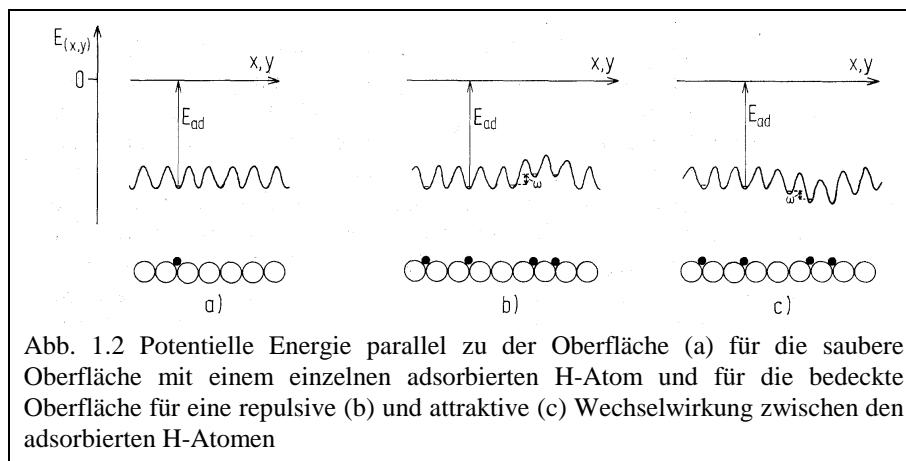


1.2. Allgemeines zur Wasserstoffadsorption

Wasserstoff kann mit Metalloberflächen auf vielfältige Weise wechselwirken. Er kann schwach gebunden molekular, thermisch aktiviert atomar und spontan dissoziativ adsorbieren. Daneben kann er in das Metallvolumen hineindiffundieren und dort *Subsurface*- und Volumenzustände besetzen oder hydridische Phasen bilden.

Es ist zu beachten, daß der Wasserstoff–Metall–Abstand mit 1,64 Å bis 1,84 Å kleiner ist als der anderer Adsorbate. Substrat– und Adsorbatorbitale überlappen somit stärker. Dies ist der Grund dafür, daß Wasserstoff so sensibel auf Oberflächendefekte reagiert und die metallische Bandstruktur stark beeinflusst. Durch die Wasserstoffadsorption können Relaxationen (Schichtabstandsänderungen) und Rekonstruktionen (laterale Änderungen der Metallatompositionen) im Substrat ausgelöst werden.



Die Bindungsenergie der beiden Atome im Wasserstoffmolekül beträgt 4,6 eV und ist damit von gleicher Größenordnung wie die Kohäsionskraft der meisten Metalle und doppelt so groß wie die der Metall–Wasserstoff–Bindung in einem Metallhydrid-Dimer [Chr89]. Außerdem ist die Bindungslänge mit 0,74 Å sehr viel kleiner als die der typischen Metallgitterkonstanten. Daraus ergeben sich zwei zentrale Punkte: Zum einen muß zur dissoziativen Adsorption des Wasserstoffmoleküls Arbeit aufgebracht werden. Zum anderen muß der H–H–Abstand während der Adsorption stark zunehmen. Es kann nur dann eine energetisch günstige Anordnung der Wasserstoffatome auf der Oberfläche erreicht werden, wenn diese zumindest den Abstand benachbarter Substrat-Gitterplätze einnehmen [Chr88].

Wie die Wechselwirkung des Wasserstoffmoleküls mit Metalloberflächen schließlich zur Dissoziation führt, soll anhand verschiedener theoretischer Modelle im folgenden Kapitel aufgezeigt werden.

Wichtig ist auch die intramolekulare Wechselwirkung, also die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatteilchen untereinander: Sie erfolgt direkt oder indirekt über die Metall-Leitungselektronen (Abb. 1.3) [Gri67]. Bei der direkten Wechselwirkung handelt es sich um eine direkte repulsive Orbitalüberlappung, die zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führt.

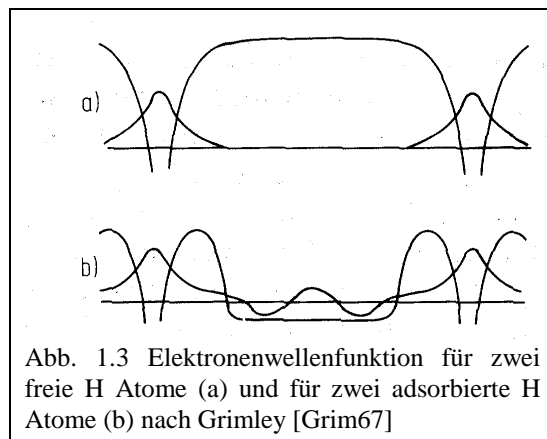


Abb. 1.3 Elektronenwellenfunktion für zwei freie H Atome (a) und für zwei adsorbierte H Atome (b) nach Grimley [Grim67]

Bei der indirekten Wechselwirkung können sich adsorbierte Wasserstoffatome „durch das Metall“ beeinflussen. Die s- und p-Elektronenzustände des Metalls erfahren mit der Adsorption von Teilchen eine Störung. Diese kann weitreichend sein und beeinflusst somit die Adsorption zumindest benachbarter Teilchen. Zum einen wird die langreichweitige Oszillation von Ladungsdichte um ein adsorbiertes Teilchen (*Friedel-Oszillation*) als eine der Ursachen für die indirekte Wechselwirkung angeführt [Gri69, Ein73, Gri67]. Daneben ergibt sich nach Grimley für zwei adsorbierte Wasserstoffatome aber auch eine gemeinsame Ψ_{1s} -Wellenfunktion. Die resultierende Ladungsdichte häuft sich, u.U. oszillatorisch, zwischen den Kernen an. Die Elektronendichte zwischen den beiden Kernen ist also nicht, wie für zwei freie Wasserstoffatome, null (siehe Abb. 1.2) [Gri69, Gri73]. Die damit verknüpfte Bindungsenergie kann bei einer Distanz von 6 bis 7 Å eine Stärke bis zu 50 meV haben [Ein73, Bur76]. Dieser Effekt nimmt also Einfluß auf die H-H-Paar-Wechselwirkung. Als Ursache für die Störungen in der lokalen Ladungsverteilung bzw. für die Friedel-Oszillationen, kann die geringe Größe des H-Atoms und der daraus resultierende sehr kleine Adsorptionsabstand zur Oberfläche verantwortlich gemacht werden (siehe oben).

Es gibt auch Hinweise darauf, daß die indirekte Wechselwirkung überdies als Mehrkörper-Wechselwirkung auftritt und damit für die Ausbildung bestimmter Ordnungsphasen verantwortlich ist. So konnte T. L. Einstein 1979 eine Dreikörper-Wechselwirkung für das O/W(110)-System theoretisch nachweisen [Ein79].

In dieser Weise kann auch die Ausbildung einer $c(2 \times 6)$ LEED-Überstruktur für das H/Ni(110)-System erklärt werden. Hier beeinflußt ein adsorbiertes Wasserstoffatom einen sogar 20 Å entfernten Adsorptionsplatz [Eng81, Pen84]. Weitere Beispiele sind die $c(2 \times 4)$ Überstruktur für das H/Co(10-10)-System und die (1×3) Überstruktur für das H/Rh(110)-System [Ern94, Ehs88, Chr86].