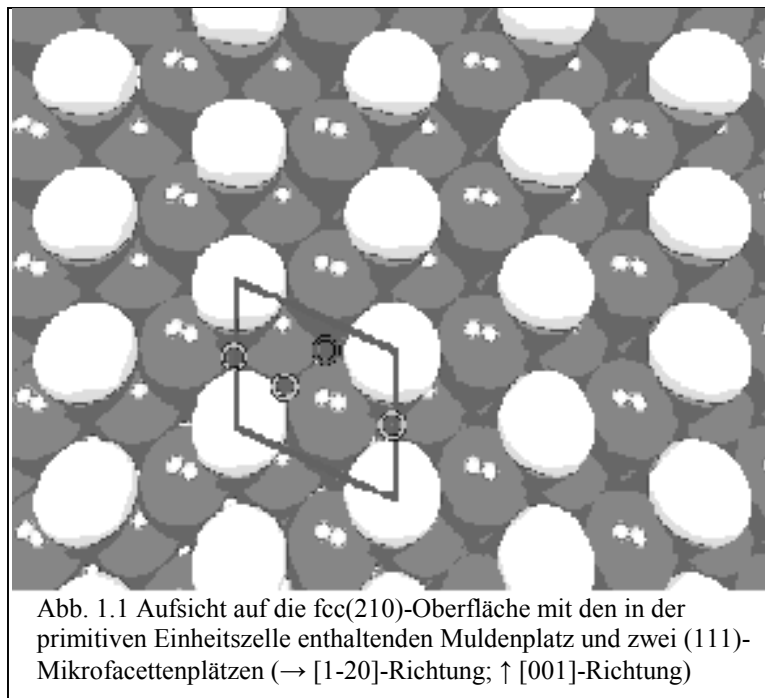


1. Allgemeiner Teil

1.1. Zur Wahl der fcc(210) – Einkristalloberfläche

Die (210) – Oberfläche

Die hier verwendete hochindizierte Einkristalloberfläche kann als eine kristallographisch sehr offene Oberfläche bezeichnet werden, die zudem stark anisotrop ist: Die Atome in [001]-Richtung sind dicht gepackt, die Atome in [1-20]-Richtung sind bis zu 8,7 Å (Pd) bzw. 7,87 Å (Ni) voneinander entfernt. Auch Atome der zweiten und



dritten Lage sind für die Adsorbateilchen zugänglich. Wasserstoff adsorbiert bevorzugt auf hochkoordinierten Plätzen [Chr88]. Die (210)-Oberfläche bietet dazu dreifach koordinierte (111)-Mikrofacetten und einen vierfach koordinierten Muldenplatz. Hier koordiniert das Wasserstoffatom an Metallatome der ersten und zweiten bzw. ersten, zweiten und dritten Lage.

Die (210)-Oberfläche besitzt Cs-Symmetrie, d.h. parallel zur [1-20]-Richtung existiert eine Spiegelebene.

Motivation 1: Die Möglichkeit der Bildung von Subsurface – Wasserstoff

Die Möglichkeit der Wasserstoffaufnahme gehört zu den besonderen Eigenschaften von Palladium und wurde bereits vielfach diskutiert [Lew67, Wic78]. Man erhofft sich, mit Hilfe der Metallhydridbildung technisch Wasserstoff zuverlässig speichern zu können. Tatsächlich konnte bei Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Pd(210)–Oberfläche die Besetzung von Subsurface–Zuständen, d.h. eine Absorption von Wasserstoffatomen in oberflächennahen Schichten, nachgewiesen werden [Mus98, Sch97]. Wie in den Untersuchungen für die Pd(110)–Oberfläche von Behm et al. [Beh83], ist in den Thermodesorptionsspektren ein charakteristisches schmales und nicht zu sättigendes Niedertemperatursignal zu beobachten. Die Besetzung von Subsurface–Zuständen bewirkt insbesondere keine Änderung des Oberflächenpotentials und damit der Elektronenaustrittsarbeit.

Motivation 2: Einfluß von Defekten auf die Wasserstoffdissoziation

Die sehr offene fcc(210)-Oberfläche bietet stark exponierte Atome, die den Stufenatomen einer glatten Oberfläche oder den Substratomen an Defektstellen ähnlich sind. Diese exponierten Atome besitzen aufgrund einer anderen Elektronendichteverteilung besondere physikalische und chemische Eigenschaften, und ihre Reaktivität unterscheidet sich von denen der eingebetteten Atome geschlossener Oberflächen. Schon eine geringe Konzentration an diesen speziellen Substratom-Koordinationen kann die Reaktivität der Oberfläche beeinflussen. Und da geschlossene Oberflächen nie frei von Defekten wie Stufen oder Löcher sind, sollte bei einer Untersuchung zur H₂-Adsorption der Einfluß von Defekten immer mitberücksichtigt werden.

In verschiedenen Arbeiten zur Wasserstoffadsorption wurde der Einfluß von Defekten auf die Dissoziation untersucht. Gale, Salmeron und Somorjai führten dazu D₂–Molekularstrahlexperimente auf einer mit Wasserstoff bedeckten gestuften Pt(111)–Oberfläche durch [Som77,1, Som77,2]. Sie beobachteten eine deutliche Winkelabhängigkeit der H₂/D₂–Austauschrate. Ist der Molekularstrahl senkrecht zu den Stufen gerichtet, ist die Rate hoch, parallel zu den Stufen hingegen stark reduziert. In einem weiteren Molekularstrahlexperiment von Karner auf einer Ni(997)–Oberfläche

wurde eine aktivierte Adsorption auf den Terrassen beobachtet. Die Adsorption an den Stufen erfolgte nicht-aktiviert [Kar85].

Die Existenz einer Aktivierungsbarriere für die dissoziative Adsorption kann auch mit Hilfe winkelaufgelöster Thermodesorptionsspektroskopie nachgewiesen werden. So finden Steinrück bzw. Robota für eine Vielzahl rauher Oberflächen eine einfache Cosinus-Verteilung der desorbierenden Wasserstoffteilchen [Ste84, Ste85, Rob85]. Das heißt, die desorbierenden Teilchen stehen energetisch mit der Oberfläche im thermischen Gleichgewicht. Die Adsorption bzw. Desorption erfolgt nicht-aktiviert. Ganz anders verhält es sich für die glatte Ni(111)-Oberfläche. Hier desorbieren die H₂-Moleküle translatorisch angeregt. Es existiert eine Aktivierungsbarriere für die atomare Adsorption [Chr88].

Mit Hilfe dieser Ergebnisse wird ein einfaches Bild der Wasserstoffdissoziation auf Metalloberflächen gezeichnet. Es wird angenommen, daß die Bindungsspaltung ausschließlich auf speziellen Dissoziationsplätzen an den Stufen erfolgt. Adsorbiert das Molekül auf einer Terrasse, wird ein mobiler molekularer Vorläuferzustand gebildet: Das intakte Molekül diffundiert an die Stufe und dissoziiert dort. Die Adsorption erfolgt somit aktiviert. Trifft das Molekül aus der Gasphase direkt auf einen Stufenplatz, erfolgt die Dissoziation nicht-aktiviert.

J.K.Nørskov zeichnet auf der Grundlage theoretischer Untersuchungen zur H₂-Dissoziation an einer Metalloberfläche ein ganz anderes Bild (siehe dazu Kapitel 1.3). Dort wird vielmehr angenommen, der molekulare Vorläuferzustand werde an den Stufen gebildet und das Molekül diffundiere dann auf die Terrassen und dissoziiere dort [Nor81].

Da es uns gelang, auf der Pd(210)- und Ni(210)-Oberfläche neben der atomaren Adsorption von Wasserstoff auch eine molekulare Chemisorption nachzuweisen, bieten diese Adsorptionssysteme die Möglichkeit, durch die Bestimmung der H- und H₂-Adsorptionsplätze und der Reihenfolge ihrer Besetzung mehr über die Dissoziation zu lernen. Dazu sollen neben unseren Beobachtungen einer kombinierten TDS-, $\Delta\Phi$ -, UPS- und HREELS-Studie auch Rechnungen der mit uns kooperierenden theoretischen Arbeitsgruppe von A.Groß an der Technischen Universität München dienen [Sch01].