

## 6. Das H<sub>2</sub> / CO / Pd(210) Koadsorptionssystem

### *Motivation*

Während der Wasserstoffadsorptionsmessungen war die Adsorption von CO aus dem Restgas auf die Oberfläche vor allem bei den tiefen Temperaturen ein experimentelles Problem, denn es ist allgemein bekannt, daß CO die Oberfläche vergiften, d.h. die dissoziative Adsorption von Wasserstoff inhibieren kann. Dies erfolgt nicht nur durch die einfache Blockierung möglicher H<sub>2</sub>-Adsorptionsplätze. Zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls kann auch ein frei zugängliches Ensemble von mehreren Metallatomen notwendig sein, und derartige Ensembles können bereits durch wenige CO-Moleküle verändert werden (Ensembleeffekt). Außerdem können adsorbierte CO-Moleküle eine weitreichende repulsive Wechselwirkung auf potentielle H-Adsorptionsplätze durch das Substrat hindurch ausüben. Dabei beeinflußt das adsorbierte CO-Molekül die Metallelektronendichte und kann so die lokalen Bindungsverhältnisse für Wasserstoff verschlechtern. Für die Koadsorption auf der Rh(111)-Oberfläche zum Beispiel wurde eine Reduzierung der Aktivierungsenergie für die Desorption von Wasserstoff von etwa 12 kJ/mol gefunden [Wil80].

Mit der einfachen Annahme, die CO-Koadsorption führe ausschließlich zu einer direkten Blockierung eines potentiellen H-Adsorptionsplatzes, sollte versucht werden, über einen Vergleich mit Untersuchungsergebnissen zum CO/Pd(210)-System von Bradshaw et al. Aussagen sowohl über den absoluten H-Bedeckungsgrad auf der Pd(210)-Oberfläche als auch zur Lage der Wasserstoffatome und der -moleküle auf dieser Oberfläche zu gewinnen [Mad79].

In diesem Kapitel werden die Thermodesorptions- und Schwingungsmessungen zur Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf der Pd(210)-Oberfläche präsentiert.

Dabei wurde zunächst auch das reine CO/Pd(210)-System studiert. Die Ergebnisse werden zu Beginn beschrieben. Dann folgen die CO- und H<sub>2</sub>-TD-Spektren sowohl für die CO-Adsorption auf einer mit Wasserstoff vorbelegten Oberfläche (CO+H<sub>2</sub>) als auch für die umgekehrte Adsorptionsreihenfolge (H<sub>2</sub>+CO). Dabei wurde jeweils die Vorbelegung der präadsorbierten Spezies variiert. Es sei vorweggenommen, daß es gelang, für die H<sub>2</sub>+CO-Adsorption ein  $\Sigma$ -Signal im TDS zu beobachten und die damit verbundene H<sub>2</sub>/CO-Komplexbildung im HREELS nachzuweisen.

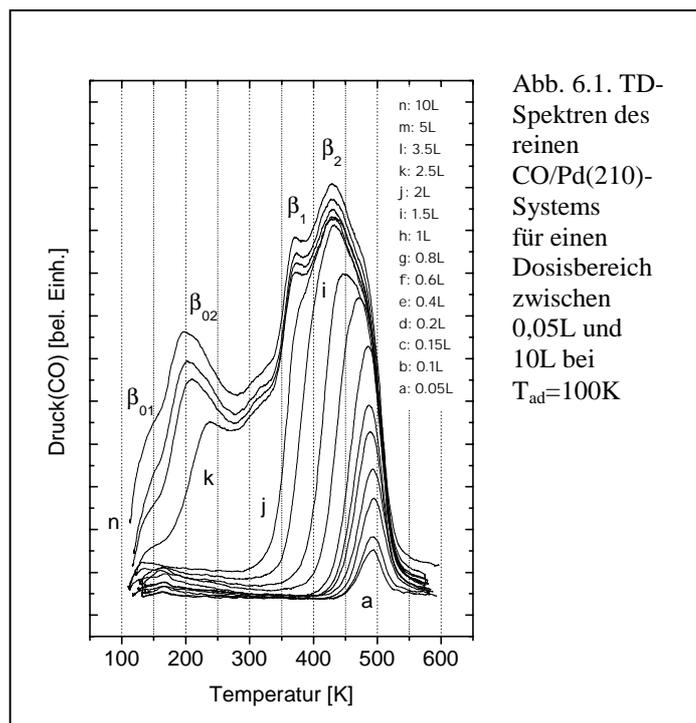
## 6.1. Das reine CO / Pd(210) – System

### 6.1.1. Experimente

Zur Untersuchung des H/CO-Koadsorptionssystems sind Kenntnisse der reinen Adsorptionssysteme nötig. So wurde das CO/Pd(210)-System mit Hilfe von Thermodesorptionsspektren, Messungen der Austrittsarbeitsänderung und Schwingungsspektren (HREELS) studiert und mit den früheren Resultaten von Bradshaw et al. verglichen.

#### *Thermodesorption*

Im TDS können vier CO-Desorptionszustände unterschieden werden. Sie werden im folgenden, in Anlehnung an die Arbeit von Bradshaw, mit  $\beta_{01}$  und  $\beta_{02}$ ,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bezeichnet [Mad79]. Bis zu einer Dosis von 1L wird ausschließlich der stabilste der vier Zustände, der  $\beta_2$ -Zustand, besetzt. Seine Desorptionstemperatur liegt bei etwa

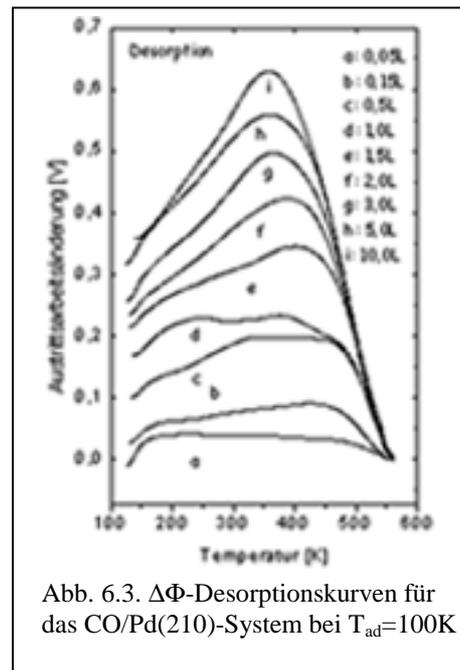
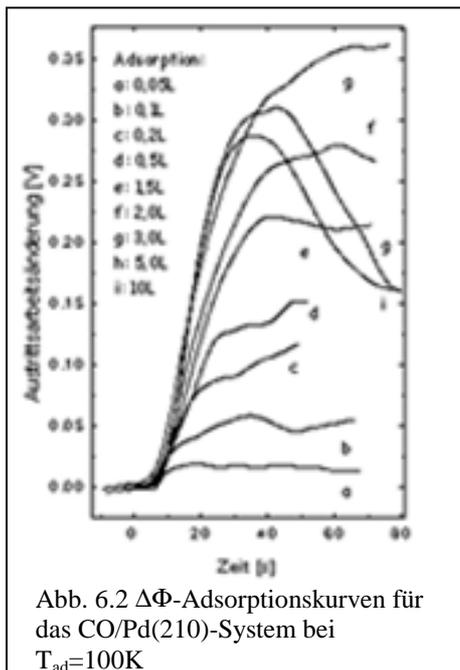


480K. Für Dosen zwischen 1L und 2L bildet sich als Schulter des  $\beta_2$ -Signals ein  $\beta_1$ -Signal aus. Die Desorptionstemperatur des  $\beta_2$ -Zustandes verschiebt sich dabei von etwa 480K auf etwa 430K. Die Desorptionstemperatur des  $\beta_1$ -Zustandes wird mit etwa 370K bestimmt. Schon bei einer Dosis von 2L sind beide Zustände gesättigt, und ein dritter Zustand  $\beta_{02}$  mit einer deutlich kleineren Desorptionstemperatur von etwa 230K wächst heraus. Bei einer Dosis von 5L hat sich dessen Desorptionstemperatur auf 200K

verschoben, und der Zustand ist gesättigt. Bei höheren Dosen ist als Schulter ein weiteres Signal ( $\beta_{01}$ ) bei einer Desorptionstemperatur von etwa 90K zu beobachten (Abb. 6.1). Die Zustände  $\beta_1$  und  $\beta_2$  wurden bereits von Bradshaw et al. detektiert; die Desorptionstemperaturen betragen dabei 485K ( $\beta_2$ ) und 390K ( $\beta_1$ ).

### Änderung der Austrittsarbeit

Die  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven ergeben folgendes Bild: Eine ausschließliche Besetzung des stabilsten Zustandes  $\beta_2$  (bei einer Dosis von 1,5L CO) liefert eine maximale

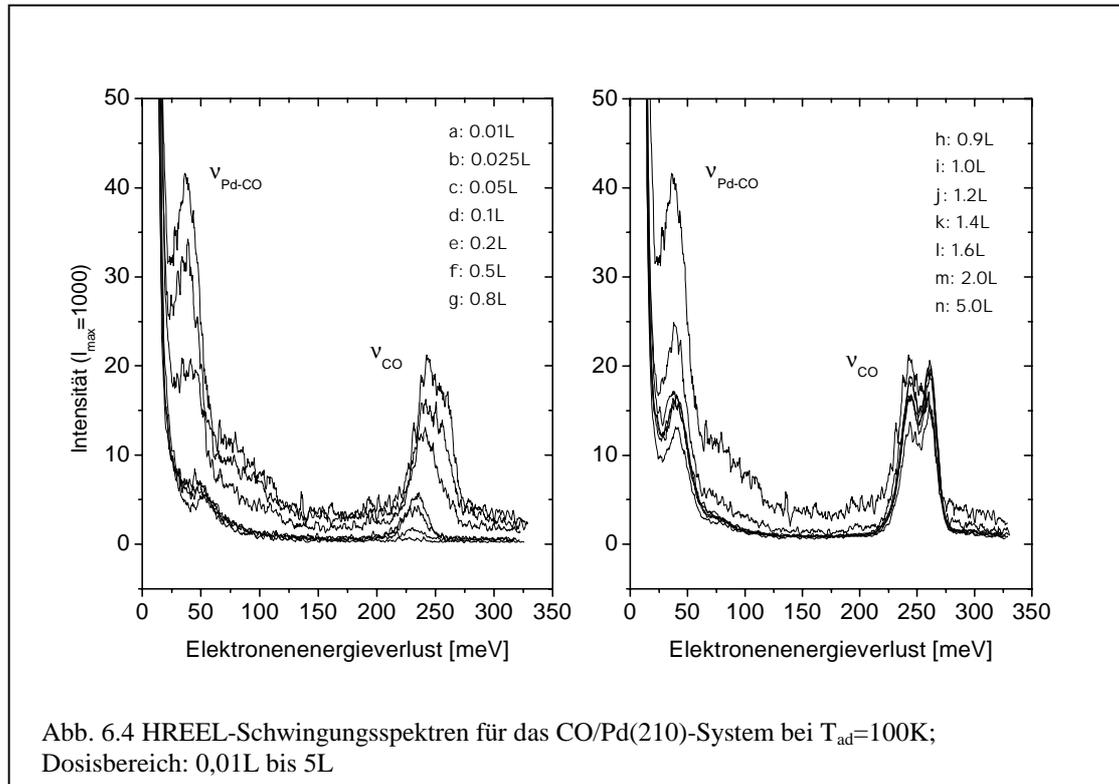


Austrittsarbeitserhöhung von etwa 220mV (Abb. 6.2). Mit Sättigung des zweiten Zustandes  $\beta_1$  (bei einer Dosis von 2L) steigt die Austrittsarbeit um weitere 50mV auf bis zu 270mV an. Für Dosen größer als 2L wird wiederum ein Austrittsarbeitanstieg bis auf maximal 360mV beobachtet. Für die Sättigungsdosis von 5L allerdings zeigt die  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve eine Steigungsumkehr. Die Austrittsarbeit steigt anfangs auf bis etwa +310mV an und fällt dann wieder ab. Es wird ein Endwert von etwa +170mV erreicht.

Auch in den  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven wird eine Steigungsumkehr beobachtet (Abb. 6.3). Mit Erhöhung der Temperatur auf 350K, also mit Desorption von CO aus den  $\beta_0$ -Zuständen, ergibt sich eine Austrittsarbeitserhöhung. Wird die Temperatur auf über 350K gesteigert, also CO aus den  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Zuständen desorbiert, erfolgt eine Austrittsarbeiterniedrigung. Für die Sättigungsdosis beträgt die anfängliche Erhöhung der Austrittsarbeit etwa 275mV und die anschließende Erniedrigung 625mV.

### Schwingungsspektren

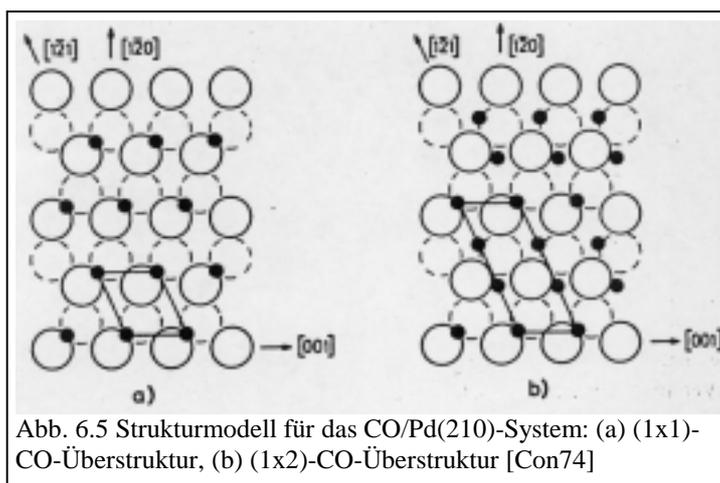
In den Schwingungsspektren (HREELS) werden im allgemeinen für die CO-Adsorption bei Energien bis zu 100meV die Metall-CO-Schwingung ( $\nu_{Me-CO}$ ) und bei höheren Energien um 250meV die intramolekulare C-O-Streckschwingung ( $\nu_{CO}$ ) detektiert. So liegt für das CO/Pd(210)-System bei sehr kleinen Dosen bis zu 0,1L die  $\nu_{Pd-CO}$ -



Schwingung bei einer Energie von etwa 50meV, die  $\nu_{CO}$ -Schwingung bei etwa 230meV. Bis zu einer Dosis von 0,8L wird für  $\nu_{Pd-CO}$  eine Rotverschiebung um 10meV auf 40meV, für  $\nu_{CO}$  eine Blauverschiebung um 10meV auf 240meV beobachtet. Außerdem wächst ein weiterer CO-Schwingungsverlust bei 260meV heraus. Es gibt keine Hinweise auf eine dissoziative Adsorption von CO.

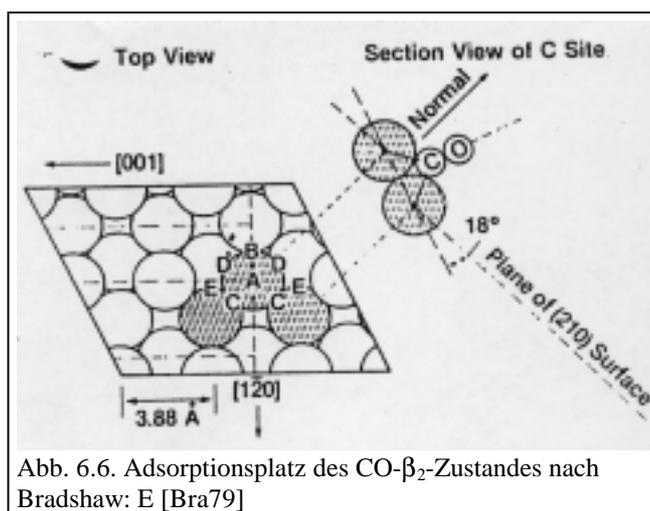
### 6.1.2. Diskussion

Für die CO-Adsorption auf den Pd(111)-, Pd(100)- und Pd(110)-Einkristalloberflächen werden ähnliche Beobachtungen gemacht [Con74, Bra78]. Die Adsorptionsenergie für die unbedeckte Oberfläche liegt zwischen 34kcal/mol (142,26kJ/mol) und 40kcal/mol (167,36kJ/mol). Die aus LEED-Beugungsbildern gewonnenen Strukturmodelle zeigen für kleine und mittlere Bedeckungen eine hochsymmetrische Koordination an. Für höhere Bedeckungen werden die Plätze aufgefüllt und gleichzeitig die Tendenz beobachtet, einen Kompromiß zwischen der Bildung einer dichtesten Monolage, determiniert durch die Größe der CO-Moleküle, und einer durch die Periodizität der Oberfläche vorgegebenen Adsorption zu finden. Mit steigender Bedeckung sinkt aufgrund der intermolekularen repulsiven Wechselwirkung die Adsorptionsenergie; entsprechend wird eine Rotverschiebung der Metall-CO-Schwingungsenergie in den IR-Spektren beobachtet.



Für die dicht gepackten Oberflächen (100) und (111) adsorbiert CO auf zweifach- bzw. zweifach- und dreifachkoordinierten Plätzen [Par68, Tra69 und Ert70]. Für sehr hohe CO-Partialdrücke oder bei tiefen Substrattemperaturen werden komprimierte Phasen gebildet und entsprechend auf linear adsorbiertes CO hindeutende Signale im IR detektiert. Im Falle der offeneren Pd(110)-Oberfläche erfolgt die Adsorption in vierfachkoordinierte Plätze, und es wird keine komprimierte Phase beobachtet [Ert69]. Die maximale Bedeckung steigt von der dicht gepackten zur offeneren Oberflächenstruktur von 0,5ML (111) über 0,7ML (100) zu 1,0ML (110). Für die Pd(210)-Oberfläche wird eine maximale Bedeckung von 1,5ML erreicht [Con74]. Die CO-Adsorption auf der Pd(210)-Oberfläche ist von besonderem Interesse. Auf der sehr offenen Oberfläche existieren in der ersten Atomlage keine nächsten Nachbarn mit

der zur Bildung einer Brückenbindung notwendigen Distanz von höchstens  $2,73\text{\AA}$  [Plu78]. Der kleinste Atom-Atom-Abstand mißt auf der Pd(210)-Oberfläche ganze  $3,88\text{\AA}$ . Sollte eine vielfachkoordinierte Bindung gebildet werden, dann nur durch Koordination auch an Atome der zweiten und dritten Lage. Somit sollte die Adsorption mit gekippter Molekülachse erfolgen, was im Hinblick auf den Einfluß einer solchen Molekülstellung auf die Metall-CO-Bindung interessant ist.



Bereits 1974 haben Conrad und Ertl Strukturmodelle für das  $CO/Pd(210)$ -System vorgestellt. Sie beziehen sich dabei auf die Ergebnisse von IR- und LEED-Experimenten, welche auch mit unseren Beobachtungen im Einklang stehen [Con74]. Für kleine Bedeckungen wird keine Änderung des LEED-Beugungsbildes gefunden. Conrad und Ertl schließen auf die Bildung einer  $(1 \times 1)$ -Überstruktur. Für Dosen größer  $0,5L$  treten Streifen hervor, die eine Ausbildung von Molekülreihen parallel zur  $[001]$ -Richtung anzeigen. Genau bei dieser Dosis beobachten wir in unseren Messungen den Beginn der Verschiebung des Desorptionsmaximums des  $\beta_2$ -Zustandes zu niedrigen Temperaturen. Dies zeugt von der ansteigenden repulsiven Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander mit Verringerung des Abstandes der Adsorptionsplätze. Für höhere Dosen bildet sich mit Besetzung eines zweiten Adsorptionsplatzes ( $\beta_1$ ) eine  $(2 \times 1)$ -Überstruktur aus. In Abbildung 6.5 sind die Strukturmodelle skizziert.

Im Jahr 1979 gelang es Madey und Bradshaw, mit Hilfe der ESDIAD-Spektroskopie (*Electron Stimulation Desorption Ion Angular Distribution*) die Bindung des CO-Moleküls auf die Pd(210)-Oberfläche zu beschreiben (Abb. 6.6) [Mad79]. Der stabilste und für kleine Bedeckungen ausschließlich besetzte  $\beta_2$ -Zustand wird dabei einem auf dem C-Platz verbrückt gebundenen CO-Molekül zugeordnet. Das Molekül ist aufgrund der Oberflächenstruktur in die Mulde geneigt adsorbiert. Der für höhere Bedeckungen

beobachtete  $\beta_1$ -Zustand wird dem Adsorptionsplatz B zugeordnet. Das CO-Molekül ist hier ebenfalls verbrückt an die Oberfläche gebunden. Für die  $\beta_0$ -Zustände wird aufgrund ihrer Adsorptionsenergie jeweils auf einen linearen Bindungstyp geschlossen. Das heißt, daß die hochkoordinierten Bindungsplätze mit steigender Bedeckung aufgrund der intermolekularen repulsiven Wechselwirkung ungünstig werden. Die vorher mit geeigneter Molekülachse adsorbierten CO-Moleküle richten sich nun vermutlich auf.

### ***Thermodesorption***

Aus den Desorptionsmaxima der Thermodesorptionsspektren werden mit Hilfe der Näherung nach Redhead für eine Desorption 1. Ordnung für die Sättigungsdosen die Desorptionsenergien  $\sim 140\text{kJ/mol}$  ( $\beta_2$ ),  $\sim 110\text{kJ/mol}$  ( $\beta_1$ ) und  $\sim 56\text{ kJ/mol}$  ( $\beta_{02}$ ),  $\sim 42\text{kJ/mol}$  ( $\beta_{01}$ ) bestimmt.

### ***Änderung der Austrittsarbeit***

Aus den  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven ergibt sich mit Besetzung des  $\beta_2$ -Zustandes eine Erhöhung um 220mV und mit Besetzung des  $\beta_1$ -Zustandes eine Erhöhung um 50mV. Mit der Besetzung der  $\beta_0$ -Zustände im TDS wird in den  $\Delta\Phi$ -Kurven zuerst eine Erhöhung um weitere 90mV, dann aber, bezogen auf die maximale Austrittsarbeitserhöhung, eine Erniedrigung um 200mV beobachtet. Aus den  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven ergeben sich andere Beträge. Danach sollte mit Desorption von CO-Molekülen aus den  $\beta_0$ -Zuständen eine Erhöhung um 275mV, mit der Depopulation der  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Zustände eine Erniedrigung um 625mV verbunden sein.

Eine einfache Interpretation der  $\Delta\Phi$ -Meßwerte ist also nicht möglich. Die Wechselwirkung der CO-Moleküle untereinander nimmt offensichtlich einen starken Einfluß auf die Besetzung der einzelnen Zustände und die Ausbildung von Adsorptionsstrukturen. Wechselt ein CO-Molekül z.B. aufgrund der mit steigender Bedeckung wachsenden repulsiven Wechselwirkung während der Adsorption den Platz, ergibt sich dabei als Änderung der Austrittsarbeit die Superposition aus der mit der Depopulation des einen Zustandes (z.B.  $\beta_2$ ) verbundenen  $\Delta\Phi$ -Erniedrigung und der mit der Population eines anderen Zustandes (z.B.  $\beta_1$ ) verbundenen  $\Delta\Phi$ -Erhöhung. Natürlich kann auch aufgrund einer Temperaturerhöhung neben der direkten Desorption ein solcher Austausch zwischen den verschiedenen Zuständen stattfinden. Das heißt, es ist nur bei kleinen Bedeckungen und der Besetzung nur eines Zustandes aus dem Verlauf

der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve bzw.  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve eine Aussage zu treffen. Hier soll deshalb nur die Austrittsleistungsänderung in der  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve für Temperaturen größer als 450K berücksichtigt werden. Danach ergibt sich mit Depopulation des  $\beta_2$ -Zustandes eine Erniedrigung der Austrittsarbeit um etwa 425mV.

### ***Schwingungsspektren***

Die HREEL-Spektren bestätigen einen bedeckungsabhängigen Austausch der verschiedenen Zustände. Schon für kleine Dosen, bei denen im Thermodesorptionsexperiment nur die Desorption aus dem  $\beta_2$ -Zustand beobachtet wird, sind zwei deutlich voneinander separierbare  $\nu_{CO}$ -Signale zu beobachten. Daneben ist auch die sprunghafte energetische Verschiebung und Verbreiterung der  $\nu_{Pd-CO}$ -Schwingung mit Herauswachsen des zweiten  $\nu_{CO}$ -Signals zu beachten. Dies deutet auf den Einfluß der CO-Moleküle auf die Metallelektronenstruktur und damit auf die Metall-CO-Bindung hin. Wird die Metall-CO-Bindung geschwächt (Rotverschiebung), wird die C-O-Bindung gestärkt (Blauverschiebung).

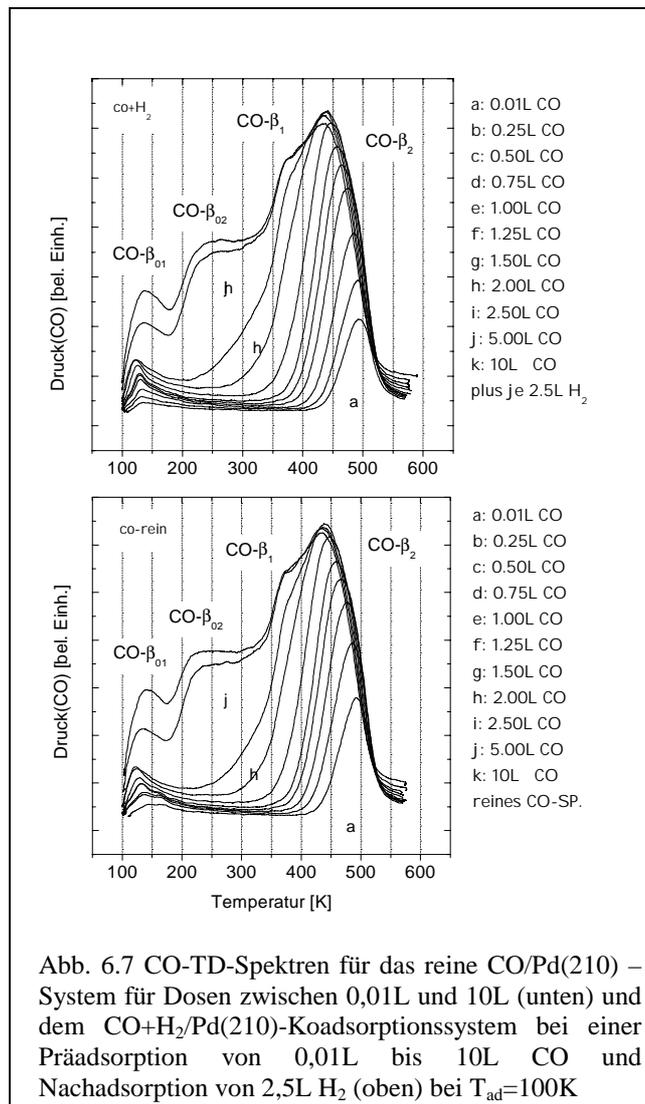
Die energetische Lage des  $\nu_{CO}$ -Schwingungssignals gibt Auskunft über den Bindungstyp. So erfolgt die  $\nu_{CO}$ -Schwingung für ein dreifachkoordiniertes Molekül zwischen 220meV und 230meV, für ein zweifachkoordiniertes Molekül zwischen 230meV und 250meV und für ein linear adsorbiertes Molekül zwischen 250meV und 260meV [Shi76]. Damit sollte dem Signal bei 240meV den auf den Adsorptionsplätzen C ( $\beta_2$ ) und B ( $\beta_1$ ) verbrückt gebundenen CO-Molekülen zugeordnet werden. Das Signal bei 260meV ist ein Hinweis auf den linearen Bindungstyp der  $\beta_0$ -Zustände. Es ist im HREELS nicht möglich, die  $\beta_2$ - und  $\beta_1$ - bzw. die  $\beta_{02}$  und  $\beta_{01}$ -Zustände separat zu beobachten.

## 6.2. Die H / CO Koadsorption auf der Pd(210)-Oberfläche

### 6.2.1. Das (CO + H<sub>2</sub>) – Koadsorptionssystem:

#### TDS – Experimente bei einer Präadsorption von CO und Nachadsorption von H<sub>2</sub>

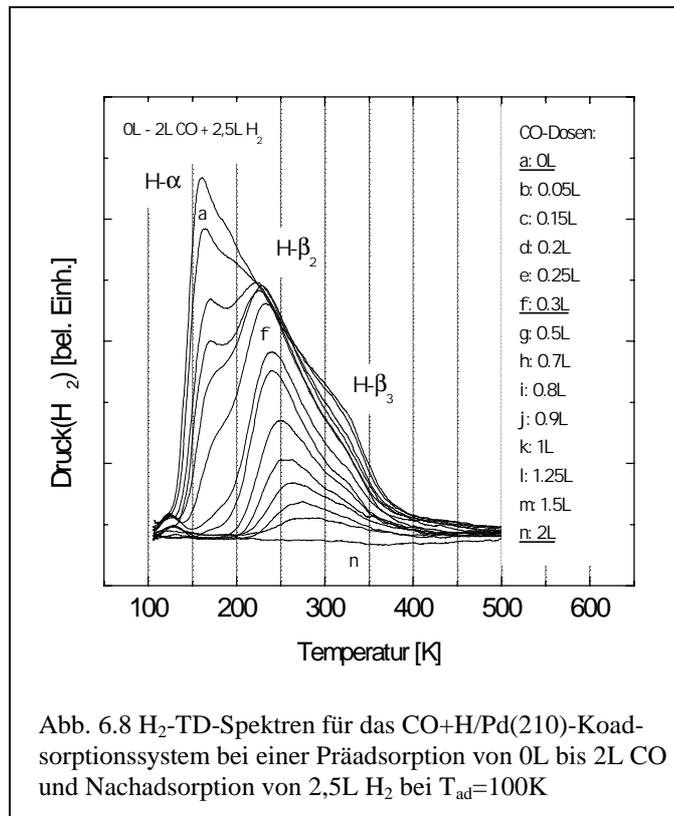
In diesem Abschnitt werden die TD-Untersuchungen zum (CO+H<sub>2</sub>)-Koadsorptionssystem vorgestellt. Es wurden zwischen 0,01L und 10L Kohlenmonoxid präadsorbiert und anschließend 2,5L Wasserstoff dosiert. Die Adsorptionstemperatur betrug dabei etwa 100K.



Die CO-TD-Spektren sind identisch mit denen des reinen CO-Adsorptionssystems. Das heißt, die Anzahl der Desorptionssignale und ihre Energien bleiben auch in Gegenwart von Wasserstoff gleich. Eine anschließende Adsorption von Wasserstoff nimmt also keinen Einfluß auf die CO-Adsorptionsphase (Abb. 6.7).

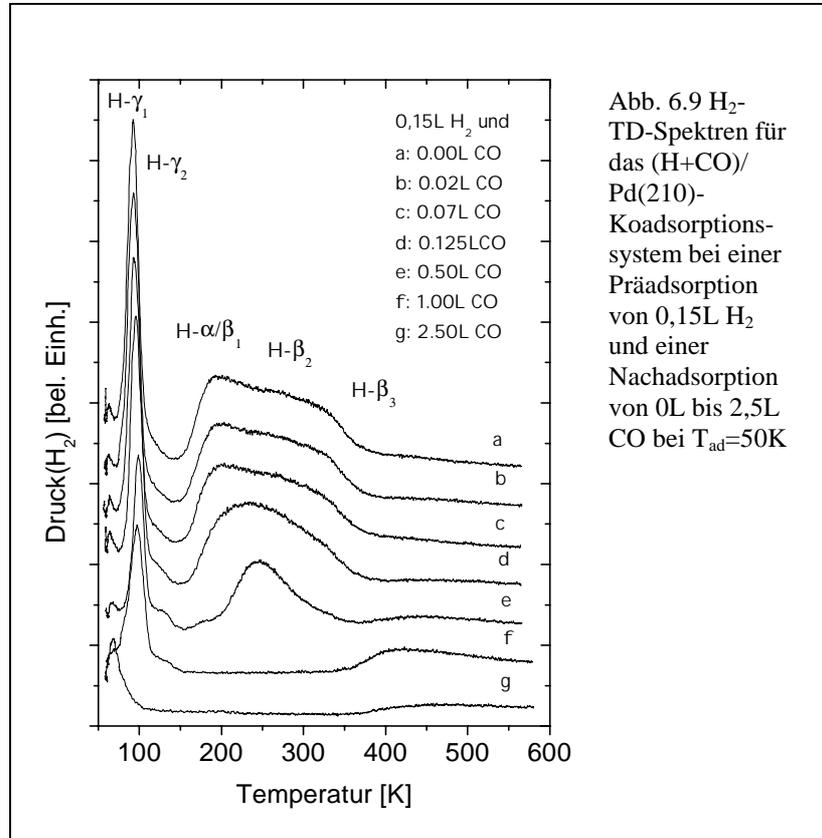
Die H<sub>2</sub>-TD-Spektren hingegen zeigen eine deutliche Beeinflussung der H<sub>2</sub>-Adsorption durch das präadsorbierte CO. Mit steigender CO-Bedeckung wird die Besetzung der H-Zustände immer weiter reduziert, und mit einer Präadsorption von 2L CO ist die H<sub>2</sub>-Adsorption schließlich vollständig inhibiert.

Anfangs wird nur die Besetzung des H- $\alpha$ - und H- $\beta_1$ -Zustandes reduziert. Eine Desorption von Wasserstoff aus diesen beiden Zuständen wird bereits ab 0,3L CO nicht länger beobachtet. Wird die CO-Dosis weiter erhöht, schwächen sich auch die Intensitäten der energetisch höher liegenden Zustände H- $\beta_2$  und H- $\beta_3$  ab (Abb. 6.8).



Um den Einfluß von CO auf die molekulare H<sub>2</sub>-Adsorption bewerten zu können, haben wir die CO-Präadsorptionsexperimente mit anschließender H<sub>2</sub>-Adsorption auch bei einer Temperatur von etwa 50K durchgeführt. Dazu wurden 0L bis 2,5L CO präadsorbiert und anschließend 0,15L H<sub>2</sub> adsorbiert. In Abbildung 6.9 sind die entsprechenden H<sub>2</sub>-TD-Spektren gezeigt. Bis zu einer Dosis von 0,125L CO bleiben alle H-Zustände, sowohl die molekularen Zustände ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ) als auch die atomaren Zustände ( $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ), beobachtbar. Ab 0,125L CO reduzieren sich die Intensitäten der H- $\gamma_2$ -, H- $\alpha$ - und H- $\beta_3$ -Signale. Bei einer CO-Dosis von 0,5L ist im Desorptionsbereich der atomaren Zustände ausschließlich das  $\beta_2$ -Signal zu beobachten. Bei 1L CO erfolgt nur noch die molekulare Adsorption von H<sub>2</sub>. Gleichzeitig deutet sich im

Hochtemperaturbereich eine  $\Sigma$ -Desorption an. Interessanterweise ist sogar noch bei einer Dosis von 2,5L CO das H<sub>2</sub>- $\gamma_1$ -Signal zu beobachten. Koadsorbiertes CO stabilisiert somit molekular adsorbierten Wasserstoff.

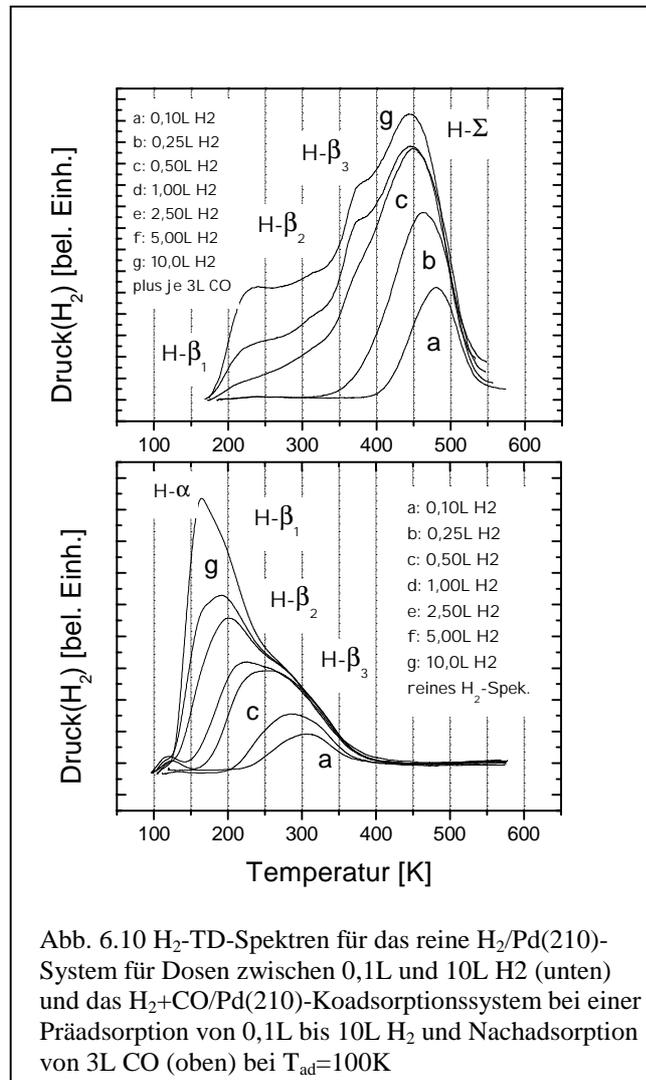


Dies entspricht den in Kapitel 1.5.4. beschriebenen Ergebnissen von Westerlund et al für das H/CO/Ni(100)-System. Dort konnte nach Tempern eines H/CO-Koadsorptionssystems auf der Ni(100)-Oberfläche die Bildung von molekular chemisorbiertem Wasserstoff beobachtet werden.

### 6.2.2. Das (H<sub>2</sub> + CO) – Koadsorptionssystem:

#### TDS – Experimente bei einer Präadsorption von H<sub>2</sub> und Nachadsorption von CO

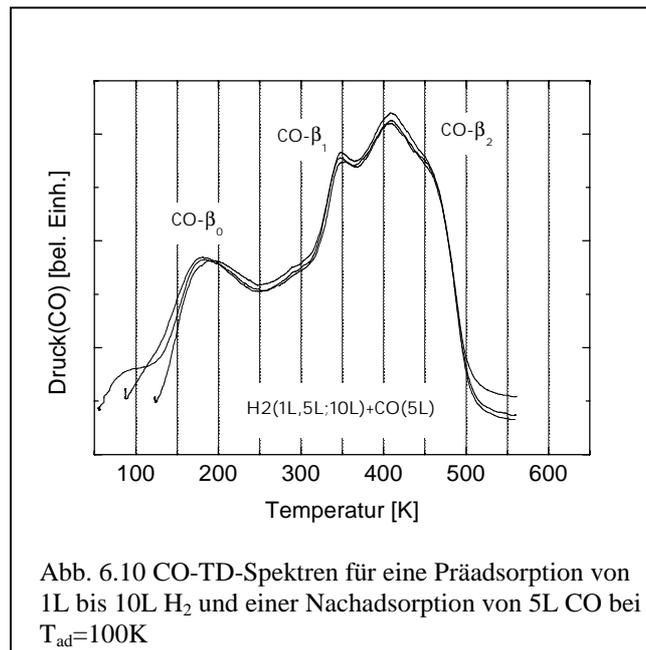
Bei diesen Untersuchungen wurde die Oberfläche mit 0,1L bis 10L Wasserstoff vorbelegt und anschließend einer Dosis von 3L Kohlenmonoxid ausgesetzt. Wieder wurden sowohl H-TD- als auch CO-TD-Spektren aufgenommen.



Aus den CO-TD-Spektren ergibt sich keinerlei Einfluß von präadsorbiertem Wasserstoff auf die CO-Adsorption (Abb. 6.11). Die CO-TD-Spektren sind für die verschiedenen Dosen präadsorbierten Wasserstoffs immer identisch und stimmen mit den „reinen“ CO-TD-Spektren überein.

Die H<sub>2</sub>-TD-Spektren hingegen zeigen gegenüber denen des „reinen“ H<sub>2</sub>-Adsorptionssystems eine völlig andere Gestalt (Abb. 6.10). Es wird deutlich ein neues Signal bei einer Desorptionstemperatur von 475K beobachtet, welches im weiteren mit  $\Sigma$  bezeichnet wird. Bis zu einer H<sub>2</sub>-Dosis von 1L erfolgt die Desorption ausschließlich

aus diesem  $\Sigma$ -Zustand. Mit steigender Dosis verschiebt sich das Desorptionsmaximum des symmetrischen Signals zu tieferen Temperaturen auf bis zu etwa 445K.

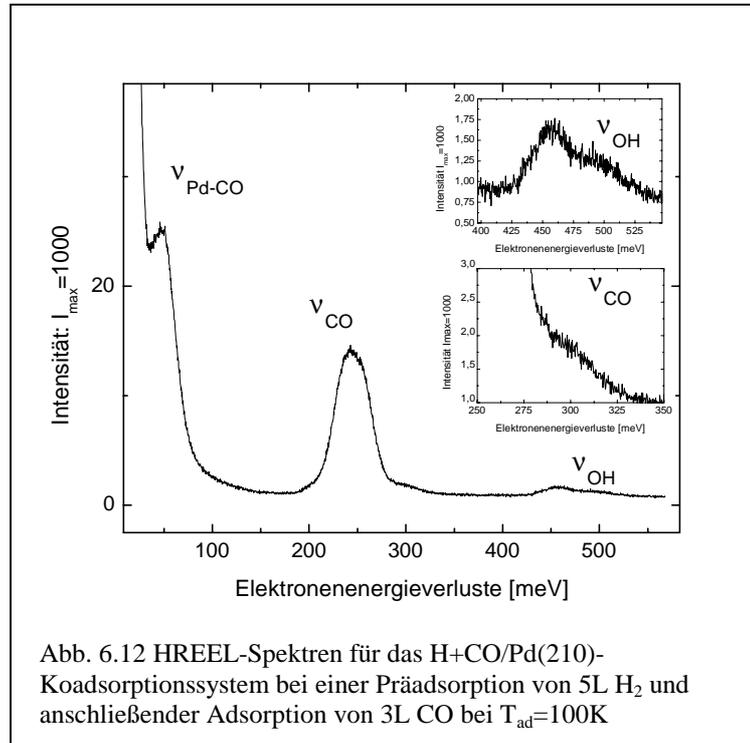


Erst für höhere Wasserstoffdosen wird auch die Desorption aus dem  $H-\beta_0$ -,  $H-\beta_1$ - und  $H-\beta_3$ -Zustand beobachtet. Die drei Zustände werden erstmals bei einer  $H_2$ -Dosis von 1L beobachtet und wachsen simultan heraus. Vergleicht man die Intensitätsverhältnisse des  $H-\beta_0$ - bzw.  $H-\beta_1$ -Zustandes zu dem  $H-\beta_3$ -Zustand mit denen des reinen H-Systems, entspricht dies einer geringen Wasserstoffbedeckung der Oberfläche, bei welcher der  $H-\beta_3$ -Zustand zwar bereits gesättigt ist, aber die beiden anderen  $H-\beta$ -Zustände noch kaum besetzt sind.

### ***Die Detektion des $\Sigma$ -Zustandes im HREELS - Experiment***

Die Schwingungsverluste wurden ausschließlich in spekularer Detektionsrichtung aufgenommen. Die Streuebene lag wie in den Spektren in dem vorangegangenen Kapitel 3 parallel zu der [1-20]-Ebene und damit parallel zu der Spiegelebene der (210)-Oberfläche. Die Zählrate der elastisch gebeugten Elektronen betrug  $10^6$  Elektronen pro Sekunde, die Auflösung etwa 12meV. Zur Darstellung der Spektren wurde das Intensitätsmaximum der gestreuten Elektronen auf 1000 Skaleneinheiten normiert.

Die Schwingungsspektren zeigen neben den auch für das reine CO-System beobachteten  $\nu_{Pd-CO}$ - und  $\nu_{CO}$ -Schwingungen bei 50meV und 250meV weitere sehr hochfrequente Schwingungsverluste bei etwa 457meV und 500meV. Vergleicht man die energetische Lage der  $\nu_{Pd-CO}$ - und  $\nu_{CO}$ -Schwingungen mit denen im reinen CO-HREEL-Spektrum, so fällt folgendes auf: Die Energie der  $\nu_{Pd-CO}$ -Schwingung



entspricht derjenigen für sehr kleine Bedeckungen bis zu 0,1L, bei der ausschließlich der  $CO-\beta_2$ -Zustand besetzt ist und eine direkte oder indirekte repulsive CO-CO-Wechselwirkung nicht gefunden wird. Außerdem wird nur ein  $\nu_{Pd-CO}$ -Signal beobachtet. Dessen Schwingungsfrequenz liegt genau zwischen denen der beiden für die Sättigungsdosis im reinen CO-Adsorptionssystem beobachteten  $\nu_{Pd-CO}$ -Signale. Daneben wird eine sehr intensitätsschwache Schulter bei 300meV beobachtet. Die beiden energetisch höher liegenden Signale um 500meV sollten  $\nu_{O-H}$ -Schwingungen zugeordnet werden. Da wir auch bei einer sehr geringen Meßdauer von nur zwei Minuten Verlustintensitäten im Bereich um 500meV beobachten konnten, führen wir die beobachteten  $\nu_{O-H}$ -Schwingungen nicht auf die Adsorption von Wasser aus dem Restgas zurück. Die Verluste sind vielmehr neben der  $\Sigma$ -Desorption im TDS ein weiterer Hinweis auf eine H/CO-Komplexbildung.

### 6.3. Diskussion

#### *Allgemeines zur (H/CO)-Koadsorption*

Die Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Palladium-Einkristalloberflächen wurde bereits vielfach untersucht. Dabei wurde in keinem Falle eine Dissoziation des CO-Moleküls oder eine Produktbildung zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid gefunden. Kohlenmonoxid verdrängt im allgemeinen präadsorbierten Wasserstoff von seinem Adsorptionsplatz. Wasserstoff jedoch verdrängt Kohlenmonoxid nicht. Dies erklärt sich leicht mit der jeweiligen Adsorptionsenergie, die für Kohlenmonoxid größer ist als für Wasserstoff. Mit einer Vorbelegung der Oberfläche von einer halben Monolage Kohlenmonoxid ist die Wasserstoffadsorption im allgemeinen vollständig inhibiert.

White stellte in seinem Überblicksartikel von 1983 fest, daß für die geschlossenen Oberflächen fcc(111) und hcp(0001) eine kompetitive Adsorption zu beobachten ist. Das heißt, die beiden Gasarten adsorbieren separat voneinander in Inseln. Es bilden sich Domänen reiner Adsorptionsphasen aus. Für die offeneren Oberflächen fcc(100), fcc(110) und bcc(100) hingegen findet sich eine kooperative Adsorption, d.h. gemischte Adsorptionsphasen bilden sich aus [Whi83]. Bestimmend für die Ausbildung von kompetitiven oder kooperativen Adsorptionsphasen sind die repulsiven ( $\epsilon > 0$ ) bzw. attraktiven ( $\epsilon < 0$ ) Wechselwirkungskräfte zwischen gleichartigen Molekülen (Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxid-Molekülen) untereinander ( $\epsilon_{H-H}$ ,  $\epsilon_{CO-CO}$ ) und unterschiedlichen Molekülarten ( $\epsilon_{H-CO}$ ). Die energetische Bedingung für die Ausbildung einer gemischten Adsorptionsphase ist dabei

$$\epsilon_{H-CO} < \frac{1}{2} (\epsilon_{H-H} + \epsilon_{CO-CO})$$

Die Beobachtung einer kooperativen Adsorption allein ist jedoch noch kein Hinweis auf eine attraktive Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die zu einem Oberflächen-Komplex führen würde. Die H-CO-Wechselwirkung ist in diesem Fall nur attraktiver bzw. weniger repulsiv als die H-H- oder CO-CO-Wechselwirkung. Daneben ist auch von Bedeutung, wie der Experimentator die gemischte Adsorptionsphase präpariert: Wird die Oberfläche mit Wasserstoff gesättigt, bevor CO dosiert wird, kann den koadsorbierenden Spezies kein Raum zur Ausbildung einer separaten Adsorptionsphase bleiben. So bildet sich bei einer Dosierung von 0,7L CO auf einer H(1x2)/Pd(110)-Oberfläche eine gemischte Adsorptionsphase aus. Wird die

Oberfläche jedoch mit einer H(1x3)-Phase vorbelegt, ist eine kompetitive Adsorption zu beobachten [Con73b].

Unterschieden werden kann die kompetitive von der kooperativen Adsorption durch ein LEED-Experiment. Im Falle der kompetitiven Adsorption wird, sofern die separaten Phasen genügend große Inseln bilden, eine Superposition der Beugungsbilder für das reine CO- und das reine H<sub>2</sub>-Adsorptionssystem beobachtet. Adsorbieren Kohlenmonoxid und Wasserstoff kooperativ, kann sich eine völlig neue Überstruktur ergeben. Daneben liefern aber auch die indirekten Methoden wie die TD-Spektroskopie,  $\Delta\Phi$ -Messungen, Schwingungsspektren und in kleinerem Ausmaß auch UP-Spektren Hinweise, die für die reinen Adsorptionssysteme nicht charakteristisch sind. Wird z.B. eine Ni(100)-Oberfläche mit Wasserstoff vorbelegt und anschließend Kohlenmonoxid dosiert, ergibt sich aus den TD-Spektren eine simultane Desorption von H<sub>2</sub> und CO. Die Desorptionstemperatur dieses sogenannten  $\Sigma$ -Signals entspricht nicht derjenigen der reinen H<sub>2</sub>- oder CO-Adsorptionssysteme [Koe81, Koe83a, Koe83b, Pee83]. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch für das H/CO/Rh(100)-System gemacht [Kim82, Ric87]. Im Unterschied zu den von uns für das H+CO/Pd(210)-System gemachten Beobachtungen liegt die Desorptionstemperatur dabei jedoch immer *unterhalb* des stabilsten H-Zustandes, der für das „reine“ Adsorptionssystem beobachtet wurde.

In der bereits zitierten Publikation zur Koadsorption auf der Pd(110)-Oberfläche wird keine  $\Sigma$ -Desorption im TDS gefunden [Con74b]. Bei erhöhter CO Dosis wird lediglich ein sehr breites H-TD-Signal bei hohen Temperaturen beobachtet und der Desorption aus dem Kristallvolumen zugeordnet. Dabei wird angenommen, daß bei Adsorption von CO die präadsorbierten Wasserstoffatome in das Volumen verdrängt werden.

Für die H+CO-Koadsorption auf den Pd(111)- und Pd(100)-Oberflächen dagegen erfolgt eine  $\Sigma$ -Desorption [Kis82, Nyb99]. Die Desorptionstemperatur dieses Signals entspricht der des stabilsten CO-Zustandes. In beiden Fällen wird allerdings wiederum auf eine CO-induzierte Absorption von Wasserstoff in das Volumen und nicht auf die Bildung eines Oberflächen-Komplexes geschlossen. Erklärt wird die  $\Sigma$ -Desorption damit, daß die Desorption von Wasserstoff aus den *Subsurface*-Plätzen erst möglich ist, wenn CO von der Oberfläche desorbiert ist. So ergab sich im Fall der Pd(100)-Oberfläche im HREELS kein Hinweis auf einen CO-H-Komplex. Die beobachtete Verschiebung eines H-Atoms vom vierfachkoordinierten auf einen verbrückten Adsorptionsplatz galt vielmehr als Hinweis auf die Besetzung eines *Subsurface*-

Zustandes. Für die Pd(111)-Oberfläche schlossen Kiskinova und Bliznakov aus der H<sup>+</sup>-ESD-Intensität (ESD: *electron stimulated desorption*) in Abhängigkeit der CO-Bedeckung auf eine CO induzierte H-Absorption [Kis82].

### **Zusammenfassung der Ergebnisse**

Die erhaltenen Ergebnisse zur Koadsorption von CO und H<sub>2</sub> lassen sich wie folgt zusammenfassen: Die Adsorption von Kohlenmonoxid bleibt wie bei den anderen Palladium-Oberflächen von Wasserstoff unbeeinflusst. Dabei ist es gleichgültig, ob der Wasserstoff präadsorbiert oder der bereits mit Kohlenmonoxid vorbelegten Oberfläche angeboten wird. Präadsorbiertes Kohlenmonoxid hingegen beeinflusst die Wasserstoffadsorption stark. Ab einer CO Dosis von 2L, der Dosis, bei der gerade die vollständige Besetzung des CO-β<sub>2</sub>-TD-Zustandes beobachtet wird, ist die Wasserstoffadsorption vollständig inhibiert. Offensichtlich verdrängt CO auch bereits adsorbierten Wasserstoff von der Oberfläche.

Die Beobachtungen für die H<sub>2</sub>-TD-Spektren beider Adsorptionsreihenfolgen können wie folgt zusammengefaßt werden:

Für das (CO+H<sub>2</sub>)-System nehmen bis zu einer CO-Dosis von 0,3L die Intensitäten der H<sub>2</sub>-β<sub>1</sub>- und H<sub>2</sub>-β<sub>3</sub>-Signale spezifisch ab. Die Besetzung des *Subsurface*-Zustandes (α) wird in noch größerem Maße reduziert. Ab 0,3L präadsorbierten Kohlenmonoxids nimmt auch die Besetzung des H<sub>2</sub>-β<sub>2</sub>-Zustandes ab.

Die γ-Signale des molekularen Wasserstoffs verhalten sich unterschiedlich. Während die Intensität des γ<sub>2</sub>-Signals simultan mit der der β<sub>1</sub>- und β<sub>3</sub>-Signale abnimmt, bleibt die γ<sub>1</sub>-Intensität auch für hohe CO-Dosen unverändert bestehen.

Für die andere Adsorptionsreihenfolge, also bei einer Präadsorption von H<sub>2</sub> ((H<sub>2</sub>+CO)-System), wird in den H<sub>2</sub>-TD-Spektren bis zu einer CO-Dosis von 0,5L ausschließlich eine Σ-Desorption beobachtet. Dabei entspricht die Desorptionstemperatur des H<sub>2</sub>-Σ-Zustandes der des stabilsten CO-β<sub>2</sub>-Zustandes. Ab 0,5L wird neben dem Σ-Signal auch eine Desorption aus dem β<sub>3</sub>- und im geringeren Maße auch aus den β<sub>1</sub>- und β<sub>2</sub>-Zuständen gefunden.

### ***Inhibierung der H-Adsorption durch CO***

Ziel der Koadsorptionsuntersuchungen war die Aufklärung des Einflusses der Adsorption von Teilchen aus dem Restgas. Sollte CO während des zur Durchführung der Experimente notwendigen Abkühlens adsorbieren, nimmt dies vor allem Einfluß auf die Besetzung des *Subsurface*-Zustandes, also auf die Intensität des  $\alpha$ -TD-Signals, und bei den Experimenten bei 50K auf das Besetzungsverhältnis der  $\gamma_1$ - und  $\gamma_2$ -Zustände.

Eine einfache Zuordnung der H- $\beta$ -Adsorptionsplätze ist offensichtlich nicht möglich: Bei einer Sättigung des CO- $\beta_2$ -Zustandes (CO-Dosis: 2L) ist die H-Adsorption bereits vollständig inhibiert. Ist also der Adsorptionsplatz C durch CO besetzt, ist die H-Adsorption nicht nur in diesen Platz direkt blockiert, sondern auch in Platz A und B nicht möglich.

Werden 0,5L CO präadsorbiert, wird also der CO- $\beta_2$ -Zustand bzw. Platz C nur zu etwa einem Drittel besetzt, ist die Population des H- $\alpha$ -, H- $\beta_1$ -, und H- $\beta_3$ -Zustandes bereits vollständig inhibiert. Die Besetzung des H- $\beta_2$ -Zustandes findet jedoch noch statt. Unter der Annahme einer direkten Blockierung läßt sich lediglich vermuten, daß der H- $\beta_2$ -Zustand nicht mit dem Adsorptionsplatz C korreliert werden kann, also entweder einer Adsorption in den Muldenplatz A oder dem (111)-Mikrofacettenplatz B entspricht.

Wird der Wasserstoff präadsorbiert und dann CO angeboten, wird in den H<sub>2</sub>-TD-Spektren bis zu einer Dosis von 0,5L Wasserstoff ausschließlich die  $\Sigma$ -Desorption beobachtet. Da bei Adsorption von 0,5L Wasserstoff in den TD-Spektren des reinen H<sub>2</sub>/Pd(210)-Systems ausschließlich die Besetzung des  $\beta_3$ -Zustandes stattfindet, sollten also CO- $\beta_2$ - und H- $\beta_3$ -Zustand miteinander korreliert werden können. Dies widerspricht allerdings den Ergebnissen der theoretischen Betrachtungen zum H<sub>2</sub>/Pd(210)-System von Groß et al. Und da, wie anfangs beschrieben, das stark polarisierte CO-Molekül die Elektronenstruktur der Metalloberfläche und damit die Adsorption von relativ vielen Wasserstoffatomen noch über mehrere benachbarte Einheitszellen erheblich beeinflußt, ist eine solche Korrelation auch nicht selbstverständlich.

Als Grund für die Inhibierung der Besetzung des  $\alpha$ -Zustandes kann eine durch die CO-Adsorption induzierte Relaxation der Oberfläche verantwortlich sein.

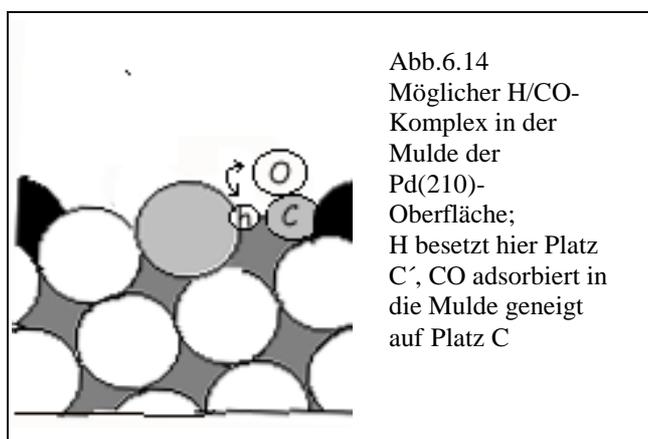
In den TD-Spektren für das (CO+H<sub>2</sub>)-Koadsorptionssystem bei 50K konnte auch noch nach einer Präadsorption von 1L CO (einer CO-Dosis, bei der die Adsorption in die atomaren  $\beta$ -H-Zustände vollständig inhibiert ist) die Desorption von H<sub>2</sub> aus den molekularen  $\gamma$ -Zuständen beobachtet werden. Für das reine H<sub>2</sub>/Pd(210)-Adsorptionssystem hingegen tritt eine Desorption aus den  $\gamma$ -Zuständen nur auf, wenn zumindest ein Teil der  $\beta_3$ -H-Zustände besetzt ist. Außerdem bleibt festzustellen, daß eine Desorption aus dem  $\gamma_1$ -Zustand auch dann noch gefunden wird, wenn die Besetzung des stabileren  $\gamma_2$ -Zustandes bereits inhibiert ist.

Dies stützt die Vorstellung, die unterschiedlichen Desorptionsenergien der  $\gamma$ -Zustände seien nicht auf verschiedene Adsorptionsplätze zurückzuführen, sondern vielmehr von der Vorbelegung der Oberfläche abhängig (siehe dazu Kapitel 6., Diskussion). Dies ist durch eine indirekte Wechselwirkung der Adsorbate untereinander, d.h. durch die bedeckungsabhängige Elektronendichte der Palladiumatome der ersten Lage bedingt. Also wird eine molekulare Wasserstoff-Chemisorption nicht nur die Belegung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff, sondern auch mit Kohlenmonoxid stabilisiert. Dies ergeben auch erste theoretische Betrachtungen zum H/CO/Pd(210)-Koadsorptionssystem von A. Groß.

Ein solcher Effekt wurde, wie in Kapitel 1.5. vorgestellt, bereits von Westerlund für das H<sub>2</sub>/CO/Ni(100)-System beschrieben. Dort konnte für die Adsorption von reinem H<sub>2</sub> bei 80K keine molekulare Adsorption beobachtet werden. Wurde aber eine H/CO-Koadsorptionsphase auf der Ni(100)-Oberfläche präpariert und die Probe auf 200K getempert, erschien anschließend die intramolekulare H-H-Streckschwingung im HREELS, was die Bildung eines molekularen Wasserstoff-Chemisorptionszustandes nahegelegt hat.

### ***H/CO-Komplexbildung***

Da es keine Hinweise auf Produktfragmente wie CHO, CHOH oder OH im TDS gibt, aber im HREELS die Anregung einer OH-Schwingung beobachtet wird, kann eine Komplexbildung zwischen den adsorbierten CO- und H-Teilchen vermutet und damit von einer kooperativen Adsorption ausgegangen werden. Der Komplex zerfällt zwischen 450K und 500K, CO und  $H_2$  desorbieren simultan, und das  $\Sigma$ -Signal tritt auf. Die  $\Sigma$ -Desorption des  $(H_2+CO)/Pd(210)$ -Systems weist einen charakteristischen Unterschied zu jener vergleichbarer Systeme auf. So erfolgt die  $\Sigma$ -Desorption für die  $(H_2+CO)$ -Koadsorption auf Pd(111) und Ni(110) bei tieferen Temperaturen als die



Desorption aus den stabilsten CO- bzw. H-Zuständen der reinen Adsorptionssysteme. Auf der Pd(210)-Oberfläche desorbiert der Wasserstoff aber simultan mit dem stabilsten CO-Zustand. Dies deutet darauf hin, daß der Wasserstoff ungewöhnlich stark an das CO gebunden vorliegt. Über die Struktur des entsprechenden Komplexes kann aufgrund der uns zur Verfügung stehenden Spektroskopiemethoden nur spekuliert werden. Der im HREELS beobachtete  $\nu_{OH}$ -Verlust deutet darauf hin, daß das terminale O-Atom des CO-Moleküls und das H-Atom aufgrund räumlicher Nähe miteinander wechselwirken. Zur Komplexbildung mit einem in die Mulde geneigten CO-Molekül auf Platz C' ist sowohl mit einer H-Adsorption auf Platz C' und dem Muldenplatz A möglich. Platz C' bezeichnet dabei den symmetrisch identischen und zu Platz C direkt benachbarten (111)-Mikrofacettenplatz.