

Diss ETH Nr. 8011

**OBERFLÄCHENSTUDIEN ZUR WASSERSTOFFADSORPTION UND
-ABSORPTION AN ÜBERGANGSMETALLEN**

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

**Marcel Victor Baumberger
Dipl. Physiker ETH
geboren am 22.1.1957
von Mosnang SG**

Angenommen auf Antrag von

**Prof. Dr. H.C. Siegmann, Referent
Dr. K.H. Rieder, Korreferent
PD Dr. M. Landolt, Korreferent**

1986

Abstract

Metal surfaces play an important role in the question whether and how H is effectively stored in metals. Therefore the adsorption and the absorption of hydrogen into the first layers need to be investigated. One of the best methods to study ordered overlayers of light adsorbates (like hydrogen) on single-crystal surfaces is low-energy atom scattering. The results of this extremely surface-sensitive tool together with data of thermal desorption spectroscopy (TDS) show that besides the established electronic modifications also surface-structure changes can strongly influence the hydrogen uptake or release. The experimental observations on the Pd(110)/H system point to the effect that by thermal activation a selective transition takes place from special surface chemisorption sites to specific subsurface sites (very likely the first available octahedral absorption sites between the first and second Pd layers).

The adsorption of hydrogen on Pt(110) was investigated because in contrast to Pd(110) it takes place on a more open 1×2 -reconstructed surface. Therefore more different possible adsorption sites are offered to hydrogen. We tried to understand the successive occupation of these sites by He scattering and TDS.

The analysis of atom-scattering data is not at all trivial. The data cannot be directly inverted to determine the corrugation function which is a replica of the surface charge-density distribution, and thus contains the structural information. The scattering experiment has to be simulated on the computer. One of these simulation methods (the so-called GR method) could be improved decisively. This allowed extension of the method to the so-called GR-soft-wall (GRSW) method, by which not only calculations of the hard corrugated wall potential but also realistic scattering potentials with an attractive and a soft repulsive part are feasible.

The analysis of atomic beam scattering data from transition-metal surfaces by charge-density calculations was initiated by the question, whether it is possible to extract quantitative parameters (like bond lengths of adsorbates or degrees of relaxation) from calculated charge-density contours adjusted to give optimum agreement with the corrugation function. These comparisons led to the conclusion that atomic beam scattering data cannot give quantitative values at least with charge-density contours calculated by superposition of atomic charge densities. This is the case even for Ne scattering which is more sensitive to the surface-charge density distribution than He [see the example of Ni(113)].

Kurzfassung

Bei der Fragestellung, ob und wie Wasserstoff effektiv in Metalle eingebaut wird, spielen Oberflächeneigenschaften eine dominante Rolle. Deshalb ist die Untersuchung der Anlagerung (Adsorption) des Wasserstoffs und sein Einbau (Absorption) in die ersten Schichten des Metalls notwendig. Die Resultate der niederenergetischen Atomstrahlbeugung, die wohl die bestgeeignetste Methode ist, um die geordneten Strukturen leichter Adsorbate (wie Wasserstoff) auf einkristallinen Oberflächen zu studieren, zusammen mit Daten der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) zeigen, dass neben den bekannten elektronischen Modifikationen auch eine Oberflächenstrukturänderung die Wasserstoffaufnahme bzw. -abgabe stark beeinflussen kann. Die experimentellen Befunde am Pd(110)/H-System weisen auf einen Effekt hin, bei dem durch thermische Aktivierung selektiv Wasserstoffatome von speziellen Oberflächenchemisorptionsplätzen auf spezifische Plätze gerade unter der Oberfläche (wahrscheinlich auf die ersten verfügbaren Oktaederplätze zwischen der ersten und zweiten Pd-Lage) übergehen.

Die Wasserstoffadsorption auf Pt(110) wurde untersucht, weil sie im Gegensatz zu Pd(110) auf einer offeneren 1×2 -rekonstruierten Oberfläche stattfindet, so dass dem Wasserstoff eine grössere Mannigfaltigkeit möglicher Adsorptionsplätze angeboten wird. Es wurde versucht, die sukzessive Besetzung dieser Plätze mittels He-Beugung und TDS zu verstehen.

Die Auswertung der Atomstrahlbeugungsdaten ist nicht trivial. Intensitätsdaten können nicht direkt invertiert werden, um die Korrelationsfunktion zu bestimmen, die ein Abbild der Oberflächenladungsdichteverteilung ist und die Strukturinformationen enthält. Um diese wichtige Information zu bekommen, muss das Streuexperiment mit dem Computer simuliert werden. Eine der Simulationsmethoden (die sogenannte

GR-Methode), konnte entscheidend verbessert werden. Dies ermöglichte die Erweiterung zur sogenannten GRSW-Methode ('GR-soft-wall'), mit der nun nicht nur die korrigierte harte Wand, sondern auch realistische Streupotentiale mit attraktivem Anteil und endlich steilem repulsivem Teil gerechnet werden können.

Der Versuch, Atomstrahlendaten an Übergangsmetalloberflächen aufgrund von Ladungsdichterechnungen zu analysieren, wurde durch die Frage initialisiert, ob sich aus einer berechneten Ladungsdichtekontur, die mit der Korrugationsfunktion in Übereinstimmung gebracht wird, quantitative Aussagen über Bindungsparameter von Adsorbaten oder den Grad der Oberflächenrelaxationen machen lassen. Aus diesen Vergleichen kann der Schluss gezogen werden, dass nur aus Atomstrahlbeugungsdaten alleine sich mit der einfachen Methode der Superposition von atomaren Ladungsdichten zur Berechnung der Dichtekontur keine quantitativen Werte bestimmen lassen. Dies obwohl (wie das Beispiel von Ni(113) zeigt) die Neonbeugung noch empfindlicher auf die Ladungsdichteverteilung an der Oberfläche reagiert als die Heliumbeugung.