

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der Einleitung wurde die Frage nach den energetischen und kinetischen Verhältnissen bei der Wasserstoffadsorption auf $\text{Re}(10\bar{1}0)$ und $\text{Pd}(210)$ aufgeworfen. U. a. mit Hilfe von TD-Messungen konnte Licht in diese Fragestellung gebracht werden. So besitzt Wasserstoff wie auch auf anderen Übergangsmetallen bei den von mir untersuchten Systemen für kleine Bedeckungen einen großen Haftkoeffizienten, der bei großen Bedeckungen dann stark abnimmt. Dieses Phänomen konnte mit der Existenz eines sogenannten Vorläuferzustandes erklärt werden. Auch die Bindungsenergie des Wasserstoffs an das Metall liegt für $\text{Re}(10\bar{1}0)$ leicht höher als für $\text{Pd}(210)$, jedoch mit ca. 2,7 - 2,9 eV durchaus im Bereich dessen, was für andere H/Metall-Systeme wie z. B. $\text{H}/\text{Pd}(110)$ [9] oder $\text{H}/\text{Ru}(10\bar{1}0)$ [91] gefunden wird.

Im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit war es endlich möglich, die Adsorptionsgeometrie der $\text{Re}(10\bar{1}0)/c(2 \times 2)$ -3H-Phase zu bestimmen. Bemerkenswerterweise ähnelt sie stark der $c(2 \times 2)$ -3H-Struktur des „Schwester“-Systems $\text{H}/\text{Ru}(10\bar{1}0)$. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß der Wasserstoff bei beiden Oberflächen in dieser Phase sowohl einen durchaus erwarteten quasi-dreifach koordinierten Adsorptionsplatz als auch den für Wasserstoff eher unüblichen *Brückenplatz* besetzt. Im Hinblick auf die Beeinflussung der Oberflächenstruktur des Rheniums ist weiter anzumerken, daß die Lagenkontraktion (Δd_{12}) von 5 % bei der reinen Oberfläche für die wasserstoffbelegte Probe aufgehoben wird. Dieses Verhalten läßt sich im übrigen bei vielen anderen Wasserstoff-Metall-Systemen beobachten. Obwohl der Wasserstoff mit einem Hartkugelradius von 0,53 Å (der dem Bohrschen Radius entspricht) klein gegen den des Rheniums mit ca. 1,4 Å erscheint, haben die adsorbierten Wasserstoffatome eine beträchtliche Auswirkung auf das Substrat. So kann man noch eine leichte Rekonstruktion der Rheniumatome selbst in der dritten Lage feststellen. Dieses Verhalten läßt sich gut mit der großen Ausdehnung der Rhenium-d-Orbitale erklären, die von der Festkörperoberfläche weg weit ins Vakuum hinein reichen. Das diffuse 1s-Orbital des adsorbierten Wasserstoffs überlappt mit den 5d-Orbitalen des Rheniums stark und kann so eine empfindliche Störung der bestehenden Metall-Metall-Bindungen zwischen den

Substratatomen verursachen. Diese Störungen können wie beobachtet auch zu Rekonstruktionseffekten führen.

Für das System H/Re existieren aufgrund der hier vorgenommenen Messungen keinerlei Evidenzen für das Auftreten von *subsurface*-Wasserstoff. Hingegen gibt es bei dem System H/Pd(210) klare Beweise, daß Wasserstoff nicht nur adsorbiert, sondern auch zumindest in das oberflächennahe Volumen eindringt. Bereits die wohlgeordnete Pd(210)-Oberfläche besitzt „muldenartige“ Vertiefungen, die ohne eine zusätzliche Rekonstruktion, wie sie z. B. bei Pd(110) [9] auftritt, die Aufnahme von Wasserstoff ins Volumen erlauben. Die (210)-Oberfläche hat durch diese quasi-intrinsischen „Defekte“ und die damit verbundene leichte Wasserstoffaufnahme eine Sonderstellung unter den „offenen“ Palladium-Oberflächen. Um den Einfluß dieser speziellen Morphologie genauer zu charakterisieren, wären nun Untersuchungen an Systemen reizvoll, von denen bekannt ist, daß sie unter ähnlichen Bedingungen, wie sie in der vorliegenden Arbeit angewendet wurden, wegen größerer Aktivierungsbarrieren keinen Wasserstoff absorbieren. Ein solches Metall ist Nickel. Seine (111)-orientierte Oberfläche läßt den Wasserstoff nicht eindringen, vielleicht wäre dies aber bei der Ni(210)-Fläche aufgrund der speziellen Oberflächenstruktur möglich.

Eine wichtige Beobachtung ist auch, daß offenbar erst drei hochkoordinierte Adsorptionsplätze pro Oberflächeneinheit des Palladiums(210) mit Wasserstoff besetzt sein müssen, damit sich *subsurface*-Wasserstoff bilden kann. Mit anderen Worten, es müssen erst genügend Metall-Metall-Bindungen durch Inanspruchnahme chemisorptiver „Bindungskräfte“ ($\hat{=}$ Ladungsdichte) so weit geschwächt sein, daß die Wasserstoffatome durch die Abnahme der Kohesivenergie des Substratgitters in der Lage sind in den Kristall einzudringen und in Palladium-Zwischengitterplätze gebunden werden.

Erwähnt werden sollte, daß der Wasserstoff für sehr tiefe Probertemperaturen (~ 50 K) in der Lage ist, molekular auf der Oberfläche (chemisorptiv) zu adsorbieren. Diese Thematik wird sicherlich ein äußerst ergiebiges Feld zukünftiger Untersuchungen in dieser Arbeitsgruppe bilden.