

## 3.2. Wechselwirkung von Wasserstoff mit einer Ni(210)-Oberfläche

Das Adsorptionsverhalten von Wasserstoff auf einer Ni(210)-Oberfläche wurde mit Hilfe von Thermodesorptionsspektren (TDS), Austrittsarbeitsänderungsmessungen ( $\Delta\Phi$ ) und Schwingungsspektren (HREELS) untersucht.

Es wird, wie schon für die Pd(210)-Oberfläche, eine starke Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffadsorption gefunden. Das heißt, für Temperaturen oberhalb von 100K adsorbiert der Wasserstoff spontan dissoziativ in atomare Zustände. Für Temperaturen unterhalb von 100K konnten auch molekulare Chemisorptionszustände nachgewiesen werden. Im Unterschied zum  $H_2/Pd(210)$ -System wird unter keinen Umständen die Besetzung eines *Subsurface*-Zustandes beobachtet.

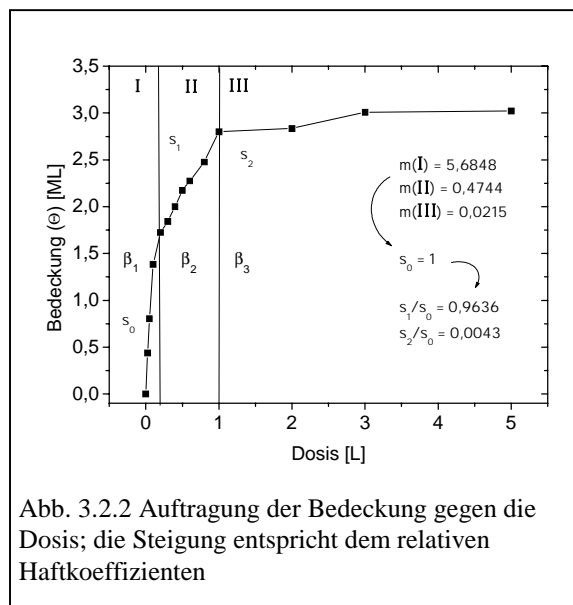
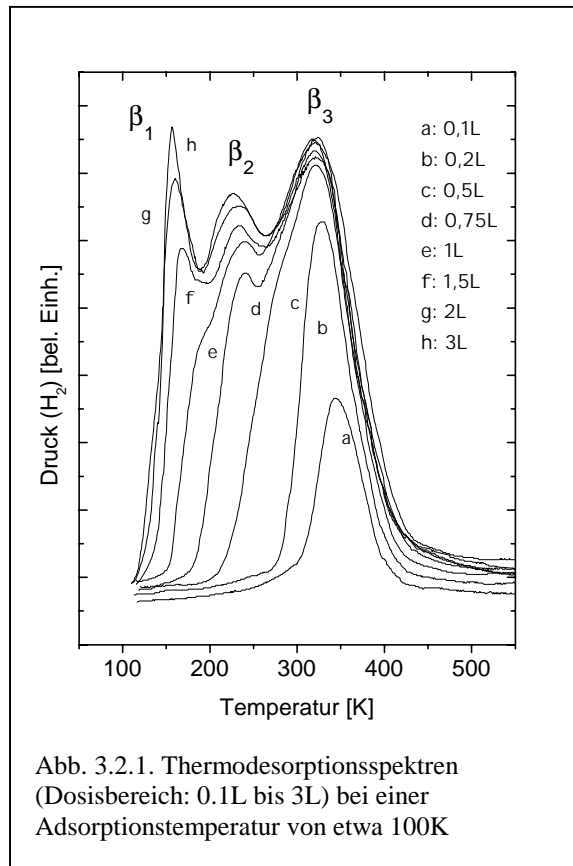
### 3.2.1. Experimente

#### 3.2.1.1. Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 100K

##### *Thermodesorption*

Wird der Probe bei etwa 100K molekularer Wasserstoff in einem Dosisbereich zwischen 0,1L und 5L angeboten, so können in den TD-Spektren drei Adsorptionszustände beobachtet werden. Sie werden sukzessive gefüllt. Bis zu einer Dosis von 0,5L wird ausschließlich ein Desorptionssignal bei etwa 340K beobachtet. Das Desorptionsmaximum verschiebt sich mit steigender Dosis bis auf etwa 325K. Der korrespondierende Zustand soll in Anlehnung an das  $H_2/Pd(210)$ -System  $\beta_3$  genannt werden. Ab 0,5L bildet sich im Niedertemperaturbereich des  $\beta_3$ -Signals eine Schulter aus. Ab 0,75L entwickelt sich daraus bei einer Desorptionstemperatur von etwa 250K ein eigenständiges Signal. Wir bezeichnen den zugehörigen Zustand mit  $\beta_2$ . Ab 1L wird bei einer noch tieferen Desorptionstemperatur von etwa 160K ein drittes Signal beobachtet. Dieser Zustand wird  $\beta_1$  genannt. Während die Desorption aus dem  $\beta_2$ -Zustand erst für Dosen gefunden wird, bei denen der  $\beta_3$ -Zustand bereits gesättigt ist, wachsen die Intensitäten der  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Signale ab einer Dosis von 1L simultan an. Während sich das Desorptionssignal des  $\beta_3$ -Zustandes mit steigender Dosis um bis zu 15K zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, kann für die  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Zustände nur eine

geringere Verschiebung der Desorptionstemperatur von nicht einmal 10K beobachtet werden. Ab einer Dosis von 5L sind alle drei Adsorptionszustände gesättigt.



Nach der Näherung für eine Kinetik 1. Ordnung nach Redhead ergeben sich aus den Desorptionstemperaturen für den  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Zustand Energien von  $(34\pm 4)$ kJ/mol,  $(49\pm 4)$ kJ/mol bzw.  $(97\pm 4)$ kJ/mol.

### Austrittsarbetsänderung

Um die mit der Besetzung der verschiedenen  $\beta$ -Adsorptionszustände einhergehende Austrittsarbetsänderung zu messen, wurden bei einer Adsorptionstemperatur von 100K und einem Dosisbereich von 0,025L bis 3L eine Anzahl von  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven aufgenommen.

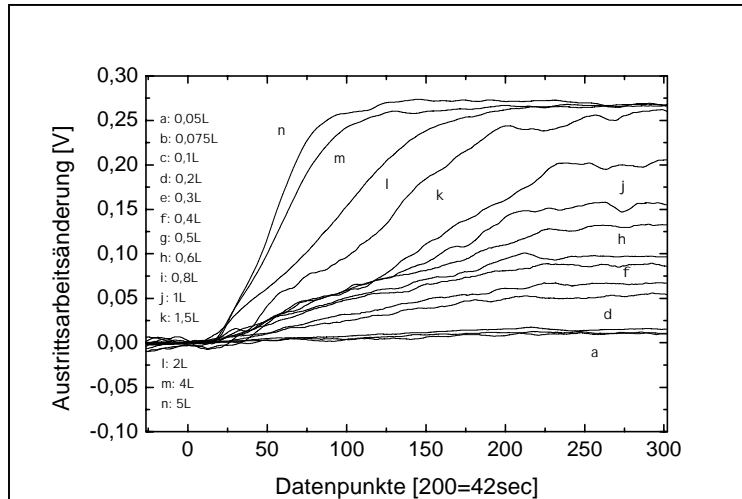


Abb. 3.2.3  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven in einem Dosisbereich von 0,05L bis 5L und einer Adsorptionstemperatur von etwa 100K

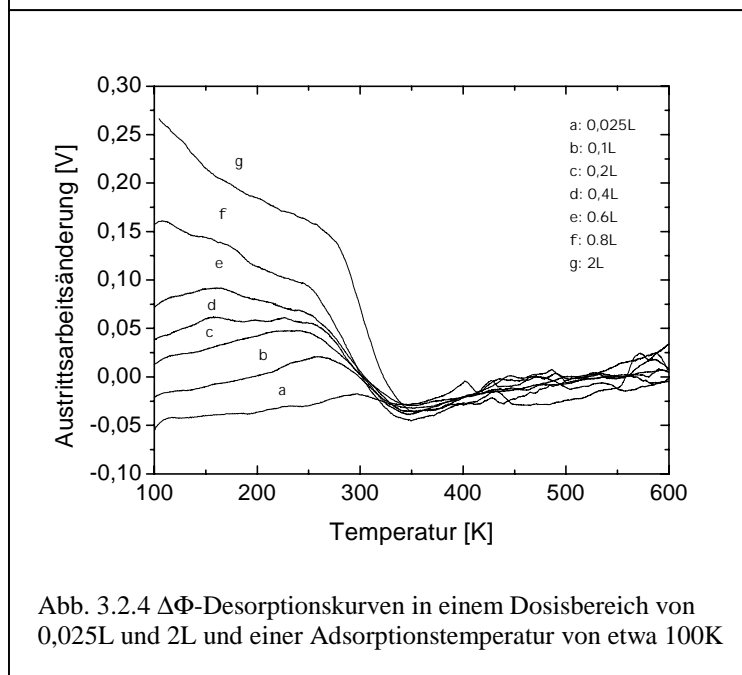
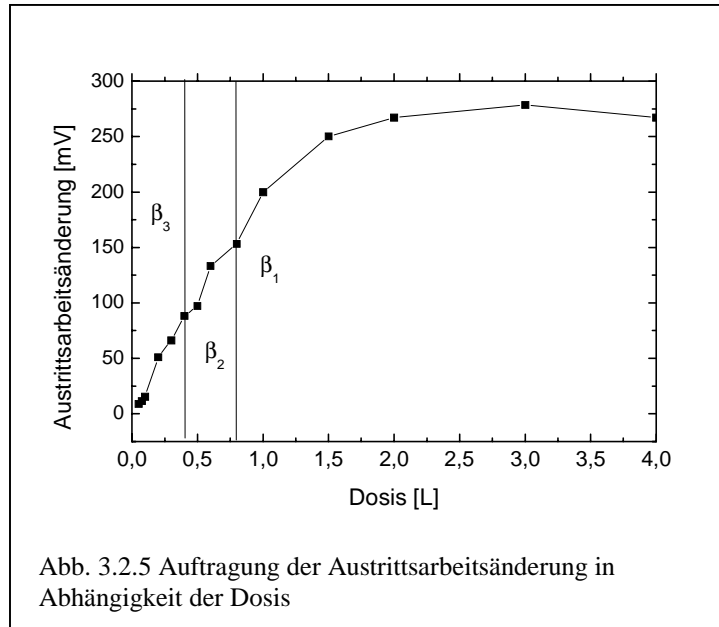


Abb. 3.2.4  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven in einem Dosisbereich von 0,025L und 2L und einer Adsorptionstemperatur von etwa 100K

In Abbildung 3.2.3 wird eine Auswahl der gemessenen Kurven gezeigt. Mit steigender Dosis bzw. Bedeckung der Oberfläche resultiert eine Erhöhung der Austrittsarbeit von bis zu etwa 275mV.

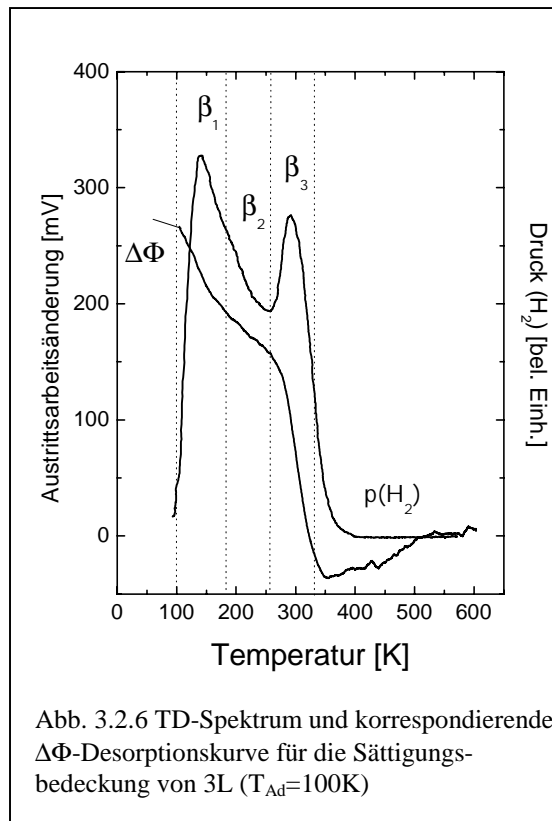
In Abbildung 3.2.5 ist die Austrittsleistungsänderung in Abhängigkeit von der Dosis gezeigt. Korreliert man diese Kurve mit den aus den TD-Experimenten erhaltenen Sättigungsdosen der einzelnen  $\beta$ -Adsorptionszustände, läßt sich eine Erhöhung der Austrittsarbeit bei Besetzung des  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Zustandes von etwa  $(100\pm 3)$ mV,  $(85\pm 3)$ mV bzw.  $(90\pm 3)$ mV ermitteln.



Daneben wurde auch die Austrittsleistungsänderung während der Desorption von Wasserstoff gemessen. So zeigt die  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve für die Sättigungsdosis von 3L und bis zu einer Temperatur von 350K einen Abfall. Die Kurve besitzt in diesem Temperaturbereich außerdem eine deutliche Struktur, d.h. die bei den Desorptionstemperaturen der drei  $\beta$ -Zustände zu erwartenden drei Wendestellen sind deutlich zu beobachten. In Abbildung 3.2.6 ist eine  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve und das korrespondierende TD-Spektrum gezeigt. Hieraus ergibt sich eine Erniedrigung der Austrittsarbeit bei Depopulation des  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Zustandes von etwa  $(90\pm 3)$ mV,  $(40\pm 3)$ mV bzw.  $(200\pm 3)$ mV.

Die Austrittsleistungsänderungen bei Desorption aus den einzelnen Zuständen stimmt also nicht mit den während der Adsorption gemessenen  $\Delta\Phi$ -Änderungen überein. Dies spricht dafür, daß die Besetzung der Zustände während der Adsorption nicht sukzessive erfolgt. Die in den Thermodesorptionsspektren zu beobachtende sukzessive Entvölkerung der Zustände ist auf einen thermisch aktivierten Austausch zwischen den Zuständen zurückzuführen. Dieser Austausch nimmt natürlich ebenso Einfluß auf die  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven.

Die unterschiedlichen  $\Delta\Phi$ -Werte während der Adsorption und Desorption können aber auch auf eine H-induzierte Relaxation der Oberfläche hindeuten. Dafür spricht auch die besondere Form der  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve: Die Kurve durchläuft in einem Temperaturbereich von 300K und 400K ein Minimum und wächst anschließend in einem Temperaturbereich von 400K und 500K mit geringer Steigung weiter an. Erst ab 500K bis 600K wird wieder der  $\Delta\Phi$ -Wert der reinen Oberfläche erreicht. Ab 400K ist der Wasserstoff bereits vollständig desorbiert. Das heißt, eine Austrittsenergieänderung im Temperaturbereich zwischen 400K und 500K kann nur mit einer Restgasdesorption von z.B. Kohlenmonoxid oder Wasser oder aber mit der Aufhebung einer H-induzierten Relaxation der Oberfläche erklärt werden.



Während die Relaxation der Oberfläche instantan mit der Adsorption von Wasserstoff erfolgt, heilt die Ni(210)-Oberfläche nicht mit Desorption des Wasserstoffs, sondern erst mit Erhöhung der Temperatur auf bis zu 500K vollständig aus.

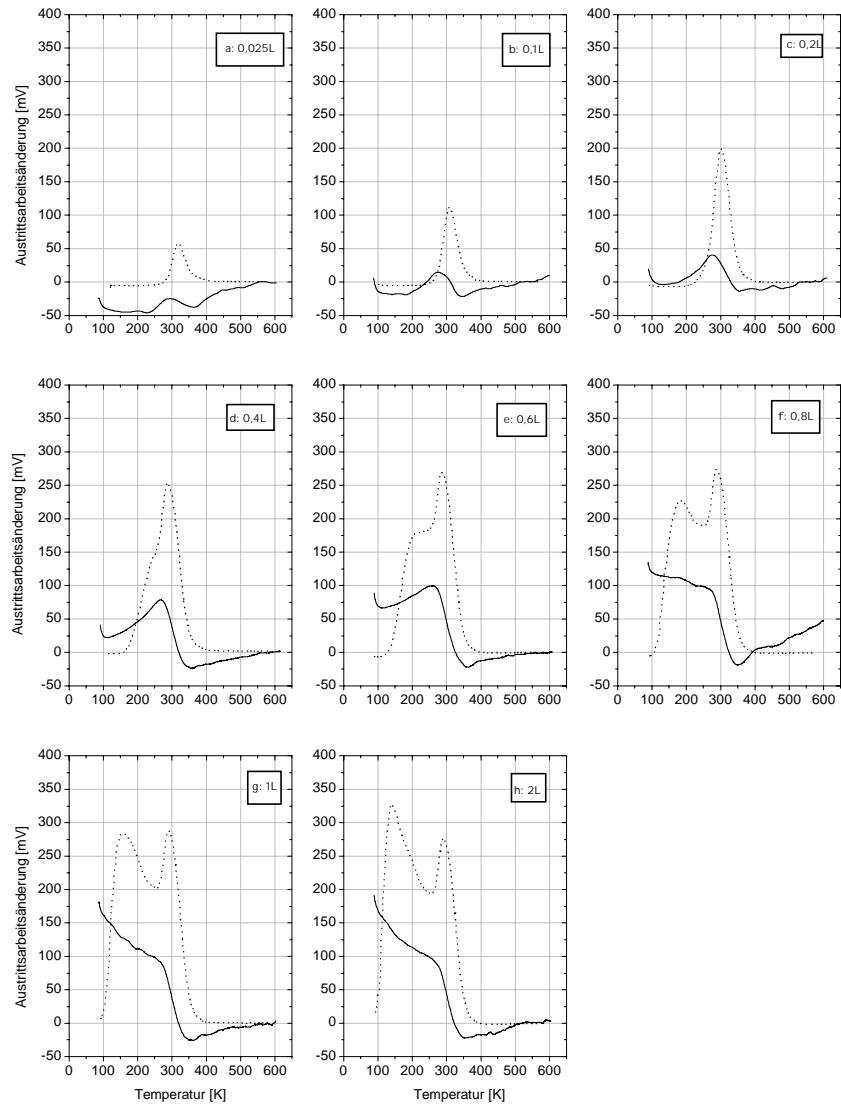
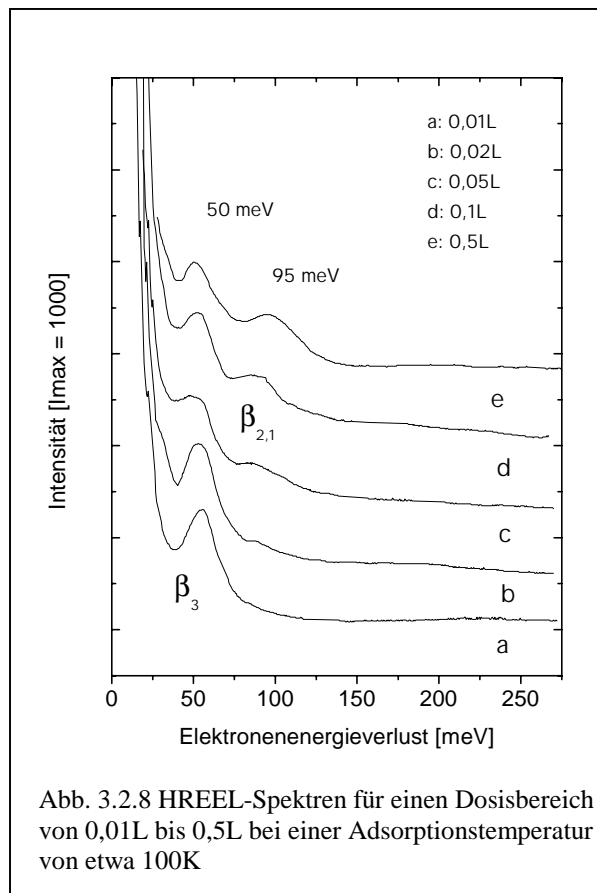


Abb. 3.2.7 TD-Spektren mit den jeweiligen korrespondierenden  $\Delta\Phi$ -Kurven für die Dosen 0,025L (a), 0,1L (b), 0,2L (c), 0,4L (d), 0,6L (e), 0,8L (f), 1L (g) und 2L (h) ( $T_{Ad}=100K$ )

### Schwingungsspektren

Die experimentellen Bedingungen zur Aufnahme der Schwingungsspektren entsprechen denen der Messungen für das  $H_2/Pd(210)$ -System. Das heißt, die Messung erfolgt in spekulärer Detektionsrichtung parallel zur [1-20]-Ebene. Das Signal der elastisch gebeugten Elektronen hat mit einer Intensität von  $10^6$  Elektronen pro Sekunde eine Halbwertsbreite von 12meV. Zur Darstellung der Spektren wird das Signal der elastisch gestreuten Elektronen auf 1000 normiert.

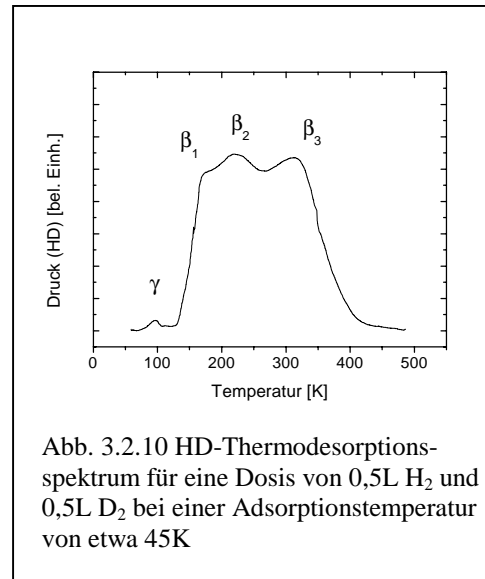
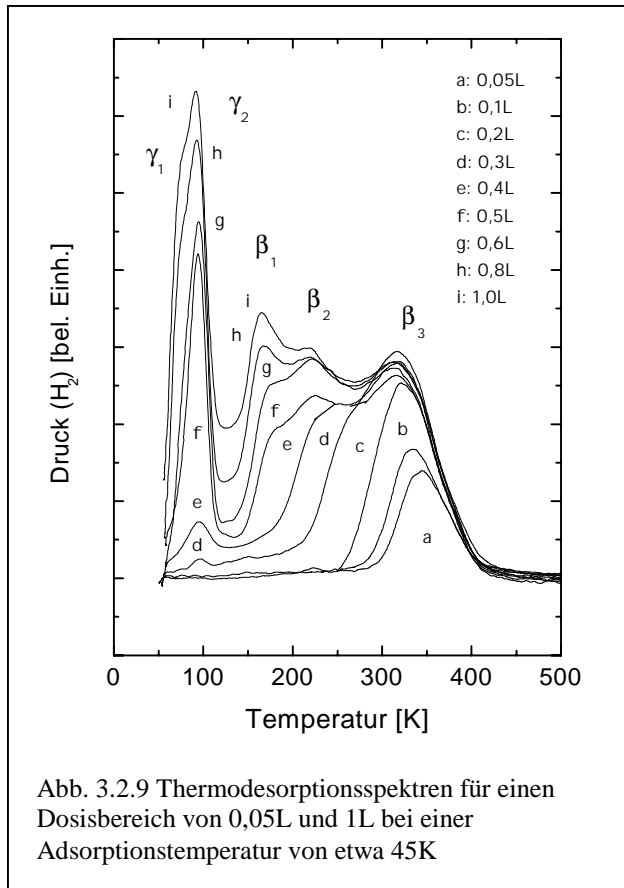


Für eine Proben­temperatur von 100K und einem Dosisbereich von 0,1L bis 5L sind drei Schwingungsverluste zu beobachten. Bis zu einer Dosis von 0,5L tritt ausschließlich ein Verlust bei 55meV auf. In einem Dosisbereich zwischen 0,5L und 1L wächst ein weiteres Signal bei 110meV heraus. Ab 1L schließlich ist auch der dritte Schwingungsverlust bei 145meV beobachtbar. Die beschriebene Dosisabhängigkeit der Schwingungsverlustspektren kann gut mit den Ergebnissen der TD-Experimente korreliert werden. Danach kann dem Verlust bei 55meV der  $\beta_3$ -Zustand, dem Verlust bei 110meV der  $\beta_2$ -Zustand und dem Verlust bei 145meV der  $\beta_1$ -Zustand zugeordnet werden.

### 3.2.1.2. Die Experimente bei einer Adsorptionstemperatur von 50K

#### Thermodesorptionsspektren

Wird Wasserstoff bei 50K dosiert, können neben den drei zuvor beschriebenen atomaren  $\beta$ -Zuständen, die bei einer Adsorptionstemperatur von 120K zu beobachten sind, zwei weitere sehr scharfe Desorptionssignale bei 72K und 93K beobachtet werden. Sie werden mit  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  bezeichnet.



Bis zu einer Dosis von 0,3L erfolgt die Desorption ausschließlich aus dem  $\beta_3$ -Zustand. Nach Sättigung des  $\beta_3$ -Zustandes wachsen, wie auch für das  $H_2/Pd(210)$ -System beobachtet, parallel zu dem sich ausbildenden  $\beta_2$ -Signal die  $\gamma$ -Signale heraus. Die Sättigung des  $\beta_3$ -,  $\beta_2$ - und  $\beta_1$ -Zustandes erfolgt bei 0,3L, 0,6L und 1L. Die Sättigungsdosis der  $\gamma$ -Zustände konnte nicht ermittelt werden, da die Intensitäten der  $\gamma$ -Signale mit steigender Dosis immer weiter anwachsen bis sie unter der Flanke der Desorption des noch schwächer gebundenen Wasserstoffs ( $\delta$ ) verschwinden.

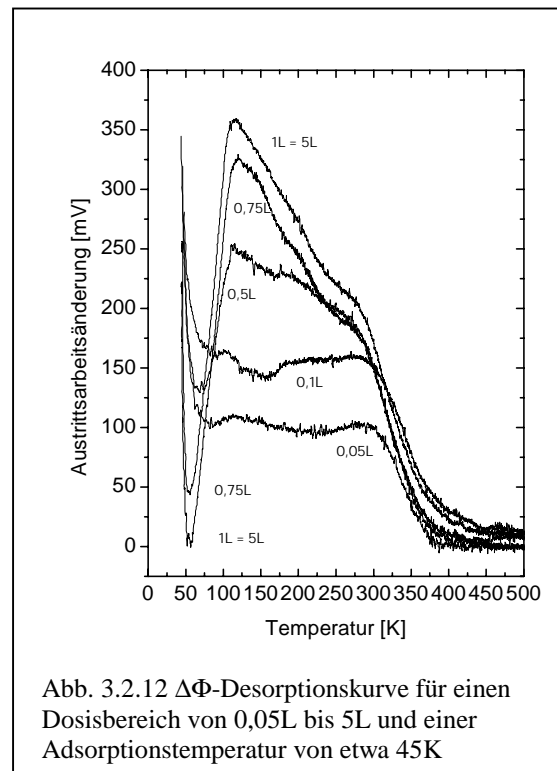
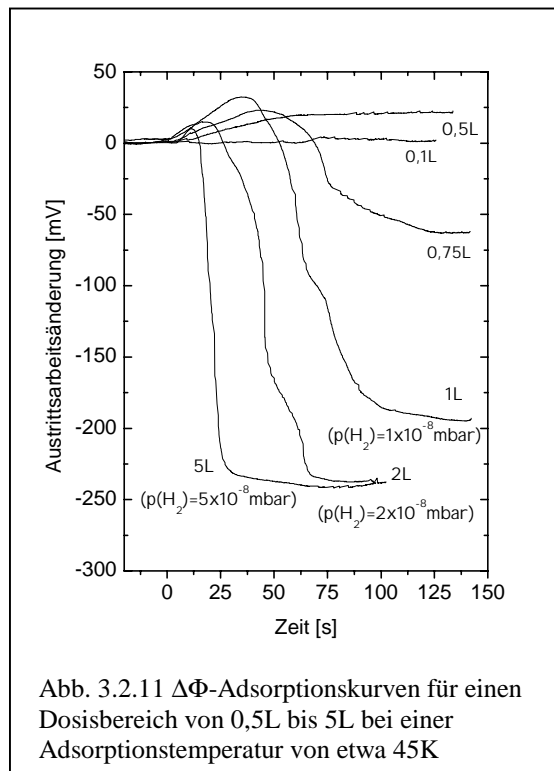
Auch hier konnten für die  $\gamma$ -Zustände, wie im Fall des  $H_2/Pd(210)$ -Systems, Hinweise auf eine molekulare Natur gefunden werden. So erfolgt die Desorption nach einer Kinetik 1. Ordnung.



Isotopenaustauschexperimente zeigen, daß in den  $\gamma$ -Zuständen keine Rekombination von Wasserstoff und Deuterium zu HD erfolgt (siehe Abb. 3.2.10). Nach der Näherung von Redhead für eine Desorption erster Ordnung ergeben sich für die  $\gamma_1$ - und  $\gamma_2$ -Zustände Desorptionsenergien von  $(25\pm 3)$ kJ/mol und  $(20\pm 3)$ kJ/mol.

### Änderung der Austrittsarbeit

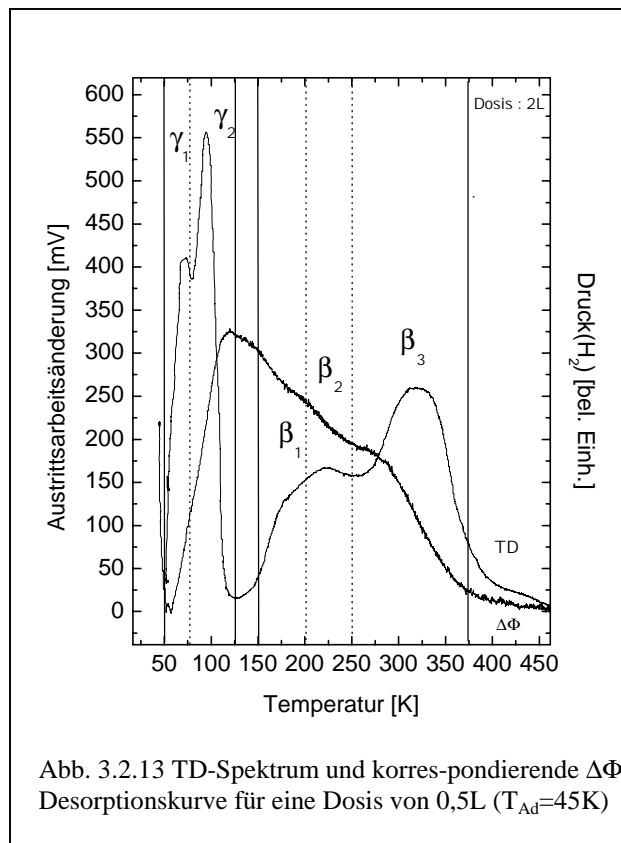
In den Abbildungen 3.2.11 und 3.2.12 sind eine Auswahl an Spektren zur Austrittsarbeitänderung während der Adsorption bzw. der Desorption gezeigt. Die Adsorptionstemperatur betrug 50K, und es wurde 0,1L bis 5L an molekularem Wasserstoff dosiert.



Wird bis zu einer Dosis von 0,5L Wasserstoff angeboten, so ist eine Erhöhung der Austrittsarbeit zu beobachten. Für höhere Wasserstoffdosen erfolgt eine Austrittsarbeiterniedrigung. Die maximale Austrittsarbeitänderung wurde bei 5L  $H_2$  beobachtet und betrug bis zu  $-240$ mV.

Die bei einer Wasserstoffexposition von bis zu 0,5L beobachtete Austrittsarbeitserhöhung ist nicht so groß wie für eine sukzessive Besetzung von atomaren und molekularen Zuständen zu erwarten wäre. In den TD-Spektren wird bis zu dieser Dosis ausschließlich eine Desorption aus dem  $\beta_3$ -Zustand beobachtet. Außerdem ist der  $\beta_3$ -Zustand bei einer Dosis von 0,5L  $H_2$  bereits gesättigt. Wie sich aus

den Messungen der Austrittsenergieänderung bei 100K ergab, sollte die Besetzung des  $\beta_3$ -Zustandes eigentlich zu einer Austrittsenergieänderung von etwa 100mV führen. Hier jedoch, bei einer Adsorptionstemperatur von etwa 50K, wird bei einer Exposition von 0,5L eine Austrittsenergieerhöhung von noch nicht einmal 25mV beobachtet. Da davon ausgegangen werden kann, daß der Haftkoeffizient mit fallender Temperatur eher größer als kleiner wird, erfolgt offensichtlich neben der Besetzung der atomaren  $\beta$ -Zustände simultan auch eine Besetzung der molekularen  $\gamma$ -Zustände. Die



Thermodesorption ist als destruktive Methode kein Abbild der Adsorptionssituation, und kann deshalb nicht mit den  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven korreliert werden.

Wenden wir uns jetzt der *Form* der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven für höhere Wasserstoffdosen zu. Als auffälliges Charakteristikum ist am Anfang der Exposition ein Maximum zu beobachten. Dann fällt die Kurve ab. Dabei nimmt der zum Dosieren des Wasserstoffs gewählte Partialdruck Einfluß auf die Kurvenform: Mit steigendem Druck wird das Maximum immer schmaler, und der anschließende Abfall der Kurve immer steiler. Die für eine Dosis von 1L bei einem Partialdruck von  $1 \times 10^{-8}$  mbar beobachteten Wendestellen in der  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurve, sind bei einem Partialdruck von  $5 \times 10^{-8}$  mbar nicht länger zu beobachten (Abb. 3.2.11). Der Abfall ist dazu zu steil.

In Abbildung 3.2.12 sind die  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurven für die Dosen 0,05L, 0,1L, 0,5L, 0,75L und 1L bzw. 5L gezeigt. Die Kurven für Dosen von 1L bis 5L sind identisch. Sie laufen anfangs durch ein sehr schmales Minimum und steigen dann, bezogen auf den Wert der reinen Oberfläche, auf bis zu 350mV an. Bei einer Temperatur von etwa 125K ist das Minimum durchlaufen und das Maximum der Kurve erreicht. Mit steigender Temperatur nimmt die Austrittsarbeit wieder ab, bis schließlich alle Teilchen desorbiert sind und der Wert der reinen Oberfläche wieder hergestellt ist. Für kleinere Dosen ist sowohl das Minimum als auch das Maximum kleiner. Bei einer Dosis von nur 0,05L erreicht die Kurve in einem Temperaturbereich von 125K und 300K ein Plateau bei 100mV und fällt erst in einem Temperaturbereich zwischen 300K und 350K ab, also gerade in dem Temperaturintervall, in dem der Wasserstoff aus dem  $\beta_3$ -Zustand desorbiert. Dies kann folgendermaßen interpretiert werden: In dem Temperaturbereich von 50K bis 100K dissoziieren die Moleküle teilweise oder auch vollständig, verlassen die  $\gamma$ -Zustände und besetzen die  $\beta$ -Zustände. Die resultierende Austrittsarbeit von 100mV entspricht dabei einer vollständigen Besetzung des  $\beta_3$ -Zustandes.

Das Minimum im Tieftemperaturbereich der  $\Delta\Phi$ -Desorptionskurve ist sehr schmal und erreicht nicht den nach den  $\Delta\Phi$ -Adsorptionskurven zu erwartenden Minimalwert. Dies ist weniger auf die Trägheit des Meßsystems als vielmehr auf kinetische Effekte zurückzuführen: Es überlagern sich die Einflüsse der  $\gamma$ - und  $\beta$ -Zustände auf die Änderung der Austrittsarbeit.

Bei 50K werden nicht wie im Fall der Austrittsleistungsänderungsmessungen bei 100K Hinweise auf eine Relaxation der Oberfläche gefunden.

### 3.2.2. Diskussion

#### 3.2.2.1. Diskussion der Ergebnisse zur atomaren Adsorption von Wasserstoff

##### *Adsorptionsgeometrie*

Wie schon beim H/Pd(210)-System konnte auch bei den Untersuchungen zur  $H_2$ -Wechselwirkung mit einer Ni(210)-Oberfläche weder eine LEED-Überstruktur noch eine wasserstoffinduzierte Oberflächenrekonstruktion beobachtet werden. Wieder lassen sich mehrere Gründe dafür anführen: (a) Wasserstoff besitzt einen sehr kleinen Streuquerschnitt. (b) Sollte eine (1x1)-Struktur ausgebildet werden, kann dies nicht mit Hilfe eines LEED-Beugungsbildes nachgewiesen werden. Dazu wäre eine umfangreiche I(V)-Kurvenauswertung notwendig.

Im Falle der ebenfalls offenen Ni(110)-Oberfläche konnte die Adsorptionsgeometrie nicht allein mit Hilfe von LEED-Experimenten aufgeklärt werden. Erst nach Durchführung von He-Beugungsexperimenten war eine vollständige Strukturanalyse möglich. Danach bildet sich schon für eine überraschend kleine Bedeckung von einem Drittel einer Monolage eine geordnete Adsorptionsphase ( $c(2 \times 6)$ ) aus. Bis zu einer Bedeckung von einer Monolage wird, unter Ausbildung charakteristischer *zickzack*-Wasserstoffketten, eine Abfolge von fünf verschiedenen Wasserstoffüberstrukturen und, bei Wasserstoffbedeckungen größer einer Monolage, auch die Rekonstruktion der Oberfläche beobachtet [Rie85, Jon84]. Eine außergewöhnliche row-pairing Rekonstruktion konnte erst mit Hilfe von STM-Messungen (*Scanning Tunneling Microscopy*) detektiert werden [Kuk87]. Für die geschlossenen Oberflächen Ni(111) und Ni(100) wird jeweils eine H-Überstruktur,  $c(2 \times 2)$  bzw. (1x1), beobachtet [Chr79, Rie83].

Mit Hilfe von Schwingungsexperimenten (HREELS) wurden Adsorptionsplätze von Wasserstoff auf der Ni(111)-, Ni(100)- und Ni(110)-Oberfläche aufgeklärt. So konnte für das H/Ni(100)-System aus der Beobachtung eines Schwingungsverlustes bei 74meV auf eine Besetzung der vierfachkoordinierten Plätze geschlossen werden [And78, Pus83]. Auf der Ni(111)-Oberfläche adsorbiert der Wasserstoff dreifachkoordiniert. Die beobachteten zwei Schwingungsverluste bei 88meV und 139meV wurden der symmetrischen und asymmetrischen Ni-H-Schwingung zugeordnet [Pus83]. Die Situation des H/Ni(110)-Systems ist komplizierter. Die Schlüsse, die verschiedene

Autoren aus den Beobachtungen der Wasserstoffschwingungsspektren für die nicht-rekonstruierte und rekonstruierte Ni(100)-Oberfläche ziehen, widersprechen einander. Für die nicht-rekonstruierte Oberfläche werden zwei Verluste bei 71meV und 131meV beobachtet und mit einer Besetzung von Brückenplätzen in *zickzack*-Ketten interpretiert [Oll84]. Nach Rekonstruktion der Oberfläche verschieben sich die beiden Signale auf 76meV bzw. 117meV, und ein dritter Verlust bei 140meV wächst heraus [DiN85]. Dies wird mit einer Adsorption auf zweifachkoordinierte Plätze interpretiert. In einer ausführlichen Studie schließen Voigtländer et al. allerdings auf eine Besetzung dreifachkoordinierter Adsorptionsplätze [Voi89].

Nach Nickel-Clusterrechnungen werden für terminiert gebundenen Wasserstoff eine Schwingungsenergie von 275meV und für verbrückt gebundenen Wasserstoff 170meV gefunden. Für dreifachkoordiniert und vierfachkoordiniert adsorbierten Wasserstoff ergeben sich Verlustenergien von 150meV und 73meV [Upt79]. Damit fallen also die Verlustenergien mit steigender Koordination der Adsorptionsplätze.

Die von uns für das H/Ni(210)-System beobachteten Verluste bei 55meV, 110meV und 145meV liegen alle im Energiebereich einer Schwingungsanregung der Wasserstoff-Substrat-Bindung und können eindeutig hochkoordinierten Adsorptionsplätzen zugeordnet werden. Korreliert man die HREELS-Signale mit den Aussagen der TD-Spektren, kann dem Signal bei 55meV der  $\beta_3$ -Zustand, dem Signal bei 110meV der  $\beta_2$ -Zustand und dem Signal bei 145meV der  $\beta_1$ -Zustand zugeordnet werden. Nach den oben erwähnten Clusterrechnungen von Upton et al. sollte dem  $\beta_3$ -Zustand der vierfachkoordinierte Muldenplatz und dem  $\beta_2$ - und  $\beta_1$ -Zustand jeweils einer der dreifachkoordinierten (111)-Mikrofacettenplätze zugeordnet werden. Dies steht allerdings nicht im Einklang mit den Rechnungen zur Wasserstoffadsorption auf der Pd(210)-Oberfläche von A. Groß et al.: Danach sollte dem stabilsten der drei atomaren Zustände  $\beta_3$  nicht der Muldenplatz, sondern der (111)-Mikrofacettenplatz B (siehe Abb. 3.2.14) zugeordnet werden. Der Schwingungsverlust mit der niedrigsten Energie entspricht somit nicht einer Adsorption auf den Platz mit der höchsten Koordination. Eine Korrelation zwischen Schwingungsverlustfrequenz und Koordination des Adsorptionsplatzes herzustellen, ist offenbar schwierig. Dies belegt auch eine andere Arbeit: In einer kombinierten TD- und HREELS-Studie des H/Ru(11-21)-Systems assoziierten Fan et al. den Zustand mit der höchsten Koordinationszahl mit dem Verlustsignal mit der höchsten Frequenz [Fan00].

Für das  $H_2/Pd(210)$ -System konnten nicht drei, sondern nur zwei Verluste beobachtet werden. Wir führen das auf eine nicht ausreichend gute energetische Auflösung der HREEL-Spektren für das  $H_2/Pd(210)$ -System zurück. Die Verlustenergien für die Schwingungsanregung liegen (ebenso wie die Desorptionstemperaturen in den TD-Spektren) für das  $H_2/Pd(210)$ -System dichter zusammen als für das  $H_2/Ni(210)$ -System.

### ***Adsorptionsenergetik***

Nach einer einfachen Näherung von Redhead für Desorptionsprozesse 1. Ordnung ergeben sich für den  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - und  $\beta_3$ -Zustand des atomar adsorbierten Wasserstoffs Desorptionsenergien von  $(34\pm 4)$ kJ/mol,  $(49\pm 4)$ kJ/mol bzw.  $(97\pm 4)$ kJ/mol. Damit liegt die Desorptionsenergie des stabilsten Zustandes ( $\beta_3$ ) auf der Ni(210)-Oberfläche ganz im Bereich der Energien der stabilsten Zustände anderer, bereits untersuchter, Nickel-Einkristallobereflächen. So wurden für H/Ni(111), H/Ni(100) bzw. H/Ni(110) Energien von 95kJ/mol, 95kJ/mol bzw. 90kJ/mol ermittelt [Chr74]. Während auf der Ni(111)- und Ni(110)-Oberfläche Wasserstoff dreifachkoordiniert adsorbiert, wird im Falle des H/Ni(100)-Systems eine Adsorption in einen vierfachkoordinierten Platz angenommen. Die Desorptionsenergie von Wasserstoff auf der Ni(100)-Oberfläche unterscheidet sich jedoch nicht von der der beiden anderen Oberflächen. Sie ist nicht größer, sondern stimmt vielmehr mit der des H/Ni(111)-Systems überein. Wegen der Ähnlichkeit dieser Energien trotz unterschiedlicher lokaler Koordination kann also aus der Desorptionsenergie des  $\beta_3$ -Zustandes nicht grundsätzlich auf die Koordination des zugehörigen Adsorptionsplatzes geschlossen werden (siehe Diskussion der HREELS-Ergebnisse).

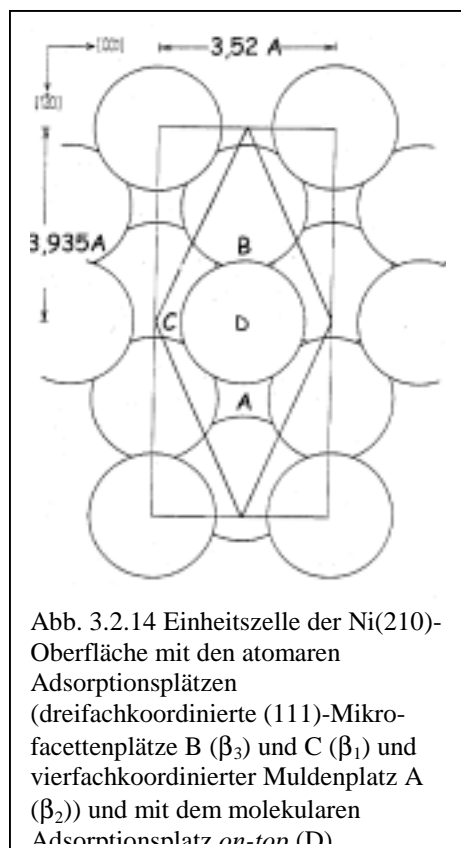
Wie beim H/Pd(210)-System besetzt Wasserstoff auf der Ni(210)-Oberfläche drei atomare Adsorptionszustände. Die Zahl der beobachtbaren Adsorptionszustände steigt also mit der Korrugation der Oberfläche: Je offener die Oberfläche, desto größer die Zahl an Wasserstoff-Zuständen. Während auf der Ni(100)- und Ni(111)-Oberfläche jeweils zwei Zustände beobachtet werden, adsorbiert Wasserstoff auf der Ni(110)-Oberfläche in drei verschiedenen Adsorptionszuständen [Chr79,3, Chr79, Nor86]. Unter besonderen Voraussetzungen konnte zusätzlich ein Volumenzustand beobachtet werden [Har88,2].

### Bemerkungen zur Austrittsarbeitserhöhung

Die von uns für das  $H/Ni(210)$ -System gemessene maximale Austrittsarbeitserhöhung von +275meV steht zwischen den Werten +195meV bzw. +170meV für die beiden dichter gepackten Oberflächen Ni(111) und Ni(100) [Chr74] und dem hohen Wert von +530meV für die offene Ni(110)-Oberfläche [Tay74]. Der für das  $H/Ni(110)$ -System ermittelte Wert enthält sicher Anteile aus der wasserstoffinduzierten Rekonstruktion der Oberfläche und kann somit nur bedingt für einen Vergleich herangezogen werden. Die für die geschlossenen Oberflächen beobachtete geringere Austrittsarbeitserhöhung ist, unter der Annahme der Summierung der Einzeldipolmomente der H-Ni-Adsorptionskomplexe und bei einer Sättigungsbedeckung von höchstens 0,9ML, nicht überraschend. Sollte das von uns angenommene Adsorptionsmodell für Adsorptionstemperaturen oberhalb von 100K gültig sein, ergäbe sich für das  $H/Ni(210)$ -System eine Sättigungsbedeckung von bis zu 3ML.

### 3.2.2 Diskussion der Ergebnisse zur molekularen Adsorption

Wie schon bei der Pd(210)-Oberfläche gelang es auch bei der Ni(210)-Oberfläche, stabile molekulare Chemisorptionszustände zu beobachten. Wie dort wurden auch zwei



Desorptionssignale 1. Ordnung bei den tiefen Temperaturen in den TD-Spektren detektiert und deren molekulare Natur durch  $H_2/D_2$ -Austauschexperimente bestätigt. Die nach Redhead bestimmten Desorptionsenergien der  $\gamma$ -Zustände auf der Ni(210)-Oberfläche liegen ähnlich wie für Palladium zwischen 20kJ/mol und 25kJ/mol. Auch hier wird mit Besetzung der  $\gamma$ -Zustände eine Austrittsarbeitserniedrigung beobachtet. Sie ist mit maximal -240mV jedoch deutlich niedriger als für das  $H_2/Pd(210)$ -System. Die Beobachtungen der Untersuchungen zur Wasserstoffadsorption auf einer Ni(210)-Oberfläche stimmen also mit denen der  $H_2$ -Adsorption auf einer Pd(210)-Oberfläche überein. Zur weitergehenden Diskussion der Ergebnisse

über eine einfache Charakterisierung der Zustände hinaus dient das Kapitel 7.