



Moleküle an Oberflächen: 100 Jahre Physikalische Chemie in Berlin-Dahlem

Gerhard Ertl*

Chemiegeschichte · Heterogene Katalyse ·
Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren

Vorwort

Am 28. Oktober 2011 feierte das vormalige Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (das heutige Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft) in Berlin-Dahlem den 100. Jahrestag seiner Gründung. Seine Geschichte wurde bereits in einer Monographie^[1] und in einem Artikel von B. Friedrich et al.^[2] ausführlich beschrieben. Das vorliegende Essay ist eine mehr persönliche Schilderung, die als Vortrag zur Jahrhundertfeier gehalten wurde, und konzentriert sich im Wesentlichen auf eine Reihe von Arbeiten aus dem Institut, die zum Verständnis der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Festkörperoberflächen beigetragen haben.

1. Die frühen Jahre

Vor einer Reihe von Jahren betrat mein Vorgänger Heinz Gerischer mein Büro mit Noten in den Händen: „Ich fand dies bei mir, vielleicht können Sie eine Verwendung dafür finden.“ Es war ein Rondo für zwei Klaviere, das H. Freundlich 1916 komponiert hatte. Aber wer hat schon zwei Klaviere verfügbar? Sehr wahrscheinlich aus diesem Grunde wurde das Werk erst bei der Jahrhundertfeier uraufgeführt (ein Video der Aufführung findet sich in den Hintergrundinformationen). Herbert Freundlich (Abbildung 1) hatte ursprünglich beabsichtigt, Musiker zu werden, entschloss sich aber dann doch für ein Chemiestudium, und zwar bei Wilhelm Ostwald in Leipzig. Er arbeitete über die Adsorption aus Lösung, d. h. die Wechselwirkung von Molekülen in einer Lösung mit der Oberfläche eines Festkörpers, und stellte dabei eine Beziehung auf zwischen der adsorbierten Menge und der Konzentration der betreffenden Spezies in der Lösung – die berühmte Freundlich-Isotherme.^[3] Zu der Zeit glaubte Ostwald noch nicht an die Existenz



Abbildung 1. Herbert Freundlich (1880–1941; Zugehörigkeit zum Institut: 1916–1933).

von Atomen, und Freundlich schlug daher eine Erklärung auf der Basis eines Kontinuummodells vor, wonach das Adsorbat die Oberflächenspannung des Festkörpers beeinflusst und dadurch eine Wechselwirkung verursacht. Einige Jahre später wurde die Existenz von Atomen dann aber durch Max von Laue (Abbildung 2) anhand der Interferenz von Röntgen-

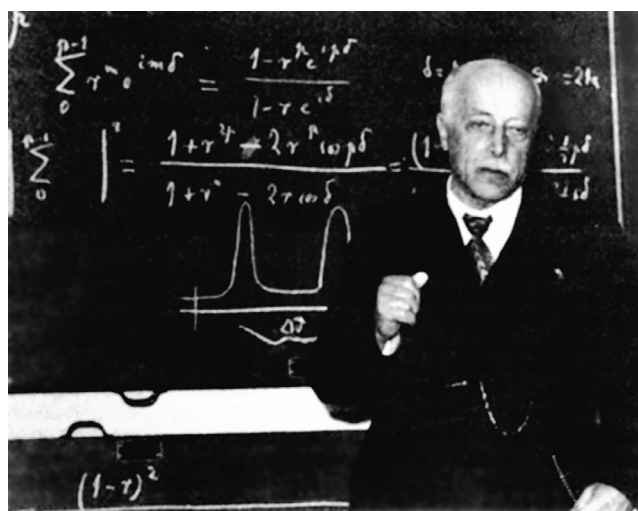


Abbildung 2. Max von Laue (1879–1960; Zugehörigkeit zum Institut: 1951–1960).

[*] Prof. Dr. G. Ertl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: ertl@fhi-berlin.mpg.de

Die Aufführung der beiden Stücke „Rondo für zwei Pianos“ von H. Freundlich und „Jubiläumsmarsch“ von T. Hennig ist in den Hintergrundinformationen zu hören, die im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205401> zu finden sind.

Strahlen eindeutig bewiesen.^[4] Von Laue sollte später Direktor des Instituts werden. Freundlich war bereits 1916 in das Institut eingetreten, an dem er dann stellvertretender Direktor und einer der Begründer der Kolloidchemie wurde.

Der erste Direktor war Fritz Haber (Abbildung 3), dessen wichtigste wissenschaftliche Leistung in der Realisierung der katalytischen Umsetzung von Stickstoff und Wasserstoff zu



Abbildung 3. Fritz Haber (1868–1934; Zugehörigkeit zum Institut: 1911–1933).

Ammoniak bestand. Seine Laborapparatur, die noch während seiner Zeit in Karlsruhe entwickelt wurde (Abbildung 4),^[5] wurde von Carl Bosch in ein großtechnisches Verfahren übertragen, daher der Name Haber-Bosch-Prozess.

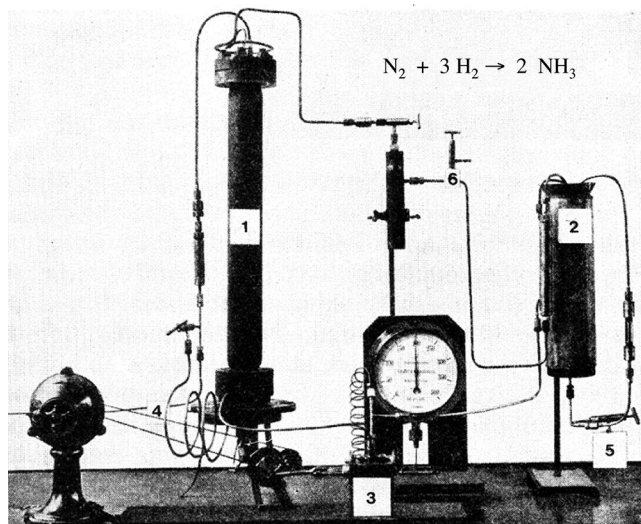


Abbildung 4. Apparatur von Haber und Le Rossignol zur katalytischen Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff (1909).^[5]

Die erste Anlage begann 1913 mit der Produktion, aber es dauerte noch nahezu sieben Jahrzehnte, bis der Mechanismus dieser Reaktion aufgeklärt war.^[6] Dabei stellte sich heraus, dass der entscheidende Schritt die Spaltung der Bindung zwischen

den beiden Atomen im N₂-Molekül durch Wechselwirkung mit der Oberfläche des Katalysators ist. Im Gegensatz zu Freundlich war Haber davon überzeugt, dass das Wesen der Adsorption nicht nur in einer Beeinflussung der Oberflächenspannung besteht, sondern dass derartig große energetische Veränderungen eine Folge der Wirkung chemischer Kräfte sein müssen. Diese Ansicht wird üblicherweise Langmuir zugeschrieben, wurde aber tatsächlich vorher von Haber unter Bezug auf die Entdeckung von Laues zum Ausdruck gebracht.^[7] Aber was ist nun die Ursache dieser chemischen Kräfte?

2. Das Aufkommen der Quantenmechanik

Die Theorie der Quantenmechanik wurde Mitte der 1920er Jahre von Heisenberg, Schrödinger und anderen entwickelt. Die Begründung für die Vergabe des Nobelpreises 1932 an Werner Heisenberg lautet unter anderem „für die Begründung der Quantenmechanik, deren Anwendung, *inter alia*, zur Entdeckung der allotropen Formen des Wasserstoffs geführt hat.“ Aus Heisenbergs Theorie war abgeleitet worden, dass der Kern des Wasserstoffatoms (= das Proton) einen Drehimpuls (Spin) aufweist und dass im H₂-Molekül diese beiden Kernspins entweder antiparallel (para) oder parallel (ortho) angeordnet sind (Abbildung 5). Der Gesamtkernspin des Moleküls ist dann 0 bzw. 1, und die Symmetrie der Ge-



	para-H ₂	↔	ortho-H ₂
			
Kernspin	$I = 0$		$I = 1$
Rotationsquantenzahlen	$J = 0, 2, 4, \dots$		$J = 1, 3, 5, \dots$

Abbildung 5. Para- und Orthowasserstoffmoleküle.

samtwellenfunktion erfordert, dass erlaubte Rotationen des Moleküls mit geraden bzw. ungeraden Quantenzahlen J für Para- bzw. Orthowasserstoff verbunden sind. Dies hat eine kleine Differenz in der Gesamtenergie und damit auch in der spezifischen Wärme dieser beiden allotropen Modifikationen und somit eine Variation der Gleichgewichtskonzentrationen mit der Temperatur zur Folge. Mehrere Versuche, diesen Effekt anhand von Messungen der spezifischen Wärme experimentell zu verifizieren, waren gescheitert, hauptsächlich weil der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen quantenmechanisch verboten und damit sehr langsam ist. Zwei junge Wissenschaftler des Instituts, K. F. Bonhoeffer und P. Harteck (Abbildung 6), waren schließlich erfolgreich. Anstelle der spezifischen Wärme bestimmten sie die dazu proportionale Wärmeleitung, und um den Übergang zu beschleunigen nutzten sie einen Katalysator, d. h. die Wechselwirkung der Wasserstoffmoleküle mit der Oberfläche eines Festkörpers.^[8] Auf diese Weise waren sie z. B. in der Lage,



Über Para- und Orthowasserstoff.

Von

K. F. Bonhoeffer und P. Harteck.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

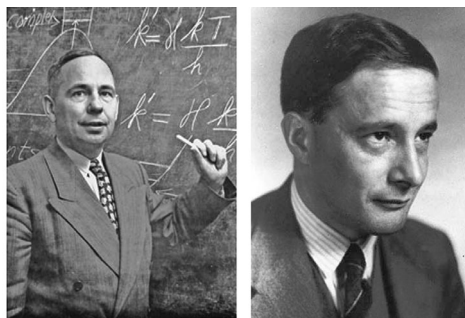
(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 29.)

Abbildung 6. K. F. Bonhoeffer (links; 1899–1957; Zugehörigkeit zum Institut: 1923–1930, 1948–1949) und P. Harteck (rechts; 1902–1985; Zugehörigkeit zum Institut: 1928–1933; auswärtiges wissenschaftliches Mitglied des Instituts: 1956–1985) und die Titelseite ihrer grundlegenden Veröffentlichung über Para- und Orthowasserstoff.^[8]

nahezu 100 % reinen Parawasserstoff zu erzeugen und dessen physikalische Eigenschaften zu messen, wodurch die Voraussagen von Heisenbergs Theorie experimentell bestätigt werden konnten.

Die Quantenmechanik lieferte auch die Werkzeuge zur theoretischen Beschreibung der Bildung chemischer Bindungen zwischen Atomen und schließlich auch zur Verfolgung einer chemischen Reaktion. Ein solcher Versuch wurde von H. Polanyi und einem jungen amerikanischen Postdoc, H. Eyring, unternommen (Abbildung 7). (Letzterer entwickelte später die Theorie des Übergangszustands, die inzwi-



Über einfache Gasreaktionen.

Von

H. Eyring und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 17 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 2. 31.)

Abbildung 7. H. Eyring (links; 1901–1981; Zugehörigkeit zum Institut: 1929–1930) und M. Polanyi (rechts; 1891–1976; Zugehörigkeit zum Institut: 1923–1933) und die Titelseite ihrer grundlegenden Arbeit „Über einfache Gasreaktionen“.^[9]

schen das wichtigste Konzept zur Beschreibung chemischer Umwandlungen ist.) In ihrer Arbeit^[9] verwendeten die beiden die einfachste Form einer bimolekularen chemischen Reaktion, nämlich $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, und ermittelten die Variation der potentiellen Energie als Funktion der beiden Kernabstände (Abbildung 8). Dieses Höhenliniendiagramm illustriert, wie sich die potentielle Energie bei der Annäherung des H-Atoms an das H_2 -Molekül ändert. Nach dem Über-

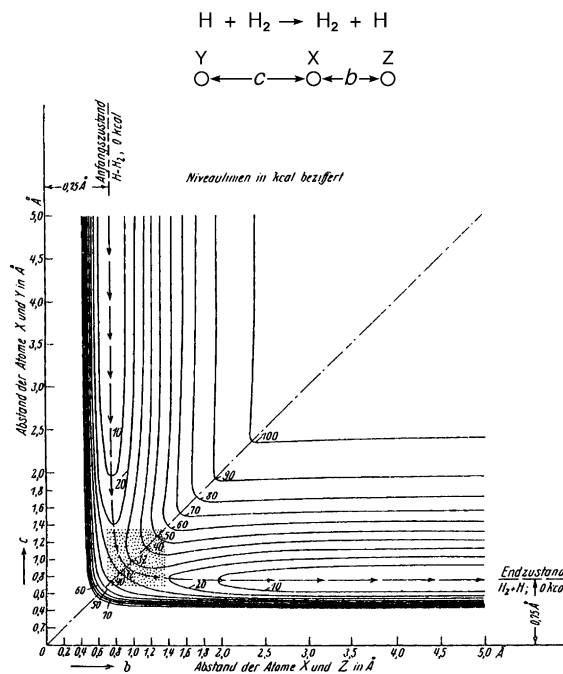


Abbildung 8. Verlauf der potentiellen Energie für die kollineare Reaktion $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ als Funktion der Abstände b und c ; aus Lit. [9].

winden einer Energiebarriere (= Aktivierungsenergie) vereinigt sich das H_2 -Molekül mit dem H-Atom und spaltet gleichzeitig sein zweites Atom ab. Auf diese Weise konnte die Verteilung der Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade der Bewegung im Verlauf einer chemischen Reaktion beschrieben werden. Diese Arbeit initiierte das gesamte Gebiet der Reaktionsdynamik, und zum Gedenken an diese grundlegende Veröffentlichung fand 1981 eine Konferenz am Institut statt.^[10] Unter den Teilnehmern dieser Tagung (Abbildung 9) befanden sich vier zukünftige Nobelpreisträger: D. Hershbach aus Harvard, Y. Lee aus Berkeley, J. Polanyi (der Sohn von M. Polanyi!) aus Toronto und ich selbst, der ich zu dieser Zeit noch in München war (alle im Bild gekennzeichnet).

3. Moleküle an Oberflächen: Struktur und Dynamik

Zurück ins Jahr 1931: Die Existenz von Atomen war nunmehr zweifelsfrei gesichert, aber bislang hatte noch niemand ein Atom „gesehen“. Ihre Größe (und gegenseitige Entfernung) war weit unterhalb der Wellenlänge von sichtbarem Licht und daher konnte kein optisches Mikroskop die

erforderliche Auflösung bieten. Die Lösung dieses Problem rückte mit der Erfindung des Elektronenmikroskops^[11] durch Ernst Ruska (Abbildung 10) näher. Mit modernen Geräten kann atomare Auflösung inzwischen tatsächlich routinemäßig erzielt werden, und diese Technik wird nun in großem Umfang zur Untersuchung der Struktur von Katalysatoren eingesetzt. Als Beispiel zeigt Abbildung 11 das Bild eines Partikels eines Silberkatalysators, der in der von R. Schlögl geleiteten Abteilung untersucht wurde.^[12] Doch es war ein weiter Weg bis zu diesem Ziel. Noch 1954 äußerte Ruska bei einer Konferenz nur vorsichtig: „Die theoretische Grenze der Transmissionselektronenmikroskopie sollte es ermöglichen, die Existenz von Atomen zu beweisen“. Zu jener Zeit hatte jedoch eine andere Entwicklung am Institut die „Sichtbarmachung“ von Atomen bereits nahezu ermöglicht: E. W. Müller (Abbildung 12) publizierte 1951 eine Arbeit, in der das Prinzip der Feldionenmikroskopie vorgestellt wurde.^[13] (Kurz darauf verließ Müller das Institut, um eine Professur in den USA anzutreten, wurde später dann aber auswärtiges wissenschaftliches Mitglied.) Bei dieser Technik werden üblicherweise Edelgasatome durch das hohe elektrische Feld vor einer scharfen Metallspitze ionisiert, und die Ionen werden dann auf einen Leuchtschirm hin beschleunigt, wo ihre Auftreffpunkte die Stellen markieren, an denen die Ionisation erfolgt war. Dadurch wird ein Bild mit atomarer Auflösung erzeugt (Abbildung 13). Auf diese Art konnten 1955 erstmals die Atome einer Oberfläche sichtbar gemacht werden. Später wurde diese Technik am Institut ausgiebig von J. H. Block (Abbildung 14) zum Studium des Fortgangs von Oberflächenreaktionen eingesetzt.

Heutzutage werden jedoch stattdessen in großem Umfang Rastersondentechniken zum Studium der Eigenschaften von Festkörperoberflächen mit atomarer Auflösung genutzt. Als

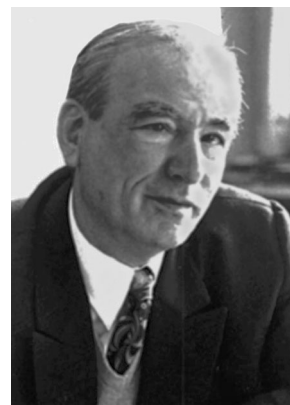


Abbildung 10. Ernst Ruska (1906–1988; Zugehörigkeit zum Institut: 1949–1988).

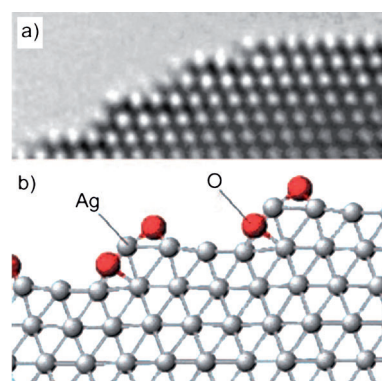


Abbildung 11. a) Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahme eines Ag-Katalysatorpartikels mit atomarer Auflösung.^[12] b) Schematische Wiedergabe der Struktur.



Abbildung 9. Gruppenbild der Konferenz „50 Jahre Dynamik chemischer Reaktionen“ in Berlin (12.–15. Oktober 1981). Die künftigen Nobelpreisträger sind mit einem roten Stern gekennzeichnet.

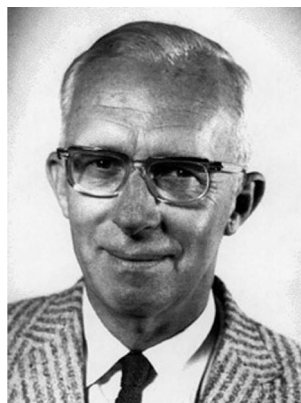


Abbildung 12. Erwin W. Müller (1911–1977; Zugehörigkeit zum Institut: 1947–1951; auswärtiges wissenschaftliches Mitglied des Instituts: 1957–1977).

Das Feldionenmikroskop.

Von
ERWIN W. MÜLLER.
Mit 3 Figuren im Text.
(Eingegangen am 27. August 1951.)

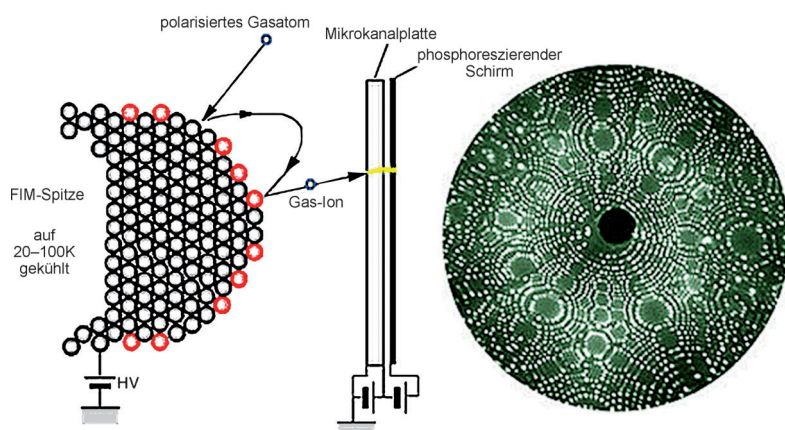


Abbildung 13. Titelseite der Veröffentlichung von E. W. Müller über das Feldionenmikroskop^[13] und dessen Prinzip.



Abbildung 14. Jochen H. Block (1929–1995; Zugehörigkeit zum Institut: 1966–1995).

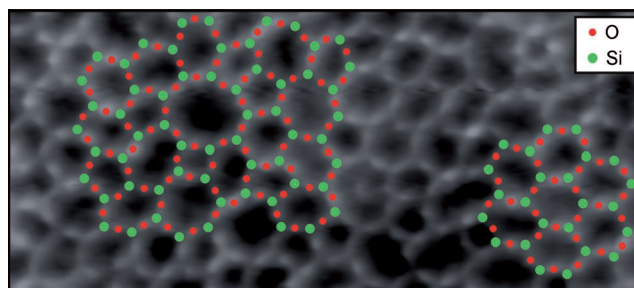


Abbildung 15. STM-Aufnahme einer glasartigen SiO_2 -Oberfläche mit atomarer Auflösung.^[14]

aktuelles Beispiel zeigt Abbildung 15 die Aufnahme einer glasartigen SiO_2 -Oberfläche, die von H. J. Freund und seinen Mitarbeitern mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM) gewonnen wurde.^[14] Man erkennt hier geordnete (rechts) neben amorphen Bereichen (links).

Die STM-Technik kann auch dazu verwendet werden, das Ergebnis der Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen abzubilden. Abbildung 16 zeigt eine $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche nach Einwirkung einer kleinen Menge an O_2 -Molekülen bei 165 K.^[15] Neben den Pt -Atomen des Substrats erkennt man Paare adsorbierter O-Atome, die aus der dissoziativen Adsorption resultierten. Bei dieser tiefen Temperatur sind die adsorbierten Atome nahezu unbeweglich. Bei Erhöhung der Temperatur beginnen sie jedoch, auf benachbarte Plätze zu springen. Ihre Aufenthaltsdauer auf einem bestimmten Platz wird allerdings durch benachbarte Adsorbate beeinflusst. Diese Wechselwirkungen können sowohl repulsiv als auch attraktiv sein und sind verantwortlich für die Bildung von Konfigurationen mit weitreichender Ordnung, die mit den Werkzeugen der Oberflächenkristallographie analysiert werden können.^[16] Als Beispiel zeigt Abbildung 17 die geordneten Strukturen, die von adsorbierten O- und/oder CO-Spezies auf einer $\text{Rh}(111)$ -Oberfläche gebildet werden.^[17]

Während die CO-Moleküle an die Oberfläche über das C-Atom gebunden werden und sowohl „On-Top“- als auch Brückenplätze mit der Tendenz zur Bildung einer

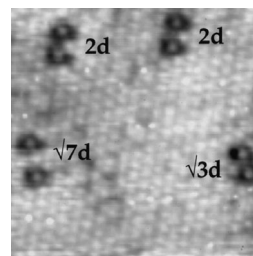


Abbildung 16. STM-Aufnahme einer $\text{Pt}(111)$ -Oberfläche ($5.3 \text{ nm} \times 5.5 \text{ nm}$) nach dissoziativer Adsorption einer kleinen Menge O_2 (2 L).^[15]

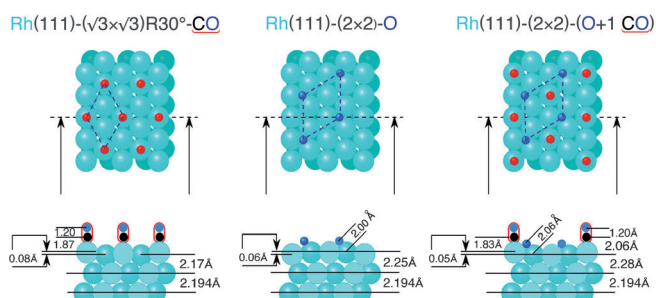


Abbildung 17. Geordnete Strukturen von adsorbiertem CO und/oder O auf einer Rh(111)-Oberfläche, bestimmt durch Beugung langsamer Elektronen (LEED).^[17]

dicht gepackten Phase einnehmen, bilden die O-Atome ein relativ offenes Netz und besetzen dreifach koordinierte Plätze. Dies hat Konsequenzen für den Mechanismus der katalytischen CO₂-Bildung durch die Reaktion CO + O. Während die CO-Moleküle noch in der durch die O-Atome gebildeten offenen Struktur adsorbiert werden können, wird die Dissoziation der auftreffenden O₂-Moleküle unterbunden, sobald die CO-Bedeckung einen kritischen Wert überschreitet. Unter stationären Strömungsbedingungen kann daher eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit für die CO₂-Bildung nur erzielt werden, wenn die Temperatur hoch genug ist, um eine kontinuierliche Desorption eines Teils der adsorbierten CO-Moleküle zu ermöglichen.

In den letzten Jahren machte auch die Theorie erhebliche Fortschritte, und Energiehyperflächen, wie sie ursprünglich von Eyring und Polanyi^[19] nur in sehr grober Näherung abgeleitet wurden, können nun mit ausreichender Genauigkeit mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 18 die potentielle Energie für die Wechselwirkung von CO und O auf einer RuO₂(110)-Oberfläche, wie sie von M. Scheffler und K. Reuter vom Theorie-Department ermittelt wurde.^[18] Die Theorie kann sogar noch einen Schritt weitergehen: Mit Informationen über die Elementarprozesse wird auch eine Modellierung der Geschwindigkeit v einer katalytischen Reaktion möglich. Diese Aufgabe wurde für die stationäre Kinetik der CO-Oxidation auf einer RuO₂(110)-Oberfläche gelöst.^[19] Die

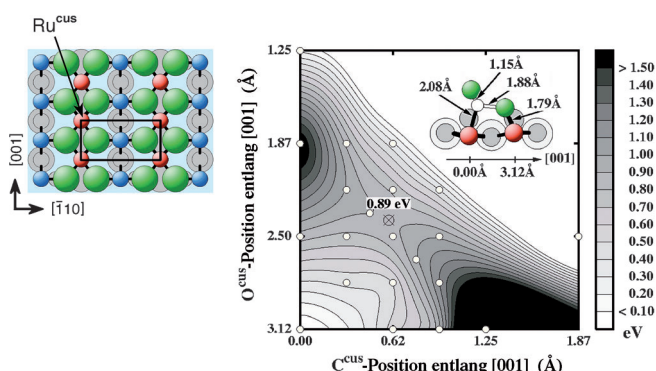


Abbildung 18. Hyperfläche der potentiellen Energie für auf einer RuO₂(110)-Oberfläche an koordinativ ungesättigten Oberflächenatomen (cus) entlang der [001]-Richtung koadsorbiertes CO und O.^[18]

Geschwindigkeit hängt in diesem Fall von drei äußeren Parametern ab, der Temperatur T sowie den Partialdrücken p_{O_2} und p_{CO} der Reaktanten. Die bei festgehaltenen Werten für T und p_{O_2} berechnete Variation von v mit p_{CO} ^[19] ist in Abbildung 19 zusammen mit den entsprechenden experimentellen Daten^[20] dargestellt. Dabei handelt es sich um absolute Werte in der Form von Umsatzfrequenzen, d. h. von reaktiven Ereignissen pro Oberflächenplatz und Sekunde. Die Übereinstimmung ist nicht perfekt, aber bemerkenswert gut. Dieser Befund belegt, dass es jetzt im Prinzip möglich ist, die Geschwindigkeit einer katalytischen Reaktion auf der Basis von Grundprinzipien („first principles“) zu erfassen.

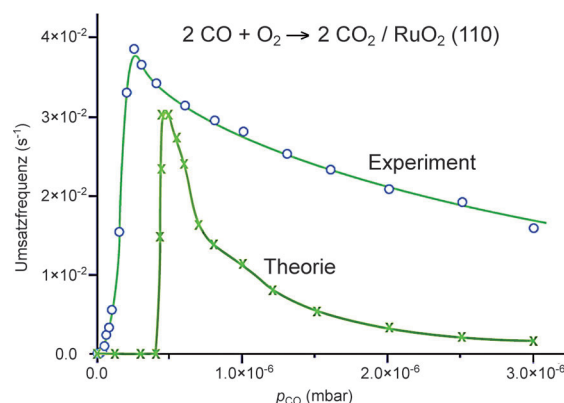


Abbildung 19. Stationäre CO₂-Bildungsgeschwindigkeit für eine RuO₂(110)-Oberfläche als Funktion des CO-Partialdrucks bei konstantem O₂-Partialdruck (10⁻⁷ mbar) und konstanter Temperatur (350 K); Theorie^[19] und Experiment.^[20]

Die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen werden üblicherweise im Rahmen der Übergangszustandstheorie nach Eyring beschrieben. Diese Theorie nimmt an, dass sich alle Elementarschritte (mit Ausnahme des Passierens des Übergangszustands) im thermischen Gleichgewicht befinden, was gleichbedeutend damit ist, dass die Übertragung von Energie zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden schneller erfolgt als die chemische Umwandlung, bei der das System den Übergangszustand durchläuft. Bei Festkörperoberflächen sind diese Freiheitsgrade die Schwingungen der Atome (= Phononen) und die Anregung der Valenzelektronen. Diese Prozesse können experimentell mithilfe von Femtosekunden-Laserpulsen untersucht werden. Dabei wird das Licht von den Valenzelektronen der Atome in der Nähe der Oberfläche absorbiert und die Anregung dann auf andere Freiheitsgrade übertragen. Bei dem in Abbildung 20^[21] illustrierten Beispiel für CO und O auf einer Ru(0001)-Oberfläche wird ein IR-Puls von 60 fs Dauer durch die Metallelektronen absorbiert, die dann die M-O-Bindung anregen, wodurch wiederum eine Reaktion mit benachbartem CO zu CO₂ ausgelöst werden kann, bevor das CO als Folge der Anregung von Phononen desorbiert. Auf diese Weise kann in der Tat die Zeitskala erfasst werden, auf der Oberflächenreaktionen ablaufen. Derartige Untersuchungen zur ultraschnellen Dynamik von Oberflächenprozessen bilden einen der Schwer-

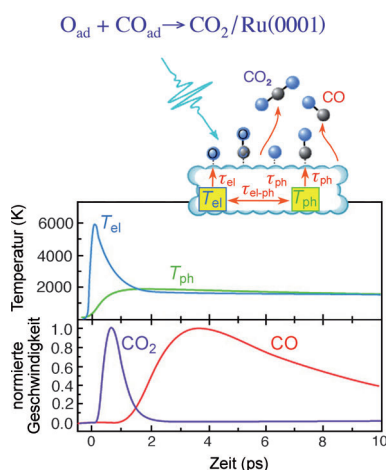


Abbildung 20. Zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Phononen-temperatur, T_{el} bzw. T_{ph} , und des Übergangs von CO_2 und CO in die Gasphase für $\text{CO} + \text{O}$ koadsorbiert auf einer $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche nach Anregung mit einem Femtosekunden-Laserpuls.^[21]

punkte der Forschung von M. Wolf, der jetzt Direktor der Abteilung für Physikalische Chemie ist.

4. Komplexe Reaktionen und nichtlineare Dynamik

1948 kehrte K. F. Bonhoeffer für kurze Zeit an das Institut zurück. Er wurde von seinem Assistenten H. Gerischer begleitet, mit dem er über periodische Reaktionen in elektrochemischen Systemen gearbeitet hatte. Wie in Abbildung 21 gezeigt treten beim elektrochemischen Auflösen von Kupfer periodische Veränderungen von Spannung und Stromstärke mit der Zeit auf.^[22] Erscheinungen dieser Art wurden bereits im 19. Jahrhundert beobachtet und treten in ganz unterschiedlichen Gebieten auf. Gerischer (Abbildung 22) wurde 1969 Direktor des Instituts und führte die Elektrochemie als ein wichtiges neues Arbeitsgebiet ein. Selbst eine seiner letzten wissenschaftlichen Veröffentlichungen befasste sich mit periodischen elektrochemischen Reaktionen.^[23] Im glei-

Über periodische chemische Reaktionen

Das anodische Verhalten von Kupfer in Salzsäure.
K. F. Bonhoeffer und Heinz Gerischer.

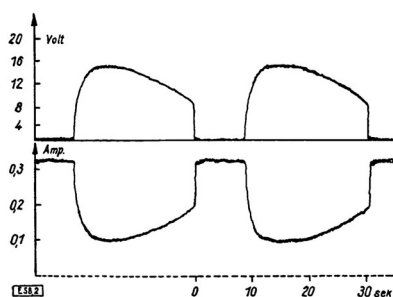


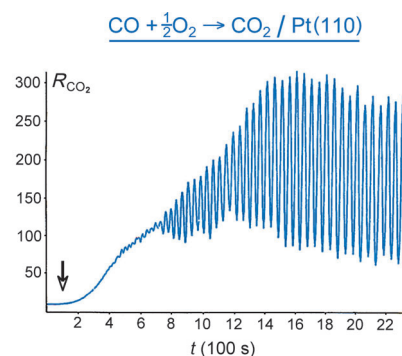
Abbildung 21. Titelseite der Veröffentlichung von Bonhoeffer und Gerischer über zeitliche Oszillationen beim elektrochemischen Auflösen von Kupfer und Graph aus der Arbeit.^[22]



Abbildung 22. Heinz Gerischer (1919–1994; Zugehörigkeit zum Institut: 1948–1949, 1969–1994).

chen Jahr erschien aus Anlass des hundertjährigen Jubiläums der *Angewandten Chemie* eine ausführliche Übersicht von ihm über die Verwendung von Licht als Sonde für elektrochemische Grenzflächenreaktionen.^[24]

Selbst bei viel einfacheren Oberflächenreaktionen wie der CO -Oxidation an glatten Einkristalloberflächen können periodische Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit unter stationären Strömungsbedingungen beobachtet werden. Als Beispiel zeigt Abbildung 23 die Variation der CO_2 -Bildungs-



$T = 470 \text{ K}$; $p_{\text{CO}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mbar}$; $p_{\text{O}_2} = 2.0 \rightarrow 2.7 \times 10^{-4} \text{ mbar}$

Abbildung 23. Zeitliche Oszillationen bei der katalytischen CO_2 -Bildung an einer $\text{Pt}(110)$ -Oberfläche.^[25]

geschwindigkeit R_{CO_2} mit der Zeit an einer $\text{Pt}(110)$ -Oberfläche, wenn an dem mit einem Pfeil markierten Punkt der O_2 -Partialdruck stufenweise auf einen neuen Wert geändert wird.^[25] R_{CO_2} wächst langsam an und beginnt dann mit wachsender Amplitude zu oszillieren, bis ein stationärer Zustand erreicht ist. Wenn eine makroskopische Oberfläche einen derartigen Effekt produziert, werden die Konzentration der adsorbierten Teilchen notwendigerweise ebenfalls mit der Zeit variieren, und sie werden räumlich gekoppelt sein. Als Folge davon ist die Bildung raumzeitlicher Konzentrationsmuster zu erwarten, deren Längenskala durch das Zusam-

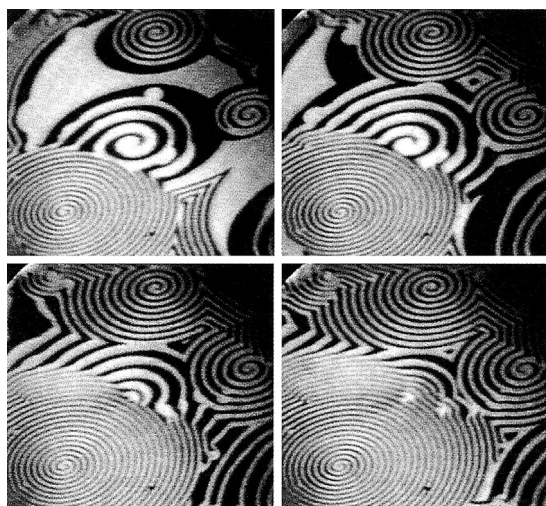


Abbildung 24. PEEM-Aufnahmen einer Pt(110)-Oberfläche während der katalytischen CO-Oxidation unter stationären Bedingungen. Bilddurchmesser: 500 μm , $p_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-4}$ mbar, $p_{\text{CO}} = 4.3 \times 10^{-5}$ mbar, $T = 448$ K.

menspiel von Reaktion und Oberflächendiffusion bestimmt ist.

Die bildliche Darstellung derartiger Konzentrationsmuster konnte durch die Entwicklung eines speziellen Photo-

emissionselektronenmikroskops (PEEM) in einer gemeinsamen Anstrengung von Mitgliedern dreier Abteilungen des Instituts erreicht werden.^[26] Charakteristische Muster wie die in Abbildung 24 gezeigten Spiralen, die sich während der CO-Oxidation an einer Pt(110)-Oberfläche entwickeln, können in Echtzeit beobachtet werden.^[27] Dabei sind die dunkleren Bereiche vorwiegend von adsorbierten O-Atomen bedeckt (wo auch die Reaktion mit koadsorbiertem CO stattfindet), während die helleren Bereiche hauptsächlich von CO bedeckt und weniger reaktiv sind. Eine theoretische Beschreibung kann über die Lösung der zugehörigen partiellen Differentialgleichungen im Rahmen der nichtlinearen Dynamik erfolgen, und umfangreiche Studien von komplexen chemischen Systemen dieser Art bilden derzeit einen sehr aktuellen Forschungsgegenstand.

5. Der Kreis schließt sich

Dieser Überblick begann mit Freundlich, der die Adsorption noch mehr oder weniger ohne klar zugrundeliegende Konzepte studierte, und seiner Musik. Im Gegensatz zu ihm schlug Fritz Haber eine Erklärung dafür vor, dass eine Oberfläche selbst starke chemische Bindungen beeinflussen kann. Die von ihm realisierte katalytische Bildung von Ammoniak beruht auf der Fähigkeit einer Oberfläche, selbst die

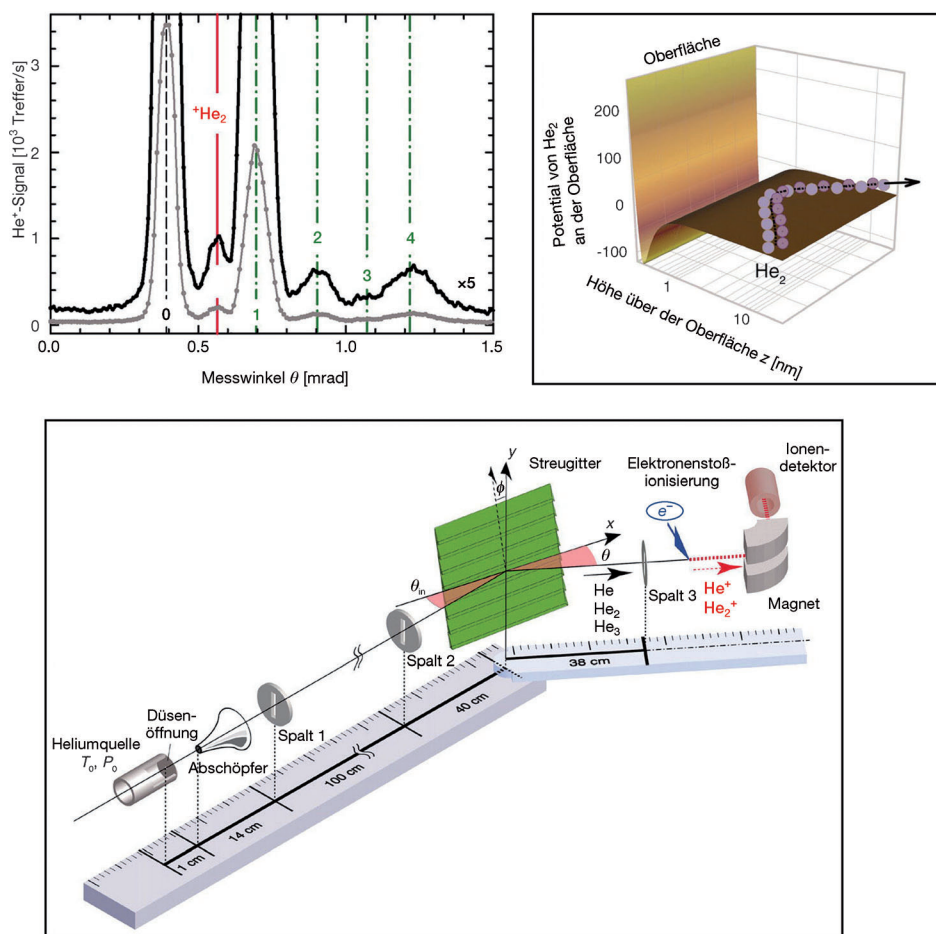


Abbildung 25. Winkelverteilung von Helium bei Streuung an einem periodischen Gitter als Beleg für das teilweise Überleben der He₂-Spezies.^[31]



Abbildung 26. Anfang der Partitur für den Jubiläumsmarsch über das Thema f.h.a.b.e von T. Hennig. (Ein Video der Aufführung findet sich in den Hintergrundinformationen.)

starke Bindung eines N_2 -Moleküls (10 eV Bindungsenergie zwischen den beiden Atomen) aufzubrechen. Das zweiatomige Molekül mit der schwächsten Bindung dagegen ist He_2 , bei dem die Bindungsenergie lediglich 10^{-7} eV beträgt. Wir können nun die Frage umdrehen: Gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, dass He_2 die Wechselwirkung mit einer Oberfläche überlebt?

Zunächst muss die Temperatur einer solchen Spezies natürlich extrem niedrig sein. Dies kann durch Expansion des Gases in Form eines Molekularstrahls erreicht werden. Pionierarbeiten auf diesem Gebiet wurden bereits in den frühen 1920er Jahren am Institut durchgeführt.^[28] Durch adiabatische Expansion kann auf diese Weise die innere Temperatur von He_2 auf etwa 1 mK gesenkt werden. Wie soll man nun aber nachweisen, dass in der Tat eine He_2 -Spezies von der Oberfläche reflektiert wurde? Jetzt kommt wieder die Quantenmechanik ins Spiel. Ein derartiger Molekularstrahl mit enger Geschwindigkeitsverteilung hat auch Welleneigenschaften und kann daher an einem periodischen Gitter gebeugt werden, wie zuerst O. Stern und I. Estermann^[29] gezeigt haben und wie es beispielsweise M. von Laue in einer Monographie^[30] ausführlich diskutiert hat. Nach de Broglie hängt die Wellenlänge von der Masse und Geschwindigkeit eines Teilchens ab, sodass aus der Winkelverteilung von an einer Oberfläche gebeugten Teilchen mit bekannter Geschwindigkeit deren Masse abgeleitet werden kann. Ein derartiges Experiment wurde kürzlich in G. Meijers Abteilung durchgeführt.^[31] Das in Abbildung 25 reproduzierte Ergebnis demonstriert, dass ein kleiner Teil der He_2 -Moleküle in der Tat die Wechselwirkung mit der Oberfläche überlebte. Dies ist wiederum nur aufgrund eines quantenmechanischen Effekts möglich: Die Wellenfunktion von He_2 ist so ausgedehnt, dass die Reflexion zum Teil bereits einige Nanometer vor der Oberfläche stattfindet, bevor das Wechselwirkungspotential wirksam werden kann.

Mit diesem Essay sollte aufgezeigt werden, dass Untersuchungen zur Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen am Institut seit mehr als hundert Jahren und immer noch ein faszinierender Forschungsgegenstand sind. Die Veranstaltung, bei der dieser Text vorgetragen wurde, begann mit

einem Rondo von H. Freundlich und schloss mit der Uraufführung des Jubiläumsmarsches, den T. Hennig über das Thema f.h.a.b.e. komponiert hatte (Abbildung 26 und Hintergrundinformationen).

Eingegangen am 24. Juli 2012

- [1] J. James, T. Steinhauser, D. Hoffmann, B. Friedrich, *One hundred years at the intersection of chemistry and physics*, De Gruyter, Stuttgart, **2011**.
- [2] B. Friedrich, D. Hoffmann, J. James, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10022.
- [3] H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1906**, 57, 385.
- [4] W. Friedrich, P. Knipping, M. von Laue, *Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. Math.-Naturwiss. K* **1912**, 303.
- [5] F. Haber, *Z. Elektrochem.* **1910**, 16, 244; F. Haber, R. Le Rosignol, *Z. Elektrochem.* **1913**, 19, 53.
- [6] G. Ertl, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, 21, 201; G. Ertl, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3524.
- [7] F. Haber, *Z. Elektrochem.* **1914**, 20, 521: „Die Untersuchung der festen kristallisierten Körper nach Laue und Bragg verrät meines Wissens nichts davon, daß die letzten Grenzschichten der Kristalle erheblich deformiert wären. Wenn aber die Anordnung der Atome des Kristalls bis hinein in die letzte Oberflächenschicht dieselbe sein sollte wie im Innern des kristallisierten Körpers, dann drängt sich die Vorstellung auf, daß die gerichteten Kräfte, welche die gegenseitige Lage der kleinsten selbständigen Massenteilchen im Innern des Kristalls bestimmen, an der Oberfläche zum Teil frei in den angrenzenden Raum hineinragen. Die Auffassung dieser Kräfte als chemische Valenzen läßt sich kaum umgehen.“
- [8] K. F. Bonhoeffer, P. Harteck, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1929**, 4, 113.
- [9] H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1931**, 12, 279.
- [10] *Ber. Bunsen-Ges.* **1982**, 86, 348.
- [11] M. Knoll, E. Ruska, *Z. Phys.* **1932**, 78, 318.
- [12] D. S. Su, T. Jacob, T. W. Hansen, D. Wang, R. Schlögl, B. Freitag, S. Kujawa, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5005; D. S. Su, *ChemCatChem* **2011**, 3, 919.
- [13] E. W. Müller, *Z. Phys.* **1951**, 131, 136.
- [14] L. Lichtenstein, C. Büchner, B. Yang, S. Shaikhutdinov, M. Heyde, M. Sierka, R. Wlodarczyk, J. Sauer, H. J. Freund, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 404.
- [15] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 123.

- [16] K. Hermann, *Crystallography and surface structure*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [17] S. Schwegmann, H. Over, V. De Renzi, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1997**, 375, 91.
- [18] K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 045407.
- [19] K. Reuter, D. Frenkel, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 116105.
- [20] J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 3422.
- [21] M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl, *Science* **1999**, 285, 1042.
- [22] K. F. Bonhoeffer, H. Gerischer, *Z. Elektrochem.* **1948**, 52, 149.
- [23] H. Gerischer, M. Lübke, *Ber. Bunsen-Ges.* **1988**, 92, 573.
- [24] H. Gerischer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 63.
- [25] M. Eiswirth, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1986**, 177, 90.
- [26] H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch, G. Ertl, *Nature* **1990**, 343, 355.
- [27] S. Nettesheim, A. von Oertzen, H. H. Rotermund, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1995**, 98, 9977.
- [28] H. Kallmann, F. Reiche, *Z. Phys.* **1921**, 6, 352.
- [29] I. Estermann, O. Stern, *Z. Phys.* **1930**, 61, 95.
- [30] M. von Laue, *Materiewellen und ihre Interferenzen*, Akad. Verlagsges. Leipzig, Leipzig, **1944**.
- [31] B. S. Zhao, G. Meijer, W. Schöllkopf, *Science* **2011**, 331, 892.

DOI: 10.1002/ange.201205501

„Die Grenzen meiner Sprache bedeuten die Grenzen meiner Welt“

Fred Robert Heiker*



„Mit der Heimat im Herzen die Welt umfassen“ – dieser Spruch von Gorch Fock, der auch das Motto der Zeitung meiner Heimatstadt darstellt, ist mir stets präsent, wenn ich beruflich unterwegs bin oder gar längere Zeit im Ausland arbeite. Der Begriff Heimat hat unendlich viele Facetten, und für mich gehören besonders Sprache und Kultur, auch Wissenschaftskultur, dazu. Und so löst die Umschlagseite der *Angewandten Chemie* in einer Bibliothek draußen in der Welt heimatliche Gefühle aus, so wie die deutschsprachigen Zeitungen beim Betreten der Lufthansa-Maschine vor dem Heimflug.

Die *Angewandte* ist ein sehr wichtiges Stück Heimat in der Fremde, und auch wenn aus vielerlei Gründen fast jeder Chemiker

glaubt, er müsse in holprigem wissenschaftlichem Englisch geschriebene Artikel publizieren, bleibt doch der Duktus noch vertraut, und zu Hause gibt es ja sogar noch die deutsche Version der *Angewandten* (für deren Publikation 2007 der Institutionenpreis Deutsche Sprache verliehen wurde). Für dieses Engagement bin ich der Redaktion und dem Verlag besonders dankbar, denn „die Grenzen meiner Sprache bedeuten die Grenzen meiner Welt“! Mit der Begrenzung und Nichtweiterentwicklung von Sprache und Terminologie der Chemie begeben wir uns auf einen gefährlichen Weg: Denn wenn man in der Forschung nicht mehr das benennen kann, was man erkennt, kann man schließlich auch nicht mehr das erkennen, was es zu erforschen gilt!

Der Farben- und Nuancenreichtum des sich weiterentwickelnden Englischen („A deeper understanding of judgments and choices also requires a richer vocabulary than is available in everyday language“, Daniel Kahneman) bleibt dem Nichtmuttersprachler stets verschlossen, und so lässt die sprachliche Armseligkeit vieler Publikationen manches unverständlich.

Ich hoffe, auch wenn ich damit vielleicht hoffnungslos gestrig und sentimental erscheine, dass nach dem Verschwinden so vieler deutschsprachiger Chemiepublikationen die *Angewandte* der Fels in der Brandung, das weltumfassende Herz und damit die Heimat der (deutschen) Chemieliteratur bleibt.

[*] F. R. Heiker war von 2002 bis 2003 Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker und von 2000 bis 2005 Mitglied im Kuratorium der *Angewandten Chemie*.