

# Atomare Struktur auf Katalysatoroberflächen

J. Osterwalder, Zürich

## Zusammenfassung

Die moderne Oberflächenphysik und -chemie kennt heute verschiedene Messmethoden, welche einen tiefen Einblick in die Struktur an Oberflächen gewähren, bis hin zu den Positionen der Oberflächenatome. Am Beispiel der heterogenen Katalyse soll aufgezeigt werden, wieso solche mikroskopische Erkenntnis relevant ist für das Verständnis von makroskopischen Oberflächeneigenschaften. Als Illustration soll die Struktur einer halben Monolage Gold auf einer Platin(110)-Oberfläche dienen, welche mit Hilfe der relativ neuen Methode der Photoelektronenbeugung untersucht wurde.

## Atomic Structure on Catalyst Surfaces

*In modern surface science there are a number of analytical techniques that provide a detailed view of the structural arrangement of atoms at surfaces. Heterogeneous catalysis serves as a clear example for why such microscopic information is relevant for understanding many macroscopic properties of surfaces. As an illustration, the structure of half a monolayer of gold on a platinum (110) surface is shown as determined by means of x-ray photoelectron diffraction, which is a recently developed surface structural technique.*

## 1 EINLEITUNG

Ein Stück festes Material, z. B. ein Würfel aus Eisen, setzt sich typischerweise aus  $10^{23}$  Atomen pro Kubikzentimeter zusammen. Von diesen sind weniger als  $10^{16}$  Atome in direktem Kontakt mit der «Aussenwelt». In diesem Beitrag möchte ich kurz illustrieren, wie diese wenigen Oberflächenatome, die also nur ca. 0,1 Millionstel der Gesamtzahl Atome ausmachen, verschiedene Wechselwirkungen des Materials mit seiner Umgebung entscheidend beeinflussen. Im weiteren möchte ich eine neue Messmethode vorstellen, welche eine sehr detaillierte Untersuchung der kristallinen Struktur innerhalb dieser Oberflächenschicht gestattet. Anhand eines anschaulichen Beispiels aus der heterogenen Katalyse soll das Zusammenspiel von mikroskopischer Struktur und makroskopischem katalytischem Verhalten aufgezeigt werden.

## 2 OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN

Der Begriff der Oberfläche lässt sich nicht unabhängig von der physikalischen Fragestellung definieren. Abb. 1 zeigt für einige wichtige Materialeigenschaften, welche mit der Materialoberfläche assoziiert werden, wieviele Atomlagen für das charakteristische Verhalten massgeblich sind (HENZLER & GÖPEL, 1991). Optische Eigenschaften, wie etwa die Farbe eines Gegenstandes, sind durch eine Oberflächenschicht bestimmt, welche mit der Eindringtiefe des Lichtes zusammen-

hängt, d. h. im Bereich von  $1000\text{Å}$ . Bei der Korrosion von Eisen findet eine fortschreitende reaktive Zersetzung der Oberfläche statt, welche immer tiefer ins Material eindringt. Eine Passivierung von metallischen Werkstoffen erreicht man z. B. durch spontane Anreicherung der Oberflächenschichten mit einem wenig reaktiven Metall durch sogenannte Oberflächensegregation. Bei einigen Phänomenen, wie etwa der Benetzbarkeit einer Oberfläche, oder der elektronischen Austrittsarbeit, d. h. der minimalen Energie, welche man aufwenden muss, um ein Elektron aus dem Material zu entfernen, sind wirklich die äussersten 1–3 Atomlagen alleine bestimmend. Ganz eindeutig in diese Kategorie einzuordnen ist auch die heterogene Katalyse (SOMORJAI, 1994), welche z. B. in den Katalysatoren unserer Autos dafür sorgt, dass schädliche Verbrennungsprodukte wie Kohlenmonoxid (CO) in weniger problematische Stoffe umgewandelt werden. Eine solche Reaktion soll im folgenden etwas ausführlicher diskutiert werden, um den Einfluss der Oberfläche auf die katalytische Aktivität und Selektivität zu illustrieren.

## 3 KATALYTISCHE VERBRENNUNG VON KOHLENMONOXID

Das wesentliche Element eines katalytischen Prozesses ist das Aufbrechen von chemischen Bindungen in Molekülen. CO und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) reagieren in der Gasphase praktisch

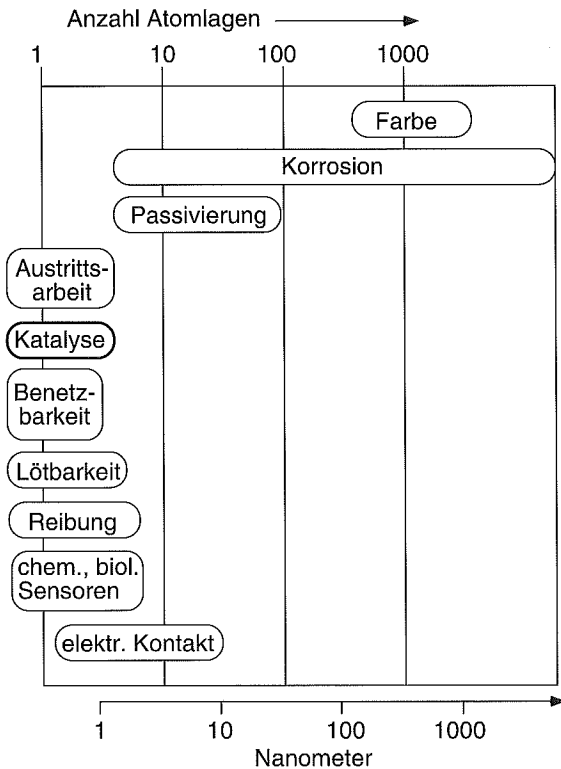


Abb. 1. Relevante Tiefenbereiche für einige wichtige Eigenschaften von Materialoberflächen.

Fig. 1. Thickness of the surface region which is relevant for a few important surface properties of solids.

nicht miteinander: Obwohl die Oxidation von CO zu Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) stark exotherm ist (-283 kJ/mol), muss zuerst die starke Bindung des O<sub>2</sub>-Moleküls aufgebrochen werden, womit jedes zur Verfügung stehende O-Atom 249 kJ/mol «kostet». Hier tritt der Katalysator in Funktion: Auf vielen Metalloberflächen adsorbieren O<sub>2</sub>-Moleküle dissoziativ, d. h. sie werden in zwei Sauerstoffatome zerlegt, welche je eine oder mehrere Bindungen zu Metallatomen der Oberfläche machen. Diese Sauerstoffatome können dann ohne grössere Energiebarriere mit adsorbierten CO-Molekülen zu CO<sub>2</sub> reagieren.

Die Anforderungen an eine Katalysatoroberfläche unter chemischen Prozessbedingungen sind hoch: O<sub>2</sub>-Moleküle sollen mit hoher Haftwahrscheinlichkeit dissoziativ adsorbiert werden und als Atome von Bindungsplatz zu Bindungsplatz diffundieren können. CO sollte molekular über eine Kohlenstoff-Metall-Bindung adsorbieren und ebenfalls diffundieren können, wodurch eine rasche CO<sub>2</sub>-Bildung erfolgen kann mit darauffolgender Desorption. Im weiteren soll die Oberfläche resistent sein gegenüber «Vergiftungseffekten» durch Fremdatome, was z. B. durch irreversible Beset-

zung von Bindungsplätzen mit Schwefelatomen geschehen kann. Bei vielen chemischen Reaktionen mit verschiedenen möglichen Reaktionsprodukten ist auch die Selektivität des Katalysators für einen bestimmten Reaktionsweg von entscheidender Bedeutung.

## 4 EXPERIMENTE AN MODELLOBERFLÄCHEN

Bevor wir uns ein mikroskopisches Bild der Katalysatoroberfläche und deren Wechselwirkung mit Gasmolekülen machen können, müssen wir uns vor Augen führen, wie eine reale Oberfläche überhaupt aussieht. Ein Stück eines metallischen oder keramischen Werkstoffes, welche die wichtigste Klasse von technisch verwendeten Katalysatoren ausmachen, besteht i.a. aus mikrometergrossen kristallinen Körnern (Abb. 2a-c). Was uns aus molekularer Sicht interessiert, sind die Oberflächen der einzelnen Körner, auf welchen die Atome schön periodisch angeordnet sind (Abb. 2c, d). Von vielen Materialien kann man grosse Körner züchten mit Dimensionen von mehreren Millimetern. Auf den Oberflächen dieser sogenannten Einkristalle lassen sich wohldefinierte Experimente durchführen, die für reale Oberflächen weitgehend repräsentativ sind. Man nützt bei solchen Proben einfach aus, dass die atomare Anordnung auf einer bestimmten Schnittfläche über Millimeter-Distanzen völlig gleichartig ist. Wenn man also z. B. CO-Moleküle auf diese Fläche adsorbiert, kann man davon ausgehen, dass diese alle mit der gleichen Orientierung im Raum stehen. Daraus ergibt sich die Basis für makroskopische Messmethoden, welche im allgemeinen eine Mittelung irgendeiner Messgrösse über typischerweise ein paar Quadratmillimeter machen. Eine solche Methode ist die Photoelektronenbeugung, oder «x-ray photoelectron diffraction» (XPD), die im Abschnitt 5 etwas genauer diskutiert wird und die direkte Information über Bindungswinkel und Distanzen zwischen Oberflächenatomen liefert.

Das Studium molekularer Prozesse auf wohldefinierten Einkristalloberflächen erfordert eine kontrollierte Umgebung, wie sie nur unter Ultrahochvakuum-(UHV)Bedingungen, d. h. bei Drücken im Bereich von 10<sup>-10</sup> mbar erreicht werden kann. Diese Umgebung verhindert, dass eine z. B. durch Ionenätzen atomar sauber gereinigte Fläche durch Restgasatome sofort wieder «kontaminiert» wird. Bei derart niedrigen Drücken hat man oft über mehrere Stunden Zeit, die atomare Struktur der sauberen Fläche zu untersuchen, oder die Bindungsgeometrie eines adsorbierten Moleküls, nachdem eine definierte Menge davon in der Gasphase über ein Feindosierventil in die Vakuumkammer eingelassen wurde.

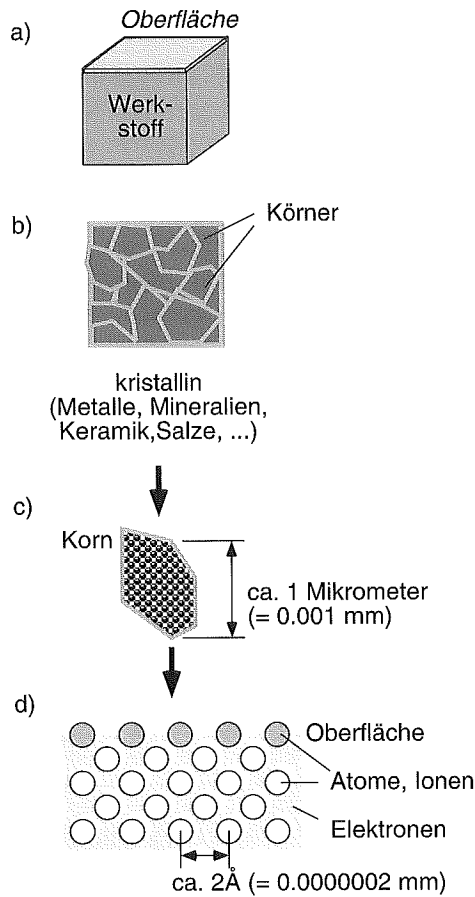


Abb. 2. Ein typischer Werkstoff (a) besteht aus kristallinen Körnern (b), deren Grösse oft im Bereich von Mikrometern liegt. Innerhalb eines Kornes liegt das Material in hochgeordneter kristalliner Form vor (c), weshalb Materialoberflächen auf mikroskopischer Skala geordnete Oberflächen aufweisen (d).

Fig. 2. A typical polycrystalline material (a) is composed of micrometer-size grains (b). Within each grain the solid is present in a highly-ordered crystalline form (c). Consequently, solid surfaces exhibit well-ordered surfaces on a microscopic scale (d).

Woher weiss man nun, ob die an solchen Modelloberflächen gefundenen Resultate relevant sind für reale Oberflächen unter Prozessbedingungen, wo ein Gemisch von verschiedenen Kristallflächen vorliegt und viele Imperfektionen die regelmässige Anordnung der Oberflächenatome stören, sowie wesentlich höhere Gasdrücke auftreten? Diese Frage lässt sich nur teilweise beantworten. Sicher ist, dass selbst bei technischen Werkstoffen die Zahl der verschiedenen Kristallflächen gering ist. Imperfektionen auf einzelnen Kristallflächen, wie etwa atomare Stufen und Kanten, spielen in der Katalyse eine grosse Rolle. Deren genaue Wirkungsmechanismen bilden heute ein wichtiges Thema in der aktuellen Katalysatorforschung (SOMORJAI, 1994). Ebenso gibt es heu-

te erste Versuche, das sogenannte «pressure gap» zu überbrücken, d. h. die Druckabhängigkeit der molekularen Prozesse von UHV bis zu typischen Prozessdrücken von ein paar Bar zu studieren, wobei vor allem optische Methoden eingesetzt werden (ROTERMUND et al., 1995).

## 5 PHOTOELEKTRONENBEUGUNG

Die Photoelektronenspektroskopie (HÜFNER, 1995) wird seit ca. 40 Jahren zur quantitativen chemischen Oberflächenanalyse verwendet. Photoelektronen sind angeregte Elektronen, welche durch Absorption eines Röntgenlichtquantums aus einer Festkörperoberfläche emittiert werden (Abb. 3a). Bei Verwendung von monochromatischer Röntgenstrahlung, d. h. Strahlung mit einer definierten Wellenlänge, erhält dabei jedes gemessene Elektron denselben Energieübertrag, so

## Photoelektronenspektroskopie

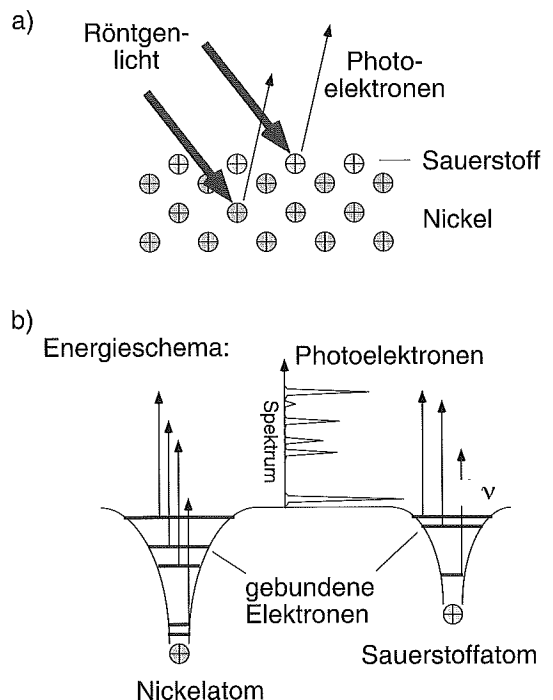


Abb. 3. In der Photoelektronenspektroskopie wird die Probenoberfläche mit Röntgenlicht beschienen, worauf Photoelektronen emittiert werden (a). Das Spektrum dieser Elektronen ist ein Abbild der gebundenen Energieeigenwerte und liefert damit Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche (b).

Fig. 3. In photoelectron spectroscopy, the surface of the sample is exposed to x-rays, leading to the emission of photoelectrons (a). Their spectrum reflects the energy levels of the bound electron states and provides thus information on the chemical composition of the surface.

dass das Photoelektronenspektrum ein mehr oder weniger getreues Abbild des Spektrums der an den Atomen gebundenen Zustände ist (Abb. 3b). Da die entsprechenden Bindungsenergien spezifisch sind für das emittierende Atom, lassen sich also gemessene Linien direkt den Elementen zuordnen, welche auf der Probenoberfläche vorhanden sind. Die Oberflächenempfindlichkeit rührt davon her, dass die angeregten Elektronen im Festkörper höchstens zwei bis drei Nanometer weit kommen, bevor sie durch Stossprozesse Energie verlieren und damit aus der charakteristischen Spektrallinie verschwinden. Nur die äussersten Atomlagen lassen sich also auf diese Weise beobachten. Das Auftreten von bestimmten Linien im Spektrum sagt uns also, welche chemischen Elemente auf der Oberfläche vorliegen. Aus den relativen Linienintensitäten lassen sich weiter die entsprechenden Konzentrationen auf ein paar Prozent genau bestimmen. Was uns hier aber besonders interessiert, ist, dass man aus der Winkelverteilung einer Linienintensität auch etwas über die Kristallstruktur der oberflächennahen Schichten und die Bindung von adsorbierten Molekülen lernen kann.

Die quantenmechanische Streutheorie ergibt eine erfolgreiche Beschreibung dieser Winkelverteilungen, indem sie die angeregten Elektronen als kugelförmige Teilchenwelle ansetzt, welche an den Nachbaratomen gestreut wird (FADLEY, 1992). Die Messung sieht dann das Interferenzbild dieser Kugelwelle mit allen gestreuten Wellen. Eine Vereinfachung ergibt sich bei der Interpretation solcher Daten dadurch, dass die Streuung der Kugelwelle an jedem Atom stark nach vorne gerichtet ist (Abb. 4a). Für emittierende Atome unterhalb der ersten Atomlage ergeben sich daher charakteristische Intensitätsmaxima in Richtung darüberliegender Atome (Abb. 4b). Misst man Photoelektronen aus adsorbierten Molekülen, z. B. durch Auswählen einer Kohlenstofflinie (C 1s) aus CO-Molekülen adsorbiert auf einer Metalloberfläche, so deutet ein Intensitätsmaximum die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungsrichtung an, woraus sich direkt die Molekülorientierung ablesen lässt (Abb. 4c).

Solche Photoelektronenbeugungsmuster werden gemessen, indem der Probenkristall in feinen Schritten gedreht wird, so dass die Richtung der mit Hilfe eines winkelauflösenden Detektors gemessenen Elektronen den ganzen Raumwinkel über der Probenoberfläche abfährt (Abb. 5). Vor jedem Schritt wird eine oder mehrere Photoemissionslinien gemessen und deren Intensitäten als Graustufe auf ein stereographisches Abbild des Raumwinkels aufgezeichnet. Dadurch erhält man charakteristische Beugungsmuster, welche die erwähnte direkte Information über die atomare Anordnung enthalten.

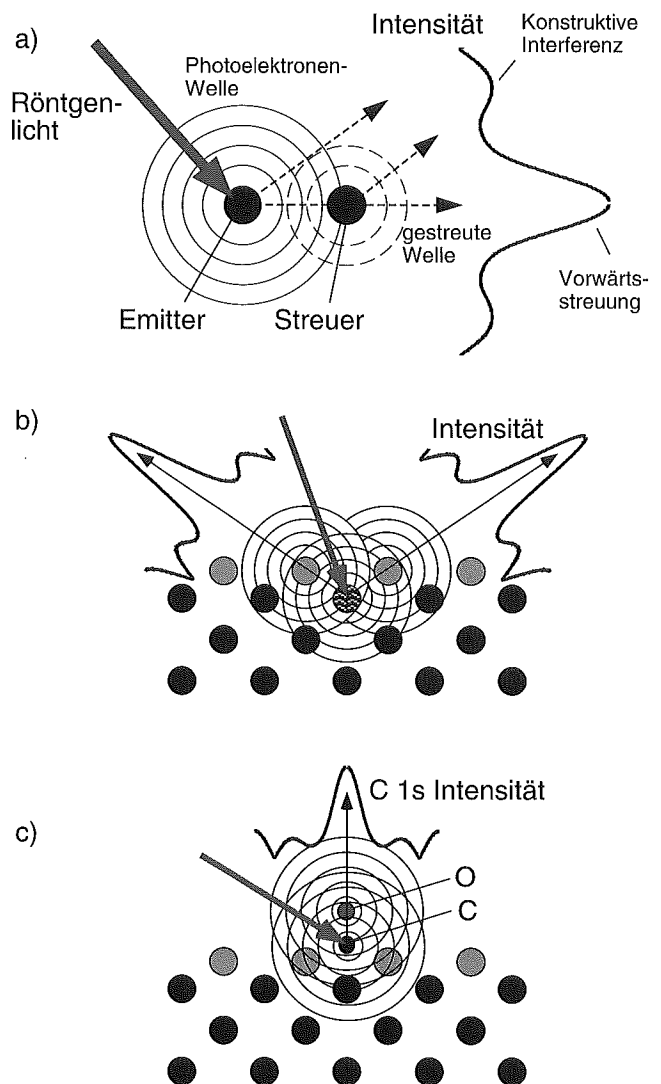


Abb. 4. (a) Prinzip der Photoelektronenbeugung: Der Emittierer absorbiert ein Röntgenlichtquant und emittiert eine kugelförmige Teilchenwelle von Photoelektronen. Diese Welle wird an einem Nachbaratom gestreut, was zu einem starken Intensitätsmaximum in Vorwärtsrichtung, sowie zu destruktiven und konstruktiven Interferenzen führt. – (b) Emittieratome unterhalb der Probenoberfläche zeigen charakteristische Vorwärtsstreumaxima. – (c) Streuung innerhalb eines CO-Moleküls kann ausgenutzt werden zur Bestimmung der Molekülorientierung.

Fig. 4. (a) Mechanism of photoelectron diffraction: The emitter absorbs an x-ray photon and emits a spherical particle wave of photoelectrons. This wave is scattered at a neighbouring atom, thus producing a strong forward-scattering maximum as well as features due to destructive and constructive interference. – (b) Emitter atoms in subsurface positions produce characteristic forward-scattering maxima. – (c) Intramolecular scattering is exploited for finding the orientation of adsorbed CO molecules.

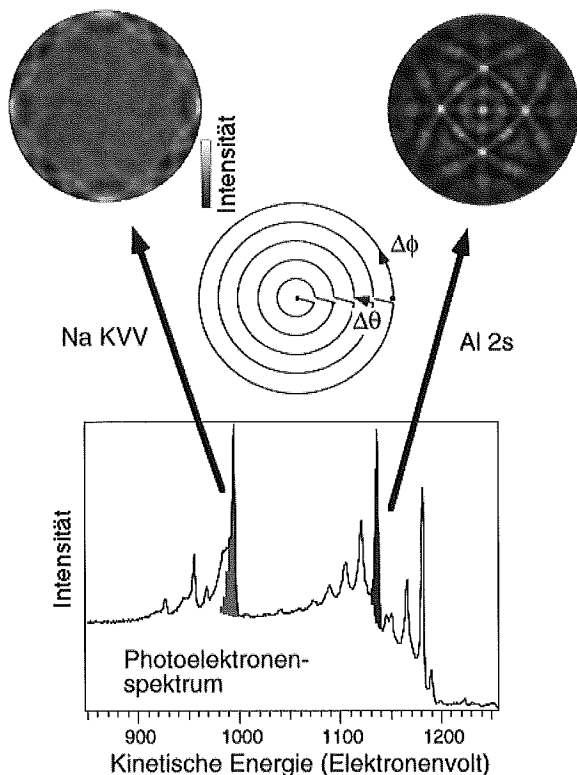


Abb. 5. Messprozedur zur Erzeugung von Photoelektronenbeugungsbildern: Aus dem Spektrum werden geeignete Linien der Elemente ausgewählt. Die entsprechenden Intensitäten werden als Funktion des Azimutalwinkels  $\phi$  für eine Reihe von Polarwinkeln  $\theta$  gemessen und als Graustufen auf eine stereographische Projektion aufgetragen, welche damit die Winkelverteilung der Photoelektronen zeigt. Das Beispiel zeigt eine Messung für eine halbe Monolage von Natrium auf einer Aluminium-(001)-Fläche.

Fig. 5. Measuring procedure for recording photoelectron diffraction patterns: Core levels of specific elements are selected within the spectrum. Their intensities are measured as a function of azimuthal angle  $\phi$  for a series of polar angles  $\theta$ . These numbers are presented as grey scale values in a stereographic projection which thus shows the angular distribution of these photoelectrons. The figure gives an example of half a monolayer of Na on an Al(001) surface.

## 6 BEISPIEL: GOLD AUF PLATIN

Als Beispiel für die überraschende Vielfalt und Komplexität von Oberflächeneffekten in der Katalyse sei die «Veredelung» von Platinoberflächen mit Gold aufgeführt. Schon vor 15 Jahren wurde gezeigt, dass das Aufdampfen von nur einer Monolage Gold auf eine Pt(100)-Oberfläche<sup>1</sup> die Reaktionsrate für die Bildung von Benzol ( $C_6H_6$ ) aus Zyklohexen

( $C_6H_{10}$ ) über dieser Fläche um einen Faktor 5 erhöht, während weiteres Aufdampfen die Reaktion stark unterbindet (SACHTLER et al., 1980). Das bemerkenswerte dabei ist, dass Goldoberflächen selbst überhaupt keine katalytische Aktivität zeigen. Zu jener Zeit konnte über die Gründe dieser Aktivitätszunahme nur spekuliert werden. Die Photoelektronenbeugung bietet jetzt die Möglichkeit, die mikroskopische Struktur einer solchen Gold-Platin-Oberfläche zu untersuchen. Wir wählten dafür die etwas offenere Pt(110)-Oberfläche aus.

In Abb. 6a ist eine saubere Pt(110)-Oberfläche abgebildet, welche also einen Schnitt parallel zu den (110)-Ebenen der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur von Platin ent-

### Struktur von Gold auf Platin

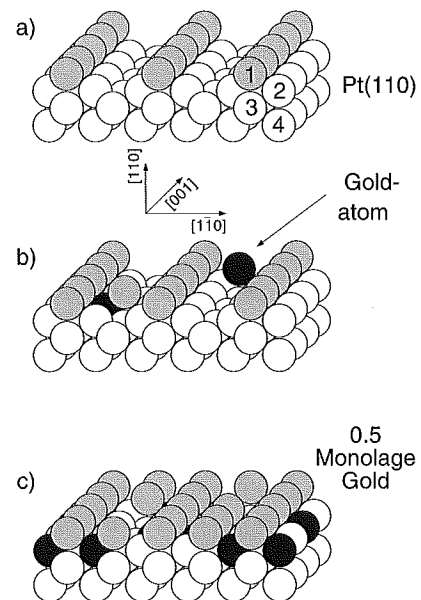


Abb. 6. Schematische Darstellung der Struktur einer sauberen Platin-(110)-Oberfläche (a). Die atomaren Lagen sind durchnummeriert. Die Kristallrichtungen sind ebenfalls angegeben. – (b) und (c) zeigen die gefundene Einlagerung von Goldatomen in die zweite Lage mit gleichzeitigem Auffüllen der atomaren Tröge durch herausgelöste Platinatome.

Fig. 6. Schematic view of the structure of clean Pt(110) (a). The atomic layers are numbered, and crystal directions are indicated. In (b) and (c) the penetration of deposited Au atoms into the second layer, as suggested by the photoelectron diffraction data of Fig. 7, is shown. Replaced Pt atoms occupy the troughs of the (1x2) «missing row» reconstruction.

<sup>1</sup> Pt(100) und Pt[001] bzw. (110) und [011] sind Bezeichnungen für bestimmte Kristallebenen und -richtungen mit den Koordinaten 1, 0 und 0 bzw. 1, 1 und 0 (vgl. auch Abb. 6). Nähere Details in STUCK et al., 1994.

spricht. Diese Modelloberfläche wurde in den letzten zwei Jahrzehnten mit Hilfe verschiedener Messmethoden genau charakterisiert, und es ist heute gesichert, dass die erste Atomlage derart rekonstruiert ist, dass von den charakteristischen Atomreihen entlang der [001]-Richtung jede zweite fehlt (Abb. 6a, GRITSCH et al., 1991). Man nennt diese Art der Umgruppierung von Oberflächenatomen deshalb eine Pt(110)-(1x2)-«missing row»-Rekonstruktion<sup>2</sup>, welche für Platin (110) offenbar den energetisch günstigsten Zustand darstellt. Es ist klar, dass die dadurch gebildeten atomaren Tröge ganz spezifische Bindungsplätze für auftreffende Moleküle anbieten. Man darf hier aber nicht von der Vorstellung ausgehen, dass sich die Oberfläche beim Adsorbieren eines Moleküls starr verhält. Es wird aus neuesten Experimenten immer klarer, dass das System Oberfläche – Molekül als Gesamtes betrachtet werden muss, welches den Zustand geringster Energie einzunehmen sucht. Dabei kann die Oberfläche auch ohne weiteres «weich» sein, d. h. durch die Wechselwirkung mit adsorbierten Molekülen kann diese (1x2)-Rekonstruktion durch lokale Umverteilung von mehreren Atomen aus einer Reihe in benachbarte Tröge aufgehoben werden, was vor kurzem bei der CO-Adsorption auf Pt(110) gefunden wurde (GRITSCH et al., 1989).

Wie reagiert nun diese Pt(110)-Fläche, wenn wir ein paar Goldatome aufbringen? Dazu schauen wir uns gleich das Resultat eines Photoelektronenbeugungs-Experiments an (Abb. 7, STUCK et al., 1994). Hierbei wird sofort ein grosser Vorteil dieser Methode offenbar: Obwohl wir nur eine halbe Monolage Gold auf der Platinfläche deponiert haben, können wir aus dem Photoemissionsspektrum genau diejenigen Elektronen herausgreifen, welche von Goldatomen emittiert wurden, also z. B. Au 4f Photoelektronen<sup>3</sup>. Das gemessene Beugungsbild zeigt im wesentlichen vier helle Intensitätsmaxima und etwas schwächere Feinstrukturen, welche allesamt die Symmetrie der Pt(110)-Oberfläche aufweisen. Letzteres ist sofort erkennbar durch Vergleich mit dem Beugungsbild von Pt 4f Photoelektronen (Abb. 7b), welches auf derselben Probe gemessen wurde. Die für uns wichtigste Information steckt aber in den vier dominanten Maxima und in deren genauen Positionen. Wie in Abschnitt 5 erwähnt (Abb. 4b), besagt allein schon die Präsenz solcher Vorwärtsstreumaxima, dass sich Goldatome mehrheitlich unterhalb der ersten Lage befinden. Zur genauen Identifikation der Goldplätze wurden quantenmechanische Streurechnungen durchgeführt, um die Streubilder für substitutionelle Plätze in der

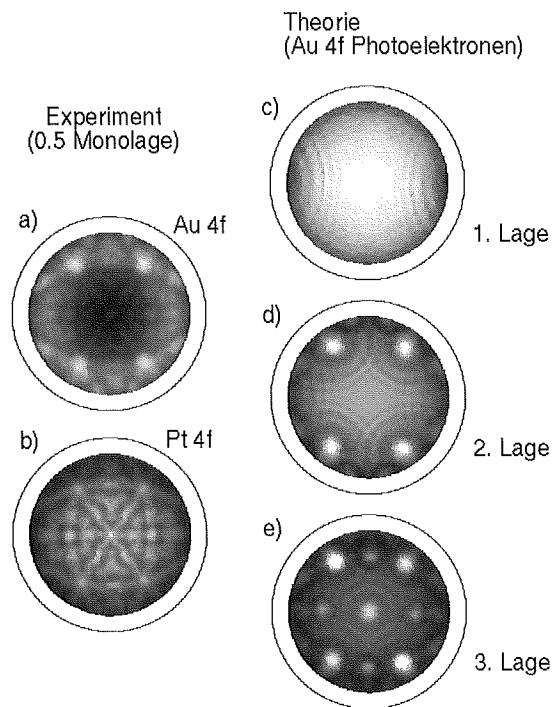


Abb. 7. Photoelektronen-Beugungsbilder gemessen auf einer halben Monolage von Gold auf Pt(110): (a) für Au 4f Photoelektronen und (b) für Pt 4f. In (c) bis (e) werden die Resultate von quantenmechanischen Streurechnungen gezeigt für Goldatome in der ersten, zweiten und dritten Lage einer Pt(110)-Oberfläche.

Fig. 7. Photoelectron diffraction patterns measured on a half monolayer of Au on Pt(110) for – (a) Au 4f and – (b) Pt 4f photoelectrons. In (c) – (e) the results of quantum mechanical scattering calculations are shown for Au atoms in the first, second and third layer of a Pt(110) surface.

ersten, zweiten und dritten Platinlage (Abb. 7c–e) vorauszusagen. Ein Vergleich zum Experiment (Abb. 7a) zeigt, – a) dass die Goldatome tatsächlich auf Platinplätzen sitzen und – b) dass mehrheitlich die zweite Lage besetzt wird. Die sich daraus ergebende Art von Gold-Platin-Oberflächenlegierung ist in Abb. 6b und c dargestellt. Es ist sofort klar, dass bei diesem Einbauprozess Platinatome aus der zweiten Lage verdrängt werden müssen. Während die Dynamik dieses Verdrängungsprozesses unklar ist, scheint es, dass diese überzähligen Atome sukzessive die Tröge zwischen den Pt-Reihen auffüllen und damit die (1x2)-«missing-row» Rekonstruktion aufheben. Hinweise darauf geben gleichzeitig gemachte Messungen der Rückstreuung langsamer Elektronen («low energy electron diffraction», LEED, PENDRY, 1974),

<sup>2</sup> (1x2) bezeichnet eine spezifische Periodizität der Kristalloberfläche.

<sup>3</sup> Bezeichnung für das entsprechende elektronische Orbital von Gold bzw. (weiter unten) Platin.

eine der Standardmethoden zur Bestimmung von Oberflächenstrukturen. Ganz interessant wäre hier auch eine Messung mit dem Rastertunnelmikroskop, welche das Auffüllen der Tröge direkt zeigen müsste (GRITSCH et al., 1989). Eine Identifikation der Goldatome wäre mit dieser Methode aber kaum möglich, vor allem da sie unter der Oberfläche begraben liegen.

Welche Auswirkungen kann das gefundene Strukturmodell nun haben in bezug auf die katalytische Aktivität der Oberfläche? Offenbar ist der Grossteil der Goldatome nicht in der äussersten Lage und hat damit keinen direkten Kontakt zu den adsorbierten Molekülen. Eine erhöhte Aktivität muss also mit der Struktur der äussersten Platinlage zu tun haben und damit wohl mit der Aufhebung der offenen (1x2)-«missing-row» Rekonstruktion. Inwieweit sich diese atomare Umordnung auf die elektronische Ladungsdichteverteilung auswirkt, welche schlussendlich die Wechselwirkung mit den Molekülen bestimmt, ist noch unklar. Zu bemerken ist hier übrigens noch, dass diese Durchmischung von Gold und Platin in den ersten zwei Atomlagen durchaus nicht zu erwarten ist, da die Löslichkeit von Gold in Platin bei nicht zu hohen Temperaturen verschwindend klein ist. Es zeigt sich aber mehr und mehr, dass Metallkombinationen, welche im Volumen nicht mischbar sind, an der Oberfläche regelrechte Oberflächenlegierungen ausbilden können (TERSOFF, 1995).

## 7 ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

Anhand dieses Beispiels sollen vor allem zwei Dinge aufgezeigt werden: 1. Moderne Methoden der Oberflächenphysik gestatten uns heute einen tiefen Einblick in die Strukturen und Prozesse an Modelloberflächen bis hin zu den Positionen einzelner Atome. – 2. Eine Vielzahl verschiedener Messmethoden existieren heute, von denen hier nur deren drei erwähnt wurden, nämlich XPD, LEED und die Rastertunnelmikroskopie. Diese Methoden geben jede für sich alleine eine beschränkte Sicht auf die atomare Struktur auf Oberflächen. Durch die Kombination von solchen komplementären Teilinformationen kann sich aber ein gesamthafes, detailliertes Bild ergeben. Die kombinierte Untersuchung mit mehreren Methoden macht es heute möglich, auch komplizierte Systeme zu untersuchen und die Zusammenhänge zwischen dem makroskopischen Verhalten von Oberflächen und deren mikroskopischer Struktur zu verstehen. Dieser Satz umschreibt ziemlich präzise die allgemeine Zielrichtung der Aktivitäten

der neuen Forschungsgruppe «Oberflächenphysik» an der Universität Zürich.

## 8 VERDANKUNGEN

Die gezeigten Messresultate, die aus meiner Zeit am Institut de Physique der Université de Fribourg stammen, entstanden in Zusammenarbeit mit zwei ehemaligen Doktoranden, Alexander Stuck und Roman Fasel, in der Gruppe von Prof. Louis Schlapbach. Ich danke Thomas Greber für das Durchlesen dieses Manuskriptes und dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Forschungsarbeit.

## 9 LITERATUR

- FADLEY, C.S. 1992. The study of surface structures by photoelectron diffraction and Auger electron diffraction. In: «Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface and Interface Science», R.Z. BACHRACH (Ed.), Vol. 1, pp. 421–518. – Plenum Press, New York, 518 pp.
- GRITSCH, T., COULMAN, D., BEHM, R.J. & ERTL, G. 1989. Mechanism of the CO-induced 1x2 → 1x1 structural transformation of Pt(110). – Phys. Rev. Lett. 63, 1086–1089.
- GRITSCH, T., COULMAN, D., BEHM, R.J. & ERTL, G. 1991. A scanning tunneling microscopy investigation of the structure of the Pt(110) and Au(110) surfaces. – Surf. Sci. 257, 297–306.
- HENZLER, M. & GÖPEL, W. 1991. Oberflächenphysik des Festkörpers. – Teubner, Stuttgart, 640 pp.
- HÜFNER, S. 1995. Photoelectron Spectroscopy. – Springer, Berlin, 511 pp.
- PENDRY, J.B. 1974. Low Energy Electron Diffraction. – Academic Press, London, 407 pp.
- ROTERMUND, H.H., HAAS, G., FRANZ, R.U., TROMP, R.M. & ERTL, G. 1995. Imaging pattern formation in surface reactions from ultrahigh vacuum up to atmospheric pressures. – Science 270, 608–610.
- SACHTLER, J.W.A., VAN HOVE, M.A., BIBERIAN, J.P. & SOMORJAI, G.A. 1980. Enhanced reactivity of ordered monolayers of gold on Pt(100) and Platinum on Au(100) single-crystal surfaces. – Phys. Rev. Lett. 45, 1601–1603.
- SOMORJAI, G.A. 1994. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. – John Wiley & Sons, New York, 667 pp.
- STUCK, A., FASEL, R., OSTERWALDER, J. & SCHLAPBACH, L. 1994. Epitaxial growth of Au on Pt(011) studied with X-ray photoelectron diffraction. – Surf. Rev. Lett. 1, 229–237.
- TERSOFF, J. 1995. Surface-confined alloy formation in immiscible systems. – Phys. Rev. Lett. 74, 434–437.