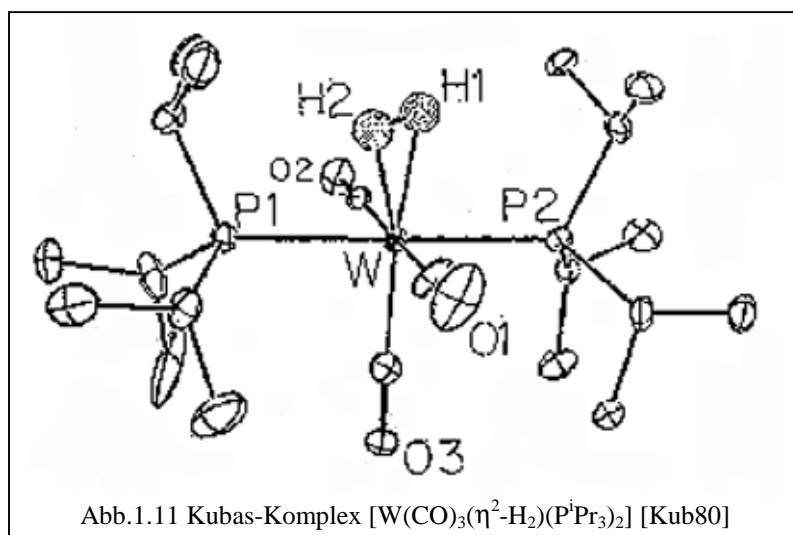


## 1.4. Zur Bindung von $H_2$ -Molekülen an Metalloberflächen

Im folgenden sollen die elektronischen Bindungsverhältnisse für das chemisorbierte Wasserstoffmolekül dargestellt werden. Dazu dient ein Beispiel aus der Organometallchemie, der Kubas-Komplex. Hier koordiniert ein Wasserstoffmolekül an das Metallzentrum, ohne daß eine H–H-Bindungsspaltung beobachtet werden kann [Kub84, Kub88]. Daneben sollen das Dewar–Chatt–Duncanson–Modell für die Koordination von Ethylen an ein Metallzentrum [Els88] und das Blyholder–Modell für die Chemisorption von Kohlenmonoxidmolekülen an Metalloberflächen vorgestellt werden [Bly64]. Beide Modelle beschreiben die Bindung als sogenannten  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Synergismus und sind gut auf das Wasserstoffmolekül übertragbar.

### 1.4.1. Der Kubas-Komplex: $\sigma$ -Koordination eines intakten $H_2$ -Moleküls an ein Übergangsmetallzentrum

1988 konnte erstmals beobachtet werden, daß ein Wasserstoffmolekül an ein Metallatom koordinieren kann, ohne daß die H–H-Bindung gespalten wird.



Die erste derartige Verbindung ist der von G. Kubas vorgestellte  $[W(CO)_3(\eta^2-H_2)(P^iPr_3)_2]$ -Komplex. In Abbildung 1.11 ist der oktaedrische  $(\eta^2-H_2)$ -side on Komplex gezeigt.

Hinweise für eine intakte H–H–Bindung ergeben sich aus IR–Schwingungsspektren, Röntgenbeugungsbildern und NMR–Spektren. So finden sich in den IR–Schwingungsspektren keine Banden im  $\nu_{\text{MH}}$  (1700 – 2300 cm<sup>-1</sup>) und  $\delta_{\text{MH}}$  (700 – 900 cm<sup>-1</sup>) Bereich. Stattdessen konnten Signale bei 1570 cm<sup>-1</sup>, 950 cm<sup>-1</sup> und 465 cm<sup>-1</sup> beobachtet und der  $\nu_{\text{a}}(\text{MH}_2)$ -,  $\nu_{\text{s}}(\text{MH}_2)$ - und  $\delta(\text{MH}_2)$ -Schwingung zugeordnet werden [Kub80]. Aus den Röntgenbeugungsexperimenten ergibt sich eine H–H–Bindungslänge von 0,84 Å [Kub84]. Das heißt, die Bindung ist zu der des Moleküls in der Gasphase nur um 0,1 Å geweitet. Die sich aus den NMR–Spektren ergebenden Kopplungskonstanten lassen Aussagen zu den Bindungsverhältnissen im Komplex zu. So wird im Falle des HD-Komplexes eine Kopplungskonstante von  $J_{\text{HD}} = 33,5$  Hz gefunden. Zum Vergleich: Die Kopplungskonstante für das Molekül in der Gasphase beträgt  $J_{\text{HD}} = 43,2$  Hz. Für einen Hydrid–Komplex sollte die Kopplungskonstante  $J_{\text{HD}}$  kleiner als 2 Hz sein [Kub88]. Es ergibt sich also auch hier allenfalls eine Schwächung der H-H-Bindung, aber keineswegs ein Bindungsbruch.

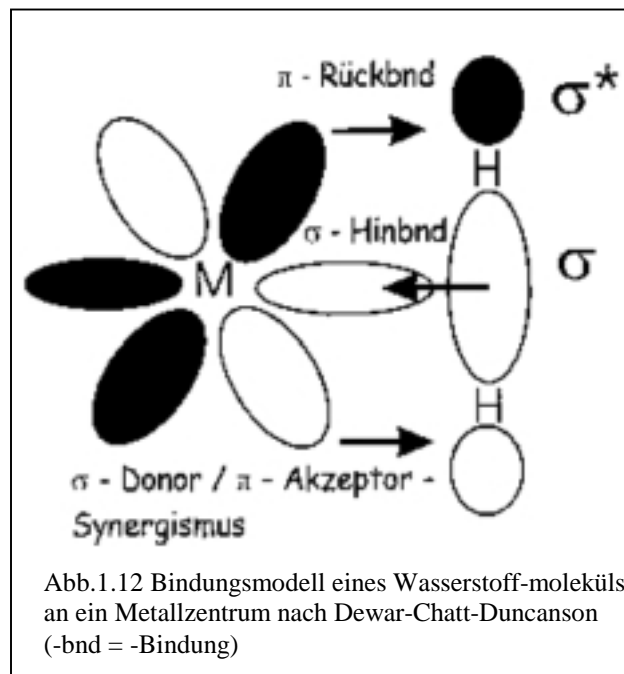
Seit der ersten Arbeit von Kubas sind bis heute eine Vielzahl von Publikationen zur Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von ( $\eta^2\text{-H}_2$ )-Komplexen veröffentlicht worden [Jes92, Hei93, Bau91, Mor85].

#### 1.4.2. Das Dewar–Chatt–Duncanson–Bindungsmodell:

##### Die $\sigma$ –Koordination von Ethylen an ein Metallzentrum

Die Bindung eines intakten H<sub>2</sub>-Moleküls an ein Metallzentrum kann mit der Koordination von Olefinen in Metallkomplexen verglichen werden. Dabei lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Zum einen ist die Bildung eines Metallacyclopropan, zum anderen die Koordination des Metalls an die  $\pi$ -Molekülorbitale des Olefins möglich. Während im ersten Fall C–Hybridorbitale mit hohem p-Anteil unter Ausbildung zweier lokalisierter (zwei Elektronen/zwei Zentren)– $\sigma$ –Bindungen mit dem Metallatom wechselwirken, werden im zweiten Fall zwei delokalisierte (zwei Elektronen/drei Zentren)–Bindungen, die sogenannte  $\sigma$ –Hinbindung und die  $\pi$ –Rückbindung, ausgebildet. Da eine Hybridisierung der H-Atomelektronenstruktur nicht möglich ist und damit die Wechselwirkung eines Metallatoms mit einem intakten H<sub>2</sub>-Molekül nur mit dem zweiten Fall, der Koordination des Metallatoms an das  $\pi$ -System des Olefins, elektronisch vergleichbar ist, wird im folgenden dieser Bindungstyp näher beschrieben.

Bei dieser Bindung bleibt die  $sp^2$ -Hybridisierung der C-Atome und damit das Olefin- $\pi$ -System und die Planarität des Moleküls erhalten. Die Metallatomorbitale wechselwirken mit dem gefüllten bindenden  $\pi$ - und dem leeren antibindenden  $\pi^*$ -



Molekülorbital der C=C-Doppelbindung. Dabei wird Elektronendichte vom  $\pi$ -Molekülorbital zum Metall ( $\sigma$ -Hinbindung) und vom Metall in das  $\pi^*$ -Molekülorbital ( $\pi$ -Rückbindung) verschoben. Man spricht von  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Synergismus. Im Fall des Kubas-Komplexes erfolgt die Wechselwirkung der Metallatomorbitale entsprechend mit den  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Molekülorbitalen des Wasserstoffs (siehe Abb. 1.12). Während eine hohe Elektronenaffinität des Metallatoms den Beitrag der  $\sigma$ -Hinbindung fördert, verstärkt eine niedrige Promotionsenergie den Beitrag der  $\pi$ -Rückbindung. Daneben können auch die Elektronenakzeptor- bzw. Elektronendonatoreigenschaften weiterer Liganden Einfluß auf die Anteile der Hin- und Rückbindung nehmen. Dies konnte experimentell in einem Vergleich mit der  $\nu_{C=C}$ - bzw.  $\nu_{H-H}$ -Streckfrequenz nachgewiesen werden.

### 1.4.3. Blyholder–Modell: Bindung von Kohlenmonoxidmolekülen an die Metalloberfläche

Im allgemeinen kann mit Hilfe von IR–Schwingungsspektren zwischen linear und verbrückt chemisorbierten Kohlenmonoxidmolekülen unterschieden werden. So werden die CO–Streckschwingungen linear adsorbierter Moleküle bei Wellenzahlen oberhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  und die eines verbrückt adsorbierten Moleküls bei Wellenzahlen unterhalb von  $1960\text{ cm}^{-1}$  beobachtet (vergleichbar mit den ermittelten CO–Streckschwingungsfrequenzen für den Eisencarbonylkomplex  $Fe_2(CO)_9$  von  $2000\text{ cm}^{-1}$  für linear koordiniertes CO und  $1828\text{ cm}^{-1}$  für verbrückt koordiniertes CO [She50]).

G. Blyholder konnte jedoch für die Chemisorption von CO auf Nickel im gesamten IR–Spektralbereich von  $5000\text{ cm}^{-1}$  bis  $300\text{ cm}^{-1}$  keine Anhaltspunkte für eine Besetzung von Brückenplätzen finden und dennoch eine CO–Streckschwingung bei etwa  $1800\text{ cm}^{-1}$  detektieren [Bly64,2]. So entwickelte er auf der Basis einfacher Molekülorbitale eine Vorstellung für die Metall–Kohlenmonoxid–Bindung, die dem Dewar–Chatt–Duncanson–Modell für Olefinkomplexe (s.o.) entspricht.

Dabei wird die Bindung von chemisorbierten Kohlenmonoxidmolekülen an die Metalloberfläche als vergleichbar mit der in Carbonylkomplexen angenommen [Org30, Org62, Ball62, Ric60]. Zuerst soll die elektronische Struktur des Kohlenmonoxidmoleküls betrachtet werden. Hier besteht die Kohlenstoff–Sauerstoff–Bindung zum einen aus der aus der Überlappung des  $C(sp_z)$ –Hybridorbitals mit dem  $O(p_z)$ –Atomorbital resultierenden  $\sigma$ –Bindung und zum anderen aus den sich aus der Überlappung der  $p_x$ - und  $p_y$ –Orbitale des Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms ergebenden zwei  $\pi$ –Bindungen [Cou52]. Es verbleibt jeweils ein einsames Elektronenpaar im zweiten  $C(sp_z)$ –Hybridorbital und im  $O(2s)$ –Orbital. Es wird angenommen, daß die  $\sigma$ –Hinbindung über das gefüllte  $C(sp_z)$ –Hybridorbital erfolgt. Zur Ausbildung der  $\pi$ –Rückbindung hingegen sollten d–Metallelektronen mit dem antibindenden  $\pi^*$ -CO–Molekülorbital wechselwirken. Und tatsächlich: Werden einfache Hückelmolekülorbitale ( $\psi_1$ ,  $\psi_2$  und  $\psi_3$ ) bestehend aus einem Metall–d–Orbital ( $\chi_1$ ), einem Kohlenstoff–p–Orbital ( $\chi_2$ ) und einem Sauerstoff–p–Orbital ( $\chi_3$ ) konstruiert, liegen die resultierenden Energieniveaus unterhalb des Metall–d–Bands. Damit ist eine Delokalisation von Metallelektronen in das antibindende  $\pi^*$ -Molekülorbital möglich. Als schlüssiges Argument für dieses Modell führt Blyholder folgendes an: Sollte die

Bindung des CO-Moleküls an die Metalloberfläche ausschließlich über das C(sp<sub>z</sub>)-Hybridorbital erfolgen, entspräche die Steckschwingungsfrequenz des adsorbierten CO der des Moleküls in der Gasphase. Dies wird, wie oben beschrieben, nicht beobachtet. Zum Vergleich: Die CO–Streckschwingungsfrequenz für das Molekül in der Gasphase beträgt 2143 cm<sup>-1</sup>.

Stattdessen wird neben dem Einfluß der Koordinationszahl des Substrat-Bindungspartners auch ein Einfluß der Bedeckung, der Art von Koadsorbaten oder auch der Lage der CO–Schwingungsbande beobachtet. So beträgt die Koordinationszahl eines Substratatoms auf einer Ni(111)– oder Ni(100)–Oberfläche neun oder acht. Die Streckschwingungsfrequenz eines CO-Moleküls, das an ein solches Nickelatom linear koordiniert ist, liegt jenseits von 2000 cm<sup>-1</sup>. Koordiniert das CO–Molekül dagegen an Stufen- oder Eckenatomen, deren Koordinationszahl nur zwischen vier und sechs liegt, nimmt die Wellenzahl der CO–Streckschwingung ab. Dies wird auf die geringere Elektronendichte des d-Bandes zurückgeführt. Mit steigender Bedeckung wächst die Konkurrenz um die d–Metallelektronen und damit die Wellenzahl der CO–Streckschwingung. (Dabei ist allerdings zu beachten, daß auch die intramolekulare repulsive Wechselwirkung der CO–Moleküle zu einem Platzwechsel und damit zu einer Adsorption an weniger stark koordinierte Metallatome führt. Dies hätte ebenfalls eine Erniedrigung der CO–Schwingungsfrequenz zur Folge.)

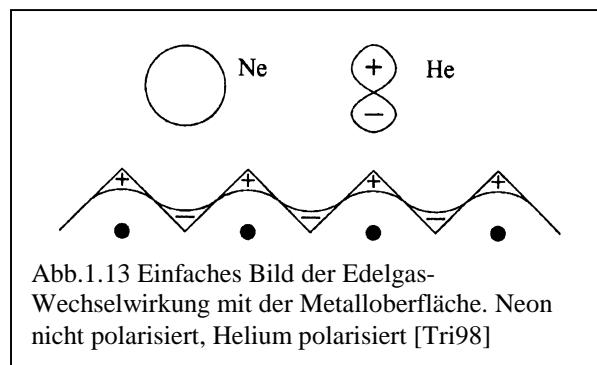
Eindrucksvoll ist der Einfluß von Koadsorbaten. Während eine Koadsorption des Elektronenakzeptors Sauerstoff zu einer energetischen Verschiebung zu höheren Wellenzahlen der CO–Streckschwingung führt, resultiert aus der Koadsorption des Elektronendonators Wasserstoff eine niedrigere Wellenzahl [Eis58]. Der beschriebene Einfluß der Schwingungsfrequenz ergibt sich aus dem Einfluß des Koadsorbates auf die d-Metallelektronendichte und der daraus resultierenden Stärke der π-Rückbindung.

Die Bindung des Wasserstoffmoleküls an die Oberfläche kann analog formuliert werden. Hier erfolgt die σ – Hinbindung über das gefüllte H<sub>2</sub>(σ)–Hybridorbital. Zur Ausbildung der π–Rückbindung hingegen sollten die d–Metallelektronen mit dem antibindenden σ\*-H<sub>2</sub>–Molekülorbital wechselwirken.

#### 1.4.4. Van-der-Waals-Wechselwirkung

Die Bindung eines Edelgasatoms auf einer Metalloberfläche wird mit Hilfe der Van-der-Waals-Wechselwirkung beschrieben. Eine Wechselwirkung, die zu einer Bindung führt, ist sehr komplex, und Bindungsmodelle beschreiben weniger die realistischen als vielmehr extreme Bindungsverhältnisse.

Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zur molekularen Adsorption von Wasserstoff konnten Parallelen zum Adsorptionsverhalten von Edelgasen beobachtet werden. So ergaben sich für bedeckungsabhängige Messungen der Austrittsarbeit die für Edelgase üblichen Depolarisierungseffekte (siehe dazu Kapitel 4.). Im weiteren wird für Edelgasatome bevorzugt eine *on top* Adsorption beobachtet. Unsere Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß das  $H_2$ -Molekül ebenfalls *on top* adsorbiert (siehe dazu Kapitel 7.). Im folgenden soll deshalb auch das Van-der-Waals-Bindungsmodell vorgestellt werden.



Das Modell der Van-der-Waals-Wechselwirkung wird vor allem zur Beschreibung der physisorptiven Adsorption verwandt. Dabei wird die Adsorbat-Substrat-Bindung mit Hilfe einer langreichweitigen attraktiven Wechselwirkung beschrieben. Die Attraktion resultiert dabei aus dem fluktuierenden Dipol des Adsorbateilchens und die dadurch im Substrat induzierte Bildladung. Daneben tritt auch eine kurzreichweitige repulsive Wechselwirkung durch Überlappung der besetzten Adsorbat- und Substratorbitale auf. Kalkulationen zur Van-der-Waals-Wechselwirkung dienen nicht nur dem näheren Verständnis der Bindung von Edelgasatomen an Metalloberflächen, sondern im großen Maße auch zur Interpretation von Atom-Streuexperimenten.

Beobachtungen verschiedener He- bzw. Ne-Streuexperimente machten vor einiger Zeit eine Korrektur des Van-der-Waals-Wechselwirkungsmodells nötig. So resultierte aus

Kalkulationen der He-Beugung an einer Ni(110)-Oberfläche eine doppelt so große Oberflächenkorrgation wie experimentell ermittelt [Rie82, Ham81]. Daneben ergibt sich, unter der Annahme einer einfachen Van-der-Waals-Wechselwirkung, eine mit der kinetischen Energie des He-Atoms ansteigende Korrgation der Oberfläche. Experimentell hingegen ergibt sich über einen weiten Energiebereich des einstreudenden Atoms (20meV-240meV) eine konstante Korrgation der Oberfläche. Für hohe Energien wird sie kleiner [Ann86]. Weitere Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment treten bei dem Vergleich der Beobachtungen zur Beugung von Helium- bzw. Neonatomen an den beiden Oberflächen Ni(110) und Cu(110) auf. Die Ne-Ni(110)- und Ne-Cu(110)-Potentiale waren deutlich stärker korrgiert als die He-Ni(110)- und He-Cu(110)-Potentiale [Rie84, Sal84]. Dieser für das Helium beobachtete *Anti-Korrgationseffekt* wurde mit einer starken Polarisierung des Atoms erklärt. Während die Elektronendichte des Neon-Atoms ihre sphärische Gestalt beibehält, entwickelt das Helium-Atom eine der Ladungsverteilung an der Oberfläche entgegengesetzten Dipol (siehe Abb. 1.13.) [Tri98]. Daß im Fall der Ne-Beugung eine stärker korrgierte Oberfläche beobachtet wird, kann darauf zurückgeführt werden, daß das größere Ne-Atom aufgrund der sphärischen Gestalt seiner Elektronendichte näher an die Substratoberfläche gelangt als das kleinere aber polarisierte He-Atom. Das heißt, für das Ne-Atom resultiert ein kleinerer Gleichgewichtsabstand auf einem Brückenplatz als für das He-Atom. Der Adsorbat-Substrat-Abstand für die *on top* Position hingegen für das He-Atom kleiner [Tri98].

Der *Anti-Korrgationseffekt* kann aber auch mit einer Hybridisierung des He-1s-Orbitals mit den unbesetzten Metallorbitalen erklärt werden. Aus einer solchen Ladungsverschiebung sollte ein zusätzlicher attraktiver Wechselwirkungsanteil resultieren. So ergibt sich für den klassischen Umkehrpunkt eines He-Atoms mit einer kinetischen Energie von 100meV eine Hybridisierungsenergie von 77meV [Ann86]. Es ist anzunehmen, daß die Hybridisierung des He-1s-Orbitals mit den antibindenden Metallorbitalen im Falle der *on top* Positionen größer ist als für die *hollow* Position.