

## 3. Untersuchungen der reinen Wasserstoffsysteme $H_2/Pd(210)$ und $H_2/Ni(210)$

### 3.1. Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Pd(210)- Oberfläche

Im folgenden werden die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Wasserstoff auf der Pd(210)-Oberfläche mit Hilfe von Thermodesorptionsexperimenten (TDS), Austrittsarbeitsänderungsmessungen ( $\Delta\Phi$ ) und Schwingungsspektren (HREELS) vorgestellt.

Es zeigt sich, daß das Adsorptionsverhalten stark temperaturabhängig ist. So konnten für Temperaturen oberhalb 100K neben den erwarteten atomaren Adsorptionszuständen auch Hinweise auf einen *Subsurface*-Zustand beobachtet werden. Bei Adsorptionstemperaturen unterhalb von 100K wurden überraschend molekulare Adsorptionszustände nachgewiesen. Das dem *Subsurface*-Zustand zugeordnete Desorptionssignal wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet.

#### 3.1.1. Experimente

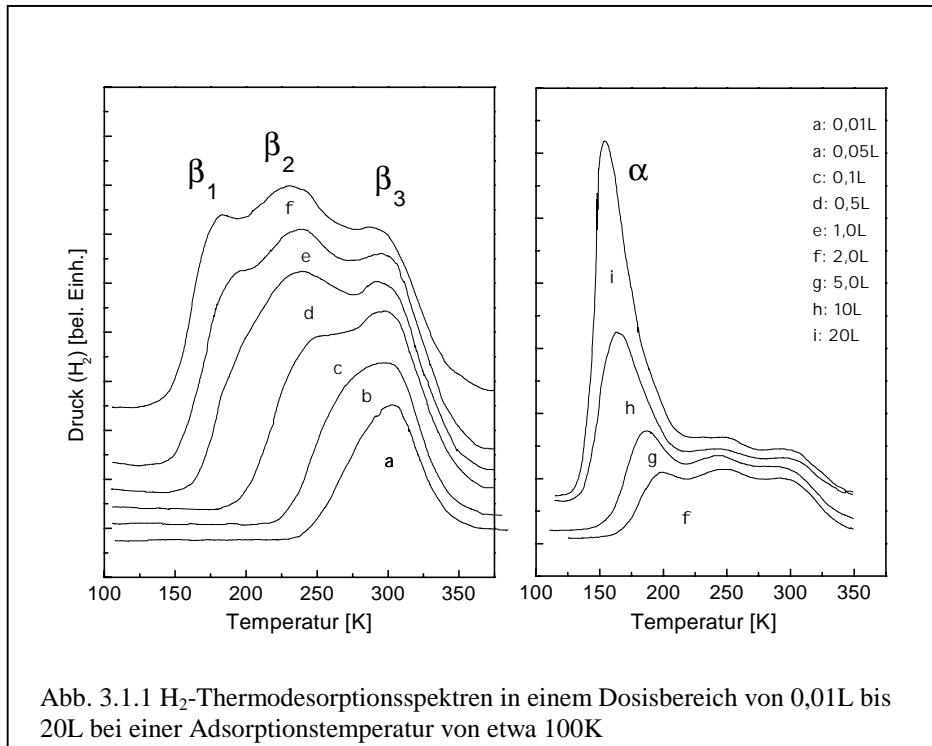
##### 3.1.1.1. Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 100K

###### *Thermodesorptionsspektren*

Der auf etwa 100K abgekühlten Oberfläche wird molekularer Wasserstoff in einem Dosisbereich von 0,01L bis 2L angeboten. Die Temperatur der Probe wird mit einer Heizrate von etwa 4K/sec erhöht und der Wasserstoffpartialdruck detektiert.

Die Moleküle dissoziieren spontan und adsorbieren sukzessiv in drei atomaren Zuständen. Die Desorption erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 150K und 350K. Bis zu einer Dosis von 0,025L ist nur ein Signal bei einer Desorptionstemperatur von 300K zu beobachten. Der korrespondierende Adsorptionszustand wird im folgenden  $\beta_3$  genannt. Mit steigender Dosis verschiebt sich das Maximum des  $\beta_3$ -Signals auf etwa 290K. Parallel dazu wächst als Schulter ein weiteres Signal,  $\beta_2$ , mit einem Desorptionsmaximum bei etwa 250K heraus, dessen Maximum sich mit steigender Dosis ebenfalls zu niedrigeren Temperaturen bis auf etwa 225K verschiebt.

Ab einer  $H_2$ -Dosis von 1L wird auch das dritte Signal ( $\beta_1$ ) beobachtbar. Das Desorptionsmaximum liegt bei etwa 175K. Die Sättigungsdosis der drei Adsorptionszustände beträgt 2L. Nach der Näherung für Prozesse erster Ordnung nach Redhead ergeben sich für den  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Zustand jeweils Desorptionsenergien von  $45 \pm 5$  kJ/mol,  $63 \pm 5$  kJ/mol und  $80 \pm 5$  kJ/mol. (Unter der Annahme eines Frequenzfaktors von  $10^{13} s^{-1}$  ist der Fehler dieser Abschätzung kleiner 1,5% [Red62].)



Werden die Dosen erhöht, ist ein weiteres schmales TD-Signal im Bereich zwischen 130K und 200K zu beobachten. Es soll hier mit  $\alpha$  bezeichnet werden. Eine Sättigung dieses Zustandes wird auch für große Wasserstoffdosen nicht beobachtet (siehe Abb. 3.1.2). Dies ist ein Hinweis darauf, daß es sich bei der Besetzung des  $\alpha$ -Zustandes um eine Absorption handelt. Mit steigender Bedeckung verschiebt sich das Desorptionsmaximum zu höheren Temperaturen. In einem Dosisbereich von 2L bis 50L ist eine Verschiebung von 187K auf 165K zu beobachten.

Trägt man die Bedeckung  $\Theta$  gegen die  $H_2$ -Dosis auf, so ist die Steigung der resultierenden Kurve dem Haftkoeffizienten proportional. Die Bedeckung erhält man dabei durch Integration der TD-Kurven. Die maximale Bedeckung, also die Bedeckung bei der alle drei  $\beta$ -Zustände gesättigt sind, beträgt 3 Monolagen (ML). Der Haftkoeffizient nimmt nach Sättigung des  $\beta_3$ -Zustandes deutlich ab, wird aber auch bei Sättigung aller drei  $\beta$ -Zustände nicht null (siehe dazu Kapitel 5). Hier sind die relativen

Haftkoeffizienten angegeben: Sie beziehen sich auf den Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$ . Dieser wird vereinfacht auf eins gesetzt. Das heißt, die Wahrscheinlichkeit, daß ein auf die unbedeckte Oberfläche auftreffendes Wasserstoffmolekül haftet, ist eins. Die Berechnung eines absoluten Haftkoeffizienten findet sich in der abschließenden Diskussion in Kapitel 7.

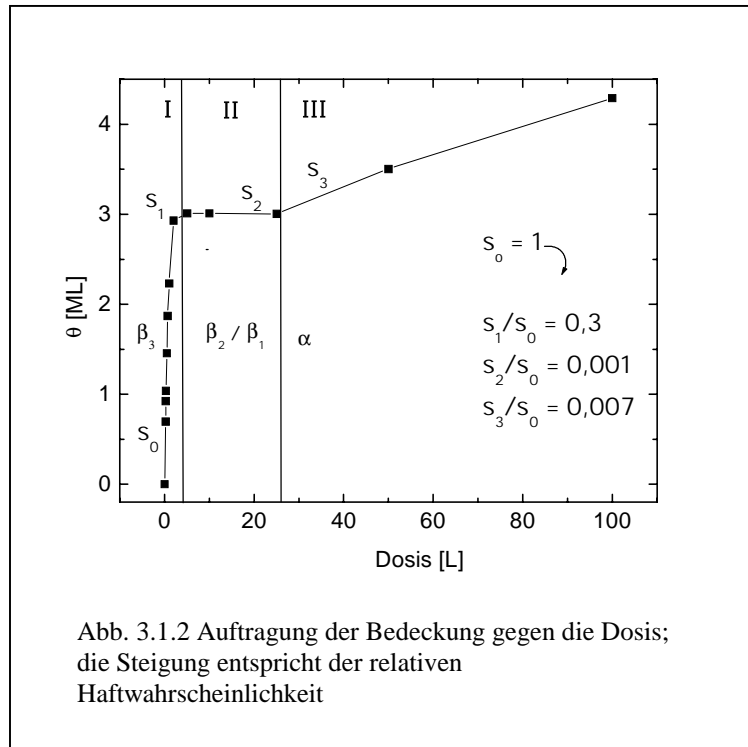
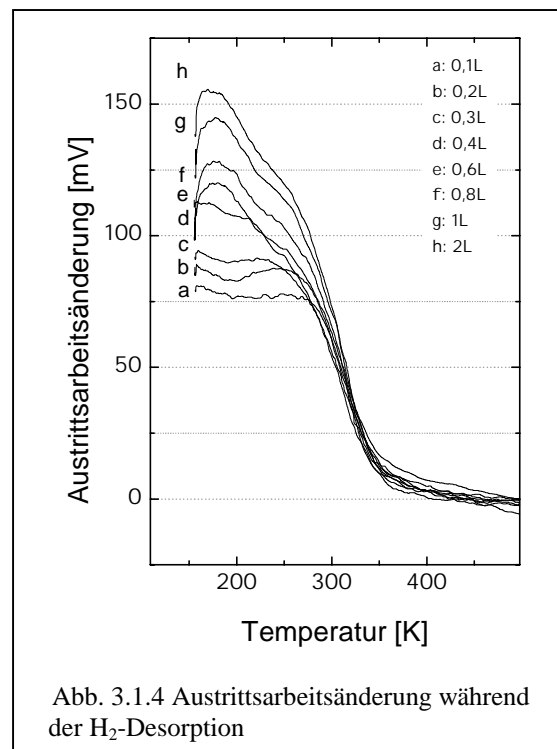
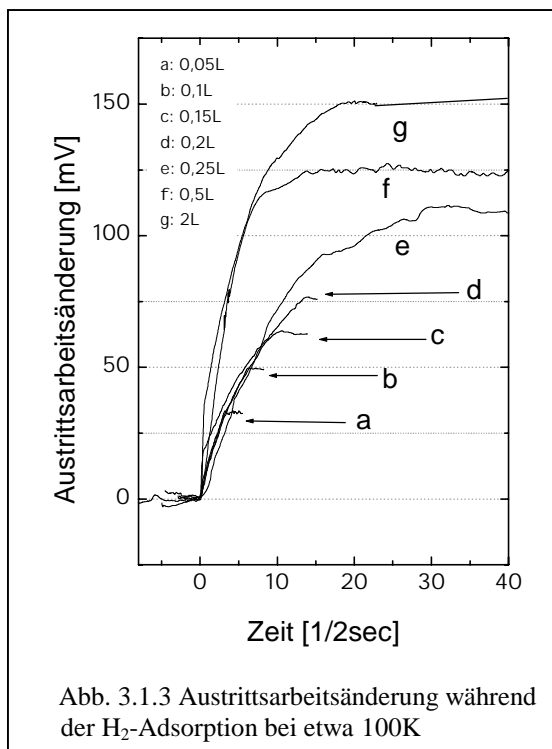


Abb. 3.1.2 Auftragung der Bedeckung gegen die Dosis; die Steigung entspricht der relativen Haftwahrscheinlichkeit

Die atomare Natur der beobachteten Zustände wurde mit Hilfe von Isotopenaustausch-Experimenten nachgewiesen. Dazu wurde neben Wasserstoff auch Deuterium dosiert und anschließend ein HD-Thermodesorptionsspektrum aufgenommen. Die Spektren waren mit den  $H_2$ -TD-Spektren identisch, das heißt, die Moleküle adsorbieren dissoziativ, rekombinieren und desorbieren sowohl als  $H_2$  und  $D_2$  als auch als HD.

### Änderung der Austrittsarbeit

Mit Hilfe der Kelvin-Methode konnte die Austrittsarbeitsänderung sowohl während der Adsorption als auch während der Desorption des Wasserstoffs gemessen werden. Dazu wurde der Oberfläche bei etwa 100K verschiedene Dosen molekularen Wasserstoffs angeboten und simultan die Austrittsarbeitsänderung als Funktion der Zeit aufgenommen (Abb.3.1.3). Es resultiert eine  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve. Anschließend wurde, ganz analog zu den TD-Experimenten, die Proben temperatur linear erhöht und eine  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve, also die Austrittsarbeitsänderung als Funktion der Temperatur, gemessen (Abb.3.1.4).

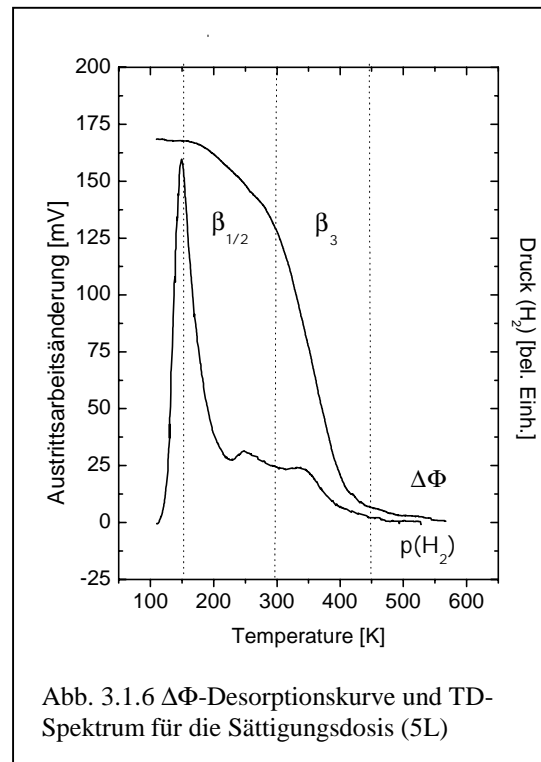
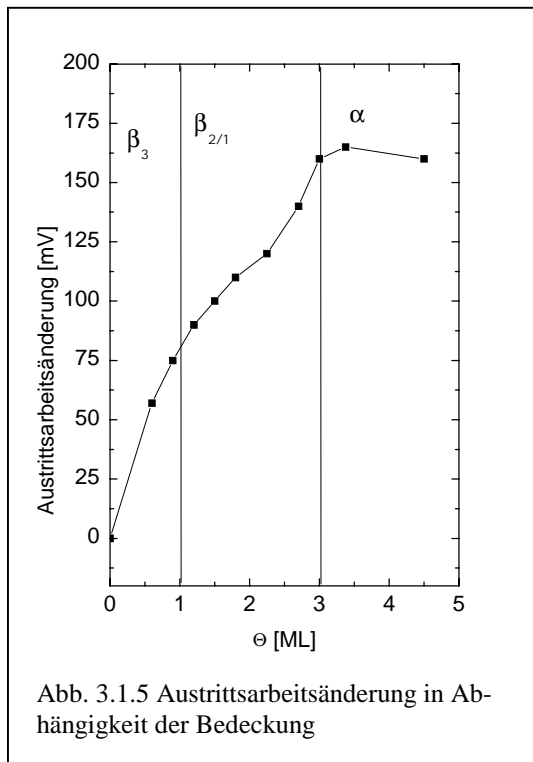


Die Austrittsarbeitsänderung ist eine empfindliche Sonde zur Bestimmung der Oberflächenreinheit. Das heißt, die maximale Austrittsarbeitsänderung während der Wasserstoffadsorption ist im Falle einer CO- oder  $H_2O$ -Koadsorption aus dem Restgas oder auch im Falle von aus dem Volumen an die Oberfläche diffundiertem Schwefel kleiner als erwartet. Die gemessene maximale Austrittsarbeitsänderung mit Besetzung aller  $\beta$ -Zustände beträgt 170mV. Vergleicht man die dosisabhängige Austrittsarbeitsänderung mit den Ergebnissen der TD-Spektren, so ist es möglich, die aus der Besetzung der einzelnen  $\beta$ -Zustände resultierende Austrittsarbeitsänderung zu bestimmen. Dazu wurde die Austrittsarbeit als Funktion der Bedeckung aufgetragen (Abb. 3.1.5). Dabei wird bei Sättigung aller drei  $\beta$ -Zustände eine Bedeckung von drei

Monolagen angenommen. Der Fehler beträgt dabei unter Berücksichtigung der Probenpräparation und des Druck- und Zeitfehlers während des Dosierens etwa 0,15L.

Daneben ist auch in Abbildung 3.1.6 exemplarisch eine  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve und das dazu simultan aufgenommene TD-Spektrum gezeigt. Aus beiden Auftragungen ergibt sich mit Besetzung des  $\beta_3$ -Zustandes eine Erhöhung der Austrittsarbeit um etwa 120mV. Werden auch der  $\beta_2$ - und  $\beta_1$ -Zustand besetzt, erhöht sich die Austrittsarbeit um weitere 50mV auf etwa 170mV.

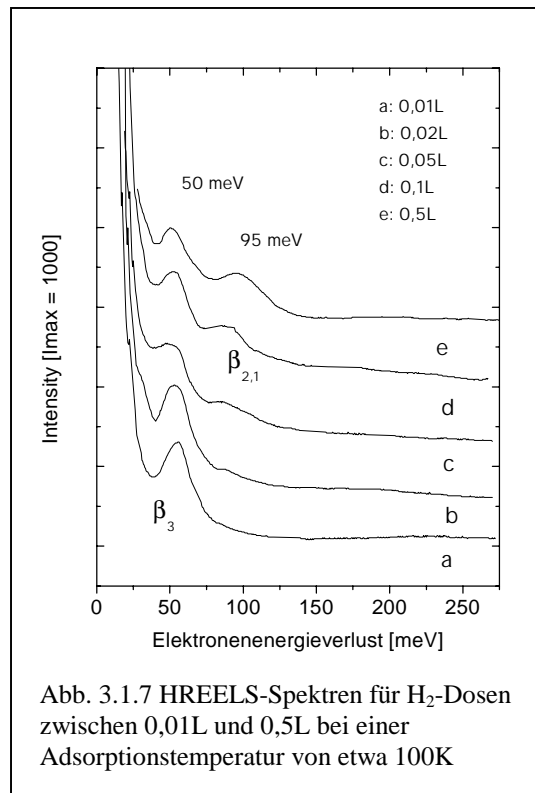
Weiter ist zu beachten, daß sich mit der Depopulation des  $\alpha$ -Zustandes die Austrittsarbeit der Probe nicht ändert. Umgekehrt verursacht also die Besetzung dieses



Zustandes keine Austrittsarbeitsänderung und damit keine Änderung des Oberflächenpotentials. Dies ist neben der Beobachtung, daß sich der  $\alpha$ -Zustand nicht sättigen läßt, ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich bei der Besetzung des  $\alpha$ -Zustandes nicht um eine Adsorption, sondern vielmehr um eine Absorption in das Volumen des Kristalls handelt.

### Schwingungsspektren

Die Schwingungsverluste wurden ausschließlich in spekulärer Detektionsrichtung aufgenommen. Das heißt, der Winkel der einfallenden Elektronen zur Oberfläche war mit  $45^\circ$  gleich dem Detektionswinkel der gestreuten Elektronen. Die Streuebene lag dabei parallel zu der [1-20]-Ebene und damit parallel zu der Spiegelebene der fcc(210)-Oberfläche. Die Zählrate der elastisch gebeugten Elektronen war etwa  $10^6$  Elektronen pro Sekunde, die Auflösung etwa 12meV. Zur Darstellung der Spektren wurde das Intensitätsmaximum der gestreuten Elektronen auf 1000 Skaleneinheiten normiert.



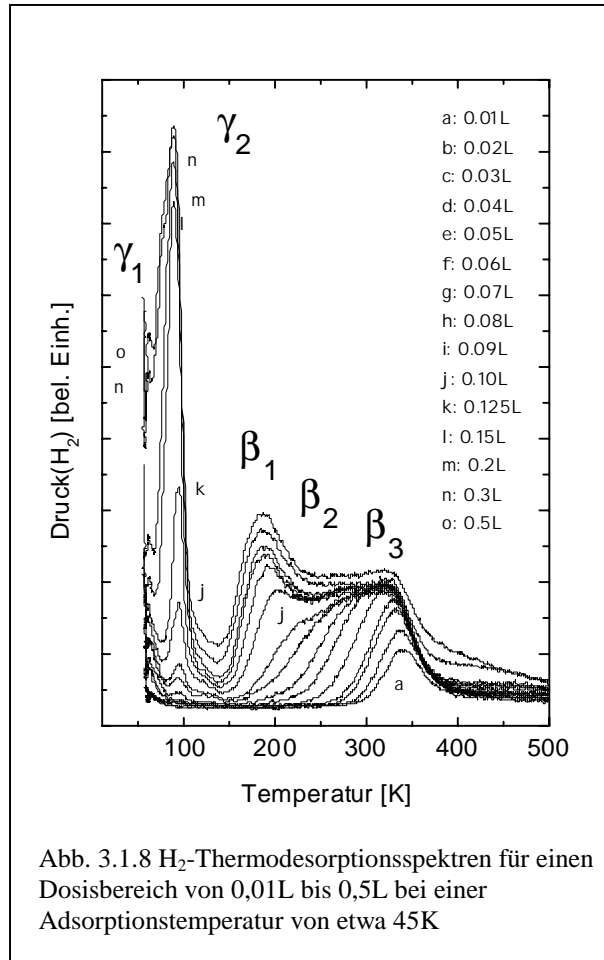
Zur Aufnahme der HREEL-Spektren wurde der Probe bei einer Adsorptionstemperatur von 100K Wasserstoff in einem Dosisbereich von 0,01L bis 2L angeboten. Es wurden zwei Schwingungsverluste beobachtet.

Für Dosen bis zu 0,02L wird ein Schwingungsverlust bei etwa 50meV detektiert. In diesem Dosisbereich wird auch in den TD-Spektren nur ein Desorptionssignal, das des  $\beta_3$ -Zustandes, beobachtet. Wir ordnen also dem Schwingungsverlust bei 50meV den  $\beta_3$ -Adsorptionszustand zu. Ab einer Dosis von 0,05L wächst ein zweites Verlustsignal bei etwa 95meV heraus. Auch hier kann wieder parallel dazu im TDS das Auftreten eines Desorptionssignals ( $\beta_2$ ) beobachtet und damit eine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Weder für das  $\beta_1$ - noch für das  $\alpha$ -Desorptionssignal wird ein korrespondierender Verlustpeak beobachtet.

### 3.1.1.2. Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 50K

#### Thermodesorptionsspektren

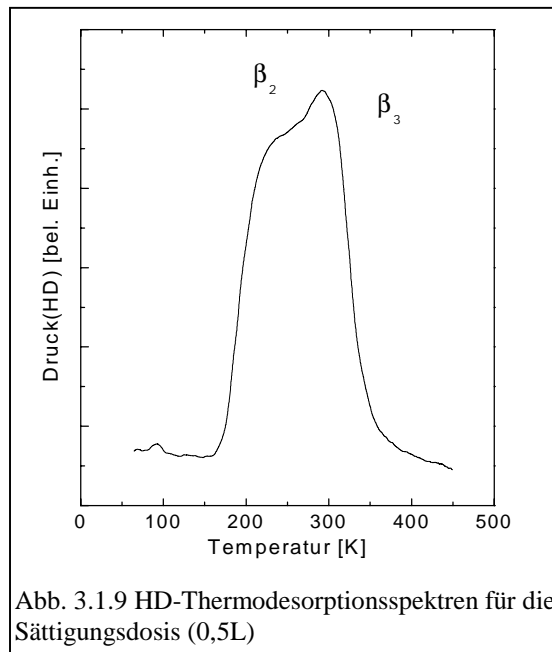
Bei einer Proben temperatur von 50K werden 0,01L bis 0,5L molekularer Wasserstoff dosiert. Bis zu einer Dosis von 0,05L desorbiert Wasserstoff ausschließlich aus dem  $\beta_3$ -Zustand. Ab 0,05L ist auch das  $\beta_2$ -Signal beobachtbar. Parallel wachsen zwei weitere schmale Signale bei Desorptionstemperaturen von etwa 60K und 90K heraus. Sie



werden im weiteren mit  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bezeichnet. Eine Sättigung der  $\beta$ -Zustände erfolgt ab 0,2L, die der  $\gamma$ -Zustände ab 0,5L. Für Dosen oberhalb von 0,5L verschwinden die  $\gamma$ -Signale unter der Flanke eines Signals, das wir einer Desorption aus einem dritten bei 50K nicht zu stabilisierenden molekularen Chemisorptionszustand zuordnen (siehe Kapitel 4.2.). Die Desorption aus den  $\gamma$ -Zuständen erfolgt nach einer Kinetik erster Ordnung. Dies ist ein erster Hinweis auf einen molekularen Charakter dieser Zustände, der auch durch Isotopenaustauschexperimente bestätigt wird. Dosierte man sowohl Wasserstoff als auch Deuterium, können in den HD-Thermodesorptionsspektren zwar die  $\beta$ -Zustände, nicht aber die  $\gamma$ -Zustände beobachtet werden. Das heißt, der

Wasserstoff bzw. das Deuterium adsorbieren molekular in die  $\gamma$ -Zustände. Da keine Dissoziation erfolgt, ist auch keine Rekombination zu HD und damit keine HD-Desorption möglich.

Die Desorptionstemperatur des  $\gamma_2$ -Zustandes beträgt bis zu einer Dosis von 0,125L etwa 94K. Mit steigender Dosis verschiebt sich das Maximum zu niedrigeren Temperaturen. Dies kann mit der sich bei steigender Bedeckung erhöhenden repulsiven



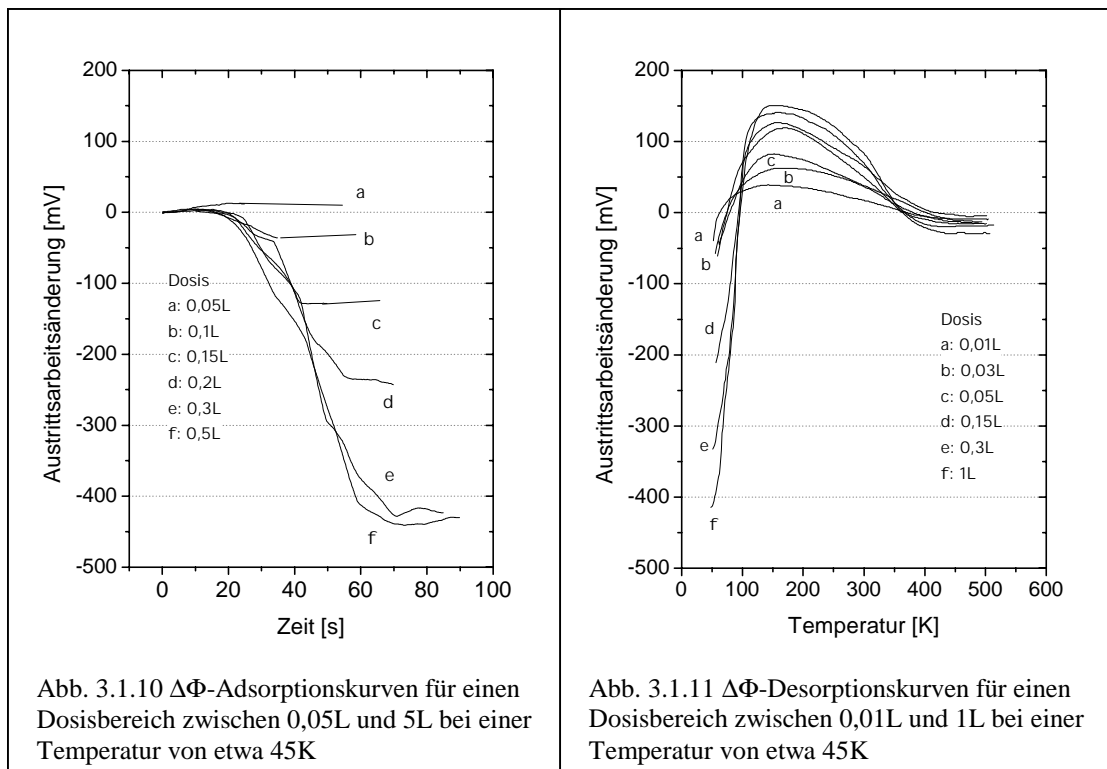
Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen und der daraus resultierenden Verringerung der Aktivierungsenergie der Desorption erklärt werden. Nach der Näherung für eine Desorption erster Ordnung nach Readhead ergibt sich für den  $\gamma_1$ -Zustand eine Aktivierungsenergie von 15kJ/mol. Die Desorptionsenergie des  $\gamma_2$ -Zustandes beträgt 23,7kJ/mol bzw. bis zu 22,3kJ/mol.

Eine Absorption und Besetzung des *Subsurface*-Zustandes ( $\alpha$ ) wird nicht beobachtet. Dies ist auch nicht zu erwarten. Wie in Kapitel 5.1. beschrieben, erfolgt die Besetzung des  $\alpha$ -Zustandes nur für Temperaturen zwischen 120K und 140K.



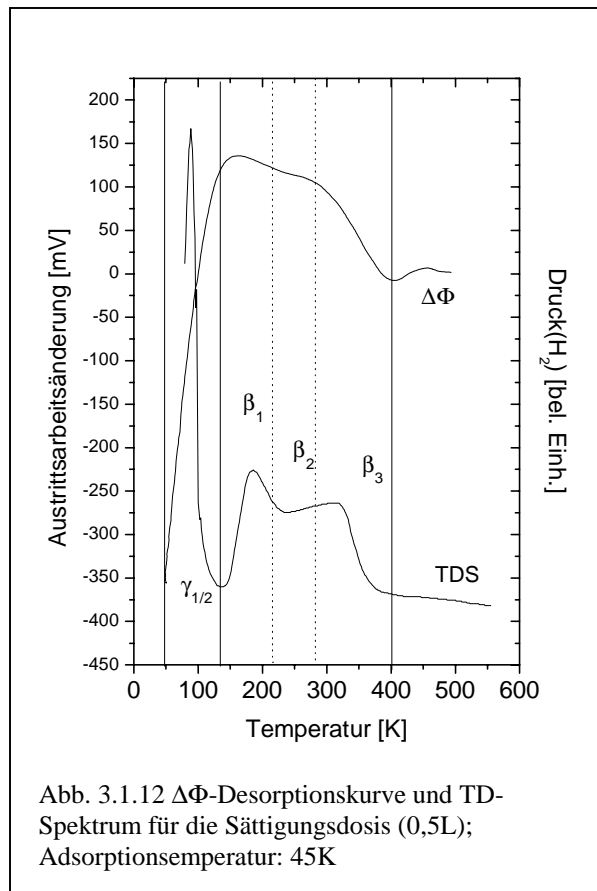
### Änderung der Austrittsarbeit

Mit der Besetzung der molekularen und atomaren Adsorptionszustände sind jeweils Austrittsarbeitänderungen entgegengesetzten Vorzeichens verbunden. Die  $\Delta\Phi$ -Messungen bei einer Adsorptionstemperatur von 120K ergaben mit Sättigung der  $\beta$ -Zustände eine maximale Austrittsarbeitserhöhung von +170mV. Aus den  $\Delta\Phi$ -Kurven bei Adsorptionstemperaturen von 50K resultiert mit Sättigung aller Zustände eine Austrittsarbeitserniedrigung von bis zu -450mV (siehe dazu Abb. 3.1.10).



Die Adsorptionskurven für einen Dosisbereich von 0,01L bis 0,05L zeigen Austrittsarbeitseränderungen von bis zu +25mV, also weder eine klare Austrittsarbeitserhöhung noch -verminderung. Damit wird deutlich, daß die TD-Spektren kein Abbild der Adsorptionsvorgänge bei 50K liefern. Sollte tatsächlich, wie es sich aus der TD-Serie ergibt, bis zu einer Dosis von 0,05L ausschließlich der atomare  $\beta_3$ -Zustand besetzt werden, wäre damit eine Austrittsarbeitserhöhung von +100mV verbunden. Andererseits erfolgt die Adsorption auch nicht ausschließlich in die molekularen  $\gamma$ -Zustände. In diesem Falle sollte eine Austrittsarbeitserniedrigung beobachtet werden. Es werden somit parallel sowohl  $\gamma$ - als auch  $\beta$ -Zustände besetzt. Die mit Besetzung der jeweiligen Zustände verbundenen Austrittsarbeitseränderungen verhalten sich additiv. Ab einer Dosis von 0,1L überwiegt der Einfluß der molekularen Adsorption, und es wird eine Austrittsarbeitserniedrigung beobachtet.

Bei der Sättigungsdosis von 0,5L wird schließlich die maximale Erniedrigung von etwa -450mV erreicht. In den  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven wird bis zu einer Temperatur von 150K und damit mit Desorption aus den  $\gamma$ -Zuständen eine Austrittsarbeitserhöhung um bis zu 550mV auf maximal +150mV beobachtet. Anschließend erfolgt mit Desorption aus den  $\beta$ -Zuständen eine Austrittsarbeitserniedrigung von bis zu 150mV (Abb. 3.1.11). Für Dosen kleiner 0,5L sind sowohl die Erhöhung als auch die Erniedrigung der Austrittsarbeit geringer. Erst ab Dosen größer 0,5L wird die mit der Depopulation aus den  $\beta$ -Zuständen verbundene maximale Austrittsarbeitserniedrigung von 150mV



erreicht (Abb. 3.1.11). Werden mehr als 1L dosiert, wird die aus der Entleerung der  $\gamma$ -Zustände resultierende maximale Austrittsarbeitserhöhung um 550mV auf bis zu +150mV beobachtet. Es kann angenommen werden, daß die Wasserstoffmoleküle in dem Temperaturbereich von 50K bis 150K zum einen direkt aus den  $\gamma$ -Zuständen desorbieren und zum anderen dissoziieren,  $\beta$ -Zustände besetzen und bei höheren Temperaturen dann aus diesen desorbieren (siehe dazu Kapitel 4).

Es bleibt noch zu bemerken, daß durch Differentiation der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven klar zwei Wendepunkte detektiert werden konnten (Abb. 3.1.13). Sie sind den Dosen von etwa 0,175L und 0,350L zuzuordnen.

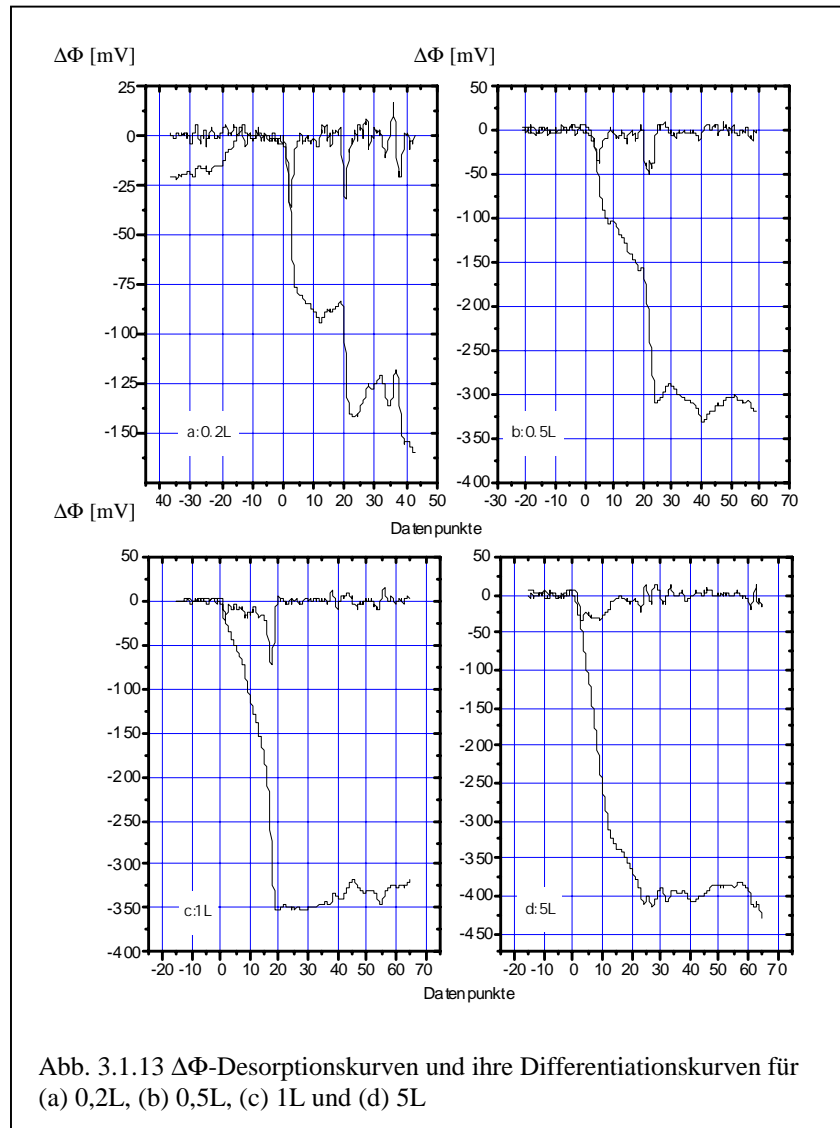


Abb. 3.1.13  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven und ihre Differentiationskurven für (a) 0,2L, (b) 0,5L, (c) 1L und (d) 5L

### Schwingungsspektren

Die Schwingungsverluste wurden auch im Fall der Experimente bei 50K ausschließlich in spekulärer Detektionsrichtung aufgenommen, und die Streuebene lag parallel zu der Spiegelebene der (210)-Oberfläche. Die Zählrate der elastisch gebeugten Elektronen lag bei etwa  $10^6$  Elektronen pro Sekunde, die Auflösung bei etwa 12meV. Zur Darstellung der Spektren wurde das Intensitätsmaximum der gestreuten Elektronen wie oben auf 1000 Skaleneinheiten normiert.

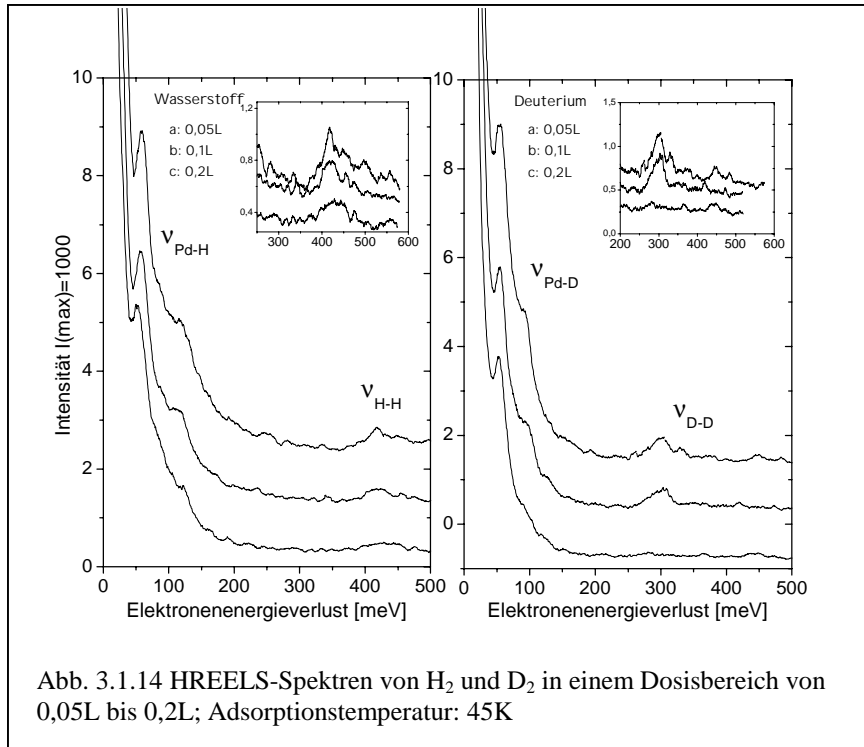


Abb. 3.1.14 HREELS-Spektren von  $H_2$  und  $D_2$  in einem Dosisbereich von 0,05L bis 0,2L; Adsorptionstemperatur: 45K

Die Elektronenenergieverlustmessungen wurden bei einer Substrattemperatur von 50K und einem Dosisbereich von 0,05L bis 5L durchgeführt. Neben einem schmalen Verlust hoher Intensität bei etwa 60meV mit einer schwach ausgeprägten Schulter bei etwa 120meV wurde ein breiter Verlust bei einer Energie von etwa 420 meV beobachtet. Die bei einer Adsorption von Deuterium beobachteten Verlustsignale bei etwa 55meV, 96meV und 300meV zeigen die zu erwartende Isotopenverschiebung und bestätigen somit, daß es sich bei den beobachteten Verlusten um eine Wechselwirkung der Elektronen mit adsorbiertem Wasserstoff und nicht etwa mit Restgasmolekülen handelt. Die Signale bei niedrigen Verlustenergien entsprechen vermutlich der  $\nu''$ - und  $\nu'''$ -Schwingung des Moleküls gegen die Oberfläche. Dem Verlust bei 420meV kann die intramolekulare H-H-Streckschwingung zugeordnet werden. Da die Verlustintensitäten der drei Signale dieselbe Dosisabhängigkeit zeigen, können sie mit einem Adsorptionsplatz korreliert werden.

### 3.1.2. Diskussion

#### 3.1.2.1. Diskussion der Ergebnisse zur atomaren Adsorption

##### *Adsorptionsgeometrie*

Zu Beginn der Diskussion sei noch folgendes zu den experimentellen Ergebnissen ergänzt. Es konnte keine Ausbildung geordneter Adsorptionsphasen, d.h. keine LEED-Überstruktur, beobachtet werden. Dies ist für eine Wasserstoffadsorption auf einer hochkoordinierten Oberfläche jedoch nicht ungewöhnlich. So kann auf einer solchen stark korrigierten Oberfläche die Tiefe der Adsorptionsplätze eine langreichweitige Wechselwirkung der Wasserstoffatome bzw. -moleküle untereinander und damit auch die Ausbildung geordneter Adsorptionsphasen verhindern. In diesem Fall bildet sich ein Gittergas aus. Die Atome besetzen äquivalente Plätze, es existiert aber keine Fernordnung. Aber selbst wenn es zur Ausbildung einer geordneten Adsorptionsphase kommt, können aus Abschirmungseffekten der Substratome und dem ohnehin kleinen Streuquerschnitt der Wasserstoffatome nur intensitätsschwache Zusatzreflexe resultieren und somit die Beobachtung einer Überstruktur unmöglich sein. Sollte eine (1x1)-Überstruktur ausgebildet werden, resultieren daraus keine Zusatzreflexe. Die Identifikation einer solchen Überstruktur ist nur mit Hilfe von  $I(V)$ -Kurven möglich.

Daneben ist auch eine wasserstoffinduzierte Rekonstruktion der Oberfläche denkbar. Allerdings wurde dieser Effekt beim  $H_2/Pd(210)$ -System nicht gefunden.

Für die Pd(100)- [Beh80], Pd(111)- [Beh81] und Pd(110)-Oberfläche [Cat58, He88] konnten jeweils verschiedene Wasserstoffüberstrukturen im LEED beobachtet werden. Für die Pd(110)-Oberfläche ergaben sich zusätzlich Hinweise auf eine Rekonstruktion der Oberfläche. Für die sehr offene Pd(311)-Oberfläche allerdings wurde im LEED ausschließlich eine streifige (1x2)-Phase beobachtet [Fri97]. Erst mit Hilfe von Helium-Streuexperimenten erfolgte eine vollständige Adsorptionsstrukturanalyse. Es wurde möglich, bedeckungsabhängig eine Abfolge von vier verschiedenen Wasserstoffüberstrukturen zu beobachten [Far96].

Im allgemeinen kann auch die Schwingungsspektroskopie (HREELS) Hinweise zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes liefern, ohne daß dazu eine Fernordnung der Adsorbateilchen unbedingt nötig ist. So kann die Schwingungsenergie mit der Koordinationszahl des Adsorptionsplatzes korreliert werden. Aus der Anzahl der Schwingungsverluste kann auf die Symmetrie eines Platzes geschlossen werden. Dies ist mit Hilfe unserer HREEL-Spektren leider nicht möglich. Auch winkelabhängige

Messungen und damit eine Unterscheidung von Impact- und dipolaktivierter Schwingungen war nicht möglich. Die Intensitäten der Schwingungsverluste in *off-spekular*-Richtung waren zu schwach und konnten nicht detektiert werden.

Die von uns in spekulärer Richtung gemessenen Verlustenergien von 50meV und 95meV lassen sich dennoch mit den Verlustenergien, die für die Wasserstoffadsorption auf anderen Palladium-Einkristalloberflächen gemessen wurden, vergleichen. So wurden für das H/Pd(111)-System zwei Verluste bei 96meV und 124meV gemessen und einer Schwingung des Wasserstoffatoms parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche zugeordnet [Con86]. Die Autoren vermuten eine Adsorption von atomarem Wasserstoff in einen dreifachkoordinierten Platz.

Nach Ausbildung einer  $c(2 \times 2)$ -Phase auf der Pd(100)-Oberfläche wird ein Schwingungsverlust bei 64meV detektiert und der atomaren Adsorption in einen vierfachkoordinierten Muldenplatz zugeordnet [Nyb82]. Für die nicht rekonstruierte Pd(110)-Oberfläche werden bei einer Bedeckung von weniger als einer Monolage Wasserstoff zwei Verluste bei 98meV und 120meV beobachtet [Ell98]. Dabei wird ebenfalls angenommen, daß diese Verluste mit hochkoordinierten Adsorptionsplätzen korrespondieren.

Eine Zuordnung von möglichen Adsorptionsplätzen auf der Pd(210)-Oberfläche für die drei atomaren  $\beta$ -Zustände ist jedoch schwierig. Es werden nur zwei Signale beobachtet. Beide liegen im Energiebereich der H-Substrat-Schwingung hochkoordinierter Adsorptionsplätze. Die (210)-Oberfläche bietet eine Anzahl solch hochkoordinierter Plätze: einen vierfachkoordinierten Muldenplatz und zwei dreifachkoordinierte (111)-Mikrofacettenplätze pro Einheitszelle. Eine Interpretationsmöglichkeit für die Beobachtung von nur zwei Verlustsignalen im HREELS bei drei Desorptionssignalen in den TD-Spektren ist die Ähnlichkeit der zwei dreifachkoordinierten Plätze. Bei der geringen Auflösung des Spektrometers könnte die Beobachtung verschiedener energetisch zueinander sehr nahe liegender Signale ähnlich koordinierter Plätze unmöglich sein. Es sollte ein breites Signal resultieren. Durch Vergleich der HREELS-Verluste mit den TD-Signalen in Abhängigkeit der Dosis korrespondiert der Verlust bei 50meV mit dem  $\beta_3$ -Zustand und der Verlust bei 95meV mit dem  $\beta_2$ -Zustand bzw. mit den  $\beta_2$ - und  $\beta_1$ -Zuständen. Eine eindeutige Identifizierung der Adsorptionsplätze ist jedoch mittels HREELS nicht möglich. Dazu sollen Rechnungen der Arbeitsgruppe von A. Groß dienen (siehe dazu die Diskussion in Kapitel 6). Hiernach werden dem  $\beta_3$ - und  $\beta_1$ -Zustand die dreifachkoordinierten (111)-Mikrofacettenplätze B und C und dem  $\beta_2$ -

Zustand der vierfachkoordinierte Muldenplatz A zugeschrieben (siehe dazu Abb. 3.1.15).

### **Adsorptionsenergetik**

Für die geschlossenen Oberflächen Pd(111) und Pd(100) wird in den TD-Spektren die Desorption aus nur einem Zustand [Beh80], für die offenere Pd(110)-Oberfläche die Desorption aus zwei Zuständen beobachtet [Cat83, Con74]. Für die sehr offene Pd(311)-Oberfläche hingegen werden, wie auch von uns für das  $H/Pd(210)$ -System beobachtet, Hinweise auf die Existenz einer Vielzahl verschiedener Adsorptionszustände gefunden [Fri97]. Eine stark korrogierte Oberfläche bietet für das sehr kleine Wasserstoffatom eine große Anzahl von Zuständen unterschiedlicher Koordination.

Die von uns nach Redhead abgeschätzten Bindungsenergien von  $49\pm 4$  kJ/mol,  $59\pm 4$  kJ/mol und  $74\pm 4$  kJ/mol für den  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - bzw.  $\beta_3$ -Zustand, sind typische Werte für eine Wasserstoffadsorption auf einer Übergangsmetalloberfläche.

So wurde für das  $H_2/Pd(100)$ -System eine Desorptionsenergie von  $\sim 100$  kJ/mol gefunden [Beh80]. Für die Wasserstoffadsorption auf der Pd(110)-Oberfläche ergab sich entsprechend eine Energie von  $\sim 85$  kJ/mol [Cat83].

Auch die von uns gemessene Austrittsarbeitserhöhung von bis zu 170 mV stimmt mit der anderer  $H_2/Pd$ -Systeme überein. So wird in allen Fällen eine positive Austrittsarbetsänderung um 200 mV beobachtet. Die Werte für die wasserstoffinduzierte Austrittsarbetsänderung der Pd(111)-, Pd(100)- und Pd(110)-Oberfläche betragen 180 mV, (170-200) mV und 220 mV. Es ist also festzustellen, daß das Wasserstoffatom negativ polarisiert adsorbiert.

### 3.1.2.2. Diskussion der Ergebnisse zur molekularen Adsorption

Bei einer Substrattemperatur von 50K trat eine Adsorption in zwei molekulare Zustände ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ) auf. Die Desorptionsenergien beider Zustände liegen im Bereich zwischen 15 und 25 kJ/mol. Die Besetzung der  $\gamma$ -Zustände induziert eine deutliche Austrittsarbeiterniedrigung von bis zu  $-450\text{mV}$ ; damit ist molekular adsorbierter Wasserstoff positiv polarisiert. Aus den  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven ergibt sich eine vollständige Besetzung des  $\gamma_1$ -Zustandes bei  $0,175L H_2$  und des  $\gamma_2$ -Zustandes bei  $0,35L H_2$ . Hinweise auf die molekulare Natur der  $\gamma$ -Zustände sind die beobachtete Desorptionskinetik 1. Ordnung sowie die Abwesenheit eines HD-Desorptionssignals in  $H_2/D_2$ -Austauschexperimenten. Daneben konnte im HREELS die intramolekulare H-H-Streckschwingung beobachtet und damit die Existenz eines intakten  $H_2$ -Moleküls auf der Pd(210)-Oberfläche nachgewiesen werden.

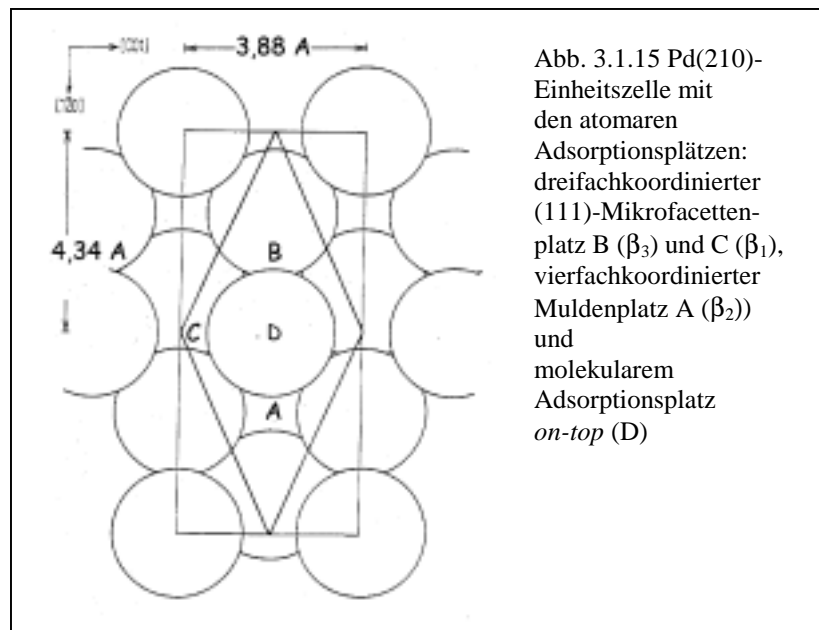
Die H-H-Streckschwingung des adsorbierten  $H_2$ -Moleküls zeigt im Vergleich mit einer Schwingungsanregung für das Gasphasenmolekül bei  $516\text{meV}$  eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Energien [Mår86]. Dies und die im TDS beobachteten relativ hohen Desorptionstemperaturen sind klare Hinweise auf eine gegenüber der Physisorption erhöhte Bindungsstärke. Ein reiner Physisorptionszustand sollte nur für Substrattemperaturen kleiner als 20K bevölkert werden und im HREELS eine zu vernachlässigende kleine Energieverschiebung der  $\nu_{H-H}$ -Schwingung bewirken.

Wie bereits im TDS beobachtet, wird die Wasserstoff-Metall-Bindung mit höherer Bedeckung aufgrund der steigenden repulsiven Wechselwirkung geschwächt. Anhaltspunkte dafür ergaben sich auch im HREELS. Mit Erhöhung der Dosis von  $0,5L$  auf  $5L$  wird der  $\nu_{H-H}$ -Verlust um mindestens  $5\pm 3\text{meV}$  zu höheren Energien verschoben. Aus der Schwächung der Wasserstoff-Metall-Bindung resultiert also eine Stärkung der H-H-Bindung des Moleküls.

Die Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen von A.-S. Mårtensson zu dem  $H_2/Ni(510)$ -System gut überein [Mår86]. Der dort mit dem molekularen Chemisorptionszustand korrespondierende H-H-Streckschwingungsverlust bei  $398\text{meV}$  und das TD-Signal bei einer Desorptionstemperatur von 120K deuten, verglichen mit den von uns beobachteten  $\gamma$ -Zuständen, auf eine noch stärkere Wasserstoff-Metall-Bindung hin. A.-S. Mårtensson detektiert zudem einen weiteren  $H_2$ -Biegeschwingungsverlust bei  $20\text{meV}$ . Es ist möglich, daß eine solche Anregung auch für das  $H_2/Pd(210)$ -System erlaubt ist, der dazugehörige Verlust jedoch unter der



Flanke des Signals der elastisch gestreuten Elektronen verschwindet. Die Anzahl der dipolaktiven Schwingungen ist somit nicht zu bestimmen. Die Isotopenverschiebung der intramolekularen Streckschwingung entspricht mit  $\nu_{H-H}/\nu_{D-D}=1,4$  dem zu erwartenden Wert. Für die  $\nu''$  und  $\nu'''$ -Schwingungen sind die Isotopenverschiebungen mit  $\nu''_{H_2}/\nu''_{D_2}=1,1$  und  $\nu'''_{H_2}/\nu'''_{D_2}=1,26$  kleiner als erwartet. Dies wurde auch von A.-S. Mårtensson beobachtet und kann mit der Überlagerung der Grundschwingungen zu den Obertönen  $2\nu''$  bzw.  $2\nu'''$  erklärt werden.



Neben den  $H_2$ -Verlusten konnte A.-S. Mårtensson auch Verluste deutlich geringerer Intensität beobachten und atomar adsorbiertem Wasserstoff zuordnen. Bei den HREELS-Messungen für das  $H_2/Pd(210)$ -System bei 100K werden zwei Verluste bei 55meV und 90meV beobachtet und der atomaren Adsorption zugeschrieben. Diese waren bei 50K nicht sichtbar. Allerdings ist dies kein Hinweis darauf, daß bei 50K keine atomare Adsorption erfolgt. Die Verluste von atomar adsorbiertem Wasserstoff können aufgrund ihrer geringen Intensität und deren energetischen Lage von den Verlusten von molekular adsorbiertem Wasserstoff u.U. nicht separiert beobachtet werden.

Auch hier ermöglichen die experimentellen Beobachtungen keine eindeutige Zuordnung der Adsorptionsplätze. Rechnungen von M. Lischka aus der Arbeitsgruppe von A. Groß zufolge adsorbiert der Wasserstoff *on top* auf den Palladiumatomen der 1. Lage (Platz D). Die Zustände  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bzw. deren unterschiedliche Desorptionsenergie resultieren aus einer unterschiedlichen Vorbedeckung an atomarem Wasserstoff (siehe dazu Kapitel 6).