

Deutsche
Forschungsgemeinschaft

**Perspektiven
der Forschung und
ihrer Förderung**

Aufgaben
und Finanzierung
1997–2001

DFG

WILEY-VCH

Oberflächenchemie

*Hans-Joachim Freund, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin*

Fragestellungen

Die Untersuchung der Eigenschaften von Grenz- und Oberflächen gehört nach wie vor zu den aktuellsten und aktivsten Forschungsgebieten der experimentellen und theoretischen Festkörperphysik und der physikalischen Chemie. Durch die Besetzung einer Schnittstelle zwischen Chemie, Physik und Materialwissenschaften hat dieses Gebiet einen besonderen Reiz. „Surface Science“ bietet die konzeptionellen und methodischen, experimentellen und theoretischen Ansätze zur Lösung physikalischer, chemischer und – in Zukunft auch – biologischer Fragestellungen. Dementsprechend liegt eine Entwicklungslinie in diesem Feld auf der Erschließung neuer Materialklassen bis hin zu komplexen Systemen, die aus mehreren, verschiedenen Materialklassen zusammengesetzt sind. Geometrische und elektronische Strukturen sind immer noch wichtige Leitlinien aktueller Forschung. Zunehmend und vermutlich in Kürze vorrangig kommen Fragen zur Dynamik der Systeme, also zu den elementaren Bewegungs- und Anregungsprozessen, hinzu. In allen Teilbereichen ist diese Entwicklung spürbar, da mittlerweile die Werkzeuge entweder schon zur Verfügung stehen oder in greifbarer Nähe sind, mit denen man die Systemdynamik schlüssig untersuchen kann. Dynamische Vorgänge werden auf verschiedenen Ebenen untersucht. Es kann sich um Fragen der Schwingungs- oder Elektronendynamik des Systems handeln, es können aber auch Fragen zur Reaktionsdynamik (im Gegensatz zur Kinetik) angegangen werden. Dynamik ist ein vielschichtiger Begriff und umfaßt eine räumliche und eine zeitliche Dimension. Die relevante Zeitkoordinate reicht je nach betrachtetem Prozeß von der Sekunde (und länger) bis hinab zur Sub-Femtosekunde und überstreicht damit 15 Größenordnungen. Die relevante Ortskoordinate umfaßt ebenfalls einen großen Bereich von etwa zehn Größenordnungen vom Millimeter bis zum Sub-Picometer.

Laser-Lichtquellen eröffnen heute Möglichkeiten zur Untersuchung von Prozessen, deren charakteristische Zeiten im Femtosekundenbereich liegen. Das Tunnelmikroskop hat wie kaum ein anderes Instrument zuvor den direkten Einblick in die räumliche atomare Dimension eröffnet. Schon vor zehn Jahren wurden die ersten „Bilder“ von Halbleiteroberflächen mit atomarer Auflösung gezeigt. In diesen Systemen liegen kovalente chemische Bindungen zwischen den Atomen vor, und dies führt zu großen Elektronendichteschwankungen (Korugation) zwischen den Atomen, die sich gut abbilden lassen. Bei Metallen dagegen ist die Abbildung wesentlich schwieriger, weil hier die Elektronen stärker delokalisiert sind und die immer vorhandene Bewegung der Atomkerne die Struktur zusätzlich „verwäscht“.

Erst durch starke Abkühlung der Probe gelingt es, die Bewegung der Teilchen soweit zu unterdrücken, daß man gute Abbildungen erhält. Will man gar

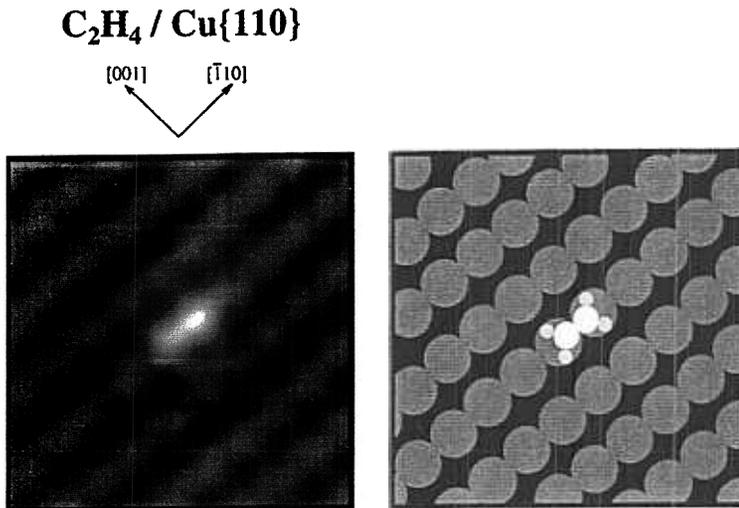


Abb. 2.9.1: Rastertunnelmikroskopische Abbildung (oben) eines einzelnen Ethenmoleküls bei 4 K, das auf einer Cu(110)-Oberfläche chemisorbiert ist. Die Helligkeitsstufen spiegeln die Topologie des Systems wider. Man erkennt deutlich die Entsprechung zum schematischen Bild rechts, in dem die Atome des Cu-Substrats als blaue und die Kohlenstoff- sowie Wasserstoffatome des Ethens als weiße und graue Kugeln dargestellt sind. Das Ethenmolekül sitzt mit seinem Mittelpunkt deutlich oberhalb des Mittelpunkts zwischen zwei Kupferatomen, wobei die Verbindungsachse der Kohlenstoffatome entlang der Reihen von Kupferatomen angeordnet ist. Diese Adsorptionsgeometrie auf einem Brückenplatz repräsentiert den Zustand geringster Energie des Systems. Das Bild stammt aus dem Arbeitskreis von Alexander M. Bradshaw, Berlin.

Moleküle, die auf Metallen adsorbiert sind, abbilden, so kommt man ohne die erwähnte Abkühlung gar nicht aus. Bei der Temperatur der Probe des flüssigen Heliums (4 K) kann man dann aber sehr schöne Abbildungen erhalten, die es auch gestatten, die Position und Geometrie der Adsorbate zu bestimmen.

Die direkte Verfolgung chemischer Reaktionen rückt immer stärker in das Zentrum des Interesses. Hier erweisen sich aber auch andere Methoden der Strukturbestimmung, wie etwa die Photoelektronenbeugung, die von Alexander Bradshaw (Berlin) und Phillip Woodruff (Warwick) vorangetrieben wurde, als wirksame Hilfsmittel. Bei der Photoelektronenbeugung nutzt man fest gebundene innere Elektronen, die durch Röntgenlicht ausgelöst werden, zur Beugung aus. Ein besonderer Vorteil ist hier, daß die strukturelle Information auch von nicht langreichweitig geordneten Proben erhalten werden kann. Eine Manipulation adsorbierter Teilchen im Sinne des „Verschiebens“ auf einer Oberfläche mit Hilfe der Tunnelspitze ist durchaus möglich, und man wird mittels solcher Techniken die Nanostrukturierung von Systemen voranzutreiben versuchen. Es wird nicht sehr viel Phantasie benötigt, um sich vorzustellen, daß dies eine enorme technische Bedeutung haben könnte. Auch wenn die direkte Beobachtung chemischer Reaktionen erst am Anfang steht, so kann man doch die Konsequenzen chemischer Reaktionen, zum Beispiel den Zerfall eines zweiatomigen

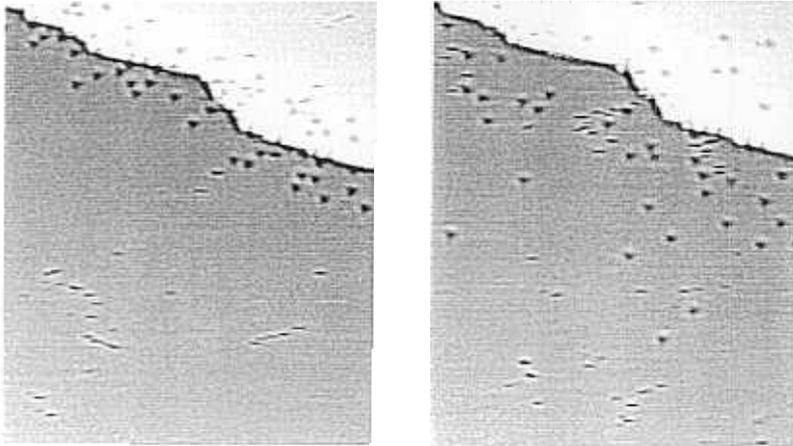
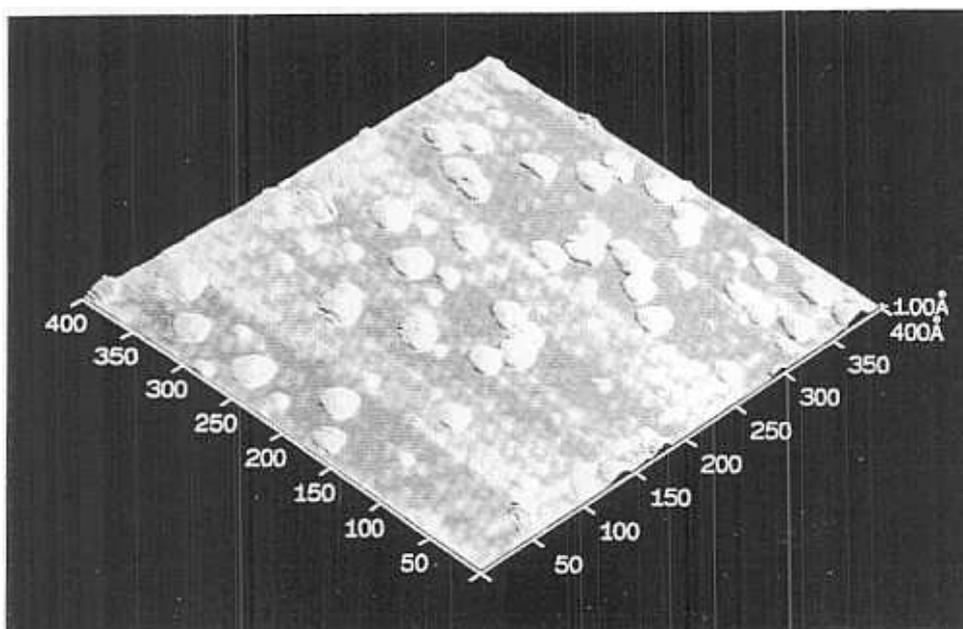
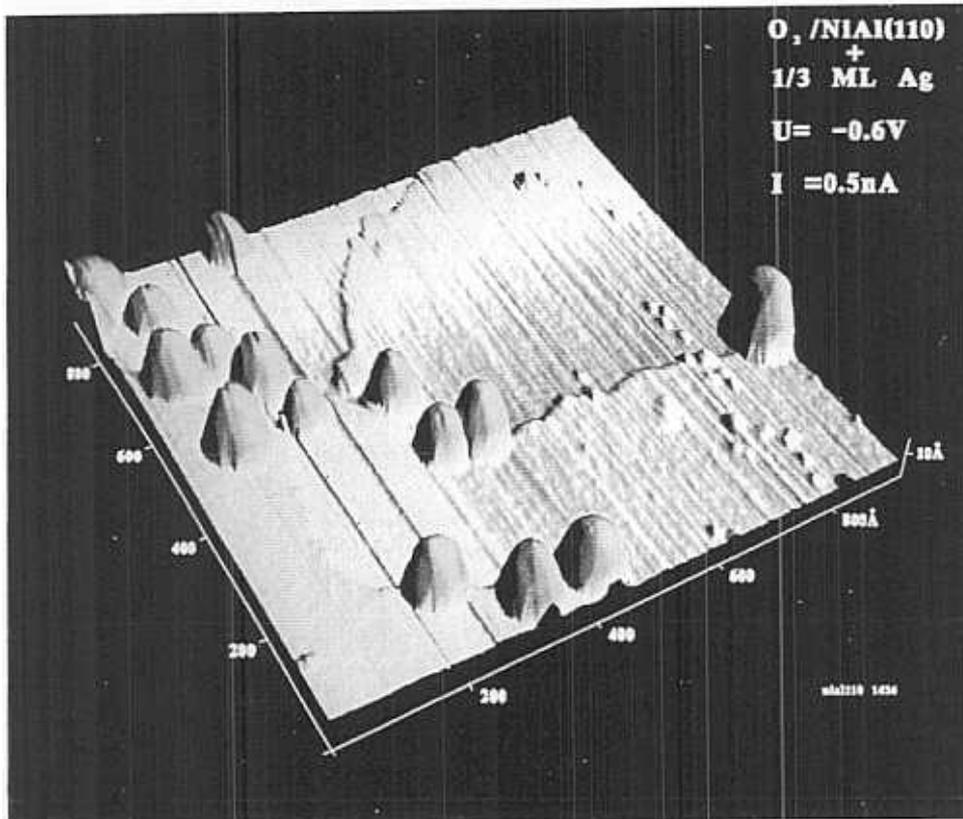


Abb. 2.9.2: Wenn Stickoxid (NO) an einer Stufe auf einer Rutheniumoberfläche dissoziiert, bilden sich Stickstoff- und Sauerstoffatome, die sich im Rastertunnelbild als schwarze, mehr oder weniger runde Erhebungen (N) und kleine Striche (O) zeigen. Die Dissoziationsprodukte diffundieren von ihrem Entstehungsort auf die Terrassen. Dabei diffundieren N und O unterschiedlich schnell. Das Bild stammt von Jost Winterlin aus dem Arbeitskreis von Gerhard Ertl, Berlin.

Moleküls wie NO, kürzlich studiert in Arbeiten von Gerhard Ertl (Berlin), in die beiden konstituierenden Atome mit dem Rastertunnelmikroskop abbilden und aufgrund der möglichen zeitaufgelösten Beobachtung auch zurückschließen, an welchem Ort der Oberfläche die Reaktion stattgefunden haben muß. Seit langer Zeit wird vermutet, daß strukturelle Irregularitäten an Oberflächen, sogenannte Defekte – das können Stufen zwischen Terrassen von Atomen oder einzelne fehlende Atome (Lücken) usw. sein – besonders intensiv mit adsorbierten Molekülen wechselwirken und daher diejenigen Zentren an Oberflächen sind, an denen zum Beispiel eine Dissoziationsreaktion initiiert wird. Durch die rastertunnelmikroskopische Abbildung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion eröffnet sich die Möglichkeit, gleichsam zu „sehen“, an welcher Stelle der Oberfläche die gebildeten Dissoziationsprodukte entstanden sein müssen. Das schnelle Aufzeichnen von Rastertunnelbildern hat gezeigt, daß Festkörperoberflächen außerordentlich dynamische Gebilde sind. Bei Raumtemperatur weisen zum Beispiel die oben angesprochenen Stufen auf Oberflächen keineswegs eine statische Struktur mit wohldefinierten Atomplätzen auf, vielmehr „adsorbieren“ und

Abb. 2.9.3 (rechts): Bei der Abscheidung von Metallen auf einem Aluminiumoxidsubstrat bilden sich, abhängig von Temperatur und Art des abgeschiedenen Metalls, unterschiedliche Inselformen aus. Die rastertunnelmikroskopischen Bilder zeigen das Wachstum großer dreidimensionaler Inseln von Ag und Pt auf Al_2O_3 . Die großen dreidimensionalen Ag-Inseln nukleieren vorwiegend an Stufen des Substrats, die Pt-Aggregate haben nur die Höhe eines Pt-Atomdurchmessers, sind relativ klein und auch auf den Substratterassen zu finden. Die Bilder stammen aus Arbeitskreisen von Henning Neddermeyer, Halle, und Hans-Joachim Freund, Berlin.

2.9 Oberflächenchemie



„desorbieren“ ständig Atome von den Stufen auf die Terrassen und lassen die Stufen „ausgefranst“ (englisch „frizzy“) erscheinen. Solche Bewegungsvorgänge sind, wie man sich leicht vorstellen kann, von immenser Bedeutung für das Verständnis der Wachstumsprozesse von und an Kristallen, die ja an den Grenzflächen selbst stattfinden müssen. In den letzten Jahren hat sich unsere Kenntnis der Wachstums- und Keimbildungsprozesse deutlich, nicht zuletzt durch die Arbeiten der Gruppen um George Comsa (Jülich) und Jürgen Behm (Ulm) vertieft, insbesondere dank der Rastertunnelmikroskopie. Dies ist nicht ohne Auswirkungen auf eine Reihe von aktuellen Fragestellungen geblieben. Stufen können auch zur Selbstorganisation von Adsorbaten genutzt werden. Organische Moleküle etwa bilden „Drähte“ entlang von Substratstufen aus, wie Eberhard Umbach und seine Gruppe kürzlich in Würzburg zeigen konnten.

2.9.2 Beziehungen zwischen Oberflächenchemie und Katalyse

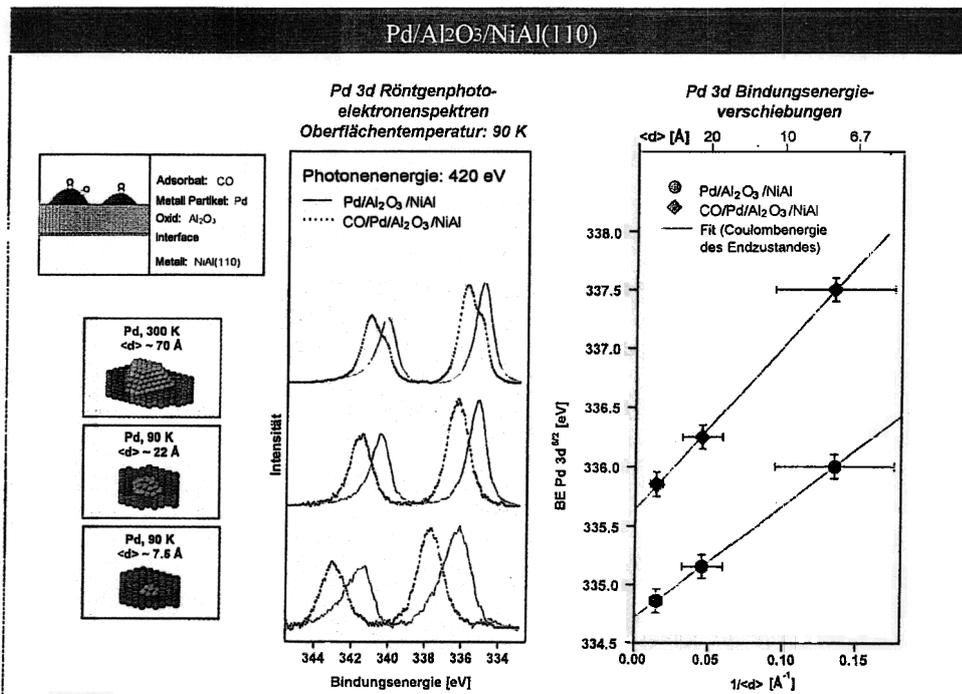
Im Zusammenhang mit der Modellierung von Katalysatoren, also Stoffen, die zur energiesparenden und umweltverträglichen Herstellung von Grundchemikalien in der chemischen Großindustrie benötigt werden, wirken viele der oben angerissenen Fragestellungen zusammen. Man muß sich vorstellen, daß solche Katalysatoren bereits recht komplexe Systeme darstellen, die aus mehreren unterschiedlichen Komponenten aufgebaut sind. Häufig befinden sich kleine, von einigen wenigen bis einigen zehn Ångström große Metallteilchen fein verteilt auf einem oft oxidischen Träger. Dieser besteht nicht selten aus einem nicht leitfähigen, strukturell manchmal undefinierten Oxid, wie Al_2O_3 , SiO_2 oder TiO_2 . Die katalytische Reaktion findet nun an den deponierten Teilchen oder an der Grenzstelle zwischen diesen Teilchen und dem Trägermaterial statt. Zur Modellierung solcher Systeme wurden verschiedene Strategien entwickelt. Zum einen verwendet man wohlstrukturierte Oxideinkristalle, auf die man Metallteilchen durch Verdampfen aufbringt, zum anderen werden dünne, sogenannte epitaktische Oxidschichten, auf die die ultradünnen Metallschichten aufgebracht werden, verwendet. Im erstgenannten Fall muß, wie von Jürgen Behm (Ulm) und seinen Mitarbeitern, zur strukturellen Charakterisierung auf die Rasterkraftmikroskopie zurückgegriffen werden, eine Methode, die sich auch bei isolierenden Proben anwenden läßt, im zweitgenannten Fall sind die Systeme dünn genug, um die Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie zu erlauben. Es wird allenthalben gefunden, daß die sich formende Morphologie des Systems außerordentlich stark von der Art des Substrats und des eingesetzten Metalls abhängig ist. Silber etwa ist bei Raumtemperatur auf Aluminiumoxid so beweglich, daß es über die Oberfläche wandert, nur an den Oberflächendefekten nukleiert und relativ wenige, recht große Partikel formt. Dagegen hat Platin eine so starke Wechselwirkung mit demselben Substrat, daß die aufgedampften Platinteilchen so, wie sie aus der Gasphase auf der Oberfläche ankommen, auch auf einer defektfreien glatten Terrasse isoliert liegen bleiben.

Diese Untersuchungen geben direkte Hinweise darauf, welche Vorkehrungen getroffen werden müssen, um bestimmte Partikelgrößen zu präparieren. Will man etwa kleine Silberpartikel darstellen, so ist es wichtig, daß das Substrat

2.9 Oberflächenchemie

genügend viele Fehlstellen aufweist, so daß die Zahl der sich bildenden Keime groß ist und die Größe der Teilchen über die Menge des angebotenen Metalls bestimmt werden kann. Bei der Präparation von Platinteilchen ist dies andererseits möglicherweise eine weniger bedeutsame Randbedingung. In jedem Fall ist die Teilchengröße ein wichtiger Parameter, der die Reaktivität des Systems gegenüber Molekülen aus der Gasphase bestimmt. Der Grund hierfür ist leicht einzusehen: In Abhängigkeit von der Zahl der beteiligten Metallatome ändern sich die elektronischen Zustände des Metallteilchens, so daß sich damit auch die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Metallteilchen und Molekülen aus

Abb. 2.9.4: Photoelektronenspektren kleiner, reiner Palladiumteilchen (—), die auf einer dünnen Al_2O_3 -Schicht deponiert wurden. Der unabhängig bestimmte mittlere Radius der Teilchen $\langle d \rangle$ ist im linken Teil der Figur angegeben. Das Signal der Pd-3d-Emissionsbanden verschiebt sich zu geringeren Bindungsenergien bei Vergrößerung des Aggregatradius. Die Verschiebung ist, wie im rechten Teil der Abbildung gezeigt, dem mittleren Aggregatradius umgekehrt proportional und ist damit in der Größenbeschränkung der Teilchen im Vergleich zu einem kompakten metallischen Material begründet. Adsorbiert man an den kleinen Teilchen Kohlenmonoxid, so erkennt man in den Photoelektronenspektren (.....) eine zusätzliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, die mit dem Ladungsübertrag aus dem Teilchen auf die CO-Moleküle zusammenhängen kann. Die Abhängigkeit vom Aggregatradius ist aber ähnlich wie beim reinen Teilchen. Bei den größten Aggregaten erkennt man, daß die Emission der Metallatome im Inneren, die ja nicht direkt mit den adsorbierten CO-Molekülen wechselwirken, nicht zusätzlich verschoben werden. Das Bild stammt von Marcus Bäumer aus der Arbeitsgruppe von Hans-Joachim Freund, Berlin.



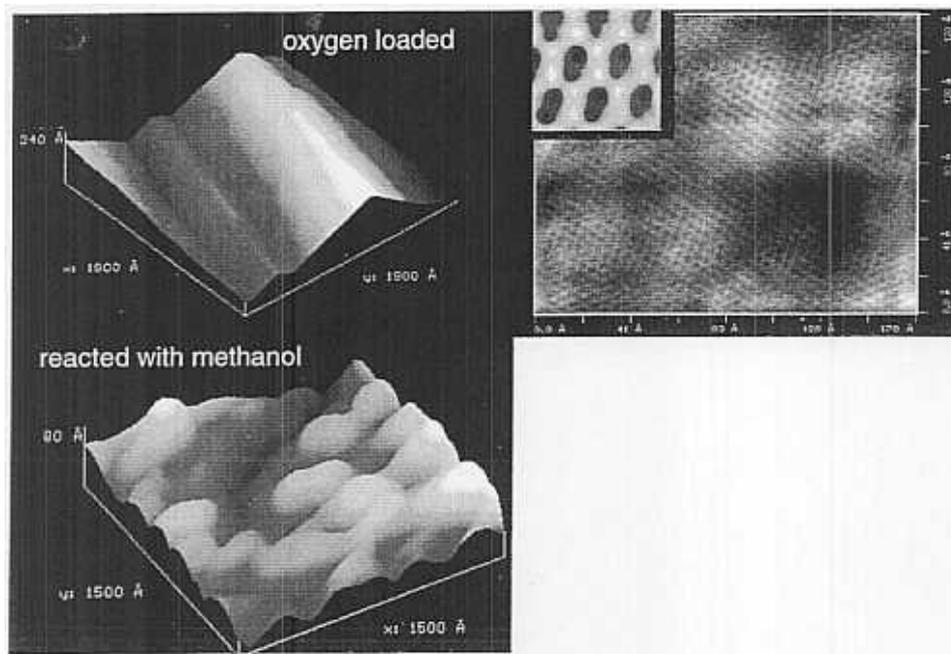


Abb. 2.9.5: Die Topologie eines Modellkatalysatorpartikels ändert sich nach Kontakt mit der zu reagierenden Substanz, in diesem Fall Methanol. Der sauerstoffbeladene Katalysator (im Teil der Figur links oben) zeigt gut ausgebildete, ebene Facetten, auf denen man atomar aufgelöste STM-Bilder aufnehmen konnte (im Teil der Figur rechts oben gezeigt). Die dunklen Stellen werden der aktiven Sauerstoffspezies zugeordnet. Nach Reaktion des Katalysators mit Methanol gemäß $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ändert sich die Topologie (wie im Teil der Figur links unten gezeigt). Das Bild stammt aus dem Arbeitskreis von Robert Schlögl, Berlin.

der Gasphase ändern müssen. Durch die Wahl der Präparationsbedingungen kann daher zum Beispiel über die Einstellung der Teilchengröße und Teilchenform die Reaktivität gesteuert werden. Es ist ein wesentliches Ziel der Modelluntersuchungen, den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität in ihren verschiedenartigen Abhängigkeiten zu erforschen. Hier sind erste Schritte gemacht; es gibt noch beliebig viel zu tun.

Während die gerade diskutierten Modelluntersuchungen den Weg vom möglichst einfachen zum komplizierten System gehen, gibt es natürlich auch Ansätze, die vom realen, technisch relevanten System ausgehen und systematische Vereinfachungen einführen, also sozusagen umgekehrt vorgehen. Auch bei dieser Vorgehensweise können Rastertunnelexperimente hilfreich sein. Ein Beispiel ist die Untersuchung von Silberteilchen in einem Katalysator zur partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd. Hier kann man, wie Robert Schlögl und seine Mitarbeiter in Berlin zeigen, die Möglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie nutzen, um morphologische Änderungen auch auf größerer als atomarer Längenskala zu verfolgen. Man findet, daß sich unter den reaktiven

Bedingungen die aktive Struktur der Partikel formiert. In günstigen Fällen kann an solchen Systemen auch atomare Auflösung erzielt werden. Hier gelingt es gar, die für einen Reaktionskanal aktive Sauerstoffspezies, die sich an der Silberoberfläche unter Reaktionsbedingungen bildet und die für die Oxidation des Methanols verantwortlich ist, abzubilden.

2.9.3 Adsorption an Oberflächen: geometrische und elektronische Struktur

Neben der Untersuchung der geometrischen, räumlichen Struktur spielt nach wie vor die Untersuchung der elektronischen Struktur und der Schwingungsstruktur der Systeme eine erhebliche Rolle. Die in den fünfziger und sechziger Jahren entwickelte Photoelektronenspektroskopie sowie die später von Harald Ibach (Jülich) soweit vorangebrachte Elektronenenergieverlust-Spektroskopie und verwandte Methoden liefern auch heute noch wichtige Informationen in diesem Zusammenhang. Dazu wird – wie bisher schon – die Entwicklung neuer hochauflösender und sehr empfindlicher Elektronenspektrometer sowie von Synchrotronlichtquellen der dritten Generation (zum Beispiel die Advanced Light Source (ALS) in Berkeley, ELETTRA in Triest sowie die hoffentlich 1997/98 in Betrieb gehende deutsche Einrichtung BESSY II) beitragen. Mit diesen Entwicklungen ist es auch gelungen, einige Aspekte der elektronischen Struktur der oben angesprochenen Katalysatorsysteme zu untersuchen. So können zum Beispiel die Ionisationsenergien von auf Trägern deponierten Metallteilchen in Abhängigkeit von ihrer Größe studiert und aus den beobachteten Änderungen Rückschlüsse auf die Wechselwirkung des Teilchens mit der Unterlage gezogen werden. In günstigen Fällen läßt die erreichbare hohe spektrale Auflösung auch die Untersuchung der inneren Struktur der deponierten Teilchen zu. Besonders interessant sind solche Fälle, bei denen die Unterschiede in den Ionisierungsenergien von Metallatomen der deponierten Teilchen, die an der Oberfläche mit adsorbierten Molekülen direkt wechselwirken können, und die Ionisierungsenergien im „Inneren“ des Teilchens hinreichend unterschiedlich sind, um den Unterschied experimentell sichtbar zu machen. Man kann dann der Frage nachgehen, wie groß ein deponiertes Teilchen sein muß, um elektronische Eigenschaften aufzuweisen, die denen des Volumens eines entsprechenden Metalls vergleichbar sind. Fragen dieser Art sind natürlich nicht nur aus dem Blickwinkel der Oberflächenchemie interessant, sondern von noch übergreifenderem Interesse, so zum Beispiel mit Blick auf Experimente an massenselektierten Teilchen in der Gasphase oder auf Fragen des Metall-Isolator-Übergangs in Schmelzen und Ähnlichem. Sicherlich ist die Entwicklung der elektronischen Struktur des Volumens eines Teilchens als Funktion der Größe eine interessante Problematik; als ebenso interessant erweist sich aber auch die Verfolgung der Entwicklung der Oberflächenstruktur.

Der Untersuchung der sogenannten elektronischen Oberflächenzustände an idealen Metalloberflächen wird schon seit langem nachgegangen. Zur Frage, wie sich diese bei sukzessiver Vergrößerung des Systems entwickeln, gibt es erst sehr wenige Ansätze. Fortschritte hat es dagegen beim Verständnis des Einflusses von Oberflächenzuständen auf die Ausbildung der Adsorptionsbindung von

Molekülen an Festkörperoberflächen gegeben. Durch systematische Studien an verschiedenen einkristallinen Substraten der besetzten elektronischen Zustände mit Photoelektronenspektroskopie und der unbesetzten elektronischen Zustände mit inverser Photoemission konnte von Erminald Bertel in München ein konsistentes Bild entworfen werden, das die Interpretation von Effekten, die auch für die Katalyse interessant sind, erlaubt. Zu diesen Effekten gehören die sogenannten Promotor- und Vergiftungseffekte. Diesen liegt die Beobachtung zugrunde, daß relativ kleine Konzentrationen elektropositiver (häufig Promotoren) oder elektronegativer (häufig Gifte) Zusätze die Reaktivität der gesamten Oberfläche beeinflussen. Als maßgeblich hierbei erweist sich, daß die elektropositiven oder elektronegativen Zusätze die Elektronendichte in den Oberflächenzuständen verändern. Die weitreichende Wirkung kommt dadurch zustande, daß in den an der Oberfläche lokalisierten Zuständen die elektronische Abschirmung einer Ladungsdichteänderung gegenüber dem Volumen stark zurückgesetzt ist und so über größere Distanzen an der Oberfläche „transportiert“ werden kann.

Im allgemeinen kann sicherlich festgestellt werden, daß die spektroskopische Untersuchung von Adsorbaten kleiner Moleküle auf Metalloberflächen zur Routine geworden ist, wenn man auch noch vielfach Überraschungen erlebt: Röntgenemissionsspektroskopie hat neue Einblicke in die Molekül-Substrat-Bindung auf Metallen gegeben. An Legierungseinkristallen werden zum Beispiel in der Gruppe von Klaus Wandelt (Bonn) interessante Adsorptionsexperimente durchgeführt, die neue Einblicke in den von Katalytikern als Ensembleeffekt bezeichneten Vorgang erlauben. Hierbei ist die Frage nach dem Einfluß der lokalen chemischen Zusammensetzung des Adsorptionsplatzes wesentlich. Höchstauflösende infrarotspektroskopische Untersuchungen bei tiefer Temperatur an physisorbierten Systemen, die im Arbeitskreis von Joachim Heidberg in Hannover durchgeführt wurden, zeigen für Wasserstoffmoleküle – adsorbiert auf Kochsalzeinkristallen – unterschiedliche Bindungsenergien für ortho- und para-Wasserstoff. ortho- H_2 liegt dabei im Rotationszustand $J = 1$ und para- H_2 im Rotationszustand $J = 0$ vor. In den letzten Jahren ist zur Gewißheit geworden, was schon lange vermutet wurde: Die Deduktion des Adsorptionsplatzes allein aus schwingungsspektroskopischen Daten ist im allgemeinen nicht möglich, wie mittels Strukturbestimmungsmethoden nachgewiesen wurde.

Strukturbestimmung spielt immer noch eine große Rolle in der Oberflächenchemie, vielleicht auch deshalb, weil man noch ein gutes Stück von der Genauigkeit der Bindungslängenbestimmung entfernt ist, die durch Anwendung der Röntgenbeugung im allgemeinen in der Chemie gang und gäbe ist. Die Bemühungen um den Einsatz der Röntgenbeugung in der Oberflächenchemie sind in vollem Gange und beginnen, erste Früchte zu tragen. Zunehmend besteht der Wunsch, lokale strukturelle und spektroskopische Information zu kombinieren. Auch hier bietet die Rastertunnelmikroskopie Perspektiven. Die Rastertunnelspektroskopie, bei der man den Tunnelstrom als Funktion der angelegten Spannung bestimmt und daraus Rückschlüsse auf die lokale elektronische Struktur zieht, stellt eine Möglichkeit dar. Es muß sich zeigen, ob andere Optionen, wie etwa die Untersuchung der durch den Tunnelprozeß induzierten inelastischen Prozesse, die sich in Photonenemission und/oder Elektronenemission zei-

2.9 Oberflächenchemie

gen, zu noch interessanteren Experimenten führen werden. Auch in Zukunft wird nicht auf Elektronenbeugungsverfahren zur Strukturbestimmung verzichtet werden können, weil gerade hier die neuen Analyseverfahren (Stichwort Tensor-LEED) und verbesserte experimentelle Ansätze, wie sie von Klaus Heinz und Klaus Müller in Erlangen entwickelt wurden, zur Erfassung der dynamischen Anteile große Fortschritte gebracht haben.

Auch experimentell führen die ständige Verkleinerung der zur Beugung verwendeten Elektronenströme sowie effizientere Detektorsysteme zu praktisch vernachlässigbarer Störung des Adsorbats, selbst bei hochempfindlichen Systemen. Ein besonders schönes Beispiel wurde von Dietrich Menzel (München) und seinen Mitarbeitern publiziert, nämlich die Untersuchung der Adsorption von Wasser auf einer glatten Ruthenium-Oberfläche. Hier kann man mit der Beugung langsamer Elektronen einen strukturellen Isotopeneffekt nachweisen, wenn die Adsorption von H_2O und schwerem Wasser (D_2O) verglichen wird. Während die Adsorption schweren Wassers zu einer vollkommen kommensuraten, an die Struktur der metallischen Unterlage adaptierten Struktur führt, geschieht dies bei der Adsorption von H_2O nicht. Durch die Wechselwirkung mit dem Substrat werden unterschiedliche Bindungslängen induziert, die sich bei H_2O so auswirken, daß die in der Adsorbatlage induzierte Spannung größer ist als bei D_2O . Diese Spannung wird über den Einbau von Fehlstellen in der H_2O -Schicht abgebaut, wodurch eine ideale Strukturierung nicht mehr möglich ist.

Wasseradsorbate sind in verschiedener Hinsicht interessant. Sie verknüpfen in gewisser Weise die Oberflächenchemie mit der Elektrochemie. Da viele elektrochemische Prozesse in wäßriger Lösung ablaufen, fällt es nicht schwer, sich vorzustellen, welche Bedeutung die Kenntnis der Struktur der Wasseradsorptionsschichten in diesem Forschungsbereich hat. Natürlich darf man nicht vergessen, daß elektrochemische Prozesse an einer flüssig/fest-Grenzfläche ablaufen und sich durch die Anwesenheit der flüssigen Phase Strukturänderungen einstellen werden. Zumindest als Bezugssystem sind auch hier Ultrahochvakuum-Untersuchungen dennoch unentbehrlich, wie in Deutschland früh, zum Beispiel von Dieter Kolb in Ulm, erkannt wurde. Im übrigen hat in den letzten zehn Jahren eine immense Entwicklung eingesetzt, die die Nutzung allein optischer Verfahren für die Untersuchung oberflächenchemischer Verfahren vorantreibt. Es handelt sich um lineare und nichtlineare optische Verfahren, über die noch zu sprechen sein wird. Sie sind besonders gut geeignet, auch dynamische Aspekte zu berücksichtigen, weil laserbasierte Verfahren, wie oben angesprochen, Kurzzeituntersuchungen bis in den Femtosekundenbereich gestatten. Hinzu kommt, und hier schließt sich wieder der Kreis zur Elektrochemie, daß optische Methoden die Untersuchung von Grenzflächen zwischen kondensierten Phasen gestatten. Dies wird in Zukunft ein Forschungsschwerpunkt werden, zu dem die „klassische“ Oberflächenchemie zentral beitragen kann.

2.9.4 Von der Dynamik an Oberflächen zur Selbstorganisation

Während sich die bisherigen Bemerkungen im wesentlichen auf strukturelle Aussagen – neben geometrischer auch elektronische Struktur – konzentriert haben, soll im folgenden die direkte Untersuchung der Dynamik angesprochen werden. Nicht nur die oben schon erwähnten Lasermethoden, auch „klassische“ Untersuchungsmethoden haben hier in den letzten Jahren Entscheidendes beigetragen. Die Arbeiten von Jan Peter Toennies in Göttingen haben über die He-Streuung ein recht vollständiges Bild der Dynamik einzelner CO-Moleküle auf einer Kupferoberfläche geliefert. Nur ganz wenige, einzelne Kohlenmonoxidmoleküle können schon detektiert werden, und aufgrund der hohen Energieauflösung dieser Methode lassen sich die Translationsbewegungen der Moleküle über die Oberfläche, sogenannte „frustrierte“ Translationen, also eigentlich niederenergetische Schwingungen, nachweisen. Aus der Isotopenabhängigkeit dieser Schwingungsenergien ist es möglich, eine Potentialenergiefläche in der Nähe der Adsorptionsplätze unter Berücksichtigung der gleichzeitigen Kippung und longitudinalen Versetzung des Moleküls anzugeben. Damit werden sehr wichtige experimentelle Daten erzielt, die für ein Zusammenspiel von Experiment und Theorie von entscheidender Bedeutung sind. Es ist sicherlich nicht übertrieben, wenn festgestellt wird, daß, wenn die nahe Zukunft ein detailliertes Verständnis dynamischer Vorgänge liefern soll, es selten so auf eine direkte Kopplung zwischen Theorie und Experiment angekommen ist.

Im Bereich der Theorie sind durch die Rechnerentwicklungen in den letzten Jahren die Voraussetzungen geschaffen worden, Probleme, die für den Experimentator relevant sind, mit hinreichend akkuraten Methoden anzugehen und zu lösen. Schwierigkeiten bereitet die hohe Dimensionalität des Problems, also die Abhängigkeit von sehr vielen Parametern. Allerdings wurde kürzlich von Matthias Scheffler und seiner Gruppe in Berlin über erste sechsdimensionale Rechnungen bei der dissoziativen Adsorption von Wasserstoffmolekülen auf Palladium unter Bildung einzelner Wasserstoffatome berichtet. Bildlich kann man die Vorgänge im Sinne von Momentaufnahmen darstellen, wobei die Atome in den momentan eingenommenen Positionen eingefroren werden. Durch Aneinanderhängen der Bilder kann dann gleichsam ein Film erzeugt werden, der die dynamischen Vorgänge widerspiegelt. Man muß sich allerdings klar darüber sein, daß für die realistische Darstellung eines Vorgangs, der etwa auf der Zeitskala der Diffusion stattfindet, außerordentlich viele Bilder überlagert werden müssen. Solche Darstellungen sind daher sehr aufwendig. In der nahen Zukunft werden uns solche Visualisierungen detaillierte Einblicke gestatten und sicherlich in manchen Fällen erst die Interpretation der Experimente möglich machen.

Natürlich müssen sich die theoretischen Studien auf kleine Moleküle beziehen, die in Wechselwirkung mit Oberflächen treten. Experimentell bemüht man sich bereits, den Schritt zum größeren System, vielleicht sogar zum biologisch relevanten System, zu gehen. Selbst für große organische Moleküle gelingt es, etwa mittels He-Streuuntersuchungen, Aussagen über Bewegungsvorgänge zu erzielen. Zunehmend wird versucht, auch andere Methoden auf diese Fragestellungen anzuwenden. Prädestiniert, gerade für die Untersuchung von Diffusions-

und Rotationsbewegungen, wäre die kernmagnetische Resonanz. Leider ist deren Empfindlichkeit nicht ausreichend, um an einkristallinen Substraten zu experimentieren. Es ist aber möglich, durch die Anwendung von Spin-Markierungstechniken, wie sie in biophysikalischen Untersuchungen angewendet werden, freie Radikale in solche Systeme einzuführen und dann zu versuchen, Elektronenspinresonanz mit ihrer millionenfach höheren Empfindlichkeit anzuwenden. Dies gelingt zum Beispiel an sogenannten selbstorganisierenden Filmen von langkettigen Fettsäuren, die über die Carboxylgruppe auf einem Oxidsubstrat verankert wurden. Temperaturabhängige Elektronenspinresonanzspektren von spinmarkierten Fettsäuren auf Aluminiumoxid zeigen die Dynamik der langen Fettsäureketten beim Schmelzen. Durch Einbau der Spinmarkierung an verschiedenen Positionen in der Fettsäurekette kann die lokale Dynamik der Kette abgefragt werden. In den genannten Untersuchungen nutzt man natürlich die intern definierte Zeitskala des Experiments zum Studium der Dynamik aus. Die laserbasierten Methoden erlauben dagegen durch die Laserpulslänge definierte Echtzeituntersuchungen.

Eine wichtige Problematik, die gerade für dynamische Untersuchungen eine wesentliche Rolle spielt und der mit derartigen Echtzeituntersuchungen nachgegangen wird, ist diejenige nach der Verteilung der Energie in und nach einem elementaren Anregungsprozeß. Typische Experimente sind vom sogenannten „pump-probe“-Typ, wobei man mit einem ersten Laserimpuls zum Beispiel eine Schwingung eines Adsorbats anregt und dann mit einem zweiten Laserimpuls, zeitverzögert Piko- oder Femtosekunden später, bestimmt wird, wie die Besetzung des angeregten Zustands abnimmt. Es zeigt sich, daß die Zeiten, die das System für Energieumverteilungen benötigt, etwa im Fall der Schwingungen, stark von der Art des Bewegungsvorgangs sowie von seiner Energie abhängig sind. So findet man zum Beispiel für die innere CO-Streckschwingung eines CO-Moleküls auf einer Kupferoberfläche zwei Pikosekunden, dagegen wird für die äußere Streckschwingung des gesamten CO-Moleküls gegen die Metallunterlage ein Wert um zehn Pikosekunden bestimmt. Kürzlich ist es auch gelungen, über theoretische Rechnungen die unterschiedlichen Relaxationszeiten zu interpretieren.

Bei der Anregung eines Adsorbatsystems erzeugt man einen Zustand mit einer bestimmten Zahl von Molekülen in diesem Zustand, wobei eine feste Beziehung, man spricht von einer Phasenbeziehung, zwischen den Teilchen herrscht. Bei der Dissipation der Anregungsenergie wird zum einen die Zahl der angeregten Teilchen abnehmen, zum anderen sich aber auch die feste Phasenbeziehung aufzulösen beginnen. Beide Prozesse sind mit unterschiedlichen Relaxationszeiten verbunden, und es wird in Zukunft verstärkt versucht werden, beide Prozesse getrennt zu analysieren.

Sind die Lebensdauern von angeregten Schwingungszuständen noch relativ lang, so sinken sie für elektronisch angeregte Zustände, deren Anregung sehr viel mehr Energie benötigt, noch viel stärker ab. Erst kürzlich sind solche Studien im Arbeitskreis von Gerhard Ertl (Berlin) gelungen. Als Technik hat man hier die Zweiphotonenphotoemission verwandt, auch ein „pump-probe“-Experi-

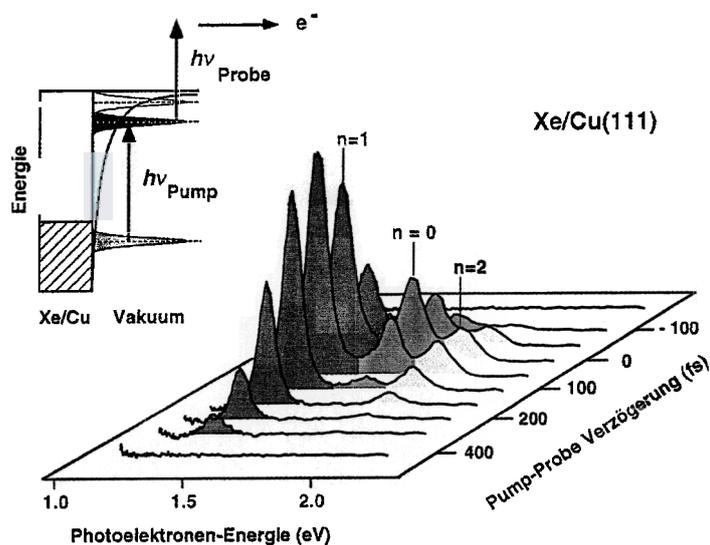


Abb. 2.9.6: Adsorbatinduzierte Erhöhung der Lebensdauer elektronischer Anregungen und zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission. Durch einen Femtosekundenlaserpuls ($h\nu_{\text{pump}}$) werden Elektronen aus besetzten (blau) in unbesetzte (rot, gelb) elektronische Zustände einer Cu(111)-Oberfläche angeregt und durch einen zweiten, zeitverzögerten Probepuls photoemittiert. Adsorption einer Monolage Xenon verringert die Wechselwirkung mit dem Substrat und erhöht die Lebensdauer, zum Beispiel für den $n = 1$ Zustand von 18 fs auf 70 fs. Man erkennt, daß die Lebensdauer, das heißt die Intensitätsabnahme bei Änderung der Pump-Probe-Verzögerung, stark von der Natur des angeregten Zustandes abhängt. Das Bild stammt von Martin Wolf aus der Arbeitsgruppe von Gerhard Ertl, Berlin.

ment. Der elektronisch angeregte Zustand wird mit dem ersten Photon erzeugt, und das System wird nach einer definierten Zeitverzögerung aus diesem angeregten Zustand heraus ionisiert. Die emittierten Elektronen werden mit einem Elektronenspektrometer registriert. Wiederum für CO-Moleküle, die auf einer Kupferoberfläche adsorbiert sind, hat man als Lebensdauer einige Femtosekunden abgeschätzt. An diesen kurzen Lebensdauern wird deutlich, daß solche Experimente nur mit Lichtquellen, die Lichtimpulse von Femtosekundenlänge erzeugen, durchgeführt werden können. In diesem Fall erzeugt die Wechselwirkung mit den Photonen Elektronenanregungen, ohne daß gleichzeitig die Gitterschwingungen, die ja viel träger sind, angeregt werden. Offensichtlich können dann für eine Energiedissipation auch nur elektronische Effekte und keine Elektron-Schwingungskopplung verantwortlich sein. Geschieht die Anregung mit Lichtimpulsen größerer Dauer, so spielen gerade die zuletzt genannten Kopplungsphänomene die entscheidende Rolle.

Eine andere Klasse von Experimenten, bei denen dies deutlich wird, sind die photonenstimulierten Desorptionsexperimente. Hier werden Adsorbate angeregt und die Bewegungsenergien desorbierender Moleküle, nach ihren Quantenzuständen aufgelöst, über Flugzeitmessungen bestimmt. Wiederum werden

2.9 Oberflächenchemie

Lasertechniken zum Nachweis eingesetzt. Vergleicht man die Desorptionswahrscheinlichkeiten von verschiedenen Substraten, so wird gefunden, daß pro Photon von Metalloberflächen sehr viel weniger Moleküle desorbieren als zum Beispiel von Nichtleiter- oder Halbleiteroberflächen. Während bei Metallen infinitesimal kleine Energien ausreichen, um Elektronen anzuregen und auf diese Weise Energie umzuverteilen, ist dies bei Halbleitern und Isolatoren aufgrund der Bandlücke nicht möglich. Die der Desorption zugrundeliegenden Mechanismen scheinen aber den bisherigen Erkenntnissen zufolge unabhängig von der Natur des Substrats zu sein. Alles deutet darauf hin, daß die Photonen Elektronen im Substrat erzeugen, die vom Adsorbat sozusagen eingefangen werden und zur Ausbildung eines Anions führen. Das damit elektronisch angeregte Adsorbat geht letztendlich durch Rückübertragung des Elektrons auf das Substrat wieder in den Grundzustand über, und dies führt zur Desorption von neutralen, aber rotations- und schwingungsangeregten Molekülen. Kürzlich gelang es, für desorbierende Kohlenmonoxidmoleküle durch Ausnutzung der Lichtpolarisation die Orientierung der Rotationsachse der desorbierenden Moleküle zu bestimmen.

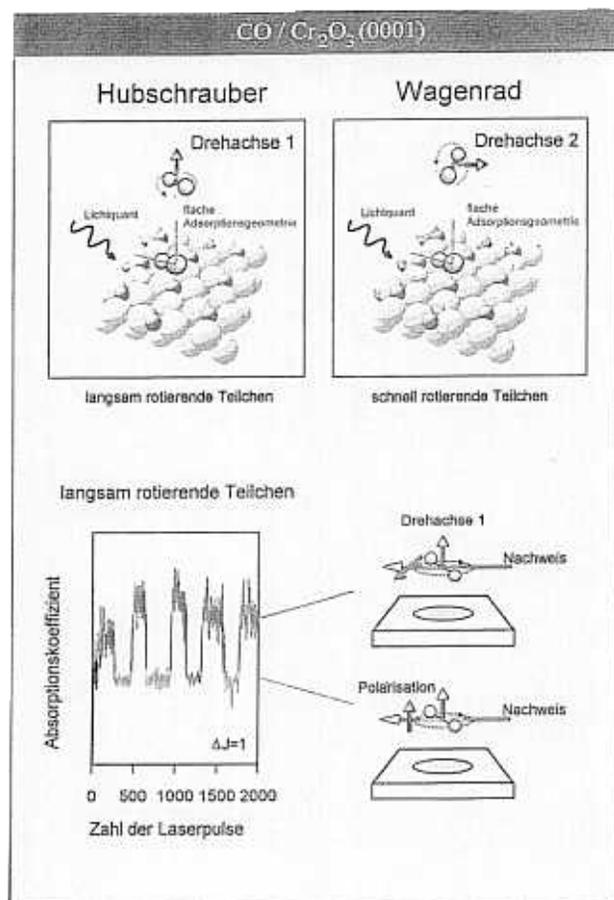


Abb. 2.9.7: Die Ausrichtung der Drehachse desorbierender Moleküle kann mittels polarisiertem Laserlicht bestimmt werden. Für ein Kohlenmonoxidmolekül, das mit seiner Achse parallel auf einem Substrat, hier auf einer $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche, adsorbiert ist, gibt es zwei Grenzfälle der Achsenorientierung. Diese werden als Wagenradbewegung (rechts oben) und als Hubschrauberbewegung (links oben) bezeichnet. Führt man Laserlicht parallel zur Oberfläche und stellt seine Schwingungsebene senkrecht zur Oberfläche, führt die Hubschrauberbewegung zu einer starken Absorption. Bei paralleler Ausrichtung der Schwingungsebene ist die Absorption reduziert (Bild unten). Das Bild stammt von Katharina Al-Shamery aus der Arbeitsgruppe von Hans-Joachim Freund, Berlin.

Zweidimensionale Abbildungstechniken erlauben zudem, die räumliche Verteilung der desorbierenden Moleküle sichtbar zu machen. Die Messung all dieser Größen trägt dazu bei, die Unsicherheit der Aussagen soweit einzuschränken, daß eine möglichst eindeutige Festlegung des Desorptionsmechanismus und der Dynamik möglich ist. Es zeigt sich aber auch, daß dies heute ohne Hilfestellung durch theoretische Untersuchungen noch nicht möglich ist. Die zukünftigen Entwicklungen auf diesem Gebiet werden daher durch die Verfügbarkeit verlässlicher Ab-initio-Potentialenergieflächen aus der Theorie immens profitieren. Diese Entwicklungen haben gerade erst begonnen.

Eine weitere wichtige Methodik, die sich in der Oberflächenchemie zu etablieren beginnt, ist die Verwendung nichtlinearer optischer Verfahren, wie etwa der Second-Harmonic-Generation und der Summen- beziehungsweise Differenz-Frequenzmischung. Für die dissoziative Adsorption von Wasserstoff an Silizium konnte durch Kopplung von Experimenten, die Ulrich Höfer in München durchgeführt hat, mit theoretischen Vorhersagen aus der Gruppe von Wilhelm Brenig (München) ein konsistentes Bild der Dissoziationsdynamik entwickelt werden. Adsorption größerer organischer Moleküle, die auch Tendenz zur Selbstorganisation zeigen, wird mittels dieser Methoden von Michael Grunze und seiner Gruppe in Heidelberg untersucht. Besonders hohes Potential haben diese Verfahren für die Untersuchung von Grenzflächen zwischen kondensierten Phasen oder zwischen einer Gasatmosphäre und einer flüssigen Phase. Ein interessantes Resultat betrifft zum Beispiel die Orientierung von Wassermolekülen an der Luft/Wasser-Grenzfläche. Hier sind Kurzzeitexperimente auch interessant, weil es gelingt, die thermische Belastung der Proben durch die hohen Laserfelder zu begrenzen. Natürlich kann aber auch die Kurzzeitinformation per se genutzt werden. Wie oben angedeutet, wird heute mittels Echtzeituntersuchungen bereits der Femtosekundenbereich erreicht. Noch wesentlich kürzere Zeiten werden über die Analyse von Zerfallsspektren nach Anregung hochenergetischer, kernnaher Elektronen zugänglich. Man stelle sich vor, es wird in einem Adsorbat ein 1s-Elektron ionisiert. Der so erzeugte hochangeregte Zustand des Systems „lebt“ etwa 0,1 oder 0,01 Femtosekunden, bevor er durch sogenannte Auger-Übergänge zerfällt. Das Auger-Spektrum kann registriert werden und gibt Auskunft über die elektronischen Wechselwirkungen im System. Findet vor dem Zerfall des hochangeregten Zustands ein Elektronentransfer vom Substrat auf das Adsorbat statt, so ändert sich das Auger-Spektrum. Dies bedeutet: Es ist möglich, diese Zerfallsspektroskopie zu nutzen, um auf einer Sub-Femtosekunden-Zeitskala Elektronentransfer zwischen Substrat und Adsorbat zu studieren. Die Resultate deuten bei stark gebundenen Adsorbaten auf vollständigen Elektronentransfer auf dieser Zeitskala hin, während schwach oder schwächer gebundene Adsorbate noch Charakteristika des Systems vor dem Elektronentransfer aufweisen. Es lassen sich also Aussagen über elementare Prozesse auf kürzesten Zeitskalen machen, wenn auch in der Oberflächenchemie die Möglichkeiten moderner spektroskopischer Methoden genutzt werden.

In der Oberflächenchemie kümmert man sich zentral um die Analyse von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen sowie um die Untersuchung der Elementarschritte bei chemischen Reaktionen. Seit längerem werden schon Molekular-

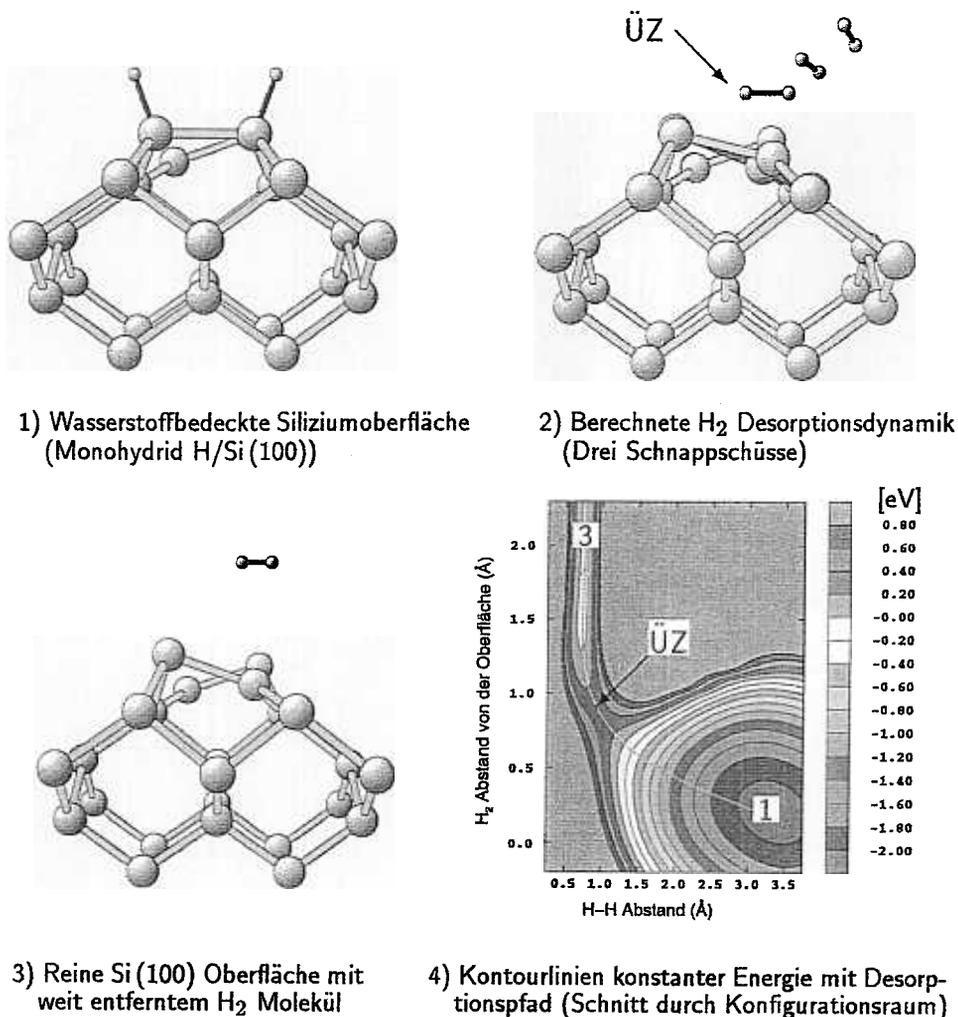


Abb. 2.9.8: Die Frage, wie dissoziiert ein Wasserstoffmolekül auf einer Si(100)-Oberfläche, kann mittels aufwendiger Ab-initio-Berechnungen geklärt werden. Die Konturlinien konstanter Energie definieren eine Fläche der potentiellen Energie, wie im Teil der Figur rechts unten (4) gezeigt. Die Ordinate zeigt den Abstand des H₂-Molekülmittelpunkts von der Oberfläche, die Abszisse den Abstand der Wasserstoffatome. Das intakte Molekül nähert sich der Oberfläche, die in einem kleinen Ausschnitt wiedergegeben wird (links unten 3), und erreicht den Übergangszustand, in dem die Si-Atome durch das H₂-Molekül ausgelenkt werden (rechts oben 2). Dann entfernen sich die Wasserstoffatome und nehmen ihre Positionen auf der hydrierten Oberfläche (links oben 1) ein. Dabei wird beträchtliche Energie gewonnen, wie man der Fehlfarbenskala der Potentialfläche entnehmen kann. Das Bild stammt aus der Arbeitsgruppe von Matthias Scheffler, Berlin.

strahltechniken eingesetzt, um hier zu Aussagen zu kommen. Wichtige Aussagen zur chemischen Kinetik sind über solche Techniken in den letzten Jahren erzielt worden. So konnte gezeigt werden, daß es eine Reihe von Reaktionen gibt, die gemäß dem sogenannten Eley-Rideal-Mechanismus ablaufen. Dabei findet die Reaktion zwischen einem adsorbierten Teilchen und einem Partner aus der Gasphase statt. Dies war eine Überraschung, da man doch lange der Meinung gewesen war, daß viele Reaktionen nach Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem beide Reaktionspartner adsorbiert vorliegen, ablaufen. Molekularstrahltechniken werden auch in der Zukunft in der Oberflächenchemie eine Rolle spielen. Natürlich liefern diese Techniken lediglich globale, gleichwohl sehr wichtige Aussagen zur chemischen Kinetik der ablaufenden Reaktion. Sie bieten den Vorteil, gut mit spektroskopischen Methoden zum Nachweis intermediär gebildeter Spezies kombinierbar zu sein. Es ist seit geraumer Zeit durch die umfangreichen Untersuchungen von Gerhard Ertl und seiner Gruppe in Berlin bekannt, daß chemische Reaktionen zu Selbstorganisationsphänomenen neigen. An Oberflächen gelang es zum ersten Mal, die räumliche Selbstorganisation bei der CO-Oxidation zeitaufgelöst abzubilden. Dabei kam die Photoelektronen-emissionsmikroskopie (PEEM) zum Einsatz, die die Bereiche unterschiedlicher Austrittsarbeit aufgrund der Adsorption von CO oder Sauerstoff bei der oben genannten Reaktion auf mesoskopischer Skala, also im Mikrometer-Bereich, abzubilden in der Lage ist. Abhängig von den äußeren Parametern der Reaktion bilden sich Muster aus, die interessante zeitliche Änderungen durchlaufen. Es

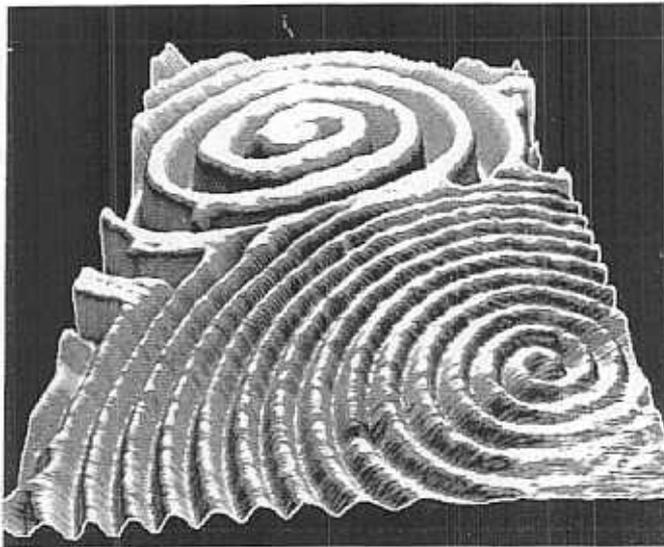


Abb. 2.9.9: Räumliche Selbstorganisation bei chemischen Reaktionen auf Oberflächen. Die Oxidation von CO mit adsorbiertem Sauerstoff zu CO_2 auf einer Platinoberfläche führt zur Bildung von Konzentrationsmustern, die je nach Reaktionsbedingungen verschiedenartig aussehen können. Die Abbildung zeigt eine mit dem Photoelektronen-emissionsmikroskop aufgenommene Konzentrationsspirale von reagierendem CO. Das Bild stammt von H.H. Rotermund aus der Arbeitsgruppe von Gerhard Ertl, Berlin.

kommt neben der räumlichen auch zur zeitlichen Strukturierung des Reaktionsablaufs. Die Konzentration des in der CO-Oxidationsreaktion erzeugten Kohlendioxids oszilliert mit einer Frequenz, die von der Wahl der Reaktionsparameter, also Druck und Temperatur, abhängig ist. Unter geeigneten Bedingungen zeigen die Oszillationen Übergänge in chaotisches Verhalten. Es gelingt, über gekoppelte, nichtlineare Differentialgleichungen die beobachteten Phänomene qualitativ zu beschreiben. Durch die Modellierung erhält man über die Beschreibung des einzelnen Phänomens hinaus grundsätzliche Einblicke in verschiedene Bereiche nichtlinearer Dynamik.

Natürlich führt die PEEM-Methode noch nicht zu einem Zugang zu den mikroskopischen Vorgängen während der Reaktion. Dies ist aber kürzlich Jochen Block in Berlin durch Feldionenmikroskopie auf einer Platinspitze gelungen. Man erkennt in atomarer Auflösung, wie die Reaktion auf bestimmten kristallographisch orientierten Flächen beginnt und sich dann über das gesamte System ausbreitet. Diese Möglichkeiten, atomare Einblicke in reagierende Systeme zu erhalten, wird in Zukunft auch das Rastertunnelmikroskop bieten.

Wie bei den oben diskutierten Fragestellungen, werden auch bei der Untersuchung der Selbstorganisation reagierender Systeme in Zukunft die Studien unter ambienten Bedingungen eine wichtige Rolle spielen. Auch hier sind am Fritz-Haber-Institut kürzlich Durchbrüche erzielt worden.

2.9.5 Ausblick

Insgesamt kann festgestellt werden, daß sich die Voraussetzungen deutlich verbessert haben, in absehbarer Zeit das in den letzten zehn Jahren immer wieder diskutierte „pressure gap“ und das ebenso wichtige „materials gap“, die eine realistische Modellierung komplexer Vorgänge auf komplexen Substraten, zum Beispiel in der Katalyse, behindert haben, zu überbrücken. Vermehrte Bemühungen in der Forschung werden hierzu beitragen. Oberflächenchemie und angewandte Bereiche wie die Katalyse und die Sensorik, aber auch die Elektrochemie, werden sich annähern. Dies kann außerordentlich fruchtbar sein.