

8. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Pd(210)- und Ni(210)-Oberfläche mit Hilfe von Thermodesorptionsspektren (TDS), Messungen der Austrittsarbeitänderung ($\Delta\Phi$), Photoemissionsspektren (UPS), Elektronenenergieverlustspektren (HREELS) und H_2/D_2 -Isotopenaustausch-Messungen untersucht.

Das H_2 -Adsorptionsverhalten stimmt für beide Oberflächen stark überein:

Bei Temperaturen größer als 100K adsorbiert Wasserstoff spontan dissoziativ und bildet unter Erhöhung der Austrittsarbeit drei atomare Bindungszustände. Wird die Adsorptionstemperatur auf 50K reduziert, adsorbiert der Wasserstoff zusätzlich molekular in zwei Chemisorptionszustände. Dabei wird die Austrittsarbeit vermindert. Die molekulare Natur dieser Zustände wurde mit Hilfe von H_2/D_2 -Austauschexperimenten, durch die Beobachtung einer H-H-Schwingungsbande im HREELS und der Detektion von σ - H_2/Pd - bzw. σ^* - H_2/Pd -Bindungszuständen im UPS belegt. Neben den relativ hohen Desorptionstemperaturen weist auch die energetische Lage der Signale in den HREEL- und UP-Spektren eine chemisorptive Wechselwirkung nach. Die in den UP-Spektren beobachtete H_2 -induzierte Änderung der d-Bandstruktur kann mit einem Bindungsmodell entsprechend dem σ -Hin/ π -Rückbindungs-Synergismus nach Dewar-Chat-Duncanson bzw. Blyholder erklärt werden.

Die Beobachtung von chemisorbierten H_2 -Molekülen auf einer Übergangsoberfläche ist ungewöhnlich. Nach dem Harris-Andersson-Modell sollte auf Übergangsmetallen die Dissoziation spontan erfolgen, auf Edelmetallen hingegen inhibiert sein. Hier können bei Temperaturen kleiner als 10K molekular physisorbierter Wasserstoff stabilisiert werden. Das heißt, es besteht nur eine schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche. Das einzige weitere Beispiel von molekular chemisorbiertem Wasserstoff auf einer Übergangsmetalloberfläche ist das von A.-S. Mårtensson untersuchte $H_2/Ni(510)$ -System. Ist diese gestuften Ni(110)-Oberfläche mit atomarem Wasserstoff gesättigt, adsorbiert weiterer Wasserstoff molekular an den Stufen. Aus HREELS-Daten ergibt sich eine *on top* Adsorption.

Wir machen ähnliche Beobachtungen: Während die atomare Adsorption auf der Pd(210)- bzw. Ni(210)-Oberfläche in hochkoordinierte Plätze erfolgt, adsorbiert das Molekül *on top* auf Substratatomen der ersten Lage. $\Delta\Phi$ - und TD-Experimente deuten darauf hin, daß zur Stabilisierung der molekularen Zustände eine partielle atomare

Vorbelegung der Oberfläche notwendig ist. Mit Hilfe des in einer Kooperation mit einer Theoretischen Gruppe (A. Groß an der TU München) entwickelten Adsorptionsmodells wird den verschiedenen molekularen Desorptionssignalen derselbe Adsorptionsplatz bei unterschiedlicher atomarer Vorbedeckung zugeordnet. Der molekulare Adsorptionsplatz *on top* an den gering koordinierten Substratomen der ersten Lage ist gleichzeitig der Dissoziationsplatz. Ändert sich aufgrund der benachbarten atomaren Adsorption von Wasserstoff die d-Bandstruktur und damit die Reaktivität dieser ausgezeichneten Substratome, wird der dort gebildete molekulare Vorläufer-Zustand stabilisiert.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme unterscheiden sich im Hinblick auf die Besetzung des *Subsurface*-Zustandes. Für die Pd(210)-Oberfläche wird eine Adsorption von Wasserstoff in oberflächennahe Zwischengitterplätze beobachtet, für die H₂/Ni(210)-Oberfläche nicht. Dabei ist mit Besetzung des *Subsurface*-Zustandes keine Änderung der Austrittsarbeit oder die Detektion eines Schwingungsverlustes im HREELS verbunden. In den TD-Spektren wird der Adsorption ein schmales Niedertemperatur-Signal zugeordnet. Diese Beobachtung wird mit Hilfe des von Okuyama entwickelten Stamping-Modells diskutiert.

Eine H-Absorption wurde bereits für andere offene Pd-Oberflächen ((110) und (310)) beobachtet und gilt als besondere Elementeigenschaft von Palladium. Im Unterschied zu den Pd(110)- und Pd(310)-Oberflächen ist zur Adsorption in den Pd(210)-Kristall keine Rekonstruktion nötig. Dies und die Beobachtung der Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit von der Probenpräparation ist Anlaß dafür die Existenz eines zur Adsorption notwendigen Strukturesembles auf der nicht-rekonstruierten Pd(210)-Oberfläche zu diskutieren. Als solches wird der vierfachkoordinierte Muldenplatz und sein benachbarter dreifachkoordinierter (111)-Mikrofacettenplatz identifiziert.

Daneben wurde auch die H/CO-Koadsorption auf der Pd(210)-Oberfläche untersucht. Wenn Wasserstoff präadsorbiert und anschließend CO dosiert wird, beobachten wir eine H/CO-Komplexbildung. Dies wird durch die Detektion eines sogenannten Σ -Signals im H₂-TD-Spektrum und eines $\nu_{\text{H-O}}$ -Schwingungsverlustes im HREELS belegt. Im Gegensatz zu anderen Koadsorptionssystemen desorbiert der Σ -Wasserstoff nicht bei den niedrigeren Temperaturen des Desorptionsbereiches, sondern simultan mit dem Stabilsten der CO-Zustände. Dies deutet auf eine ungewöhnlich stabile Komplexbildung hin.