

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 α -Methode

Hans-Gerhard Fritsche

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 α -method

SW-X α -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].

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-

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

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 digitalized 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.

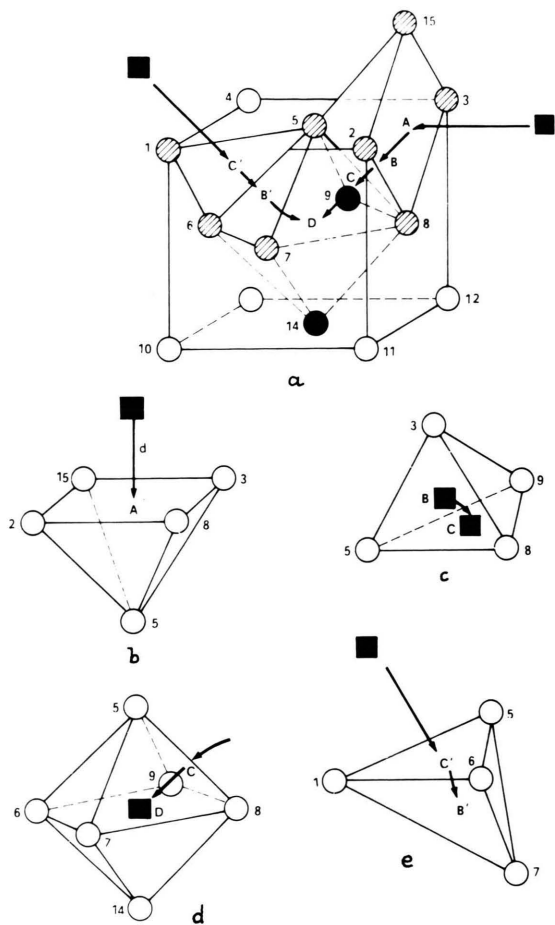


Abb. 1a. Bewegung eines Wasserstoffatoms (■) auf zwei Wegen an der Oberfläche und im Innern eines fcc-Kristallgitters. Weg 1: A, B, C, D; Weg 2: C', B', D.

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-

struiert [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 Adsorption 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 (Pd_6H) hinreichend genau bestimmt werden kann.

Die Annäherung des Wasserstoffatoms senkrecht an die (100)- und (111)-Flächen des Palladiums wurde mit zwei Folgen von Clustern Pd_5H und Pd_4H der Symmetrien C_{4v} (Abb. 1b) bzw. C_{3v} (Abb. 1e) verfolgt. Drei Positionen einer angenommenen Bewegung längs der zu den Oberflächen senkrechten Hauptdrehachsen C_4 bzw. 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 H_2).

3. SW-X α -Clustermodellierung

Im Rahmen der Methode gestreuter Elektronenwellen mit genähertem Austauschpotential (SW-X α -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_{Zent}) und des Clusteraußenbereichs (b_0) für die Modellcluster Pd_n und Pd_nH .

Symmetrie	O_h	C_{4v} $d = 0 \text{ \AA}$	C_{4v} $d = 0,7 \text{ \AA}$	C_{4v} $d = 1,2 \text{ \AA}$	T_d	C_{3v} $d = 0 \text{ \AA}$	C_{3v} $d = 0,7 \text{ \AA}$	C_{3v} $d = 1,2 \text{ \AA}$
Cluster	Pd_6H	Pd_5H	Pd_5H	Pd_5H	Pd_4H	Pd_4H	Pd_4H	Pd_4H
$b_{H/Zent} [\text{\AA}]$	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 α -Werte nach Schwarz[24] $\alpha(\text{Pd}) = 0,70158$ und $\alpha(\text{H}) = 0,97804$, für das zwischenatomare Gebiet II der Cluster Pd_nH ein gewichtetes Mittel

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

und für den Außenbereich der α -Wert des Palladiums benutzt. In den reinen Metallatomclustern 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 $l_{\max} = 2$ (s, p, d-Funktionen) und in den Kugelbereichen des H-Atoms bzw. des zusätzlichen Streuzentrums ZENT bis $l_{\max} = 1$ (s, p-Funktionen). Im Außenbereich enthalten die Orbitale der Cluster mit O_h - und T_d -Symmetrien Partialwellen bis $l_{\max} = 2$, die der übrigen Cluster Partialwellen bis $l_{\max} = 4$.

4. Zustandsdichten

Einen Überblick über die Verteilung der SW-X α -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 α -Elektronenzustands E_i).

Für den Parameter σ 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)-Oberfläche und Adsorption im Gitter (Pd_5H ; $d = 1,2 \text{ \AA}$), bei Eintritt in die (100)-Fläche (Pd_5H ; $d = 0 \text{ \AA}$) und Einbau in die O_h -Lücke des

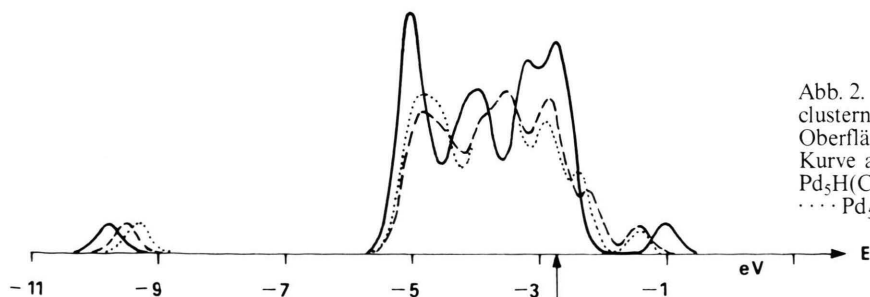


Abb. 2. Zustandsdichten von Modellclustern Pd_nH für Adsorption an (100)-Oberfläche und Adsorption im Gitter. Kurve a: — $Pd_6H(O_h)$; Kurve b: --- $Pd_5H(C_{4v})$, $d = 1,2 \text{ \AA}$; $n = 5$, C_{4v} ; Kurve c: ···· $Pd_5H(C_{4v})$, $d = 0 \text{ \AA}$; $n = 5$, O_h .

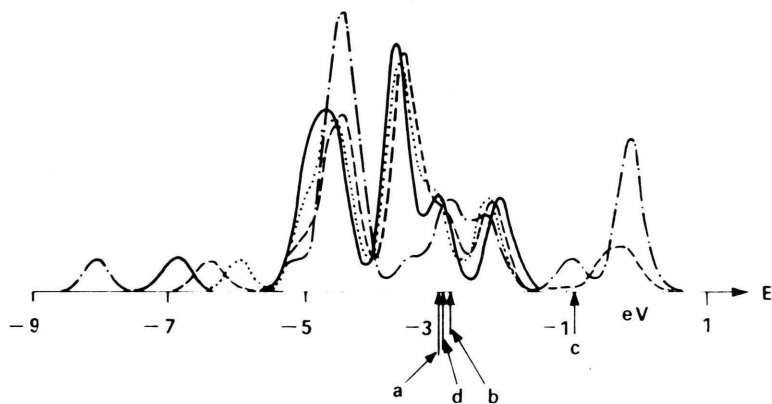


Abb. 3. Zustandsdichten von Modellclustern Pd_4H für Adsorption an (111)-Oberfläche und Diffusion im Gitter (T_d -Platz). Kurve a: — $\text{Pd}_4\text{H}(T_d)$; Kurve b: --- $\text{Pd}_4\text{H}(C_{3v})$, $d = 0,7 \text{ \AA}$; Kurve c: -·- $\text{Pd}_4\text{H}(C_{3v})$, $d = 1,2 \text{ \AA}$; Kurve d: ···· $\text{Pd}_4\text{H}(C_{3v})$, $d = 0 \text{ \AA}$.

Gitter (Pd_6H) miteinander. Deutlich zu erkennen ist ein etwa 4,5 eV unterhalb der Bandkante gelegener separater Peak. Er rührt her von den 2 Elektronen des Orbitals $1A_1$ bzw. $1A_{1g}$ mit Wasserstoff-s-Charakter und Palladium-s-,p-,d-Charakter. Dieser Peak fehlt in den Zustandsdichten der Vergleichscluster Pd_5 und 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 Pd_6H und Pd_5H 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 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 Pd_4H (Abb. 3) mit Symmetrie C_{3v} und 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 $1A_1$ 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 vereinfachten¹ Spektren der Cluster Pd_nH (mit Ausnahme des Clusters $\text{Pd}_4\text{H}(C_{3v})$; $d = 1,2 \text{ \AA}$) sowie der Vergleichscluster 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 Pd_nH nur gering.
2. Der Zustand $1A_1$ bzw. $1A_{1g}$ (in den Clustern Pd_n untere Kante des Valenzbandes) – in Abb. 5 Niveau A bzw. A' – liegt bei allen Clustern Pd_nH deutlich unterhalb des Valenzbandes.
3. Durch den Einbau des 1s-Wasserstoff-Elektrons in das Orbitalschema der Cluster Pd_nH 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-Grenzniveaus in den Clustern Pd_nH niedri-

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

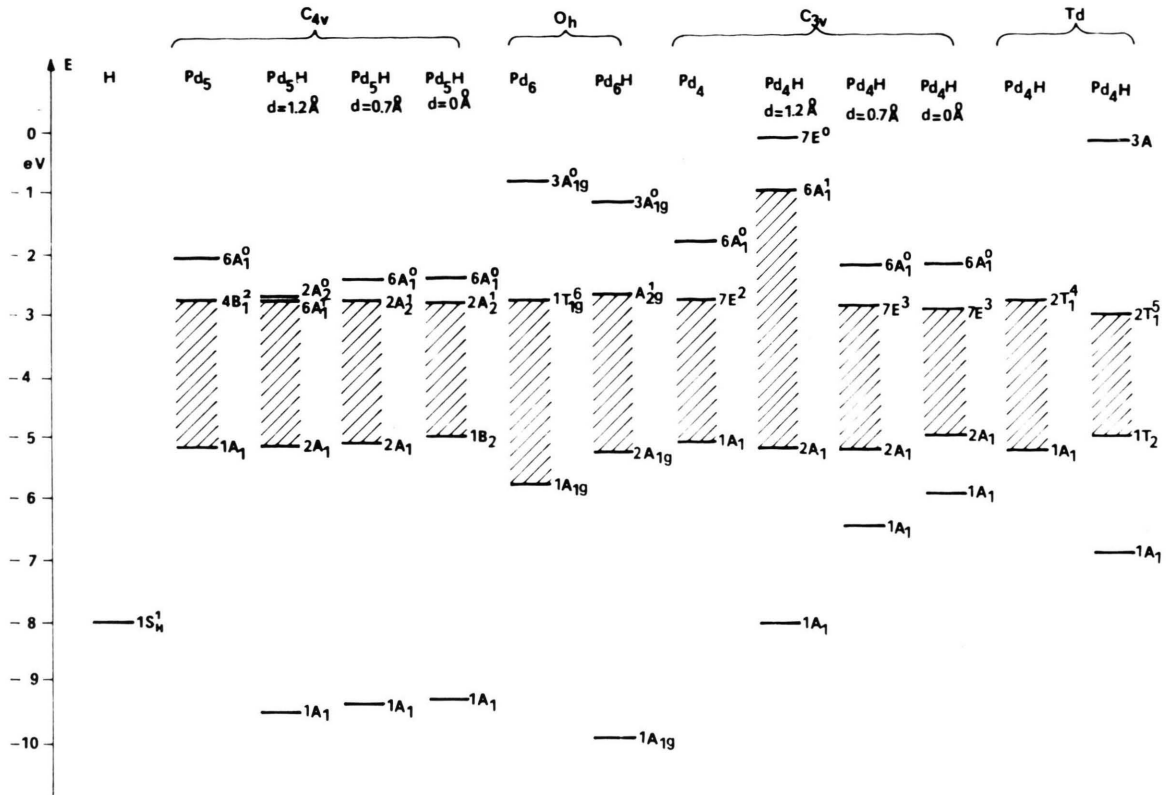


Abb. 4. Vereinfachte Spektren der Modellcluster Pd_n und Pd_nH .

ger ist als die der Vergleichscluster Pd_n (siehe: $4B_1^2(Pd_5) \rightarrow (6A_1^1$ bzw. $2A_1^1)(Pd_5H)$ oder $1T_1^6(Pd_6) \rightarrow A_{1/2}^1(Pd_6H)$!)

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 ($Pd_5H(C_{4v})$; $d=1,2\text{Å}$) 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 $1,2\text{Å}$ über der Oberfläche im Grundzustand elektronisch besetzt wird und somit energetisch Bedeutung gewinnt. Das führt dazu, daß das Fermi-Grenzniveau der Cluster Pd_nH zusätzlich

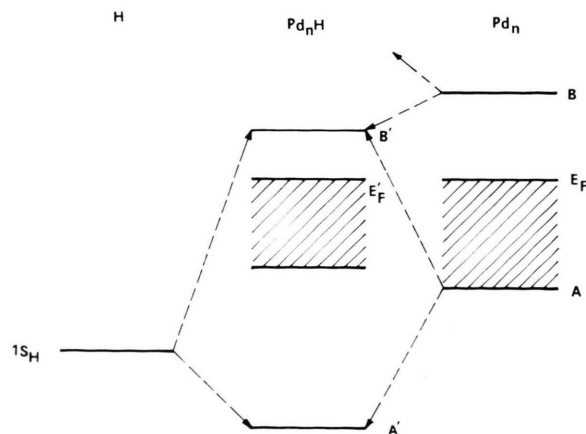


Abb. 5. Vereinfachter Mechanismus der Bindung $H-Pd_n$.

durch ein Elektron besetzt wird. Die Wasserstoff-Palladium-Bindung wird dadurch nicht beeinflusst, denn das Fermi-Grenzniveau 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

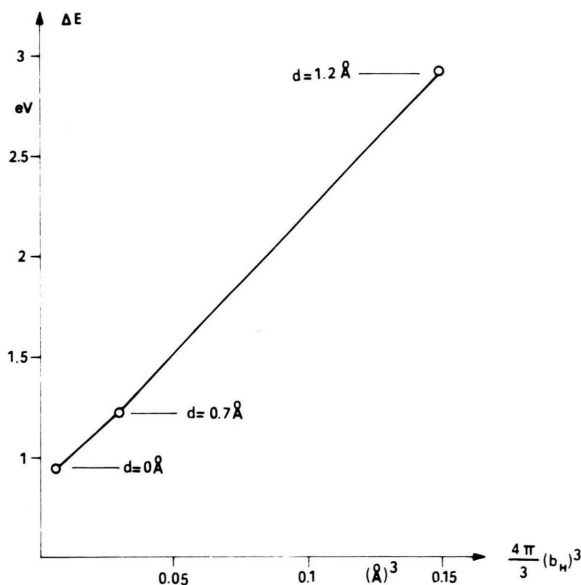


Abb. 6. Abstand ΔE des Hauptbindungsorbitals $1A_1$ von der unteren Kante des Valenzbandes in den Clustern Pd_4H (C_{3v}) als Funktion des Volumens der Wasserstoffatomkugel bei Annäherung eines H-Atoms an die (111)-Oberfläche.

des Hauptbindungsorbitals ($1A_1$) 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 ΔE des Orbitals $1A_1$ von der unteren Bandkante und das Volumen der Wasserstoffatomkugel in diesen Clustern zueinander proportional sind. Dies läßt sich im Rahmen des vereinfachten H- Pd_n -Bindungsmechanismus (Abb. 5) leicht verstehen: Durch die sterischen Verhältnisse der Dreiecksmasche in der (111)-Oberfläche und in geringerem Maße auch des T_d -Gitterlückenplatzes gerät der Wasserstoff dort in engeren Kontakt zu den benachbarten Metallatomen. Es kommt zu einer starken Verschmelzung des $1s(H)$ -Orbitals mit dem $1A_1(Pd_4)$ -Orbital (siehe Abb. 12), wobei Elektronen vom Wasserstoff an das Metall abgegeben werden (siehe Abschnitte 6.4 und 7.3). Infolgedessen nähert sich das $1A_1$ -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_n -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 $1A_{1g}$ bzw. $1A_1$ der O_h -, T_d - und C_{4v} -symmetrischen Cluster und auch das Orbital $1A_1$ des Clusters $Pd_4H(C_{3v})$ für $d = 1,2 \text{ \AA}$ bindend, das Orbital $1A_1$ der Cluster $Pd_4H(C_{3v})$ für $d = 0,7 \text{ \AA}$ und $d = 0 \text{ \AA}$ dagegen anti-

bindend sind. Charakter und Stärke der Bindung des an die (100)-Oberfläche adsorbierten und auf O_h -symmetrischen Zwischengitterplätzen adsorbierten Wasserstoffs unterscheiden sich nur wenig voneinander (vgl. O_h - und C_{4v} -Cluster: $-2,9 \text{ eV} \cong \Delta E_{A'} \cong -2,5 \text{ eV}$). Die Bindung des Wasserstoffs an die auf dem Diffusionsweg zu passierende tetraedersymmetrische Zwischengitterlücke ist wesentlich schwächer als die $H-Pd_n$ -Bindung am oktaedersymmetrischen 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 Einkristallobereflächen (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 Einkristallobereflächen, dann ist zu erwarten, daß an polykristallinen 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_6H nur um 3,5%, wenn man den Oktaeder mit seinen 8 nächsten Nachbaratomen umgibt, d. h. zu dem würfelförmigen Cluster $Pd_{14}H$ 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 Adsorption oktaedrisch ihn umgebenden sechs Palladiumatomen (Modellcluster Pd_6H) vermittelt das Bild der Differenzladungsdichte

$$\Delta \rho = \rho(Pd_6H) - \rho(Pd_6) - \rho(H\text{-Atom}) \quad (1)$$

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

Folgende Bildparameter gelten einheitlich für die Abbildungen 7, 10–12: Kantenlänge = $4,756 \text{ \AA}$, 39×39 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 Adsorption 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 inselartige 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 Kernverbindungsline $H-Pd$

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

1. der Verlauf der Differenzelektronendichte längs der Kernverbindungsline $H-Pd$ und

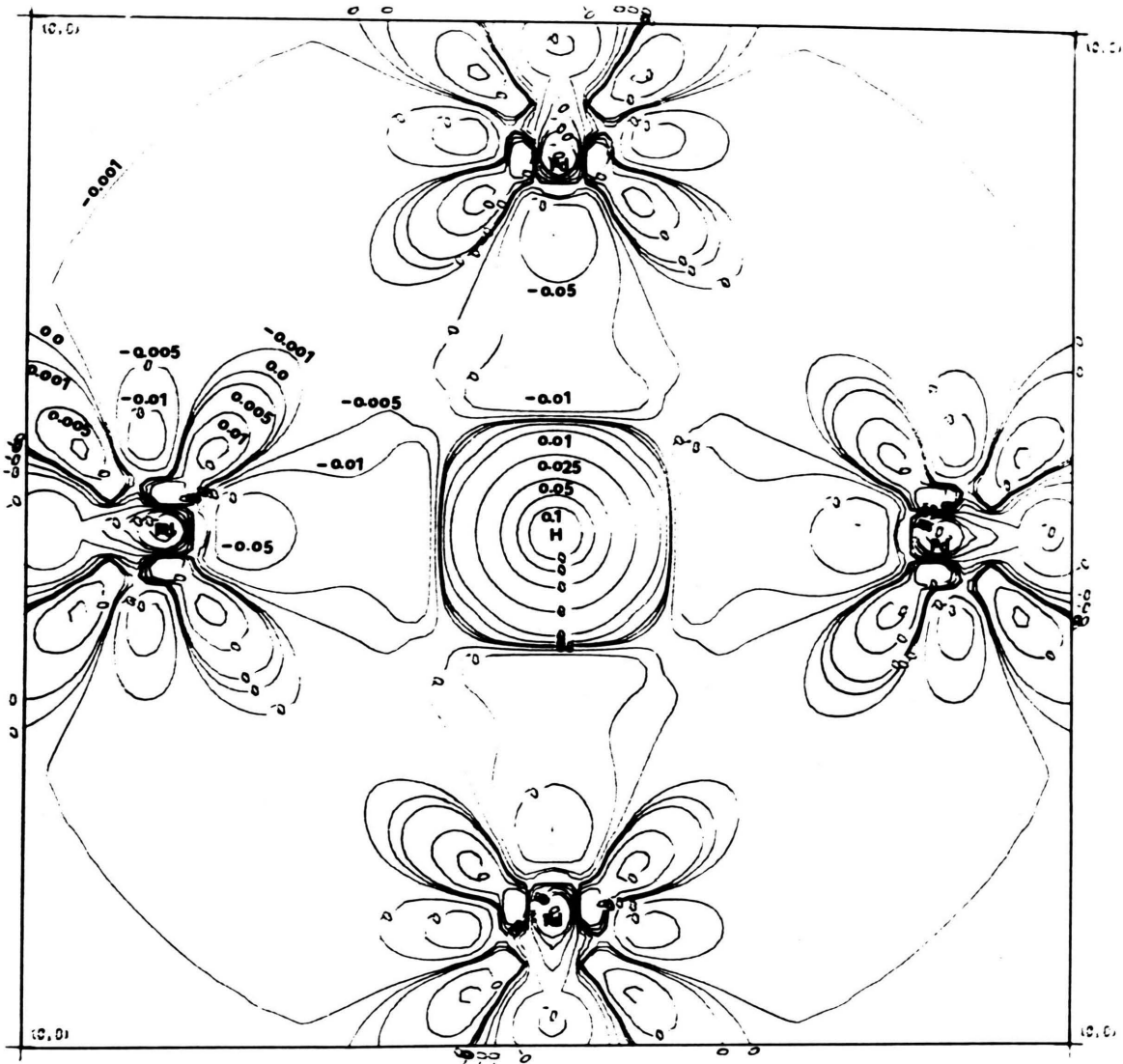


Abb. 7. Lokale Differenzladungsdichte $\Delta\rho(\mathbf{r})$ der Wasserstoffabsorption nach (1) in der (100)-Ebene.

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 α -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 eingeführte O_h-Gitterlücke ($b_{\text{zent}} = 0,568 \text{ \AA}$) des Palla-

diums erfaßt dabei recht genau den Bereich der Elektronenanhäufung um das Proton im Cluster Pd₆H (Nullstelle der Funktion $\Delta\rho$ auf Kernverbindungsline bei $r_{\text{H}} = 0,556 \text{ \AA}$).

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

$$\Delta\rho_{\text{MT}}(r_{\text{H}}) = \frac{1}{4\pi} \int_{\vartheta_{\text{H}}=0}^{\pi} \int_{\varphi_{\text{H}}=0}^{2\pi} \Delta\rho(\mathbf{r}) \sin \vartheta_{\text{H}} d\vartheta_{\text{H}} d\varphi_{\text{H}} \quad (2)$$

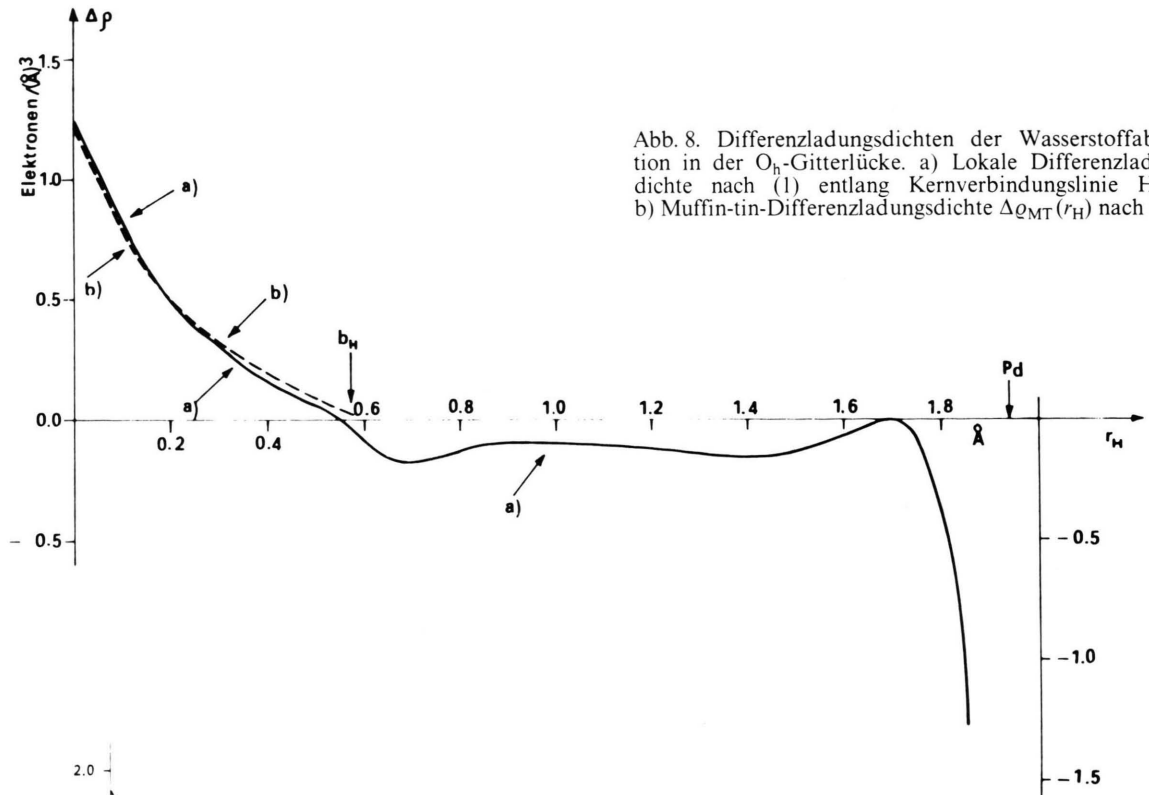


Abb. 8. Differenzladungsdichten der Wasserstoffabsorption in der O_h -Gitterlücke. a) Lokale Differenzladungsdichte nach (1) entlang Kernverbindungsline H-Pd. b) Muffin-tin-Differenzladungsdichte $\Delta Q_{MT}(r_H)$ nach (2).

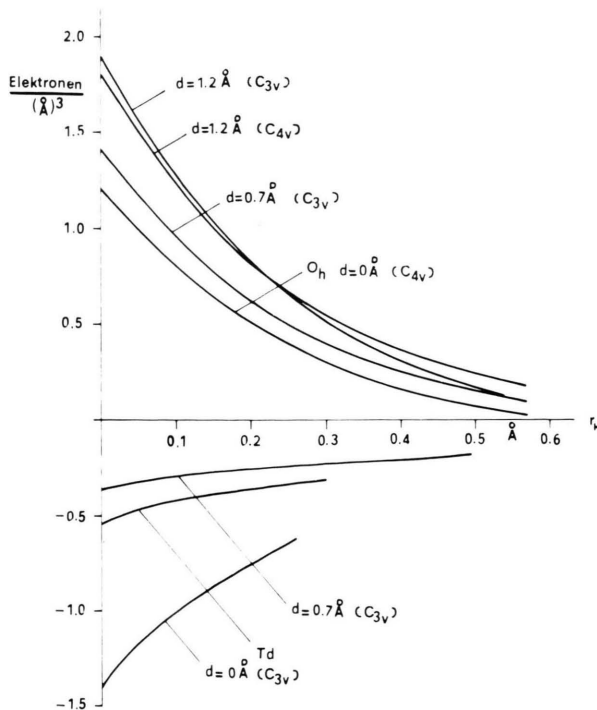


Abb. 9. Muffin-tin-Differenzladungsdichte innerhalb der H-Atom-Kugeln der Modellcluster Pd_nH bei Heranführen eines H-Atoms an die (100)- und (111)-Oberflächen (C_{4v} bzw. C_{3v}), Diffusion (T_d) und Adsorption (O_h) im Pd-Gitter.

nur unbedeutend von der Funktion $\Delta Q(r)$ 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 $\Delta Q_{MT}(r_H)$ erfaßt.

7.3 Muffin-tin-Differenzladungsdichte

In Abb. 9 werden die Funktionen $\Delta Q_{MT}(r_H)$ 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 Adsorption 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 Adsorption (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

$$\Delta Q = Q(\text{Pd}_n\text{H}) - Q(\text{Pd}_n) - Q(\text{H}) \quad (3)$$

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

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

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

n	Symmetrie	d [Å]	Haupt-orbital A'	$-E_{A'}$ [eV]	$-E_A$ [eV]	$\Delta E_{A'}$ [eV]	Bindungscharakter
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.

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_6H	Pd_5H	Pd_5H	Pd_5H	Pd_4H	Pd_4H	Pd_4H	Pd_4H
ΔQ^1 [El.]	0,027	0,025	0,033	0,042	–0,029	–0,033	–0,009	0,043
ΔQ^2 [El.]	0,092	0,131	0,250	0,419	–0,043	–0,034	–0,045	0,261

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 (ΔQ^1) aller Cluster direkt miteinander vergleichen (siehe Tabelle 2). Da jedoch alle Kurven $\Delta Q_{\text{MT}}(r_H)$ in Abb. 9 monoton verlaufen und sich während eines der beiden vorgeschriebenen Sorptionswege nicht überschneiden, sind auch Extrapolationen der ΔQ -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 ΔQ^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 $0,02$ 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 Palladiumatomen 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 Austrittsarbetsänderung bei höheren Wasserstoffpartialdrücken [34, 35].

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

Raum. Es befindet sich dort im gleichen Abstand zu seinen nächsten Metallatombachbarn 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 ΔQ^1 kann als Folge der größeren Koordinationszahl der O_h -Lücke verstanden werden.)

8. Hauptbindungsorbital

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 Hauptbindungsorbitals 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 Hauptbindungsorbitals 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 Hauptbindungsorbital 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 Hauptbindungsorbitale $1A_{1g}$ (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° !) bestätigt die bereits im Abschn. 7.4 geäußerte These, daß der Wasserstoff in der (100)-Ebene bei Adsorption und Durchdringen der Oberfläche gleichartig an das Modell gebunden ist.

8.2 Hauptbindungsorbital in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche

Betrachten wir nun das Hauptbindungsorbital $1A_1$ 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 Hauptbindungsorbitals im H-Pd-Bin-

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

Symmetrie	d [Å]	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

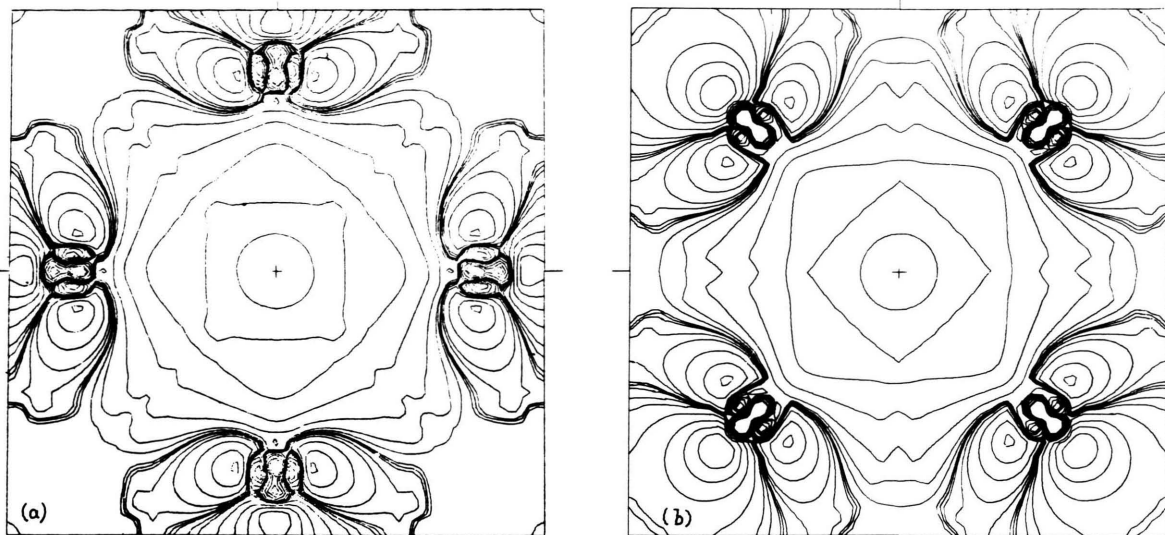


Abb. 10. Hauptorbitale $1A_{1g}$ bzw. $1A_1$ der Bindungen H-Pd_n bei Adsorption des Wasserstoffs in der O_h-Gitterlücke (a) und beim Hindurchtreten durch die Mitte der quadratischen Masche der (100)-Oberfläche (b) des Palladiums.

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 ($\psi \cong 0,25$) um das Proton schrumpft bei Annäherung um $0,5 \text{ \AA}$ (von $d = 1,2 \text{ \AA}$ zu $d = 0,7 \text{ \AA}$) 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 chemisorbierendem und absorbiertem Zustand (Abb. 12c; vgl. auch Abschnitt 6).

9. Zusammenfassung

Die Diskussion der Zustandsdichten der Cluster Pd_nH und Pd_n im Zusammenhang mit der energetischen Lage des $1s(\text{H})$ -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_n zu klären, sowie die Energiebarrieren zwischen chemisorptiven und absorptiven Zuständen für verschiedene Oberflächen miteinander zu vergleichen.

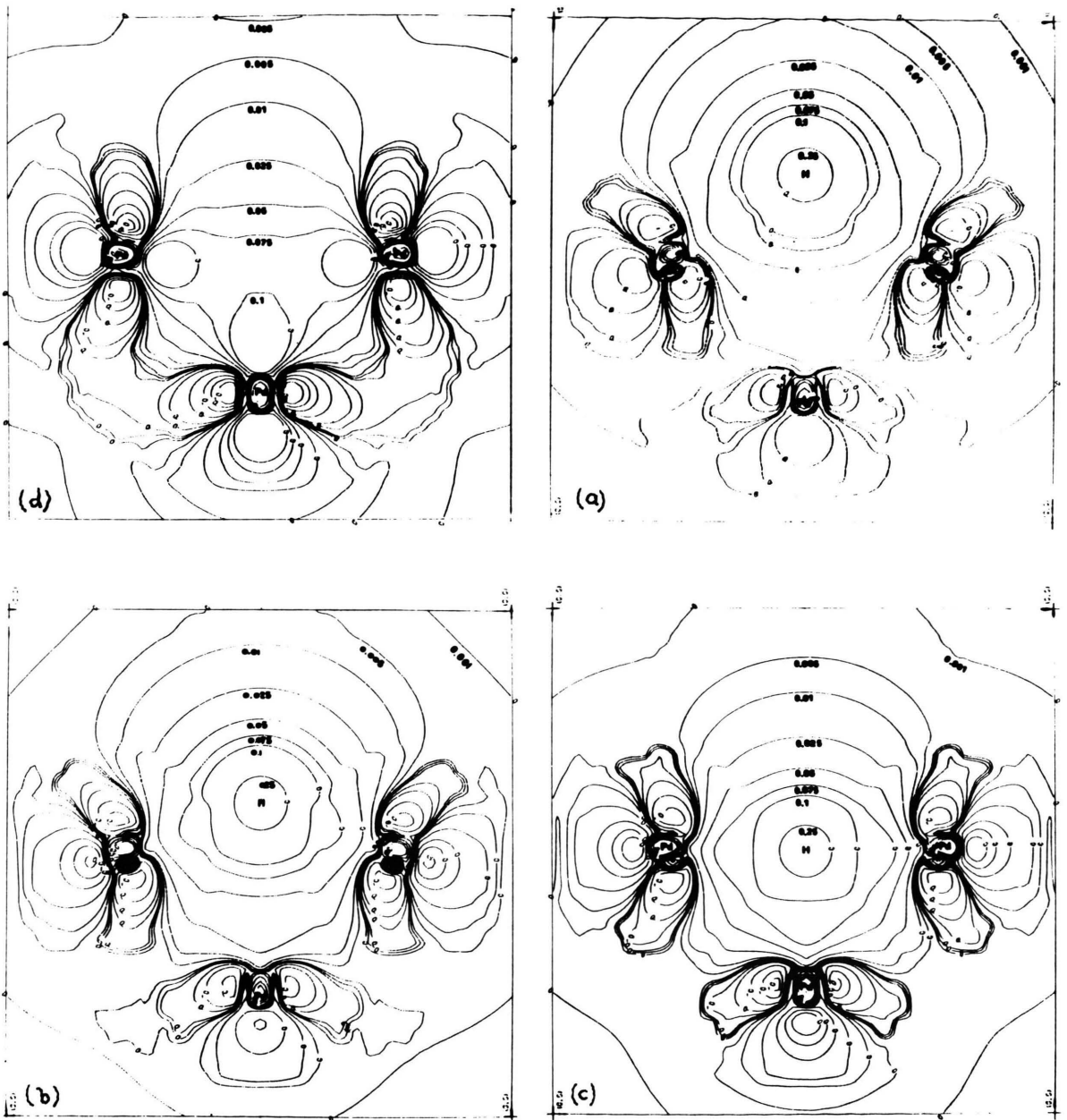


Abb. 11. Hauptorbital $1A_1$ der Bindung $H-Pd_5$ bei Annäherung eines H-Atoms an die (100)-Oberfläche des Palladiums in einer zur Oberfläche senkrechten Ebene. a) $d = 1,2 \text{ \AA}$; b) $d = 0,7 \text{ \AA}$; c) $d = 0 \text{ \AA}$; d) Pd_5 .

Die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Palladium sind durch einen schwachen Ladungsübergang gekennzeichnet. Bei Adsorption über den (100)- und (111)-Oberflächen sowie bei Adsorption 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

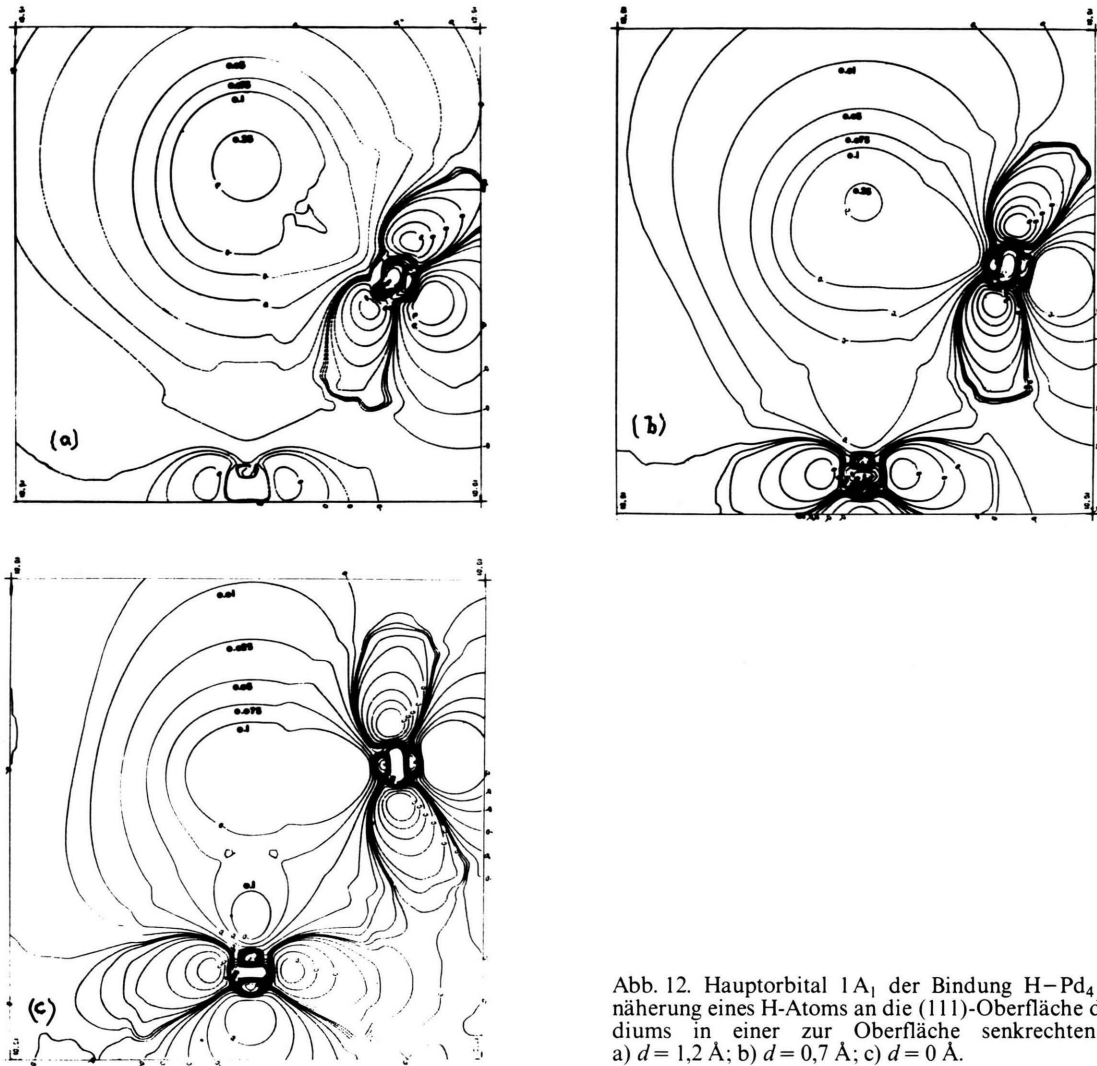


Abb. 12. Hauptorbital $1A_1$ der Bindung H-Pd₄ bei Annäherung eines H-Atoms an die (111)-Oberfläche des Palladiums in einer zur Oberfläche senkrechten Ebene. a) $d = 1,2 \text{ \AA}$; b) $d = 0,7 \text{ \AA}$; c) $d = 0 \text{ \AA}$.

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 σ -Bindungen mit dem Wasserstoff verknüpft.

2. Die (111)-Oberfläche bietet dem Wasserstoff geringere Koordinationsmöglichkeiten. Beim Eintritt in die C_{3v} -symmetrische Gitterlücke gerät er durch die größere Nähe zu den 3 umgebenden Metallatomen der 1. Schicht in den Bereich schwacher 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.