, die auf kleinen Au-Teilchen an Farbzentren adsorbiert sind.^[31]

Diese Blauverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz des (CO/Au/F-Zentrum)-Komplexes gegenüber dem Au/CO-Komplex an regulären Terrassenplätzen ist erstaunlich: Da Farbzentren gemeinhin als die stärkeren Lewis-Basen angesehen werden, wurde eine Rotverschiebung der IR-Bande gegenüber entsprechenden Spezies auf regulären Terrassenplätzen erwartet.^[16]

Um dieses überraschende Ergebnis zu verstehen, wurden theoretische Untersuchungen durchgeführt. Die Methoden reichten von periodischen Dichtefunktionalrechnungen (die periodische Einheit enthält mehrere Einheitszellen; kurz auch Superzellrechnungen) mithilfe des VASP-Programmpakets^[32] (Basissätze aus ebenen Wellen, PW91-Austausch-Korrelations-Funktional), über Clusterrechnungen (Gaussian03,^[33] Basissatz: Atomorbitale; PW91- oder B3LYP-Austausch-Korrelations-Funktionale) bis zu „Coupled-Cluster“-Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau (Gaussian03^[33]). Details dieser Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen. Die Anwendung mehrerer Methoden begründet sich mit der Tendenz von DFT-Methoden, die Energie des 2 π^* -Niveaus des Kohlenmonoxids zu unterschätzen und daher das Ausmaß der Metall-CO-Rückbindung, das die CO-Streckschwingungsfrequenz bestimmt, zu überschätzen. Dieses Problem wird teilweise durch die Verwendung von Hybridfunktionalen gelöst. Abbildung 2 a zeigt die optimierte Struktur des Au/CO-Komplexes auf einem fünffach koordinierten Sauerstoffanion einer MgO-Terrasse. Der Bindungswinkel im Au/CO-Komplex beträgt etwa 134°, und die C-O-Bindung ist leicht aufgeweitet. Die geometrischen Parameter des adsorbierten Komplexes sowie die berechneten IR-Frequenzen variieren bei den verschiedenen Methoden nur wenig, und alle Modelle sagen eine große Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz von 275 bis 301 cm⁻¹ voraus. Die genauesten Rechnungen, CCSD(T), ergaben eine Frequenz $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1863 \text{ cm}^{-1}$ und eine Verschiebung $\Delta\bar{\nu} = 298 \text{ cm}^{-1}$, die nahezu exakt mit den experimentellen Werten übereinstimmen (Tabelle 1).

Die große Rotverschiebung kommt durch eine substantielle Ladungsübertragung vom Au-Atom zum CO zustande. Das ungepaarte Elektron des Systems findet sich zu 10% auf dem O5c-Ion der Oberfläche, zu 30% auf dem Au-Atom und

Tabelle 1: Berechnete Eigenschaften von Au/CO-Komplexen auf einer MgO(001)-Oberfläche.

Modell	Methode	$\alpha(\text{AuCO})$ [°]	$r_e(\text{C-O})$ [Å]	$\Delta r_e(\text{C-O})$ [Å]	$\bar{\nu}(\text{CO})$ [cm^{-1}]	$\Delta\bar{\nu}^{\text{rel}}$ [cm^{-1}]
Superzelle	DFT(PW91)	137	1.182	0.040	1848	-281
O_3Mg_5	DFT(PW91)	134	1.187	0.049	1854	-275
O_3Mg_5	DFT(B3LYP)	132	1.175	0.037	1910	-301
OMg_5	CCSD(T)	136	1.181	0.044	1863	-298

[a] Verschiebung der Absorptionsbande gegenüber freiem CO.

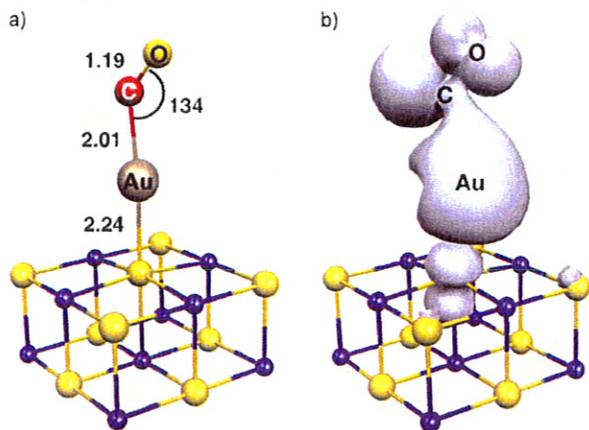


Abbildung 2. Berechnete Struktur (a) und Spindichtevertellung (b) eines Au/CO-Komplexes auf einem Sauerstoffion einer MgO(001)-Terrasse (Clusterrechnung; Abstände in [Å], Winkel in [°]).

zu 60% auf dem CO-Molekül (siehe Abbildung 2b). Das antibindende π^* -Orbital von CO wird populiert, und dies führt zu der beobachteten Rotverschiebung. Die Lewis-Säure CO verstärkt in diesem System den Ladungstransfer von den O^{2-} -Ionen des Substrats zum Au (Elektronenaffinität von Au: 2.3 eV) und weiter zum CO-Molekül. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, dass die Streckschwingungsfrequenz des Komplexes $[\text{AuCO}]^-$ in der Gasphase auf B3LYP-Niveau um 271 cm^{-1} gegenüber freiem CO rotverschoben ist.

Die für CO auf Metalloberflächen ungewöhnliche Verkipfung folgt in unserem Beispiel direkt aus der Ladungsübertragung. Auch das zum CO^- isoelektronische NO-Molekül bildet gewinkelte Bindungen mit Metallatomen (z. B. Lit. [34,35]). Der Ladungstransfer tritt aber erst nach der Adsorption des CO-Moleküls auf; auf MgO-Terrassen adsorbierte Goldatome sind neutral!^[6,14,15] Daher ist die CO-Streckschwingungsfrequenz charakteristisch für den Endzustand, und CO kann hier nicht als Sonde für die Eigenschaften der adsorbierten Au-Atome angesehen werden.

Die beobachtete Ladungsübertragung auf Au-Atome auf MgO-Terrassenplätzen erklärt, warum bei Anlagerung der Au-Atome auf Farbzentren keine weitere Rotverschiebung auftritt; experimentell wird sogar eine um 60 cm^{-1} geringere Rotverschiebung gefunden. Zur Beschreibung dieser Situation wurde die Streckschwingungsfrequenz von (CO/Au/ F^0 -Zentrum)-Komplexen auf MgO-Terrassen berechnet. (Diese Rechnungen geben die Experimente nicht vollständig wieder, da Farbzentren an Stufen und Ecken der MgO-Flächen lokalisiert sind.) Periodische Superzellrechnungen, wie sie auch

für das obige System verwendet wurden, ergaben einen linearen Komplex, dessen Schwingungsfrequenz $\bar{\nu}(\text{CO}) = 1876 \text{ cm}^{-1}$ um 28 cm^{-1} höher ist als für das System auf einem idealen Terrassenplatz. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten. Der Au/CO-Komplex ist ein so guter Elektronenacceptor, dass er

sogar leichter von einem fünffach koordinierten Sauerstoffion auf einer MgO-Terrasse ein Elektron aufnimmt als von einem F^0 -Zentrum.

Wir haben den Einfluss von CO auf die Eigenschaften von Au-Atomen auf MgO-Terrassenplätzen verdeutlicht. Die Au-Atome auf diesen Plätzen sind zunächst neutral. Dies ändert sich drastisch durch die Adsorption der Lewis-Säure CO: Es kommt zu einer Ladungsübertragung von der Oberfläche auf den Au/CO-Komplex, die mit einer deutlichen Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz einhergeht. Diese Ladungsübertragung ist so groß, dass selbst die Adsorption an elektronenreichen Farbzentren keinen größeren Effekt zeigt, vielmehr wird für diese Systeme eine schwächere Rotverschiebung der CO-Streckschwingungsfrequenz beobachtet. Es ist möglich, dass auch andere π -Liganden ähnliche Effekte induzieren und so die chemische Aktivität modifizieren können. Abschließend sei noch einmal betont, dass die CO-Streckschwingungsfrequenz hier nicht als Sonde für die chemischen Eigenschaften der adsorbierten Au-Atome angesehen werden kann, da CO die Au-Atome stark beeinflusst. Daher ist bei der Interpretation von IR-Daten stets besondere Vorsicht geboten.

- [1] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153.
- [2] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301.
- [3] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1297.
- [4] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science* **2004**, *306*, 252.
- [5] C. Lemire, R. Meyer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 121; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 118.
- [6] G. Pacchioni, L. Giordano, M. Baistrocchi, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 226104/1.
- [7] H. Grönbeck, P. Broqvist, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12239.
- [8] K. Højrup-Hansen, S. Ferrero, C. R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 167.
- [9] M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *199*, 73.
- [10] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573.
- [11] G. Pacchioni, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1041.
- [12] W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7499.
- [13] C. C. Chusuei, X. Lai, K. Luo, D. W. Goodman, *Top. Catal.* **2001**, *14*, 71.

- [14] M. Yulikov, M. Sterrer, M. Heyde, H.-P. Rust, T. Risse, H.-J. Freund, G. Pacchioni, A. Scagnelli, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] A. Del Vitto, G. Pacchioni, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8040.
- [16] S. Abbet, E. Riedo, H. Brune, U. Heiz, A. M. Ferrari, L. Giordano, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6172.
- [17] M. Frank, M. Bäumer, R. Kuehnemuth, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8569.
- [18] N. Sheppard, T. T. Nguyen in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol. 5* (Hrsg.: R. E. Hester, R. J. H. Clark), Heyden, London, **1978**, S. 67, zit. Lit.
- [19] D. P. Woodruff, A. M. Bradshaw, *Rep. Prog. Phys.* **1994**, *57*, 1029.
- [20] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *Gold Bull.* **2004**, *37*, 72.
- [21] A. S. Wörz, U. Heiz, F. Cinquini, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18418.
- [22] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **2005**, *307*, 403.
- [23] F. Bocuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakova, *J. Catal.* **1999**, *188*, 176.
- [24] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23935.
- [25] M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 186101/1.
- [26] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita, W. D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*.
- [27] Z. Dohnalek, G. A. Kimmel, S. A. Joyce, P. Ayotte, R. S. Smith, B. D. Kay, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3747.
- [28] M. Sterrer, T. Risse, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2005**, *596*, 222.
- [29] H. M. Benia, S. Benedetti, N. Nilius, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [30] L. Jiang, Q. Xu, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1026.
- [31] M. Sterrer, M. Yulikov, E. Fischbach, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni, T. Risse, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2630.
- [32] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [33] Gaussian03 (Revision B.04), M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**, siehe Hintergrundinformationen.
- [34] I. P. Batra, C. R. Brundle, *Surf. Sci.* **1976**, *57*, 12.
- [35] G. Doyen, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1977**, *69*, 157.