

**Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer
Pd(210)- und Ni(210)-Oberfläche**

**Dissertation zur Erlangung
der Doktorwürde**

Eingereicht am Fachbereich
Chemie, Pharmazie, Biologie,
Institut Chemie, Abteilung für
Physikalische und Theoretische Chemie

Vorgelegt von
Dipl. Chem. Pia Katharina Schmidt
aus Berlin

Inhaltsverzeichnis

1. Gutachter: Prof. Dr. Christmann
2. Gutachter: Prof. Dr. Ertl

Tag der Prüfung: 18.12.2001

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

Publikationen

- U. Muschiol, P. K. Schmidt, K. Christmann, „Adsorption and absorption of hydrogen on a palladium(210) surface: a combined LEED, TDS, $\Delta\Phi$ and HREELS study“, Surf. Sci. 395 (1998) 182-204
- P. K. Schmidt, K. Christmann, G. Kresse, J. Hafner, M. Lischka, A. Groß, „Coexistence of atomic and molecular chemisorption states: $H_2/Pd(210)$ “, Phys. Rev. Lett., 096103 (2001)

Vorträge:

- P. K. Schmidt, U. Muschiol, C. Luhmann, K. Christmann, „Adsorption von Wasserstoff und Deuterium auf einer Pd(210)-Oberfläche“, O 10.3, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), 1997
- P. K. Schmidt, U. Muschiol, C. Luhmann, K. Christmann, „Molekularer Wasserstoff auf der Pd(210)-Oberfläche“, O 27.5, Verh. der DPG, 1998
- P. K. Schmidt, K. Christmann, „Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf einer Pd(210)-Oberfläche, O 8.10, Verh. der DPG, 1999
- P. K. Schmidt, K. Christmann, „Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Ni(210)-Oberfläche“, O 39.11, Verh. der DPG, 2000
- P. K. Schmidt, K. Christmann, „Chemisorbed Molecular Hydrogen On A Palladium And Nickel (210) Surface“, 19th European Conference on Surface Science, Madrid, Spain, September 2000

Posterpräsentationen

- P. K. Schmidt, K. Schmidt, R. Cames, K. Christmann, „Chemisorbed Molecular Hydrogen on a Pd(210) Surface“, BESSY Nutzertagung, 1999
- P. K. Schmidt, K. Christmann, „ Adsorption von molekularem Wasserstoff auf einer Pd(210)- und Ni(210)-Oberfläche, eine kombinierte TDS, DF, HREELS, UPS Studie“, Verh. der DPG, 2001

Inhaltsverzeichnis

Einleitung.....	05
1. Allgemeiner Teil.....	07
1.1. Zur Wahl der sehr offenen fcc(210)-Oberfläche.....	07
<i>Die (210)-Oberfläche</i>	07
<i>Motivation 1: Die Möglichkeit der Bildung von Subsurface-Wasserstoff</i>	08
<i>Motivation 2: Einfluß von Defekten auf die Wasserstoff-Dissoziation</i>	08
1.2. Allgemeines zur Wasserstoffadsorption.....	10
1.3. Dissoziation von Wasserstoff auf Metalloberflächen.....	13
1.3.1. Das eindimensionale Potentialdiagramm für die spontane bzw. aktivierte H ₂ -Dissoziation nach Lennard-Jones	13
1.3.2. Das zweidimensionale Modell zur Dissoziation von H ₂ auf edlen Metallen und Übergangsmetallen nach Harris und Andersson	15
1.3.3. Rechnungen zur Wasserstoffdissoziation auf einer Mg(0001)-Oberfläche von Nørskov und Johansson	18
1.3.4. Rechnungen zur Wasserstoffdissoziation auf einer NiAl(110)-Oberfläche von Hammer und Scheffler	20
1.3.5. Sterische Effekte (<i>steric effects</i>) und Lenkungseffekte (<i>steering effects</i>) bei der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff	21
1.4. Zur Bindung von H ₂ -Molekülen an Metalloberflächen.....	23
1.4.1. Der Kubas-Komplex: σ -Koordination eines intakten H ₂ -Moleküls an ein Übergangsmetallzentrum	23
1.4.2. Das Dewar-Chatt-Duncanson-Bindungsmodell: Die σ -Koordination von Ethylen an ein Metallzentrum	24
1.4.3. Blyholder-Modell: Bindung von Kohlenmonoxidmolekülen an die Metalloberfläche	26
1.4.4. Van der Waals Wechselwirkung	28
1.5. Beispiele für molekularen Wasserstoff auf Metalloberflächen.....	30
1.5.1. Physisorption von Wasserstoffmolekülen auf Edelmetalloberflächen	30
1.5.2. Physisorption von Wasserstoffmolekülen auf einer Monolage von adsorbierten Wasserstoffatomen (H ₂ / H(1x1) / Ru(001))	31
1.5.3. Chemisorption von Wasserstoffmolekülen auf einer gestuften Nickel-Oberfläche	32
1.5.4. Bildung von molekular chemisorbiertem Wasserstoff im H/CO/Ni(100)-Koadsorptionssystem	34

2. Experimenteller Teil.....	35
2.1. Augerelektronenspektroskopie (AES).....	35
2.2. Beugung langsamer Elektronen (LEED).....	37
2.3. Thermodesorptionspektroskopie (TDS).....	40
2.4. Austrittsenergieänderungen ($\Delta\Phi$).....	44
2.5. Photoemissionsspektroskopie (UPS).....	47
2.6. Schwingungsspektroskopie (HREELS).....	53
2.7. Apparativer Aufbau.....	60
<i>Rezipient</i>	60
<i>Probenhalter</i>	61
<i>Kühlung der Probe</i>	61
2.8. Substrate.....	63
<i>Palladium</i>	63
<i>Nickel</i>	63
2.9. Probenpräparation	
<i>Palladium(210)-Kristall</i>	65
<i>Nickel(210)-Kristall</i>	65
Motivation.....	67
3. Untersuchungen der reinen Wasserstoffsysteme	
H₂/Pd(210) und H₂/Ni(210).....	69
3.1. Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Pd(210)-Oberfläche.....	69
3.1.1. Experimente	69
3.1.1.1. <i>Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 100K</i>	69
<i>Thermodesorption</i>	69
<i>Änderung der Austrittsarbeit</i>	72
<i>Schwingungsspektren</i>	74
3.1.1.2. <i>Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 50K</i>	75
<i>Thermodesorption</i>	75
<i>Änderung der Austrittsarbeit</i>	77
<i>Schwingungsspektren</i>	80
3.1.2. Diskussion	81
3.1.2.1. <i>Diskussion der Ergebnisse zur atomaren Adsorption</i>	81
<i>Adsorptionsgeometrie</i>	81
<i>Adsorptionsenergetik</i>	83
3.1.2.2. <i>Diskussion der Ergebnisse zur molekularen Adsorption</i>	84

3.2. Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Ni(210)-Oberfläche.....	86
3.2.1. Experimente	86
3.2.1.1. Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 100K	86
Thermodesorption	86
Änderung der Austrittsarbeit	88
Schwingungsspektren	92
3.2.1.2. Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 50K	93
Thermodesorption	93
Änderung der Austrittsarbeit	94
3.2.2. Diskussion	79
3.2.2.1. Diskussion der Ergebnisse zur atomaren Adsorption von Wasserstoff	97
Adsorptionsgeometrie	97
Adsorptionsenergetik	97
Bemerkungen zu Austrittsarbeitsänderung	99
3.2.2.2. Diskussion der Ergebnisse zur molekularen Adsorption von Wasserstoff	100
4. Zur konkurrierenden Adsorption von atomarem (β) und molekularem (γ) Wasserstoff.....	101
4.1. Das γ/β -Besetzungsverhältniss.....	101
4.1.1. Das grundsätzliche Problem	101
4.1.2. Wasserstoffinduzierte Austrittsarbeitsänderung während der Adsorption	102
4.1.3. Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption und Desorption	104
4.1.4. H_2/D_2 -Isotopenaustauschexperimente	107
4.2. UV-Photoelektronenemissionsmessungen (UPS) für das $H_2/Pd(210)$ -System.....	110
4.2.1. UV-Photoelektronenemissionsspektren (Dosisserie)	110
4.2.2. UV-Photoelektronenemissionsspektren (Temperaturabhängigkeit)	114
5. Untersuchungen zum Subsurface-Zustand (α).....	118
Vorbemerkung	118
5.1. Experimente.....	119
5.2. Diskussion.....	122
Subsurface-Zustände auf Pd-Einkristalloberflächen	122
Subsurface- und Volumen-Zustände	122
Modelle zur Besetzung von Subsurface-Zuständen	125
Der Subsurface-Zustand α beim $H_2/Pd(210)$ -System	129

6. Das H₂ / CO / Pd(210) Koadsorptionssystem.....	130
<i>Motivation</i>	130
6.1. Das reine CO / Pd(210)–System.....	131
6.1.1. Experimente	131
<i>Thermodesorption</i>	131
<i>Änderung der Austrittsarbeit</i>	132
<i>Schwingungsspektren</i>	133
6.1.2. Diskussion	134
<i>Thermodesorption</i>	136
<i>Änderung der Austrittsarbeit</i>	136
<i>Schwingungsspektren</i>	137
6.2. Die H / CO Koadsorption auf der Pd(210)–Oberfläche.....	138
6.2.1. Das CO + H – Koadsorptionssystem	138
<i>TDS–Experimente bei einer Präadsorption von CO</i> <i>und Nachadsorption von H₂</i>	138
6.2.2. Das H + CO – Koadsorptionssystem	141
<i>TDS – Experimente bei einer Präadsorption von H₂</i> <i>und Nachadsorption von CO</i>	141
<i>Die Detektion des Σ-Zustandes im HREELS – Experiment</i>	142
6.3. Diskussion.....	144
<i>Allgemeines zur (H/CO)-Koadsorption</i>	144
<i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	146
<i>Inhibierung der H-Adsorption durch CO</i>	147
<i>H/CO-Komplexbildung</i>	149
7. Diskussion.....	150
<i>Zusammenfassung der Ergebnisse der Systeme</i> <i>H₂/Pd(210) und H₂/Ni(210)</i>	150
<i>Atomare Chemisorption (β-Zustände)</i>	154
<i>Molekulare Chemisorption (γ-Zustände)</i>	156
<i>Molekulare und atomare Chemisorption: Adsorptionskinetik</i>	160
<i>Molekulare Chemisorption: Bindung</i>	162
<i>Dissoziationsplatz</i>	164
8. Zusammenfassung / Summary.....	167
9. Literatur.....	171

Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren am	18. März 1971 in Berlin
Eltern	Helmut Schmidt, Oberschulrat Monika Schmidt geb Doll, Lehrerin, Sonderpädagogin
Geschwister	Vasco Alexander, Dipl.-Mathematiker
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Ausbildungsdaten

Schule		
	1977 - 1981	Ruppiner - Grundschule, Berlin
	1981 - 1983	Lindenhof - Grundschule, Berlin
	1983 - 1990	Rheingau Oberschule, Berlin Abschluß: Abitur

Universität

Oktober	1990 –	Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin Abschluß: Diplom, Note: "sehr gut"
Mai	1997	
Februar	1998	Promotionsstudium an der FU Berlin, Abteilung Physikalische und Theoretische Chemie

Tätigkeiten

April	1995 -	Tutor am Institut für Kristallographie der FU Berlin, Gestaltung der Übungen zur Vorlesung „Mathematik für Chemiker“
Mai	1997	
November	1997 -	Werkstudent am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der FU Berlin
Januar	1998	
Februar	1998 -	Forschungsauftrag der Deutschen Forschungsgemeinschaft zum Thema: „Wasserstoffadsorption auf höherkoordinierten Übergangsmetalloberflächen“
Oktober	1999	
November	1999 -	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Betreuung des Grundpraktikums
Juli	2001-11-01	