

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

Gerhard Ertl

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] sowie in einem Artikel von B. Friedrich et al. [2] ausführlich beschrieben. Das vorliegende Essay stellt eine mehr persönliche Schilderung dar, wie sie als Vortrag der Jahrhundertfeier dargestellt wurde und konzentriert sich im Wesentlichen auf eine Reihe von Arbeiten aus dem Institut, die zum Verständnis der Wechselwirkung zwischen Molekülen und Festkörper-Oberflächen beigetragen haben.

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

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, welches H. Freundlich 1916 komponiert hatte. Aber wer hat schon zwei Klaviere verfügbar? Aus diesem Grunde ist es sehr wahrscheinlich, dass die Uraufführung dieses Werkes erst heute bei dieser Festveranstaltung erfolgte. Herbert Freundlich (Abb. 1) hatte ursprünglich beabsichtigt, Musiker zu werden, entschloss sich aber dann doch für ein Chemie-Studium und arbeitete dann bei Wilhelm Ostwald in Leipzig. Seine Arbeit betraf die Adsorption aus Lösung, d.h. die Wechselwirkung von Molekülen in einer Lösung mit der Oberfläche eines Festkörpers, und Freundlich stellte dabei eine Beziehung auf zwischen der adsorbierten Menge der Konzentration der betreffenden Spezies in der Lösung, - die berühmte Freundlich-Isotherme [3]. Zu der Zeit glaubte Ostwald noch nicht an die Existenz von Atomen, und Freundlich schlug daher eine Erklärung auf der Basis eines Kontinuum-Modells vor, wonach das Adsorbat die Oberflächenspannung des Festkörpers beeinflusst und dadurch eine Wechselwirkung verursacht. Einige Jahre später wurde die Existenz von Atomen eindeutig bewiesen durch Max von Laue (Abb. 2) anhand der Interferenz von Röntgenstrahlen [4]. Laue wurde dann später Direktor des Instituts. Freundlich war bereits 1916 in das Institut eingetreten, wo er dann stellvertretender Direktor und einer der Begründer der Kolloidchemie wurde.

Der erste Direktor war damals Fritz Haber (Abb. 3), dessen wichtigste wissenschaftliche Leistung in der Realisierung der katalytischen Umsetzung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak bestand. Seine Labor-Apparatur, die entwickelt wurde, während er noch in Karlsruhe arbeitete (Abb. 4) [5] wurde von Carl Bosch in ein großtechnisches Verfahren übertragen, daher der Name Haber-Bosch Prozess. Die erste Anlage begann 1913 mit der

Produktion, aber es dauerte noch nahezu sieben Jahrzehnte um den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären [6]. Es stellte sich heraus, dass der entscheidende Schritt in der Aufspaltung der Bindung zwischen den beiden Atomen im N_2 -Molekül während der Wechselwirkung mit der Oberfläche des Katalysators besteht. Im Gegensatz zu Freundlich war Haber davon überzeugt, dass das Wesen der Adsorption nicht nur in einer Beeinflussung der Oberflächenspannung besteht, sondern dass derartige energetische Veränderungen als Folge der Wirkung chemischer Kräfte ausgelöst werden. Diese Ansicht wird üblicherweise Langmuir zugeschrieben, aber wurde tatsächlich vorher von Haber unter Bezug auf die Entdeckung von Laue zum Ausdruck gebracht [7]. Aber worin besteht nun die Ursache dieser chemischen Kräfte?

2. Das Aufkommen der Quantenmechanik

Die Theorie der Quantenmechanik wurde Mitte der zwanziger Jahre von Heisenberg, Schrödinger und anderen entwickelt. Die Begründung des Nobelpreises 1932 an Werner Heisenberg lautet u.a. „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 bestimmten Drehimpuls (Spin) aufweist und dass im H_2 -Molekül diese beiden Kernspins entweder antiparallel (para) oder parallel (ortho) zueinander angeordnet sind (Abb. 5). Der Gesamt-Kernspin des Moleküls ist dann entweder 0 oder 1, und die Symmetrie der Gesamt-Wellenfunktion fordert, dass erlaubte Rotationen des Moleküls mit geraden und ungeraden Quantenzahlen J für para- bzw. ortho- H_2 verbunden sind. Als Konsequenz existiert eine kleine Differenz in der Gesamtenergie und damit auch in der spezifischen Wärme zwischen diesen beiden allotropen Modifikationen, und die Gleichgewichtskonzentrationen variieren mit der Temperatur. Verschiede 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 (Abb. 6) waren jedoch erfolgreich. Anstelle der spezifischen Wärme bestimmten sie die dazu proportionale Wärmeleitung, und um den Übergang zu beschleunigen benutzten 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, nahezu 100%ig reinen para-Wasserstoff zu erzeugen und dessen physikalische Eigenschaften zu messen, wodurch die Voraussagen von Heisenbergs Theorie experimentell bestätigt werden konnten.

Die Quantenmechanik lieferte nun auch die Werkzeuge zur theoretischen Beschreibung der Ausbildung chemischer Bindungen zwischen Atomen und schließlich auch zur Verfolgung des Fortgangs einer chemischen Reaktion. Ein solcher Versuch wurde von H. Polanyi und einem jungen amerikanischen Postdoc, H. Eyring, unternommen (Abb. 7). (Letzterer entwickelte später die Theorie des Übergangszustands, die inzwischen das wichtigste Konzept zur Beschreibung chemischer Umwandlungen wurde). In ihrer Arbeit [9] verwendeten die beiden die einfachste Form einer bimolekularen chemischen Reaktion, nämlich $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$, und ermittelten die Variation der potentiellen Energie als Funktion der beiden Kernabstände (Abb. 8). Dieses Höhenlinien-Diagramm illustriert, wie das Potential variiert wenn das H-Atom sich dem H₂-Molekül annähert. Nach Überwindung einer Energiebarriere (=die Aktivierungsenergie) vereinigt sich letzteres mit dem auftreffenden H-Atom, wobei gleichzeitig sein zweites Atom abgespalten wird. Auf diese Weise kann 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 in Erinnerung an diese grundlegende Veröffentlichung wurde 1981 eine Konferenz am Institut durchgeführt [10]. Unter den Teilnehmern dieser Tagung (Abb. 9)

befanden sich vier zukünftige Nobelpreisträger, nämlich D. Hershbach aus Harvard, Y. Lee aus Berkeley, J. Polanyi (der Sohn von M. Polanyi!) aus Toronto, sowie der Autor, der zu dieser Zeit noch in München war.

3. Moleküle an Oberflächen: Struktur und Dynamik

Zurück ins Jahr 1931: Die Existenz von Atomen war nunmehr zweifelsfrei gesichert, aber bisher hatte noch niemand ein Atom ‚gesehen‘. Ihre Größe (und gegenseitige Entfernung) war weit unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts und daher konnte kein optisches Mikroskop die erforderliche Auflösung aufweisen. Die Lösung dieses Problem rückte näher durch die Erfindung des Elektronenmikroskops [11] durch Ernst Ruska (Abb. 10). 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 Abb. 11 das Abbild eines kleinen Partikels eines Silberkatalysators, der in der von R. Schlögl geleiteten Abteilung studiert wurde [12]. Um dieses Ziel zu erreichen musste allerdings noch ein langer Weg zurückgelegt werden. Noch 1954 äußerte Ruska bei einer Konferenz vorsichtig: *„Die theoretische Grenze der Transmissions-Elektronenmikroskopie sollte es ermöglichen, die Existenz von Atomen zu beweisen“*. Zu dieser Zeit hatte jedoch eine andere Entwicklung am Institut die „Sichtbarmachung“ von Atomen bereits nahezu ermöglicht. E. W. Müller (Abb. 12) publizierte 1951 eine Arbeit, in der das Prinzip der Feldionen-Mikroskopie vorgestellt wurde [13]. Kurz darauf verließ Müller das Institut um eine Professur in der 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 einem Leuchtschirm beschleunigt, wo ihre Auftreffpunkte die Stellen markieren, an denen die Ionisation erfolgt war. Dadurch wird ein

Abbild mit atomarer Auflösung erzeugt (Abb. 13). Auf diese Weise konnten 1955 erstmalig die Atome einer Oberfläche sichtbar gemacht werden. Später wurde diese Technik am Institut ausgiebig von J. Block (Abb. 14) zum Studium des Fortgangs von Oberflächenreaktionen eingesetzt.

Heutzutage werden jedoch stattdessen Raster-Sonden-Technik in großem Umfang zum Studium der Eigenschaften von Festkörper-Oberflächen mit atomarer Auflösung eingesetzt. Als Beispiel zeigt Abb. 15 die Aufnahme einer SiO_2 (Glas)-Oberfläche, wie sie von H. J. Freund und seinen Mitarbeitern mit Hilfe der Rastertunnel-Mikroskopie (STM) gewonnen wurde [14]. Man erkennt hier geordnete (rechts) neben amorphen (links) Bereichen.

Die STM-Technik kann auch dazu verwendet werden, das Ergebnis der Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen abzubilden. Abb. 16 zeigt eine Pt(111)-Oberfläche nach Einwirkung einer geringen Menge von 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 praktisch unbeweglich. Bei Erhöhung der Temperatur beginnen sie jedoch, auf benachbarte Plätze zu hüpfen. Ihre Aufenthaltsdauer auf einem bestimmten Platz wird allerdings durch die Anwesenheit benachbarter Adsorbaten beeinflusst. Diese Wechselwirkungen können sowohl repulsiv als auch attraktiv sein und sind verantwortlich für die Ausbildung von Konfigurationen mit langreichender Ordnung, die mit den Werkzeugen der Oberflächen-Kristallographie analysiert werden können.

Als Beispiel zeigt Abb. 17 die geordneten Strukturen, die von adsorbierten O- und CO-Spezies auf einer Rh(111)-Oberfläche ausgebildet werden [17]. Während die CO-Moleküle an die Oberfläche über das C-Atom gebunden werden und sowohl ‚on top‘- als Brückenplätze mit der Tendenz zur Ausbildung einer dicht gepackten Phase einnehmen, bilden O-Atome eine relativ offene Konfiguration und besetzen dreifach koordinierte Plätze. Dies hat

Konsequenzen für den Mechanismus der katalytischen CO_2 -Bildung über die Rekombination $\text{CO}+\text{O}$. Während die CO -Moleküle noch in der durch die O -Atome gebildeten offenen Struktur adsorbiert werden können, wird die Dissoziation der auftreffenden O_2 -Moleküle unterbunden, sobald die CO -Bedeckung einen kritischen Wert überschreitet. Unter stationären Strömungsbedingungen kann daher eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit für CO_2 -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 Energie-Hyperflächen wie sie ursprünglich von Eyring und Polanyi [19] nur in sehr grober Näherung abgeleitet wurden, können nun mit ausreichender Genauigkeit mithilfe der Dichtefunktional-Theorie (DFT) berechnet werden. Als Beispiel zeigt Abb. 18 die Potentialfläche für die Wechselwirkung von $\text{CO}+\text{O}$ auf einer $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche wie sie von M. Scheffler und seinen Mitarbeitern vom Theorie-Department ermittelt wurde [18]. Die Theorie kann sogar noch einen Schritt weitergehen. Mit der Information über die Elementarprozesse wird auch eine Modellierung der Geschwindigkeit v einer katalytischen Reaktion zugänglich. Diese Aufgabe wurde für die stationäre Kinetik der CO -Oxidation auf einer $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche gelöst [19]. Die Rate hängt in diesem Fall von 3 äußeren Parametern ab, der Temperatur T und den Partialdrücken der Reaktanden, p_{O_2} bzw. p_{CO} . Bei festgehaltenen T und p_{O_2} ist die berechnete Variation von v mit p_{CO} in Abb. 19 dargestellt [19] im Vergleich zu den entsprechenden experimentellen Daten [20]. Dabei handelt es sich um absolute Werte in der Form von turnover frequencies, d.h. reaktive Ereignisse pro Oberflächenplatz und Sekunde. Die Übereinstimmung ist nicht perfekt, aber bemerkenswert gut. Diese Ergebnis zeigt, dass es jetzt im Prinzip möglich ist die Geschwindigkeit einer katalytischen Reaktion auf der Basis von first principles zu erfassen.

Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen werden üblicherweise im Rahmen der Eyring'schen Theorie des Übergangszustands beschrieben. Diese Theorie nimmt an, dass alle Elementarschritte (mit Ausnahme des Passierens des Übergangszustand) sich im thermischen Gleichgewicht befinden, was gleichbedeutend damit ist, dass die Übertragung von Energie zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden schneller erfolgt als die chemische Transformation bei der das System den Übergangszustand durchläuft. Bei Festkörperoberflächen sind diese Freiheitsgrade die Schwingungen der Atome (=Phononen) und die Anregungen der Valenzelektronen. Diese Prozesse können experimentell mithilfe von ultrakurzen (=Femtosekunden) Laser-Impulsen studiert 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 durch Abb. 20 [21] illustrierten Beispiel für CO+O auf einer Ru(001)-Oberfläche wird ein Infrarot-Puls von 60 fs Dauer durch die Metall-Elektronen absorbiert, die dann die Metall-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 Schwerpunkte der Forschung von M. Wolf, der jetzt der Direktor der Abteilung für Physikalische Chemie ist.

4. Komplexen 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 Abb. 21 gezeigt weist die elektrochemische Auflösung von Kupfer periodische Veränderungen mit der Zeit von Spannung und Stromstärke auf [22]. Erscheinungen dieser Art wurden bereits im 19.

Jahrhundert beobachtet und treten in ganz unterschiedlichen Gebieten auf. Gerischer (Abb. 22) wurde 1969 Direktor des Instituts und führte Elektrochemie als ein wichtiges neues Arbeitsgebiet ein. Selbst eine seiner letzten Arbeiten befasste sich mit periodischen elektrochemischen Reaktionen. Zu gleicher Zeit publizierte er aus Anlass des hundertjährigen Jubiläums der Angewandten Chemie einen ausführlichen Übersichtsartikel über die Verwendung von Licht als Sonde für elektrochemische Grenzflächenreaktionen [24].

Selbst mit viel einfacheren Oberflächenreaktionen wie der CO-Oxidation an glatten Einkristall-Oberflächen können periodische Oszillationen der Reaktionsgeschwindigkeit unter stationären Strömungsbedingungen beobachtet werden. Als Beispiel zeigt Abb. 23 die Variation der CO₂-Bildungsrate R_{CO_2} mit der Zeit an einer Pt(110)-Oberflächen, wenn an dem mit einem Pfeil markierten Punkt der O₂-Partialdruck stufenweise auf einen neuen Wert verändert 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 werden räumlich miteinander gekoppelt sein. Als Folge davon ist die Ausbildung raumzeitlicher Konzentrationsmuster zu erwarten, wobei die Längenskala durch die Kombination von Reaktionsgeschwindigkeit und Oberflächendiffusion bestimmt wird. Die Abbildung derartiger Konzentrationsmuster konnte durch die Entwicklung eines speziellen Photoemissions-Elektronenmikroskops (PEEM) in einer gemeinsamen Anstrengung von Mitgliedern dreier Abteilungen erreicht werden [26]. Charakteristische Muster wie die in Abb. 24 gezeigten Spiralen während der CO-Oxidation an einer Pt(110)-Oberfläche 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. Theoretische Beschreibung kann über die Lösung der

zugehörigen partiellen Differentialgleichungen im Rahmen der nichtlinearen Dynamik erfolgen, und ausgedehnte Studien von komplexen chemischen Systemen dieser Art bilden derzeit einen sehr aktuellen Forschungsgegenstand.

5. Der Kreis schließt sich

Dieser Überblick begann mit Freundlich und seiner Musik, der die Adsorption noch mehr oder weniger ohne klar zugrunde liegende Konzepte studierte. Im Gegensatz dazu 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 starke Bindung mit 10 eV Energie zwischen den beiden Atomen eines N_2 -Moleküls aufzubrechen. Auf der anderen Seite existiert die schwächste Bindung in einem zweiatomigen Molekül zwischen zwei He-Atomen mit einer Stärke lediglich von der Größenordnung 10^{-7} eV. Wir können nun die Frage umdrehen: Gibt es eine endliche Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein He_2 -Dimer die Wechselwirkung mit einer Oberfläche überlebt? Zunächst muss die Temperatur einer solchen Spezies natürlich extrem niedrig sein. Dies kann durch Expansion des Gases in einem Molekularstrahl erreicht werden. Pionierarbeiten auf diesem Gebiet wurden bereits in den zwanziger Jahren am Institut durchgeführt [28]. Durch adiabatische Expansion kann auf diese Weise die interne Temperatur eines He_2 -Dimer bis auf etwa 1 mK abgesenkt werden. Wie kann 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 Geschwindigkeits-Verteilung besitzt auch die Eigenschaften einer Welle, die an einem periodischen Gitter gebeugt werden kann, wie dies zuerst von O. Stern et al. [29] gezeigt wurde und beispielsweise in einer Monographie von M. von Laue [30] ausführlich diskutiert wird. Nach de Broglie hängt die Wellenlänge von Masse und Geschwindigkeit des Teilchens

ab, und wenn die Winkelverteilung von an der Oberfläche gebeugter Teilchen mit bekannter Geschwindigkeit ermittelt wird kann deren Masse abgeleitet werden. Ein derartiges Experiment wurde kürzlich in G. Meijers Abteilung durchgeführt [31]. Das in Abb. 25 reproduzierte Ergebnis demonstriert, dass ein kleiner Teil der He₂-Dimere in der Tat die Wechselwirkung mit der Oberfläche überlebte. Dies ist wiederum nur aufgrund eines quantenmechanischen Effekts möglich: Die Wellenfunktion von He₂ ist in diesem Fall so ausgedehnt, dass die Reflektion zum Teil bereits einige Nanometer vor der Oberfläche stattfindet bevor das Wechselwirkungs-Potential wirksam werden kann.

Dieser Beitrag wollte aufzeigen, dass Untersuchungen zur Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen am Institut seit mehr als hundert Jahren faszinierende Forschungsgegenstände bilden. Dieser Teil der Hundertjahrfeier begann mit einem Rondo von H. Freundlich und schloss mit der Uraufführung eines Jubiläumsmarschs, der von Th. Hennig über das Thema f..h...a...b...e.... komponiert wurde (Abb. 26).

Literatur

- [1] J. James, Th. Steinhauser, D. Hoffmann, and B. Friedrich: “One hundred years at the intersection of chemistry and physics”, De Gruyter 2011
- [2] B. Friedrich, D. Hoffmann and J. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, *50*, 10064
- [3] H. Freundlich, *Z. phys. Chem.* 1906, *57*, 385
- [4] W. Friedrich, P. Knipping and M. v. Laue, *Sitz. Ber. Bayer. Akad. Wiss.* 1912, p. 303
- [5] F. Haber, *Z. Elektrochem.* 1910, *16*, 244:
F. Haber and R. Le Rossignol, *Z. Elektrochem.* 1913, *19*, 53
- [6] G. Ertl, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1980, *21*, 201; *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 dem angrenzenden Raum hineinragen. Die Auffassung dieser Kräfte als chemische Valenzen läßt sich kaum umgehen.”
- [8] K. F. Bonhoeffer and P. Harteck, *Z. phys. Chem.* 1929, *B4*, 113
- [9] H. Eyring and M. Polanyi, *Z. phys. Chem.* 1931, *B12*, 279
- [10] *Ber. Bunsenges.* 1982, *86*, 348

- [11] M. Knoll and E. Ruska, *Z. Phys.* 1932, 78, 318
- [12] D. S. Su, T. Jacob, T. W. Hansen, D. Wang, R. Schlögl, B. Freitag and S. Kujawa, *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. Włodarczyk, J. Sauer and H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 404
- [15] J. Winterlin, R. Schuster and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 123
- [16] K. Hermann, “Crystallography and surface structure”, Wiley-VCH, 2011
- [17] S. Schwegmann, H. Over, V. De Renzi and G. Ertl, *Surface Sci.* 1997, 375, 91
- [18] K. Reuter and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 2003, 68, 045407
- [19] K. Reuter, D. Frenkel and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 116105
- [20] J. Wang, C. Y. Fan, K. Jacobi and G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 3422
- [21] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf and G. Ertl, *Science* 1999, 285, 1042
- [22] K. F. Bonhoeffer and H. Gerischer, *Z. Elektrochem.* 1948, 52, 149
- [23] H. Gerischer and M. Lübke, *Ber. Bunsenges.* 1988, 92, 573
- [24] H. Gerischer, *Angew. Chem.* 1988, , 63
- [25] M. Eiswirth and G. Ertl, *Surface Sci.* 1986, 177, 90
- [26] H. H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch and G. Ertl, *Nature* 1990, 343, 355
- [27] S. Nettlesheim, A. von Oertzen, H. H. Rotermund and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* 1995, 98, 9977
- [28] H. Kallmann and F. Reiche, *Z. Phys.* 1921, 6, 352
- [29] I. Estermann and O. Stern, *Z. Phys.* 1930, 61, 95

[30] M. von Laue “Materiewellen und ihre Interferenzen”, Akad. Verlagsges. Leipzig, 1944

[31] B. S. Zhao, G. Meijer and W. Schöllkopf, Science 2011, *331*, 892

Abbildungen

- Abb. 1 Herbert Freundlich
- Abb. 2 Max von Laue
- Abb. 3 Fritz Haber
- Abb. 4 Apparatur zur katalytischen Bildung von Ammoniak durch Haber und Le Rossignol (1909)
- Abb. 5 para- und ortho-Wasserstoffmoleküle
- Abb. 6 K. F. Bonhoeffer und P. Harteck und ihre grundlegende Veröffentlichung über para- und ortho-Wasserstoff
- Abb. 7 H. Eyring und M. Polanyi und ihre grundlegende Arbeit „Über einfache Gasreaktionen“
- Abb. 8 Potential-Oberfläche für die kolineare Reaktion $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ als Funktion der Abstände b und c [9]
- Abb. 9 Gruppenbild der Konferenz „50 Jahre Dynamik chemischer Reaktionen“
- Abb. 10 Ernst Ruska
- Abb. 11 Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) – Aufnahme eines Ag-Katalysator-
teilchens mit atomarer Auflösung [12]
- Abb. 12 Erwin W. Müller
- Abb. 13 Prinzip des von E. W. Müller erfundenen Feldionen-Mikroskops [13]
- Abb. 14 Jochen H. Block
- Abb. 15 Rastertunnel-Mikroskop (STM) Aufnahme einer glasartigen SiO_2 -Oberfläche mit atomarer Auflösung [14]
- Abb. 16 STM-Aufnahme einer Pt(111)-Oberfläche nach dissoziativer Adsorption einer kleinen Menge O_2 [15]
- Abb. 17 Geordnete Strukturen von adsorbiertem CO bzw. O auf einer Rh(111)-Oberfläche, bestimmt durch Beugung langsamer Elektronen (LEED) [17]

- Abb. 18 Theoretische Potentialfläche für CO+O koadsorbiert auf einer RuO₂(110)-Oberfläche an koordinativ ungesättigten Oberflächenatomen (cus) entlang der [001]-Richtung [18]
- Abb. 19 Stationäre Bildungsrate für CO₂ auf einer RuO₂(110)-Oberfläche als Funktion des CO-Partialdrucks bei konstantem O₂-Partialdruck und Temperatur. Theorie [19] und Experiment [20]
- Abb. 20 Zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Phonontemperatur, T_{el} bzw. T_{Ph} und des Übergangs von CO₂ und CO in die Gasphase für CO+O koadsorbiert auf einer Ru(0001)-Oberfläche nach Anregung mit einem Femtosekunden-Laserimpuls [21]
- Abb. 21 Zeitliche Oszillationen bei der elektrochemischen Auflösung von Kupfer [22]
- Abb. 22 Heinz Gerischer
- Abb. 23 Zeitliche Oszillationen bei der katalytischen CO₂-Bildung auf einer Pt(110)-Oberfläche [25]
- Abb. 24 Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM)-Aufnahmen einer Pt(110)-Oberfläche während der katalytischen CO-Oxidation unter stationären Bedingungen
- Abb. 25 Winkelverteilung von Helium bei Streuung an einem periodischen Gitter, wodurch das teilweise Überleben der He₂-Spezies demonstriert wird [31]
- Abb. 26 Anfang der Partitur für den Jubiläumsmarsch über das Thema f..h..a...b..e von Th. Hennig