

Expedition zwischen Physik und Chemie

Chemie-Nobelpreis 2007 an Gerhard Ertl

Helmut Knözinger und Matthias Scheffler

Gerhard Ertl, das Kind einer Handwerkerfamilie aus Bad Cannstatt, das während der letzten Kriegsjahre in die Grundschule ging, studierte nach dem Gymnasium in Stuttgart, Paris und an der LMU München Physik. An der TU München promovierte und habilitierte er. Nach Lehrstühlen für Physikalische Chemie an der Universität Hannover und an der LMU München wurde er schließlich Direktor am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin, dem er heute als Emeritus angehört. Gerhard Ertl erhält den Nobelpreis für Chemie 2007 „für seine Untersuchungen von chemischen Prozessen auf festen Oberflächen“.

Dieses Teilgebiet der Festkörperphysik bzw. der Materialwissenschaften ist von besonderer Aktualität und Bedeutung, denn die Eigenschaften moderner Materialien werden wesentlich durch die Oberfläche(n) und die daran ablaufenden atomaren und molekularen Prozesse bestimmt. Zu den technologisch bedeutsamsten Effekten zählt die durch Festkörperoberflächen hervorgerufene Beschleunigung chemischer Reaktionen (heterogene Katalyse) [1, 2]. Gerhard Ertl widmete sich der Aufklärung von Elementarschritten von Oberflächenreaktionen, wodurch er das Verständnis von katalytischen Mechanismen maßgeblich vertieft hat.

Dass Gerhard Ertl ein herausragender Wissenschaftler ist, wissen seine Kollegen schon lange, und dass er den Nobelpreis verdient hat, daran gab und gibt es keinen Zweifel. Hat sich für uns also nichts geändert? Doch! Die Tatsache, dass diese Einschätzung der „surface science community“ nun international sichtbar dokumentiert wurde, erfüllt alle mit großer Freude. Der Preis hätte schon vor vielen Jahren kommen können. Die



Fritz-Haber-Institut der MPG (Michael Wesemann)

Abb. 1 Gerhard Ertl am 10. Oktober, kurz nach der Verkündung des Nobelpreises bei einer spontanen Feier mit allen Mitarbeitern des Fritz-Haber-Instituts.

Auszeichnung zum jetzigen Zeitpunkt spiegelt auch das hohe aktuelle Potenzial dieses Forschungsfeldes in der Grundlagenforschung und für gegenwärtige und zukünftige Technologien wider.

Grundlagenforschung in der Oberflächen- und Grenzflächenwissenschaft ist hochgradig interdisziplinär. Sie überspannt Physik, Chemie, Biophysik, Geo-, Atmosphären- und Umweltwissenschaften, Materialwissenschaften, chemische Verfahrenstechnik und mehr. Die unzähligen bekannten Oberflächenphänomene sind nicht nur wissenschaftlich interessant, sondern auch von erheblicher Bedeutung für nahezu alle modernen Technologien, wie z. B. für elektronische, magnetische und optische Bauelemente, Sensorik, Katalysatoren, Schmiermittel, Wärmedämmschichten, Schutz gegen mechanische Kratzer, Korrosion und Rissbildung. Direkt gesagt: Das detaillierte Verständnis der elementaren Prozesse an Oberflächen ist notwendig, um die neuen Technologien, auf denen unser Lebensstil und der Reichtum unserer Gesellschaft basieren, zu

unterstützen und weiter zu entwickeln. Dieses gilt natürlich auch für den Riesenmagnetowiderstand, für dessen Entdeckung Peter Grünberg und Albert Fert den Nobelpreis für Physik 2007 erhalten.

Ein Physiker erhält den Chemie-Nobelpreis

Warum erhält ein Physiker den Nobelpreis für Chemie? Die Gesetze der Physik, insbesondere der Quantenmechanik, der Thermodynamik und der Statistischen Mechanik, bestimmen die Eigenschaften von Oberflächen. Die ursächlichen mikroskopischen Abläufe sind z. B.

- Adsorption von Atomen oder Molekülen aus der angrenzenden Phase auf der Oberfläche,
- Aufbrechen von Bindungen,
- Herstellung neuer Bindungen,
- Diffusion entlang der Oberfläche oder von der Oberfläche in das Volumen des Festkörpers,
- Reaktionen und Bildung neuer Moleküle und die
- Desorption von Atomen und Molekülen von der Oberfläche in die angrenzende Phase.

Dies sind offensichtlich chemische Prozesse, die Gerhard Ertl mit einer Vielzahl komplexer und hoch empfindlicher physikalischer Messmethoden mit hoher Orts- und Zeitauflösung untersucht hat. Viele Aspekte sind heute verstanden, wesentlich durch Ertls Arbeiten und durch seine beispielgebende systematische Arbeitsweise. Viele Phänomene bleiben aber noch unverstanden und damit weiterhin eine Herausforderung für die experimentelle und theoretische Grundlagenforschung.

Aus Gerhard Ertls beeindruckendem Spektrum von Forschungsarbeiten seien zwei Themen beispielhaft erwähnt, die auch für die Entscheidung des Nobel-Komitees vorrangig waren:

Prof. Dr. Helmut Knözinger ist am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München, Butenandtstraße 5–13, 81377 München;
Prof. Dr. Matthias Scheffler ist Direktor am Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4–6, 14195 Berlin-Dahlem, und Vorsitzender des DPG-Fachverbands Oberflächenphysik.

- Wie verläuft die Bildung von Ammoniak (NH_3) aus Wasserstoff und dem Stickstoff der Luft?
- Wie wechselwirken O_2 und CO mit Oberflächen von Modellkatalysatoren, und wie wird CO an der Oberfläche oxidiert, um CO_2 zu bilden?

Die Ammoniak-Synthese unter der Lupe

Im Jahr 1909 zeigte Fritz Haber, wie sich Ammoniak (NH_3) aus N_2 und H_2 unter Verwendung verschiedener Katalysatoren herstellen lässt. Bereits vier Jahre später begann die industrielle Produktion bei der BASF mit einem im Wesentlichen aus Eisenpartikeln bestehenden Katalysator (wichtige Entwicklungen von Carl Bosch und Alwin Mittasch). Dieser Prozess ist zurzeit noch immer einer der wichtigsten, die auf der heterogenen Katalyse beruhen, und zugleich ein wesentlicher Schritt für die industrielle Herstellung von Düngemitteln.

Noch vor 30 Jahren war umstritten, wie die katalytische Hydrierung, $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$, abläuft: Wie wird N_2 auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert? Als N_2 -Molekül oder dissoziativ als zwei N-Atome? Da N_2 eines der stabilsten Moleküle ist, erschien es einigen Wissenschaftlern unwahrscheinlich, dass eine Metalloberfläche diese starke molekulare Bindung aufbrechen könnte.

Ein realer Katalysator ist komplex und besteht aus kleinen Teilchen, oft mit Abmessungen von nur wenigen Nanometern Länge, die

auf einem polykristallinen Trägermaterial abgeschieden sind. Die genaue Struktur und Zusammensetzung der Katalysatorpartikel und des Trägermaterials ist jedoch im Allgemeinen unbekannt. Deshalb war es notwendig, zunächst sauber definierte Modellsysteme zu entwerfen, die aber trotz ihrer relativen Einfachheit wesentliche Eigenschaften des realen Katalysators aufweisen. Solche Modellsysteme existieren in Form von Oberflächen entsprechender Einkristalle.

Gerhard Ertl untersuchte daher die diversen atomaren Prozesse an sauber definierten Einkristalloberflächen. Fast alle Methoden der sich damals entwickelnden Oberflächenphysik ließen (und lassen) sich allerdings nur im Ultrahochvakuum (UHV) einsetzen. Für das Modellsystem, die Eisenoberfläche, gelang es Gerhard Ertl mit seinen Mitarbeitern, in mehreren Arbeiten ab 1977 zweifelsfrei zu zeigen, dass N_2 auf der sauberen Oberfläche gespalten und atomar adsorbiert wird. Auch konnte er die genaue Position dieser Stickstoffatome auf der Eisenoberfläche bestimmen.

Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen läuft das industrielle Haber-Bosch-Verfahren allerdings bei einer Temperatur von über 400°C und einem Druck von ca. 250 bar ab – also mehr als zehn Größenordnungen über dem Druck im UHV. Im Hinblick auf diese „pressure gap“-Problematik hat Ertl Oberflächen kommerzieller Katalysatoren untersucht und daran die Gültigkeit der an reinen

Einkristalloberflächen gewonnenen Ergebnisse im Wesentlichen nachgewiesen.

Gerhard Ertl gelang es, die in Abb. 2 skizzierten Reaktionsschritte zu bestätigen, die als eine mögliche Option schon früher diskutiert worden waren. Er bestimmte sogar die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Schritten. Etwa 70 Jahre nach der Entdeckung durch Haber war damit der grundlegende Mechanismus der Haber-Bosch-Synthese erklärt [3]. Ausgehend von Ertls Energiediagramm gelang es dann, die Ammoniaksynthese unter realen industriellen Bedingungen zu modellieren [4, 5]. Die geschickte Kombination einer beeindruckenden Zahl experimenteller Methoden, Vergleiche mit verschiedenen Isotopen und Untersuchungen der zeitumgekehrten Reaktionsschritte sind bis heute beispielgebend. Gleichwohl gibt es noch immer wichtige offene Fragen, denn der reale Katalysator wird unter Betriebsbedingungen sicher eine deutlich andere Oberflächenzusammensetzung haben, als wir bisher annehmen. In diesem Zusammenhang werden derzeit neue Experimente entworfen, neue Apparaturen und neue theoretische Verfahren entwickelt.

Auch das zweite Beispiel, die Oxidation von Kohlenmonoxid, $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, an Katalysatoroberflächen, ist von hoher industrieller Bedeutung; ein wichtiges Beispiel ist die Reinigung der Autoabgase von giftigem CO . Im Unterschied zur Ammoniaksynthese

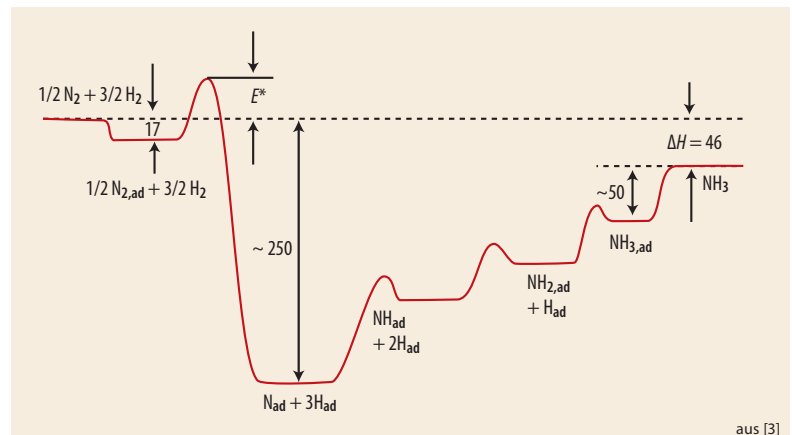
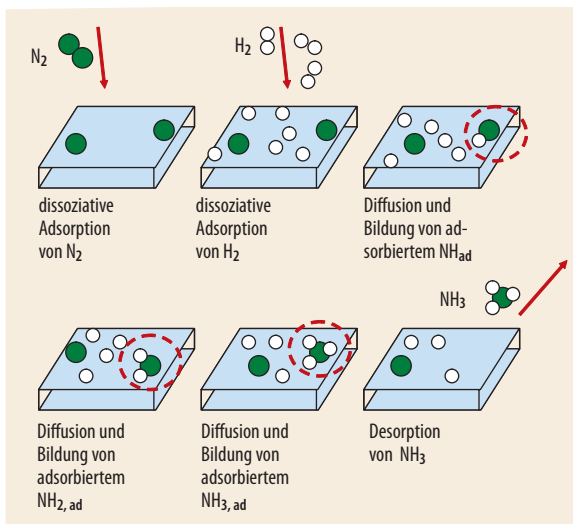


Abb. 2 Die katalytische Bildung von Ammoniak läuft in einzelnen Schritten ab (links). Der Katalysator ist notwendig,

um die Energiebarriere E^* bei der Spaltung des N_2 -Moleküls zu überwinden (alle Energien in kJ/mol).

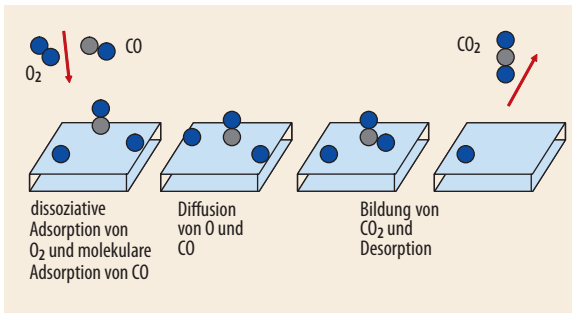


Abb. 3 Die einzelnen Schritte der katalytischen Oxidation von CO zu CO_2 .

ist bei der Oxidationsreaktion das Reaktionsprodukt (CO_2) energetisch deutlich günstiger als die Summe der Reaktanden. Dennoch läuft die Reaktion in der Gasphase nicht ab, da sie nach den Auswahlregeln der Spinierhaltung verboten ist: CO und CO_2 haben einen Gesamtspin Null, und der Spin von O_2 ist $S = 1$. Wenn aber O_2 zunächst dissoziativ auf einer geeigneten Oberfläche adsorbiert wird, dann kann ein ebenfalls adsorbiertes CO-Molekül mit einem O-Atom reagieren und CO_2 bilden (Abb. 3).

Verblüffende Musterbildung

Bei einigen Substraten traten zeitliche und räumliche Oszillationen bei der CO_2 -Bildung auf (z. B. [6–8]). Die Variation der Partialdrücke von O_2 und CO oder der Temperatur führt zu unterschiedlichen Frequenzen, unterschiedlichen räumlichen Strukturen und auch Chaos. Für diese Untersuchungen verwendeten Ertl und Mitarbeiter ein spezielles Photoelektronenemissionsmikroskop (PEEM), mit dem sich die lokale Austrittsarbeit mit räumlicher Auflösung bestimmen lässt (Abb. 4).

Angetrieben wird diese Musterbildung davon, dass sich die unbedeckte (110)-Oberfläche von Platin in eine „missing row“-Struktur umordnet, die sog. (1×2) -Phase, bei der jede zweite Reihe von Platinatomen an der Oberfläche fehlt. Die Atome an der Oberfläche nehmen damit eine deutlich andere periodische Ordnung ein als die Atome im Kristallvolumen. Da die Zahl der Nachbaratome an der Oberfläche deutlich von der der Atome im Volumen abweicht, wird durch eine solche Umordnung ein Teil der Bindungsenergie der gebrochenen Bindungen wiedergewonnen und

damit die Energie erniedrigt. Dies ist ein typisches Phänomen von Oberflächen und reflektiert, dass Oberflächen eher als neuartige Materialien zu betrachten sind, deren Eigenschaften sich oft erheblich von dem unterscheiden, was über Volumenkristalle bekannt ist.

Das Besondere an dieser (1×2) -Phase ist nun, dass die Adsorption geringer Mengen von CO die Rekonstruktion aufhebt. Weniger als eine halbe Monolage an CO reicht bereits, dann kehrt die Oberfläche in die Volumenstruktur (1×1) zurück. Auf dieser unrekonstruierten (1×1) -Oberfläche ist aber die Adsorptionswahrscheinlichkeit von Sauerstoff um 50 % höher als auf der (1×2) -Phase. Sauerstoff adsorbiert somit vermehrt und oxidiert das adsorbierte CO zu CO_2 , welches die Oberfläche verlässt. Sobald die CO-Konzentration unter einen kritischen Wert (ca. 0,3 Monolagen CO) sinkt, bildet sich wieder die (1×2) -Phase, auf der die O_2 -Adsorption weniger effizient verläuft – die CO-Adsorption gewinnt erneut die Oberhand. Und so beginnt der nächste Kreislauf. Das Zusammenspiel von Adsorption, Rekonstruktion und Reaktion führt zu dem verblüffenden nicht-linearen Verhalten in Abb. 4.

Solche Phänomene haben Gerhard Ertl und Mitarbeiter an verschiedenen Oberflächen untersucht und am Beispiel der Reaktion an Platinoberflächen auch gezeigt, wie sich dieses nicht-lineare Verhalten nicht nur nachweisen, sondern auch steuern und kontrollieren lässt (z. B. [6–8]). Diese eleganten Arbeiten machen deutlich, wie Vereinfachung und geschickte Kontrolle es erlauben, komplexe Phänomene zu untersuchen und übergeordnete physikalische Ursachen herauszuarbeiten.

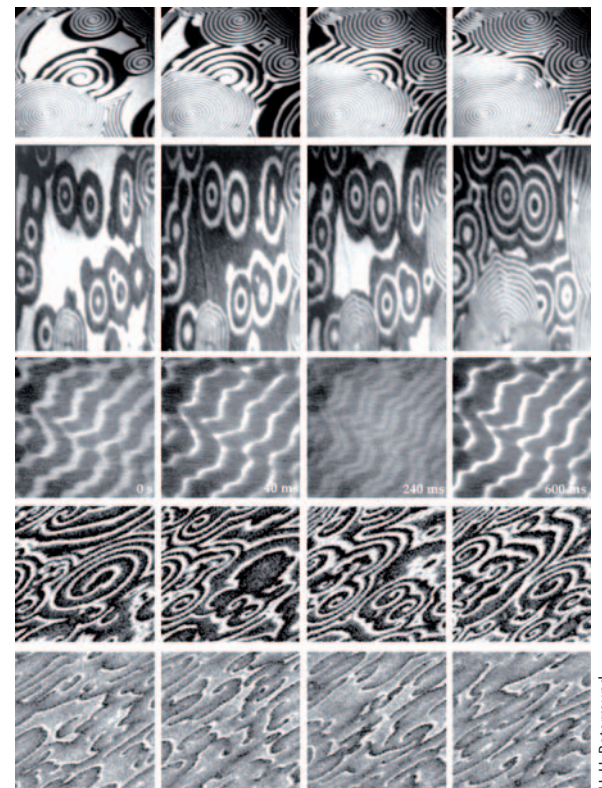


Abb. 4 Bei der Reaktion $CO + O \rightarrow CO_2$ entstehen auf der Pt(110)-Oberfläche räumlich zeitliche Muster (von oben): Spiralen, Zielscheiben, stehende Wellen, Spiralturbulenz und Turbulenz. Hell (dunkel) sind die Bereiche, in denen CO (atomarer Sauerstoff) adsorbiert ist. Die Ausschnitte sind jeweils $300 \mu m$ breit.

H. H. Rotermund



Abb. 5 Gerhard Ertl am Cembalo.

vor Ort abzufackeln, könnte man es dann direkt in flüssigen Treibstoff überführen.

Neben diesen beiden, nur skizzierten Beispielen aus der umfangreichen wissenschaftlichen Arbeit Gerhard Ertls seien die faszinierenden Untersuchungen ultraschneller Prozesse an Oberflächen in den Neunzigern genannt (z. B. [9]). Unter Ausnutzung der modernen Femtosekunden-Lasertechnologie gewähren diese Experimente Einsichten in die Elektronendynamik während der Anregung mit Photonen und in den Energietransport bei Adsorbatanregungen.

Durch konkrete, aufregende Ergebnisse hat Gerhard Ertl die Oberflächenwissenschaften und die Katalysatorforschung weltweit geprägt. Er hat mehr als 700 Arbeiten publiziert, und die Liste seiner Auszeichnungen ist zu lang, um sie hier aufzählen zu können. Zugleich hat er der wissenschaftlichen Gemeinschaft in vielfältiger Weise gedient. Erwähnt sei hier nur das Amt des Vize-Präsidenten der DFG, das er von 1995 bis 2001 innehatte.

Erfolgsgeheimnis Motivation

Gerhard Ertl ist ein großartiger, verantwortungsbewusster Wissenschaftler, dessen Begeisterung für seine Forschungsarbeiten sich kein Hörer seiner Vorträge entziehen kann. Diese Eigenschaften machten ihn auch zu einem unter Studenten hoch geschätzten Lehrer. Seine Vorlesungen wurden stets als „mitreißend“ und „inspirierend“ bezeichnet. Sie waren „eingängig“,

da Gerhard Ertl auch komplexe Zusammenhänge überschaubar darzustellen wusste, gemäß den Worten von Einstein: „Man soll die Dinge so einfach wie möglich darstellen, aber nicht einfacher“. Auf diese Weise hat Gerhard Ertl viele angehende Chemiker und Physiker für die Physikalische Chemie und die Katalyse begeistert und motiviert. Er hat immer wieder betont, dass Motivation die maßgebliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Forscherkarriere sei. Von seinen Mitarbeitern hat er stets Motivation, Leistung und Selbstständigkeit eingefordert, ihnen dabei aber auch viele Freiheiten gelassen. Mit seinem unter den Mitarbeitern wohl bekannten Ausspruch „Sie schaffen das schon“ hat er sein Vertrauen in deren Können zum Ausdruck gebracht.

Gerhard Ertl ist eine beeindruckende Persönlichkeit und ein wunderbarer Mensch. Bei Gesprächen hört er interessiert und aufmerksam zu und gibt dem Gesprächspartner das Gefühl, ihm wichtig zu sein. Kommt man mit persönlichen Problemen, ist er stets hilfsbereit mit Rat und Tat.

Gleichzeitig ist Gerhard Ertl ein geselliger Mensch, der eine gute Mahlzeit, ein kühles Bier oder einen Tropfen schönen Weines schätzt und zu genießen weiß. So sind Gäste im Hause Ertl stets willkommen. Gelegentlich kann man dann auch Gerhard Ertls Kochkunst genießen, z. B. bei einem Gericht mit Pilzen, die er selbst in der Umgebung seines Wochenendhauses in Bayern gesammelt hat.

Ein vielseitig beschäftigter Mann wie Gerhard Ertl findet in der Regel kaum Zeit für längere Urlaubsaktivitäten. Allerdings hat er zwei Wochen im September jeden Jahres reserviert für einen Urlaub mit seiner Frau Barbara. Diese Zeit ist unantastbar und wird auch nicht für Vortragseinladungen geopfert. Beliebte Reiseziele waren in der Vergangenheit Lanzarote, Elba, in neuerer Zeit England und, nicht zu vergessen, das heiß geliebte San Gimignano in der Toskana.

Seine große Leidenschaft ist die Musik, und er ist selbst ein ausge-

zeichneter Klavier- und Cembalo-spieler (Abb. 5). Seine Begleitung wurde stets bei Hausmusiken und kleineren Feiern des Fritz-Haber-Instituts geschätzt. Als Student hatte er seine Studiengebühren und Lebenshaltungskosten teilweise durch das Spielen von Tanzmusik abgedeckt. Seine große Musikliebe gilt heute Mozart, von dem er eine CD-Sammlung sämtlicher Werke besitzt. Seit seiner Emeritierung dringen gelegentlich Mozartsche Klänge aus seinem Büro. Seit einigen Jahren kann man Gerhard Ertl auch bei öffentlichen Konzerten erleben, z. B. im Konzerthaus Berlin am Gendarmenmarkt. Für das Konzert am 13. 12. 2007 (Camille Saint-Saëns, Weihnachtsoratorium, und Georg Friedrich Händel, Weihnachtsteil aus „Messias“) wird nun allerdings dringend Ersatz gesucht, da er an diesem Tag noch bei der Nobelpreiszeremonie in Stockholm sein wird.

- [1] G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp (Hrsg.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (1997); und G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth und J. Weitkamp (Hrsg.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2008), in Druck
- [2] G. Ertl und H.-J. Freund, *Physics Today* **52**, 32 (1999)
- [3] G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol. A1*, 1247 (1983)
- [4] L. M. Aparicio und J. A. Dumesic, *Top. Catal.* **1**, 233 (1994)
- [5] P. Stoltze und J. Nørskov, *Top. Catal.* **1**, 253 (1994)
- [6] R. Ihmbühl und G. Ertl, *Chem. Reviews* **95**, 697 (1995)
- [7] M. Kim, M. Bertram, M. Pollmann, A. v. Oertzen, A. S. Mikhailov, H. H. Rotermund und G. Ertl, *Science* **292**, 1357 (2001)
- [8] G. Ertl, *Adv. Catal.* **45**, 1 (2000)
- [9] M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl, *Science* **285**, 1042 (1999)

OTTO-HAHN-MEDAILLE

Bereits im Juni entschied das Kuratorium des Otto-Hahn-Preises, diesen gemeinsamen Preis der Stadt Frankfurt, der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) und der DPG an Gerhard Ertl zu vergeben. Der Festakt fand am 27. November in der Frankfurter Paulskirche statt.