

Kapitel 5

Vergleich zwischen H/Re(1010) und H/Pd(210)

In dieser Arbeit wurde die Wasserstoffadsorption bzw. -absorption auf zwei unterschiedlichen Metallen, nämlich dem Rhenium und dem Palladium, untersucht. Sie unterscheiden sich auch noch durch ihre Oberflächenmorphologie ((10 $\bar{1}$ 0)-Orientierung beim Rhenium bzw. (210)-Orientierung beim Palladium). Dennoch zeigen sich bemerkenswerterweise viele Übereinstimmungen:

- Auf beiden Oberflächen wird der Wasserstoff bei der Adsorption dissoziiert und atomar chemisorptiv gebunden¹. Die durchgeführten H-D-Isotopenaustauschmessungen belegen eindeutig den dissoziativen Charakter der Adsorption. Diese spontane Dissoziation ist typisch für Übergangsmetalle. Sie wird z. B. auch für H/Co(10 $\bar{1}$ 0) und H/Ni(110) [20] beobachtet. Dieses Verhalten resultiert aus dem Fehlen einer Aktivierungsbarriere, was bereits in Kap. 2.5 diskutiert wurde. In einem derartigen Fall liegt der Schnittpunkt zwischen Physisorptions- und Chemisorptionspotential des Wasserstoffs bei beiden Substratoberflächen unterhalb des Energienullpunktes.
- Die Besetzung der TD-Zustände mit der höchsten Desorptionstemperatur (β_3 -Maxima) folgt sowohl bei Rhenium als auch bei Palladium einer Kinetik zweiter Ordnung, wie sie für die dissoziative Adsorption typisch ist. Für diese dissoziative Adsorption durchläuft der adsorbierende Wasserstoff in beiden Fällen einen sogenannten Vorläuferzustand. Das kann aus dem Auftreten eines hohen Haftkoeffizienten bei kleinen Bedeckungen und der starken Abnahme des Haftkoeffizienten für große Bedeckungen geschlossen werden. Ein solches Verhalten des Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der Bedeckung findet man für eine Vielzahl anderer Übergangsmetalle, so z. B. für Rh(110) und Ru(10 $\bar{1}$ 0) [20].

¹ Dies gilt für das Temperaturintervall, in dem beide Substrate gemeinsam untersucht wurden (ca. 100-600 K).

Bei den beiden Oberflächen Rhenium und Palladium mißt man ähnliche Desorptionsenergien (E_{Des}) von ~ 120 kJ/Mol (Re) und ~ 85 kJ/Mol (Pd). Hieraus ergibt sich eine fast identische Metall-Wasserstoff-Bindungsenergie² auf Rhenium und Palladium von 2,9 eV bzw. von 2,7 eV. Die Stärke dieser Energien ist signifikant für chemisorbierten Wasserstoff. Physisorbierter Wasserstoff würde deutlich kleinere Bindungsenergien aufweisen.

- Die Änderung der Elektronenausstrittsarbeit ist sowohl für Wasserstoff/Rhenium(10 $\bar{1}0$) als auch für Wasserstoff/Palladium(210) positiv³. Wenn man annimmt, daß der Wasserstoff für beide Systeme in einem ähnlichen Abstand von der Oberfläche adsorbiert⁴, dann deutet das auf eine negativ polarisierte Wasserstoff-Substrat-Spezies hin.

Wie bereits erwähnt ist die Messung der Austrittsarbeitsänderung eine Methode, die i. allg. nur integrale Ergebnisse liefert. Das beobachtete $\Delta\Phi$ -Signal kann aus den Dipolmomenten der einzelnen Metall-Adsorbat-Komplexe, die sich durch die Adsorption auf der Oberfläche gebildet haben resultieren. Es gehen aber auch Parameter wie Lagenrelaxation, Substratrekonstruktion oder, normalerweise erst bei höheren Bedeckungen, Depolarisierungseffekte zwischen den Adsorbateilchen⁵ in die Messung ein. Aus diesem Grund ist aus dem bloßen Wert der Austrittsarbeitsänderung ein Rückschluß auf die tatsächlichen physikalischen Eigenschaften des untersuchten Systems nur äußerst schwer oder sogar gar nicht möglich. Hilfestellung bieten hierbei allerdings theoretische Modelle wie sie von Nørskov et al. vorgeschlagen werden. So beschreibt er basierend auf Dichte-Funktional-Rechnungen [119] den Dissoziationsprozeß eines H₂-Moleküls auf einer Al(110)-Oberfläche [64]. Dort zeigt sich beim Durchlaufen des Reaktionspfades, daß das Dipolmoment der sich bildenden Wasserstoff-Metall-Spezies erst positiv ist und leicht ansteigt. Dies resultiert aus der Orthogonalisierung der Metall- und Wasserstoffzustände. Näher an der Oberfläche wechselt das Dipolmoment sein Vorzeichen und ist nun negativ, weil Ladung weg von dem Substrat hin in die antibindenden Zustände des H₂-Moleküls gelangt. Durch diesen Ladungstransfer dissoziiert der Wasserstoff schließlich. Nørskov ist der Ansicht, daß die Verhältnisse bei Übergangsmetallen ähnlich sind. So daß wir davon ausgehen können, daß sich auch bei der Adsorption von Wasserstoff auf Re(10 $\bar{1}0$) und Pd(210) die Dipolmomente in analoger Weise ausbilden. (Vor Verallgemeinerungen und Vorhersagen sei an dieser Stelle gewarnt, wie man leicht durch die beobachtete unerwartete negative Austrittsarbeitsänderung des Systems H/Pt(111) [25] sehen

² $E_{\text{ME}^-\text{H}} = \frac{1}{2}(E_{\text{Des}} + E_{\text{Diss}})$ mit E_{Diss} : Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls von 435 kJ/Mol; siehe auch Kap. 2.5

³ siehe 1

⁴ Das ist für H/Pd(210) ohne LEED-Strukturanalyse nicht zu beweisen.

⁵ So konnte an Hand einer von Topping [140] abgeleiteten Beziehung die Depolarisationseffekten Rechnung trägt, die $\Delta\Phi$ -Bedeckungsgrad-Variante des Edelgas-Metallsystems Xe/Pd(100) teilweise wiedergegeben werden.

kann.) Über die tatsächliche Stärke der beiden Dipolmomente können jedoch durch den bloßen Vergleich keine Vorhersagen gemacht werden. Auch eine Aussage, bei welcher der beiden untersuchten Oberflächen das Dipolmoment größer sein könnte, ist so gut wie nicht möglich. Man könnte in diesen Zusammenhang an die jeweiligen Elektronegativitäten denken. Sie betragen (nach Pauli) für Wasserstoff 2,1, für Rhenium 1,9 und für Palladium 2,2 [72]. Aus den Differenzen läßt sich nur bei H/Re auf einen Ladungstransfer vom Rhenium weg hin zum Wasserstoff schließen, während bei H/Pd sogar ein Transfer von negativer Ladung weg vom Wasserstoff hin zum Palladium erfolgen müßte. Wenn diese simple Überlegung zutreffend wäre, dann sollten aber auch an anderen bisher untersuchten Palladiumoberflächen positiv polarisierte H-Metall-Spezies beobachtet werden. Das ist aber z. B. für H/Pd(100) [8] und H/Pd(110) [15] nicht der Fall. Man sieht jedoch aus den geringen Unterschieden der Elektronegativität (für Re, H und Pd), daß die chemisorptive Bindung des Wasserstoffs an die jeweilige Oberfläche keinen ionischen, sondern einen starken kovalenten Charakter besitzen muß.

- Bei beiden Systemen treten bei HREELS-Messungen ähnliche wasserstoffabgeleitete Schwingungsverluste im Bereich zwischen ca. 50 meV und 167 meV auf. Sie sind ein weiteres Zeichen für eine vergleichbare Bindung des Wasserstoffs an das Substrat und liegen im Rahmen dessen, was man für andere Übergangsmetalle wie z. B. H/Ru(10 $\bar{1}$ 0) [91] gefunden hat. Eine detailliertere Diskussion ist bisher leider nicht möglich, da H/Pd(210) nur in einer Streugeometrie ($E_{Si} || [1\bar{2}0]$) und auch ausschließlich in *specularer*-Beobachtungsrichtung vermessen wurde, so daß noch keine *impact*-Auswahlregeln zur Bestimmung der Symmetrie der Wasserstoffadsorptionsplätze angewendet werden konnten. Diese sehr aufschlußreichen aber zeitaufwendigen Messungen werden sicherlich von meiner Nachfolgerin Frau P. Schmidt durchgeführt.
- Man kann davon ausgehen, daß Wasserstoff bei beiden Oberflächen (neben anderen Adsorptionsplätzen) „quasi-dreifach“ koordinierte Adsorptionsplätze besetzt, da diese offenbar energetisch besonders günstig sind. Auf der Re(10 $\bar{1}$ 0)-Oberfläche besetzt der Wasserstoff auch Brückenplätze. Prinzipiell wären zwar auch bei Pd (210) Brückenplätze vorhanden [100]. Da wir aber für diese Fläche noch keine endgültige Strukturbestimmung der adsorbierten Wasserstoffatome z. B. mittels LEED-Analyse oder HREELS, durchführen konnten, muß eine Klärung dieser Frage (speziell auch in Hinblick auf die Adsorptionsgeometrie des vierfach koordinierten Adplatzes) auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden

Neben diesen Übereinstimmungen bestehen aber natürlich von vornherein schon deutliche Unterschiede zwischen den Systemen, da die beiden Elemente unterschiedlichen Nebengruppen angehören. Sollte sich allein deswegen ihr

chemisches Reaktionsverhalten mit Wasserstoff unterscheiden, so ist z. B. seit langem bekannt, daß sich der Wasserstoff in Palladium lösen kann [75].

Darüber hinaus wurden die beiden untersuchten Metalloberflächen bewußt ausgewählt, weil zwischen ihnen prinzipielle strukturelle Unterschiede bestehen. So kristallisiert Rhenium in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) und Palladium in einer kubisch flächenzentrierten Anordnung (fcc). Auch differieren die betrachteten Oberflächenorientierungen. Bei Rhenium wurde die „grabenartige“ (10 $\bar{1}$ 0)-Fläche und bei Palladium die mit „höhlenartigen“ Vertiefungen versehene (210)-Fläche gewählt. Letztere ist durch ihre offene Kristallographie eher für eine Wechselwirkung mit Wasserstoff prädestiniert. Erwartungsgemäß zeigten sich dann bei den Untersuchungen folgende interessante Unterschiede:

- Die „offenere“ Morphologie der Palladium(210)-Fläche und die voneinander abweichende Gitterenergie der beiden Metalle, sie ist bei Rhenium (8,03 eV/Atom) doppelt so hoch wie bei Palladium (3,89 eV/Atom) [72], sind sicherlich ein Hauptgrund dafür, daß der Wasserstoff (bei einer vorgegebenen Temperatur) bei Palladium und nicht bei Rhenium in das Kristallgitter eindringen kann. Denn man beobachtet das Phänomen *subsurface*-Wasserstoff nur für Palladium. Es ist hierbei außerdem offensichtlich, daß die Inkorporation des Wasserstoffs leichter erfolgen kann, wenn das Substratgitter (a) thermisch bzw. (b) chemisch⁶ „aufgeweitet“ wird.

a) Die kollektiven, thermisch bedingten Gitterschwingungen (z. B. [87]) werden durch Quasi-Teilchen, sogenannte Phononen, beschrieben. Die in diesem Kontext ebenfalls relevante Debye-Temperatur Θ_D sagt (analog einer Federkonstanten D), etwas über das Bestreben eines Substratatoms, an seiner Ruheposition zu verharren, aus. Je größer also nun die Gitterbindungskräfte des Festkörpers sind, desto schwieriger ist es, ein Atom auszulocken und um so kleiner ist die Amplitude seiner mittleren Auslenkung. Θ_D wäre in diesem Fall groß. Literaturwerte ergeben, wie aufgrund der Gitterenergien nicht anders zu erwarten, für Rhenium eine Debye-Temperatur von ca. 430 K [102] [72] und eine deutlich niedrigere für Palladium 274 K [102] [72]. Das bedeutet, daß für eine vorgegebene Proben-Temperatur die Palladiumatome erheblich leichter ausgelenkt werden können als die Rheniumatome. Erstere werden daher auch im Mittel⁷ weiter elongiert sein. Ferner zeigen z. B. Messungen bzw. theoretische Überlegungen von MacRae et al. [104] und von Wallis et al. [145], daß die Oberflächenatome des (110)-orientierten Nickelkristalls bis etwa 1/10 Ångström um ihre Gitterplätze schwingen (Θ_D liegt hier mit 450 K [72] deutlich höher als bei Pd: also sollten die mittleren Auslenkungen

⁶ Z.B. durch die Adsorption von Wasserstoff

⁷ Man bezeichnet $\langle u^2 \rangle$ als die mittlere quadratische Auslenkung eines Atoms aus seiner Ruheposition. $\langle u^2 \rangle$ ist unter gewissen Voraussetzungen proportional zu $1/\Theta_D^2$

für Palladiumatome noch größer sein⁸). Eine derartige Gitterdynamik läßt es denkbar erscheinen, daß so Reaktionspfade geöffnet werden, die es dem Wasserstoff bei Palladium erlauben, in den Kristall einzudringen.

b) Untersuchungen von Ibach et al. [144] am System H/Ni(110) sind in diesem Zusammenhang erwähnenswert. Man findet dort eine „Aufweichung“ (d.h. eine Frequenzabsenkung) von Oberflächen-Phononen die dem Substrat zugeordnet werden, sobald Wasserstoff adsorbiert wird. Ein theoretisches Modell, in das Nachbar- und übernächste Nachbarwechselwirkungen einbezogen werden, zeigt, daß die Frequenzabsenkung aus wasserstoffinduzierten Ladungsverschiebungen zwischen den oberflächennahen Nickelatomen resultiert. Eine zunehmende Wasserstoffbedeckung führt hierbei zum Teil zu einer abnehmenden Bindungsstärke zwischen einzelnen Nickelatomen. Es verstärkt sich bei dem von Ibach et al. untersuchten Systems die Neigung zur Rekonstruktion der Oberfläche. Für H/Re(10 $\bar{1}$ 0) konnte nun im Rahmen der Strukturanalyse ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. Jedoch waren nicht Substrat-Oberflächenphononen unser Monitor, sondern die Änderung der oben erwähnten Debye-Temperatur. So zeigte sich, daß der adsorbierte Wasserstoff zumindest für die obersten Substratlagen zu einer Abnahme der probentypischen Debye-Temperatur (d. h. zu einer Bindungsschwächung innerhalb des Substratgitters) führt. Bei Rhenium konnte nun mit Hilfe der dynamischen LEED-Strukturanalyse [37] nachgewiesen werden, daß die in der zweiten Lage auf 350 K und in der obersten Schicht sogar auf 300 K abnimmt, wenn die Wasserstoffbedeckung auf $\Theta=1,5$ steigt. Diese Aufweichung reicht anscheinend nur zu einem *buckling* bestimmter Substratome aus, aber nicht dazu, daß Wasserstoff in den Kristall eindringen kann. Aufgrund dieser Ergebnisse könnte man sich aber vorstellen, daß die von vornherein um etwa die Hälfte niedrigere Debye-Temperatur des Palladiums durch einen ähnlichen Effekt bei der Wasserstoffadsorption noch weiter abnimmt und so der Wasserstoff in Palladium eindringen kann. Für diese These spricht, daß erst oberhalb einer größeren Wasserstoffbedeckung **auf** der Oberfläche eine Aufnahme des Wasserstoffs in tiefere Schichten möglich ist, da zuvor die Bindungsstärke des Substratgitters abnehmen muß.

Nachdem wir die Frage behandelt haben, ob der Wasserstoff überhaupt in die beiden untersuchten Festkörper (für die gewählten Probertemperaturen) eindringen könnte, ist nun konsequenterweise von Belang, auf welche Art der Wasserstoff in den jeweiligen Substraten gebunden werden könnte. Hierzu kann man allgemein anführen (z. B. [75, 19]), daß eine ganze Reihe von Elementen die Eigenschaft besitzt, mit Wasserstoff Hydride auszubilden. Der Bindungscharakter dieser Hydride reicht von ionischen (z. B. NaH), über metallische (z. B. PdH), bis hin zu kovalenten

⁸ Für Teilchen mit stark unterschiedlicher Masse (m) sollte zusätzlich die Abhängigkeit des mittleren Quadrats der Schwingungsamplitude (u) von der Masse Berücksichtigt werden. Für hohe

$$\text{Temperaturen (T) gilt: } (\Delta K)^2 \langle u^2 \rangle \sim \frac{1}{m(\Theta_D)^2}$$

$(\Delta K)^2$ ist hier bei der Impulsübertrag der gebeugten Elektronen

Erscheinungsformen (z. B. $(\text{GaH}_3 \text{ u. } \text{AlH}_3)$ [59]. Die Tendenz, ein derartiges Hydrid auszuformen, hängt für Metalle stark von der Anzahl der vorhandenen d-Elektronen ab. So besitzen (in einer stark vereinfachten Betrachtungsweise) Metalle auf der rechten Seite des Periodensystems ausreichend d-Elektronen, um eine starke metallische Bindung aufzubauen. Es besteht daher für sie wenig Anlaß, ein Hydrid zu bilden⁹, da der Überlapp der d-Orbitale mit dem 1s-Orbital des Wasserstoffs nicht zu einer Energieabsenkung und somit i. allg. auch nicht zu einer stabilen Bindung führen würde. Anders verhält sich die Situation mit den Metallen auf der linken Seite des Periodensystems, hier herrscht ein Mangel an d-Elektronen und deswegen ist es für diese Elemente günstiger, mit dem 1s-Orbital des Wasserstoffs zu wechselwirken und somit Hydride zu bilden. Bei diesen Überlegungen, die sich zuerst nur auf die Volumeneigenschaften des Metallkristalls beziehen, sollte nicht außer acht gelassen werden, daß die Situation an der Kristalloberfläche anders sein kann. Die Anzahl der Nachbaratome ist hier z.B. drastisch geringer, so daß auch die Bindungsverhältnisse von denen des Volumens abweichen könnten. Aus diesem Grund kann es für ein Metall energetisch wieder günstiger sein, mit Wasserstoff ein (lokales) Hydrid auszuformen. Weiterhin ist es schwierig, zwischen diesen „Oberflächen“-Hydriden und chemisorbiertem Wasserstoff zu unterscheiden, da die Bindungsverhältnisse nicht stark voneinander abweichen. Ein weiterer Faktor, der nicht unberücksichtigt bleiben sollte, ist darin zu sehen, daß derartige Hydride [126] zu einer Schwächung der Bindungskräfte zwischen den einzelnen Substratgitteratomen führen können, so daß es dann u. U. gerechtfertigter erscheinen könnte, von einem Metall-Hydrid-Komplex zu sprechen.

Es ist bekannt, daß sich bei Hydrierung von Perrhenaten ReO_4^- mit kräftigen Reduktionsmitteln (z. B. Li, Na oder Ca) komplexe Hydride ReH_9^{2-} [75] ausbilden. Der Wasserstoff-Rhenium-Abstand beträgt dabei 1,68 Å. Bei diesem Komplex sind 6 der 9 Wasserstoffatome an den Ecken eines trigonalen Prismas angeordnet. Rhenium sitzt im Mittelpunkt des Prismas, und die restlichen drei Wasserstoffatome befinden sich in der äquatorialen Ebene senkrecht zu den drei Prismaflächen. Bau et. al. [4] konnten mittels Neutronenbeugung auch die Struktur des von J. Chatt und R. Coffey [17] synthetisierten dimerischen Hydrid-Phosphin-Komplexes entschlüsseln. Sie fanden für $\text{H}_8\text{Re}_2(\text{PET}_2\text{Ph})_4$ einen Rhenium-Wasserstoff-Abstand von 1,669 Å und 1,878 Å bzw. Wasserstoff-Wasserstoff-Abstände zwischen 1,870 Å und 2,042 Å

Eine wichtige Rolle spielen darüber hinaus im Bereich der metallischen Hydride die sogenannten Einlagerungsverbindungen (*interstitielle Verbindungen*) [75]. Man findet bei metallartigen Hydriden, nachdem dort oktaedrische Lücken besetzt wurden, das stöchiometrische Verhältnis MH und im Falle der ausschließlichen Besetzung der tetraedrischen Lücken das Verhältnis MH_2 vor. Werden beide Arten von Zwischengitterplätzen

⁹ Palladium ist hier eine Ausnahme

okkupiert, so stellt sich eine Zusammensetzung von MH_3 ein. Einen derartigen Besetzungsmechanismus könnte man nun auch für die von uns beobachtete Wasserstoffaufnahme bei Palladium erwarten. Von den Metallen der VIII. Gruppe absorbiert allein Palladium merkliche Mengen von Wasserstoffgas [32], jedoch liegt das stöchiometrische Verhältnis von Wasserstoff zu Palladium bei Raumtemperatur nicht über 0,7, auch bleibt die exakte Natur des Palladiumhydrids leider noch immer ungewiß. Um die eingangs gestellte Frage wieder aufzugreifen, läßt sich sagen, daß Wasserstoff (im untersuchten Temperaturbereich) nur in Palladium und nicht in Rhenium eindringen kann, und er, wie TD-Messungen zeigen, für Palladium dann eine Desorptionsenergie von 38 ± 4 kJ/Mol besitzt.

- Es dürfte schließlich eher durch das Substrat verursachte Gründe haben, die bei Pd(210) anders als bei Re(10 $\bar{1}$ 0) die Ausbildung von beobachtbaren LEED-Zusatzreflexen verhindern. Dieses Ergebnis unterscheidet H/Pd(210) von anderen Systemen wie H/Pd(100) [8] oder H/Pd(110) [15]. Dort sind mehrere Adsorptionsphasen zu messen, die eine langreichweitige Ordnung ausbilden.

Bereits die Arbeiten von Koutecký [89], T. B. Grimley [60] und später von T. L. Einstein und J. R. Schrieffer [43] zeigen, daß bei Wasserstoffadsorption eine von den Autoren als indirekt bezeichnete Wechselwirkung eine wichtige Rolle spielt. Sie kommt zwischen den Wasserstoffatomen zum Tragen und wird durch das Substrat vermittelt. So kann sich u.U. eine langreichweitige Ordnung zwischen den Adsorbateilchen ausbilden. Die Stärke dieser Wechselwirkung liegt etwa im Bereich von 50 meV, und sie ist über ca. 2 Gitterabstände wirksam [43,12]. Theoretische Untersuchungen, die von Johansson und Hjelmberg [82] mit Wasserstoff und einer *jellium*-Modell-Oberfläche (z. B. [72]) durchgeführt wurden, erlauben sogar Aussagen zu sich ausbildenden LEED-Strukturen der (111)-orientierten Ni-, Pd- und Pt-Oberflächen. Spätere theoretische Ansätze konnten nicht nur Zwei- sondern auch die schwieriger zu berechnenden Drei-Teilchen-Wechselwirkungen miteinbeziehen. Ihre Berücksichtigung war insbesondere für das System H/Fe(110) [80, 86] unerlässlich, um dort die $c(2 \times 6)$ -Phase ($\Theta_{\text{H}}=0,33$) zu erklären. Man könnte nun vermuten, daß derartige indirekte Wechselwirkungen gerade bei unserem stark konjugierten H/Pd(210)-System von Bedeutung sind. Daß wir dennoch keine LEED-Zusatzreflexe detektieren können, ist umso überraschender. Gerade im Hinblick auf die durchgeführte TD-Experimente hat sich eine sukzessive Bevölkering der Oberfläche mit Wasserstoff ergeben. Selbst wenn der Wasserstoff anfänglich nur als Gittergas (immer gleiche Adsorptionsplätze¹⁰ ohne Fernordnung auf der Oberfläche vorliegt, sollte sich spätestens bei hoher Wasserstoffbelegung zwangsläufig eine geordnete Wasserstoffphase ausbilden. Es würde sich dann um eine (1 \times 1)-Phase handeln, die per Definition keine Zusatzreflexe

¹⁰ Im Zusammenhang mit Phasenübergängen sei z. B. auf das Ising-Modell verwiesen [81, 116, 93]

zeigen würde, und somit auch nicht im LEED-Bild beobachtbar wäre¹¹. Sollte sich, eventuell vermittelt durch indirekte Wechselwirkungen, eine andere langreichweitige Ordnung zwischen den adsorbierten Wasserstoffatomen ausbilden, könnte es dennoch sein, daß diese Überstruktur nicht zu detektieren ist, da der geringe Streuquerschnitt des Wasserstoffs u. U. nur zu einer äußerst intensitätsschwachen Überstruktur führen könnte, die dann vielleicht nur schwerlich zu beobachten wäre. Diese Möglichkeit halten wir aber, im Rahmen der uns zur Verfügung stehenden Mittel, für höchst unwahrscheinlich. Ferner wäre auch denkbar, daß der Wasserstoff bei seiner Adsorption auf tiefen „muldenartigen“ Plätzen so stark durch das Substrat abgeschirmt wird, daß keine direkte Wechselwirkung zwischen ihm und dem sich in einer weiter entfernten Elementarmasche befindenden Wasserstoff möglich ist. Somit würde sich unter diesen Verhältnissen keine Überstruktur ausbilden können. Wie jedoch oben eingehend erwähnt, ist es für Wasserstoff denkbar via einer indirekten Wechselwirkung, die sich sogar bis zu ca. 20 Å weit erstrecken kann (H/Ni(110) [46, 123]), eine langreichweitige Ordnung auszubilden. Faßt man alle bisherigen Argumente zusammen, so würde man eher das Auftreten als die Abwesenheit von LEED-Zusatzreflexen erwarten, daher ist ihr Fehlen bei H/Pd (210) zumindest bemerkenswert.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Übereinstimmungen zwischen den beiden Wasserstoff-Metall-Systemen zu einem großen Teil aus den speziellen elektronischen-strukturellen Eigenschaften des Wasserstoffs resultieren. So kann er aufgrund seiner geringen Größe einen vergleichsweise kurzen Bindungsabstand mit Metallen ($\sim 1.64 \text{ \AA} - 1.84 \text{ \AA}$ [19]) ausbilden. D. h. es findet ein großer Überlapp zwischen dem 1s-Orbital des Wasserstoffs und den Metallorbitalen statt. Dies führt zu einer starken Wechselwirkung des Adsorbats mit den d-Orbitalen der Festkörperoberfläche. Die Stärke der Interaktion könnte ein Grund für die bei H-Metall-Systemen oftmals beobachteten Effekte wie Relaxation, Rekonstruktion, hohe Metall-Wasserstoff-Bindungsenergien oder die drastische Änderung der Austrittsarbeit sein.

Die auftretenden Abweichungen zwischen den beiden untersuchten Systemen werden sicherlich in ihrer Summe durch die strukturellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften der Substrate begründet.

¹¹ Allerdings sollten sich i. allg. die I(V)-Kurven der reinen und der wasserstoffbedeckten Oberfläche unterscheiden (wenn auch u. U. nur geringfügig). Wir konnten bisher die dazu nötigen Untersuchungen nicht in entsprechendem Umfang durchführen