

## **4. Zur konkurrierenden Adsorption von atomarem ( $\beta$ ) und molekularem ( $\gamma$ ) Wasserstoff**

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen wurden teilweise für das H/Pd(210)-, teilweise für das H/Ni(210)-System durchgeführt. Die folgenden Betrachtungen zur konkurrierenden atomaren und molekularen Adsorption von Wasserstoff gelten für beide Systeme.

### **4.1. Das $\gamma/\beta$ -Besetzungsverhältnis**

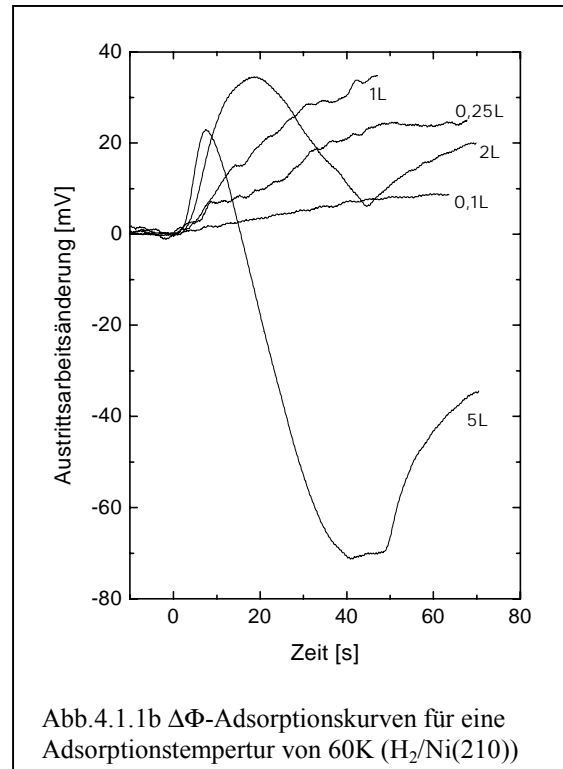
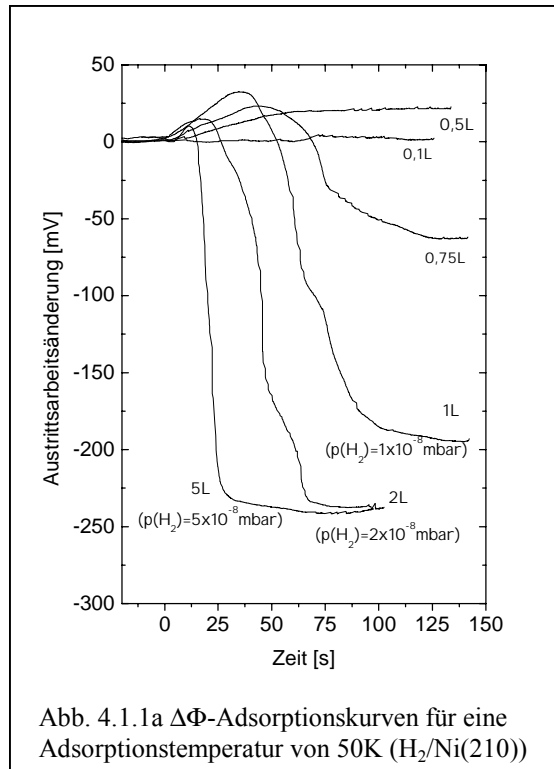
#### **4.1.1. Das grundsätzliche Problem**

In den Kapiteln 3.1. und 3.2. wurde die Wasserstoffadsorption auf den fcc(210)-Oberflächen von Palladium und Nickel bei 100K und 50K beschrieben und dabei gezeigt, daß sowohl die atomaren als auch die molekularen Zustände bevölkert werden. Bei 100K kann eine stabile molekulare Adsorption nicht stattfinden, und es werden allein die atomaren Zustände besetzt. Durch Wahl der Adsorptionstemperatur ist es somit möglich, diese gesondert zu untersuchen. Bei 50K hingegen werden sowohl die molekularen ( $\gamma$ ) als auch die atomaren ( $\beta$ ) Chemisorptionszustände besetzt. Das Besetzungsverhältnis beider Spezies ist jedoch nur schwer zu ermitteln. Grund dafür ist, daß sich in den  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven die  $\beta$ -induzierte Erhöhung mit der  $\gamma$ -induzierten Erniedrigung der Austrittsarbeit überlagert. Zum anderen ist das Thermodesorptionsexperiment destruktiv. Die in den TD-Spektren beobachteten Intensitätsverhältnisse der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Signale spiegeln nicht unbedingt die Adsorptionssituation wider, da während der Temperaturerhöhung neben einer Desorption aus den  $\gamma$ -Zuständen auch die thermisch aktivierte Dissoziation der Moleküle und damit der Transfer von  $\gamma$ -Wasserstoff in  $\beta$ -Zustände möglich ist. Schließlich sind im HREELS-Experiment aufgrund der geringen Auflösung die  $\nu_{\text{H-Pd}}$  von den  $\nu_{\text{H}_2\text{-Pd}}$ -Verlustsignalen nicht unterscheidbar.

Das Verhalten der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven in Abbildung 4.1a und 4.1b legt nahe, daß das  $\beta/\gamma$ -Besetzungsverhältnis sowohl temperatur- als auch druckabhängig ist. Ob diese Annahme richtig ist, soll nun anhand einer Reihe verschiedener Thermodesorptions- und  $\Delta\Phi$ -Experimente geprüft werden.

#### 4.1.2. Wasserstoffinduzierte Austrittsleistungsänderung während der Adsorption

Die in Abbildung 4.1.1a gezeigte Kurvenschar wurde bereits in Kapitel 3.2. im Rahmen der Messungen zur Beschreibung des reinen  $H_2/Ni(210)$ -Systems vorgestellt und verwendet. Es sei erinnert, daß die Adsorption von atomarem Wasserstoff die Austrittsarbeit erhöht, molekularer Wasserstoff die Austrittsarbeit dagegen *erniedrigt*.



Gemessen wurde die Änderung der Austrittsarbeit während der Adsorption bei einer Substrattemperatur von 50K. Bei den Messungen der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven in Abbildung 4.1.1b wurde der Wasserstoff bei 60K angeboten.

Die Unterschiede sind offensichtlich: Bei 50K wird bis zu einer Dosis von 0,5L nur eine geringfügige Austrittsarbeitserhöhung von maximal 25mV beobachtet. Bereits für 0,75L  $H_2$  sinkt die Austrittsarbeit unter den Wert der reinen Oberfläche. Ab einer Dosis von 2L  $H_2$  wird auf der Ni(210)-Oberfläche die maximale Austrittsarbeiterniedrigung von bis zu 250mV beobachtet.

Bei 60K finden wir für kleine Dosen eine Austrittsarbeitserhöhung auf bis zu ca. 40mV. Ab einer Dosis von 2L wird in der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve eine Steigungsumkehr beobachtet, und bei einer Dosis von 5L sinkt die Austrittsarbeit unter den Wert der reinen Oberfläche ab. Dabei wird eine  $\Delta\Phi$ -Erniedrigung von nur 70mV erreicht. Die Austrittsarbeit steigt mit Beendigung des Dosierens, also mit sinkendem

Wasserstoffpartialdruck in der Kammer, wieder an. Dieser Effekt ist bereits für eine Dosis von 1L bzw. bei einer Exposition von  $1 \times 10^{-8}$  mbar zu beobachten, obwohl hier insgesamt nur eine positive Austrittsarbetsänderung vorliegt.

Offensichtlich werden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen die molekularen und atomaren Zustände in unterschiedlichen Verhältnissen besetzt. Bei 60K sind die molekularen Zustände bereits so instabil, daß sie bei sinkendem  $H_2$ -Partialdruck in der Kammer, also mit Beendigung des Dosierens, sofort entvölkert werden. Der Anstieg der  $\Delta\Phi$ -Kurve bei einer Temperatur von 60K und einer Dosis von 1L (Abb. 4.1.4 (d)) zeigt, daß auch bei Beobachtung einer Austrittsarbeitserhöhung bereits neben atomaren Zuständen in kleinerem Maße auch molekulare Zustände besetzt werden. Die Überlagerung der von molekularem Wasserstoff hervorgerufenen Erniedrigung und der von atomarem Wasserstoff hervorgerufenen Erhöhung führt hier insgesamt zu einem positiven  $\Delta\Phi$ -Wert.

Bei einer Substrattemperatur  $T \leq 50K$  sollte die Adsorption von  $H_2$  in die molekularen Zustände stabil sein. In den TD-Experimenten desorbiert der Wasserstoff aus den  $\gamma$ -Zuständen in einem Temperaturbereich von 60K bis 100K. Aber auch hier beobachten wir für kleine Dosen eine Austrittsarbeitserhöhung und damit zumindest partiell eine Besetzung der atomaren Zustände. Die beobachtete Austrittsarbeitserhöhung von 25mV entspricht etwa einer Besetzung von einem Zehntel der  $\beta_3$ -Plätze. Da sich aber der Einfluß der  $\gamma$ - und  $\beta$ -Zustände auf die Austrittsarbeit summiert und die einfache Annahme einer sukzessiven Besetzung der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zustände nicht zulässig ist, kann die  $\Delta\Phi$ -Erhöhung von 25mV nicht in solcher Weise interpretiert werden. Wir können lediglich die Aussage machen, daß bei 50K neben der molekularen auch die atomare Adsorption erfolgt.

### 4.1.3. Die Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption und Desorption

Das Problem der Bestimmung des Besetzungsverhältnisses der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zustände während der Adsorption kann auch mittels der  $\Delta\Phi$ -Adsorptions- und  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve für die Sättigungsdosis von 5L für das  $H_2/Pd(210)$ -System veranschaulicht werden. Wird der Oberfläche bei 50K Wasserstoff angeboten, fällt die Austrittsarbeit steil um etwa 370meV ab. Diese rasche Abnahme deutet auf eine hohe Adsorptionsgeschwindigkeit und damit auf einen hohen Haftkoeffizienten für molekularen Wasserstoff hin. Die Sättigung erfolgt bereits nach etwa 1L, und es ist ein

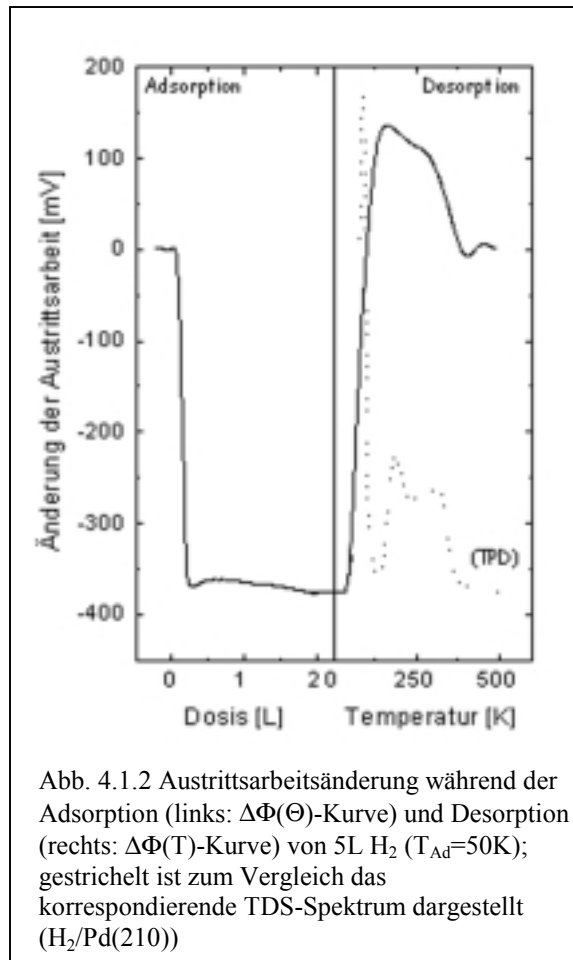


Abb. 4.1.2 Austrittsärbeitsänderung während der Adsorption (links:  $\Delta\Phi(\Theta)$ -Kurve) und Desorption (rechts:  $\Delta\Phi(T)$ -Kurve) von 5L  $H_2$  ( $T_{Ad}=50K$ ); gestrichelt ist zum Vergleich das korrespondierende TDS-Spektrum dargestellt ( $H_2/Pd(210)$ )

flaches Minimum in der Adsorptionskurve zu beobachten. Diese Kurvenform wird auch für die Dipole adsorbierter Edelgase oder Alkalimetallatome gefunden. Mit Ausbildung der Monolage kommt es aufgrund der räumlichen Nähe zu einer elektronischen Wechselwirkung der Adsorbat-Substrat-Komplexe untereinander und damit zur Depolarisierung der Einzeldipole. Das von uns beobachtete Minimum in der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve kann somit mit der Ähnlichkeit der geschlossenen Elektronenstruktur des  $1\sigma_g$ -MO des Wasserstoffs mit dem  $1s^2$ -Orbital des Heliumatoms erklärt werden.

Wird bei einer vollbelegten Oberfläche die Temperatur linear erhöht und simultan die Austrittsarbeitänderung aufgezeichnet, resultiert die  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve. Zur Aufnahme der in Abbildung 4.1.2 rechts gezeigten Kurve wurde die Temperatur mit einer Rate von 1K/sec auf bis zu 400K gesteigert. Wird die Temperatur von etwa 50K auf etwa 150K erhöht, steigt die Austrittsarbeit mit Depopulation der  $\gamma$ -Zustände nicht nur bis zum Wert der reinen Oberfläche, sondern um etwa 420mV auf bis zu +150mV an. Dieser  $\Delta\Phi$ -Wert entspricht tatsächlich einer vollständigen Besetzung der  $\beta_3$ - und  $\beta_2$ -Zustände. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur auf bis zu 400K desorbieren Teilchen aus den  $\beta$ -Zuständen, und die Austrittsarbeit der reinen Pd-Oberfläche wird wieder erreicht. Doch wann erfolgt die Besetzung der  $\beta$ -Zustände? Werden während der Adsorption  $\beta$ -Zustände und  $\gamma$ -Zustände simultan besetzt, setzt sich die Austrittsarbeitserniedrigung von 370mV aus einer Superposition der  $\beta$ -induzierten  $\Delta\Phi$ -Erhöhung und  $\gamma$ -induzierten  $\Delta\Phi$ -Erniedrigung zusammen. Werden hingegen während der Desorption  $H_2$ -Moleküle teilweise thermisch dissoziiert, würde die Austrittsarbeitserhöhung von 420mV nicht nur aus der Depopulation der  $\gamma$ -Zustände, sondern auch aus dem Transfer von Teilchen aus den  $\gamma$ -Zuständen in die  $\beta$ -Zustände resultieren.

Die  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven für kleine Dosen deuten auf eine *gleichzeitige* molekulare und atomare Adsorption von Wasserstoff hin: Die anfänglich geringe Austrittsarbeitserhöhung spricht für eine atomare Adsorption; diese ist aber viel zu klein, als daß wir auf eine sukzessive Besetzung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zuständen schließen können. Die  $\Delta\Phi$ -Adsorptionsserien in Abbildung 4.1.1a und 4.1.1b belegen hingegen die Temperaturabhängigkeit des  $\beta/\gamma$ -Besetzungsverhältnisses. Damit bestätigt sich, daß die Wasserstoffdissoziation ein thermisch aktivierter Prozeß und ein zu der direkten Desorption alternativer Reaktionskanal ist.

Das heißt, die  $\beta$ -Zustände werden sowohl direkt während der Adsorption als auch indirekt aus den  $\gamma$ -Zuständen während der Desorption besetzt. Eine quantitative Aussage über das  $\beta/\gamma$ -Besetzungsverhältnis und damit über die Austrittsarbeitserniedrigung bei Population der  $\gamma$ -Zustände war leider nicht möglich. Die dazu durchgeführten Messungen der Austrittsarbeit bei verschiedenen  $H_2$ -Partialdrücken und Probertemperaturen waren aufgrund einer nur ungenügenden Reproduzierbarkeit nicht aussagekräftig.

Zum Ende sei noch angemerkt, daß die H-induzierte Änderung der Austrittsarbeit bei einer konstanten Adsorptionstemperatur von 50K nicht vom  $H_2$ -Partialdruck abhängt. Das Besetzungsverhältnis ist also temperaturabhängig aber nicht druckabhängig (siehe dazu Abb. 4.1.3).

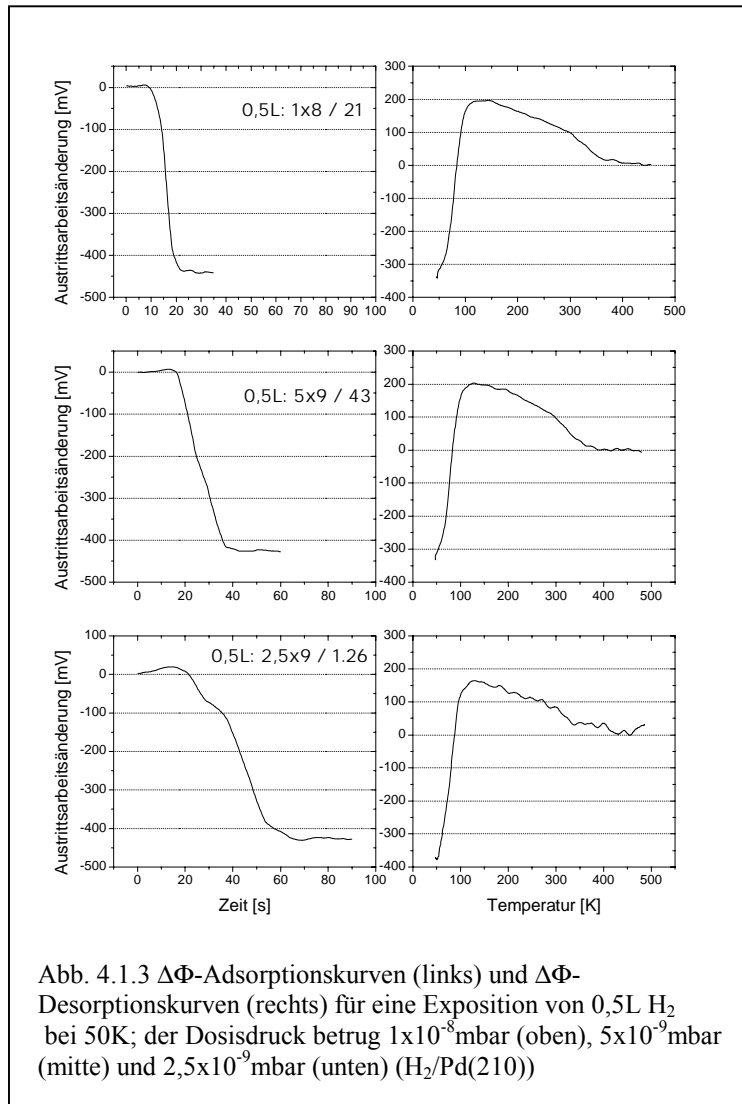
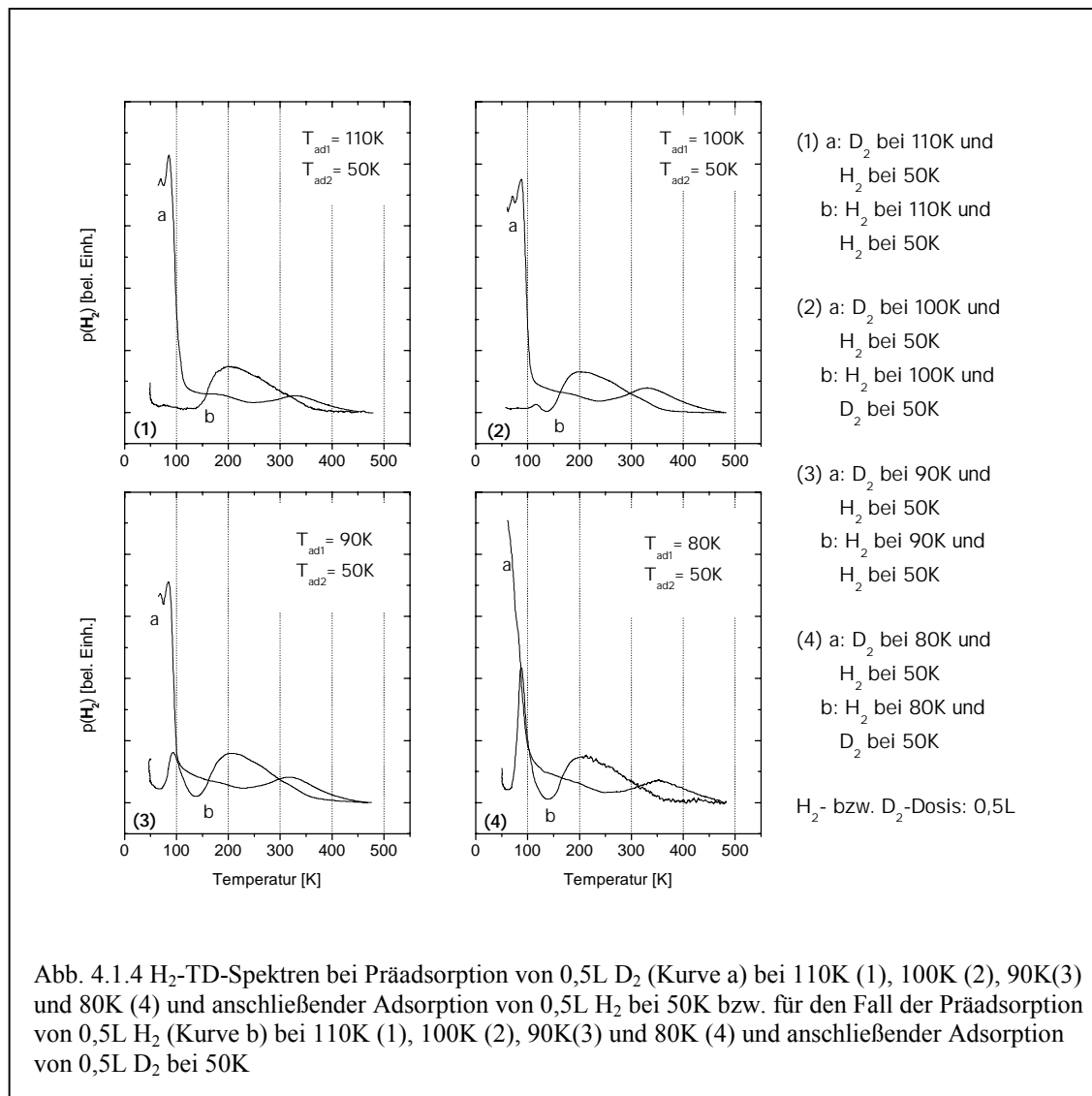


Abb. 4.1.3  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven (links) und  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven (rechts) für eine Exposition von 0,5L  $H_2$  bei 50K; der Dosisdruck betrug  $1 \times 10^{-8}$  mbar (oben),  $5 \times 10^{-9}$  mbar (mitte) und  $2,5 \times 10^{-9}$  mbar (unten) ( $H_2/Pd(210)$ )

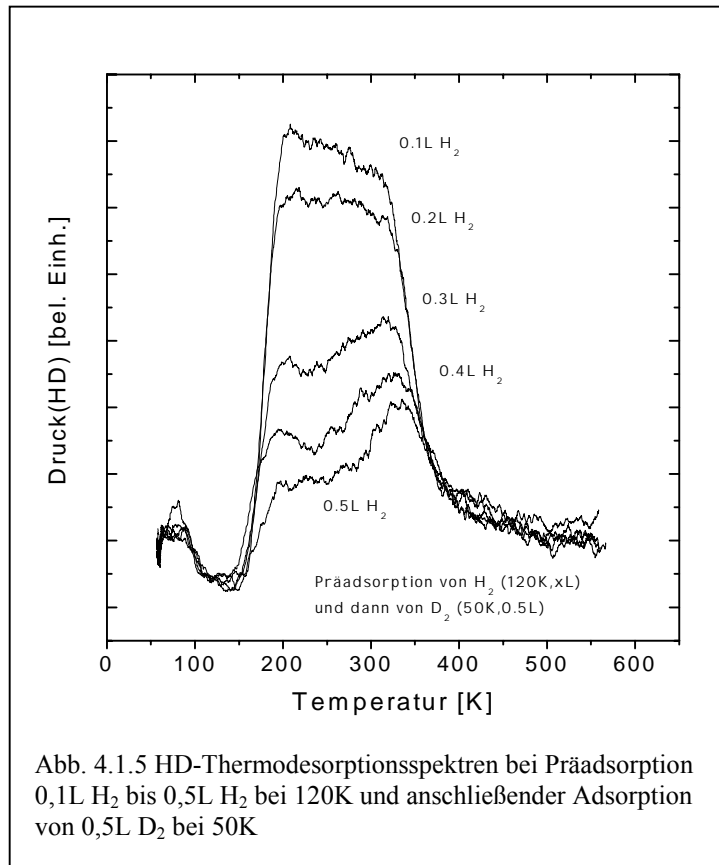
#### 4.1.4. H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Isotopenaustauschexperimente

Zum besseren Verständnis der konkurrierenden Besetzung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zuständen können auch Isotopen-Substitutionsexperimente dienen. Wasserstoff und Deuterium wurden bei unterschiedlichen Temperaturen und in unterschiedlicher Reihenfolge dosiert. Die Desorption der Massen 2(H<sub>2</sub>), 3(HD) und 4(D<sub>2</sub>) wurde massenspektrometrisch verfolgt. Als Probe diente hierzu der Pd(210)-Kristall.



In Abbildung 4.1.4 sind vier Desorptionsspektrenpaare exemplarisch dargestellt. Es wurde 0,5L Wasserstoff (Graph a) bzw. Deuterium (Graph b) bei einer höheren Temperatur (110K (Bild 1), 100K (Bild 2), 90K (Bild 3), 80K (Bild 4)) präadsorbiert und anschließend 0,5L der anderen Gasart bei 50K nachadsorbiert. Dabei entspricht die Dosis von 0,5L der  $\beta$ -Sättigungsdosis bei 100K bzw. der Sättigungsdosis sowohl der  $\beta$ - als auch der  $\gamma$ -Zustände bei 50K. Nach Beendigung beider Dosieretappen wurde ein H<sub>2</sub>-

Desorptionsspektrum aufgenommen. Es zeigt sich deutlich, daß für eine Präadsorptionstemperatur von 110K und 100K kein Austausch zwischen den atomaren  $\beta$ - und molekularen  $\gamma$ -Zuständen stattfindet. Wurde die Oberfläche zuerst mit Deuterium belegt, adsorbierte Wasserstoff ausschließlich in die  $\gamma$ -Zustände. Eine  $H_2$ -Desorption aus den  $\beta$ -Zuständen war unter diesen Bedingungen nicht zu beobachten.



Dies ist ein Hinweis darauf, daß zur Dissoziation aktive Plätze zur Verfügung stehen müssen. Durch die vollständige Besetzung der  $\beta$ -Plätze mit Deuterium ist die Wasserstoffdissoziation offenbar inhibiert. Bei einer umgekehrten Adsorptionsreihenfolge (0,5L  $H_2$  bei 50K und 0,5L  $D_2$  bei 110K bzw. 100K) desorbiert Wasserstoff ausschließlich aus den  $\beta$ -Zuständen und Deuterium aus den  $\gamma$ -Zuständen.

Wird die Präadsorptionstemperatur auf 90K bzw. 80K reduziert, dissoziiert die präadsorbierte Spezies nur unvollständig und besetzt teilweise auch die molekularen  $\gamma$ -Zustände. Bei einer Präadsorption von Wasserstoff (Graph b) wird in den  $H_2$ -TD-Spektren das  $\gamma$ -Signal beobachtbar. Es ist also festzustellen, daß die molekularen und atomaren Zustände *unabhängig voneinander* besetzt werden.



Daneben wurde auch die Präadsorptionsdosis variiert. Die in Abbildung 4.1.5 gezeigten HD-Thermodesorptionsspektren resultieren aus einer Präadsorption von Wasserstoff in einem Dosisbereich zwischen 0,1L und 0,5L bei 120K und anschließender Adsorption von 0,5L Deuterium bei 50K. Das beobachtete HD-Signal resultiert aus einer Dissoziation von Deuterium und Wasserstoff und Rekombination zu HD in den  $\beta$ -Zuständen. Mit steigender Wasserstoffdosis wird das HD-Signal insgesamt immer kleiner. Es wird ein immer größerer Anteil der  $\beta$ -Zustände bereits während der Präadsorption von Wasserstoff besetzt. Den bei 50K nachadsorbierten Deuteriummolekülen steht ein immer geringerer Anteil an freien atomaren Adsorptionsplätzen zur Dissoziation zur Verfügung. Auffallend ist die sich ändernde Struktur des HD-Signals. Die relative  $\beta_3$ -Intensität wird mit steigender Wasserstoffdosis größer. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Dissoziation der  $D_2$ -Moleküle aus dem  $\gamma$ -Zustand vor allem in den  $\beta_3$ -Zustand erfolgt.

## **4.2. UV-Photoelektronenemissionsmessungen (UPS) für das $H_2/Pd(210)$ -System**

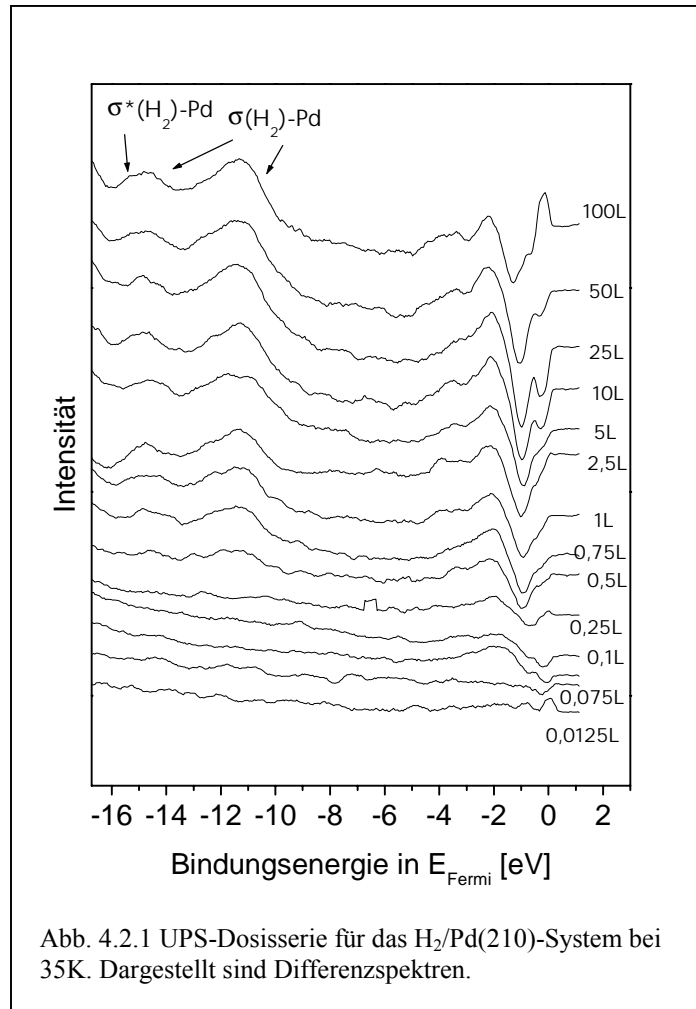
Die Photoemissionsmessungen wurden im Elektronenspeicherring der Forschungsanlage BESSY I durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einer dort bereitgestellten UHV-Kammer am TGM2-Strahlrohr (Toroid-Gitter-Monochromator, Energiebereich: 6–200eV). Der verwendete Manipulator besaß als Kühlsystem einen geschlossenen zweistufigen Helium-Kaltkopf, mit dessen Hilfe die Probe bis auf Temperaturen von 30K herabgekühlt werden konnte.

### **4.2.1. UV-Photoelektronenemissionsspektren (Dosisserie)**

Es wurden für einen Dosisbereich zwischen 0,01L und 100L Photoelektronenemissionsspektren bei einer Photonenenergie von 22eV aufgenommen (siehe Abb. 4.2.1 und Abb. 4.2.2). Die Energien 22eV und 24eV haben sich als optimal erwiesen: Zum einen tritt bei diesen Energien die d-Bandstruktur deutlich hervor, zum anderen weisen die Spektren bei diesen Anregungsenergien im Bereich der zu erwartenden Wasserstoffzustände keine Substrat-Bandemission auf. Die Probe wurde vor Beginn jeder Messung zwecks Desorption von Kontaminationen schnell auf 600K erwärmt und anschließend auf 30K abgekühlt. Daraufhin wurde die entsprechende Dosis an Wasserstoff angeboten und die Probe vermessen. Der Einfluß der Wasserstoffadsorption auf die Form des Spektrums ist so gering, daß als Darstellung Differenzspektren gewählt werden müssen. Dazu wird von den Spektren der bedeckten Oberfläche jeweils das Spektrum der reinen Oberfläche subtrahiert. Positive Signale zeigen somit allgemein von Wasserstoff induzierte Bindungszustände an. Negative Signale entsprechen elektronischen Energieniveaus der reinen Oberfläche, denen Elektronendichte entzogen bzw. deren energetische Lage verschoben ist.

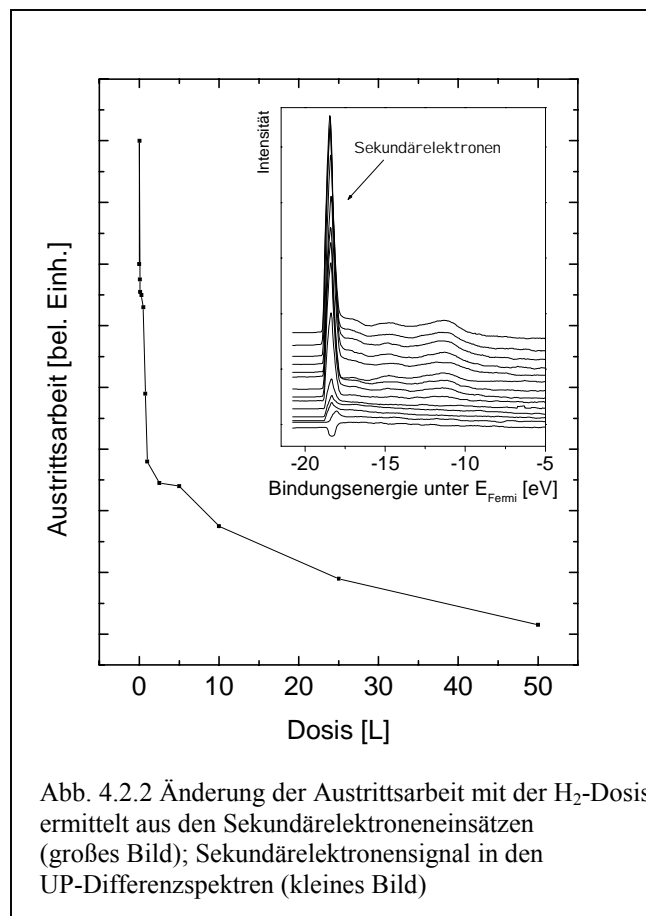
Neben einer deutlichen Änderung in der d-Bandzustandsdichte sind bei einer Proben temperatur von 50K zwei wasserstoffinduzierte Signale in einem Energiebereich zwischen -11eV und -15eV unter  $E_F$  zu beobachten. Beide Signale bilden sich ab einer Dosis von 0,5L  $H_2$  aus.

In einem Energiebereich zwischen  $-0,5\text{eV}$  und  $-1\text{eV}$  werden Pd-d-Zustände spezifisch entvölkert. So ist ein negatives Signal bei  $-1,05\text{eV}$  mit einer Schulter bei  $-0,2\text{eV}$  zu beobachten. Mit steigender Dosis entwickelt sich aus der Schulter ein zweites negatives Signal. Es ist ab einer Dosis von 10L deutlich erkennbar und bei einer Dosis von 25L maximal. Gleichzeitig wachsen energetisch tieferliegende d-Zustände heraus: So werden zwei positive Signale bei  $-2\text{eV}$  und  $-3,2\text{eV}$  detektiert.



Besonders wichtig ist aber, daß neue Photoemissionszustände bei  $-11,3\text{eV}$  und  $-14,7\text{eV}$  auftreten. Das Signal bei  $-11,3\text{eV}$  besitzt eine Schulter bei  $-12,3\text{eV}$ . All diese Signale sind von molekular adsorbiertem Wasserstoff induziert und resultieren aus der Wechselwirkung des bindenden  $\text{H}_2\text{-}\sigma\text{-MO}$  und des antibindenden  $\text{H}_2\text{-}\sigma^*\text{-MO}$  mit dem Pd-d-Band. Danach sollte dem energetisch höher liegenden Signal bei  $-11,3\text{eV}$  und  $-12,3\text{eV}$  der  $\sigma(\text{H}_2)\text{-Pd}$ -Bindungszustand zugeordnet werden. Hier können zwei Elektronen entgegengesetzter Spinorientierung emittiert werden. Das energetisch tieferliegende Signal bei  $-14,7\text{eV}$  resultiert aus der Emission von Elektronen aus dem  $\sigma^*(\text{H}_2)\text{-Pd}$ -Bindungszustand.

Es ist möglich, die Änderung der Austrittsarbeit bei Adsorption aus der energetischen Lage der Sekundärelektronenflanke der UP-Spektren zu ermitteln. Eine wasserstoffinduzierte Austrittsarbeitserhöhung bewirkt ein Schmalwerden des Gesamtspektrums und eine Verschiebung der Sekundärelektronenflanke zu höheren Energien (gemäß  $h\omega = e_0\Phi + E_{\text{Kin}} + E_{\text{Bnd}}$ ), was ein negatives Signal im Differenzspektrum hervorruft. Induziert der Wasserstoff eine Austrittsarbeiterniedrigung, resultiert eine Verschiebung der Sekundärelektronen zu niedrigeren Energien, und es ist ein positives Signal zu beobachten. In Abbildung 4.2.2 ist die Dosisabhängigkeit der Intensität des



Sekundärelektronensignals im Differenzspektrum aufgetragen. Die Austrittsarbeit ist hiernach für eine Dosis von 0,0125L positiv, fällt aber bereits ab einer Dosis von 0,025L steil ab. In einem Dosisbereich zwischen 2,5L und 5L durchläuft die Kurve ein Minimum und fällt anschließend mit geringerer Steigung weiter ab.

### ***Interpretation***

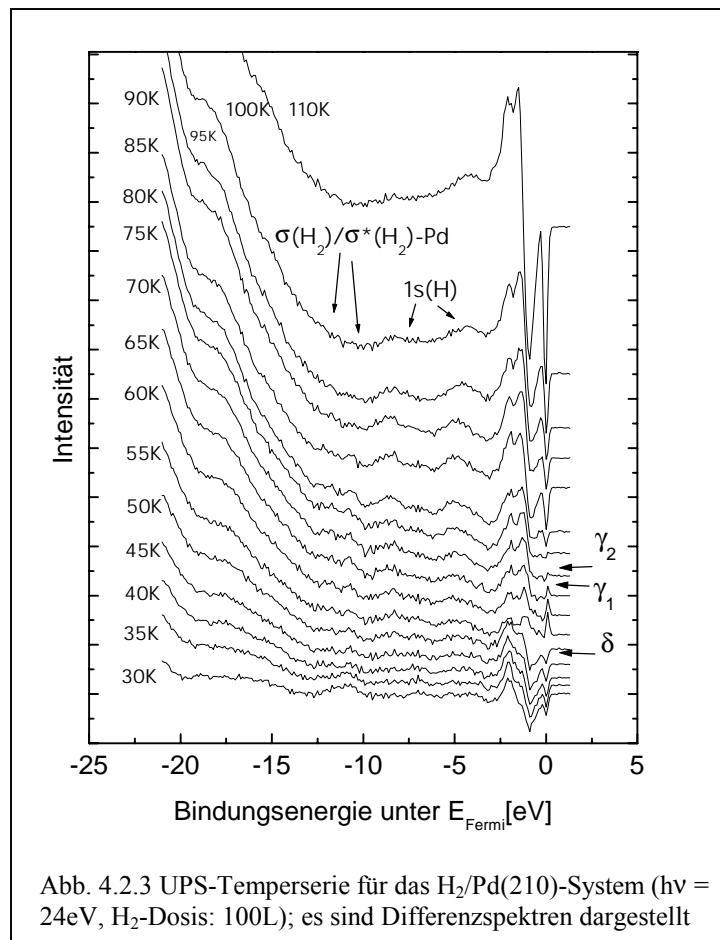
Die beschriebene Ladungsdichteänderung im d-Band deutet auf einen  $\sigma$ -Donor/ $\sigma^*$ -Akzeptor-Synergismus nach dem Dewar-Chatt-Duncanson bzw. Blyholder-Bindungsmodell hin. Koppeln die Molekülorbitale des Wasserstoffmoleküls an die d-Zustände der Pd-Oberfläche an, liefert das H<sub>2</sub>-Molekül Elektronen aus dem besetzten  $\sigma$ -MO an die unbesetzten Pd-d-Zustände. Die d-Zustände des Metalls transferieren wiederum Ladungsdichte an das unbesetzte H<sub>2</sub>- $\sigma^*$ -MO.

Zur Interpretation der der molekularen Adsorption von Wasserstoff zugeordneten Photoemissionssignale zwischen  $-10\text{eV}$  und  $-15\text{eV}$  sollen UPS-Untersuchungen zu molekularem Wasserstoff auf den Edelmetallen Kupfer und Gold bei einer Temperatur von 4K herangezogen werden [Ebe82]. Die Autoren ordnen den physisorbierten Molekülen einen Photoemissionszustand bei  $-9,2\text{ eV}$  zu. In diesem Fall besteht keine chemische Wechselwirkung zwischen den H<sub>2</sub>-MOs und den Metallelektronenzuständen. Wie für stärker wechselwirkende Wasserstoffmoleküle zu erwarten, beobachten wir das  $\sigma(\text{H}_2)$ -Pd-Signal in einem niedrigeren Energiebereich zwischen  $-11\text{eV}$  und  $-14,5\text{eV}$ . Außerdem ist das Signal deutlich strukturiert und weist drei Intensitätsmaxima auf. Es besteht somit eine stärkere Wechselwirkung als für das H<sub>2</sub>/Cu- bzw. H<sub>2</sub>/Au-System.

#### 4.2.2. UV-Photoelektronenemissionsspektren (Temperaturabhängigkeit)

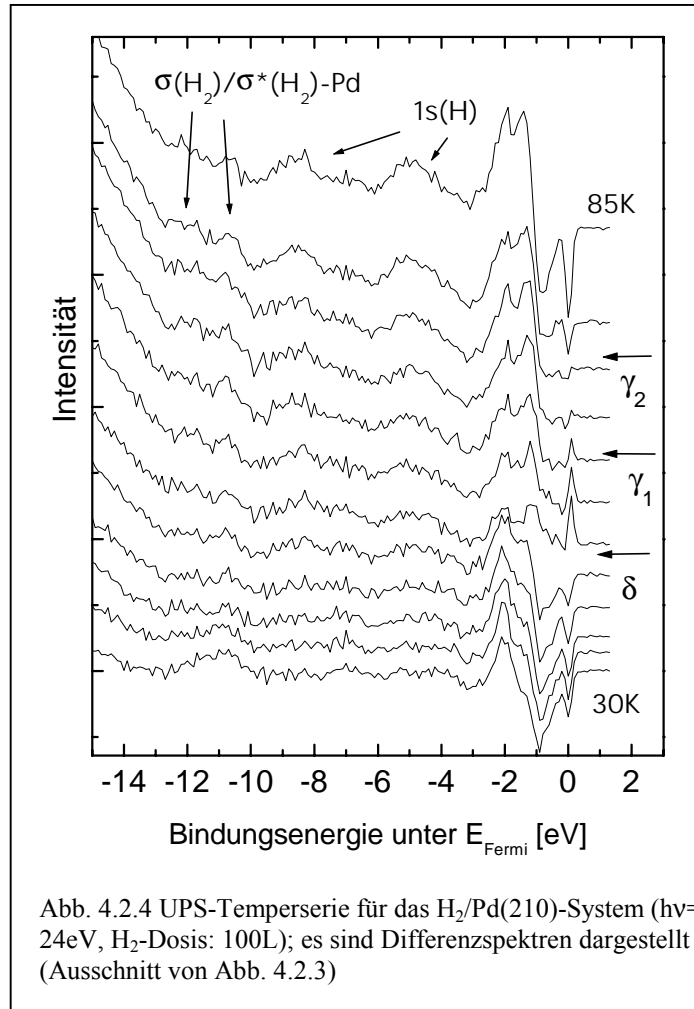
##### *Experiment*

Bei einer Adsorptionstemperatur von 30K wurden 100L H<sub>2</sub> dosiert und damit die molekularen Chemisorptionszustände sicher gesättigt. Zur sukzessiven Entvölkerung der Zustände wurde die Probe anschließend in 5K Schritten auf eine bestimmte Temperatur geheizt, dann abgekühlt und vermessen. Die Photonenenergie betrug 26eV. Die Messungen erfolgten unter Normalemission und werden wie im vorangegangenen Abschnitt als Differenzspektren dargestellt.



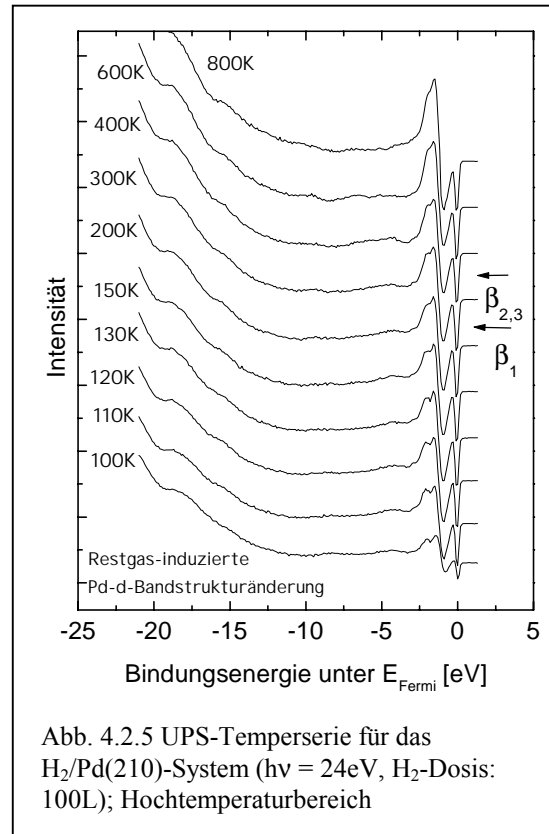
Wie in Abbildung 4.2.3 bzw. 4.2.4 deutlich wird, ändert sich die Struktur der Spektren jeweils deutlich bei den Temperaturen 55K und 90K. Neben einer d-Bandzustandsdichteänderung können verschiedene Emissionssignale identifiziert und durch Vergleich mit den Desorptionstemperaturen der TD-Spektren den atomaren bzw. molekularen Chemisorptionszuständen zugeordnet werden. Im Tieftemperaturbereich zwischen 30K bis 55K weisen die Spektren neben einem positiven Signal bei  $-2\text{eV}$  und zwei negativen Signalen bei  $-1\text{eV}$  und  $0\text{eV}$  im d-Bandbereich auch ein breites Signal bei niedrigeren Energien von  $-10\text{eV}$  bis  $-13\text{eV}$  auf. Mit steigender Temperatur

entwickelt sich aus dieser breiten Intensität das bereits aus der Dosisserie bekannte Doppelsignal. Wird die Probe bis auf 55K getempert, ändert sich die d-Bandzustandsdichte schlagartig. Statt des negativen Signals bei 0eV wird bei der gleichen Energie nun ein positives Signal detektiert. Und neben dem Zustand bei  $-2\text{eV}$  wächst ein zweiter bei  $-1,3\text{eV}$  heraus. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität



im Niederenergiebereich zwischen  $-10\text{eV}$  und  $-14\text{eV}$  ab, und es wachsen simultan zwei Signale bei  $-5\text{eV}$  und  $-8,5\text{eV}$  heraus. Die Intensitätsabnahme der Signale zwischen  $-10\text{eV}$  und  $-14\text{eV}$  in einem Temperaturbereich zwischen 55K und 90K bestätigt deren Zuordnung zu molekular chemisorbiertem Wasserstoff und ist auf die desorptive Entleerung der  $\gamma$ -Zustände zurückzuführen. So beobachten wir in den TD-Spektren in demselben Temperaturbereich entsprechend die  $\gamma$ -Desorption. Das gleichzeitige Herauswachsen zweier Signale höherer Energie spricht für eine Dissoziation der adsorbierten  $\text{H}_2$ -Moleküle und die gleichzeitige Besetzung der  $\beta$ -Zustände. Dies deutet auf einen thermisch aktivierten Prozeß und weniger auf die

gleichzeitige Besetzung der  $\gamma$ - und  $\beta$ -Zustände während der Adsorption hin. Die d-Band-Änderung ab 90K bleibt auch nach Tempern der Probe auf bis zu 600K erhalten und ist somit auf eine Adsorption von Restgasmolekülen zurückzuführen (Abb. 4.2.5.). Da der Basisdruck während der Messungen  $p \geq 10^{-10}$  mbar betrug, ist dies wahrscheinlich.

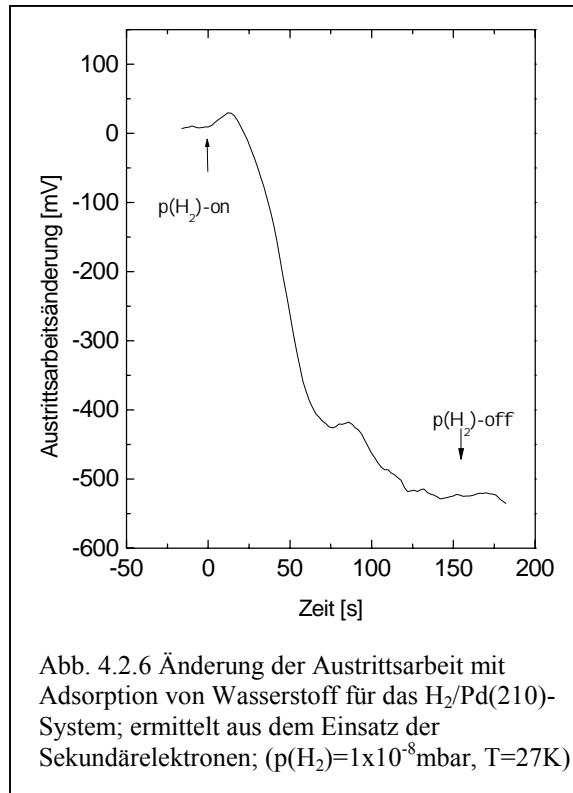


Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der UP-Spektren bestätigen nicht nur die Existenz von molekular chemisorbiertem Wasserstoff und dessen thermisch aktivierte Dissoziation zu atomar adsorbiertem  $H_2$ , sondern deuten auch auf die Existenz eines weiteren Zustandes bei Temperaturen unterhalb von 50K hin. Nur so ist die deutliche Strukturänderung im d-Bandbereich zwischen 50K und 55K und die Änderung der Intensitätsverhältnisse bei  $-10\text{eV}$  bis  $-15\text{eV}$  erklärbar.

Wir konnten mit Hilfe der Messung der Photoelektronen-Abrißkante eine  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve aufnehmen. Dabei wurde mittels des Analysators der UPS-Meßanordnung die Sekundärelektronenenergie ( $E_0$ ) festgestellt und die Intensität des Signals ( $I_0$ ) festgehalten. Ändert sich während der Adsorption das Oberflächenpotential und damit die Austrittsarbeit, wird der Analysator mit Hilfe des Computers auf die jetzt zu der Anfangsintensität  $I_0$  zugehörige Sekundärelektronenenergie ( $E$ ) reguliert und



dessen Differenz zu  $E_0$  detektiert. Der Wasserstoffpartialdruck in der Kammer betrug während des Dosierens  $1 \times 10^{-8}$  mbar. Die gemessene  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve zeigt die bekannten Charakteristika. Zu Beginn des Dosierens steigt die Austrittsarbeit an, durchläuft ein Maximum und nimmt dann deutlich bis zur Ausbildung eines Minimums ab. Bei den vorliegenden Messungen bei 30K fällt die Austrittsarbeit anschließend noch weiter auf bis zu  $-520$  mV ab. Dies konnte für eine Probertemperatur von 50K nicht



beobachtet werden. Das heißt, bei 30K adsorbiert Wasserstoff in einen weiteren Zustand. Es gelang uns leider nicht, den Zustand unter Laborbedingungen zu charakterisieren. Der Manipulatoraufbau der UHV-Kammer im Labor, an der uns eine kombinierte Spektrenanalyse mit TDS,  $\Delta\Phi$ , LEED, Auger und HREELS zur Verfügung steht, ließ nur eine Kühlung der Probe auf bis zu 50K zu. Vom Standpunkt des Experimentators sind Überlegungen, ob es sich bei diesem Zustand um einen dritten molekularen Chemisorptionszustand oder um eine erstaunlich starke physisorptive Wechselwirkung von  $H_2$  mit einer Monolage aus stark polarisierten Wasserstoffmolekülen handelt, reine Spekulation. Rechnungen von A. Groß et al. weisen tatsächlich auf einen dritten molekularen Chemisorptionszustand mit einer Desorptionsenergie von  $0,09$  eV hin (siehe dazu Kapitel 7, Diskussion).