

# Die Wasserstoff-Palladium-Bindung bei Adsorption des Wasserstoffs an den (100)- und (111)-Oberflächen sowie Diffusion und Absorption im Kristallgitter aus der Sicht der SW-X $\alpha$ -Methode

Hans-Gerhard Fritzsche

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena, DDR

Z. Naturforsch. **38a**, 1118–1132 (1983); eingegangen am 31. Mai 1983

*Investigation of the hydrogen-palladium bond of hydrogen being adsorbed on the (100)- and (111)-surfaces, diffusing and being absorbed in the crystal-lattice using the SW-X $\alpha$ -method*

SW-X $\alpha$ -calculations of  $Pd_nH$ - and  $Pd_n$ -clusters of  $O_h$ -,  $T_d$ -,  $C_{4v}$ - and  $C_{3v}$ -symmetry are carried out to investigate the bonding mechanism of hydrogen being chemisorbed at the (100)- and (111)-surfaces, entering the lattice and being absorbed at interstitial sites. Densities of states, local electron densities, spherical electron densities, integral electron charges as well as maps of the main H-Pd bonding orbital are compared in order to characterize the hydrogen-palladium bond.

## 1. Einleitung

Atomarer Wasserstoff geht mit Übergangsmetallen vielfältige chemische Bindungen ein. Er bildet sich bei katalytischen Dehydrierungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen [1] oder durch Dissoziation des Wasserstoffmoleküls [2–7] an der Oberfläche des Metalls. Bei geringem Angebot werden die Wasserstoffatome zunächst chemisorbiert (in der Regel mindestens bis zu einem Bedeckungsgrad 1). Nach Überwinden einer Energiebarriere diffundieren sie dann in das Metallinnere und werden dort an Zwischengitterplätzen absorbiert [8–10].

Atomare Adsorption an niedrig indizierten Metalloberflächen findet üblicherweise an Plätzen hoher Symmetrie und Koordinationszahl statt [11]. Das trifft auch für die Wasserstoffchemisorption an den (100)- und (111)-Flächen des Palladiums zu. Dort ergaben LEED-Aufnahmen [12, 13], daß sich der Wasserstoff über der Mitte der quadratischen Masche der (100)-Fläche (4fach koordinierter Sorptionsplatz) bzw. über der Mitte der Dreiecksmasche der (111)-Fläche (3fach koordinierter Sorptionsplatz) anlagert. Im Palladiumkristall besetzen die Wasserstoffatome 6fach koordinierte Zwischengitterplätze oktaedrischer Symmetrie ( $O_h$ -Plätze) [14–16].

---

Reprint requests to Dr. H.-G. Fritzsche, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena/DDR.

Geht man davon aus, daß der Wasserstoff auch bei seiner Bewegung im Metall Positionen maximaler Koordinierung zu den umgebenden Metallatomen durchläuft, dann ergeben sich für ihn folgende mögliche Reaktionswege (Abbildung 1):

1. Nach Chemisorption über der Mitte der quadratischen Masche der (100)-Fläche Eintritt in die Oberfläche (Punkt A; Koordinationszahl KZ = 5; Abbildung 1b), Bewegung in das Zentrum des von den drei flächenzentrierenden Atomen 5, 8, 9 und dem Würfeleckatom 3 gebildeten Tetraeders (Punkt B ( $T_d$ -Platz); KZ = 4; Abb. 1c), Durchtritt durch die Mitte des Oktaeders 5, 8, 9 (Punkt C; KZ = 3; Abb. 1c) und Bewegung in das Oktaederzentrum (Punkt D; KZ = 6; Abbildung 1d).

2. Nach Chemisorption über der Mitte der Dreiecksmasche der (111)-Fläche Eintritt in die Oberfläche (Punkt C; KZ = 3; Abb. 1e), Bewegung in das Zentrum des von den drei flächenzentrierenden Atomen 5, 6, 7 und dem Würfeleckatom 1 gebildeten Tetraeders (Punkt B ( $T_d$ -Platz); KZ = 4; Abb. 1e) und Bewegung in das Oktaederzentrum (Punkt D).

Anliegen der Arbeit ist es, an markanten Punkten dieser Reaktionswege die lokalen Elektronenstrukturen in der Nähe des Protons sowie in den Bereichen zwischen dem Proton und den umgebenden Palladiumatomen miteinander zu vergleichen und im Zusammenhang mit der Diskussion energie-

0340-4811 / 83 / 1000-1118 \$ 01.3 0/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

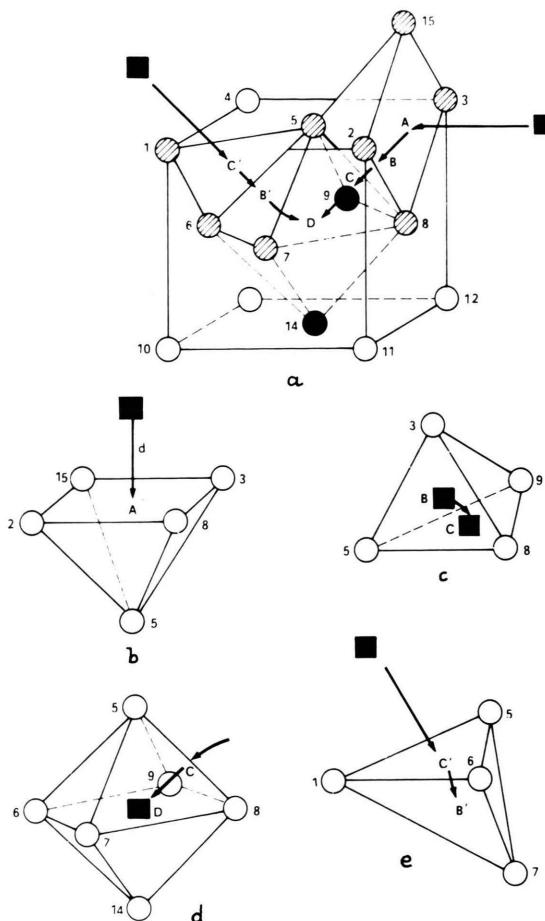


Abb. 1a. Bewegung eines Wasserstoffatoms (■) auf zwei Wegen an der Oberfläche und im Innern eines fcc-Kristallits. Weg 1: A, B, C, D; Weg 2: C', B', D.

Abb. 1b. Chemisorption an und Eindringen in die (100)-Oberfläche (A).

Abb. 1c. Diffusion vom tetraedersymmetrischen Gitterlückenplatz (B) durch die Mitte einer Dreiecksmasche (C).

Abb. 1d. Absorption im oktaedersymmetrischen Gitterlückenplatz (D).

Abb. 1e. Chemisorption an und Eindringen in die (111)-Oberfläche (C') sowie Diffusion zum tetraedersymmetrischen Gitterlückenplatz (B').

tischer Zustandsdichten zu Aussagen über den Reaktionsmechanismus und die Art der Bindung Wasserstoff-Palladium zu gelangen.

## 2. Modellcluster

Einkristalloberflächen werden durch Adsorption von Wasserstoff nicht oder nur geringfügig rekon-

striuert [17]. Dagegen kommt es im Zuge der Adsorption zu schwachen Aufweitungen des Kristallgitters, in manchen Fällen sogar zu Änderungen der Gittersymmetrien [18, 19]. Die Struktur des Pd-Untergitters im stöchiometrischen PdH unterscheidet sich nur wenig von der des reinen Palladiums. Der Gittertyp (fcc) bleibt bei der Absorption erhalten. Der Wasserstoff verursacht lediglich eine Vergrößerung der Gitterkonstanten um 3,6% [18]. Da diese Aufblähung des Gitters mit sinkendem Wasserstoffgehalt auch noch markant abnimmt, wird den Untersuchungen hier die Geometrie des idealen Palladium-Einkristalls (Gitterkonstante  $a = 3,882 \text{ \AA}$ ) zugrunde gelegt.

Orientierend für die hinreichende Größe der Modellcluster waren Ergebnisse früherer Untersuchungen zum Lokalisierungsgrad der absorptiven Palladium-Wasserstoff-Bindung [20], wonach die Elektronenstruktur in der Nähe des Protons und im Bindungsbereich Wasserstoff-Palladium bereits mit dem kleinstmöglichen Cluster ( $\text{Pd}_6\text{H}$ ) hinreichend genau bestimmt werden kann.

Die Annäherung des Wasserstoffatoms senkrecht an die (100)- und (111)-Flächen des Palladiums wurde mit zwei Folgen von Clustern  $\text{Pd}_5\text{H}$  und  $\text{Pd}_4\text{H}$  der Symmetrien  $\text{C}_{4v}$  (Abb. 1b) bzw.  $\text{C}_{3v}$  (Abb. 1e) verfolgt. Drei Positionen einer angenommenen Bewegung längs der zu den Oberflächen senkrechten Hauptdrehachsen  $\text{C}_4$  bzw.  $\text{C}_3$  wurden näher betrachtet: der vom Ni/H her bekannte Chemisorptionsabstand des Wasserstoffs  $d = 1,2 \text{ \AA}$  [21], die Eintrittsstelle in die Oberfläche ( $d = 0 \text{ \AA}$ ) und der dazwischen liegende Wert  $d = 0,7 \text{ \AA}$  (Länge der H–H-Bindung im freien Molekül  $\text{H}_2$ ).

## 3. SW-X $\alpha$ -Clustermodellierung

Im Rahmen der Methode gestreuter Elektronenwellen mit genähertem Austauschpotential (SW-X $\alpha$ -Methode) [22] werden die Cluster räumlich aufgeteilt in sich einander berührende Kugeln um die Atomkerne, das zwischenatomare Gebiet und den kugelsymmetrischen Außenbereich. Ausgehend von der Struktur des ungestörten Palladiumgitters, ergibt sich für die Metallatomkugeln ein Radius  $b_{\text{Pd}} = 1,37 \text{ \AA}$ . In den zum Vergleich berechneten reinen Metallatomclustern tritt an die Stelle der Wasserstoffatomkugel ein zusätzliches kugelsymmetrisches Streuzentrum der Elektronenwellen ZENT mit gleichem Radius (zum Einfluß zusätzlicher Streu-

Tabelle 1. Muffin-tin-Radien des Wasserstoffatoms ( $b_H$ ) bzw. des Streuzentrums ( $b_{\text{Zent}}$ ) und des Clusteraußenbereichs ( $b_0$ ) für die Modellcluster  $\text{Pd}_n$  und  $\text{Pd}_n\text{H}$ .

Symmetrie	$\text{O}_h$	$\text{C}_{4v}$ $d = 0 \text{ \AA}$	$\text{C}_{4v}$ $d = 0.7 \text{ \AA}$	$\text{C}_{4v}$ $d = 1.2 \text{ \AA}$	$\text{T}_d$	$\text{C}_{3v}$ $d = 0 \text{ \AA}$	$\text{C}_{3v}$ $d = 0.7 \text{ \AA}$	$\text{C}_{3v}$ $d = 1.2 \text{ \AA}$
Cluster	$\text{Pd}_6\text{H}$	$\text{Pd}_5\text{H}$	$\text{Pd}_5\text{H}$	$\text{Pd}_5\text{H}$	$\text{Pd}_4\text{H}$	$\text{Pd}_4\text{H}$	$\text{Pd}_4\text{H}$	$\text{Pd}_4\text{H}$
$b_{\text{H/Zent}} [\text{\AA}]$	0,568	0,568	0,691	0,910	0,309	0,212	0,360	0,615
$b_0 [\text{\AA}]$	3,31	3,31	3,31	3,31	3,05	3,61	3,61	3,61

zentren auf die Elektronenstrukturen von Palladiumclustern siehe [23]). Um den zwischenatomaren Bereich der Cluster möglichst klein zu halten, werden die Kugeln um das Wasserstoffatom bzw. um das Streuzentrum ZENT so groß gewählt, daß sie sich mit den nächsten Metallatomkugeln gerade berühren (siehe Tabelle 1). Im Oktaeder liegt dieser Radius nur um wenige Hundertstel Ångström oberhalb des Bohrschen Radius des 1s-Elektrons eines freien Wasserstoffatoms.

Im genäherten Austauschpotential werden die  $\alpha$ -Werte nach Schwarz [24]  $\alpha(\text{Pd}) = 0,70158$  und  $\alpha(\text{H}) = 0,97804$ , für das zwischenatomare Gebiet II der Cluster  $\text{Pd}_n\text{H}$  ein gewichtetes Mittel

$$\alpha_{\text{II}} = (n \alpha_{\text{Pd}} + \alpha_{\text{H}})/(n + 1)$$

und für den Außenbereich der  $\alpha$ -Wert des Palladiums benutzt. In den reinen Metallatomclustern  $\text{Pd}_n$  wird einheitlich mit dem Wert  $\alpha(\text{Pd})$  gerechnet.

Die Entwicklung der Clusterorbitale nach Partialwellen [22] erfolgte in den Bereichen der Pd-Kugeln bis  $l_{\text{max}} = 2$  (s, p, d-Funktionen) und in den Kugelbereichen des H-Atoms bzw. des zusätzlichen Streuzentrums ZENT bis  $l_{\text{max}} = 1$  (s, p-Funktionen). Im Außenbereich enthalten die Orbitale der Cluster mit  $\text{O}_h$ - und  $\text{T}_d$ -Symmetrien Partialwellen bis  $l_{\text{max}} = 2$ , die der übrigen Cluster Partialwellen bis  $l_{\text{max}} = 4$ .

#### 4. Zustandsdichten

Einen Überblick über die Verteilung der SW-X $\alpha$ -Einelektronenenergien gewinnt man anhand der Funktion ihrer Zustandsdichte (DOS) [25]

$$D(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \sum_i N_i \exp \left[ \frac{-(E - E_i)^2}{2\sigma^2} \right]$$

( $N_i$  = Vielfachheit des  $i$ -ten SW-X $\alpha$ -Elektronenzustands  $E_i$ ).

Für den Parameter  $\sigma$  wird hier der Wert 0,19 eV verwendet. Damit wird das diskrete Energiespektrum eines Clusters durch eine Überlagerung von Gaußkurven mit einer Halbwertsbreite von 0,45 eV ersetzt.

Vergleicht man die Zustandsdichtekurven der im Abschn. 2 beschriebenen Cluster untereinander, so erhält man Hinweise auf Ähnlichkeiten und Besonderheiten der Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs während der vorgeschriebenen Reaktionswege.

##### 4.1 Absorption und Adsorption an der (100)-Fläche

Betrachten wir zunächst in Abb. 2 die Zustandsdichten im Fall der Absorption an der (100)-Fläche ( $\text{Pd}_5\text{H}$ ;  $d = 1.2 \text{ \AA}$ ), bei Eintritt in die (100)-Fläche ( $\text{Pd}_5\text{H}$ ;  $d = 0 \text{ \AA}$ ) und Einbau in die  $\text{O}_h$ -Lücke des

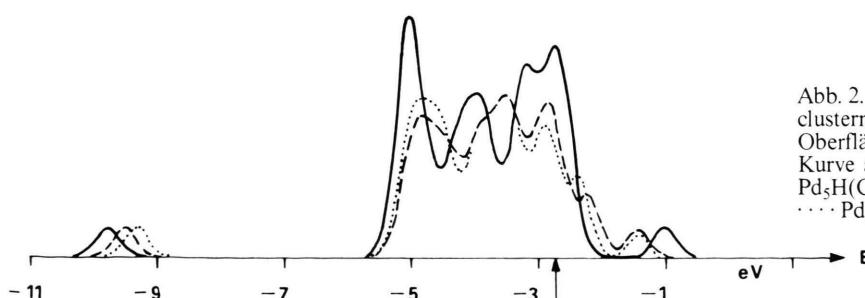


Abb. 2. Zustandsdichten von Modellclustern  $\text{Pd}_n\text{H}$  für Adsorption an (100)-Oberfläche und Absorption im Gitter. Kurve a: —  $\text{Pd}_6\text{H}(\text{O}_h)$ ; Kurve b: - - -  $\text{Pd}_5\text{H}(\text{C}_{4v})$ ,  $d = 1.2 \text{ \AA}$ ;  $n = 5$ ,  $\text{C}_{4v}$ ; Kurve c: ···  $\text{Pd}_5\text{H}(\text{C}_{4v})$ ,  $d = 0 \text{ \AA}$ ;  $n = 5$ ,  $\text{O}_h$ .

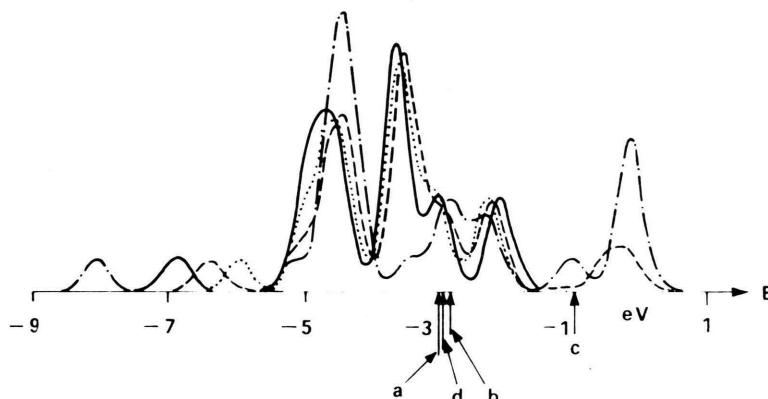


Abb. 3. Zustandsdichten von Modellclustern  $\text{Pd}_4\text{H}$  für Adsorption an (111)-Oberfläche und Diffusion im Gitter ( $\text{T}_d$ -Platz). Kurve a: —  $\text{Pd}_4\text{H}(\text{T}_d)$ ; Kurve b: - -  $\text{Pd}_4\text{H}(\text{C}_{3v})$ ,  $d = 0.7 \text{ \AA}$ ; Kurve c: - · -  $\text{Pd}_4\text{H}(\text{C}_{3v})$ ,  $d = 1.2 \text{ \AA}$ ; Kurve d: · · ·  $\text{Pd}_4\text{H}(\text{C}_{3v})$ ,  $d = 0 \text{ \AA}$ .

Gitters ( $\text{Pd}_6\text{H}$ ) miteinander. Deutlich zu erkennen ist ein etwa 4,5 eV unterhalb der Bandkante gelegener separater Peak. Er röhrt her von den 2 Elektronen des Orbitals  $1\text{A}_1$  bzw.  $1\text{A}_{1g}$  mit Wasserstoffs-Charakter und Palladium-s,-p,-d-Charakter. Dieser Peak fehlt in den Zustandsdichten der Vergleichscluster  $\text{Pd}_5$  und  $\text{Pd}_6$ . Seine energetische Lage ändert sich zwischen Adsorption und Absorption nur um wenige Zehntel eV. Innerhalb des Valenzbandes kommt es bei Annäherung an und Eintritt des Wasserstoffs in die (100)-Oberfläche nur zu geringen Intensitätsveränderungen. (Die Valenzbänder der Cluster  $\text{Pd}_6\text{H}$  und  $\text{Pd}_5\text{H}$  sind aufgrund unterschiedlicher Atomanzahl der Cluster nicht vergleichbar.) Diese Grundzüge treten auch im UPS-Spektrum des Palladiumhydrids [26] auf, so daß erwartet werden kann, daß sich die Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs an der (100)-Oberfläche und am  $\text{O}_h$ -Platz des Metallinnern (aufgrund verwandter Symmetrien) weitgehend ähnlich sind.

#### 4.2 Adsorption an der (111)-Oberfläche und Diffusion

Völlig anders sehen die DOS-Kurven der Cluster  $\text{Pd}_4\text{H}$  (Abb. 3) mit Symmetrie  $\text{C}_{3v}$  und  $\text{T}_d$  aus. Bei Chemisorption des Wasserstoffs im Abstand 1,2 Å über der (111)-Oberfläche ist der besetzte Teil des Valenzbandes zunächst weit gespreizt und der energetisch tief liegende Chemisorptionszustand  $1\text{A}_1$  liegt — ähnlich wie bei der Adsorption über der (100)-Fläche — deutlich unterhalb des Valenzbandes (vgl. UPS-Spektrum  $\text{H}/\text{Pd}(111)$  [27]). Dies ändert sich drastisch, wenn der Wasserstoff näher an die (111)-Fläche herangeführt wird. Während das Fermi-Niveau schon bei weiterer Annäherung um

0,5 Å um 1,9 eV absinkt, verschiebt es sich beim Eintritt in die Oberfläche sowie bei Durchlaufen des tetraedersymmetrischen Platzes dann nur noch um 0,1 eV. Damit einhergehend verändert sich die Struktur des besetzten Teils im Valenzband.

#### 5. Bindungsmechanismus

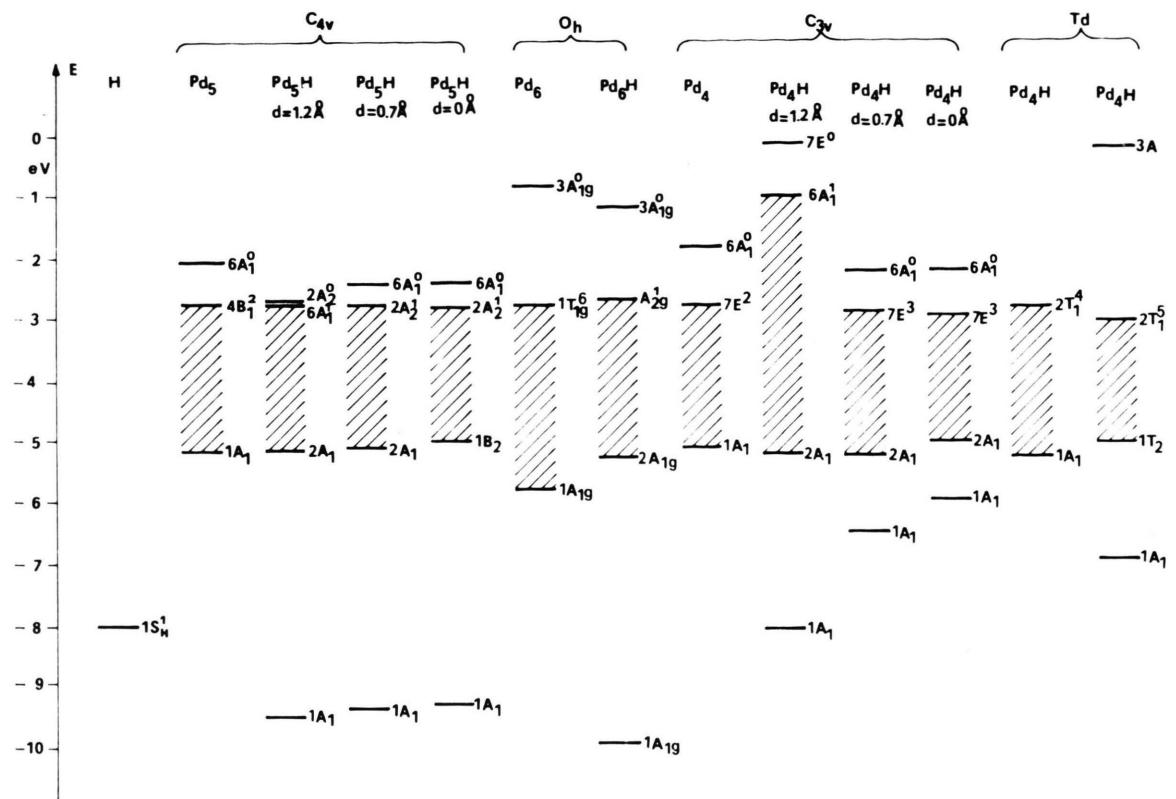
Vergleicht man in Abb. 4 die vereinfachten<sup>1</sup> Spektren der Cluster  $\text{Pd}_n\text{H}$  (mit Ausnahme des Clusters  $\text{Pd}_4\text{H}(\text{C}_{3v})$ ;  $d = 1.2 \text{ \AA}$ ) sowie der Vergleichscluster  $\text{Pd}_n$  miteinander, so stellt man folgende Grundzüge fest:

1. Die energetische Lage der unteren Valenzbandkante und des höchsten besetzten Niveaus (Fermi-Energie) und damit auch die Breite des besetzten Teils des Valenzbandes variieren zwischen den Clustern  $\text{Pd}_n\text{H}$  nur gering.

2. Der Zustand  $1\text{A}_1$  bzw.  $1\text{A}_{1g}$  (in den Clustern  $\text{Pd}_n$  untere Kante des Valenzbandes) — in Abb. 5 Niveau A bzw. A' — liegt bei allen Clustern  $\text{Pd}_n\text{H}$  deutlich unterhalb des Valenzbandes.

3. Durch den Einbau des 1s-Wasserstoff-Elektrons in das Orbitalschema der Cluster  $\text{Pd}_n\text{H}$  nimmt die Zustandsdichte nahe der Fermi-Grenzenergie ( $E_F$ ) zu. (Aufgrund der starken Häufung der Orbitale nahe der Fermi-Grenzenergie trifft dies auch in jenen Fällen zu, in denen die Besetzung des Fermi-Grenzorbitals in den Clustern  $\text{Pd}_n\text{H}$  niedrig)

<sup>1</sup> Auf die Darstellung der Strukturen innerhalb der Valenzbänder sowie auf einige für den Bindungsmechanismus unbedeutende, nicht besetzte Niveaus wird hier verzichtet.

Abb. 4. Vereinfachte Spektren der Modellcluster  $Pd_n$  und  $Pd_nH$ .

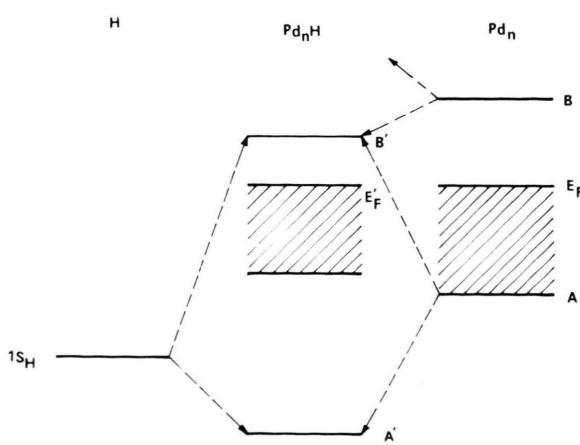
ger ist als die der Vergleichscluster  $Pd_n$  (siehe:  $4B_1^2(Pd_5) \rightarrow (6A_1^1 \text{ bzw. } 2A_2^1)(Pd_5H)$  oder  $1T_{1g}^6(Pd_6) \rightarrow A_{2g}^1(Pd_6H)!$ )

4. Durch die Wechselwirkungen des Wasserstoffs mit dem Metall wird der erste (in den Clustern  $Pd_n$ )

unbesetzte, totalsymmetrische Zustand ( $6A_1^0(Pd_5)$ ,  $3A_{1g}^0(Pd_6)$ ,  $6A_1^0(Pd_4(C_{3v}))$ ) – in Abb. 5 Zustand B – energetisch abgesenkt, bei Adsorption des Wasserstoffs an der (100)-Oberfläche ( $Pd_5H(C_{4v})$ ;  $d=1,2\text{\AA}$ ) sogar bis zur Fermi-Grenzenergie.

Hiermit ergibt sich unter Ausklammerung sekundärer Effekte – wie z.B. der Lockerung der Metall-Metall-Bindungen durch den Wasserstoff (siehe hierzu z.B. [29, 30]) – folgender in Abb. 5 skizzierter, vereinfachter Bindungsmechanismus (vgl. auch z.B. [19, 20, 29–31, 36]):

Das Orbital  $1s(H)$  kombiniert mit den Orbitalen A( $Pd_n$ ) und B( $Pd_n$ ) unter starker energetischer Absenkung zu dem Orbital A'( $Pd_nH$ ) – im folgenden als Hauptbindungsorbital bezeichnet – und unter geringerer Energieabsenkung zu dem Orbital B'( $Pd_nH$ ), wobei das Orbital B' nur bei Adsorption im Abstand  $1.2\text{\AA}$  über der Oberfläche im Grundzustand elektronisch besetzt wird und somit energetisch Bedeutung gewinnt. Das führt dazu, daß das Fermi-Grenzorbital der Cluster  $Pd_nH$  zusätzlich

Abb. 5. Vereinfachter Mechanismus der Bindung H- $Pd_n$ .

durch ein Elektron besetzt wird. Die Wasserstoff-Palladium-Bindung wird dadurch nicht beeinflußt, denn das Fermi-Grenzorbital ist in jedem Falle ein auf die Metall-Atomkugel beschränktes Orbital des Palladium-Valenzbandes, dessen Struktur durch den Wasserstoff nicht verändert wird.

Alle übrigen Orbitale des Palladium-Valenzbandes reagieren nur gering auf den Wasserstoff. Insgesamt ist jedoch ihr Einfluß auf die Elektronenumverteilung durch den Wasserstoffeinbau nicht zu vernachlässigen (siehe Abschn. 5.1, Abb. 8 sowie Ergebnisse weiterer Cluster- [19] und auch Bandstrukturberechnungen [37, 38]!). Wenn sich auch ihre energetische Lage durch die Wechselwirkungen mit dem Wasserstoffatom kaum verschiebt, so steuern sie doch wesentlich zur Elektronenumverteilung in den Clustern bei – dies allerdings vorrangig in den Raumbereichen der Metallatomkugeln und zwischen diesen, nicht aber in der Umgebung des Protons. Die Frage nach der Polarität der Wasserstoff-Palladium-Bindung läßt sich deshalb bereits aus der Struktur des Hauptbindungsorbitals A' der Cluster  $Pd_nH$  beantworten (vgl. Abschnitt 8!).

Auffällig sind in Abb. 4 die bereits im Abschn. 4.2 erwähnten starken energetischen Verschiebungen

des Hauptbindungsorbitals (1A<sub>1</sub>) beim Heranführen des Wasserstoffs an die (111)-Fläche und beim Passieren des tetraedersymmetrischen Gitterlückenplatzes während der Diffusion im Kristall. (Dies trifft bei Annäherung des Wasserstoffs an die (100)-Oberfläche nur in sehr geringem Maße zu.) Es zeigt sich (Abb. 6), daß in den Clustern  $Pd_4H$  der Abstand  $\Delta E$  des Orbitals 1A<sub>1</sub> von der unteren Bandkante und das Volumen der Wasserstoffatomkugel in diesen Clustern zueinander proportional sind. Dies läßt sich im Rahmen des vereinfachten H-Pd<sub>n</sub>-Bindungsmechanismus (Abb. 5) leicht verstehen: Durch die sterischen Verhältnisse der Dreiecksmasche in der (111)-Oberfläche und in geringerem Maße auch des T<sub>d</sub>-Gitterlückenplatzes gerät der Wasserstoff dort in engeren Kontakt zu den benachbarten Metallatomen. Es kommt zu einer starken Verschmelzung des 1s(H)-Orbitals mit dem 1A<sub>1</sub>(Pd<sub>4</sub>)-Orbital (siehe Abb. 12), wobei Elektronen vom Wasserstoff an das Metall abgegeben werden (siehe Abschnitte 6.4 und 7.3). Infolgedessen nähert sich das 1A<sub>1</sub>-Niveau der unteren Bandkante.

## 6. Bindungscharakter und Bindungsstärke

Die Abweichung  $\Delta E_{A'}$  der Energie des Hauptbindungsorbitals A' der Cluster  $Pd_nH$  vom Mittelwert  $E_M = 0.5(E_{1s}(H) + E_A(Pd_n))$  der Energien des Wasserstoff-Atomorbitals und der unteren Kante A des Valenzbandes der Cluster  $Pd_n$

$$\Delta E_{A'} = E_{A'} - E_M$$

kann wegen der dominierenden Funktion des Orbitals A' für die Wasserstoff-Palladium-Bindung als ein Maß zur Bestimmung des H-Pd<sub>n</sub>-Bindungscharakters herangezogen werden. Liegt die Energie des Orbitals A' unterhalb vom Mittelwert  $E_M$  (d.h. ist  $\Delta E_{A'}$  negativ), dann wird das Orbital A' als bindend, im anderen Fall ( $E_{A'} > 0$ ) als antibindend bezeichnet. Das Wasserstoffatom ist dann um so stärker an den Palladiumcluster gebunden, je tiefer die Energie  $E_{A'}(Pd_nH)$  unterhalb des Mittelwerts  $E_M$  liegt.

In Tab. 2 sind die Energien  $E_A(Pd_n)$ ,  $E_{A'}(Pd_nH)$  und  $\Delta E_{A'}$  zusammengestellt. Dem Vorzeichen von  $\Delta E_{A'}$  ist zu entnehmen, daß das Orbital 1A<sub>1g</sub> bzw. 1A<sub>1</sub> der O<sub>h</sub>-, T<sub>d</sub>- und C<sub>4v</sub>-symmetrischen Cluster und auch das Orbital 1A<sub>1</sub> des Clusters  $Pd_4H(C_{3v})$  für  $d = 1,2 \text{ \AA}$  bindend, das Orbital 1A<sub>1</sub> der Cluster  $Pd_4H(C_{3v})$  für  $d = 0,7 \text{ \AA}$  und  $d = 0 \text{ \AA}$  dagegen anti-

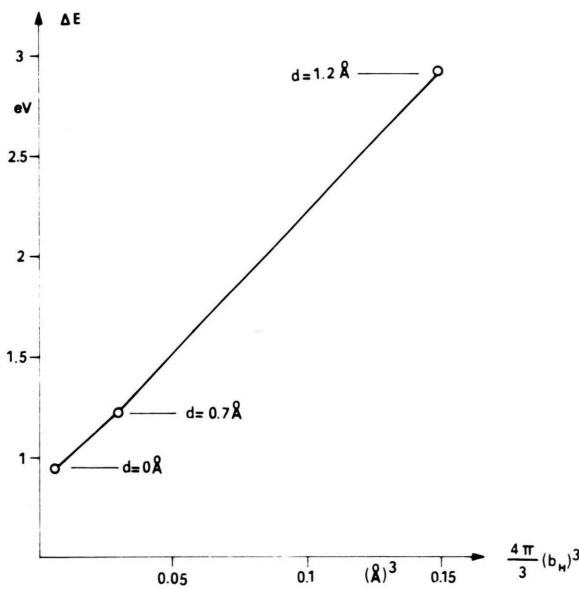


Abb. 6. Abstand  $\Delta E$  des Hauptbindungsorbitals 1A<sub>1</sub> von der unteren Kante des Valenzbandes in den Clustern  $Pd_4H$  ( $C_{3v}$ ) als Funktion des Volumens der Wasserstoffatomkugel bei Annäherung eines H-Atoms an die (111)-Oberfläche.

bindend sind. Charakter und Stärke der Bindung des an die (100)-Oberfläche adsorbierten und auf  $O_h$ -symmetrischen Zwischengitterplätzen absorbierter Wasserstoffs unterscheiden sich nur wenig von einander (vgl.  $O_h$ - und  $C_{4v}$ -Cluster:  $-2,9 \text{ eV} \leq \Delta E_{A'} \leq -2,5 \text{ eV}$ ). Die Bindung des Wasserstoffs an die auf dem Diffusionsweg zu passierende tetraeder-symmetrische Zwischengitterlücke ist wesentlich schwächer als die H-Pd<sub>n</sub>-Bindung am oktaeder-symmetrischen Zwischengitterplatz ( $\Delta E_{A'}(T_d) \gg \Delta E_{A'}(O_h)$ ). Demzufolge nimmt der Wasserstoff im Palladium-Kristallgitter bevorzugt die  $O_h$ -symmetrischen und nicht die  $T_d$ -symmetrischen Zwischengitterplätze ein [14–16]. Die adsorptive Bindung des Wasserstoffs (im Abstand  $d = 1,2 \text{ \AA}$ ) ist an der (111)-Oberfläche schwächer als an der (100)-Oberfläche ( $\Delta E_{A'}(C_{3v}) > \Delta E_{A'}(C_{4v})$ ). Zu der gleichen Aussage gelangt man, wenn man die an den Einkristalloberflächen (111) und (100) des Palladiums experimentell ermittelten Chemisorptionsenergien ( $-0,90 \text{ eV}$  [13] und  $-1,06 \text{ eV}$  [12]) miteinander vergleicht.

Beim Durchdringen von Palladium-Oberflächen hat der zunächst chemisorbierte Wasserstoff Energiebarrieren zu überwinden (vgl. experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Kinetik der Wasserstoff-Absorption und Desorption [8–10]). Das geht auch aus der Abstandsabhängigkeit der für die  $C_{3v}$ - und  $C_{4v}$ -symmetrischen Cluster berechneten  $\Delta E_{A'}$ -Werte hervor. Diese Energiebarriere ist in der weitmaschigen (100)-Ebene ( $C_{4v}$ -Cluster) bedeutend niedriger als in der engmaschigeren (111)-Ebene ( $C_{3v}$ -Cluster). Setzt man voraus, daß die Energiebarrieren einer Oberflächendiffusion wesentlich niedriger sind als die diskutierten Unterschiede der Energiebarrieren für den Eintritt in die verschiedenen Einkristalloberflächen, dann ist zu erwarten, daß an pollykristallinen Palladium-Proben chemisorbierter Wasserstoff zunächst über deren Oberflächen so lange diffundiert, bis er für den Eintritt in die Oberfläche günstige, weitmaschige Plätze findet (vgl. [8]).

Diese Ergebnisse werden wegen des lokalen Charakters der Wasserstoff-Palladium-Bindung [20] kaum von der Größe der berechneten Cluster beeinflußt. So ändert sich die Größe  $\Delta E_{A'}$  des  $O_h$ -symmetrischen Clusters Pd<sub>6</sub>H nur um 3,5%, wenn man den Oktaeder mit seinen 8 nächsten Nachbaratomen umgibt, d.h. zu dem würfelförmigen Cluster Pd<sub>14</sub>H mit fcc-Struktur übergeht.

## 7. Ladungsübertragung und Polarität der Wasserstoff-Palladium-Bindung

### 7.1 Lokale Differenzladungsdichte

Eine Vorstellung von der räumlichen Umverteilung der Elektronen bei Wechselwirkung des Wasserstoffatoms mit den bei Absorption oktaedrisch ihm umgebenden sechs Palladiumatomen (Modellcluster Pd<sub>6</sub>H) vermittelt das Bild der Differenzladungsdichte

$$\Delta \varrho = \varrho(\text{Pd}_6\text{H}) - \varrho(\text{Pd}_6) - \varrho(\text{H-Atom}) \quad (1)$$

in einer das Wasserstoffatom und 4 Palladiumatome enthaltenden Ebene (Abbildung 7). Gezeichnet werden 18 nicht äquidistante Isolinien ( $\Delta \varrho = \pm 0,2; \pm 0,1; \pm 0,075; \pm 0,05; \pm 0,025; \pm 0,01; \pm 0,005; \pm 0,001; 0$  und  $-0,3$ ). Die Häufung der Isolinien um  $\Delta \varrho = 0$  hebt diese Isolinie deutlich hervor.

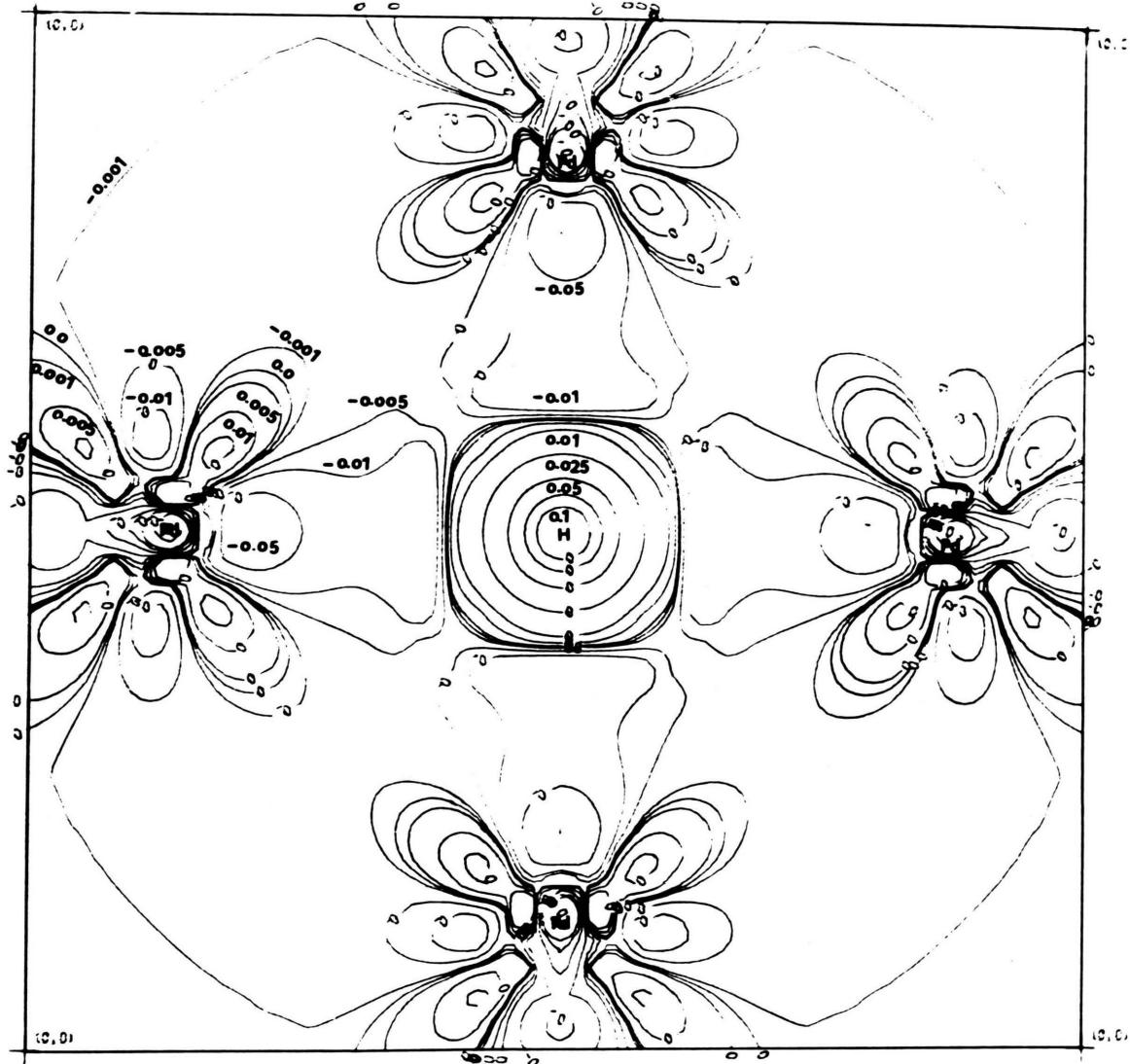
Folgende Bildparameter gelten einheitlich für die Abbildungen 7, 10–12: Kantenlänge =  $4,756 \text{ \AA}$ ,  $39 \times 39$  äquidistante Stützwerte, kürzester Abstand der Stützwerte =  $0,312 \text{ \AA}$ .

Im Zentrum des Bildes erkennt man radialsymmetrisch um das Proton einen Bereich zunehmender Elektronendichte. Das Proton wird – entgegen den Vorstellungen des auf Mott [28] zurückgehenden „Protonenmodells“ – bei Absorption in der  $O_h$ -Lücke des Palladiums zusätzlich elektronisch abgeschirmt (vgl. hierzu z. B. auch [19, 20, 29–32]). In der Richtung auf die umgebenden Metallatome hin schließen sich daran ausgedehnte Bereiche schwach negativer Differenzladungsdichte an. In den Kugelbereichen der Palladiumatome kommt es auch in größerer Entfernung vom Proton noch zu deutlichen Veränderungen der Ladungsdichte. Man erkennt mehrere markant voneinander abgegrenzte insel-förmige Gebiete unterschiedlicher Differenzelektronendichte. Ihre Interpretation im Hinblick auf mögliche Veränderungen der Palladium-Palladium-Bindungen bei Wasserstoffabsorption ist einer späteren Untersuchung vorbehalten.

### 7.2 Differenzladungsdichte entlang Kernverbindungsleitung H-Pd

Zwei wichtige Details der Abb. 7 werden in Abb. 8 noch einmal hervorgehoben:

1. der Verlauf der Differenzelektronendichte längs der Kernverbindungsleitung H-Pd und

Abb. 7. Lokale Differenzladungsdichte  $\Delta\varrho(\mathbf{r})$  der Wasserstoffabsorption nach (1) in der (100)-Ebene.

2. die sphärische Symmetrie der Differenzladungsdichte im Bereich der Kugel um das Proton.

Übereinstimmend mit Ergebnissen von Jena und Mitarb. [32] nach der DV-X $\alpha$ -SCF-Methode verlagern sich als Ausdruck der Metall-Wasserstoff-Wechselwirkungen Elektronen aus der Nähe der Palladium-Atomkerne und in geringerem Maße auch aus dem mittleren Zwischenkerngebiet in den Bereich um das Proton. Die kugelförmig eingebrachte O<sub>h</sub>-Gitterlücke ( $b_{\text{Zent}} = 0,568 \text{ \AA}$ ) des Palla-

diums erfaßt dabei recht genau den Bereich der Elektronenanhäufung um das Proton im Cluster Pd<sub>6</sub>H (Nullstelle der Funktion  $\Delta\varrho$  auf Kernverbindungsleitung bei  $r_H = 0,556 \text{ \AA}$ ).

Innerhalb jenes Kugelbereichs ist die Differenzelektronendichte  $\Delta\varrho(\mathbf{r})$  annähernd radialsymmetrisch. So weicht z.B. die Muffin-tin-gemittelte Funktion

$$\Delta\varrho_{\text{MT}}(r_H) = \frac{1}{4\pi} \int_{\beta_H=0}^{\pi} \int_{\phi_H=0}^{2\pi} \Delta\varrho(\mathbf{r}) \sin \beta_H d_H d\phi_H \quad (2)$$

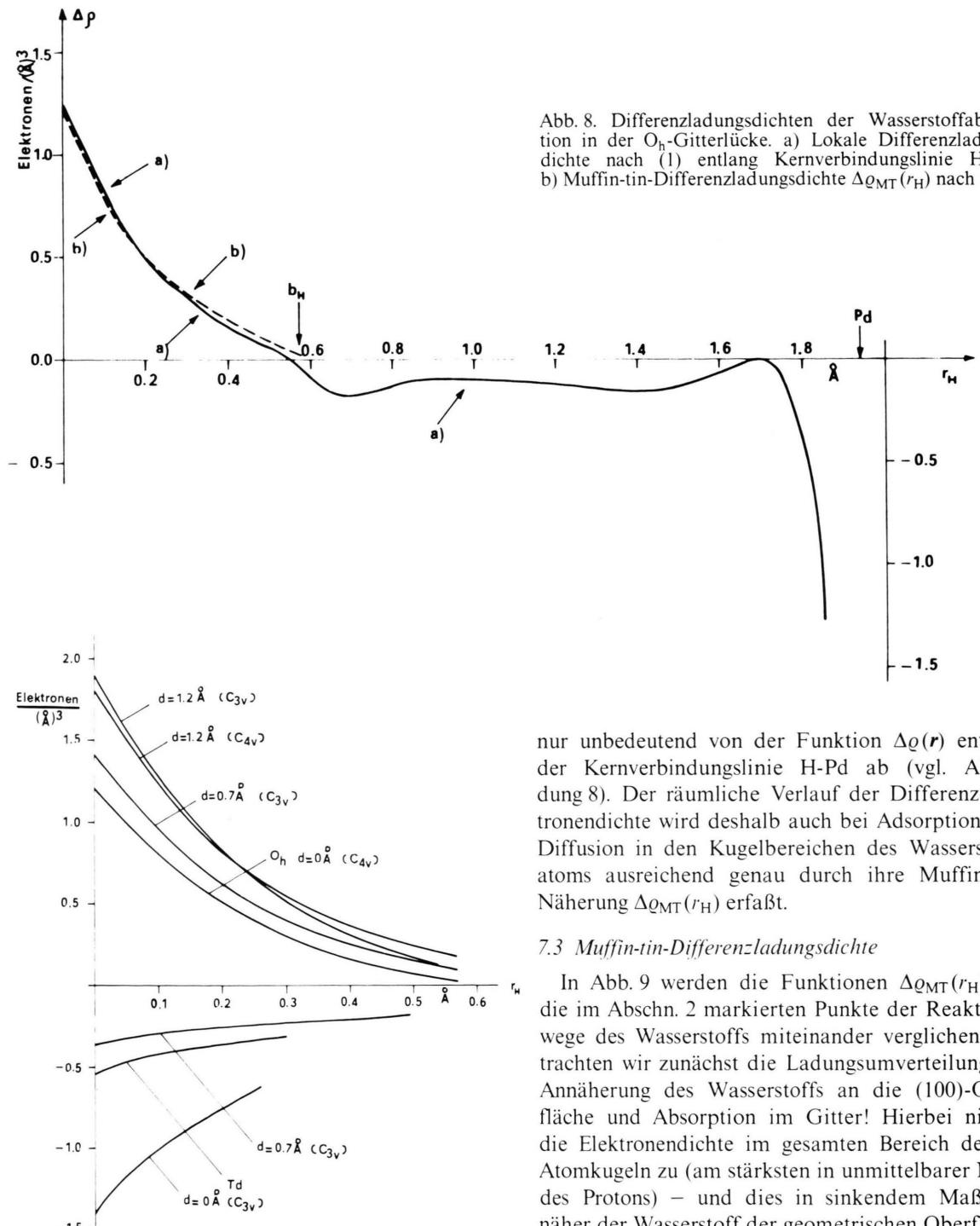


Abb. 8. Differenzladungsdichten der Wasserstoffabsorption in der  $O_h$ -Gitterlücke. a) Lokale Differenzladungsdichte nach (1) entlang Kernverbindungsline H-Pd. b) Muffin-tin-Differenzladungsdichte  $\Delta\varrho_{MT}(r_H)$  nach (2).

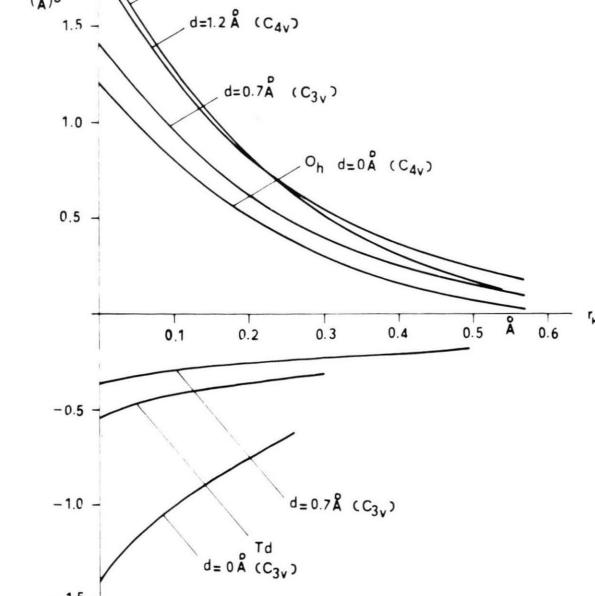


Abb. 9. Muffin-tin-Differenzladungsdichte innerhalb der H-Atom-Kugeln der Modellcluster  $Pd_nH$  bei Heranführen eines H-Atoms an die (100)- und (111)-Oberflächen ( $C_{4v}$  bzw.  $C_{3v}$ ). Diffusion ( $T_d$ ) und Absorption ( $O_h$ ) im Pd-Gitter.

nur unbedeutend von der Funktion  $\Delta\varrho(r)$  entlang der Kernverbindungsline H-Pd ab (vgl. Abbildung 8). Der räumliche Verlauf der Differenzelektronendichte wird deshalb auch bei Adsorption und Diffusion in den Kugelbereichen des Wasserstoffatoms ausreichend genau durch ihre Muffin-tin-Näherung  $\Delta\varrho_{MT}(r_H)$  erfaßt.

### 7.3 Muffin-tin-Differenzladungsdichte

In Abb. 9 werden die Funktionen  $\Delta\varrho_{MT}(r_H)$  für die im Abschn. 2 markierten Punkte der Reaktionswege des Wasserstoffs miteinander verglichen. Betrachten wir zunächst die Ladungsumverteilung bei Annäherung des Wasserstoffs an die (100)-Oberfläche und Absorption im Gitter! Hierbei nimmt die Elektronendichte im gesamten Bereich der H-Atomkugeln zu (am stärksten in unmittelbarer Nähe des Protons) – und dies in sinkendem Maße, je näher der Wasserstoff der geometrischen Oberfläche kommt. Die räumlichen Verteilungen der in das Wasserstoffgebiet aufgenommenen Elektronen weichen zwischen Eintritt in die Oberfläche ( $C_{4v}$ ;  $d = 0$ ) und Absorption ( $O_h$ ) kaum voneinander ab.

Auch bei Adsorption an der (111)-Oberfläche ( $d = 1,2 \text{ \AA}$ ) werden die vom Wasserstoff aufgenommenen Elektronen in ganz ähnlicher Weise wie bei der Adsorption an der (100)-Oberfläche radial-symmetrisch abklingend um das Proton verteilt. Bereits  $0,5 \text{ \AA}$  näher zur Oberfläche ( $d = 0,7 \text{ \AA}$ ) findet man dann völlig andere Verhältnisse vor. Der Wasserstoff gibt nun Elektronen ab – und zwar wiederum am stärksten aus der unmittelbaren Nähe des Protons. Beim Eintreten in die geometrische (111)-Oberfläche ( $d = 0; C_{3v}$ ) durchläuft die Elektronendichte am Proton ein Minimum, um dann bei weiterer Diffusion in den Kristall ( $\rightarrow T_d$ -Platz) wieder anzusteigen.

#### 7.4 Differenzladung und Austrittsarbeit

Als einfache Maßzahl gibt die Differenzladung

$$\Delta Q = Q(Pd_nH) - Q(Pd_n) - Q(H) \quad (3)$$

Auskunft über die Polarität des modellmäßig begrenzten Ausschnitts des sorbierten H-Atoms. Führt man die Integrationen

$$\Delta Q = \int_{r_H=0}^{b_H} \Delta Q_{MT}(r_H) r_H^2 dr_H \quad (4)$$

Tabelle 2. Abweichung  $\Delta E_{A'}$  der Energie des Hauptbindungsorbitals  $A'$  der Cluster  $Pd_nH$  vom Mittelwert der Energien des  $1s(H)$ -Atomorbitals und des Orbitals  $A$  der unteren Kante des Valenzenbandes der Cluster  $Pd_n$ . Bindungscharakter des Orbitals  $A'$ : b. = bindend, a.b. = anti-bindend.

n	Symmetrie	d	Haupt- orbital	Bindungs- charakter			
				[Å]	$A'$	$-E_{A'} - E_A$ [eV]	$\Delta E_{A'}$ [eV]
14	$O_h$	–	$1A_{1g}$	9,90	6,09	–2,86	b.
6	$O_h$	–	$1A_{1g}$	9,83	5,75	–2,96	b.
4	$T_d$	–	$1A_1$	6,95	5,24	–0,34	b.
5	$C_{4v}$	1,2	$1A_1$	9,52	5,19	–2,93	b.
5	$C_{4v}$	0,7	$1A_1$	9,26	5,22	–2,66	b.
5	$C_{4v}$	0,0	$1A_1$	9,15	5,27	–2,52	b.
4	$C_{3v}$	1,2	$1A_1$	8,05	5,09	–1,51	b.
4	$C_{3v}$	0,7	$1A_1$	6,44	5,10	+0,11	a.b.
4	$C_{3v}$	0,0	$1A_1$	5,92	5,11	+0,63	a.b.

einheitlich nur bis zum Radiuswert  $b_H = 0,212 \text{ \AA}$  (Cluster  $Pd_4H$ ;  $d = 0 \text{ \AA}$ ;  $C_{3v}$ ) aus, so lassen sich die Differenzladungswerte ( $\Delta Q^1$ ) aller Cluster direkt miteinander vergleichen (siehe Tabelle 2). Da jedoch alle Kurven  $\Delta Q_{MT}(r_H)$  in Abb. 9 monoton verlaufen und sich während eines der beiden vorgeschriebenen Sorptionswege nicht überschneiden, sind auch Extrapolationen der  $\Delta Q$ -Werte zu etwas größeren Kugelradien  $b_H$  hin zulässig.

Integriert man in den Clustern  $Pd_nH$  nach (4) bis zu den in Tab. 1 gegebenen Oberflächen der H-Atome, so erhält man mit der Größe  $\Delta Q^2$  Informationen (Tab. 3) über die Höhe des gesamten Ladungstransfers jener, den H-Atomen zugeordneten, während ihrer Bewegung unterschiedlich großen kugelförmigen Raumbereiche.

Aus Tab. 3 folgt:

1. Der atomar chemisorbierte Wasserstoff wird sowohl an der (100)- als auch an der (111)-Oberfläche des Palladiums im Abstand  $1,2 \text{ \AA}$  negativ polarisiert. Bei größeren Bedeckungen bildet sich eine Dipolschicht aus, die zur Vergrößerung der Austrittsarbeit des Palladiums führt (vgl. [33]). Dies wurde durch Messungen von Duš [34] sowie Ertl und Mitarb. [12, 13] bestätigt. Sie fanden für den Bedeckungsgrad 1 bei Chemisorption an den (100)- und (111)-Oberflächen Zunahmen der Austrittsarbeit um  $0,14 \text{ eV}$  bzw.  $0,18 \text{ eV}$  und schätzten das Moment eines Dipols an der (100)-Oberfläche auf  $0,02 \text{ Debye}$  ab.

2. Während des Eindringens in die Oberfläche (vgl. Abb. 1a) sowie beim Durchlaufen tetraedersymmetrischer Plätze des Diffusionsweges gerät das Wasserstoffatom in größere Nähe zu den Palladium-Atomen des Kristallgitters und gibt dabei, je näher es diesen kommt (maximal an den Punkten C bzw. C'), Elektronen an das Metall ab. Dies äußert sich experimentell in einem Vorzeichenumschlag der Austrittsarbeitsänderung bei höheren Wasserstoffpartialdrucken [34, 35].

3. Die oktaedersymmetrische Gitterlücke bietet dem Wasserstoff im Kristall den größtmöglichen

Tabelle 3. Differenzladungen der H-Atomkugeln in den Clustern  $Pd_nH$  nach (4).  $\Delta Q^1 = \Delta Q$  ( $b_H = 0,212 \text{ \AA}$ );  $\Delta Q^2 = \Delta Q$  (Muffin-tin-Radius des Clusters).

Symmetrie	$O_h$	$C_{4v}$	$C_{4v}$	$C_{4v}$	$T_d$	$C_{3v}$	$C_{3v}$	$C_{3v}$
$d$ [Å]	–	0,0	0,7	1,2	–	0,0	0,7	1,2
Cluster	$Pd_4H$	$Pd_5H$	$Pd_5H$	$Pd_5H$	$Pd_4H$	$Pd_4H$	$Pd_4H$	$Pd_4H$
$\Delta Q^1$ [El.]	0,027	0,025	0,033	0,042	–0,029	–0,033	–0,009	0,043
$\Delta Q^2$ [El.]	0,092	0,131	0,250	0,419	–0,043	–0,034	–0,045	0,261

Raum. Es befindet sich dort im gleichen Abstand zu seinen nächsten Metallatomnachbarn wie beim Eindringen in die (100)-Oberfläche ( $C_{4v}$ ;  $d=0$ ) und nimmt auch eine vergleichbare Menge von Elektronen aus seiner Umgebung auf. (Der etwas größere Wert von  $\Delta Q^1$  kann als Folge der größeren Koordinationszahl der  $O_h$ -Lücke verstanden werden.)

## 8. Hauptbindingsorbital

Die Elektronenverteilungen und der beschriebene Ladungstransfer innerhalb der Kugelbereiche um das Proton (bzw. um die Streuzentren ZENT der reinen Metallatomcluster) werden eindeutig durch die räumlichen Strukturen des unterhalb der Valenzbandkante gelegenen Hauptbindingsorbitals  $A'$  (bzw. der miteinander kombinierenden Orbitale  $1s(H)$  und  $A$  der unteren Bandkante) bestimmt (vgl. Tabelle 4). Zur Charakterisierung der Wasserstoff-Palladium-Bindung in Protonennähe genügt es deshalb, die räumliche Struktur des unterhalb der Valenzbandkante liegenden Hauptbindingsorbitals  $A'$  genauer zu beschreiben. Hierzu dienen Darstellungen in der Ebene (100) und einer dazu senkrechten Ebene. Die Ebenenausschnitte enthalten das Proton und 4 bzw. 3 umgebende Palladiumatome. Gezeichnet wurden 17 nicht äquidistante Isolinien ( $\psi = 0$ ;  $\pm 0,001$ ;  $\pm 0,005$ ;  $\pm 0,01$ ;  $\pm 0,025$ ;  $\pm 0,05$ ;  $\pm 0,075$ ;  $\pm 0,1$ ;  $\pm 0,25$ ). Die Häufung der Isolinien um den Nullpunkt der Wellenfunktion ermöglicht es, die Knotenlinien des Orbitals durch eine hohe Dichte der Isolinien hervorzuheben.

### 8.1 Hauptbindingsorbital in der (100)-Ebene

In den Ausschnitten der (100)-Ebene der Cluster  $Pd_6H(O_h)$  und  $Pd_5H(C_{4v})_{d=0}$  bilden je 4 Pd-Atome

die Eckpunkte eines Quadrats, in dessen Mittelpunkt sich das Proton befindet. Die Bilder der Hauptbindingsorbitale  $1A_{1g}$  (Abb. 10a) und  $1A_1$  (Abb. 10b) beider Cluster zeigen, daß der Wasserstoff in dieser Ebene symmetrisch zu seinen benachbarten Metallatomen gebunden ist. Die große Ähnlichkeit der Abb. 10a und 10b (bei notwendiger Drehung eines Clusters um  $45^\circ$ !) bestätigt die bereits im Abschn. 7.4 geäußerte These, daß der Wasserstoff in der (100)-Ebene bei Absorption und Durchdringen der Oberfläche gleichartig an das Modell gebunden ist.

### 8.2 Hauptbindingsorbital in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche

Betrachten wir nun das Hauptbindingsorbital  $1A_1$  bei Annäherung des Wasserstoffs an die (100)- und (111)-Oberflächen (Abbildungen 11, 12). Je drei Bilder dieses Orbitals werden miteinander verglichen: a)  $Pd_nH$ ,  $d = 1,2 \text{ \AA}$ ; b)  $Pd_nH$ ,  $d = 0,7 \text{ \AA}$ ; c)  $Pd_nH$ ,  $d = 0 \text{ \AA}$ . Zusätzlich ist in Abb. 11d das Orbital  $1A_1$  des Vergleichsclusters  $Pd_5$  in  $C_{4v}$ -Symmetrie dargestellt.

Deutlich zu erkennen ist:

1. Im Raum der (100)-Oberflächengitterlücke ist das Orbital  $1A_1$  des Vergleichsclusters  $Pd_5$  aus nahezu gleichen Beiträgen aller Metallatome aufgebaut (Abbildung 11d). Demzufolge ist das Wasserstoffatom beim Eintritt in diese Ebene (Abb. 11c) zu allen 5 umgebenden Metallatomen gleichartig gebunden ( $KZ = 5$ ).

2. Schon beim Abstand  $d = 1,2 \text{ \AA}$  des Wasserstoffs von der (100)-Oberfläche ist der Einfluß des tiefer liegenden Metallatoms aus der 2. Schicht auf die Struktur des Hauptbindingsorbitals im H-Pd-Bin-

Tabelle 4. Prozentuale Anteile des Wasserstoffelektrons ( $1s_H^1$ ) und der Elektronen des Hauptbindingsorbitals  $A'$  bzw.  $A$  der Cluster  $Pd_nH$  und  $Pd_n$  an den Ladungen  $Q$  und Ladungsdifferenzwerten  $\Delta Q^2$  der Wasserstoffatomkugeln.

Symmetrie	$d$ [ $\text{\AA}$ ]	Cluster	$\left[ \frac{Q(A^2)}{Q_{\text{ges}}} \right]_{Pd_nH}$ [%]	$\left[ \frac{Q(A^2 + 1s_H^1)}{Q_{\text{ges}}} \right]_{Pd_n+H}$ [%]	$\left[ \frac{\Delta Q^2(A^2 + 1s_H^1)}{\Delta Q_{\text{ges}}^2} \right]$ [%]
$O_h$	—	$Pd_6H$	95,2	95,5	93,8
$C_{4v}$	0,0	$Pd_5H$	95,6	94,8	98,5
$C_{4v}$	0,7	$Pd_5H$	91,7	88,4	99,8
$C_{4v}$	1,2	$Pd_5H$	89,3	82,2	96,5
$T_d$	—	$Pd_4H$	97,2	97,7	98,5
$C_{3v}$	0,0	$Pd_4H$	90,1	95,3	98,5
$C_{3v}$	0,7	$Pd_4H$	93,6	78,5	73,4
$C_{3v}$	1,2	$Pd_4H$	83,4	85,7	82,9

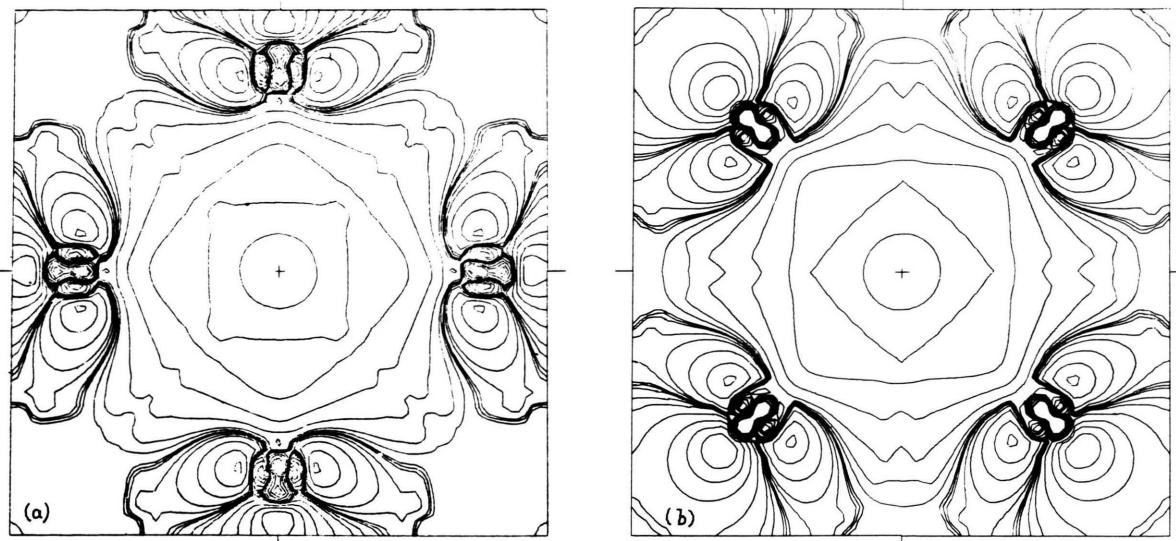


Abb. 10. Hauptorbitale  $1A_{1g}$  bzw.  $1A_1$  der Bindungen H–Pd<sub>n</sub> bei Absorption des Wasserstoffs in der O<sub>h</sub>-Gitterlücke (a) und beim Hindurchtreten durch die Mitte der quadratischen Masche der (100)-Oberfläche (b) des Palladiums.

dungsbereich zu erkennen (Abbildung 11a). Er nimmt bei weiterer Annäherung an (Abb. 11b) und Eintritt in die (100)-Oberfläche (Abb. 11c) kontinuierlich zu.

3. Demgegenüber tritt der Wasserstoff bei Annäherung an (Abb. 12a, b) und auch beim Eintritt in die (111)-Ebene (Abb. 12c) vor allem mit den 3 umgebenden Metallatomen der 1. Schicht und wesentlich geringer mit dem darunterliegenden Atom der 2. Schicht in Wechselwirkung. Ursachen hierfür sind die unterschiedlichen H–Pd-Abstände sowie die im Vergleich zur quadratischen Masche der (100)-Fläche geringere Weite der Dreiecksmasche in der (111)-Fläche.

4. Der im Verlauf der Bewegung des Wasserstoffs zur (111)-Fläche hin in Abschn. 6 hervorgehobene Wechsel des Bindungscharakters und der damit einhergehende Vorzeichenumschlag im Elektronentransfer (Abschn. 7) schlagen sich auch in einer deutlichen Umstrukturierung des Hauptbindungsorbitals  $1A_1$  nieder:

Der Bereich radialsymmetrischen Orbitals ( $\psi \geq 0,25$ ) um das Proton schrumpft bei Annäherung um 0,5 Å (von  $d = 1,2$  Å zu  $d = 0,7$  Å) erheblich zugunsten gerichteter abstoßender Wechselwirkungen mit den Metallatomen der Oberflächenschicht (vgl. Abbildung 12a, b). Beim Eintritt des Wasserstoffs in die Dreiecksmasche der (111)-Fläche ist das

Maximum der Elektronenabgabe an das Metall erreicht (vgl. Abschn. 7.4, Tabelle 3). Das Wasserstoffatom befindet sich dort auf dem höchsten Punkt der Energiebarriere zwischen chemisorbiertem und absorbiertem Zustand (Abb. 12c; vgl. auch Abschnitt 6).

## 9. Zusammenfassung

Die Diskussion der Zustandsdichten der Cluster Pd<sub>n</sub>H und Pd<sub>n</sub> im Zusammenhang mit der energetischen Lage des 1s(H)-Atomorbitals ergibt einen für die Adsorption, Diffusion und Absorption des Wasserstoffs einheitlichen H–Pd-Bindungsmechanismus, wonach diese Bindung im wesentlichen von den beiden Elektronen des deutlich unterhalb der Valenzbandkante gelegenen, totalsymmetrischen Orbitals A' geknüpft wird. Damit gelingt es, Fragen des Bindungscharakters, der relativen energetischen Stabilität verschiedener Zwischengitterplätze und Chemisorptionsplätze anhand der Abweichung der Energie A' vom Mittelwert der Energien des Wasserstoff-Atomorbitals und der unteren Kante A des Valenzbandes der Cluster Pd<sub>n</sub> zu klären, sowie die Energiebarrieren zwischen chemisorptiven und absorptiven Zuständen für verschiedene Oberflächen miteinander zu vergleichen.

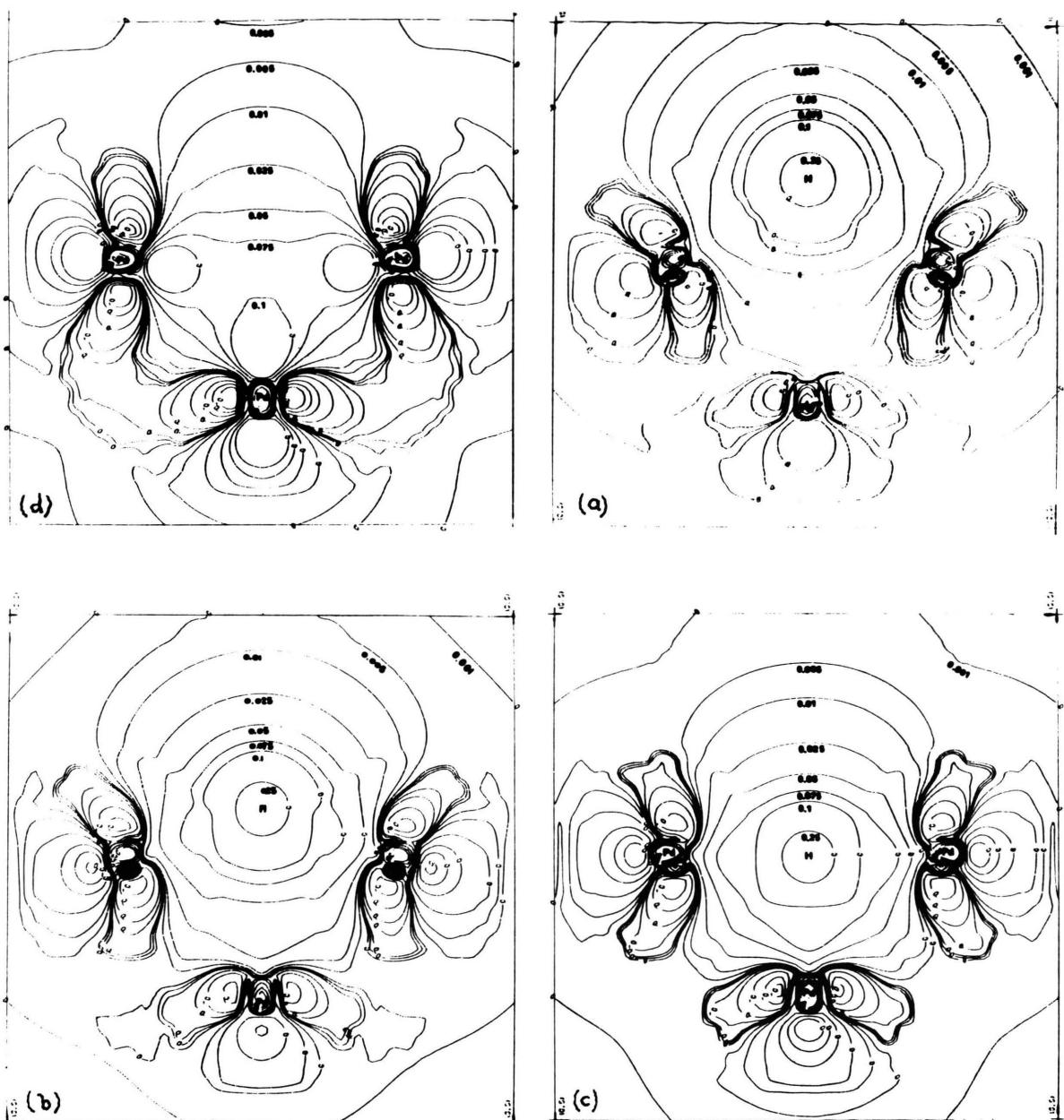


Abb. 11. Hauptorbital  $1A_1$  der Bindung  $H-Pd_5$  bei Annäherung eines H-Atoms an die (100)-Oberfläche des Palladiums in einer zur Oberfläche senkrechten Ebene. a)  $d = 1,2 \text{ \AA}$ ; b)  $d = 0,7 \text{ \AA}$ ; c)  $d = 0 \text{ \AA}$ ; d)  $Pd_5$ .

Die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Palladium sind durch einen schwachen Ladungsübergang gekennzeichnet. Bei Adsorption über den (100)- und (111)-Oberflächen sowie bei Absorption am  $O_h$ -Zwischengitterplatz wirkt der Wasserstoff als Elektronenakzeptor, beim Passieren der 3- und

4fach koordinierten Plätze während der Diffusion als Elektronendonator. Lokale Differenzelektronendichtebilder (Abb. 8 und [39]) und Muffin-tin-gemittelte radiale Differenzladungsdichtekurven (Abb. 9) zeigen, daß in jedem Falle der Elektronentransfer im Bereich der H-Atomkugel sphärisch

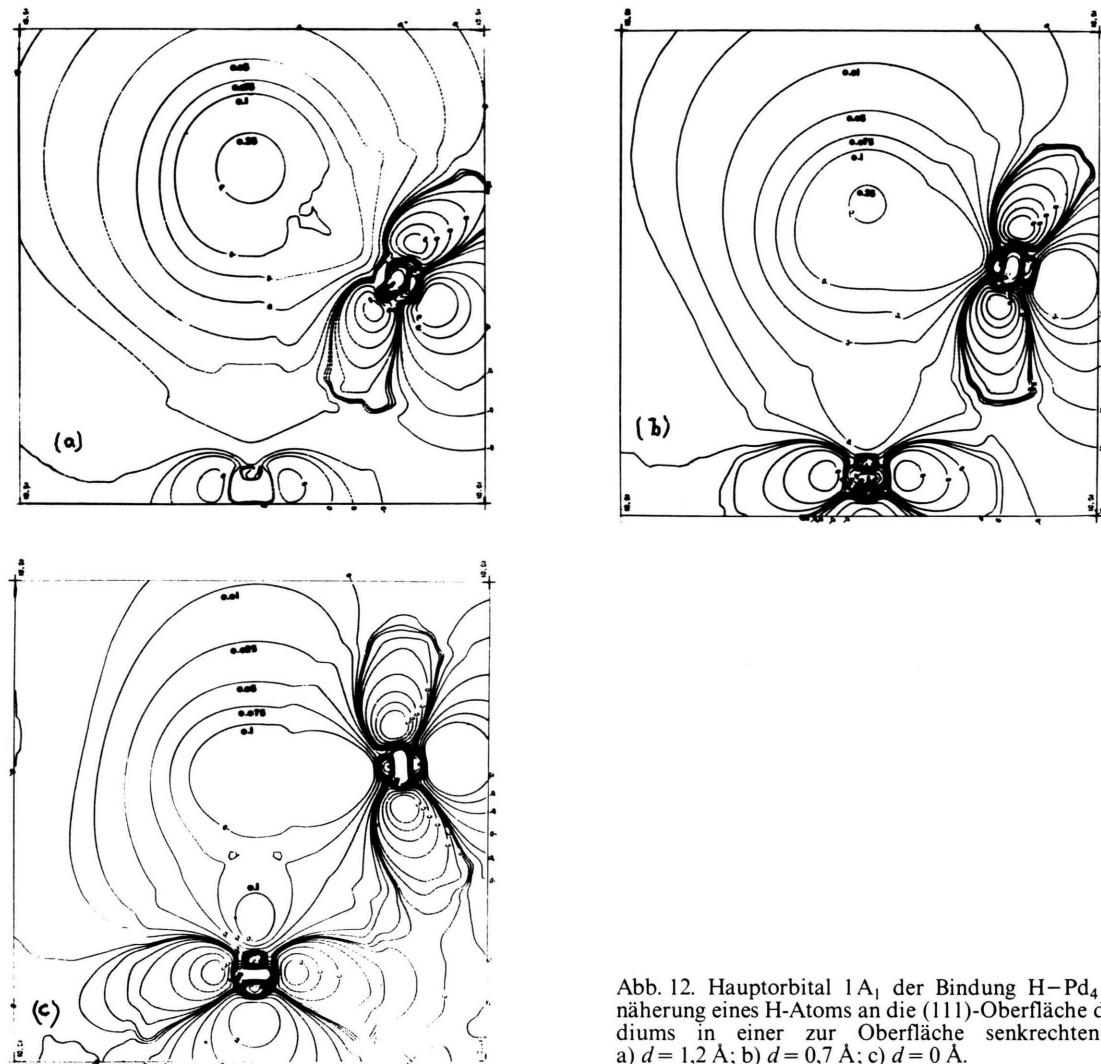


Abb. 12. Hauptorbital  $1A_1$  der Bindung  $H-Pd_4$  bei Annäherung eines H-Atoms an die (111)-Oberfläche des Palladiums in einer zur Oberfläche senkrechten Ebene.  
a)  $d = 1,2 \text{ \AA}$ ; b)  $d = 0,7 \text{ \AA}$ ; c)  $d = 0 \text{ \AA}$ .

symmetrisch und am stärksten in unmittelbarer Nähe des Protons ist.

Die Elektronenverteilung innerhalb des Kugelbereichs um das Proton wird bestimmt durch die räumliche Struktur des Hauptorbitals  $A'$  der Bindung Wasserstoff-Palladium. Eine Folge von Bildern dieses Orbitals zeigt:

1. Adsorptive Bindung über der (100)-Oberfläche und absorptive Bindung am  $O_h$ -Gitterlückenplatz sind einander ähnlich. Bereits bei Annäherung an die (100)-Oberfläche ist der Einfluß der 2. Metallatomschicht auf die H-Pd-Bindung deutlich zu erkennen. Am (100)-Oberflächenlückenplatz mit  $C_{4v}$ -

Symmetrie sind alle 5, am  $O_h$ -Gitterlückenplatz alle 6 umgebenden Metallatome gleichmäßig über gerichtete  $\sigma$ -Bindungen mit dem Wasserstoff verknüpft.

2. Die (111)-Oberfläche bietet dem Wasserstoff geringere Koordinationsmöglichkeiten. Beim Eintreten in die  $C_{3v}$ -symmetrische Gitterlücke gerät er durch die größere Nähe zu den 3 umgebenden Metallatomen der 1. Schicht in den Bereich schwächer Abstoßungskräfte, in deren Folge Elektronen zu den Palladiumatomen hin verschoben werden. Hieran sind die Atome der 2. Schicht infolge ihrer größeren Entfernung zum Wasserstoff nur schwach beteiligt.

- [1] W. F. Libby, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **23**, 615 (1981).
- [2] D. J. Fassaert, H. Verbeek u. A. van der Avoird, *Surf. Sci.* **29**, 501 (1972).
- [3] I. I. Zacharov u. V. D. Sutula: *Teor. Eksp. Chim.* **9**, 182 (1973).
- [4] R. C. Baetzold, *Surf. Sci.* **51**, 1 (1975).
- [5] H. G. Fritsche u. G. Mertins, *Z. phys. Chemie*, Leipzig **257**, 913 (1976).
- [6] M. Bohl, Dissertation, Jena 1978.
- [7] M. Bohl, *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena*, math.-nat. Reihe **27**, 745 (1978).
- [8] E. Wicke u. H. Brodowsky, in: *Hydrogen in Metals*, Vol. 2, S. 73, Eds. G. Alefeld u. J. Völkl, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- [9] M. A. Pick, in: *Metal Hydrides*, S. 329, Ed. G. Bambakidis, Plenum Publ. Corp., New York 1981.
- [10] J. W. Davenport, G. J. Dienes u. R. A. Johnson, *Phys. Rev. B* **25**, 2165 (1982).
- [11] M. A. van Hove, in: *The Nature of the Surface Chemical Bond*, Eds. T. N. Rhodin u. G. Ertl, North-Holland, Amsterdam 1979, Kapitel 4.
- [12] R. J. Behm, K. Christmann u. G. Ertl, *Surf. Sci.* **99**, 320 (1980).
- [13] H. Conrad, G. Ertl u. E. E. Latta, *Surf. Sci.* **41**, 435 (1974).
- [14] K. Sköld u. G. Nelin, *J. Chem. Phys.* **28**, 2369 (1967).
- [15] J. J. Rush, R. C. Livingston, L. A. de Graaf, H. E. Flotow u. J. M. Rowe, *J. Chem. Phys.* **59**, 6570 (1973).
- [16] G. Löbl, H. D. Carstanjen u. R. Sizmann, *Verh. Deutsch. Physik. Ges. (IV)* **12**, 315 (1977).
- [17] K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. van Hove u. W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **70**, 4168 (1979).
- [18] G. G. Libowitz, *The Solid-State Chemistry of Binary Metal Hydrides*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1965, Seite 45.
- [19] L. Skala, L. Künne, H. G. Fritsche u. H. Müller, *Phys. Stat. Sol. (b)* **114**, 1 (1982).
- [20] H. G. Fritsche u. H. Müller, *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena*, math.-nat. Reihe **31**, 931 (1982).
- [21] J. E. Dehmut, *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 184 (1977).
- [22] K. H. Johnson, *Adv. Quant. Chem.* **7**, 143 (1973).
- [23] H. G. Fritsche, *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena*, math.-nat. Reihe **31**, 919 (1982).
- [24] K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **5**, 2466 (1972).
- [25] I. P. Batra u. C. R. Brundle, *Surf. Sci.* **57**, 12 (1976).
- [26] D. E. Eastman, J. K. Cashion u. A. C. Switendick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 35 (1971).
- [27] J. E. Dehmut, *Surf. Sci.* **65**, 369 (1977).
- [28] G. Alefeld u. J. Völkl, in: *Hydrogen in Metals, Topics in Appl. Physics*, Vol. **29**, p. 127, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- [29] F. Dübler, H. Müller u. C. Opitz, *Z. phys. Chem. Leipzig*, im Druck.
- [30] F. Dübler, H. Müller u. C. Opitz, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 467 (1982).
- [31] H. Adachi, S. Imoto, T. Tanabe u. M. Tsukada, *J. Phys. Soc. Japan* **44**, 1039 (1978).
- [32] P. Jena, F. Y. Fradin u. D. E. Ellis, *Phys. Rev. B* **20**, 3543 (1979).
- [33] H. G. Fritsche, *Z. Chem.* **22**, 423 (1982).
- [34] R. Dus, *Surf. Sci.* **42**, 324 (1974).
- [35] R. Dus, *Surf. Sci.* **50**, 241 (1975).
- [36] R. P. Messmer, D. R. Salahub, K. H. Johnson u. C. Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **51**, 84, (1977).
- [37] A. C. Switendick, *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie* **76**, 535 (1972).
- [38] D. A. Papaconstantopoulos, in: *Metal Hydrides*, Ed. G. Bambakidis, Plenum Publ. Corp. 1981, S. 125.
- [39] H. G. Fritsche, F. Dübler u. H. Müller, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.