

1.3. Theoretische Modelle zur Wasserstoffdissoziation auf Metalloberflächen

Im folgenden werden verschiedene theoretische Modelle zur Wasserstoffdissoziation vorgestellt. Dabei wird vor allem der Einfluß des Substrats und der Oberflächenstruktur diskutiert, und es werden mögliche Reaktionspfade unterschieden.

1.3.1. Das eindimensionale Potentialdiagramm für die spontane bzw. aktivierte H₂-Dissoziation nach Lennard-Jones

Das Lennard-Jones-Modell wurde auf der Basis von experimentellen Arbeiten zur Wasserstoffdissoziation auf verschiedenen Metall-Oberflächen, die um 1920 in den Frick Laboratorien in Princeton durchgeführt wurden, entwickelt.

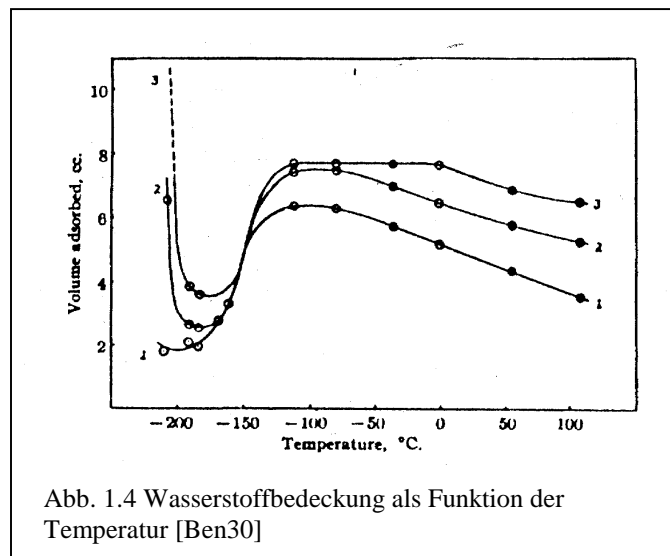


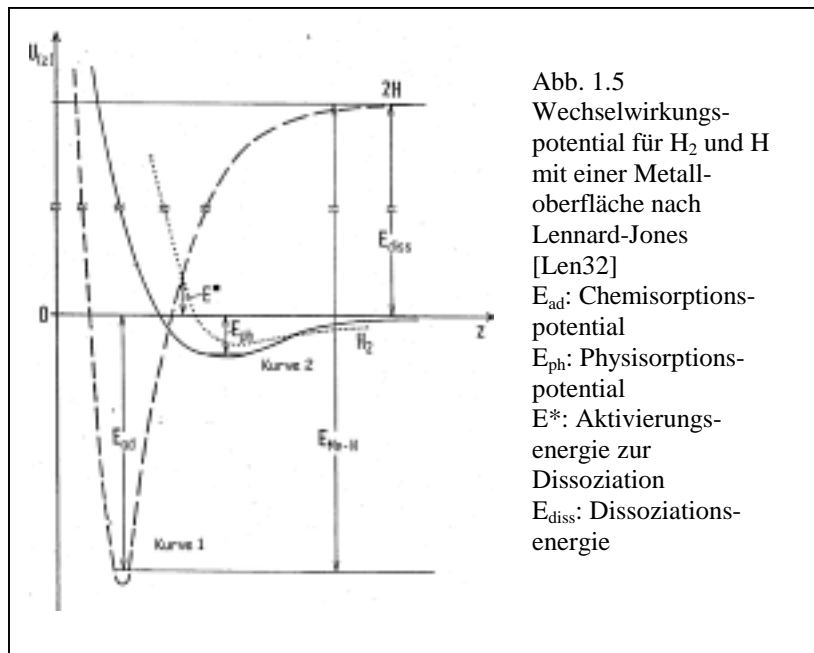
Abb. 1.4 Wasserstoffbedeckung als Funktion der Temperatur [Ben30]

Es wurde die Wasserstoffbedeckung bei konstantem Druck als Funktion der Adsorptionstemperatur bestimmt [Tay31].

Wie in Abbildung 1.4 dargestellt, zeigen die resultierenden Isobaren keine lineare Abhängigkeit [Ben30]. Während das Hochtemperaturverhalten als „primäre“ Adsorption bezeichnet wird, bei der jedes Molekül die Aktivierungsbarriere überwindet und irreversibel adsorbiert, wird das Verhalten bei tiefen Temperaturen entsprechend als „sekundärer“ Prozeß bezeichnet und auf eine reversible Adsorption zurückgeführt.

Der Graph in Abbildung 1.5 stellt die Wechselwirkung zwischen Molekül und Metalloberfläche dar. Es bildet sich in einem bestimmten Abstand zur Oberfläche ein

Minimum aus. Es resultiert aus der Überlagerung der van-der-Waals-Anziehung und der repulsiven Wechselwirkung, die wiederum aus der Überlappung der Elektronendichte von Molekül und Metalloberfläche erfolgt. Kurve 1 repräsentiert die Wechselwirkung bereits prädissoziierter Wasserstoffatome mit dem Metall. Die potentielle Energie der Wasserstoffatome ist daher um den Beitrag der



Dissoziationsenergie gegenüber dem Energienullpunkt angehoben. Die Adsorptionssituation im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht der im Minimum der Kurve 1 beschriebenen. Liegt der Schnittpunkt beider Kurven unterhalb des energetischen Nullpunkts, erfolgt die Adsorption spontan dissoziativ; liegt er oberhalb dieses Energieniveaus, existiert eine Aktivierungsbarriere für die Dissoziation des Moleküls (in Abbildung 1.5 mit E^* gekennzeichnet). Die spontane atomare Adsorption ist dann inhibiert.

Die Schwächen dieses Modells bestehen vor allem darin, daß mit dem Wechsel von Kurve 1 zu Kurve 2 die Bindung der Atome im Wasserstoffmolekül augenblicklich und nicht kontinuierlich geweitet wird. Außerdem sollte in einer quantitativen Theorie den beiden Kurven jeweils eine Vielzahl von Kurven zugefügt werden, die zusätzlich die Rotations- und Schwingungszustände beschreiben. Das eindimensionale Modell gibt also nicht annähernd die reale Situation der Dissoziation eines zweiatomigen Moleküls an einer Oberfläche wieder. Dennoch kann schon anhand dieser einfachen Energie-Darstellung zwischen Physisorption und Chemisorption sowie spontaner und aktivierter Dissoziation unterschieden werden.

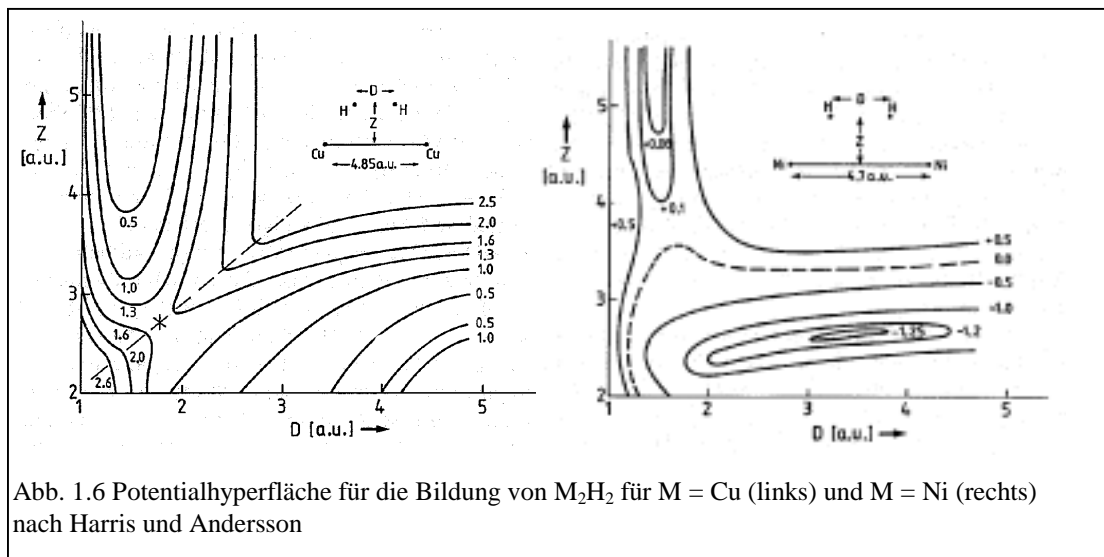
1.3.2. Das zweidimensionale Modell zur Dissoziation von H_2 auf edlen Metallen und Übergangsmetallen nach Harris und Andersson

Harris und Andersson beschreiben die Dissoziation mit Hilfe eines zweidimensionalen Modells, in der der H–H Bindungsabstand (y) als Funktion des Abstands des Moleküls zur Oberfläche (z) berechnet wird. Wie in Abbildung 1.6 gezeigt, resultiert eine Potentialhyperfläche, in der Edukt- und Produktkanal, von einer Aktivierungsbarriere getrennt, deutlich unterscheidbar sind. Im Eduktkanal wird die Molekülbindung gestreckt, während der Molekülabstand zur Oberfläche konstant bleibt [Har88]. Überwindet das Molekül die anschließende Aktivierungsbarriere, verringert sich der Abstand zur Oberfläche, und die H_2 -Bindung wird weiter gestreckt, bis das Molekül schließlich dissoziiert und die atomare Adsorption erfolgt. Die Aktivierungsbarriere muß nicht unbedingt im Eduktkanal lokalisiert sein. Befindet sie sich im Produktkanal, liegt ein molekularer Vorläuferzustand und damit also keine spontane, sondern eine aktivierte Dissoziation vor.

Die Aktivierungsbarriere resultiert aus der geschlossenschaligen Elektronenstruktur und der Kompaktheit der Elektronendichte des $1\sigma_g$ -Molekülorbitals von Wasserstoff in der Gasphase. Dringt das Molekül in den Bereich der Metallelektronendichte ein, müssen sich die Orbitale deformieren, d.h. bezüglich des $1\sigma_g$ -Orbital orthogonalisieren. Die Folge ist eine Erhöhung der elektronischen Energie des Systems. Ist der Molekül-Metall-Abstand schließlich klein genug, ändert sich die Elektronenkonfiguration drastisch und die Dissoziation findet statt. Die Barriere zur Änderung der Elektronenkonfiguration wird als *Pauli-Repulsion* bezeichnet und basiert auf dem Pauli-Prinzip, das die Orthogonalisierung von sich überlappenden Wellenfunktionen fordert.

Nur auf Übergangsmetalloberflächen dissoziiert Wasserstoff spontan. Diese unterscheiden sich von denen einfacher und edler Metalle durch nicht vollständig gefüllte d-Bänder. Auf den ersten Blick ist es nicht ersichtlich, weshalb ein nicht vollständig gefülltes d-Band die Adsorption von Wasserstoff fördert. Es ist schmal, und seine Elektronendichte tritt in geringerem Maße als die s- und p-Bänder aus dem Festkörper. Physisorbiert ein Wasserstoffmolekül an die Oberfläche, wechselwirkt es vermutlich zunächst mit der aus der Metalloberfläche weit heraustretenden s-Bandelektronendichte. Bedenkt man jedoch, daß sich im Falle der Übergangsmetalle s-

und d-Bänder energetisch das Fermi-Niveau teilen, wird klar, weshalb d-Bandlücken eine dissoziative Adsorption von H_2 unterstützen. Ein Transfer von Elektronendichte



vom s-Band in das d-Band kostet keine Energie. Wechselwirkt also das Metall mit dem Molekül bzw. die s-Elektronendichte mit dem $1\sigma_g$ -Molekülorbital und resultiert dann aus der Pauli-Repulsion eine Energieerhöhung des Systems, kann diese durch Elektronendichtetransfer vom s-Band in das d-Band herabgesetzt werden. Im Falle der einfachen und edlen Metalle existieren weder Löcher im d-Band noch teilen sich s- und d-Band das Fermi-Niveau. Es gibt keine Möglichkeit, die Pauli-Repulsion herabzusetzen. Damit ist für Übergangsmetalle die Pauli-Repulsion und die Aktivierungsbarriere für eine Dissoziation von Wasserstoff gegenüber denen der einfachen und edlen Metalle geringer.

Die von Harris berechneten Potentialhyperflächen für ein Cu_2H_2 - und Ni_2H_2 -System zeigen eine deutlich unterschiedliche Struktur und bieten die theoretische Grundlage für den oben genannten Einfluß der d-Elektronendichte auf die Pauli-Repulsion und damit auf den Dissoziationsprozeß. Im Falle von Nickel ergibt sich eine verschwindende Aktivierungsbarriere, lokalisiert im Eduktkanal, und eine Ni-H-Bindungsenergie um 1 eV. Die Cu_2H_2 -Potentialhyperfläche ist durch eine hohe Aktivierungsbarriere charakterisiert. Die atomare Adsorption ist in diesem Fall thermodynamisch instabil.

Potentialhyperflächen wurden ursprünglich von Polanyi und Schreiber zur Darstellung und zur kinetischen Analyse des Dissoziationsvorganges von H_2 -Molekülen in der Gasphase verwendet [Pol74]. Ist die Aktivierungsbarriere im Eduktkanal lokalisiert, ist

die Dissoziation translatorisch angeregter Moleküle bevorzugt. Die Dissoziation erfolgt spontan, ohne daß ein Vorläuferzustand mit merklicher Lebensdauer ausgebildet wird. Im Übergangszustand wird dessen translatorische Energie in vibronische Energie überführt.

Erfolgt die Dissoziation aktiviert, existiert ein molekularer Vorläuferzustand endlicher Lebensdauer. In diesem Fall ist die Aktivierungsbarriere im Produktkanal lokalisiert. Die Dissoziation erfolgt also nur für schwingungsangeregte Moleküle.

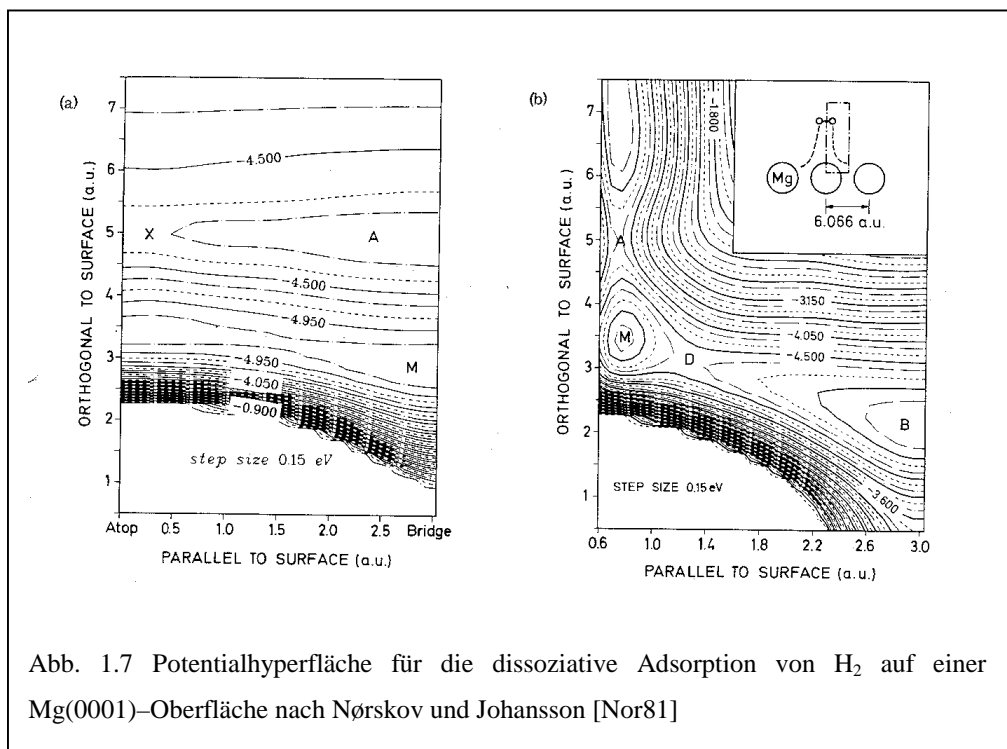
Übertragen wir das Bild auf die Adsorption, heißt dies, daß die dissoziative Adsorption auf Kupfer nur für ein schwingungsangeregtes H₂-Moleküle erfolgt. Die H-H-Schwingungsenergie kann dabei z.B. durch Kopplung der Molekülschwingung an die Metallphononen akkumuliert werden. Das heißt, die Dissoziation erfolgt thermisch aktiviert.

1.3.3. Rechnungen zur Wasserstoffdissoziation auf einer Mg(0001)-Oberfläche von Nørskov und Johansson

Nørskov und Johansson liefern in ihrem Artikel von 1981 eine detailliertere Darstellung der Wasserstoffdissoziation an Metalloberflächen. Das Molekül durchläuft hier neben dem Physisorptionszustand auch einen molekular schwach chemisorbierten Zustand, bevor es atomar adsorbiert (Abb. 1.7). Außerdem konnten die Adsorptions- und Dissoziationsplätze auf der Mg(0001)-Oberfläche genau bestimmt werden. Die Autoren verwenden SCF-Rechnungen auf der Basis von Kohn-Sham-Gleichungen [Nor81]

Zu Beginn liegt das Molekül in großer Distanz zur Oberfläche physisorbiert vor und trifft auf eine Barriere. Diese ist am geringsten, wenn sich das Molekül in einer *on top* Position befindet. Das antibindende Molekülorbital ($1\sigma_u^*$) sinkt energetisch ab und wird partiell gefüllt. Als Folge wird die intramolekulare attraktive Wechselwirkung (E_{intra}) kleiner, und die Bindung zwischen Wasserstoff und Metall (E_{extra}) beginnt sich zu bilden (Abb. 1.8). Kann das Molekül die Barriere überwinden, chemisorbiert es molekular (M). In diesem molekularen Chemisorptionszustand teilt das partiell gefüllte antibindende Molekülorbital des Wasserstoffs ($1\sigma_u^*$) das Fermi-Niveau des Metalls. Die H-H-Bindung ist gegenüber der des Gasphasenmoleküls nur schwach gedehnt, und das Molekül ist noch immer frei beweglich. Da der Betrag von Elektronendichte im $1\sigma_u^*$ -Orbital und damit die Stärke der Molekülbindung durch den Abstand des

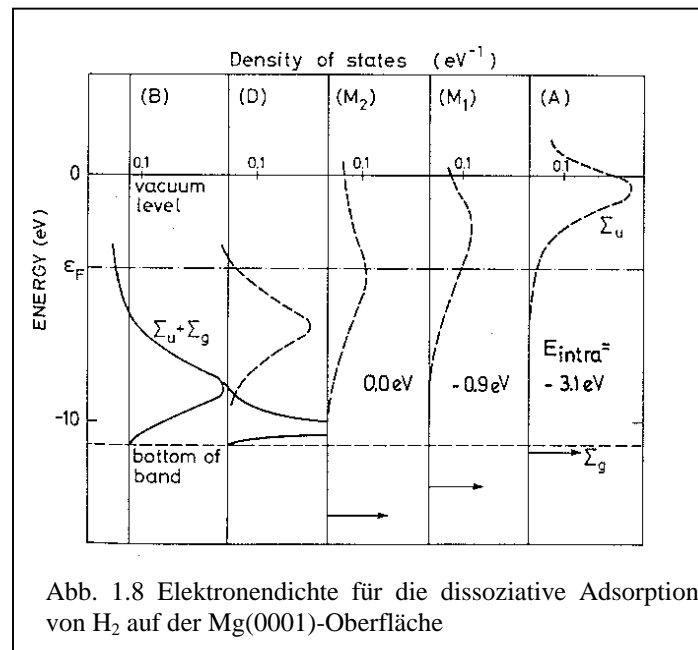
Moleküls zur Oberfläche bestimmt wird, hängt die Größe der Aktivierungsbarriere vom Ort der Dissoziation ab. Sie beträgt im Falle eines zweifach koordinierten Brückenplatzes 0,1 eV, bei Dissoziation auf einer *on top* Position hingegen nur 0,5 eV. Um die Oberflächenstruktur in stärkerem Maße einzubeziehen, wurde auch die Dissoziation von Wasserstoff auf einer hypothetischen offenen Magnesium fcc(100)-Oberfläche untersucht. Dabei wurde eine Dissoziationsbarriere von 0 eV ermittelt. Erklärt wird dies damit, daß im Falle der offenen Oberflächen an den exponierten Atomen die Elektronen in geringerem Maße aus der Oberfläche heraustreten. Dies reduziert die Überlappung von Molekül- und Metallelektronen und damit die Aktivierungsbarriere.



Die Autoren schließen daraus, daß der molekulare Chemisorptionszustand an Stufen gebildet wird. Das intakte Molekül diffundiert auf die flachen höherkoordinierten Terrassen und dissoziiert dort. Sie ergänzen das Harris-Andersson-Modell durch einen molekularen Chemisorptionszustand bzw. durch die Betrachtung einer Wechselwirkung des d-Elektronenbandes des Metalls mit dem antibindenden $H_2-(\sigma_u^*)$ -Molekülorbital am Fermi-Niveau.

Anzumerken bleibt, daß in den Lehrbüchern im allgemeinen für die Stabilisierung einer Bindung ein Aufkommen von Elektronendichte entlang der Molekülachse verantwortlich gemacht wird. Ruedenberg behauptet dagegen, daß im Falle des

Wasserstoffs die Energie des Systems viel eher durch eine Lokalisierung der Elektronendichte an den Kernen minimal wird. Er bestätigt dies durch Rechnungen [Rue62]. Sowohl im Molekül als auch im Atom ist danach die Elektronendichte vor allem am Proton lokalisiert und stabilisiert die positive Ladung. Die räumliche Ausdehnung der Elektronendichte ergibt sich aus dem Gleichgewicht zwischen



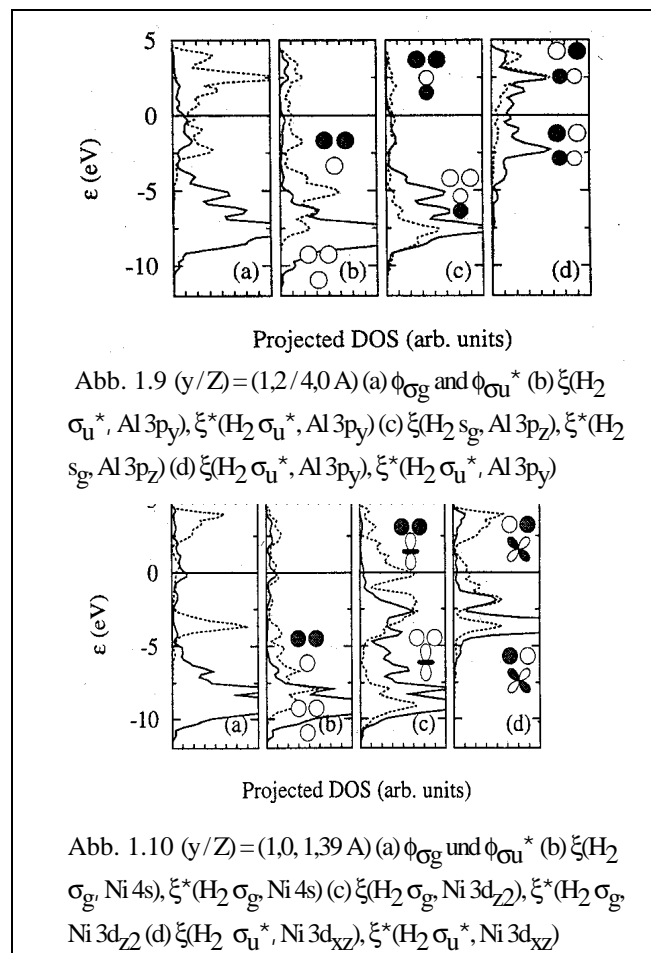
potentieller und kinetischer Energie. Nach Ruedenberg resultiert bei einer Lokalisierung der Elektronendichte am Kern eine Verringerung der kinetischen Energie und damit auch eine Verringerung der Gesamtelektronenenergie. Ruedenberg ermittelt am Kern eines H-Atoms im Molekül eine höhere Elektronendichte als am Kern des freien Wasserstoffatoms und bezeichnet diesen Effekt als *contractive promotion*.

Die vorgestellten Rechnungen zur Wasserstoffdissoziation an verschiedenen Mg-Oberflächen wurden im Rahmen des Jellium-Modells durchgeführt. Dabei wird das Substrat als uniforme, positiv geladene Scheibe betrachtet. Die Protonen des adsorbierenden H_2 -Moleküls stellen somit das einzige stark lokalisierte Ladungsdichtezentrum dar. Nimmt man eine *contractive promotion* nach Ruedenberg an, ist also die Elektronendichte an den beiden Protonen lokalisiert, wird die Proton-Proton-Abstoßung verringert und die Wasserstoffbindung stabilisiert. In der Realität sind die positiven Ladungszentren der Substratkern größer als die der Protonen. Das heißt, im Falle einer *contractive promotion* wird sich während des Dissoziationsprozesses Elektronendichte an den Substratkernen aufbauen; an den H-Kernen verringert sie sich dagegen. Es resultiert die Destabilisierung der

Wasserstoffbindung. Im Rahmen des Jellium-Modells wird dieser Prozeß vernachlässigt. Der so berechnete Wert der Dissoziationsbarriere sollte somit größer sein als der tatsächliche.

1.3.4. Berechnung zur Wasserstoffdissoziation auf einer NiAl(110)-Oberfläche von Hammer und Scheffler

Hammer und Scheffler untersuchten mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf einer geordneten NiAl(110) Legierung und stellten fest, daß die Molekül-Metall-Wechselwirkung deutlich von der Sorte des Substratoms abhängt. So beträgt die Dissoziationsbarriere über einem Al-Atom 1,3 eV, über einem Ni-Atom hingegen 0,5 eV [Sch95].



Die Autoren stellen dazu drei-Zentren Orbitale ξ und ξ^* auf und betrachten deren Zustandsdichte (*Density Of States* (DOS)). ξ und ξ^* werden dazu aus dem bindenden ($\text{H}_2 \sigma_g$) Molekülorbital (MO) mit dem (Ni 4s) und (Ni 3d_{z²}) bzw. (Al 3s) und (Al 3p_z) und dem antibindenden ($\text{H}_2 \sigma_u^*$) MO mit dem (Ni 3d_{xz}) bzw. (Al 3p_y) gebildet. Die

Autoren weisen auf die stark unterschiedliche Struktur der resultierenden Gesamtzustandsdichte $\phi_{\sigma_u^*}$ hin (in Abb. 1.9. und 1.10 jeweils Teilbild (a)). Sie wird durch die Wechselwirkung zwischen H₂- σ_u^* und dem Ni-3d_{xz}- bzw. dem Al-3p_y-Band dominiert. Während sich bei einer Wechselwirkung des Wasserstoffmoleküls mit einem Al-Atom eine breite antibindende Resonanz abzeichnet, sind im Falle der Dissoziation über einem Ni-Atom zwei separierte schmale Signale der $\phi_{\sigma_u^*}$ -Resonanz zu beobachten. Dies deutet auf eine starke kovalente Wechselwirkung hin.

Damit wird hier, ähnlich wie bei Nørskov et. al., nicht mit der Besetzung des d-Bandes argumentiert. Die Dissoziation wird vielmehr durch eine starke kovalente Wechselwirkung begünstigt. So weisen die Autoren darauf hin, daß die Pauli-Repulsion bereits zu einem frühen Zeitpunkt des Dissoziationsprozesses Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen Molekül- und Metallelektronen nimmt. Der Molekülabstand zur Oberfläche ist dabei noch groß. Erst wenn der Molekülabstand weiter abnimmt, wird eine kovalente Bindung, entsprechend dem schwach molekular chemisorbierten Zustand (M) von Nørskov et. al., gebildet. Erst hier tritt die Dissoziationsbarriere auf. Diese ist somit durch die energetische Lage des mit dem antibindenden Molekülorbital σ_u^* wechselwirkenden Metallelektronenbandes und nicht, wie im Harris-Andersson Modell beschrieben, durch dessen Population beeinflußt.

Die Autoren stellen abschließend fest, daß im H/AlNi(110)-System trotz vollständig gefüllten d-Bandes eine attraktive Wechselwirkung ergibt.

1.3.5. Sterische Effekte (*steric effects*) und Lenkungseffekte (*steering effects*) bei der dissoziativen Adsorption von Wasserstoff

In den Modellen von Harris und Andersson oder Nørskov erfolgt die Dissoziation von Wasserstoff immer über einen sogenannten Vorläufer-Zustand. Das heißt, das Molekül erst in einem Physisorptionszustand gefangen sein muß, bevor es molekular bzw. atomar adsorbiert. Die Ausbildung eines solchen Physisorptionszustands wird nur möglich, wenn das auftreffende Molekül Energie abgibt. Diese Energiedissipation kann durch Anregung von Substratphononen oder aber Elektron/Loch-Paarbildungen erfolgen [Ren94]. Ein experimenteller Hinweis hierfür ist die sinkende Haftwahrscheinlichkeit von H₂-Molekülen mit steigender kinetischer Molekülenergie. Für höhere Energien wird nach Durchlaufen eines Minimums der Wiederanstieg der

Haftwahrscheinlichkeit beobachtet und mit einer direkten Adsorption (ohne Physisorption) erklärt.

Im Fall der Wasserstoffadsorption sollte der Energietransfer auf die Substratphononen aufgrund der stark unterschiedlichen Massen von Molekül und Metallatom gering sein. Tatsächlich ergeben sich aus Dichtefunktionalrechnungen für das H₂/Pd(100)-System Hinweise auf einen alternativen nicht-aktivierten Reaktionsweg [Gro95]. Dabei wird angenommen, daß die Adsorption nur bei einer bestimmten räumlichen Orientierung des Moleküls zur Oberfläche nicht-aktiviert erfolgt. Dies könnte ebenfalls die beobachtete Energieabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit erklären. Besitzt das auftreffende Molekül eine geringe kinetische Energie, können die Wechselwirkungskräfte das Molekül in die zur nicht-aktivierten Adsorption notwendige räumliche Orientierung steuern. Ein Molekül höherer kinetischer Energie ist zu schnell, als daß die bestehenden Wechselwirkungskräfte einen signifikanten Einfluß auf die Molekülorientierung nehmen können (*steering effects*).

Zusätzlich ergibt sich eine Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit von dem jeweiligen Rotationszustand des H₂-Moleküls. Je schneller das Molekül rotiert, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation. Erreicht das Molekül die zur nicht-aktivierten Adsorption notwendige räumliche Orientierung, kann es sich bei schneller Rotation wieder aus ihr herausbewegen, noch bevor die Dissoziation erfolgt.

Die Dissoziation ist bei einer Orientierung der Molekülachse parallel zur Oberfläche bevorzugt. Das heißt, das Molekül dissoziiert im Fall einer Helikopter-Rotation (parallel zur Oberfläche) einfacher als im Fall einer Rad-Rotation, also einer Rotation mit senkrecht zur Oberfläche orientierter Molekülachse. Hier spricht man von *steric effect*.

Die Orientierungsmöglichkeit eines H₂-Moleküls läßt sich folgendermaßen veranschaulichen. Besitzt das Molekül eine kinetische Energie von 0,05eV, entspricht dies einer Geschwindigkeit von 0,6Å/0,03 ps. Beträgt der Rotationszustand des Moleküls $j=2$, kann es sich während seiner Aufenthaltsdauer nahe der Oberfläche, um bis zu 90° drehen [Kre96].