

Kapitel 4

Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Pd(210)-Oberfläche

Im Verlauf der Messungen zeigte sich, daß das Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs in einem bestimmten (kleinen) Temperatur-Intervall besonders stark von der Proben temperatur beeinflusst wird. Bei diesen Messungen waren jedoch nur Temperaturen bis minimal 100 K zugänglich. Erst im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt von Frau P. Schmidt bestand die Möglichkeit, mit Hilfe einer Heliumkühlung Experimente bei Kristalltemperaturen um 40 K vorzunehmen. Einige Ergebnisse aus der Arbeit sind mit in diese vorliegende Dissertation einbezogen worden, weil nur so das Tieftemperaturverhalten des Systems H/Pd(210) geschlossen dargestellt werden kann. Im folgenden werden zuerst die Meßergebnisse zur Beugung langsamer Elektronen (LEED), die Thermodesorptionsdaten und die Messungen zur Änderung der Austrittsarbeit vorgestellt. Danach erfolgt die Präsentation der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. Am Ende des Kapitels sollen die gesammelten Daten im Vergleich mit anderen relevanten Wasserstoff-Metall-Systemen erörtert werden.

4.1 LEED-Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zuerst die beobachteten Beugungsbilder vorgestellt. Anschließend erfolgt eine qualitative Beschreibung der I(V)-Spektren [111].

4.1.1 Beugungsbilder

Nach Durchführung, der im Grundlagenteil Kapitel 2.2.2.2 beschriebenen Präparation der Pd(210)-Oberfläche, werden wohlgeordnete, scharfe Hauptstrukturreflexe beobachtet. Adsorbiert man bei einer Temperatur von 120 K Wasserstoff auf der Palladiumprobe, so zeigen sich bis zu Dosen von ca. 0,5 L außer

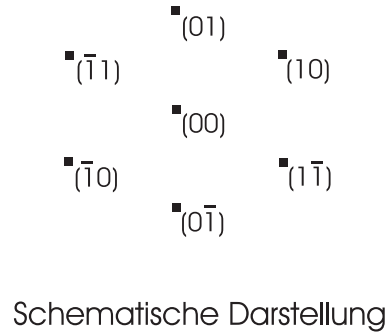
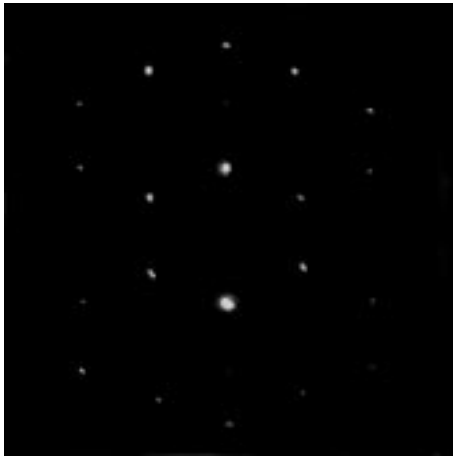


Abbildung 4.1: Beugungsbild der reinen Palladium(210)-Oberfläche bei 117 eV.

den scharf ausgeprägten Hauptstruktureflexen keine Zusatzreflexe. Oberhalb einer Wasserstoff-Dosis von 0,5 L ist eine geringfügige Verbreiterung der Substratreflexe und eine Zunahme des diffusen Untergrundes erkennbar. Es bildet sich jedoch bei keiner Dosis eine geordnete Überstruktur aus. Weder das „Anlassen“ des adsorbierten Wasserstoffs noch die Wahl tieferer Adsorptionstemperaturen führen zu einem anderen Ergebnis.

Auch die Messungen bei tieferen Adsorptionstemperaturen (50 K) [133] zeigten bei keiner der gewählten Wasserstoffdosen (0,1 bis 100 Langmuir) eine Überstrukturphase. Da bei niedrigeren Temperaturen die Mobilität des Wasserstoffs abnimmt, sollte unter diesen Bedingungen die Ausbildung einer geordneten Phase besonders erleichtert sein, und es sollten, falls überhaupt, Zusatzreflexe zu detektieren sein. Diese findet man beim System Wasserstoff-Palladium(210) jedoch nicht, und wir schließen daraus, daß der Wasserstoff keine langreichweitige Ordnung ausbildet.

4.1.2 I(V)-Spektren

Für unterschiedliche Wasserstoffbedeckungen liefert die Aufnahme von I(V)-Spektren der Hauptstruktureflexe, so wie wir sie durchführen konnten, qualitative Aussagen über die Struktur der Oberfläche. Wie im Kapitel 2.1.1 ausgeführt, verschiebt sich die energetische Position der primären Bragg-Peaks, wenn sich die Abstände der obersten Kristallagen verändern. Wird nun für zunehmende Wasserstoffbelegung (reine Oberfläche, Dosen von 5 L und 250 L) eine Serie von I(V)-Spektren des (1,0)-Reflexes¹ (siehe Abbildung 4.2 oben rechts) aufgenommen, so sind für die reine Oberfläche im Energieintervall von 70 eV bis 130 eV zwei Beugungsintensitätsmaxima bei 89 eV und 109 eV zu erkennen, was Abbildung 4.2 zeigt. Bei einem Wasserstoffangebot von 5 L

¹gleiche Probenposition

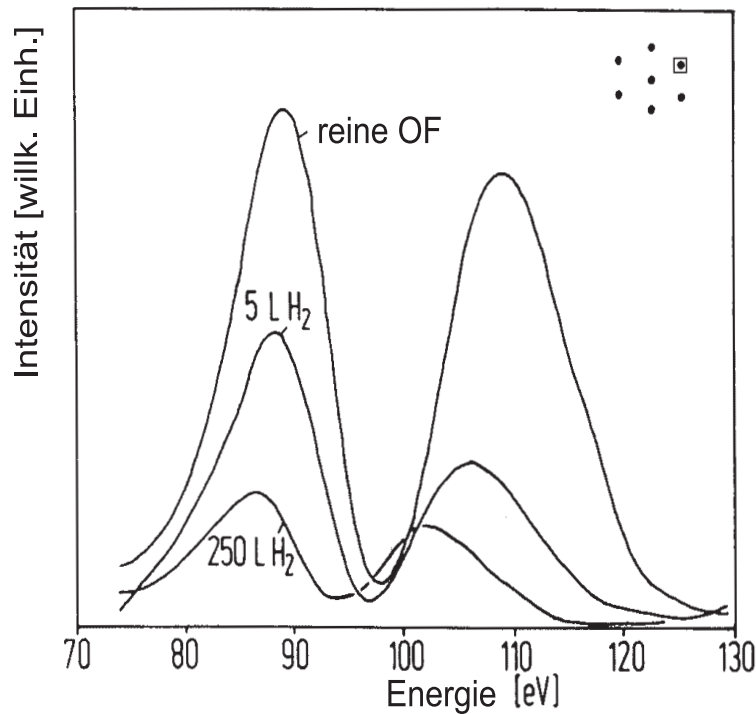


Abbildung 4.2: Energetische Lage der Intensitätsmaxima des (1,0)-Beugungsreflexes in Abhängigkeit der Wasserstoffbelegung [111]

verschiebt sich die energetische Lage dieser Intensitätsmaxima zu 88 eV und 106 eV. Wird die Wasserstoffdosis auf 250 L erhöht, ist schließlich eine Verschiebung auf 86 eV und 102 eV festzustellen. Leider konnte bei diesem System nur der Energiebereich von 70 bis 130 eV vermessen werden, da die nächsten deutlichen Intensitätsmaxima dieses Reflexes erst bei weitaus größeren Energien auftreten, bei denen dann die Untergrundhelligkeit zu groß ist. In dem untersuchten Energieintervall befinden sich nur zwei Intensitätsmaxima. Diese sind nicht ausreichend für eine elementare Analyse² im Sinne eines kinematischen Ansatzes, d. h. einer Auftragung der Energien der Intensitätsmaxima gegen das Quadrat der Beugungsordnung l [18] (Diese ermöglicht es, das innere Potential und den Lagenabstand abzuschätzen). Allerdings zeigt sich deutlich die Verschiebung der beiden Intensitätsmaxima mit zunehmenden Wasserstoffbelegungen hin zu kleineren Elektronenenergien. Die Abnahme der Energien und der damit verknüpften Impulse (im \mathbf{k} -Raum), kann nach de Broglie als Zunahme der Wellenlänge interpretiert werden. Dies bedeutet, daß die Periodenlänge der Struktur, an der die Elektronen gebeugt werden, also der Lagenabstand, zunimmt.

Zusammenfassend bleibt die eher qualitative Aussage festzuhalten, daß die

² $E \sim \frac{150,4l^2}{4\cos^2\phi a_{\perp}^2} - V_{0r}$; Mit E : Kinetische Energie der Elektronen, l : Beugungsordnung des primären Bragg-Peaks, ϕ : Einfallswinkel gegen die Oberflächennormale, a_{\perp} : Lagenabstand und V_{0r} : Realteil des Inneren Potentials.

Wasserstoffaufnahme zu einer Expansion der obersten Substratlagen führt. Dazu läßt sich anmerken, daß der Lagenabstand³ der reinen Palladium(210)-Oberfläche ähnlich wie der der reinen Palladium(110)-Oberfläche ($\Delta d_{12} = -5,1\%$ [136]) kontrahiert sein könnte. Die Kontraktion des Lagenabstandes beträgt bei Pd(110) nach Skottke 5,1% [136]. Für eine zunehmende Wasserstoffbelegung nimmt dort die Kontraktion des Lagenabstandes auf $-2,2\%$ ab. Ein solches Verhalten könnte nach unseren Messungen auch für das System H/Pd(210) möglich erscheinen.

4.2 TDS-Ergebnisse

In diesem Kapitel wird anfangs eine Serie von Thermodesorptionsspektren vorgestellt, die bei einer Proben temperatur von 120 K aufgenommen wurden, danach erfolgt eine Präsentation von H₂-D₂-Isotopenaustauschmessungen. Eine Schlüsselrolle für das Verständnis des Wasserstoff-Palladium-Systems spielen die (relative) Wasserstoffbedeckung der Oberfläche und der relative Haftkoeffizient des Wasserstoffs. Am Ende des Kapitels werden einige Thermodesorptionsspektren [133] gezeigt, die bei einer Adsorptionstemperatur von 50 K durchgeführt wurden und die Aussagen zu molekular adsorbiertem Wasserstoff erlauben.

4.2.1 Dosisserien ($T_{ad} \sim 120$ K)

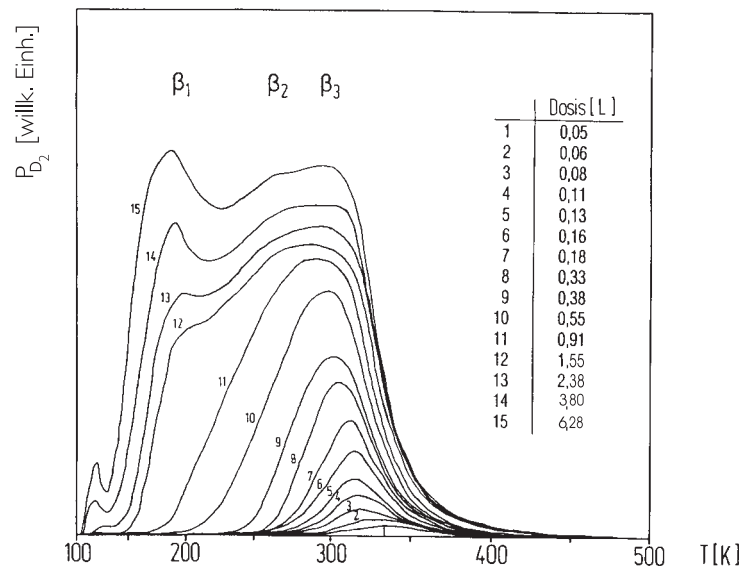


Abbildung 4.3: Serie von Thermodesorptionsspektren für niedrige und mittlere Anfangsbelegungen.

³Hier speziell d_{12} : Abstand der ersten zur zweiten Substratlage.

Die Adsorption von Wasserstoff wurde im Dosisbereich von 0,001 L bis 1000 L bei einer Probertemperatur von 120 K durchgeführt. Es wurden ebenfalls TD-Untersuchungen mit Deuterium vorgenommen. Hier erwies sich, daß das Ausgangsgas Deuterium selbst bei hohen Partialdrücken ($> 2 \cdot 10^{-6}$ mbar) keine nennenswerten Wasserkontaminationen zeigte. Anders war das Ver-

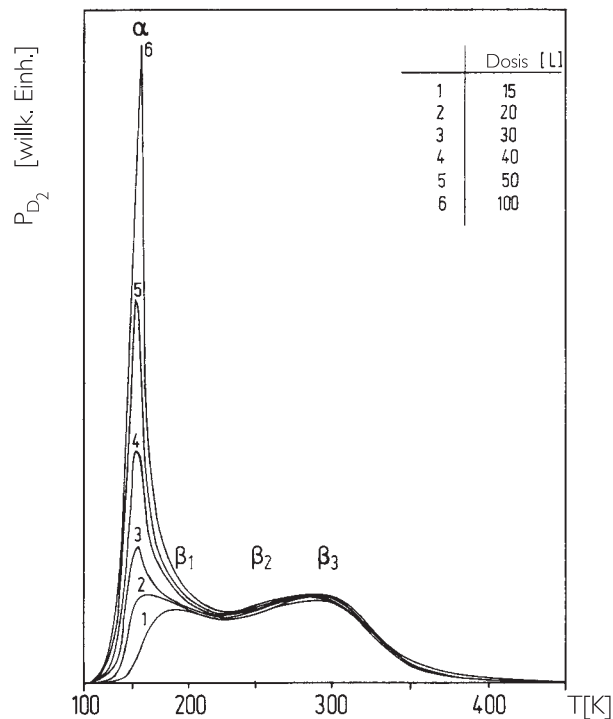


Abbildung 4.4: Serie von Thermodesorptionsspektren für mittlere und höhere Anfangsbelegungen.

halten des Ausgangsgases Wasserstoff. Bei seiner Verwendung stieg bei hohen Partialdrücken ($\sim 10^{-6}$ mbar) auch der Partialdruck des Wassers signifikant an. Es hätte für hohe Drücke zumindest ansatzweise die Gefahr einer Wasserverunreinigung der Probe mit folgenden Auswirkungen bestanden. Das auf der Probe adsorbierte Wasser könnte einerseits die Morphologie des Wasserstoff-Palladium-Systems verändern, andererseits könnte das während des TD-Experiments desorbierende Wasser im Massenspektrometer aufgespalten werden und so irrtümlich eine größere Menge Wasserstoff vortäuschen, als tatsächlich auf der Probe vorhanden wäre.

Um dieses Problem, das allerdings nur bei hohen Dosierdrücken relevant wäre, zu vermeiden, wurden für den gesamten Dosisbereich (0,001 L - 100 L) vergleichende Messungen sowohl mit Wasserstoff als auch mit Deuterium vorgenommen. Für die Gestalt und die Eigenschaften dieser Serien von TD-Spektren ergaben sich aber bis 100 L keinerlei signifikante Unterschiede. In den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind anstelle der Wasserstoff- die korrespondierenden Deuterium-TD-Spektren dargestellt.

Die Heizrate betrug 4,5 K/s. Wasserstoff dissoziiert spontan und adsorbiert atomar auf der Pd(210)-Oberfläche. Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen eine Serie von TD-Spektren für Wasserstoffexpositionen von 0,001 L bis 100 L. Bei niedrigen Wasserstoffangeboten beginnt um etwa 330 K der β_3 -Zustand herauszuwachsen. Sein Maximum verschiebt sich mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen hin. Dieses Maximum sättigt bei ca. 1 L. Parallel wächst bereits ab einer Dosis von 0,4 L ein weiterer Zustand, β_2 , als Niedertemperaturschulter heraus. Dieser Peak läßt sich nur schlecht auflösen. Er ist bei einer Dosis von 1,8 L gesättigt. Gleichzeitig mit diesem β_2 -Zustand wächst nämlich ein neuer Desorptionszustand, der β_1 -Zustand, heraus. Ab einer Wasserstoffexposition von 2-5 L beginnt sich schließlich der α -Peak zu entwickeln. Sein Maximum liegt bei einer Temperatur von 150 K. Auch große Wasserstoffdosen vermögen diesen Zustand nicht zu sättigen. Seine Maximumtemperatur bleibt dabei unverändert.

4.2.2 H-D-Isotopenaustausch

Wie am Anfang dieses Kapitels erwähnt, adsorbiert Wasserstoff atomar auf der Pd(210)-Oberfläche. Dieser Befund konnte durch Isotopenaustauschmes-

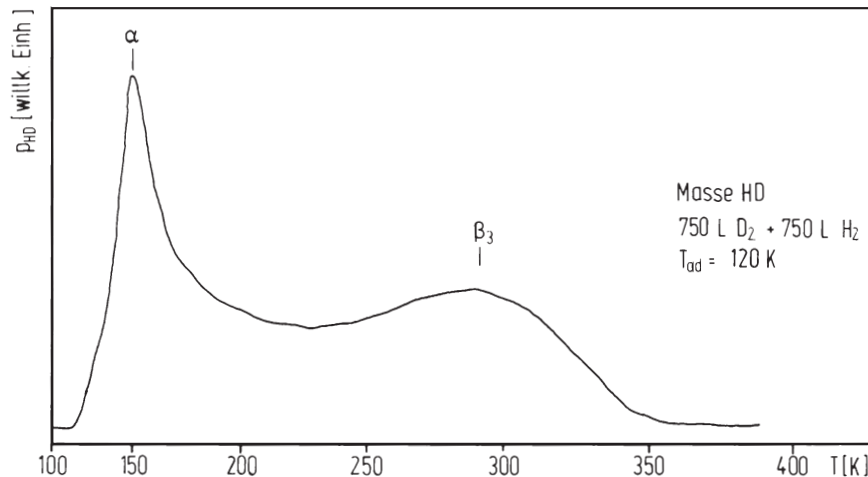
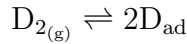
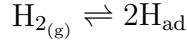


Abbildung 4.5: Thermodesorptionsspektrum des Palladium(210)-Kristalls nach Vorbelegung mit Wasserstoff und Deuterium. Detektiert wurde HD.

sungen von Wasserstoff und Deuterium verifiziert werden.

Zwei unterschiedliche Experimente wurden durchgeführt. Zuerst fand eine Belegung der Probe bei 120 K mit einer Dosis von 1 L Wasserstoff statt. Darauf wurden 5 L Deuterium nachdosiert. Beim anschließenden Aufheizen der Pd-Probe wurde die Masse 3, also HD detektiert. Abbildung 4.5 zeigt das entsprechende Thermodesorptionsspektrum. Es belegt, daß die molekular angebotenen Gase Wasserstoff und Deuterium atomar auf der Pd(210)-Oberfläche adsorbieren und deswegen bei der Desorption ein gewisser Teil der auf der

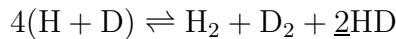
Oberfläche vorliegenden Wasserstoff- und Deuteriumatome zu HD rekombinieren. Dieser Teil, der zu HD rekombinierten Wasserstoff- und Deuteriumatome, läßt sich prinzipiell einfach aus folgender Überlegung bestimmen. Wenn sowohl Wasserstoff als auch Deuterium dissoziativ auf der Oberfläche adsorbieren, dann gilt:



Für die Desorption folgt entsprechend:



Also ergibt sich insgesamt:



Dies bedeutet, daß das bei der Desorption gemessene HD-Signal gerade doppelt so groß wie das Signal des molekular desorbierenden Wasserstoffs bzw. des Deuteriums sein sollte. Wir konnten auf Grund unseres Einkanal-Massenspektrometers immer nur eine Masse aufzeichnen. Leider waren dann die Fehler verschiedener TD-Messungen, bei denen nacheinander H_2 , D_2 und HD detektiert wurde, zu groß, um hieraus auch den Faktor 2 aus obiger Formel zu verifizieren.

Dieses Experiment wurde danach dahingehend abgeändert, daß zuerst 1 L D_2 und dann erst 5 L H_2 angeboten wurde. Die Adsorptionsrate von Wasserstoff bzw. Deuterium ist das Produkt aus dem Haftkoeffizienten⁴ S und dem Stoßterm⁵ Z. Die Haftkoeffizienten unterscheiden sich für Wasserstoff und Deuterium kaum [21], jedoch ist aus gaskinetischen Gründen die Zahl (Stoßterm) der Wasserstoffmoleküle, die pro Zeiteinheit die Oberfläche treffen, größer ($\sim 1/\sqrt{2}$) als die der Deuteriummoleküle. Daher könnte die Möglichkeit bestehen, daß bei einer äquivalenten Gasdosis mehr Wasserstoff- als Deuteriumatome tatsächlich auch auf der Oberfläche adsorbieren. Zusätzlich ist es denkbar, daß die Mobilität der adsorbierten Spezies für die erzielbare Wasserstoff- bzw. Deuteriumbelegung eine Rolle spielen könnte. Sie ist für adsorbiertes Deuterium geringer als für adsorbierten Wasserstoff, so daß der atomare Wasserstoff (innerhalb seiner Verweilzeit auf der Oberfläche) schnell geeignete Plätze besetzen und sich möglichst gleichmäßig über die Oberfläche verteilen kann. Eine unterschiedliche Adsorptionsreihenfolge könnte also, wegen einer eventuell differierenden Vorbelegung zu einer abweichenden HD-Ausbeute führen. Dieses Experiment mit umgekehrter Adsorptionsreihenfolge (erst D und dann H) führte aber zu den qualitativ gleichen Ergebnissen.

⁴S = $S_0 f(\theta) e^{-\frac{E_{\text{ads}}}{RT}}$ mit Haftwahrscheinlichkeit: S_0 ; $f(\theta) = (1 - \theta)^2$ für dissoziative Adsorption.

⁵Z = $\frac{p}{\sqrt{2mkT}}$ mit Partialdruck: p und Masse: m.

4.2.3 Relative Bedeckung

Betrachtet man für ein Thermodesorptionsspektrum, bei dem alle drei β -Zustände gesättigt sind (ca. 3 L), die Flächen unter den jeweiligen Signalen und setzt diese Flächen zueinander ins Verhältnis, so gilt für die drei β -Zustände: $\beta_1:\beta_2:\beta_3$ verhält sich etwa wie 4:3:3. Die Zahl der in den Zuständen adsorbierten Teilchen ist demnach annähernd gleich groß. Der α -Zustand wird hier nicht betrachtet, da er nicht zu sättigen und offenbar mit solchen Wasserstoffatomen assoziiert ist, die unterhalb der Oberfläche lokalisiert sind (*subsurface*-Wasserstoff: Kapitel 4.5.2).

4.2.4 Relativer Haftkoeffizient

Aus der Serie von Thermodesorptionsspektren ist leicht ein Auftrag der relativen Bedeckung, Θ_{rel} , in Abhängigkeit der Dosis zu erhalten (siehe Abbil-

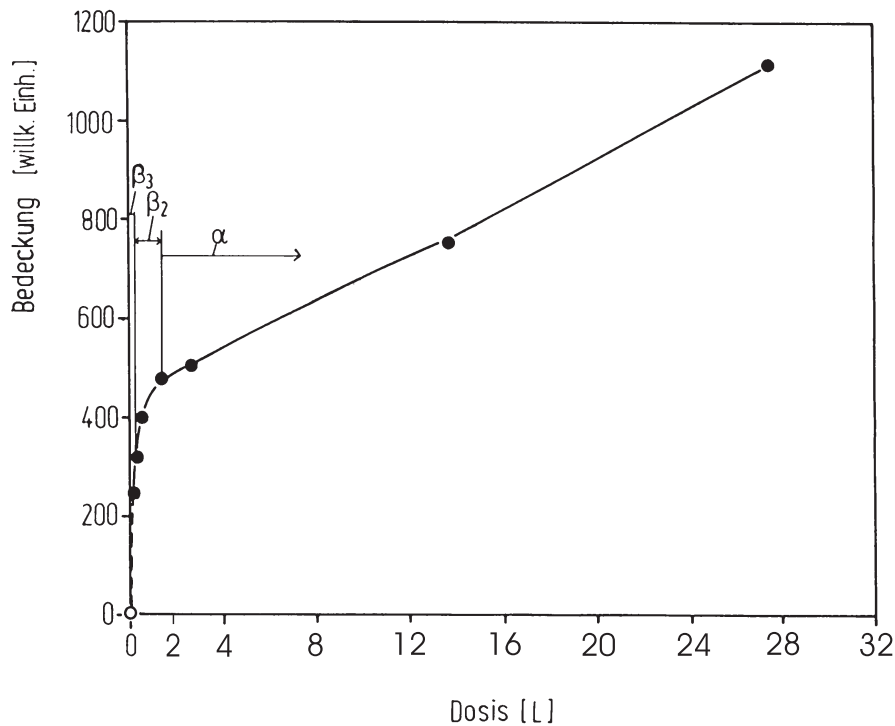


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der relativen Bedeckung von der Wasserstoffdosis

dung 4.6). Offenbar nimmt für geringe Wasserstoffexpositionen die relative Bedeckung stark zu. Beim System H/Pd(210) ist, vergleichbar mit den meisten anderen Wasserstoff-Metall-Systemen z. B. H/Re, H/Rh [110, 26], [24, 40] etc., der relative Haftkoeffizient anfangs sehr hoch. Bei einer Dosis von 3 L sind alle β -Zustände gesättigt, und der relative Haftkoeffizient nimmt drastisch ab. Bei Systemen wie H/Re und H/Ru [110, 26], [91, 92] nähert er sich für

hohe Dosen asymptotisch Null, wenn alle verfügbaren Adsorptionsplätze belegt sind. Dieses Verhalten sollte man zunächst auch für H/Pd(210) erwarten. Es stellt sich jedoch nicht ein. Vielmehr steigt bei Beginn der Population des α -Zustandes die relative Bedeckung fast linear mit der Wasserstoffdosis weiter an. Diese kontinuierliche Wasserstoffaufnahme läßt sich im Rahmen der apparativen Möglichkeiten bis ca. 10 000 L Wasserstoff verfolgen. Bei höheren Dosen verursacht das Ansteigen des Kammerbasisdrucks Probleme. Dieser stete Anstieg der relativen Bedeckung soll später ausführlich diskutiert werden. Er ist ein starker Hinweis auf *subsurface*-Wasserstoff und Löslichkeit des Wasserstoffs im Palladium-Volumen.

4.2.5 Dosisserien und H-D-Isotopenaustausch ($T_{ad} \sim 50$ K) [133]

Äußerst interessant ist das Adsorptionsverhalten des Wasserstoffs bei niedrigen Temperaturen um 50 K [133] (Abbildung 4.7). Hier erscheinen für Was-

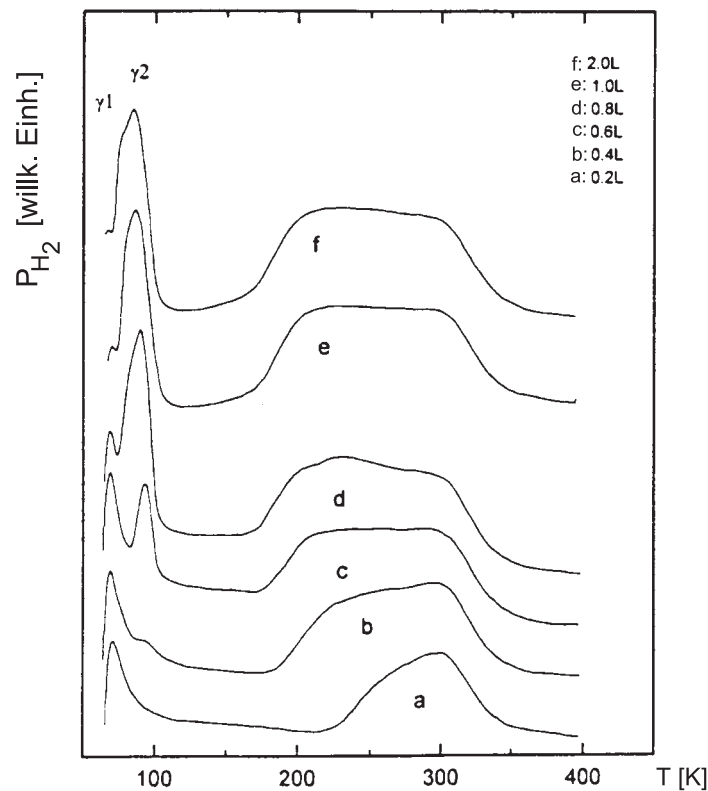


Abbildung 4.7: Thermodesorptionspektren bei einer niedrigen Adsorptionstemperatur von 50 K [133]

serstoffdosen ab 0,4 L zwei zusätzliche Zustände bei 60 und 90 K (γ_1 und γ_2). Hingegen tritt bei keiner der gewählten Wasserstoffdosen (0,2 bis 100 L) das

für höhere Adsorptionstemperaturen vorhandene α -Signal auf. Die beiden γ -Zustände gehorchen einer Reaktionskinetik erster Ordnung, da das Maximum der Desorptionszustände nicht temperaturabhängig ist. Die γ -Peaks sind bereits nach einer Exposition von 2 L Wasserstoff gesättigt. Nach der Analyse-methode von Redhead [128] lassen sich die Desorptions-Aktivierungsenergien (E_{Des}^*) zu 18 ± 4 bzw. 23 ± 4 kJ/Mol bestimmen.

Isotopenaustausch:

Für diese Messungen [133] wird die Oberfläche bei 50 K zuerst mit Wasserstoff und anschließend mit Deuterium belegt. Bei der hierauf durchgeführten Desorption wird das Massenspektrometer auf die Masse 3 (HD) eingestellt. Es kann jedoch kein γ -Signal beobachtet werden, wie aus Abbildung 4.8 zu sehen ist. Dieses Ergebnis legt zwingend nahe, daß der Wasserstoff, der mit den γ -Zuständen assoziiert ist, nicht atomar dissoziiert, sondern nur molekular auf der Oberfläche gebunden ist.

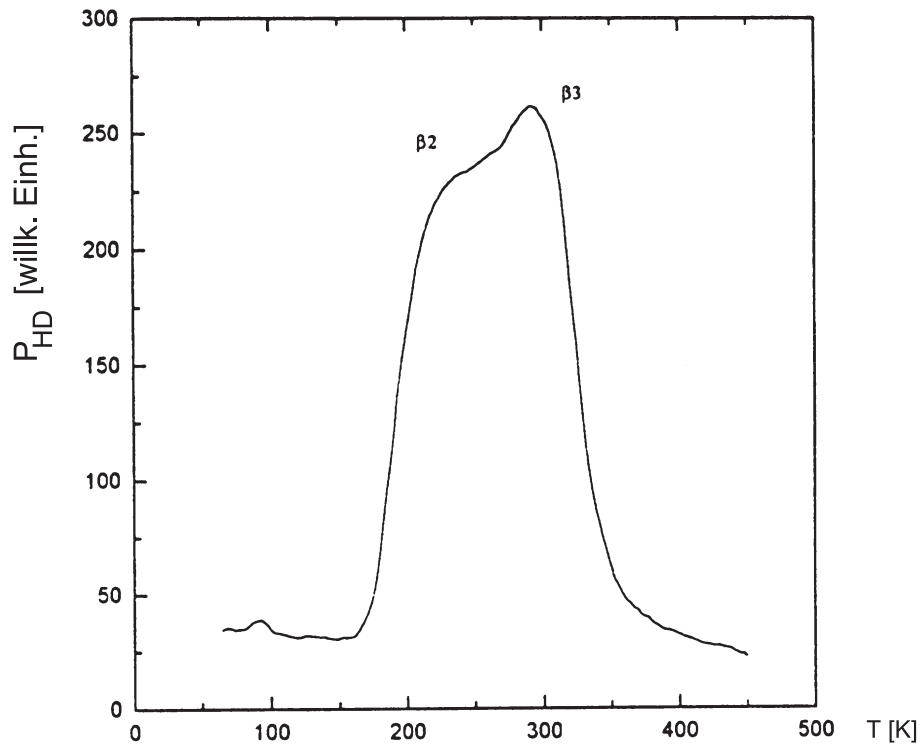


Abbildung 4.8: Thermodesorptionsspektrum des Palladium(210)-Kristalls nach Vorbelegung mit Wasserstoff (2 L) und Deuterium (2 L) bei 50 K. Detektiert wurde HD [133].

Effekte lassen sich für Adsorptionstemperaturen von 90, 104, 110 und 130 K bei konstantem Wasserstoffangebot (25 L, $p_{\text{H}_2} = 1,1 \times 10^{-6}$ mbar) demonstrieren. Die Abhängigkeiten sind in Abbildung 4.9 vorgestellt.

Wenn die Adsorptionstemperatur bei 90 K liegt, zeigt die $\Delta\Phi$ -Kurve anfänglich einen Anstieg der Austrittsarbeit um etwa 25 meV, gefolgt von einem Maximum und einem anschließenden Abfall um 40 meV. Sobald der Wasserstoffpartialdruck abgestellt wird, kann ein erneuter Anstieg der Austrittsarbeit auf den Endwert von ca. 170 meV beobachtet werden.

Bei einer Adsorptionstemperatur von 104 K läßt sich ein sofortiger Anstieg der Austrittsarbeit auf immerhin 130 meV erkennen, ein negativer $\Delta\Phi$ -Anteil ist scheinbar nicht mehr vorhanden. Nach dem Abstellen des erhöhten Wasserstoffdosierdrucks steigt auch bei dieser Adsorptionstemperatur die Austrittsarbeit noch um ~ 40 meV auf den Endwert 170 meV an.

Wenn die Adsorptionstemperatur auf 110 K erhöht wird, findet eine äußerst schnelle Zunahme der Austrittsarbeit auf 160 meV statt. Nach dem Ende des Dosierens ist auch hier noch ein geringfügiger Relaxationseffekt zu detektieren: Die Austrittsarbeit erhöht sich um 10 meV auf 170 meV.

Für eine Adsorptionstemperatur von 130 K ist schließlich kein Relaxationseffekt mehr zu beobachten. Der Endwert von 170 meV wird fast sofort erreicht. Auch das Abstellen des Wasserstoffdosierdrucks führt nicht zu einer erneuten Zunahme der Austrittsarbeit.

Die gesamte Zunahme der Austrittsarbeit auf 170 meV kann im wesentlichen mit dem Auftreten der β -Zustände insbesondere mit dem β_3 -Zustand verknüpft werden. Die beobachteten Temperatureffekte weisen darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen zwei Adsorptionsprozesse konkurrieren. Einer dieser Prozesse ist die Adsorption einer negativ polarisierten Wasserstoffspezies. Eine derartige Spezies ist typisch [8, 7, 15, 29] für atomar chemisorbierten Wasserstoff, wie er in den β -Zuständen gefunden wird. Der zweite Prozeß ist die Adsorption einer positiv polarisierten Wasserstoffspezies. Diese tritt nur unterhalb einer Proben temperatur von 110 K und bei hohen Wasserstoffpartialdrücken auf. Der mit ihr verknüpfte Bindungszustand wird bei höheren Temperaturen und niedrigem Wasserstoffpartialdruck rasch entvölkert. Diese Spezies interpretieren wir als molekular adsorbierten Wasserstoff.

Eine Diskussion der physikalischen Ursachen, die die maximal beobachtete Austrittsarbetsänderung hervorrufen, wird in Kapitel 5 gerade auch in Hinblick auf die Unterschiede zum Wasserstoff-Rhenium-System geführt. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Wechselwirkung zwischen dem Wasserstoff-1s-Orbital und dem Palladium-4d-Orbitalen an der Festkörperoberfläche.

4.3.2 Dosisserien ($T_{\text{ad}} \sim 120$ K)

Der apparative Aufbau des Experiments ermöglichte die simultane Durchführung von TDS- und $\Delta\Phi$ -Experimenten. Die Palladium-Probe wurde bei 120 K mit unterschiedlichen Wasserstoffmengen belegt und anschließend mit einer linearen Rate (4,5 K/s) aufgeheizt. Während des Aufheizens wurde sowohl

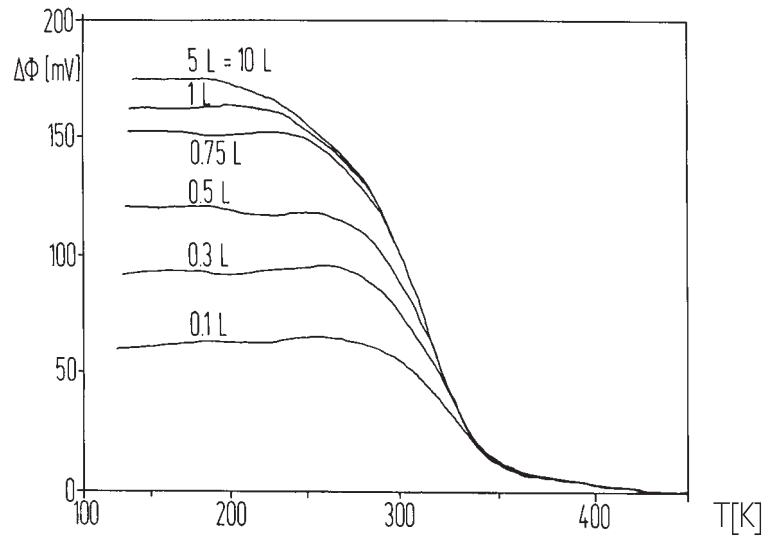


Abbildung 4.10: Änderung der Elektronenaustrittsarbeit in Abhängigkeit von der Wasserstoffdosis (Adsorptionstemperatur 120 K).

die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit als auch parallel der Partialdruck des Wasserstoffs gemessen. Abbildung 4.10 zeigt exemplarisch die Serie der $\Delta\Phi(T)$ -Spektren.

Für kleine Dosen bis 1 L wächst die Elektronenaustrittsarbeit um 120 meV an. Diese Wasserstoffangebote korrespondieren mit der Population und der Sättigung des β_3 -Signals. Gleichzeitig wächst aber bereits ab etwa 0,5 L der β_2 -Peak als Schulter heraus. Mit ihm ist eine Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit von 40 bis 60 meV verbunden. Für Wasserstoffexpositionen größer als 1,5 L beginnt sich schließlich auch noch der β_1 -Zustand zu füllen. Dieser Zustand hat jedoch kaum Einfluß auf die Elektronenaustrittsarbeit.

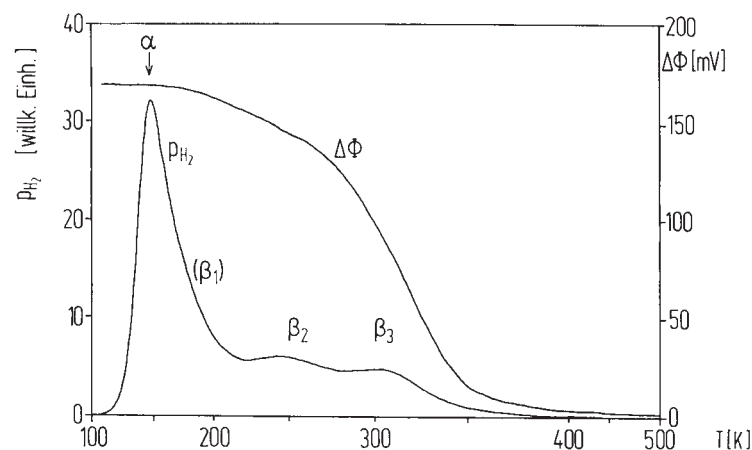


Abbildung 4.11: Vergleichende Auftragung eines Thermodesorptionsspektrums (200 L) und einer $\Delta\Phi$ -Kurve.

Ab einer Wasserstoffdosis von 2-5 L erhält man interessanterweise ein zusätzliches massives Thermodesorptionssignal. Es ist dem α -Peak zugeordnet, der aber bemerkenswerterweise keinerlei Änderung der Elektronenaustrittsarbeit hervorruft, wie dieses bei einem Oberflächenbindungszustand eigentlich zu erwarten wäre. Dies ist ein weiterer Hinweis, daß der α -Zustand durch eine Wasserstoffspezies hervorgerufen wird, die nicht auf der Oberfläche, sondern möglicherweise zwischen den einzelnen Substratlagen adsorbiert. Abbildung 4.11 zeigt diesen direkten Vergleich zwischen den Thermodesorptions- und $\Delta\Phi$ -Messungen für ein Wasserstoffangebot von 200 L. Anhand von Abbildung 4.11 ist besonders evident, daß der stark ausgeprägte α -Zustand keinerlei Änderung der Elektronenaustrittsarbeit verursacht.

4.3.3 Dosisserien ($T_{ad} \sim 50$ K) [133]

Die Erklärung der zuvor beschriebenen merkwürdigen Temperatur-Abhängigkeit der Austrittsarbeit lieferten Messungen von P. Schmidt [133], die die Pd(210)-Oberfläche mit flüssigem Helium auf ca. 50 K abkühlte. Der Vollständigkeit halber seien die wichtigsten Resultate hier kurz präsentiert.

Die bei 50 K durchgeführten temperaturabhängigen $\Delta\Phi$ -Messungen zeigen nun ganz deutlich einen starken Anstieg der Austrittsarbeit, sobald die Probe auf ca. 60 K geheizt wird, parallel zu einem starken H_2 -Partialdruckanstieg im TD-Spektrum. Dies bedeutet, daß während der H_2 -Adsorption die Austrittsarbeit um eben diesen Betrag abgenommen haben muß. Offenbar ist molekular

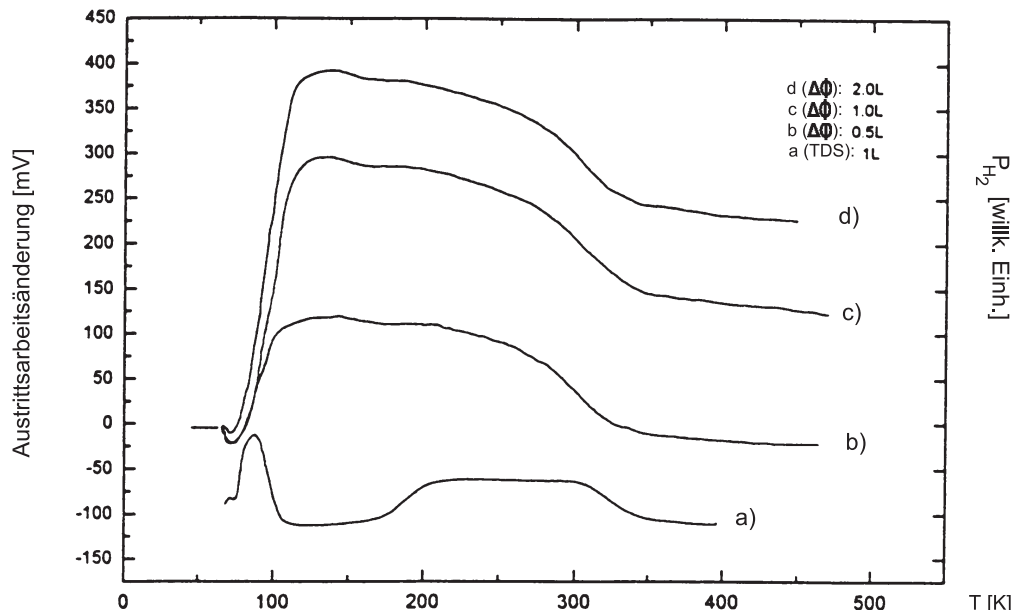


Abbildung 4.12: Kombinierte Darstellung von $\Delta\Phi$ -Kurven für unterschiedliche Wasserstoffdosen (0,5 L, 1,0 L, 2,0 L) und einem TD-Spektrum für 1 L Wasserstoff [133]

adsorbierter Wasserstoff positiv polarisiert. Erst oberhalb von etwa 90 K dissoziiert ein Teil des H_2 in Wasserstoffatome, die dann das bekannte und zuvor beschriebene $TD/\Delta\Phi$ -Verhalten zeigen. Nähere Einzelheiten finden sich in der Diplomarbeit von P. Schmidt [133].

4.4 HREELS-Ergebnisse

An der mit Wasserstoff bedeckten Palladiumoberfläche gestreute Elektronen geben einen Teil ihrer kinetischen Energie ΔE ab und regen damit die Palladium-Wasserstoff-Komplexe zu Schwingungen an (Schwingungsverluste). Die entsprechenden Sekundär-Elektronen erscheinen dann in einem energieaufgelösten Experiment bei einer um ΔE verminderten Energie. In Abhängigkeit vom Wasserstoffangebot treten mehrere unterschiedliche Schwingungsverluste auf. Diese Messungen, die bei einer Adsorptionstemperatur von 120 K durchgeführt wurden, werden zu Anfang des Kapitels vorgestellt. Zusätzlich werden auch erste HREELS-Ergebnisse zu dem Verhalten des Wasserstoffs (bzw. des Deuteriums) bei tiefen Adsorptionstemperaturen von 50 K präsentiert.

4.4.1 Bedeckungsgradabhängige Verluste ($T_{ad} \sim 120$ K)

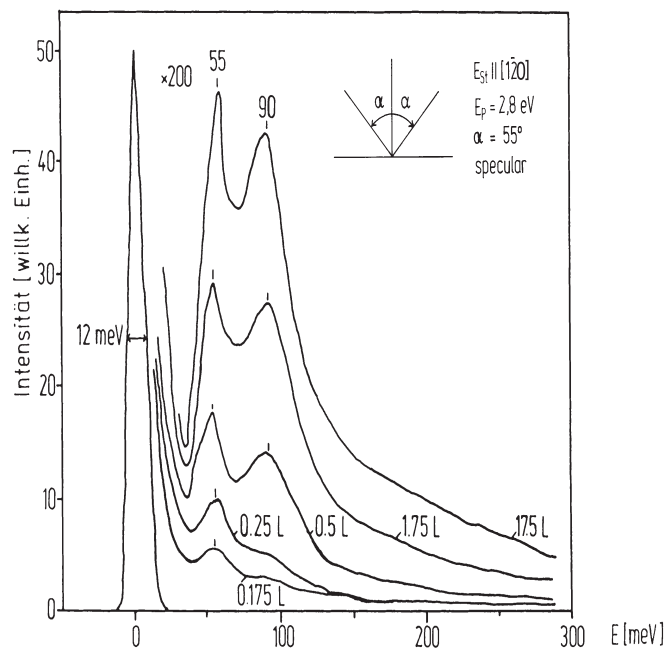


Abbildung 4.13: Schwingungsverlustspekten für unterschiedliche Wasserstoffdosen bis 17,5 L.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wurden mit dem in Kapitel 2.1.6.2 beschriebenen hochauflösenden Elektronen-Energie-Verlust-Spektrometer ausgeführt. Die Schwingungsverluste wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich in spekulärer Detektionsrichtung beobachtet. Die Streuebene lag parallel zur $[1\bar{2}0]$ -Richtung, also parallel zur Spiegelebene der (210)-Oberfläche. Die absolute Zählrate der elastisch gebeugten Elektronen liegt bei ca. 10^5 counts/s. Dieses Intensitätsmaximum der elastisch gestreuten Elektronen wurde für alle dargestellten Spektren auf 1000 normiert.

Die HREELS-Messungen wurden für einen Dosisbereich von 0,175 L bis 1750 L und einer Adsorptionstemperatur von 120 K durchgeführt (Abbildungen 4.13, 4.14 und 4.15). Um eine „Isotopenverschiebung“ der Verlustbanden beobachten zu können, wurde sowohl mit Wasserstoff als auch mit Deuterium experimentiert.

Für sehr geringe Wasserstoffexpositionen von 0,175 L und 0,25 L ist ein Schwingungsverlust bei 55 meV zu messen. In diesem Dosisbereich wird der β_3 -Zustand bevölkert. Aufgrund der begrenzten Auflösung des Spektrometers (~ 12 meV) und der Frequenzverschiebung („Isotopeneffekt“: $\Delta E_D = 1/\sqrt{2} \Delta E_H$) zu niedrigeren Verlustenergien, ist nach Deuteriumdosierung unterhalb von 0,3 L nur eine breite indifferente Bande im Bereich von 40 bis 60 meV am Fuß des elastischen Peaks zu messen. Ab einem Wasserstoffangebot von 0,5 L tritt ein zweiter Schwingungsverlust bei 90 meV hinzu. Er besitzt eine größere Halbwertsbreite als der erste Verlust. Deswegen könnten in dieser Bande zwei Verluste verborgen sein, die bei unserer begrenzten Auflösung nicht separiert werden. Interessanterweise erscheint bei dieser Bedeckung auch

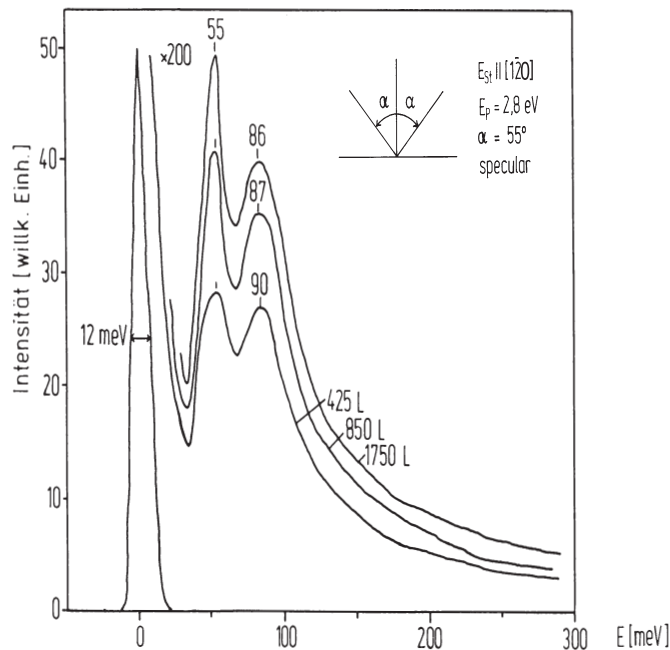


Abbildung 4.14: Schwingungsverlustspekten für unterschiedliche Wasserstoffdosen von 425 bis 1750 L.

in TDS ein zusätzliches Maximum, β_2 (zunächst als Schulter). Für eine Deu-

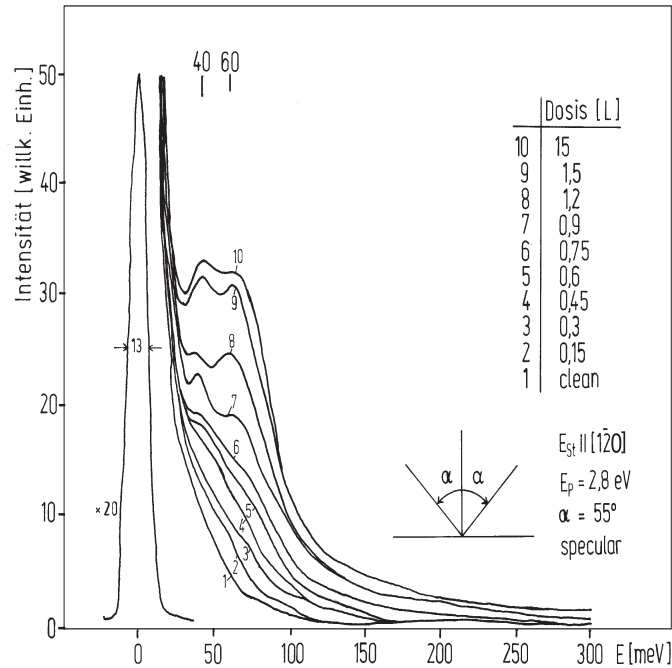


Abbildung 4.15: Schwingungsverlustspekten für unterschiedliche Deuteriumdosen von 0,15 bis 15 L.

teriumexposition oberhalb von 0,5 L sind ansatzweise, zwei separierte Verluste bei 40 meV und deutlicher bei 60 meV zu beobachten. Für höhere Belegungen

Schwingungsverluste des Wasserstoffs [meV]:		Schwingungsverluste des Deuteriums [meV]:	
a) gemessen:	55	a) gemessen:	40
b) aus Deuteriumverl. errechnet:	57	b) aus Wasserstoffverl. errechnet:	39
a) gemessen:	90	a) gemessen:	60
b) aus Deuteriumverl. errechnet:	85	b) aus Wasserstoffverl. errechnet:	64

Tabelle 4.1: Vergleich der deuterium- und der wasserstoffabgeleiteten Verluste

sind dann, keine zusätzlichen Schwingungsverluste sowohl für Wasserstoff als auch für Deuterium zu messen. Demnach führen weder der β_1 -Peak noch der α -Zustand zu einer weiteren Schwingungsmode. Dies steht im Einklang mit der Interpretation, daß es sich beim α -Zustand (der in den TD-Spektren intensiv auftritt) um *subsurface*-Wasserstoff handelt. Die einzige Veränderung, die sich für hohe Dosen ($> 400L$) in den Schwingungsverlustspekten des Wasserstoffs zeigt, ist eine erneute Zunahme der Intensität des Verlustes bei 55 meV relativ zur Intensität des Schwingungsverlustes bei 90 meV. Für Deuterium beobachtet man nur eine leichte Zunahme der Verlustintensitäten.

Die Isotopenverschiebung ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Hieraus ersieht man, daß es sich bei den beiden Verlusten bei 55 und 90 meV tatsächlich um Schwingungsverluste hervorgerufen durch adsorbierten Wasserstoff handelt, da bei ihnen die Frequenzverschiebung des „Isotopeneffekts“ im Rahmen des Fehlers von ± 5 meV beobachtet werden kann. Anders als bei H/Re (Kapitel 3.4.1.4) und H/Ru [91] gibt es keinen Verlust, der mit adsorbatinduzierten Strukturänderungen des Substrats verknüpft ist. Dort existieren bei 47, 54 und 60 meV (H/Re) bzw. 27 und 40 meV (H/Ru) Schwingungsbanden, die von Phononen verursacht werden.

4.4.2 Bedeckungsgradabhängige Verluste ($T_{\text{ad}} \sim 50$ K)

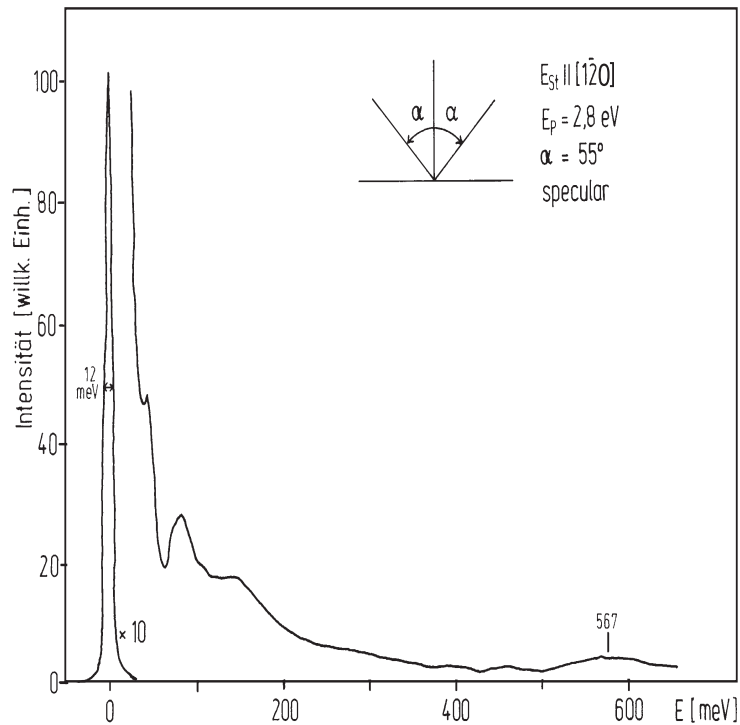


Abbildung 4.16: Schwingungsverlustspektrum für eine Adsorptionstemperatur von 50 K und einer Wasserstoffbelegung oberhalb der Sättigung der γ -Zustände.

Es wurden auch bei niedrigen Proben Temperaturen von 50 K schwingungsspektroskopische Messungen vorgenommen. Hierbei lag die Wasserstoff- bzw. die Deuteriumexposition oberhalb der Sättigungsbelegung für die beiden γ -Thermodesorptions-Zustände. Die Detektionsrichtung der HREELS-Spektren war *specular* gewählt. Für die Adsorption von Wasserstoff konnte ein neuer Schwingungsverlust bei 567 ± 10 meV nachgewiesen werden (Abb. 4.16). Dieser Verlust besitzt eine im Vergleich zum elastischen Peak (Halbwertsbreite: 12 meV) stark vergrößerte Halbwertsbreite von 50 meV. Abbildung 4.17 zeigt, daß das Deuterium ebenfalls nur einen zusätzlichen Schwingungsverlust

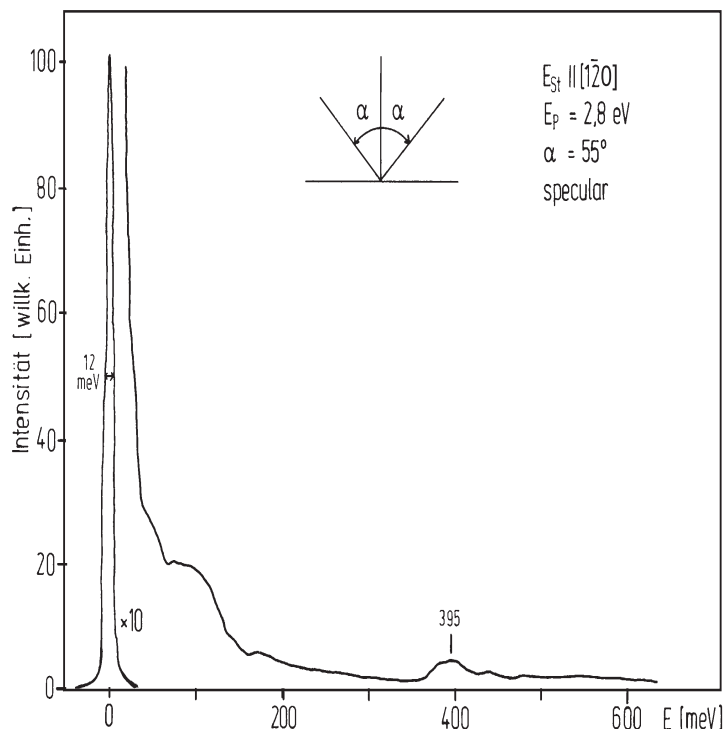


Abbildung 4.17: Schwingungsverlust-Spektrum für eine Adsorptionstemperatur von 50 K und einer Deuteriumbelegung oberhalb der Sättigung der γ -Zustände.

bei 395 ± 5 meV verursacht. Auch er zeichnet sich durch eine relativ große Halbwertsbreite von 25 meV aus. Berücksichtigt man die aufgrund des Isotopeneffekts erwartete Verschiebung der Schwingungsfrequenzen um den Faktor $1/\sqrt{2}$, so zeigt sich in Tabelle 4.2, daß die gemessenen Frequenzen sich (innerhalb des Fehlers) entsprechend dieser Erwartung verändern. Die eben erwähnte große Halbwertsbreite ist ein weiterer Hinweis auf die molekulare Natur dieser Adsorption, die sich im übrigen natürlich unmittelbar aus der hohen Verlustenergie für die Anregung der H-H- bzw. der D-D-Molekülschwingung ergibt. Mårtensson hat bereits im Jahr 1986 das System H/Ni(510) mit schwingungs-

Schwingungsverluste des Wasserstoffs [meV]:		Schwingungsverluste des Deuteriums [meV]:	
a) gemessen:	567	a) gemessen:	395
b) aus Deuteriumverl. errechnet:	559	b) aus Wasserstoffverl. errechnet:	401

Tabelle 4.2: Vergleich der deuterium- und der wasserstoffabgeleiteten Verluste

spektroskopischen Methoden untersucht [101]. Er fand ähnlich hohe Energien für die Schwingungsverluste des Wasserstoffs. Sie liegen dort bei 398 meV. Mårtensson assoziiert diese Verluste mit einer molekular adsorbierten Wasserstoffspezies. Die von ihm beobachteten Schwingungsverluste zeichnen sich ebenfalls durch eine überraschend große Halbwertsbreite aus. Diese Überein-

stimmungen bilden ein weiteres Indiz für das Vorhandensein von molekular auf der Oberfläche adsorbiertem Wasserstoff beim System H/Pd(210). Das Auftreten der Schwingungsverluste ist mit der Bevölkung der γ -Zustände und der zuvor beschriebenen Abnahme der Elektronenaustrittsarbeit um 390 meV verknüpft [133].

4.5 Diskussion der Ergebnisse

Grundsätzlich gibt es auf dem Gebiet der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Metalloberflächen mehrere Zielsetzungen von besonderem Interesse. Ein Hauptanliegen bildet die Entschlüsselung der strukturellen Parameter des Wasserstoff-Metall-Systems. Diese Parameter beinhalten unter anderem die Art und die Anzahl der Adsorptionsplätze sowie wasserstoffabgeleitete Relaxations- und Rekonstruktionsphänomene oder Veränderungen in der elektronischen Struktur.

Ein zweiter Schwerpunkt liegt in der Erforschung der sich möglicherweise bildenden *subsurface*-Wasserstoff-Spezies. Wasserstoff, der in Metall eindringt, besitzt eine große Bedeutung für die Materialwissenschaft. An dieser Stelle sei nur das Phänomen der Materialversprödung durch Wasserstoff genannt. Auch könnte, wie bereits in der Einleitung der vorliegenden Dissertation angeklungen ist, *subsurface*-Wasserstoff prinzipiell in Metallen gespeichert werden und so bequem zum Betrieb von umweltverträglichen Brennstoffzellen in Fahrzeugen genutzt werden. Am Ende des Kapitels stehen einige Betrachtungen zum molekular adsorbierten Wasserstoff.

4.5.1 Adsorptionsgeometrie, energetische und kinetische Verhältnisse auf der Oberfläche in den einzelnen Wasserstoff- β -Bindungszuständen

Dieser Abschnitt befaßt sich mit der Erörterung der lokalen Adsorptionsgeometrie. Ferner sollen die energetischen und kinetischen Verhältnisse der Adsorption (bzw. der Desorption) an Hand der Wasserstoff- β -Bindungszustände (β_3 , β_2 und β_1) diskutiert werden. Am Beginn des Kapitels stehen einige grundsätzliche Betrachtungen zur Wasserstoffadsorption auf Pd(210) und anderen vergleichbaren Metall-Oberflächen.

4.5.1.1 Grundsätzliches

Man kann sich die lokale Adsorptionsgeometrie erschließen, indem man die Auswirkungen der Adsorption auf die beiden beteiligten Partner, also das Wasserstoffatom und die Palladium(210)-Oberfläche, abschätzt. Insbesondere

stellt sich die Frage, wie sich einerseits (a) der Wasserstoffatomradius bei der Adsorption verändert und wie andererseits (b) die Oberflächenmorphologie der (210)-Oberfläche beeinflusst wird. Ein Blick auf Ergebnisse bereits untersuchter Systeme trägt neben einer ausführlichen Betrachtung der eigenen Resultate zur Beantwortung dieser Frage bei.

a) Einen Rückschluß auf den Radius adsorbierter Wasserstoffatome gestattet ein Vergleich mit einigen älteren Arbeiten [8, 15, 122, 69, 7] und speziell mit einer dynamischen LEED-Strukturanalyse, die von Skottke et al. [136] durchgeführt wurde. Diese Analyse ergibt für das System Wasserstoff-Pd(110) einen Wasserstoffatomradius von $0,53\text{Å}$. Dieser Radius stimmt mit dem Bohrschen Atomradius ($R_B = 0,53\text{Å}$) überein. Ein Übersichtsartikel von K. Heinz et al. [71], der die Ergebnisse zur Wasserstoffadsorption auf verschiedenen Metalloberflächen wie Ni(111), Fe(110), Rh(110), W(100), $\text{Mo}_{75}\text{Re}_{25}$ (100), Rh(311) und Fe(211) mittels LEED-Strukturanalyse zum Gegenstand hat, zeigt darüber hinaus, daß der Wasserstoff-Hartkugelradius dort allgemein zwischen $0,5$ und $0,6\text{Å}$ liegt.

b) Aus der Erfahrung würde man für derart „offene“ Oberflächen wie die (210)-Oberfläche eine starke Lagenrelaxation erwarten. Leider existiert für die Palladium(210)-Oberfläche keine LEED-Strukturanalyse. Zhang et al. [152] haben jedoch für die analoge Platin(210)-Oberfläche durch eine Tensor-LEED-Strukturanalyse herausgefunden, daß dort eine beträchtliche Kontraktion des Abstandes der ersten zur zweiten Lage von immerhin 23 % vorliegt. Auch der Abstand der zweiten zur dritten Lage zeigt noch eine Kontraktion von 12 %. Der Abstand zwischen der dritten und vierten Lage expandiert hingegen leicht um 4 %. Da es sich hierbei um eine stark korrigierte Oberfläche handelt, spiegelt die Lagenrelaxation allerdings nur einen gemittelten Gesamteffekt wider. So ist zu erwarten, daß zwar die Anzahl der möglichen Adsorptionsplätze erhalten bleibt, sich jedoch deren lokale Geometrie, wie zum Beispiel die Tiefe der dreifach koordinierten Plätze, ändert. Im Rahmen der hier gemessenen LEED-I(V)-Spektren zeigt sich zumindest qualitativ, daß eine Änderung der Lagenrelaxation bei Wasserstoffbelegung eintritt. Eine weitere wichtige Beobachtung ist, daß die Adsorption des Wasserstoffs die anfänglich vorhandene Lagenkontraktion verändern oder sogar aufheben kann. Dies könnte die Morphologie der Oberfläche so stark beeinflussen, daß in der Oberfläche neue „Kanäle“ erzeugt werden könnten, die dem Wasserstoff eine Diffusion in tiefere Kristallagen ermöglichen. Diese letztgenannte Thematik soll in Kapitel 4.5.2 erörtert werden.

Faßt man die Argumente a) und b) zusammen, so läßt sich auch für den auf Pd(210) adsorbierten atomaren Wasserstoff vermuten, daß er seinen inhärenten Atomradius im wesentlichen beibehält und für die Palladium(210)-Oberfläche zwar eine Relaxation, jedoch keine merkliche Rekonstruktion zu erwarten ist. Auch auf der (210)-Oberfläche sollte Wasserstoff, wie von vielen anderen Oberflächen bekannt, hochkoordinierte Adsorptionsplätze bevorzugen.

Um Aussagen über die Natur der möglichen Adsorptionsplätze und deren Besetzung zu treffen, ist es wichtig zu wissen, ob diese zur Verfügung ste-

henden Adsorptionsplätze während der Wasserstoffexposition simultan oder nacheinander besetzt werden. Niedrigindizierte Flächen wie die fcc(100)-, fcc(111)- oder hcp(0001)-Orientierungen zeigen eine geringe Korrugation. Hier spielen wasserstoffabgeleitete (= a posteriori) Heterogenitäten der Oberfläche und ihrer möglichen Adsorptionsplätze eine wichtige Rolle. Die Bindungsverhältnisse verändern sich erst durch Adsorption selbst, so daß anfangs zwar viele äquivalente und günstige Plätze zur Verfügung stehen können, diese aber durch vom Adsorbat selbst hervorgerufene (zumeist repulsive) Wechselwirkungs-Effekte im Hinblick auf die Adsorptionsenergie beeinträchtigt werden und dies um so mehr, je höher die Konzentration der adsorbierten Wasserstoffatome ist.

Hingegen zeichnen sich höherindizierte Oberflächen wie die hcp(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche möglicherweise durch bereits vor Beginn der Wasserstoffbelegung vorhandene (= a priori) Heterogenitäten aus. Bei diesen letztgenannten Oberflächen erfolgt in solchem Fall deswegen zuerst eine Besetzung der energetisch günstigsten Adsorptionsplätze. Erst nach deren Absättigung werden auch energetisch ungünstigere Adsorptionsplätze eingenommen. In welchem Maße dann die unterschiedlichen Adsorptionsplätze tatsächlich besetzt werden, hängt von der Proben temperatur, der jeweiligen Aktivierungsbarriere und dem Diffusionskoeffizienten ab. Die Besetzungswahrscheinlichkeit kann durch eine Boltzmannstatistik beschrieben werden.

Da die Pd(210)-Oberfläche zu den höher indizierten Oberflächen gehört, existieren auf ihr sehr wahrscheinlich a priori energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze. Aus diesem Grund ist eher eine sequentielle Besetzung der vorhandenen Adsorptionsplätze zu erwarten.

Für die Ausbildung der energetisch unterschiedlichen Adsorptionsplätze spielen aber auch die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatatomen eine wichtige Rolle (Kap. 2.5). Je nachdem, ob sie attraktiv oder repulsiv sind, kann dies zur Anhebung oder Absenkung der Bindungsenergie eines speziellen Adsorptionsplatzes führen.

Ob in diesem Zusammenhang anziehende oder abstoßende Wechselwirkungen zwischen den einzelnen adsorbierten Wasserstoffatomen vorliegen, konnte mit den bisherigen Messungen nicht entschieden werden. Klar ist jedoch, daß beim Palladium(210)-Wasserstoff-System trotz der sicherlich vorhandenen Wechselwirkungen der adsorbierten Wasserstoffatome untereinander keine langreichweitige Ordnung ausgebildet wird. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Palladium(210)-Oberfläche von niedrigindizierten Oberflächen wie der Ni(111)-Oberfläche, die bei Wasserstoffbelegung eine langreichweitige Ordnung in Form einer c(2 × 2)-Phase ausbildet [22, 66]. Dort scheinen also die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen die Geometrie des Systems deutlich zu beeinflussen.

Die Systeme H/Pd(100) [8], H/Pd(110) [15, 122, 69] und H/Pd(111) [7] zeigen Überstrukturen, die zum Teil allein vom Wasserstoff verursacht werden. Beim System H/Pd(110) gibt es darüber hinaus Anzeichen für eine wasserstoffabgeleitete Rekonstruktion [15, 136]. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch die hochindizierte Pd(311)-Oberfläche. Hier fanden Farias et

al. [51] mit Heliumbeugung die Ausbildung von vier wasserstoffabgeleiteten Überstrukturen, der (2×1) -H-, der (2×1) -2H-, der (2×1) -3H- und der $c(2 \times 2)$ -Phase. Frie et al. [55] konnten für dasselbe System mittels LEED nur eine schwach ausgebildete streifige (1×2) -Phase detektieren. Da bei derartigen hochindizierten Flächen wie der (311) -Fläche die Elementarmasche bereits sehr groß ist, wird eine LEED-Strukturanalyse durch den damit verbundenen hohen Rechenaufwand sehr viel komplizierter, so daß für diese Oberfläche noch keine endgültigen Ergebnisse vorliegen. Es ist insbesondere bis jetzt noch nicht möglich zu unterscheiden, ob die beobachteten Überstrukturen durch die Beugung der Elektronen am Adsorbat alleine oder durch die Beugung der Elektronen an vom Wasserstoff ausgelenkten Substratatom (Rekonstruktion) hervorgerufen werden.

Für unser System läßt sich, wie schon eingangs bei der Präsentation der LEED-Messungen dargelegt, keine Überstruktur, sondern nur ein Anstieg des diffusen Untergrunds beobachten. Die Abwesenheit einer Überstruktur kann unterschiedliche Gründe haben. Entweder wird überhaupt keine Überstruktur ausgebildet, oder man kann sie aus experimentellen Gründen nicht beobachten.

Wenn der Wasserstoff auf der Oberfläche adsorbiert, zum Beispiel auf einem vierfach koordinierten Platz, dann ist es möglich, daß die Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen nicht so groß sind, daß sich zwischen den einzelnen adsorbierten Wasserstoffatomen eine langreichweitige Ordnung ausbildet. Hierfür können Abschirmungseffekte durch die stark korrigierte Oberfläche eine nicht unerhebliche Rolle spielen. In diesem Fall würde der Wasserstoff nur in Form eines Gittergases⁶ (oder im Sinne der Definition aus einer Überlagerung von verschiedenen Gittergasen) auf der Oberfläche vorliegen.

Dennoch sollten wenigstens hohe Wasserstoffbelegungen dazu führen, daß fast jede Elementarmasche mit einer gewissen festen Anzahl von Wasserstoffatomen besetzt ist. Hieraus ergäbe sich automatisch eine Überstruktur, die allerdings die Periodizität (1×1) besäße. Sie wäre dann auch nicht durch Zusatzreflexe zu erkennen. Allein das geänderte $I(V)$ -Verhalten⁷ der Substrat-Reflexe würde ihre Existenz belegen. Die dritte Möglichkeit besteht darin, daß der Wasserstoff zwar eine vom Substratgitter abweichende Periodizität zeigt, er jedoch aufgrund der prinzipiell möglichen Tiefe der Adsorptionsplätze durch das Substrat soweit abgeschirmt wird, daß in Verbindung mit seinem bekanntermaßen kleinen Streuquerschnitt die Zusatzreflexe zu intensitätsschwach sind, um beobachtet zu werden. Dieses letzte Argument beinhaltet die Annahme, daß der adsorbierte Wasserstoff nicht zu einer massiven Umordnung des Substrats führt (im Sinne einer *missing-row*- oder *pairing-row*-Rekonstruktion). Denn diese Rekonstruktion könnte ihrerseits für zusätzliche Beugungsreflexe verantwortlich sein. Doch jetzt soll auf die tatsächlich in Betracht kommenden möglichen Adsorptionsplätze eingegangen werden.

Betrachtet man die Elementarmasche der Palladium(210)-Oberfläche, die in

⁶Def.: Das Adsorbat befindet sich auf äquivalenten Adsorptionsplätzen (z. B. einem Muldenplatz). Zwischen den einzelnen Adteilchen existiert aber keine Fernordnung.

⁷Unsere bisherigen $I(V)$ -Messungen lassen hierzu jedoch noch keine Aussage zu.

Abbildung 4.18 dargestellt ist, so können vier mögliche hochkoordinierte Adsorptionsplätze unterschieden werden. Der vierfach koordinierte Muldenplatz

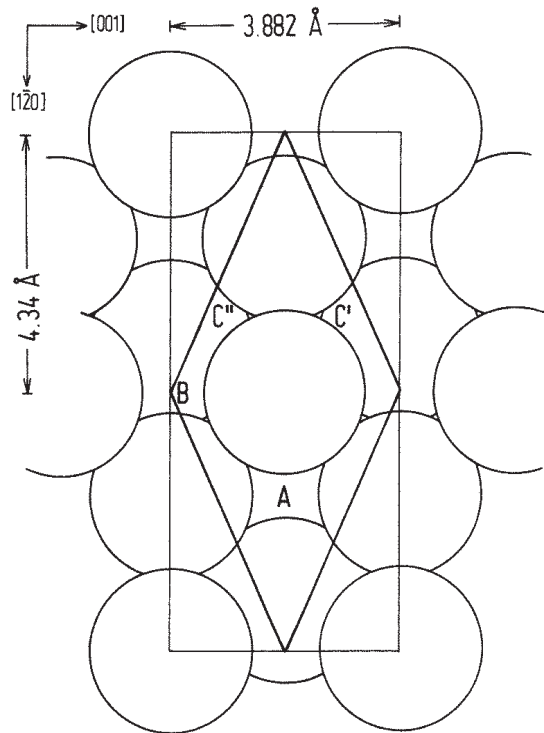


Abbildung 4.18: Mögliche hochkoordinierte Adsorptionsplätze.

erschließt selbst Bereiche in der vierten Substratlage. Seine Tiefe (in bezug zum Schwerpunkt der ersten Substratlage) beträgt $3,4 \text{ \AA}$. Er wird mit A bezeichnet. Ein weiterer möglicher Adsorptionsplatz ist der quasi-dreifach koordinierte Platz B. Er erstreckt sich nur bis in die dritte Lage. Da seine Koordinationszahl geringer als die von Platz A ist, sollte der Wasserstoff in ihm mit etwas geringerer Energie adsorbieren. Ähnlich liegen die Verhältnisse mit dem gleichfalls quasi-dreifach koordinierten Adsorptionsplatz C. Er liegt auf der Oberfläche als geometrisch äquivalenter C'- oder C''-Platz vor. Es ist jedoch anzunehmen, daß wegen der räumlichen Größe des Wasserstoffatoms immer nur einer der beiden C-Plätze okkupiert werden kann (genauer Abstand C' und C'' $\sim 1,74 \text{ \AA}$). Aus anderen Arbeiten [20] ist bekannt, daß der kleinste mögliche Abstand zwischen benachbarten Wasserstoffatomen etwa $2,0 \text{ \AA}$ beträgt. Aufgrund der geometrischen Ähnlichkeit der C- und B-Plätze sollten auch die Bindungsenergien vergleichbar sein, so daß davon auszugehen ist, daß keiner der beiden Plätze bevorzugt wird. Wie die Besetzung der vorhandenen potentiellen Adsorptionsplätze erfolgen könnte, soll nun diskutiert werden.

Die TD-Daten erlauben eine Aussage zur relativen Wasserstoffbedeckung der Oberfläche. Die Fläche eines TD-Peaks ist (vgl. Kapitel 2.1.2.1 und 4.2.3) zur Anzahl der adsorbierten Teilchen proportional. Wird für die jeweilige Sättigungsbelegung die Flächen der drei β -Signale (β_3 , β_2 und β_1) verglichen,

so sind diese annähernd gleich groß. Dies läßt sich mit der Vorstellung gut vereinbaren, daß gleich viele Wasserstoffatome in die mit diesen Zuständen assoziierten Plätze adsorbieren. Jeder dieser drei oben genannten Plätze (A, B und C) kann daher bei der Sättigungsbelegung mit einem Wasserstoffatom besetzt sein. Diese Annahme führt zu einer absoluten Wasserstoffbedeckung von $\Theta = 3$.

4.5.1.2 Bevölkerung der einzelnen Wasserstoff- β -Bindungszustände

β_3 -Zustand

Betrachtet man die Population der einzelnen β -Thermodesorptionszustände, so fällt auf, daß die drei Zustände sequentiell gefüllt werden. Als erstes wird der β_3 -Zustand (Sättigungsdosis: 1 L; T_{\max} : 300K) bevölkert, und da wie eben erwähnt die Zahl der in diesen drei Zuständen adsorbierten Wasserstoffatome annähernd gleich ist (Kap. 4.2.3), sollte die Wasserstoffbedeckung auf der Palladium-Oberfläche nach der Auffüllung dieses Zustandes den Wert Eins erreichen. Die Annahme erscheint sinnvoll, diesen Zustand mit dem energetisch günstigen Platz A zu identifizieren.

Nach einer Analyse entsprechend Redhead [128] läßt sich hieraus die Aktivierungsenergie der Desorption (E_{Des}) berechnen. Sie beträgt 80 kJ/Mol \pm 5 kJ/Mol. Ein Vergleich zeigt, daß E_{Des} zwar etwas niedriger als auf anderen Oberflächen des Palladiums ist⁸, jedoch von den dort erhaltenen Werten nicht sonderlich abweicht. So ergibt sich für H/Pd(100) ein E_{Des} von \sim 100 kJ/Mol [8, 7]. Auch das System H/Pd(110) weist für das Desorptionssignal mit der höchsten Temperatur ungefähr 85 kJ/Mol auf [15] [29]. Diese Werte entsprechen Bindungsenergien⁹ für den chemisorbierten Wasserstoff von ca. 2,5-2,8 eV (vgl. Gl. 2.26 S. 51).

Neben der Kenntnis der energetischen Verhältnisse ist auch das Wissen über die Kinetik der Adsorption und der Desorption für das Verständnis des Gesamtsystems unentbehrlich. Das Temperaturmaximum des β_3 -Zustands zeigt mit zunehmender Wasserstoffbelegung eine Verschiebung zu niedrigeren Temperaturen. Diese Verschiebung ist bei der Desorption typisch für eine Reaktionskinetik zweiter Ordnung. Hierbei stellt die Rekombination der auf der Oberfläche gebundenen Wasserstoffatome zu Molekülen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Sobald diese gebildet sind, können sie von der Oberfläche desorbieren. Betrachtet man für diesen niedrigen Bedeckungsbereich Abbildung 4.6 (Seite 114), in der die Bedeckung gegen die Wasserstoffdosis aufgetragen ist, so sieht man, daß kleine Dosen zu einer großen Zunahme der Wasserstoffbelegung führen. Der Haftkoeffizient S ist also für niedrige Wasserstoffangebote groß und wird mit zunehmenden Wasserstoffexpositionen

⁸Das könnte bedeuten, daß der Wasserstoff auf Pd(210) geringfügig schwächer gebunden ist.

⁹vgl. Kap. 2.5

kleiner. Dieses Verhalten ist ein Hinweis auf die Existenz eines *precursor*-Zustandes [108]. Ein derartiger Vorläuferzustand zeichnet sich durch einen großen Haftkoeffizienten für kleine Bedeckungen aus und läßt sich wie folgt erklären: Das ankommende Wasserstoffmolekül wird in einem Physisorptionszustand einige Ångstrom vor der Kristalloberfläche eingefangen. Es ist in diesem Zustand äußerst mobil und hat so die Möglichkeit, sich lateral über die Oberfläche zu bewegen. Findet das Molekül einen geeigneten Adsorptionsplatz innerhalb der Aufenthaltsdauer im Vorläuferzustand, dissoziiert es spontan, die gebildeten Wasserstoffatome werden atomar auf der Oberfläche chemisorbiert. Freie Adsorptionsplätze sind nur bei geringer Bedeckung innerhalb der Verweilzeit des Moleküls auf der Oberfläche zu finden. Ist die Probe hingegen bereits mit größeren Mengen Wasserstoff vorbelegt, desorbieren viele Moleküle undissoziiert, weil sie keinen passenden Adsorptionsplatz gefunden haben. Doch kehren wir von den Betrachtungen über diesen Vorläuferzustand zurück zur Diskussion der Ergebnisse, die wir mit anderen Methoden wie z. B. $\Delta\Phi$ erhalten haben.

Parallel zur Ausbildung des β_3 -Maximums steigt die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit deutlich an. Sie erreicht für die Wasserstoffdosis 1 L (Sättigung des β_3 -TD-Zustandes) den Wert von 120 meV. Diese positive Änderung der Elektronenaustrittsarbeit bedeutet, daß auf der Oberfläche ein negativ polarisierter Dipol vorliegt. Er wird durch einen Wasserstoff-Palladium-Komplex gebildet. $\Delta\Phi$ ist in diesem niedrigen Bedeckungsbereich ein Monitor¹⁰ für die Wasserstoffbelegung der Oberfläche ($\Delta\Phi \sim \Theta$). Die *Adsorption* der Wasserstoffmoleküle sollte gleichfalls nach einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung erfolgen. Die dabei auftretenden kinetischen Effekte können näherungsweise mit einem einfachen Langmuir-Bild für dissoziative Adsorption beschrieben werden [21]. Der Logarithmus der Wasserstoffbedeckung Θ (für konstante Proben temperatur) ist proportional zum Logarithmus des Wasserstoffpartialdruckes. Für molekulare Adsorption ist der Proportionalitätsfaktor Eins. Wir hingegen konnten für diesen Faktor den Wert 1/2 ermitteln, das bedeutet, daß es sich in der Tat um dissoziative Adsorption handelt, was ja gleichfalls durch die H-D-Isotopenaustauschmessungen gezeigt werden konnte.

Interessant ist darüber hinaus auch der Vergleich der bei H/Pd(210) gemessenen Austrittsarbeitänderung mit der bei anderen bekannten Wasserstoff-Palladium-Systemen wie H/Pd(110) [9, 20] und H/Pd(111) [29] beobachteten Austrittsarbeit. Dort beträgt die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit für kleine Bedeckungen 255 meV bzw. 180 meV. Bei H/Pd(210) ist für diese Bedeckung eine gesamte Änderung von ca. 120 meV zu detektieren. Diese Übereinstimmungen legen den Schluß nahe, daß in allen drei Fällen der adsorbierte Wasserstoff mit der jeweiligen Oberfläche eine ähnliche Wasserstoff-Metall-Spezies bildet. Die geometrischen und elektronischen Eigenschaften dieser Spezies sind (Helmholtz-Gleichung) für die Ausformung der resultierenden Dipolmomente der auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffatome maßgebend. Es sind hierbei die beiden Parameter Adsorptionshöhe und La-

¹⁰ Θ hängt in eindeutiger Weise von $\Delta\Phi$ ab.

dungsübertrag wichtig. Nicht außer acht gelassen werden sollten bei diesen Betrachtungen auch schlecht abzuschätzende Eigenschaften wie Relaxations- und Rekonstruktionseffekte der Substrate. Festzuhalten bleibt, daß all diese zum Teil gegenläufigen Effekte zu vergleichbar großen Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit führen können. Eine Schlußfolgerung in bezug auf das Vorliegen eines bestimmten Adsorptionsplatzes ist mit $\Delta\Phi$ -Messungen allerdings nicht möglich.

Viel aussagekräftiger ist hierfür HREELS. Der mit dem Auftreten des β_3 -Signals assoziierte Palladium-Wasserstoff-Komplex ist mit einem Schwingungsverlust bei 55 meV verknüpft. Die Arbeiten von Nyberg und Tengstål [113], die sich mit der quadratischen Pd(100)-Oberfläche befassen, auf der Wasserstoff eine $c(2 \times 2)$ -Phase bildet, sind bei der Interpretation hilfreich. Dort wird für die $c(2 \times 2)$ -Wasserstoff-Phase ein einzelner Verlust bei 64 meV detektiert. Für das System H/Pd(100) favorisieren Nyberg et al. den vierfach koordinierten Muldenplatz. Darüber hinaus haben Beispielrechnungen [141] für das System H/Ni(100) die folgenden Schwingungsverlustenergien für den *on-top*-, Brücken- und Muldenplatz ergeben: 283 meV, 177 meV und 73 meV. Diese Ergebnisse sprechen ebenfalls deutlich für einen Muldenplatz. Der Verlust, der mit der Besetzung des vierfach koordinierten Muldenplatzes assoziiert ist, scheint mit dem zuerst auftretenden niederenergetischen Verlust bei H/Pd(210) vergleichbar. Diese Übereinstimmungen unterstützen die These, daß die Bevölkerung des β_3 -Zustandes mit der Besetzung des „tiefen“ quasi-vierfach koordinierten Muldenplatzes einhergeht.

β_2 -Zustand

Die Thermodesorptionsspektren zeigen, daß nach dem β_3 - der β_2 -Peak aufgefüllt wird. Mit seiner Besetzung steigt die Bedeckung der Pd(210)-Oberfläche auf 2. Bei der Betrachtung der Abbildung 4.18 ist ersichtlich, daß der Platz B weiter vom Platz A entfernt ist als Platz C von Platz A. Im Falle einer (wahrscheinlich) repulsiven Wechselwirkung wird der adsorbierte Wasserstoff versucht sein, Plätze mit einem möglichst großen gegenseitigen Abstand einzunehmen. Wahrscheinlich ist daher, daß der β_2 -Zustand mit der Besetzung des Platzes B korreliert ist. Die Desorptions-Aktivierungsenergie beträgt 63 ± 4 kJ/Mol [128]. Sie ist damit um 17 kJ/Mol niedriger als die des β_3 -Signals, entsprechend einer zunehmend schwächeren integralen Adsorptionsenergie.

Die Trennung bzw. Isolierung des β_2 -Zustandes aus der Schulter des β_3 -Signals ist wegen der starken Überlagerung schwierig. Man erkennt jedoch, daß sich das Maximum des β_2 -TD-Zustandes mit zunehmender Bedeckung zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt. Diese Beobachtung läßt die Vermutung zu, daß die Reaktion einer Kinetik zweiter Ordnung gehorcht. Hierbei ist die Rekombination des atomar auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffs der ratenlimitierende Schritt.

Die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit steigt mit der Bevölkerung des

β_2 -Zustandes um weitere 40 bis 60 meV an. Demnach ist auch der „ β_2 “-Adsorptionskomplex leicht negativ polarisiert.

β_1 -Zustand

Als letzter der β -TD-Zustände wird der β_1 -Zustand bevölkert. Die Wasserstoffbedeckung erhöht sich dabei auf $\Theta = 3$. Das Maximum des β_1 -Signals verschiebt sich mit ansteigender Bedeckung zu tieferen Temperaturen. Auch dieser Peak unterliegt, soweit man das wegen der Schwierigkeiten bei der Separation des β_1 -Zustandes vom β_2 -Peaks überhaupt sagen kann, wahrscheinlich einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung. Seine Aktivierungsenergie der Desorption, E_{Des} , ergibt sich aus einer Datenanalyse nach dem von Redhead vorgeschlagenen Verfahren [128] zu 45 ± 5 kJ/Mol. E_{Des} ist gegenüber der Desorptionsenergie des β_2 -Signals um 18 kJ/Mol abgesunken. Offenbar ist Wasserstoff bei dieser Bedeckung nochmals schwächer gebunden. Wir assoziieren mit der Population des β_1 -Thermodesorptions-Zustandes die Besetzung des quasi-dreifach koordinierten Platzes C. Die offensichtliche Abnahme der Wasserstoff-Metall-Bindungsstärke spiegelt die geringere Koordination des Adsorptionsplatzes und zunehmend repulsive Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen wider.

Die Population des β_2 - und des β_1 -Zustandes zeigt in den EELS-Spektren einen breiten Verlust bei 90 meV. Die Breite dieses Verlustes ist signifikant größer als die Halbwertsbreite des Verlustes bei 55 meV, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß sich bei dieser Verlustenergie ein weiterer Peak befindet, der nicht aufgelöst wird. Ein Blick auf die Schwingungsverluste von Wasserstoff auf anders indizierten Palladiumoberflächen mit den hier erhaltenen Verlusten zeigt folgendes Bild. Conrad et al. [30] beobachten für die hexagonale Pd(111)-Oberfläche nach Wasserstoffbelegung zwei Schwingungsverluste bei 96 meV (lateral) und bei 124 meV (senkrecht zur Oberfläche). In ähnlicher Weise können die für H/Pd(210) auftretenden höherenergetischen Schwingungsverluste bei 90 meV, die mit dem der β_2 - und dem β_1 -Zustand assoziiert sind, mit der Population von quasi-dreifach koordinierten Adsorptionsplätzen B und C verknüpft werden.

Zusammenfassend läßt sich daher festhalten, daß die Plätze A, B und C nacheinander bevölkert werden und daß gleich viele Atome die jeweiligen Plätze besetzen. Die Sättigungsbedeckung der Oberfläche würde demnach $\Theta = 3$ betragen (Abbildung 4.19). Bei den hier gewählten Adsorptionsplätzen liegt der minimale Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand auf der Oberfläche (abhängig von der genauen Adsorptionshöhe) bei etwa 2 Å. Dieser Wert läßt sich gut mit dem minimalen Abstand vergleichen, der für die $c(2 \times 2)$ -3H-Phase bei Re(10 $\bar{1}$ 0) gefunden wurde. Der minimale Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand beträgt dort 1,9 Å. Auch aus den Messungen anderer Wasserstoff-Metall-Systeme ergibt sich ein kleinster Abstand von ca. 2 Å [20]. Es zeigt sich für diese hochindizierte Oberfläche mit ihren a priori heterogenen Adsorptionsplätzen, wie erwartet, eine sequentielle Besetzung der unterschiedlichen Adsorptionsplätze.

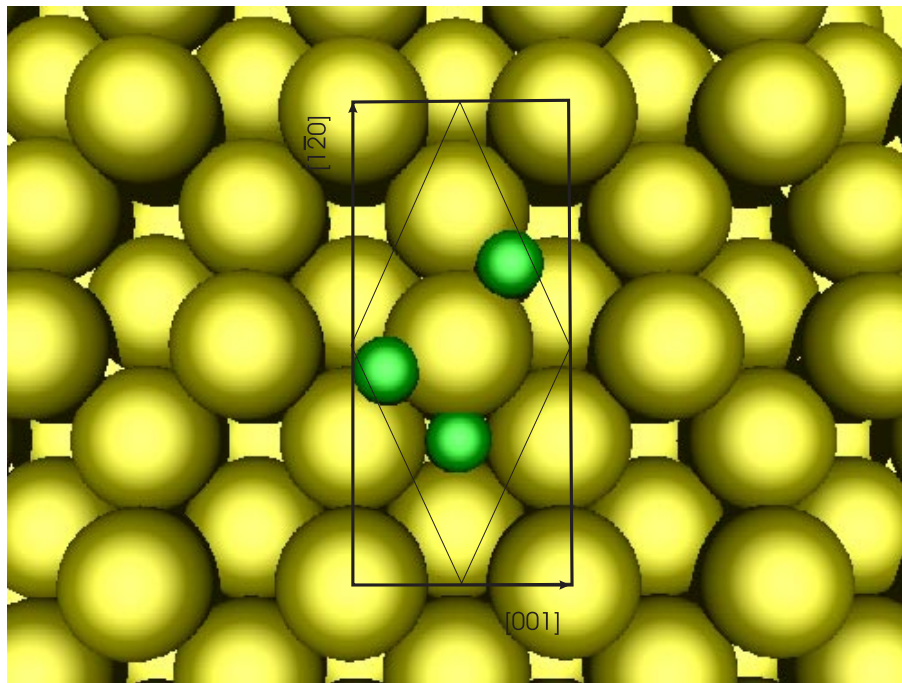


Abbildung 4.19: Mögliche Konfiguration der Wasserstoffatome auf hochkoordinierten Adsorptionsplätzen.

4.5.2 *Subsurface*-Wasserstoff

In vielen Arbeiten wurde bereits die Thematik der Wasserstoffaufnahme durch Palladium aufgegriffen und untersucht. Als Referenzen seien hier die Messungen von Lewis [97], Burch [13], Wicke und Brodowsky [147] genannt. Der Schwerpunkt unserer Untersuchungen liegt nicht primär auf der Absorption von Wasserstoff in tiefen Kristallregionen (Volumenwasserstoff oder Metallhydride (vgl. Kapitel 2.5)), sondern vielmehr konzentriert sich diese Arbeit auf den Wasserstoff, der sich wenige Lagen unter der Kristalloberfläche befindet. Dieser Wasserstoff wird als *subsurface*-Wasserstoff im weiteren Sinne bezeichnet.

Definition *subsurface*-Wasserstoff:

Leider ist die Definition von *subsurface*-Wasserstoff in der Literatur nicht einheitlich. Autoren wie Daw und Foiles [35, 52] (H/Pd(111)) verstehen hierunter ausschließlich den Wasserstoff, der sich zwischen erster und zweiter Substratlage befindet. Diese Definition bietet sich für kristallographisch dichtgepackte Oberflächen an, bei denen die einzelnen Substratlagen deutlich voneinander getrennt sind.

Etwas anders liegen die Verhältnisse für kristallographisch „offenere“ Oberflächen wie die (210)-Oberfläche. Hier sind die einzelnen Lagen aufgrund ihres geringeren Abstandes weder geometrisch noch energetisch gut gegeneinander

abzugrenzen. So scheint hier folgende Definition für den *subsurface*-Wasserstoff sinnvoller. Sie umfaßt den Wasserstoff, der sich in den oberflächennahen Schichten aufhält (zweite bis etwa 10. Lage) und nicht schon als im Volumen gelöster Wasserstoff betrachtet werden muß. Diese Definition ist zwar unpräziser als die oben genannte, jedoch lassen die fließenden Grenzen zwischen den einzelnen Lagen der „offeneren“ Oberflächen keine exaktere Definition zu.

Experimentelle Kriterien für *subsurface*-Wasserstoff:

Als Hinweise für *subsurface*-Wasserstoff gelten nun die folgenden experimentellen Beobachtungen:

- In den Thermodesorptionsspektren treten Niedertemperatur-Desorptionzustände auf [15]. Diese Zustände lassen sich auch mit großen Wasserstoffdosen nicht sättigen [20].
- Die Elektronenaustrittsarbeit ändert sich nicht, obwohl die Probe weiter Wasserstoff aufnimmt [15].
- Die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie zeigt bei andauernder Wasserstoffexposition keine zusätzlichen Schwingungsverluste.

Im folgenden werden diese Kriterien im Hinblick auf die Ergebnisse der Untersuchungsmethoden (TDS, $\Delta\Phi$ und HREELS) bei H/Palladium(210) diskutiert:

TDS:

Die TD-Spektren zeigen mit dem α -Zustand bei 150 K eine Wasserstoff-Spezies, die sich ab einem Wasserstoffangebot von ca. 2-5 L bildet und sich selbst mit Wasserstoffdosen von über 10 000 L nicht sättigen läßt¹¹. Ein Thermodesorptions-Signal mit ähnlichem Verhalten und einem Desorptionsmaximum bei 150 K konnte gleichfalls bei dem System H/Pd(311) [55] beobachtet werden. Es wird hier als Indiz für *subsurface*-Wasserstoff gewertet. Noch einprägsamer erschließen sich die Zusammenhänge für H/Pd(210) bei Betrachtung der Abbildung 4.6 (S. 114). Hier ist die Wasserstoffbedeckung gegen die Wasserstoffdosis aufgetragen. Man sieht, daß auch nach der Sättigung der Chemisorptionszustände die Wasserstoffaufnahme kontinuierlich ansteigt. Es werden die drei Chemisorptionszustände β_3 , β_2 und β_1 populiert. Wie im vorangegangenen Abschnitt erörtert, werden so alle verfügbaren hochkoordinierten Adsorptionsplätze **auf** der (210)-Oberfläche bevölkert. Trotzdem kann von dem Pd(210)-Kristall weiterhin Wasserstoff aufgenommen werden. Dieses Verhalten unterscheidet sich grundsätzlich von demjenigen, das im Rahmen dieser Arbeit für das H/Re(10 $\bar{1}$ 0)-System beobachtet wurde. Dort existiert ausschließlich eine begrenzte Zahl von Bindungsplätzen für den Wasserstoff

¹¹Mit Hilfe der Analyse-methode von Redhead [128] läßt sich E_{Des} zu 38 ± 4 kJ/Mol bestimmen.

auf der Kristalloberfläche. Dies hat zur Folge, daß die Bedeckungs-Dosis-Kurve nach einem anfänglich steilen Anstieg abflacht und sich asymptotisch der Sättigungsbedeckung 2 annähert (vgl. Modell Langmuir-Isotherme). Darüber hinaus wird kein weiterer Wasserstoff aufgenommen. Für die Rhenium(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche finden sich auch sonst keinerlei Hinweise auf *subsurface*-Wasserstoff. Ganz anders ist die Situation bei Pd(210).

Nach Sättigung der β -Zustände auf der Oberfläche reichert sich der entsprechende α -Wasserstoff in den oberflächennahen Schichten an. Ein Vergleich der Temperatur dieses α -Zustandes mit ähnlichen Thermodesorptions-Zuständen anderer Systeme zeigt deutliche Übereinstimmungen. Besonders das Wasserstoff-Metall-System der „grabenartigen“ Pd(110)-Oberfläche weist Niedertemperaturdesorptionszustände bei 160 K und 224 K auf [122] [9] [130]. Das Signal bei 160 K wird einer *subsurface*-Wasserstoff-Spezies zugeschrieben. Auch die TD-Spektren der Pd(311)-Oberfläche (Frie et al. [55]) besitzen mehrere Thermodesorptionszustände. Bei der letztgenannten Oberfläche existieren gleichfalls starke Hinweise auf *subsurface*-Wasserstoff. Von diesen Messungen unterscheiden sich Untersuchungen an nieder indizierten Palladiumoberflächen (Pd(100) [8] [138] und Pd(111) [29] [62]). Dort zeigt sich im Temperaturintervall von ca. 100 K bis 450 K nur ein einzelnes Thermodesorptionsmaximum.

$\Delta\Phi$:

Interessant sind die Verhältnisse, wenn man die Abbildung 4.11 (Seite 119) betrachtet. Sie stellt die Korrelation zwischen TD- und $\Delta\Phi$ -Spektren dar. Hier ist das massive TD-Signal des α -Zustandes zu beobachten, und gleichzeitig ist nicht die geringste Variation der Elektronenaustrittsarbeit zu messen. Bedenkt man, daß sich die Austrittsarbeit¹² Φ aus dem chemischen Potential μ und dem Oberflächenpotential χ zusammensetzt, so würde man für eine Wasserstoff-Metall-Spezies, die sich auf der Oberfläche bildet, eine Änderung des Oberflächenpotentials und damit auch eine Variation der Austrittsarbeit erwarten. Hingegen sollte Wasserstoff, der in den Kristall eindringt, keine Auswirkungen auf das Oberflächenpotential χ besitzen. Lediglich das chemische Potential μ kann durch die inkorporierten Wasserstoffatome beeinflußt werden. Jedoch ist hierbei nicht zu vergessen, daß die Anzahl der absorbierten Teilchen klein gegen die Gesamtzahl der Palladiumatome ist und deswegen der Einfluß des Wasserstoffs auf μ gering im Vergleich zum Einfluß des Palladiums ist. Aufgrund dieser beiden angeführten Argumente ist für *subsurface*-Wasserstoff keine Zu- oder Abnahme der Austrittsarbeit zu erwarten. Man kann nun einwenden, daß mit $\Delta\Phi$ -Messungen Effekte nur integral detektiert werden können, die sich auf das Oberflächenpotential auswirken und durch Adsorbat-, Substratrelaxation oder Substratrekonstruktion hervorgerufen werden. Jedoch ist bei diesen hohen Bedeckungen (sämtliche β -Zustände sind bevölkert) die Oberfläche bereits mit dem Adsorbat gesättigt, und eine eventuelle Aufhebung der Substratlagenrelaxation sollte erfahrungsgemäß schon bei der Besetzung der β -Zustände eingetreten sein. Eine bloße Substratrekonstruktion dürfte auf die Austrittsarbeit keinen nennenswerten Einfluß haben, so daß Kompensationsef-

¹²eigentlich: $e_0\Phi = \mu - e_0\chi$

fekte hierdurch nicht auftreten sollten. Es bleibt also die Beobachtung, daß ein massiver Thermodesorptions-Zustand zu keiner Zu- oder Abnahme der Austrittsarbeit führt. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein von *subsurface*-Wasserstoff.

HREELS:

Die Elektronenenergieverlustspektren zeigen mit der Population des β_3 -Maximums das Auftauchen eines Schwingungsverlustes bei 55 meV. Mit Bevölkerung der β_2 - und β_1 -Zustandes wächst bei 90 meV eine Verlustbande heraus. Diesen mit den Thermodesorptionsignalen verbundenen Adsorptionsplätzen kann also immer klar ein neuer Schwingungsverlust zugeordnet werden. Einzig die Besetzung des α -Peaks beeinflußt die Verlustspektren nicht. Mit seinem Erscheinen ist also **kein** neuer Schwingungsverlust verknüpft. Von Wasserstoff, der auf der Oberfläche adsorbiert ist, würde man bei HREELS-Messungen eine Wechselwirkung mit den gestreuten Elektronen erwarten. Ein Teil von ihnen würde bei der Wechselwirkung mit dem Kristall durch Schwingungsanregung der Wasserstoff-Metall-Oberflächenkomplexe eine Abnahme seiner kinetischen Energie erfahren. Zwei Prozesse spielen hierbei eine entscheidende Rolle: die Dipol- und die *impact*-Streuung (vgl. Kapitel 2.1.6.1). Bei beiden muß sich aber der Wasserstoff auf der Oberfläche befinden. Diese Vorgänge sind hingegen nicht möglich, wenn der Wasserstoff unter der Oberfläche lokalisiert ist, wie es für den *subsurface*-Wasserstoff zutrifft. Beobachtet man daher ein äußerst deutliches TD-Signal (α -Peak) und fehlt gleichzeitig bei HREELS-Messungen jegliches Anzeichen eines weiteren Verlusts, so ist dies ein starkes Indiz für *subsurface*-Wasserstoff.

Insgesamt läßt sich daher feststellen, daß es bei diesem System mehrere starke Hinweise auf die **A**bsorption von Wasserstoff in oberflächennahen Bereichen gibt. Wie der Mechanismus dieser Absorption bzw. Desorption aussieht und welche Faktoren die Absorption begünstigen, soll im nächsten Abschnitt erörtert werden.

Mechanismus der Wasserstoffaufnahme und -abgabe:

Für das Verständnis der Vorgänge bei der Wasserstoffaufnahme ist es hilfreich, die Eigenschaften vergleichbarer Palladium-Wasserstoff-Systeme wie z. B. Wasserstoff auf Pd(111) [29], Pd(100) [29, 8, 138], Pd(110) [15, 122, 69], Pd(311) [55] und Pd(210) [111] zu betrachten. Hierbei sind die dichtgepackten Oberflächen von eher „offenen“ Flächen zu unterscheiden.

Man findet bei den beiden dichtgepackten und damit wenig korrigierten Oberflächen Pd(100) und Pd(111) in den TD-Spektren einen β -Zustand bei ca. 360 K bzw. bei ca. 300 K. Die TD-Untersuchungen von Conrad et al. [29] und Yates [62], die nicht unumstritten sind, zeigen darüber hinaus noch ein breites indifferentes Maximum bei 500-600 K. Es wird von beiden Autoren dem im Volumen gelösten Wasserstoff zugeschrieben. Engel et al. [45] beobachteten die Absorption von Wasserstoff bei der Palladium(111)-Oberfläche mittels Molekularstrahluntersuchungen.

Es stellt sich jedoch die Frage, wie der Wasserstoff bei diesen „geschlossenen“

Oberflächen die Potentialbarriere zwischen E_H und E_{SS} (Abbildung 2.36 Kapitel 2.5, S. 51) überwinden könnte, um zunächst überhaupt in den Kristall einzudringen und dann in u. U. auch tieferen Schichten als im Metall gelöster Wasserstoff die Potentiale E_{sol} zu bevölkern. Eine Möglichkeit böten hierzu Fehlstellen und Korngrenzen, die eventuell die Barriere erniedrigen. Bei einer anschließend durchgeführten Desorption könnte man die oben genannten breiten Desorptionszustände erklären, indem eine langsame Diffusion der sich in tieferen Lagen befindenden Wasserstoffatome an die Oberfläche angenommen wird. In einem Potentialbild würde der Wasserstoff sich von einem Volumenpotential E_{sol} , wie es in Abbildung 2.36 (Kapitel 2.5, S. 51) beschrieben wird, zum nächsten begeben, solange bis er sich im Potentialtopf des *subsurface*-Wasserstoffs (E_{SS}) befindet. Während dieses Vorgangs sollte inzwischen die Proben temperatur soweit angestiegen sein, daß bereits die sich auf der Oberfläche befindenden Chemisorptionspotentiale entvölkert worden sind. Der Wasserstoff kann sich nun aus dem *subsurface*-Potential ins Chemisorptionspotential begeben und von dort aus schließlich von der Oberfläche desorbieren. Das langsame „Nachsickern“ des Wasserstoff aus tieferen Lagen würde hierbei zu breiten TD-Zuständen führen, deren Maximum oberhalb der Desorptionstemperatur der Chemisorptionszustände läge. Allein die hierbei angenommene geringe Geschwindigkeit für die Diffusion zur Oberfläche im Vergleich zur großen Geschwindigkeit für die anfänglich in den chemisorbierten Zuständen sitzenden Wasserstoffatome ist nach allen bisherigen Erfahrungen äußerst unwahrscheinlich. Vielmehr sollte die Diffusionsgeschwindigkeit mit der Desorptionsrate vergleichbar sein. U. a. aus diesem Grund sind diese breiten Hochtemperatur-TD-Zustände nur mit Vorbehalt zu akzeptieren.

Anders als bei den beiden eben beschriebenen „geschlossenen“ Oberflächen, findet man z. B. für die „offenere“ grabenartige Palladium-(110)-Oberfläche bei einer Wasserstoffbelegung oberhalb von 1,5 in den TD-Spektren einen α -Zustand bei ca. 160 K, der mit der Population von *subsurface*-Zuständen assoziiert wird. Bei dieser Oberflächenorientierung ist ebenfalls bekannt, daß für $\Theta = 1,5$ eine *pairing-row*-Rekonstruktion [15] vorliegt. Sie scheint die Wasserstoffabsorption erst zu ermöglichen. Denkbar ist, daß diese massive Rekonstruktion zur Öffnung von „Kanälen“ – in die Oberfläche hinein – führt, und daß diese „Kanäle“ die Wasserstoffaufnahme fördern.

In einem mechanistischen Bild könnte das heißen, daß oberhalb einer gewissen Wasserstoffbelegung auf der Oberfläche, ab der eine Rekonstruktion auftritt, „Kanäle“ geöffnet werden, so daß der aus der Gasphase ankommende Wasserstoff (nach seiner Dissoziation) sich auf der Oberfläche anlagert und dabei ein ehemals dort befindliches chemisorbiertes Wasserstoffatom in einen *subsurface*-Platz (z. B. oktaedrisch oder tetraedrisch) abdrängen kann („Dominoeffekt“). Dieses Eintauchen wird aber durch strukturelle Änderungen unterstützt, die mit der Rekonstruktion einhergehen und eine Veränderung der Potentialverhältnisse innerhalb des Kristalls zur Folge haben.

Bei der Desorption kann dann folgender Mechanismus zugrunde liegen: Die Oberfläche ist mit chemisorbierten Wasserstoff bedeckt und atomarer Was-

serstoff sitzt als *subsurface*-Wasserstoff möglicherweise auf den eben genannten oktaedrischen oder tetraedrischen Zwischengitterplätzen. Heizt man jetzt die Probe, so könnte der *subsurface*-Wasserstoff seinen Platz verlassen, sich in den Potentialtopf der chemisorbierten Wasserstoffatome begeben und dabei ein ehemals dort adsorbiertes Wasserstoffatom verdrängen, so daß dieses mit einem weiteren Wasserstoffatom zusammen als Molekül desorbiert. Dieser Prozeß fände dann schon bei Temperaturen statt, bei denen der chemisorbierte Wasserstoff normalerweise noch nicht desorbieren würde. Bei einem derartigen Desorptionsmechanismus sind daher in den TD-Spektren scharfe Zustände bei niedrigen Desorptionstemperaturen zu erwarten. Ein solcher Tieftemperatur-Zustand ist dann auch in den Thermodesorptionsspektren des H/Pd(110)-Systems bei 160 K zu beobachten. Die Rekonstruktion könnte also Kanäle geöffnet haben, durch die eine Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe erleichtert wird.

Interessante Ansatzpunkte bietet in diesem Zusammenhang ebenso das System H/Pd(311), das kürzlich Frie et al. [55] untersucht haben und für das in TD-Spektren Tieftemperaturmaxima bei ca. 150 K beobachtet wurden. Dort existieren Hinweise auf eine Rekonstruktion, die u. U. erst eine Wasserstoffabsorption ermöglicht [55]. Erwähnenswert ist ferner, daß bei H/Pd(311) festgestellt wurde, daß die Absorption von Wasserstoff nach einem Sputterzyklus deutlich vergrößert ist. Anscheinend führt das Ionenbombardement zu Defekten der Oberfläche (Fehlstellen, Löcher), durch die der Wasserstoff besser in tiefere Schichten eindringen kann.

Die Verbesserung der Wasserstoffaufnahme nach einem Sputterzyklus ist bei H/Pd(210) dagegen nicht signifikant besser. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Pd(210)-Oberfläche durch ihre stark „zerklüftete“ Morphologie bereits a priori Bereiche besitzt, die dem Wasserstoff die Migration in die zweite oder in tiefere Lagen erlauben. Die spezielle Geometrie der Oberfläche kann dafür verantwortlich sein, daß bei H/Pd(210) anders als bei H/Pd(110) oder eventuell bei H/Pd(311) keine Rekonstruktion vonnöten ist, um Kanäle für die Wasserstoffaufnahme zu schaffen. Bei unserem System ist bereits die kristallographisch optimal geordnete Oberfläche zur Bildung von *subsurface*-Wasserstoff geeignet.

Zwei Faktoren spielen hierbei jedoch eine herausragende Rolle [38]:

a) Es gibt eine Probertemperatur, bei der Wasserstoff besonders gut in den Kristall eindringen kann. Dieses läßt sich folgendermaßen erklären: Abhängig von der Probertemperatur schwingen die Kristallatome um ihre Ruheposition (z. B.: [87, 99, 109]). Je höher die Temperatur ist, desto größer ist die Auslenkung der Atome (etwa 0,2 bis 0,4 Å). Für den Wasserstoff ist die Diffusion um so leichter, je stärker die Substratome schwingen. Andererseits ist die Verbindung zwischen dem Wasserstoff und dem Substrat nur bis zu einer maximalen Temperatur, nämlich der Desorptionstemperatur (hier: α -Peak) stabil. Oberhalb dieser Temperatur desorbiert der Wasserstoff. Vor dem Hintergrund dieser beiden konkurrierenden Prozesse hat sich die Temperatur von 135 K als optimale Temperatur für die Aufnahme von Wasserstoff in den Kristall erwiesen.

b) Es war in allen Experimenten nicht möglich, selektiv nur das α -Maximum zu bevölkern. Vielmehr mußten zuerst immer die drei β -Zustände populiert werden. Dieses Verhalten kann zwei unterschiedliche Ursachen besitzen. Zum einen ist es denkbar, daß durch die Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche, wie bereits angeklungen (vgl. Abschnitt 4.1.2 und 4.5.1), die Lagenrelaxation aufgehoben wird. Wenn der Schichtabstand der obersten Lagen wieder dem größeren Volumenwert entspricht (oder vielleicht sogar darüber hinaus expandiert), dann ist eine Diffusion für den Wasserstoff leichter. Zum anderen kann auch eine Wasserstoffmindestkonzentration auf der Oberfläche nötig sein. Aufgrund dieser Konzentration und des damit verbundenen Konzentrationsgradienten innerhalb der einzelnen Kristallschichten, kann als Folge zum Ausgleich eine Diffusion des Wasserstoffs von der Oberfläche in tiefere Schichten stattfinden. Eine bestimmte Wasserstoffmindestbelegung ist also die Voraussetzung für die Bevölkung von *subsurface*-Plätzen.

Zusammenfassend zeigt sich, daß sich die „offenen“ ((110)-, (210)- und (311)-) von den „geschlossenen“ ((111)- und (100)-) Palladiumoberflächen durch das Auftreten von Tieftemperatur-TD-Zuständen unterscheiden, die mit der Existenz von *subsurface*-Wasserstoff verknüpft zu sein scheinen. Es ist hierbei denkbar, daß die Ausbildung von *subsurface*-Wasserstoff durch eine Rekonstruktion begünstigt werden kann. Bei der von vornherein stark „zerklüfteten“ Pd(210)-Oberfläche ist hingegen eine Rekonstruktion nicht vonnöten.

4.5.3 Molekularer Wasserstoff

Wie bereits in der Einleitung zu Kapitel 4 angeklungen ist, zeigt das Adsorptionsverhalten des Wasserstoff unterhalb von 90 K Probertemperatur besonders interessante Effekte. Neben dem atomar chemisorbierten Wasserstoff auf der Kristalloberfläche und dem *subsurface*-Wasserstoff tritt noch eine weitere Wasserstoffspezies bei dem Palladium(210)-Kristall auf. Es handelt sich hierbei um molekular auf der Oberfläche adsorbierten Wasserstoff. Im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit dienen die Ergebnisse in bezug auf die molekulare Wasserstoffadsorption ausschließlich als Abrundung der übrigen Betrachtungen. Sie werden deswegen hier nur kurz diskutiert. Für eine weitergehende Diskussion wird an dieser Stelle auf die Diplomarbeit von P. Schmidt [133] und einen umfassenden Artikel [134] verwiesen.

Die Thermodesorptionsspektren zeigen für niedrige Adsorptionstemperaturen von 50 K zusätzliche Desorptionsmaxima bei 60 und 90 K. Diese beiden γ -Zustände gehorchen einer Desorption erster Ordnung. Eine erste Ordnung ergibt sich bei Desorptionsprozessen, für die das Aufbrechen der Bindung zwischen Adsorbat und Substrat der ratenlimitierende Schritt ist. Dieses Verhalten würde man auch für molekular adsorbierten und assoziativ desorbierenden Wasserstoff erwarten. Hingegen ist über atomar adsorbierten Wasserstoff bekannt, daß er oft einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung gehorcht. Hier ist die Rekombinationgeschwindigkeit der desorbierenden Atome ausschlaggebend

für die Reaktionsrate. Eindeutige Hinweise auf die molekulare Natur wurden darüber hinaus aus Isotopenaustausch- und HREELS-Messungen erhalten.

Die Aktivierungsenergien der Desorption, E_{Des} , betragen immerhin etwa 18 und 23 kJ/Mol. Sie liegen damit zwar etwas niedriger als die entsprechenden Werte von molekularem Wasserstoff auf einer Ni(510)-Fläche (Mårtensson et al. [101]). E_{Des} beträgt dort etwa 34 kJ/Mol und korrespondiert mit einem TD-Zustand bei 125 K. Die Aktivierungsenergie der Desorption ist aber im Vergleich zur Sublimations- bzw. Kondensationsenthalpie von molekularem Wasserstoff noch außergewöhnlich hoch. Dieser Umstand ist ein Indiz dafür, daß es sich hier um eine schwach chemisorbierte Wasserstoffspezies handelt. Menzel et al. [56] finden in ihren Untersuchungen an der Ru(0001)-Oberfläche, daß für physisorbierten Wasserstoff Desorptionstemperaturen von unterhalb 30 K charakteristisch sind. Über die Zuordnung des Bindungscharakters geben weiterführende (siehe unten) HREELS-Messungen Auskunft.

Interessant ist bei der Betrachtung der TD-Spektren darüber hinaus, daß der für Wasserstoffexpositionen bei einer Adsorptionstemperatur von 120 K vorhandene α -Zustand nun bei einer Adsorption um 50 K nicht mehr beobachtet werden kann. Hingegen sind weiter die drei β -Zustände zu detektieren. Es liegt deswegen die Vermutung nahe, daß die Population der γ -Zustände die Aufnahme von Wasserstoff in oberflächennahe Bereiche inhibiert. Eine weitere mögliche Erklärung könnte sein, daß die thermischen Schwingungsamplituden der Substratome bei dieser tiefen Temperatur stark reduziert sind. Die Diffusion der Adsorbatatome in die Oberfläche hinein wäre dann aufgrund der relativ starren Position der Substratome erschwert oder gar verhindert. Das Optimum für die Wasserstoffaufnahme liegt bei 135 K (vgl. Kap. 4.5.2), weil hier noch keine Desorption aus dem α -Zustand heraus eintritt.

Die HREELS-Messungen wurden sowohl mit Wasserstoff als auch mit Deuterium durchgeführt. Hierbei waren jeweils die β -Zustände gesättigt. Die HREELS-Messungen erfolgten bei einer Probertemperatur von ca. 50 K.

Der Wasserstoff zeigt eine zusätzliche breite Verlustbande bei 567 meV. Entsprechend des Isotopeneffekts findet man für das Deuterium die erwartete Energieverschiebung. Die ebenfalls breite Verlustbande des Deuteriums liegt bei 395 meV. Vergleicht man diese Werte mit denen des $\text{H}_2/\text{Ni}(510)$ -Systems, so beobachteten Mårtensson et al. [101] dort einen wasserstoffinduzierten Schwingungsverlust bei 398 meV, den sie mit molekular gebundenem Wasserstoff erklärten. Die Interpretation der Ergebnisse für das $\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ ist vor allem wegen des noch sehr vorläufigen Charakters der HREELS-Messungen bei weitem nicht so klar. Insbesondere, da hier die Schwingungsbande des molekular adsorbierten Wasserstoffs mit 567 meV über der Schwingungsfrequenz des freien Wasserstoffmoleküls (516 meV) liegt. Generell kann jedoch die Beobachtung von derartig hochfrequenten Schwingungsmoden als ein eindeutiger Hinweis auf *molekularen* Wasserstoff gewertet werden, da aus anderen Arbeiten (vgl. Kapitel 3.4.2 und 4.5.1) bekannt ist, daß wasserstoffabgeleitete Verluste des atomar adsorbierten Wasserstoffs typischerweise unterhalb etwa 200 meV auftreten. Da in unserem Fall die Schwingungsbanden deutlich höher

liegen, ist dies ein weiteres Indiz, daß es sich auch bei diesen mit den γ -Thermodesorptions-Zuständen assoziierten Verlusten um molekular adsorbierten Wasserstoff handelt.

Das Verhalten der Austrittsarbeit ändert sich mit der jeweils gewählten Adsorptionstemperatur drastisch. War die Austrittsarbetsänderung bei Adsorptionstemperaturen oberhalb von 120 K stets positiv (maximal 170 meV), so wird sie bei einer Adsorptionstemperatur von 50 K negativ und besitzt hier einen minimalen Wert von -390 meV. Dieses Verhalten hat seine Ursache im Auftreten einer anderen Wasserstoffspezies, die der oben erwähnte molekular adsorbierte Wasserstoff sein könnte. Interessant ist, daß molekular adsorbierter Wasserstoff offenbar umgekehrt polarisiert ist wie chemisorbierte Wasserstoffatome; dieser Umstand sollte in zukünftigen quantenchemischen Rechnungen Beachtung finden.

Zusammenfassung:

Die im vorangehenden Kapitel zitierten und kommentierten Messungen zur molekularen Wasserstoffadsorption auf Palladium(210), die im wesentlichen von P. Schmidt vorgenommen wurden und meine Doktorarbeit ergänzen, können wie folgt zusammengefaßt werden. H-D-Isotopenaustauschmessungen und ein Vergleich mit den von Mårtensson ($\text{H}_2/\text{Ni}(510)$) durchgeführten HREELS-Messungen zeigen, daß bei einer Probenstemperatur von 50 K Wasserstoff molekular auf der Oberfläche adsorbiert. Besonders interessant ist hierbei, daß es sich anders als bei Menzel et al. [56] nicht um physisorbierten, sondern um schwach chemisorbierten Wasserstoff handelt. Reizvoll erscheint zukünftig auch die Klärung der Frage, warum durch diese molekulare Spezies die Aufnahme von *subsurface*-Wasserstoff inhibiert ist.

