

7. Diskussion

In diesem Kapitel sollen die präsentierten Ergebnisse auf der Grundlage der in Kapitel 3. beschriebenen kombinierten TDS-, $\Delta\Phi$ - und HREELS-Messungen an den reinen $\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ - und $\text{H}_2/\text{Ni}(210)$ -Systemen, sowie der H_2/D_2 -Austauschexperimente und der UPS-Messungen aus Kapitel 4. zusammenfassend diskutiert werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Systeme $\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ und $\text{H}_2/\text{Ni}(210)$

Zunächst werden die Ergebnisse der Diskussionen in Kapitel 3. zusammengefaßt: Die reinen H_2 -Adsorptionssysteme der beiden untersuchten Oberflächen zeigen eine große Übereinstimmung und unterscheiden sich nur in bezug auf die Besetzung des *Subsurface*-Zustandes. Für die Pd(210)-Oberfläche wird ein nicht zu sättigendes Desorptionssignal gefunden, und die Population des entsprechenden α -Zustandes führt weder zu einer Austrittsenergieänderung noch zu Vibrationsverlusten. Diese H-Absorption ist bekannterweise eine besondere Elementeigenschaft von Palladium, und so überrascht es nicht, daß eine Absorption im Fall der Ni(210)-Oberfläche nicht beobachtet wird.

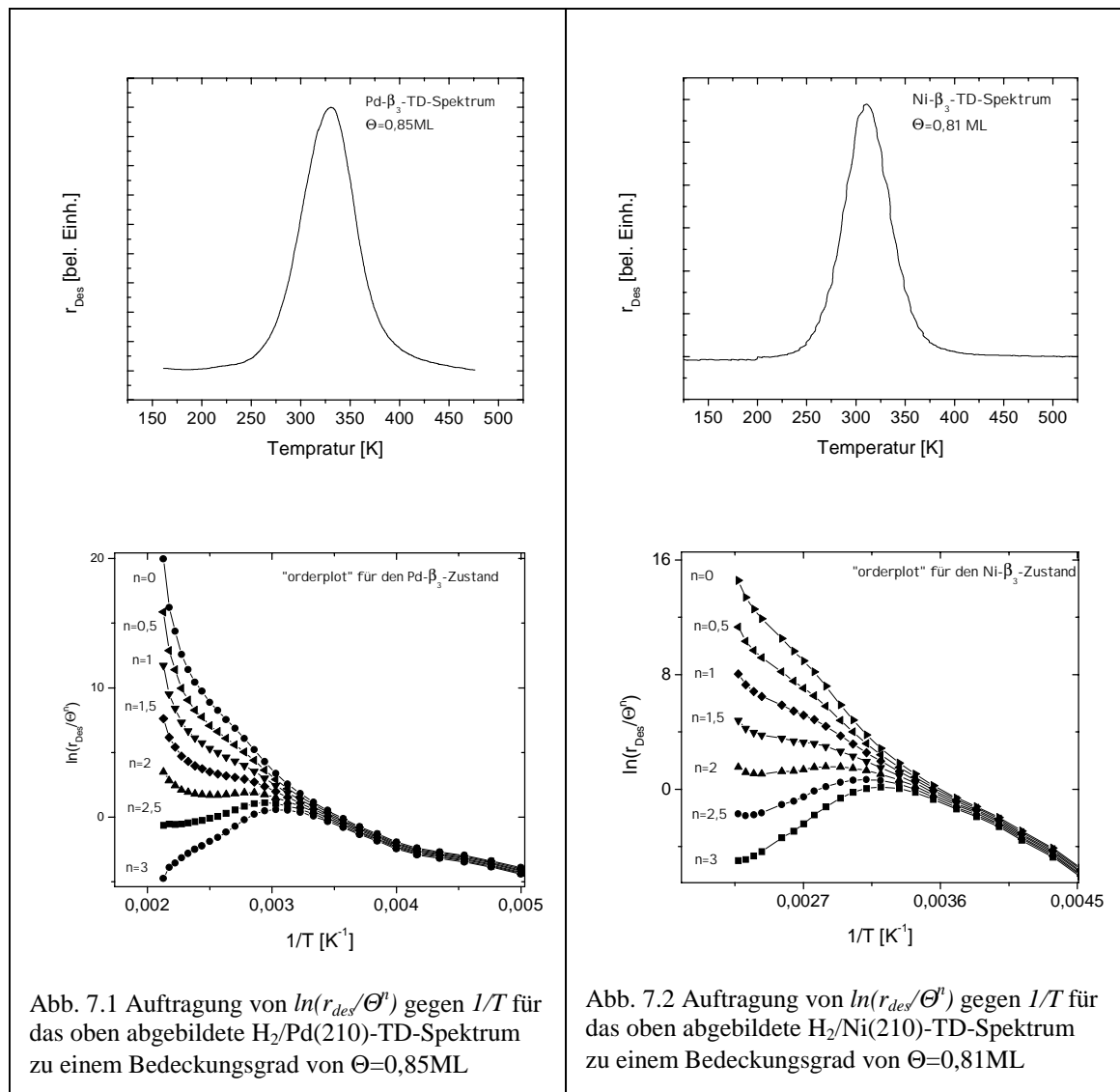
Daneben werden sowohl für das $\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ - als auch für das $\text{H}_2/\text{Ni}(210)$ -System bei einer Temperatur von 100K eine spontan dissoziative Adsorption in drei H-Zustände ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$) und bei einer Temperatur von 50K zusätzlich die Adsorption in zwei molekulare Zustände (γ_1, γ_2) gefunden. Für $\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ liegen die Desorptionsenergien der atomaren β -Zustände in einem Bereich zwischen 48kJ/mol bis 75kJ/mol. Für die Nickel-Oberfläche erfolgt die Desorption aus den β -Zuständen in einem größeren Energiebereich zwischen 35kJ/mol und 97kJ/mol. Die Desorptionsenergien der molekularen γ -Zustände betragen auf der Pd(210)-Oberfläche 22kJ/mol und 24kJ/mol, auf der Ni(210)-Oberfläche 20kJ/mol und 25kJ/mol.

Zur Bestimmung der Desorptionsordnung wird das TD-Spektrum in der Art einer Arrhenius-Auftragung mit $\ln(r_{Des}/\Theta^n)$ gegen $1/T$ für verschiedene Ordnungen n zwischen 0 und 3 aufgetragen. Betrachtet man die logarithmierte Wigner-Polanyi-Gleichung

$$\ln(-d\Theta/dt / \Theta^n) = -\Delta E_{des} / RT + \ln v^n,$$

so ergibt sich bei der richtigen Wahl der Ordnung n eine Gerade.

Überlagern sich, wie in unserem Fall, in einem Spektrum mehrere Desorptionszustände, versucht man im allgemeinen durch Subtraktion der Spektren die Zustände zu separieren. Dieses Vorgehen ist aber nur dann physikalisch gerechtfertigt, wenn die Zustände tatsächlich nacheinander entvölkert werden [Bau74, Bau75a]. Da es wahrscheinlich ist, daß mit der Temperaturerhöhung ein Austausch zwischen den β -Zuständen erfolgt, haben wir hier nicht separiert. Es wurde lediglich der stabilste Zustand β_3 analysiert.



Für eine dissoziative Adsorption wird allgemein eine Kinetik 2. Ordnung erwartet. Das heißt, die zur Desorption der Teilchen notwendige Rekombination zweier adsorbierter H-Atome und Bildung eines H_2 -Moleküls ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Wie in Abbildung 7.1 und 7.2 gezeigt, ergibt sich sowohl für die Pd(210)- als auch für die Ni(210)-Oberfläche für die Desorption aus dem β_3 -Zustand eine Kinetik 1.

Ordnung. Damit ist das Ablösen des gebildeten H_2 -Moleküls und sein Übergang in die Gasphase der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dies ist für eine so offene Oberfläche wie die fcc(210)-Oberfläche mit ihrer Vielzahl hochkoordinierter Adsorptionsplätze nicht erstaunlich. Da die Atome in geringem Abstand voneinander adsorbieren, nimmt die Diffusion keinen deutlichen Einfluß auf die Desorptionskinetik.

Entsprechend den Desorptionsenergien liegen die Adsorbat-Substrat-Schwingungsverluste im Fall des $H_2/Ni(210)$ -Systems in einem größeren Energiebereich als für das $H_2/Pd(210)$ -System. Es lassen sich den atomaren Adsorptionszuständen auf der Ni(210)-Oberfläche die Verlustenergien 55meV (β_3), 110meV (β_2) und 145meV (β_1) zuordnen. Für das $H_2/Pd(210)$ -System konnten nur zwei Verluste detektiert werden. Sie liegen bei 50meV (β_3) und 95meV (β_2 und β_1).

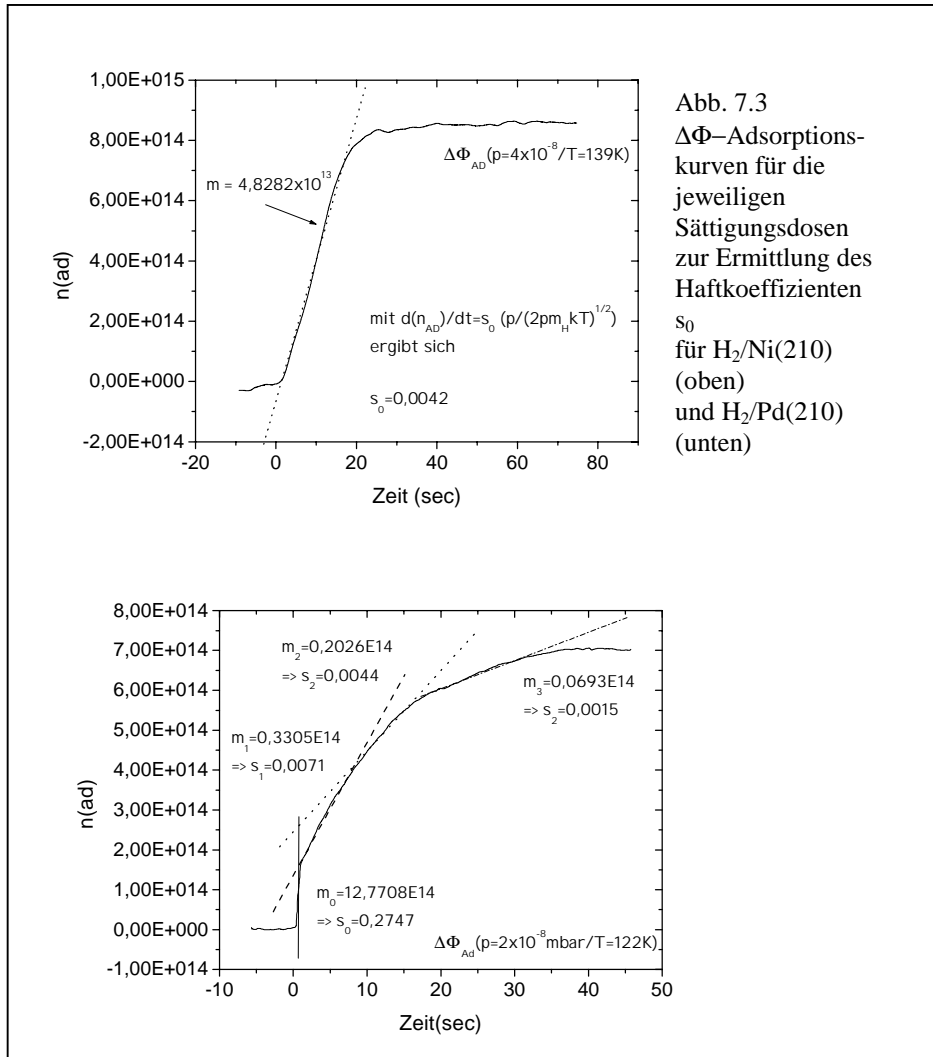
Für beide Systeme führt die Besetzung der atomaren Zustände zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit. Bei Besetzung der molekularen Zustände erfolgt hingegen eine Erniedrigung der Austrittsarbeit. Damit adsorbieren die H-Atome formal negativ polarisiert auf die Oberfläche, während die H_2 -Moleküle formal positiv polarisiert vorliegen. Für das $H_2/Pd(210)$ -System ergibt sich aus den $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven mit Besetzung der β -Zustände eine Austrittsarbeitserhöhung von 120mV (β_3) und 50mV (β_2 und β_1). Die maximale Erhöhung der Austrittsarbeit bei Sättigung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff beträgt somit 170mV. Für das $H_2/Ni(210)$ -System ist die maximale Austrittsarbeitserhöhung größer; sie beträgt 275mV. Ein solcher Unterschied in der Austrittsarbetsänderung wurde auch für die offene fcc(110)-Oberfläche gefunden. Hier beträgt die maximale Austrittsarbetsänderung für Nickel +510mV und für Palladium +250mV [Pen84, Cat83]. Während wir bei 50K für das $H_2/Pd(210)$ -System eine maximale Austrittsarbetsänderung von bis zu -450mV detektieren, wird im Fall des $H_2/Ni(210)$ -Systems bei Sättigung der Oberfläche eine Austrittsarbeitserniedrigung von nur -240mV beobachtet.

Die $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven können zur Ermittlung des absoluten Haftkoeffizienten s_0 genutzt werden. Gehen wir davon aus, daß die maximale Bedeckung 3ML beträgt, d.h. drei H-Atome pro Einheitszelle adsorbieren, und beziehen desweiteren die Größe der Kristalloberfläche ein, erhalten wir die maximale Anzahl von adsorbierten H-Atomen. Nehmen wir weiter an, daß sich die Austrittsarbeit mit der Bedeckung linear ändert, können wir die Austrittsarbeit mit der Zahl von adsorbierten Teilchen korrelieren. Eine

$\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve stellt also eine dn/dt -Abhängigkeit dar, für die unter Einbeziehung der Hertz-Knudsen-Gleichung (Stoßzahl: $z = (p / (2\pi m_H kT))^{1/2}$) gelten muß:

$$dn/dt = s_0 z = s_0 (p / (2\pi m_H kT))^{1/2}$$

Aus der Anfangssteigung der $\Delta\Phi$ -Kurve kann somit bei bekanntem Dosisdruck p , Proben temperatur T und der Masse des adsorbierten Teilchens m_H der absolute



Haftkoeffizient bestimmt werden. Auf diesem Weg erhalten wir für die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf der Pd(210)-Oberfläche einen Haftkoeffizienten s_0 von $0,3 \pm 0,1$. Der von uns für die Ni(210)-Oberfläche ermittelte Haftkoeffizient ist mit 0,004 deutlich kleiner. Dies wird durch die TD-Spektrenserien bestätigt. Während im Falle der Ni(210)-Oberfläche die Sättigung des β_3 -Zustandes bei einer Dosis von etwa 0,5L beobachtet wird, ist im Falle der Pd(210)-Oberfläche zur Sättigung desselben Zustandes eine Exposition von weniger als 0,1L nötig.

Atomare Chemisorption: Adsorptionsenergien, Adsorptionsplätze

Die verschiedenen Adsorptionsplätze einer Oberfläche können simultan oder nacheinander besetzt werden. Wir beobachten für eine Adsorption bei 100K drei TD-Signale. Dabei wächst das Desorptionssignal bei der jeweils geringeren Temperatur erst nach Sättigung des Signals bei der jeweils höheren Desorptionstemperatur heraus. Die atomaren β -Zustände werden danach also sukzessive besetzt.

Niedrigindizierte Oberflächen, also solche mit geringer Korrugation wie die fcc(111)- oder fcc(100)-Oberfläche, bieten eine hohe Anzahl äquivalenter Adsorptionsplätze. Werden diese besetzt, resultieren aus den Adsorbat-Wechselwirkungen unterschiedliche Adsorptionsenergien für gleiche Plätze. Man spricht von einer *a posteriori*

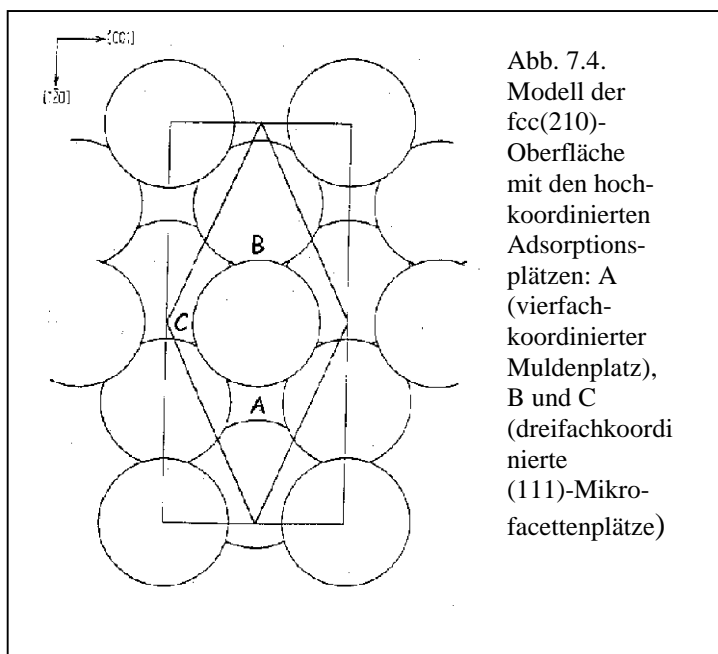


Abb. 7.4.
Modell der
fcc(210)-
Oberfläche
mit den hoch-
koordinierten
Adsorptions-
plätzen: A
(vierfach-
koordinierter
Muldenplatz),
B und C
(dreifachkoordi-
nierte
(111)-Mikro-
facettenplätze)

Heterogenität der Oberfläche. Hochindizierte Oberflächen wie die fcc(110)-Oberfläche zeichnen sich durch eine *a priori* Heterogenität aus. Das heißt, sie besitzen von sich aus Plätze mit unterschiedlichen Adsorptionsenergien. Auf einer solchen Oberfläche werden im allgemeinen die energetisch ungünstigeren Adsorptionsplätze erst besetzt, wenn die energetisch günstigeren Plätze bereits belegt sind. Das Besetzungsverhältnis ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten, der Aktivierungsbarriere zur Besetzung der unterschiedlichen Plätze und damit von der Temperatur der Probe.

Für die sehr offene fcc(210)-Oberfläche ist eine *a priori* Heterogenität zu erwarten. Dies bestätigen ab-initio Dichtefunktionalrechnungen von M. Lischka aus der Arbeitsgruppe von A. Groß. Dabei ergibt sich im Falle des $H_2/Pd(210)$ -Systems für den vierfachkoordinierten Muldenplatz A eine Adsorptionsenergie von 0,35 eV (67 kJ/mol); die Adsorptionsenergien zur Besetzung der dreifachkoordinierten Plätze B und C

betragen 0,42 eV (81 kJ/mol) und 0,41 eV (79 kJ/mol). Die so berechneten Werte stimmen erst einmal nicht mit den von uns experimentell ermittelten Desorptionsenergien von 0,41 eV (β_3 80 kJ/mol), 0,33 eV (β_2 63 kJ/mol) und 0,23 eV (β_1 45 kJ/mol) überein. Eine Korrelation der Adsorptionsplätze mit den beobachteten Thermodesorptionszuständen allein gemäß der Koordination der H-Atome kann also nicht getroffen werden. Berücksichtigt man jedoch die sukzessive Besetzung der β -Plätze und die daraus resultierende repulsive Wechselwirkung der adsorbierten H-Atome untereinander, so ergibt sich für den vierfachkoordinierten Muldenplatz A bei bereits besetztem dreifachkoordinierten (111)-Mikrofacettenplatz B eine Adsorptionsenergie von 0,30 eV (58 kJ/mol). Sind sowohl Platz A als auch B bereits besetzt, ergibt sich für eine Adsorption auf Platz C eine Energie von 0,16 eV (31 kJ/mol). Damit stimmen die Ergebnisse von Theorie und Experiment gut überein, und eine Zuordnung der Adsorptionsplätze ist möglich: Dem Desorptionszustand β_3 ist danach eine Adsorption in den dreifachkoordinierten (111)-Mikrofacettenplatz B zuzuordnen. Der β_2 -Zustand korrespondiert mit dem vierfachkoordinierten Muldenplatz A und der β_1 -Zustand entspricht einer Adsorption in Platz C (siehe dazu Abb. 7.4).

Danach ist auf der Pd(210)-Oberfläche der nur dreifachkoordinierte Platz B gegenüber dem vierfachkoordinierten Muldenplatz A bevorzugt. Dies widerspricht der allgemeinen Vorstellung, die Bindungsenergie steige mit der Koordinationszahl, kann aber mit dem sogenannten d-Band-Modell erklärt werden [Ham97]. Dazu wird die aus der Koordination der Substratome resultierende d-Bandstruktur betrachtet. Das H-Atom auf Platz B ist zwei Palladium-Atomen der ersten Lage benachbart, aus deren geringer Koordination eine schmalere d-Bandstruktur resultiert. Dies und die energetische Verschiebung des Pd-4d-Bandes zum Fermi-Niveau steigert die lokale Reaktivität der Palladium-Atome und damit auch die Adsorptionsenergie für das Wasserstoffatom.

Molekulare Chemisorption: Adsorptionsenergien, Adsorptionsplätze

Für die atomare Adsorption von Wasserstoff liegt bereits eine Vielzahl an Ergebnissen vor. Es hat sich gezeigt, daß die Atome bevorzugt hochkoordiniert adsorbieren. Als Ausnahme gilt die verbrückte Adsorption auf der W(100)- und W(110)-Oberfläche sowie der Ru(10-10)- und Re(10-10)-Oberfläche [Bla82, Mus98]. Zur Bestimmung des Adsorptionsplatzes der Wasserstoffmoleküle stehen zum Vergleich nur die Ergebnisse einer umfassenden HREELS-Studie von A.-S. Mårtensson für das $H_2/Ni(510)$ -System zur Verfügung. In jüngster Zeit konnte mit Hilfe von ab-initio Dichtefunktionalrechnungen (DFT) ein Adsorptionsmodell für das $H_2/Pd(210)$ -System bei 50K entwickelt werden, das ebenfalls Aussagen über den Platz des molekular adsorbierten Wasserstoffs macht [Sch01].

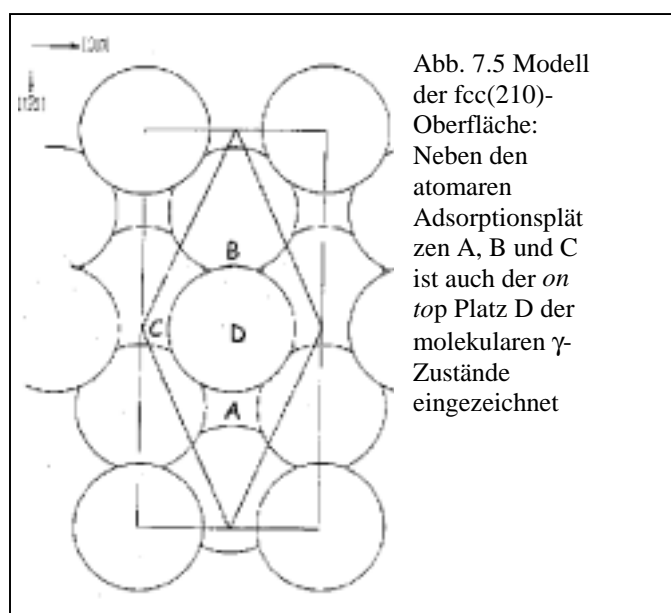


Abb. 7.5 Modell der fcc(210)-Oberfläche: Neben den atomaren Adsorptionsplätzen A, B und C ist auch der *on top* Platz D der molekularen γ -Zustände eingezeichnet

A.-S. Mårtensson stellt eine Besetzung der molekularen Zustände erst für höhere Dosen, also nach einer Passivierung der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff, fest. Die Terrassen der gestuften Oberfläche besitzen eine fcc(100)-Struktur. Entsprechend findet die atomare Adsorption, wie auf der Ni(100)-Oberfläche, im vierfachkoordinierten Muldenplatz statt. An den Stufen adsorbieren die Atome, ähnlich wie auf der Ni(110)-Oberfläche, verbrückt. Sind die atomaren Zustände gesättigt, werden die molekularen Zustände besetzt und im HREELS entsprechend vier dipolaktive Schwingungsverluste hoher Intensität beobachtet. Die Anzahl der Schwingungen spricht für einen Adsorptionsplatz mit C_5 -Symmetrie. Ihre hohe Intensität läßt annehmen, daß die Elektronendichte des adsorbierten Moleküls oberhalb der Metallelektronendichte liegt. Daneben resultiert aus einer quantitativen Auswertung

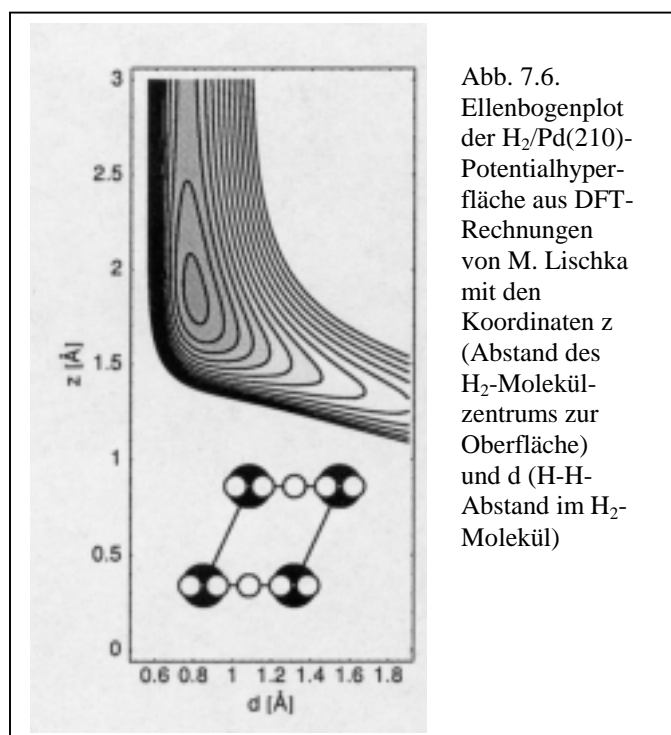
der desorbierenden Menge die Besetzung jedes zweiten Stufenplatzes. Mårtensson schließt auf eine *on top* Adsorption an den Stufenatomen.

Tatsächlich ergibt sich auch aus den Rechnungen von Lischka für das $\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ -System eine *on top* Adsorption auf den gering koordinierten Palladiumatomen der ersten Lage (Platz D). Das adsorbierte H_2 -Molekül ist annähernd rotationssymmetrisch [Sch01].

In Kapitel 4. wurde das Besetzungsverhältnis der atomaren β - und molekularen γ -Zustände in Abhängigkeit von Druck und Temperatur diskutiert. Es konnte experimentell leider nicht geklärt werden, zu welchen Anteilen die Adsorption bei 50K dissoziativ bzw. molekular verläuft. Aber sowohl die experimentellen Ergebnisse von Mårtensson zum $\text{H}_2/\text{Ni}(510)$ -System als auch die Rechnungen von Lischka zum $\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ -System ergeben eine Stabilisierung der molekularen Zustände erst nach einer Besetzung der atomaren Zustände. Während für $\text{H}_2/\text{Ni}(510)$ eine vollständige Besetzung der atomaren Zustände notwendig ist, wird für $\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ nur eine partielle Besetzung der atomaren Zustände angenommen.

Auf der unbedeckten $\text{Pd}(210)$ -Oberfläche adsorbiert Wasserstoff spontan dissoziativ in die Plätze A und B. Nach Sättigung des Adsorptionsplatzes B erfolgt die dissoziative Adsorption jedoch nicht länger spontan. Die Aktivierungsbarriere zur Dissoziation und Besetzung von Platz A und C beträgt nun 220meV. Daraus resultiert für eine molekulare *on top* Adsorption auf den Palladium-Atomen der ersten Lage, also benachbart zu den auf Platz B adsorbierten H-Atomen, eine Energie von 270meV. Der molekulare Adsorptionszustand ist somit stabil. Es sei bemerkt, daß auch für die unbedeckte Oberfläche eine attraktive Wechselwirkung der Moleküle auf Platz D resultiert. Sie ist jedoch nicht groß genug, um das Molekül zu stabilisieren. Dies ergibt sich aus den von M. Lischka berechneten Potentialhyperflächen (*potential energy surfaces*). Bei diesen sogenannten Ellenbogen-Auftragungen wird der H-H-Abstand im Molekül als Funktion des Abstandes des Molekülschwerpunktes von der Oberfläche dargestellt. Während im Falle der unbedeckten Oberfläche für die Wechselwirkung des Moleküls *on top* ein Sattelpunkt resultiert, ergibt sich bei einer Besetzung der B-Plätze mit atomarem Wasserstoff ein deutliches Minimum in der Potentialfläche.

Mit Änderung der atomaren Bedeckung bzw. der Anzahl von adsorbierten H-Atomen in der Elementarzelle reduziert sich die Adsorptionsenergie. Wir definieren eine Monolage (1ML) bei einer vollständigen Besetzung aller B-Plätze entsprechend einem H-Atom pro Einheitszelle. Sind sowohl Platz B als auch Platz A besetzt, sprechen wir von einer Bedeckung von 2ML. Damit beträgt die Sättigungsbedeckung (Platz B, A und C) 3ML. Die von uns detektierten beiden γ -TD-Signale resultieren somit nicht aus der Existenz zweier unterschiedlicher Adsorptionsplätze, sondern entsprechen einer Adsorption auf demselben *on top* Platz bei unterschiedlichen atomaren Vorbedeckungen. Aus den



DFT-Rechnungen berechnet sich die Adsorptionsenergie bei einer, zwei und drei Monolagen mit 0,27 eV (26 kJ/mol), 0,22 eV (21 kJ/mol) bzw. 0,09 eV (9 kJ/mol). Vergleicht man diese Berechnungen mit den aus den TD-Spektren ermittelten Werten von 0,25 eV (24 kJ/mol) für den γ_1 -Zustand und von 0,16 eV (22 kJ/mol) für den γ_2 -Zustand, ergibt sich, wie auch schon für die atomare Adsorption, eine gute Übereinstimmung.

Das aus den Rechnungen resultierende dritte Minimum bestätigt unsere Vermutungen eines dritten Zustandes (δ). Die in Kapitel 4. vorgestellten UPS-Spektren und Austrittsenergiemessungen für das $H_2/Pd(210)$ -System bei 30K legen die Existenz eines weiteren Adsorptionszustandes nahe, der nur für Temperaturen unterhalb von 50K stabil ist. Da aus technischen Gründen keine Isotopenaustausch-Messungen

gemacht werden konnten, gründet sich die Annahme, der δ -Zustand sei molekularer Natur, ausschließlich auf die beobachtete Austrittsarbeiterniedrigung. Während die $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve bei einer Adsorption von Wasserstoff bei 50K ihren Wert nach Durchlaufen eines flachen Minimums beibehält, nimmt die Austrittsarbeit bei 30K mit steigender H_2 -Dosis weiter ab.

Wie bereits in Kapitel 3. besprochen, wird auch bei der Adsorption von Edelgasatomen eine Erniedrigung der Austrittsarbeit und ein Minimum in der $\Delta\Phi$ -Kurve beobachtet. Das Minimum wird auf die bei der Ausbildung der Monolage auftretenden Depolarisierungseffekte zurückgeführt. Die induzierten Dipole der Atome werden bei genügend kleinem Adsorptionsabstand aufgrund der interatomaren Wechselwirkung vermindert. Damit können wir aus den $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven ermitteln, bei welchem H_2 -Partialdruck, welcher Probentemperatur und Expositionsdauer eine Monolage Wasserstoff adsorbiert.

Entsprechend erhalten wir unter Zuhilfenahme der Formel $dn/dt = s_0 (p/(2\pi m_{H_2} kT))^{1/2}$ die Anzahl der adsorbierten H_2 -Moleküle. Dazu nehmen wir einen linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen Austrittsarbeitänderung und der Anzahl an adsorbierten H_2 -Molekülen an. Wir vernachlässigen also die partielle atomare Adsorption und einen Austausch zwischen den verschiedenen Zuständen. Desweiteren nehmen wir an, der Haftkoeffizient s_0 sei bedeckungsunabhängig und betrage 1. Werten wir mehrere $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven der beiden untersuchten Systeme dementsprechend aus und beziehen die so erhaltenen Teilchenzahlen auf die jeweilige Probengröße bzw. auf die Zahl der auf der Kristalloberfläche enthaltenen Einheitszellen, ergibt sich für das $H_2/Pd(210)$ -System eine Belegung von 1,3 H_2 -Molekülen pro Einheitszelle. Für das $H_2/Ni(210)$ -System erhalten wir analog einen Wert von 1,2 H_2 -Moleküle pro Einheitszelle. Ordnen wir den detektierten Desorptionssignalen (γ_1 , γ_2) zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze zu, sollten die aus den $\Delta\Phi$ -Kurven resultierenden Werte 2 H_2 -Moleküle pro Einheitszelle betragen. Die erhaltenen Werte nahe eins bestätigen also ein Adsorptionsmodell, in dem die verschiedenen γ -Desorptionssignale nicht unterschiedlichen Adsorptionsplätzen, sondern demselben Adsorptionsplatz bei unterschiedlichen atomaren Vorbedeckungen zugeordnet werden.

Molekulare und atomare Chemisorption: Adsorptionskinetik

Erstaunlicherweise wird für kleine Dosen in den TD-Spektren zuerst, also noch vor Ausbildung eines γ_2 -Signals, die Desorption aus dem weniger stabilen γ_1 -Zustand beobachtet. Die Dosisabhängigkeit der γ_1 -Signalintensität schließt ein Artefakt, wie z.B. eine Desorption vom Probenhalter beim Start der Heizrampe, aus. Unsere Beobachtungen suggerieren also einen kinetisch limitierten Prozeß.

Nehmen wir an, die Diffusionsbarriere eines adsorbierten H-Atoms auf der fcc(210)-Oberfläche sei merklich und das Besetzungsverhältnis der Zustände werde entsprechend durch die Dauer des Dosierens und der Proben temperatur bestimmt. Das würde heißen, daß das thermodynamische Gleichgewicht zur Besetzung der verschiedenen Zustände bis zum Start des Thermodesorptionsexperimentes nicht erreicht werden kann, und wir beobachten nicht, wie erwartet, die sukzessive Besetzung der Zustände in Abhängigkeit ihrer Adsorptionsenergien. In einer solchen Vorstellung kann die Beobachtung des γ_2 -Signals noch vor der Ausbildung des γ_1 -Signales erklärt werden: Bei der dissoziativen Adsorption eines H_2 -Moleküls werden zwei Adsorptionsplätze (A und B) innerhalb einer Einheitszelle besetzt. Ist die Diffusionsbarriere hoch, also die H-Atome immobil, erfolgt kein Platzwechsel. Die adsorbierten Atome werden somit nicht über die gesamte Oberfläche gleichverteilt und besetzen für kleine Dosen nicht ausschließlich den energetisch günstigsten Platz B. Trifft ein zweites H_2 -Molekül auf eine unbesetzte Einheitszelle, erfolgt die Adsorption wiederum dissoziativ. Trifft es jedoch auf das Pd-Atom einer bereits atomar besetzten Einheitszelle, erfolgt die Adsorption molekular. Entsprechend der atomaren Vorbelegung von zwei Atomen pro Einheitszelle (Platz A und B) beträgt die Adsorptionsenergie dabei 160meV (24 kJ/mol; experimentell ermittelt) bzw. 220meV (21 kJ/mol; theoretisch ermittelt), und es wird ausschließlich das γ_1 -Desorptionssignal beobachtet.

Doch ist ein Argument, das sich auf die Immobilität von H-Atomen bei einer Substrattemperatur von 50K stützt, tatsächlich zulässig? Zur Beantwortung dieser Frage betrachten wir allgemein den Vorgang der Diffusion: Die Oberfläche besitzt eine Anzahl verschiedener periodisch angeordneter Adsorptionsplätze. Auf diesen Plätzen schwingt das Adsorbat parallel und senkrecht zur Oberfläche. Die Wanderung eines Teilchens von einem besetzten zu einem unbesetzten Platz ist nur dann möglich, wenn das Teilchen ausreichend Energie besitzt. Die Energie muß groß genug sein, damit die Diffusionsbarriere überwunden werden kann; sie muß gleichzeitig klein genug sein,

damit nicht die Desorption des Teilchens erfolgt. Eine Akkumulation der notwendigen Energie wird durch Übertragung der Energie der Substrat-Gitterschwingungen auf das Teilchen möglich. Damit ist die Diffusionsgeschwindigkeit von der Proben temperatur abhängig. Man könnte also bei der Diffusion von einem aktivierten Sprung-Platzwechsel-Mechanismus sprechen. Im allgemeinen beträgt die Aktivierungsenergie zur Diffusion (E_{diff}) ein Fünftel bzw. ein Sechstel der Aktivierungsenergie zur Desorption (E_{des}) des Teilchens [Tom78]. Für Wasserstoff geht man von einer Diffusionsenergie von einem Zehntel der Desorptionsenergie aus ($E_{diff} = (1/10)E_{des}$) [Chr88]. Die zur Ausbildung eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes notwendige Temperatur beträgt also näherungsweise ($E_{diff}/10RT$) [Tom78].

Danach sollte für das H₂/Pd(210)-System das thermodynamische Gleichgewicht, also die Gleichverteilung der H-Atome auf den energetisch günstigsten Adsorptionsplatz B (β_3 -Zustand) für kleine Bedeckungen, erst ab einer Temperatur von 96K erfolgen (siehe dazu Tabelle 7.1).

Zustände	E_{des} [kJ/mol]	E_{diff} [kJ/mol]	T [K]
Pd- β_1	45	4,5	54
Pd- β_2	63	12,6	76
Pd- β_3	80	8,0	96
Ni- β_1	34	3,4	41
Ni- β_2	49	4,9	59
Ni- β_3	97	9,7	117

Tabelle 7.1: Diffusionsenergien und –temperaturen für die verschiedenen atomaren Adsorptionsplätze nach $E_{diff}=E_{des}/10$ und $E_{diff}/10RT$

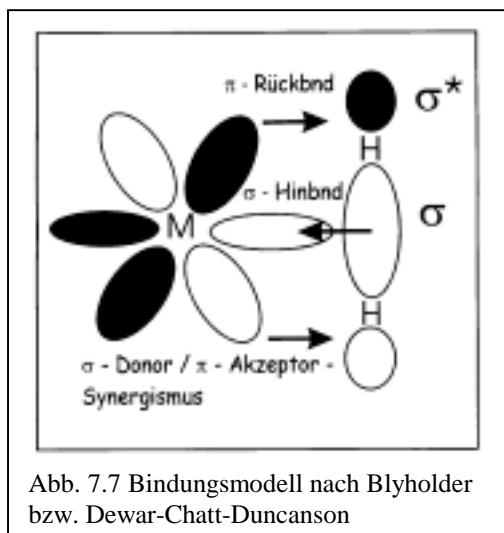
Da in unseren Untersuchungen zur molekularen Adsorption (γ -Zustände) die Exposition von Wasserstoff bei 45K bis 50K erfolgt, ist es also zulässig anzunehmen, daß das thermodynamische Gleichgewicht bei der partiellen Besetzung der β -Zustände nicht eingestellt ist.

Die kleine Masse von Wasserstoff macht es notwendig, neben der klassischen Diffusion auch einen Platzwechsel durch Tunnelprozesse zu berücksichtigen. Untersuchungen von Gomer et al. haben ergeben, daß der Diffusionskoeffizient nur bei Temperaturen oberhalb von 100K mit Hilfe des Arrhenius-Zusammenhangs formuliert werden kann.

Im Tieftemperaturbereich von $0\text{K} < T < 90\text{K}$ überwiegt das Tunneln [DiF82, Wan85, Aue87]. Wir erklären die beschriebene Beobachtung des γ_1 -Signals noch vor der Desorption aus dem stabileren γ_2 -Zustand dennoch mittels der beschriebenen kinetisch gehemmten Diffusion. Sie wurde reproduziert: Die γ_1/γ_2 -Intensitätsverhältnisse in Abhängigkeit der Dosis unterschieden sich von Meßtag zu Meßtag. Dies stützt eine Erklärung auf der Basis kinetischer Größen. Meßparameter wie Abkühlzeit, Adsorptionstemperatur und Heizrate waren nie ganz konstant. Nimmt man an, daß das thermodynamische Gleichgewicht während des Dosierens und vor dem Start der Messung nicht erreicht wird, können die Meßbedingungen tatsächlich das Besetzungsverhältnis der β -Zustände beeinflussen. Und da die atomare Vorbelegung innerhalb einer Einheitszelle die Adsorptionsenergie der molekularen Zustände bestimmt, nimmt das Besetzungsverhältnis der β -Zustände auch Einfluß auf das der γ -Zustände.

Molekulare Chemisorption: Bindung

Wir beobachten mit der Besetzung der molekularen Zustände eine Austrittsarbeiterniedrigung und schließen daher auf die Bildung von positiv polarisierten H_2 -Pd-Adsorptionskomplexen. Das heißt, die Ladungsdichte am adsorbierten Wasserstoffmolekül wird reduziert. In den HREEL-Spektren für das



$\text{H}_2/\text{Pd}(210)$ -System wird die innermolekulare H-H-Schwingungsanregung bei 420meV und damit eine starke Rotverschiebung gegenüber der bei 539meV liegenden H-H-Schwingungsmode des Gasphasenmoleküls beobachtet. Beide Befunde können mit der Entvölkerung des bindenden H_2 - $1\sigma_g$ -Molekülorbitals interpretiert werden und spiegeln

so eine Schwächung der H-H-Bindung wider. Die in den UPS-Differenzspektren beobachteten Signale zwischen -11eV und -15eV unter E_F können auf die Wechselwirkung des Wasserstoffmoleküls mit den Pd-d-Zuständen zurückgeführt werden. Wir ordnen sie entsprechend tiefliegenden bindenden Molekülorbitalen zu. Die korrespondierenden antibindenden Zustände liegen wahrscheinlich im unbesetzten Bereich der Bandstruktur und können mit Hilfe der UV-Photoemission nicht abgebildet werden.

Neben den beobachteten H-induzierten Bindungszuständen fällt auch eine deutliche Änderung des Pd-d-Bandes in der Nähe des Fermi-Niveaus auf. In einem Energiebereich zwischen $0,5\text{eV}$ und 1eV unter E_F werden Pd-d-Zustände spezifisch entvölkert. Gleichzeitig wachsen entsprechende d-Zustände zwischen 1eV und 2eV unter E_F heraus. Diese beobachteten d-Bandänderungen in den UPS-Differenzspektren

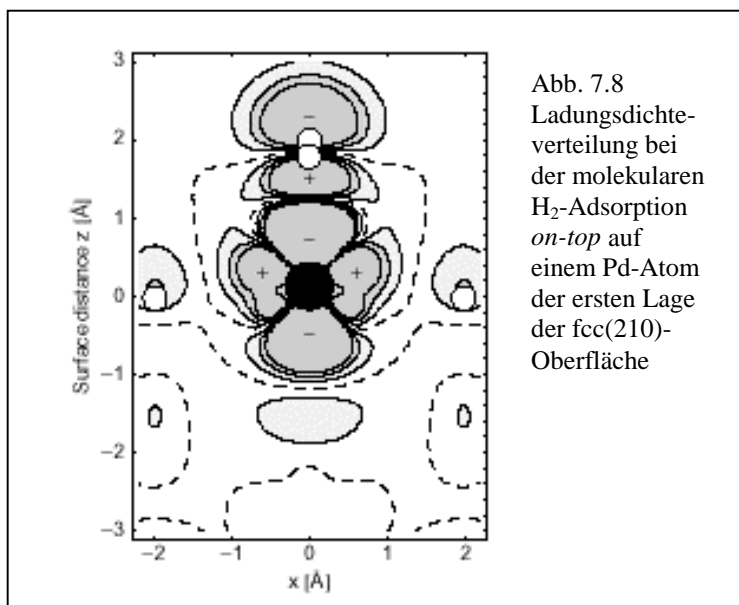


Abb. 7.8
Ladungsdichte-
verteilung bei
der molekularen
 H_2 -Adsorption
on-top auf
einem Pd-Atom
der ersten Lage
der fcc(210)-
Oberfläche

stützen einen Rückbindungsmechanismus nach Dewar-Chatt-Duncanson bzw. Blyholder. Dabei wird zum einen Elektronendichte vom H_2 - σ -MO in das Metall-d-Band transferiert, zum anderen erfolgt ein Elektronentransfer vom d-Band zum antibindenden σ^* - H_2 -MO. Aus der Hybridisierung der d-Orbitale des Metalls und des σ - und σ^* -MOs des H_2 -Moleküls resultiert damit neben einer sogenannten Hinbindung also auch eine Rückbindung (*σ -Donor/ π -Akzeptor-Synergismus*). Eine solche Bindung wird für ein H_2 -Molekül im Kubas-Komplex, einem Wolframcarbonylkomplex ($\text{W}(\text{CO})_3(\text{PPr}_3)_2(\text{H}_2)$), formuliert. Auch in diesem Komplex bleibt das H_2 -Molekül intakt. Die H-H-Bindung ist aufgrund der Wechselwirkung mit dem Metallzentrum geweitet. Entsprechend erfolgt die Schwingungsanregung bei einer Energie von 334

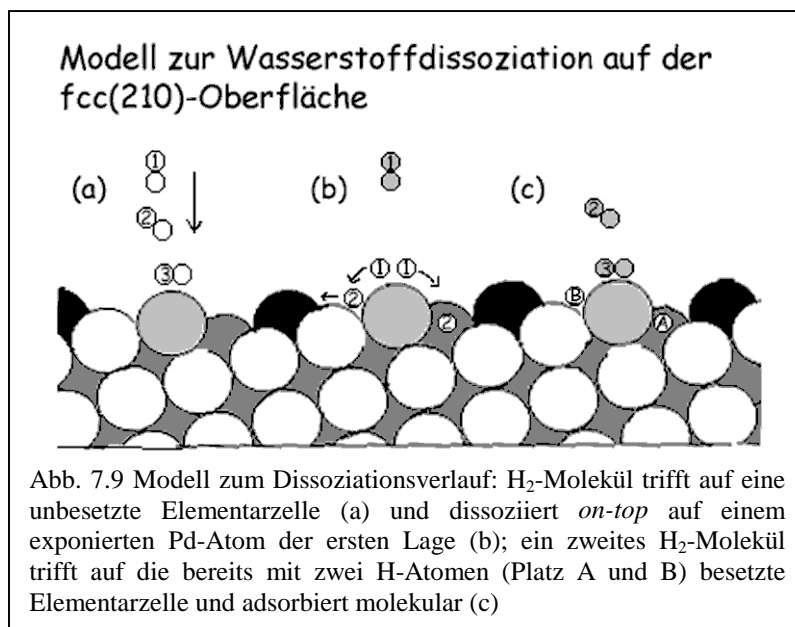
meV [Kub88]. M. Lischka konnte durch Berechnung der Ladungsdichteverteilung des adsorbierten H₂-Moleküls eine Hybridisierung bestätigen. Dazu ist in Abbildung 7.8 die Ladungsdifferenz des wechselwirkenden Systems H₂/Pd(210) zur reinen Oberfläche bzw. zum isolierten H₂-Molekül aufgezeichnet. Die gezeigte Ladungsdichteverteilung unterschiedlichen Vorzeichens skizziert deutlich die Hybridisierung von Atom und Molekül und wird auf die Wechselwirkung des Pd-d_{3z²-r²}- und Pd-p_z-Orbitals mit dem σ -H₂-Molekülorbitals zurückgeführt. Die danach kalkulierte Energie zur H-H-Schwingungsanregung stimmt mit 422meV sehr gut mit der von uns mittels HREELS ermittelten Verlustenergie von 420meV überein.

Dissoziationsplatz

Unsere Beobachtung eines molekularen Chemisorptionszustandes sowohl auf der Pd(210)- als auch auf der Ni(210)-Oberfläche bestätigt das Adsorptionsmodell nach Nørskov und Johansson [Nør81]. Aus Rechnungen ergab sich hier für die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf der Mg(0001)-Oberfläche ein molekularer Vorläuferzustand (M) (Kapitel 1.3.3.). Der Zustand M wird *on top* an den niedrigkoordinierten Atomen der Oberflächen gebildet. In der Arbeit von Nørskov finden sich Hinweise auf eine Hybridisierung des Mg-d-Bandes mit dem σ^* -H₂-MO. Die H₂-Bindung ist schwach geweitet, der Zustand schwach gebunden und mobil. Der molekulare Vorläuferzustand diffundiert nach Nørskov und Johansson auf die Terrassen einer gestuften Mg-Oberfläche und dissoziiert dort. Hier differieren unsere Vorstellungen. Wir betrachten die *on top* Position nicht nur als Bildungsort des molekularen Vorläuferzustandes, sondern auch als Dissoziationsort. Erst wenn die benachbarten atomaren Adsorptionsplätze besetzt sind, ist die Dissoziation inhibiert bzw. die molekulare Adsorption stabilisiert. Man kann von einer Selbstvergiftung des Adsorptionssystems sprechen.

Andere Arbeiten stützen unsere Annahme einer Dissoziation auf dem *on top* Platz bzw. an gering koordinierten Substratomen, wie sie sich an Stufen und Defekten finden. So berechnete G. Kresse die Reaktionstrajektorien der Wasserstoffdissoziation auf der (111)-, (100)- und (110)-Oberfläche von Nickel. Danach ist die Dissoziation über der *on top* Position immer günstiger als eine Reaktion über dem Mulden- oder Brückenplatz [Kre00]. Dieses Ergebnis läßt sich unter anderem damit begründen, daß die Dissoziation über der *on top* Position auf Plätzen erfolgt, bei denen die negativen Ladungen der adsorbierten H-Atome voneinander abgeschirmt sind. Es resultiert somit eine geringere repulsive H-H-Wechselwirkung.

Daneben gibt es auch einen experimentellen Hinweis auf eine Dissoziation an den gering koordinierten Substratatomen einer Oberfläche. Neben der reinen H_2 -Adsorption untersuchte A.-S. Mårtensson auch die Koadsorption von Sauerstoff und Wasserstoff auf der gestuften Ni(510)-Oberfläche [Mår88]. Danach adsorbiert Sauerstoff bis zu einer Bedeckung von 0,25 Monolagen ausschließlich auf den Terrassen. Dort wird eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur ausgebildet. Erst für höhere Dosen werden Stufenplätze besetzt. A.-S. Mårtensson beobachtet bei einer Präadsorption von bis zu 0,25 ML Sauerstoff die atomare und molekulare Adsorption von Wasserstoff. Dabei besetzt Wasserstoff auch Plätze innerhalb der O-Phase auf den Terrassen. Werden jedoch die Stufen mit Sauerstoff gesättigt, ist sowohl die atomare als auch die molekulare Adsorption von Wasserstoff inhibiert. Mårtensson folgert daraus, daß die H_2 -Dissoziation an den Stufen erfolgt.



Um die Bevorzugung einer Dissoziation über einer *on top* Koordination an gering koordinierten Substratatomen näher zu verstehen, soll der Dissoziationsverlauf skizziert werden. Gelangt das H_2 -Molekül an die Oberfläche, gewinnt das σ - H_2 -MO aufgrund des Oberflächenpotentials an Energie und sinkt energetisch ab. Gleichzeitig kommt es aufgrund der Wechselwirkung des H_2 - σ -MO mit den besetzten s-Elektronenzuständen des Metalls zur Pauli-Repulsion. Mit Verminderung des H_2 -Abstand zur Oberfläche kommt es zu einer kovalenten Wechselwirkung der d-Elektronendichte des Metalls mit den H_2 -Molekülorbitalen. Durch Hybridisierung der d-Metallelektronendichte sowohl mit dem σ - H_2 -MO als auch mit dem σ^* - H_2 -MO erfolgt die Ausbildung der beschriebenen Hin- und Rückbindung. Dabei ist sowohl die elektrostatische als auch die

kovalente Wechselwirkung *on top* begünstigt. In den hochkoordinierten Plätzen akkumuliert die s-Elektronendichte; dort ist somit die Pauli-Repulsion erhöht [Smo41]. *On top* hingegen ist die antisymmetrische Verteilung der d-Orbitale (d_{xz} und d_{yz}) am größten. Damit resultiert *on top* die stärkste kovalente Wechselwirkung [Kre00].

Damit läßt sich auch der Effekt der Selbstvergiftung deuten: Erst bei Besetzung der benachbarten atomaren Adsorptionsplätze erfolgt die Dissoziation nicht länger spontan, und es gelingt, intakte H_2 -Moleküle auf der Oberfläche zu stabilisieren. Wahrscheinlich nimmt die durch die atomare H-Adsorption induzierte Änderung der Ladungsdichte an den Substratomen Einfluß auf die Dissoziationsbarriere. So ist z.B. eine Reduzierung der antisymmetrischen d-Elektronendichte denkbar. Aus der damit verbundenen Verminderung der kovalenten Wechselwirkung sollte eine Erhöhung der Dissoziationsbarriere resultieren.