

Untersuchung der Musterbildung bei der katalytischen CO-Oxidation auf Pt{110} mittels Niederenergie- Elektronenmikroskopie

von
Diplom-Physiker
Frank Meißer

Vom Fachbereich 4 (Physik)
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Berlin 2001

D 83

Tag der mündlichen Prüfung: 26. April 2001

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Sedlmayr (TU)

1. Bericht: Prof. Dr. M. Dähne (TU)

2. Bericht: Prof. A.M. Bradshaw, PhD (FHI)

Kurzfassung

„Untersuchung der Musterbildung bei der katalytischen CO-Oxidation auf Pt{110} mittels Niederenergie-Elektronenmikroskopie“ von Frank Meißer

In dieser Arbeit wird die Musterbildung während der katalytischen CO-Oxidation auf Pt{110} mittels der Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM) und der Spiegel-Elektronenmikroskopie (MEM) untersucht. Die LEEM zeichnet sich gegenüber der Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) durch eine erhöhte räumliche Auflösung und insbesondere durch einen Kontrastmechanismus aus, der auf dem Phänomen der Elektronenbeugung beruht, und damit Substrateigenschaften wie Rekonstruktionen, Stufen und Aufrauhungen sichtbar werden läßt.

Der experimentelle Aufbau wurde im Rahmen der Arbeit durch den Einbau einer neuen Elektronenkanone, einem Gaseinlaßsystem sowie einer stromgeregelten Probenheizung hinsichtlich der Bedienbarkeit, der Auflösung, der Elektronenintensität und der Parametereinstellung (p_{CO} , p_{O_2} , T) erheblich verbessert. Damit war es möglich, bei Drücken im 10^{-5} mbar-Bereich die dynamischen Prozesse auf der Oberfläche mit einer lateralen Auflösung von $50 \mu\text{m}$ und einer zeitlichen Auflösung von $1/25 \text{ s}$ *in-situ* zu untersuchen.

Im System $\text{CO} + \text{O}_2 / \text{Pt}\{110\}$ kann es bei starker Kopplung über die CO-Gasphase zu räumlich homogenen Oszillationen der gesamten Oberfläche kommen. Es wird gezeigt, daß die bei verschiedenen LEEM-Elektronenenergien aufgenommenen Intensitätsänderungen der zurückgebeugten langsamen Elektronen über die Adsorbatbedeckung und den Anteil rekonstruierter 1×2 -Phase interpretiert werden können. Damit kann der gesamte Oszillationszyklus vollständig im Experiment nachvollzogen werden.

Die Gasphasenkopplung beeinflusst die Musterbildung, da durch die Massenbilanz des Reaktors das Verhältnis der Partialdrücke p_{O_2} und p_{CO} im oberen und unteren Reatenzweig unterschiedlich groß ist. Durch die Oszillationen in der CO_2 -Reaktionsrate variiert daher die Musterbildung ebenfalls oszillatorisch.

Durch den besonderen Kontrastmechanismus in Verbindung mit einer hohen örtlichen Auflösung der LEEM kann die Feinstruktur von Reaktions-Diffusions-Fronten während der Propagation untersucht werden. Dabei zeigt sich, daß die Dynamik der Adsorbatbedeckung (CO und O_2) schneller als die der Substratbedeckung (1×1 und 1×2) abläuft. Die Dunkelfeldabbildung eines CO-Pulses über den $(0, 1/2)$ -Reflex zeigt, daß die Propagation von Pulsen mit einer $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenumwandlung einhergeht.

Auf einer facettierten Pt{110}-Oberfläche treten neuartige Muster auf, wie z. B. irreguläre Spiralen, wechselwirkende Sauerstofffronten, CO-Fragmente, die einen Schweif hinter sich herziehen, sowie rotierende Sauerstofffragmente. Diese werden qualitativ auf der Grundlage der reaktions-induzierten Facettierung, welche die Anisotropie der Oberfläche ändert und eine weitere Zeitskala in das System einführt, erklärt.

Abstract

"In-situ observation of pattern formation during the catalytic CO-oxidation on Pt{110} using Low Energy Electron Microscopy" by Frank Meißer

This study describes the spatio-temporal pattern formation in the catalytic oxidation of carbon monoxide on Pt{110} observed by Low Energy Electron Microscopy (LEEM) and Mirror Electron Microscopy (MEM). Compared to Photo Emission Electron Microscopy (PEEM), LEEM has a superior resolution and a contrast mechanism based on diffraction. This enables us to observe the properties and dynamics of the substrate like reconstruction, steps and roughening of the surface.

The experimental setup has been enhanced by mounting a new electron gun, a feedback controlled gas inlet and a current controlled radiative heating device. This improved considerably the operability, the resolution, the electron intensity and the precision of the parameter settings (p_{CO} , p_{O_2} , T). Thus it was possible to study the dynamic processes on the surface with a lateral resolution of 50 μm and a time resolution of 1/25 s having a pressure of 10^{-5} mbar.

As a result of strong CO-gasphase coupling in the CO+O₂/Pt{110} system the surface can undergo spatially uniform oscillations. Changes in the surface reflectivity for low energy electrons have been observed at numerous incident electron energies. These measurements have been interpreted in terms of adsorbate coverage and the degree of 1×2 reconstruction. It is then possible to arrive at a complete description of such an oscillatory cycle.

Due to the mass balance in the reactor the ratio of the partial pressures p_{O_2} and p_{CO} is changed differently in the high rate and low rate branch. Therefore gas phase coupling has a strong influence on the pattern formation, and oscillations in the CO₂-rate change the pattern formation oscillatory.

Taking advantage of the diffraction contrast mechanism and the superior resolution of the LEEM it is possible to investigate the fine structure of reaction diffusion fronts during propagation. The dynamics of changes in the adsorbate coverage (CO and O₂) is significantly faster than that of the changes in substrate coverage (1×1 and 1×2). Dark-field-images of the (0,1/2)-spot show that the propagation of pulses is related to the 1×1 ↔ 1×2-phase reconstruction.

On a faceted Pt{110}-surface novel types of spatio-temporal patterns occur, e.g. irregularly shaped spiral waves, interacting oxygen fronts, travelling CO islands with slowly decaying trails, and travelling wave fragments which exhibit a superimposed slow rotation. These patterns can be explained in terms of reversible facetting changing the anisotropy of the surface and adding a slow time scale to the dynamics of the reaction.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Abbildungsverzeichnis	IX
1. Einleitung	1
2. CO-Oxidation auf Pt{110}	5
2.1. Der Platin-Einkristall	5
2.1.1. Probenpräparation	5
2.2. Einzeladsorbate auf Pt{110}	6
2.2.1. Kohlenmonoxid	6
2.2.2. Sauerstoff	8
2.2.3. Subsurface Sauerstoff	8
2.2.4. Kohlendioxid	9
2.3. Der Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus	9
2.3.1. Bistabilität und Hystereseverhalten	10
2.3.2. Ratenoszillationen und globale Kopplung	12
2.3.3. Facettierung	13
3. Elemente der nichtlinearen Dynamik	15
3.1. Das ZGB-Modell	15
3.1.1. Eigene Simulationen	15
3.2. Beschreibung durch Differentialgleichungssysteme	16
3.2.1. Monostabilität	17
3.2.2. Bistabilität	17
3.2.3. Bifurkation	19
3.2.4. Spontane Oszillationen	20

Inhaltsverzeichnis

3.2.5. Anregbarkeit	21
3.2.6. Musterbildung	23
3.2.7. Kinematik der Frontausbreitung	26
3.2.8. Turing-Strukturen	26
3.2.9. Die komplexe Ginzburg–Landau-Gleichung	28
3.3. Kinetisches Modell der CO-Oxidation auf Pt{110}	28
3.4. Zusammenfassung	31
4. Theorie zur Elektronenmikroskopie	33
4.1. Beugung langsamer Elektronen (LEED)	33
4.2. Spiegel-Elektronenmikroskopie (MEM)	35
4.3. Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM)	36
4.3.1. Dunkelfeldabbildung	39
4.4. Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM)	41
4.5. Methodenvergleich	41
5. Anlagenbeschreibung	43
5.1. Das elektronenoptische System	43
5.2. Das Gassystem	45
5.2.1. Das Pumpsystem	46
5.2.2. Das Gaseinlaßsystem	46
5.2.3. Die CO ₂ -Druckmessung und Ratenbestimmung	47
5.3. Strahlungsheizung	49
5.4. Zusammenfassung	49
6. Homogene Oszillationen	51
6.1. Einleitung	51
6.2. Experimentelles	53
6.3. Ergebnisse und Diskussion	55
6.4. Zusammenfassung	60
7. Reaktions-Diffusions-Fronten im Experiment	61
7.1. Einleitung	61
7.2. Experimentelles	61
7.2.1. Stufenweise CO-Partialdruckänderung	61
7.2.2. Gedächtnis-Effekte	65
7.3. Zusammenfassung	66

8. Struktur von Reaktions-Diffusions-Fronten	67
8.1. Einleitung	67
8.2. Experimentelles	68
8.3. Ergebnisse und Diskussion	68
8.4. Zusammenfassung	75
9. Musterbildung während Ratenoszillationen	77
9.1. Einleitung	77
9.2. Experimentelles	78
9.3. Ergebnisse und Diskussion	78
9.4. Zusammenfassung	83
10. Musterbildung auf facettierter Oberfläche	85
10.1. Einleitung	85
10.2. Experimentelles	85
10.3. Ergebnisse und Diskussion	88
10.4. Zusammenfassung	93
11. Zusammenfassung und Ausblick	95
A. Anhang	101
A.1. Mathematischer Nachtrag	101
A.2. Nomenklatur	104
A.3. Grundbegriffe der Nichtlinearität	106
A.4. Eigene Veröffentlichungen	108
Literaturverzeichnis	109

Abbildungsverzeichnis

1.1. Anregungsmuster eines Herzens	2
2.1. Der Pt{110}-Kristall	6
2.2. Dissoziative Sauerstoff- und CO-Adsorption auf einem Metallsubstrat	7
2.3. Bistabiles Verhalten als Funktion des CO-Partialdrucks	11
2.4. Bistabiles Verhalten als CO ₂ -Hysterese beobachtet	11
2.5. Negativer Rückkopplungsmechanismus wg. Phasenübergang $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$	12
2.6. Verschiebung der CO- und O ₂ -Partialdrücke	13
2.7. Facettierung der Pt{110}-Oberfläche	14
2.8. Reaktivitätsänderung durch Facettierung	14
3.1. Computersimulationen ohne und mit Rekonstruktion	16
3.2. Bistabilität der Funktion $\dot{u} = u - u^3 - w$ und des Potentials $F = - \int \dot{u} du$	18
3.3. Dreidimensionale Darstellung der Funktion $F(u, w)$	19
3.4. Hopf-Bifurkation	20
3.5. Entstehung spontaner Oszillationen	22
3.6. Anregbarkeit in einem aktiven Medium	24
3.7. Schematische Darstellung einer O- und einer CO-Front	27
3.8. Schematische Modelle von RDF	31
4.1. 1×1 und 1×2 -LEED-Beugungsreflexe des Pt{110}-Kristalls	35
4.2. Kontrastentstehung und Intensitätsverlauf für die MEM	36
4.3. Kontrastverteilung bei der <i>marginal</i> -MEM an einem Potentialverlauf	37
4.4. Schematischer Strahlengang des Mikroskops im Detail	38
4.5. LEEM- $I(V)$	39
4.6. Kontrastunterschiede des LEEM bei verschiedenen Energien	40
4.7. Gleichzeitige Hell- und Dunkelfeldabbildung	40
5.1. Detaillierter Aufbau der FEI-Elektronenkanone	44

Abbildungsverzeichnis

5.2. Schematischer Aufbau der experimentellen Apparatur	44
5.3. Blockbild der Störfeldkompensation	46
5.4. Schematischer Aufbau des Gaseinlaßsystems	47
5.5. CO ₂ -Datenerfassung mittels LabView 4.1	48
5.6. Die Bestimmung der effektiven Rate	49
6.1. Zelluläre Strukturen bei globaler Kopplung	53
6.2. Räumlich homogene Oszillationen bei globaler Kopplung	54
6.3. Trajektorien von p und r im 2D-Phasenraumporträt	55
6.4. Korrelationsfunktion $C(\tau)$ des CO ₂ -Drucks	56
6.5. Vier Oszillationszyklen bei verschiedenen LEEM-Energien beobachtet	57
6.6. Halbwertsbreite eines Zyklus bei verschiedenen LEEM-Energien	58
6.7. Vergleich der Reflektivität bei Elektronenenergien von 5 eV und 17 eV	59
7.1. Sauerstoff-induzierte 12×2-Überstruktur	62
7.2. Musterbildung bei CO-Druckänderung von $\Delta p/\Delta t = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar/1 min	63
7.3. Musterbildung bei CO-Druckänderung von $\Delta p/\Delta t = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar/5 min	64
7.4. Triggerzentren und Sauerstoffpulse bei $\Delta p/\Delta t = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar/5 min	65
7.5. Spiralmuster an einem Defekt	66
7.6. Gedächtnis-Effekt auf unfacettierter Oberfläche	66
8.1. Anisotropie von RDF bezüglich der $[1\bar{1}0]$ und der $[001]$ -Richtung	69
8.2. Kollidierende Fronten bei 22 und 24 eV LEEM-Energie	70
8.3. Eliminierung des Topographie-Kontrasts durch Subtraktion	71
8.4. Hellfeld-Aufnahmen von RDF bei unterschiedlichen LEEM-Energien	73
8.5. Dunkelfeldabbildung eines CO-Pulses über den $(0,1/2)$ -Reflex	74
9.1. Musterbildung während CO ₂ -Ratenoszillationen	79
9.2. Zeitlicher Verlauf des CO ₂ -Drucks	80
9.3. CO ₂ -Trajektorien im <i>Time-Delay</i> -Raum	82
9.4. Fourier-Transformation der CO ₂ -Druckoszillationen	82
10.1. Experimentelle Herstellung der facettierten Oberfläche	86
10.2. Rotierende Spirale	88
10.3. Wechselwirkung von RDF auf einer facettierten Oberfläche	89
10.4. Strukturelle Änderung durch CO-Insel	91
10.5. Rotierendes Sauerstofffragment auf facettierter Oberfläche	91
10.6. Sichelförmiges Sauerstofffragment	92
A.1. Skizze gebeugter Elektronen in einer Immersionslinse	102

1. Einleitung

Die klassische Physik mit ihrer Beschreibung der stabilen und vorhersagbaren Phänomene und die Quantenmechanik mit der Beschreibung atomarer Prozesse haben in den letzten Jahrhunderten erfolgreich einfache Systeme und Vorgänge modelliert. Physik und Chemie haben sich dabei rasant entwickelt und wechselseitig befruchtet. Komplizierte Organisationsformen, wie z. B. biologische oder astrophysikalische Phänomene wurden hingegen von der mathematischen Betrachtungsweise ausgeklammert, obwohl sie sich aus den gleichen Elementarprozessen zusammensetzen. Die Hauptursache der offensichtlichen Komplexität solcher Organisationsformen wurde einer scheinbar unüberschaubaren Anzahl der Freiheitsgrade zugeschrieben. In den letzten Jahrzehnten reifte jedoch die Erkenntnis, daß bereits einfache nichtlineare Systeme mit wenigen Variablen kompliziertes dynamisches Verhalten zeigen können.

Die nichtlineare Dynamik beschäftigt sich mit Systemen, die sich fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden und Selbstorganisationsphänomene zeigen. Selbstorganisation bedeutet, daß ein System seine Struktur von innen heraus bildet, ohne daß ihm diese von außen aufgeprägt wird. Eine große Vielfalt musterbildender Prozesse in Nichtgleichgewichtssystemen resultiert aus dem Zusammenspiel zwischen nichtlinearer Dynamik und Diffusionstransport der beteiligten Spezies. In den zahlreichen chemischen Reaktionen ist die Nichtlinearität in der Regel auf autokatalytische Reaktionsschritte sowie Inhibierungsmechanismen zurückzuführen. Bereits 1952 sagte A. Turing die Existenz von stationären chemischen Mustern voraus [1]. Dieses Modell sollte die Bildung komplexer Muster während der Morphogenese vielzelliger Lebewesen über den Elementarmechanismus einer diffusionsbedingten Instabilität erklären [2, 3].

Seit einigen Jahren existiert die nichtlineare Dynamik sogar als eigenständiger Zweig der naturwissenschaftlichen Forschung, wofür vor allem ihr interdisziplinärer Charakter ausschlaggebend ist. Der Lebenszyklus und das Aggregationsmuster des Schleimpilzes (*Dictyostelium discoideum*) [4–11] sowie die Reizweiterleitung in Nervenzellen [3] sind oft zitierte Beispiele für Selbstorganisation in der Biologie.

Auch in der Elektrochemie [12–15], der Astronomie (z. B. Entstehung von Spiralgalaxien [16–18]), der Ausbreitung von Krankheiten [19], Pestepidemien [20] oder Flammenfronten, und sogar der Synchronisation und Unterdrückung der Menstruation in Frauengruppen [21] treten musterbildende Phänomene auf. Eine der spannendsten Forschungsgebiete der Neuzeit ist sicher die Beobachtung nichtlinearer Phänomene in der Medizin. Zum Beispiel wurden große Fortschritte auf dem Gebiet der Anregungsmu-

1. Einleitung

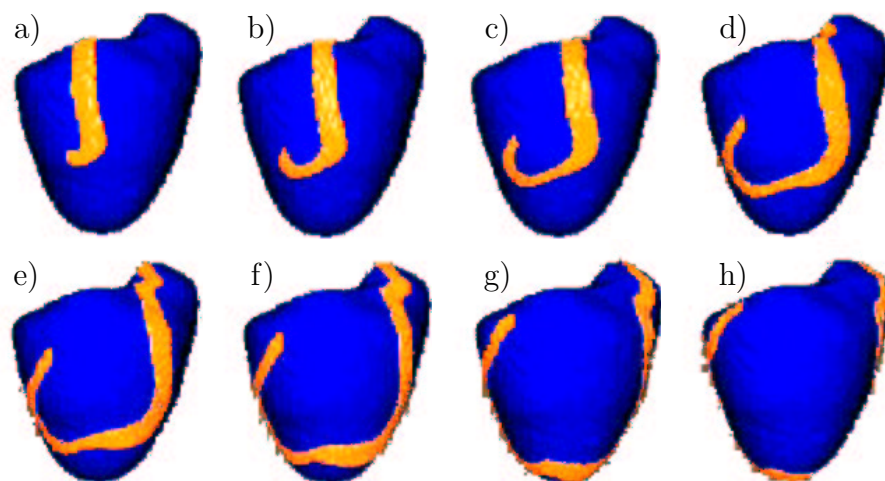


Abbildung 1.1.: Anregungsmuster eines Herzens aus einer Animation [25] von A.V. Panfilov, die Einblicke in die Ursache von Herzrhythmusstörungen geben [22, 23].

ster und elektrischen Turbulenzen des menschlichen Herzens gemacht [10, 22–24], die das Verständnis von Herzrhythmusstörungen deutlich vertieften. Eine Bildsequenz einer Animation [25] ist in Abb. 1.1 zu sehen. Auch bei der Erforschung von Epilepsie wurde schon Mitte der 80er Jahre vermutet, daß Epilepsie nur verstanden werden kann, wenn man das Gehirn als nichtlineares dynamisches System auffaßt [26]. Es zeigte sich, daß Methoden der Chaostheorie sowohl zur Erforschung als auch zur Verbesserung der Diagnostik und Therapie von Epilepsien beitragen können [27, 28].

Zeitlich periodische Vorgänge in chemischen Systemen sind bereits seit Ende des 17. Jahrhunderts bekannt. Zu dieser Zeit beschrieb R. Boyle periodische Leuchtvorgänge während der Oxidation von Phosphor [29]. Um die Jahrhundertwende untersuchte W. Ostwald die oszillatorischen Vorgänge bei der Auflösung von Chrom in Salzsäure [30–32]. Chemische Oszillationen in homogenen Systemen wurden 1921 von W.C. Bray bei der Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Jodsäure beobachtet [33]. Die Belousov–Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) ist jedoch von den musterbildenden, homogen katalysierten chemischen Reaktionen mit Abstand die am besten untersuchte, da der experimentelle Aufwand sehr gering ist. Die BZ-Reaktion ist eine oszillierende chemische Reaktion in homogener Phase, bei der Malonsäure mit schwefelsaurer Bromatlösung in Gegenwart von Cer oxidiert wird [32]. B.P. Belousov entdeckte um 1950 diese Reaktion, die Ergebnisse stießen trotz sorgfältiger Dokumentation zunächst auf große Skepsis, so daß er die Ergebnisse erst Jahre später in einer medizinischen Zeitschrift publizieren konnte [34]. A.M. Zhabotinsky erweiterte dann bis 1964 die Untersuchungen [11].

Eines der bekanntesten und am besten untersuchten chemischen Modellsysteme für Ratenoszillationen ist die katalytische CO-Oxidation auf Platin. Von Oszillationen während der heterogen-katalytischen Oxidation von CO am Platinkontakt im Durch-

flußreaktor wurde erstmals 1970 berichtet [35–37]. Die Entdeckung einer ganzen Reihe chemischer Oszillationen bei Reaktionen an der Gas/Festkörper-Grenzfläche folgte [38, 39], jedoch konnten die genauen Oszillationsmechanismen nicht geklärt werden, da die Ergebnisse überwiegend bei atmosphärischen Gasdrücken auf polykristallinen Katalysatoroberflächen gewonnen wurden.

Erst die Untersuchung wohldefinierter Einkristalloberflächen unter Nieder- und Niedrigstdruckbedingungen (HV bzw. UHV) sowie der Einsatz verbesserter Analytik eröffneten den Zugang zu den grundlegenden Oszillationsmechanismen [40, 41]. Im Gegensatz zu der BZ-Reaktion ist die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Spezies klein, so daß unmittelbar an den Elementarschritten orientierte kinetische Modelle aufgestellt werden konnten [42, 43]. Insbesondere Experimente in UHV-Apparaturen mittels Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) lieferten eine Fülle von neuen Erkenntnissen im $\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}\{110\}$ -System [44–56]. Nachteilig bei PEEM-Experimenten ist jedoch die fehlende Strukturempfindlichkeit sowie die beschränkte Auflösung von etwa $1\ \mu\text{m}$.

Da die katalytische Reaktion auf $\text{Pt}\{110\}$ mit einem $1\times 1 \leftrightarrow 1\times 2$ -Phasenübergang einhergeht, und der Einfluß von Stufen, Aufrauung oder Facetten weitgehend unerforscht ist, wird eine Methode benötigt, mit der Strukturänderungen zu beobachten sind. Die Längenskala, auf der die Reaktion mit dem damit verbundenen Massentransport der Platinatome und eventuell möglicher Inselbildung stattfindet, liegt weit unterhalb $1\ \mu\text{m}$. Das allgemeine Ziel der Forschung ist es, die Strukturbildung von der atomaren bis zur makroskopischen Skala lückenlos zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit untersucht die CO-Oxidation auf $\text{Pt}\{110\}$ mittels Niederenergie-Elektronenmikroskopie (*low energy electron microscopy*, LEEM). Diese Technik besitzt eine weitaus bessere laterale Auflösung von etwa $50\ \text{nm}$ und ermöglicht die getrennte Beobachtung von Adsorbat- und Substratbedeckung mit einer durch das Videosystem bedingten zeitlichen Auflösung von $1/25\ \text{s}$. Während PEEM die lokale Austrittsarbeit abbildet, erlaubt es die auf einem anderen Kontrastmechanismus beruhende LEEM-Methode Strukturänderungen der Oberfläche mit großer Empfindlichkeit abzubilden.

Kapitel 2 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der $\text{Pt}\{110\}$ -Oberfläche und der Wechselwirkung mit den Adsorbaten Sauerstoff O_2 , Kohlenmonoxid CO und Kohlendioxid CO_2 . In Kapitel 3 wird eine kurze Einführung in die Theorie der nichtlinearen Dynamik gegeben. Kapitel 4 beschreibt die Prinzipien der Beugung langsamer Elektronen (LEED), der Spiegel-Elektronenmikroskopie (MEM) und der Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM). Im folgenden Kapitel 5 wird der experimentelle Aufbau des Mikroskops zusammengefaßt.

Experimentelle Ergebnisse werden in den Kapiteln 6–10 vorgestellt, wobei sich die Reihenfolge der vorgestellten Experimente nach dem theoretischen Teil in Kapitel 3 richtet. Kapitel 6 beschreibt räumlich homogene Oszillationen der gesamten $\text{Pt}\{110\}$ -Oberfläche bei starker Gasphasenkopplung.

In Kapitel 7 werden die qualitativen Eigenschaften von Reaktions-Diffusions-Fronten beschrieben, während im darauffolgenden Kapitel 8 der genaue Aufbau einer solchen

1. Einleitung

Reaktions-Diffusions-Front bestimmt wird. Der Schwerpunkt liegt dabei in der Unterscheidung der Adsorbat- und Substratänderung während der Propagation.

Kapitel 9 beschreibt die Musterbildung während globaler CO₂-Ratenoszillationen, die bei Kopplung über die CO-Gasphase auftreten.

Im letzten Experimentalkapitel 10 werden Phänomene vorgestellt, die bei einer Faccettierung der Oberfläche, die durch den Platintransport verursacht wird, auftreten.

In Kapitel 11 werden die Ergebnisse zusammengefaßt, und es wird ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungen der Musterbildung auf katalytischen Oberflächen gegeben.

2. CO-Oxidation auf Pt{110}

Das Phänomen der Katalyse wurde zu Beginn des 19. Jahrhunderts erstmals einer systematischen Untersuchung unterzogen, jedoch erst im 20. Jahrhundert wurde der Begriff „Katalyse“ durch W. Ostwald eindeutig definiert. Ein Katalysator ermöglicht eine gegenüber der Gasphasenreaktion schnellere Gleichgewichtseinstellung über Adsorption auf dem Katalysator (heterogene Katalyse). Ein Beispiel ist die katalytische Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff über Eisenkatalysatoren (Haber-Bosch-Verfahren).

Die Oxidation von CO an einem Metallkontakt ist eine der am längsten bekannten katalytischen Reaktionen. In Abschnitt 2.1 wird ein Überblick über die Eigenschaften der Pt{110}-Oberfläche gegeben. Anschließend wird die Wechselwirkung zwischen der Platinoberfläche mit den Adsorbaten Sauerstoff O, Kohlenmonoxid CO und Kohlendioxid CO₂ (Kap. 2.2) sowie die katalytische CO-Oxidation (Kap. 2.3) beschrieben.

2.1. Der Platin-Einkristall

Platin kristallisiert in einer kubisch-flächenzentrierten (fcc) Struktur mit einer Gitterkonstante von 0.392 nm. Wird dieser Kristall geeignet geschnitten, so können beliebige Millersche Indizes erreicht werden. In Abb. 2.1 ist die relativ offene Pt{110}-Oberfläche abgebildet, bei der auch die zweite und dritte Atomlage zu sehen ist.

Die Pt{110}-Oberfläche befindet sich im sauberen Zustand nicht in der volumenähnlichen 1×1-Struktur, sondern ist nach einem 1×2-*missing-row* Modell rekonstruiert (rechte Abb. 2.1), welche auch in STM-Aufnahmen gut zu erkennen ist [57]. Die Triebkraft für diese Rekonstruktion von Oberflächenatomen ist die Minimierung der Gesamtenergie und charakteristischerweise ist damit ein Massentransport von Oberflächenatomen verbunden.

2.1.1. Probenpräparation

Vor jedem Versuch wurde der Pt{110}-Kristall durch mehrmaliges Durchlaufen eines dreistufigen Präparationsprozesses gesäubert. In jedem Prozeß wurden die obersten Monolagen der Oberfläche durch 15 minütiges Ionenätzen (*Sputtern*) mit Argon bei 0.5 kV

2. CO-Oxidation auf Pt{110}

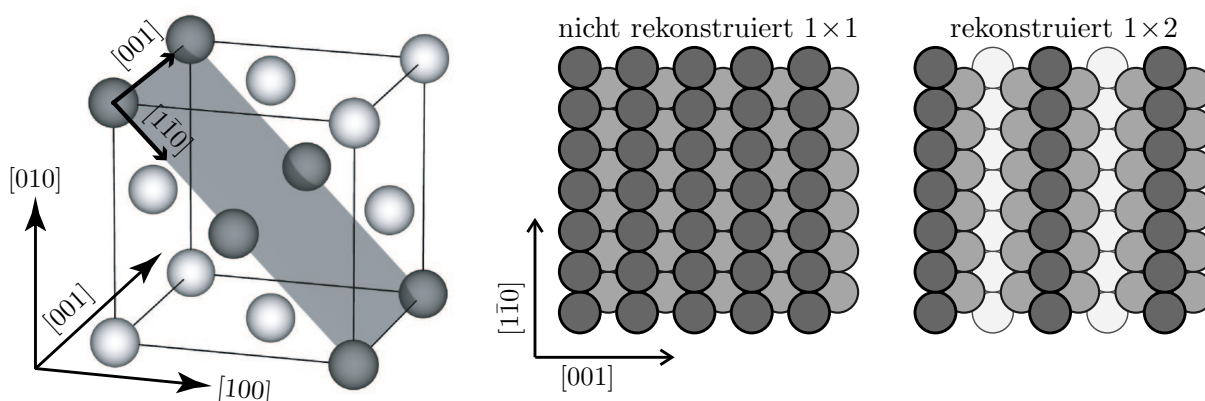


Abbildung 2.1.: Links dargestellt ist der Pt-Kristall als fcc-Einheitszelle mit eingezeichneter $\{110\}$ -Ebene. Rechts sind die obersten Schichten der idealen Pt $\{110\}$ -Oberfläche in 1×1 und 1×2 -Struktur zu sehen. Der kürzeste Atomabstand in $[1\bar{1}0]$ -Richtung beträgt 0.277 nm, in $[001]$ -Richtung 0.392 nm auf 1×1 und 0.784 nm auf der 1×2 -Oberfläche.

Ionenenergie und einem Ar-Hintergrunddruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar abgetragen. Anschließend wurde die Oberfläche durch Heizen auf hohe Temperaturen (*Tempern*) ausgeheilt, und durch Heizen in O_2 bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und 600 K wurde der segregierte Kohlenstoff abreagiert. Um den verbleibenden Sauerstoff zu desorbieren muß der Kristall am Ende für einige Sekunden auf Temperaturen über 1000 K erhitzt werden.

Im letzten Zyklus wurde der Sauerstoff üblicherweise nicht durch Hochheizen entfernt, sondern der Kristall wurde in Sauerstoffatmosphäre abgekühlt und von der Präparations- in die Experimentierkammer transferiert. Im LEED zeigte sich dann entweder eine sauerstoff-induzierte 1×2 oder 12×2 -Überstruktur. Eine gute Methode zur Überprüfung der Sauberkeit ist es, den Einfluß des Elektronenstrahls auf die Oberfläche zu beobachten. Eine saubere Oberfläche wird nicht durch den Elektronenstrahl beeinflusst, während sich eine z. B. durch Kohlenwasserstoffe kontaminierte Oberfläche deutlich durch den Elektronenstrahl verändert.

2.2. Einzeladsorbate auf Pt{110}

2.2.1. Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid chemisorbiert als Molekül auf Platin [58], wobei das C-Atom zur Oberfläche gerichtet ist [59]. Bei niedrigen Bedeckungen steht die Molekülachse senkrecht zur Oberfläche [60] und neigt sich bei hohen Bedeckungen leicht [61]. Dieser *back-donation*-Mechanismus des Blyholder-Modells [62] ist schematisch in Abb. 2.2 dargestellt. In diesem Modell gibt es eine elektronische Wechselwirkung vom gefüllten 5σ -Molekülorbital mit dem Metall sowie vom d -Band des Metalls zum leeren antibindenden $2\pi^*$ -Orbital. Bei niedrigen Bedeckungen steht das Molekül senkrecht, während es bei hohen Bedeckungen

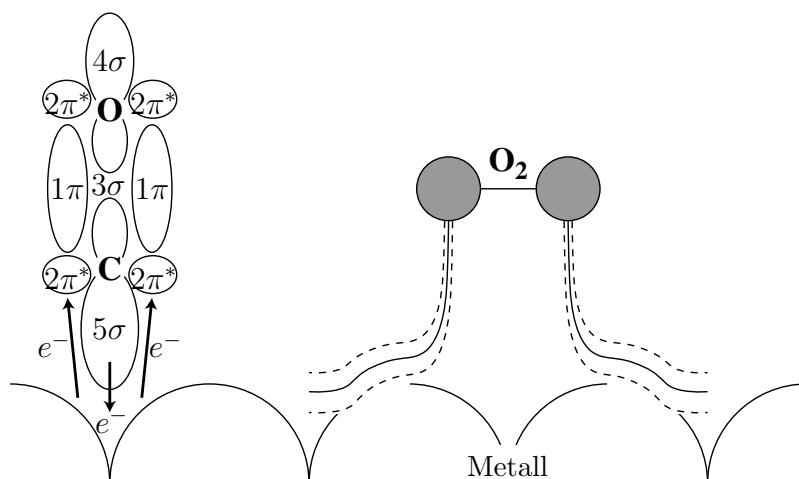


Abbildung 2.2.: CO-Adsorption nach dem Blyholder-Modell [62] und dissoziative Sauerstoff-Adsorption auf einem Metallsubstrat.

aufgrund von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen geneigt ist. Der genaue Adsorptionsplatz bei hohen Bedeckungen auf Pt{110} konnte bisher nicht einwandfrei geklärt werden. Auch Methoden der Photoelektronenbeugung (*photoelectron diffraction*, PhD) versagen im Falle des Platins, da ein starker Untergrund typisch für die aufgenommenen PhD-Spektren sind [63].

Der Anfangskoeffizient s_0 gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein aus der Gasphase auftreffendes Atom oder Molekül auf einer adsorbatfreien Oberfläche haften bleibt. Für CO auf Pt{110} beträgt dieser Koeffizient bei niedrigen Bedeckungen $s_{\text{CO}} = 1$ [64, 65], bei Bedeckungen größer als 0.3 ML nimmt der Haftkoeffizient langsam ab, bis bei einer Sättigungsbdeckung von 1 ML der Haftkoeffizient Null ist [66]. Aus thermischen Desorptionsspektroskopiestudien (*temperature programmed desorption*, TPD) ist ersichtlich, daß CO einen α -Desorptionspeak bei etwa 421 K und einen β -Peak bei etwa 513 K zeigt [64, 65, 67]. Die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion liegt bei 42 kJ/mol und 54 kJ/mol auf der 1×1 - bzw. 1×2 -Oberfläche [68]. CO hat bei den von uns verwendeten Temperaturen von $T > 400$ K eine hohe Mobilität, was sich in hohen Werten des Diffusionskoeffizienten von $D_{[110]} > 5 \mu\text{m}^2/\text{s}$ und $D_{[001]} > 3 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ausdrückt [51].

CO adsorbiert zunächst als Einzelmolekül in *on-top*-Positionen, wobei die Plätze auf dem Kamm der *missing-row*-Struktur gewählt werden. Einige Untersuchungsergebnisse deuten auf Adsorption in den Zwischenräumen der *missing-row*-Struktur hin, diese Daten werden aber selbst von den Autoren kritisch diskutiert [69]. Wird die saubere 1×2 rekonstruierte Oberfläche CO ausgesetzt, so führt dies oberhalb einer Bedeckung von 0.2 ML zu einer Aufhebung der Rekonstruktion in die unrekonstruierte 1×1 -Struktur. Bei Raumtemperatur bilden sich dabei zuerst lokal CO-bedeckte Inseln und innerhalb dieser Inseln findet der $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ -Phasenübergang statt. Bei höheren Temperaturen bewegen sich die Atome aus den Atomreihen, die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung liegen, um eine

2. CO-Oxidation auf Pt{110}

Gittereinheit in [001]-Richtung [70]. Bei einer Bedeckung von 0.5 ML ist der Phasenübergang abgeschlossen [65, 66, 70–74]. Bei CO-Sättigungsbedeckungen von einer Monolage entsteht eine $(2 \times 1) p1g1$ -Struktur [65].

CO-Bedeckungen zwischen 0.2 und 0.5 ML auf Pt{110} erhöhen die Austrittsarbeit der adsorbatfreien Oberfläche von $E_{1 \times 2} = 5.5$ eV um 0.2 bis 0.3 eV auf $E_{\text{CO}, 1 \times 1} = 5.8$ eV. Bei höheren Bedeckungen kann die Austrittsarbeit wieder auf den Wert der sauberen Oberfläche absinken [51, 75].

2.2.2. Sauerstoff

Sauerstoff adsorbiert oberhalb von 170 K dissoziativ auf Platin, d. h. die O-O-Brücke bricht bei Annäherung an die Oberfläche auf (Abb. 2.2). Die Adsorptionsrate wird durch eine Langmuir-Kinetik zweiter Ordnung beschrieben, d. h. die Haftwahrscheinlichkeit ist proportional zum Quadrat der Zahl der freien Adsorptionsplätze. Der Anfangshaftkoeffizient von Sauerstoff auf Pt{110} beträgt auf der 1×1 -Oberfläche etwa $s_{\text{O}_2, 1 \times 1} = 0.6$ und $s_{\text{O}_2, 1 \times 2} = 0.4$ auf der 1×2 rekonstruierten Oberfläche [76, 77]. Im Gegensatz zu Kohlenmonoxid hat Sauerstoff keinen stabilisierenden Einfluß auf die 1×1 -Substratoberfläche. Hohe Bedeckungen können jedoch zu einer 12×2 -Überstruktur führen [78, 79].

Die Adsorption von Sauerstoff erfolgt zunächst auf den dichtgepackten Reihen der $[1\bar{1}0]$ -Richtung im Vierfach-Lochplatz und im weiteren Verlauf auf den Dreifach-Lochplätzen der {111}-Facetten der 1×2 -*missing-row* Struktur [51, 76]. Die Sättigungsbedeckung ist temperaturabhängig und beträgt zwischen 0.3 und 0.7 ML. Sauerstoffdesorption und Sauerstoffdiffusion kann bei den von uns verwendeten Temperaturen aufgrund der hohen Aktivierungsenergie von etwa 150 kJ/mol gegenüber Kohlenmonoxid vernachlässigt werden. Erst bei hohen Temperaturen oberhalb von 650 K findet mit dem PEEM meßbare Sauerstoffdiffusion in $[1\bar{1}0]$ -Richtung statt [80].

2.2.3. Subsurface Oxygen

Subsurface oxygen ist Sauerstoff, der unterhalb der Oberfläche im Festkörper in Zwischengitterplätzen eingebaut ist. Charakteristischerweise wird dadurch mehr Sauerstoff eingebaut als nach der Sättigungsbedeckung eigentlich möglich wäre, allerdings erfordert dies meist bestimmte Präparationsmethoden und hohe Sauerstoffpartialdrücke. Da sich beim Einbau des Sauerstoffs die Dipole in der Weise ändern, daß die positiv geladenen Platin-Atome über den negativ geladenen O-Atomen liegen, sinkt die Austrittsarbeit.

TPD-Studien haben gezeigt, daß bei Temperaturen zwischen 700 K und 1000 K eine stärker gebundene Sauerstoffspezies auftaucht, die aufgrund des nicht-sättigenden Peaks als *subsurface* Sauerstoff interpretiert werden kann [55, 81].

Ob auf Pt{110} durch den $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenübergang Sauerstoffatome bei niedrigen Temperaturen als *subsurface oxygen* eingebaut werden können, ist weiterhin umstritten [82]. Es gibt allerdings PEEM-Untersuchungen, die darauf hindeuten, daß die Möglichkeit

2.3. Der Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus

zur Bildung von *subsurface* Sauerstoff im Pt{110}-System gegeben ist [56, 83] und dies auch die Musterbildung auf Platin entscheidend beeinflussen kann [84].

2.2.4. Kohlendioxid

Kohlendioxid entsteht als Produkt bei der Katalyse aus einem halben Sauerstoffmolekül und einem Kohlenmonoxidmolekül



CO₂ ist mit 40 kJ/mol auf Pt{110} nur leicht gebunden [85]. Aufgrund der exothermen Reaktionsenergie wird CO₂ daher oberhalb von 150 K sofort desorbieren und muß bei der Betrachtung von Oberflächenbedeckungen nicht berücksichtigt werden.

2.3. Der Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus

Platin ist verglichen mit anderen Übergangsmetallen ein hervorragender Katalysator, da es eine hohe katalytische Aktivität bei niedrigen CO₂-Bindungsenergien besitzt [86] und daher auch bei niedrigen Temperaturen effektiv arbeitet. Prinzipiell gibt es zwei Modelle, mit denen man die CO-Oxidation auf metallischen Oberflächen beschreiben kann, den Eley–Rideal-Mechanismus (ER) sowie den Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus (LH). Trotz der Namensverschiedenheit gehen beide Modelle auf Ideen von Langmuir aus dem Jahr 1922 zurück [87–89].

Beim Eley–Rideal-Mechanismus reagieren zwei Spezies über einen *trapping* oder *precursor* Mechanismus miteinander, wobei nicht notwendigerweise beide Partner im adsorbierten Zustand vorliegen müssen. Ein Edukt ist chemisorbiert, und das zweite reagiert direkt durch das Auftreffen aus der Gasphase ohne zuvor in einen chemisorbierten Zustand überzugehen. Für die CO-Oxidation auf Pt{110} spielt der ER-Mechanismus jedoch nach bisherigem Kenntnisstand keine Rolle.

Der Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus dagegen wird zur Beschreibung der Katalyse auf zahlreichen Metallen herangezogen [60]. Beim idealisierten LH-Mechanismus geht man davon aus, daß alle Adsorptionsplätze äquivalent sind, und daß die Adsorption – bis auf die Reduzierung der Anzahl der freien Adsorptionsplätze durch schon auf der Oberfläche adsorbierter Teilchen – nicht beeinflusst wird. Die CO-Oxidation findet dabei zwischen adsorbierten Teilchen statt, und nicht wie beim ER-Mechanismus durch Kollision von leicht gebundenen Teilchen. Das folgende Gleichungssystem stellt den Langmuir–Hinshelwood-Reaktionsmechanismus auf Pt{110} dar [90]:

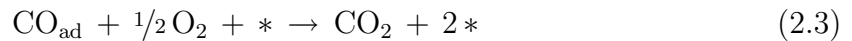


*: freier Adsorptionsplatz

2. CO-Oxidation auf Pt{110}

Gleichung (2.2a) beschreibt die molekulare Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem freien Adsorptionsplatz (*) und die mögliche CO-Desorption bei den von uns verwendeten Temperaturen ($T \approx 480$ K). Gleichung (2.2b) beschreibt die dissoziative Adsorption von O_2 , die im idealisierten LH-Modell zwei benachbarte freie Adsorptionsplätze benötigt. Es ist jedoch auch möglich, daß bis zur endgültigen Adsorption *precursor*-Zustände eingenommen werden, die die beiden Sauerstoffatome des O_2 -Moleküls auf der Oberfläche trennen können. Findet eine Reaktion zwischen den adsorbierten Spezies O und CO statt, so desorbiert das CO_2 -Molekül und zwei Adsorptionsplätze werden frei (2.2c).

Da diese freien Adsorptionsplätze nicht nur Produkt der Reaktion sind, sondern auch selbst an den Reaktionen in (2.2a) und (2.2b) teilnehmen, spricht man von einem „autokatalytischen“ Prozeß. Entstehen bei der Reaktion durch CO_2 -Desorption mehr freie Adsorptionsplätze als durch Adsorption verbraucht werden, so können sich solche Reaktionen selbst beschleunigen:



2.3.1. Bistabilität und Hystereseverhalten

Aufgrund des unterschiedlichen Adsorptionsverhaltens von Sauerstoff und Kohlenmonoxid, d. h. der asymmetrischen Inhibierung der Reaktion durch O und CO, weist das System ein bistabiles Verhalten auf, welches sich experimentell als Hysterese in der CO_2 -Produktionsrate zeigt. Ein hoher Bedeckungsgrad von Kohlenmonoxid blockiert wirkungsvoll die Sauerstoff-Adsorption, da hierzu zwei benachbarte freie Adsorptionsplätze erforderlich sind. Bei einer hohen Sauerstoffbedeckung hingegen kann weiterhin CO adsorbieren. Die Hysterese ist schematisch in Abb. 2.3 und experimentell für das $CO+O_2/Pt\{110\}$ -System in Abb. 2.4 dargestellt: Bei konstantem Sauerstoffdruck ist die Oberfläche bei niedrigem CO-Partialdruck mit Sauerstoff bedeckt. Da CO adsorbieren kann und mit O reagieren kann, ist anfangs eine Erhöhung des CO-Drucks mit einer Erhöhung der CO_2 -Reaktionsrate verbunden. Sobald die CO-Bedeckung einen kritischen Wert überschreitet, wird die Sauerstoffadsorption inhibiert und die Reaktionsrate sinkt stark. Erst nach genügender Reduktion des CO-Drucks kann Sauerstoff dann wieder nebeneinanderliegende freie Adsorptionsplätze finden. Im Bereich der Hysterese können kinetische Oszillationen der CO_2 -Rate auftreten, wenn zusätzlich zur Bistabilität noch die Rückkopplung durch einen adsorbat-induzierten Phasenübergang hinzutritt.

Auf Pt{110} existiert ein CO-induzierter $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ Phasenübergang. Parallel zu dem Übergang vom reaktiven Zustand hoher Sauerstoffbedeckung zum passiven Zustand hoher CO-Bedeckung findet der Übergang 1×2 zur 1×1 -Struktur statt [74]. Da der Haftkoeffizient für Sauerstoff auf der 1×1 Phase um 50% erhöht ist, stellt der Phasenübergang einen negativen Rückkopplungsmechanismus dar, der in Abb. 2.5 schematisch dargestellt ist: Der sauber präparierte Kristall weist die 1×2 -*missing-row*-Oberflächenstruktur auf, welche die energetisch günstigeren {111}-Mikrofacetten ausbildet. Bei CO-Bedeckungen oberhalb von 0.2 ML beginnt die Aufhebung dieser Rekonstruktion, welche

2.3. Der Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus

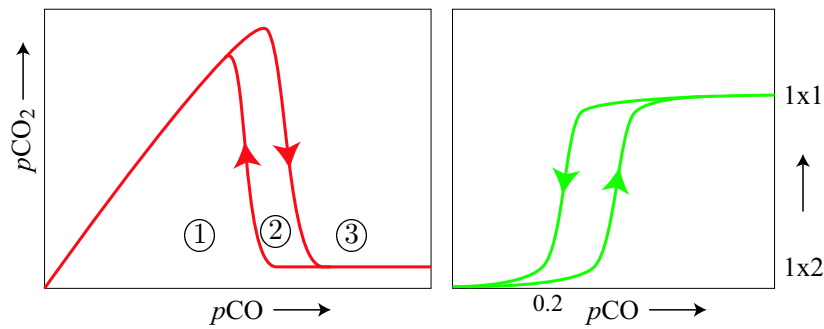


Abbildung 2.3.: Bistabiles Verhalten als Funktion des CO-Partialdrucks. Links: Im Bereich ① steigt die CO₂-Reaktionsrate mit steigendem CO-Partialdruck, während im Bereich ③ die Adsorptionsplätze für Sauerstoff durch CO blockiert werden. Der bistabile Zustand ist in Bereich ② dargestellt. Rechts: Bei CO-Bedeckungen von $\theta < 0.2$ ML rekonstruiert die Oberfläche zu 1×2, hohe Bedeckungen von $0.2 \text{ ML} \ll \theta < 0.5$ ML heben diese wieder auf.

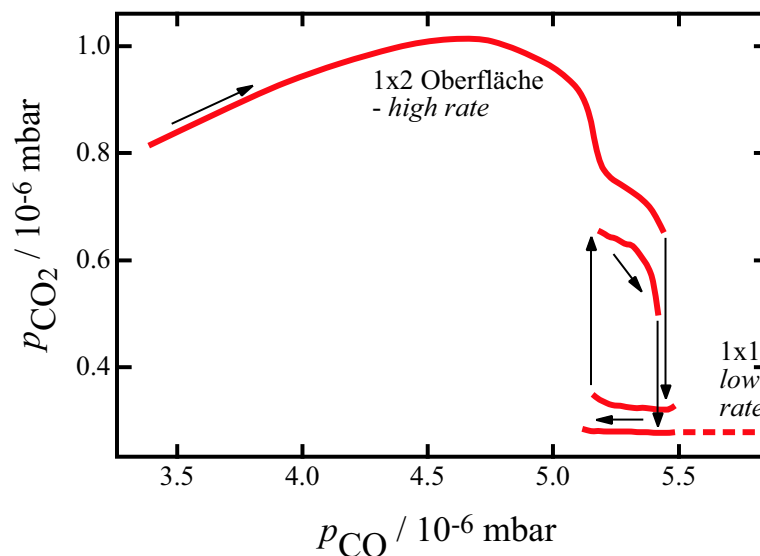


Abbildung 2.4.: Bistabiles Verhalten, experimentell als CO₂-Hysterese beobachtet: Der Partialdruck p_{CO} wurde erhöht, erniedrigt, erhöht und wieder erniedrigt. Dadurch konnte die Hysterese durchlaufen werden. $p_{\text{O}_2} = \text{const.} = 2 \cdot 10^{-5}$ mbar.

bei 0.5 ML abgeschlossen ist. Die Aktivierungsenergie hierfür beträgt 29 kJ/mol [42]. Auf der 1×1-Oberfläche ist die Sauerstoffadsorption durch eine Erhöhung des Sauerstoffhaftkoeffizienten von 0.4 auf 0.6 begünstigt. Dadurch steigt die Sauerstoffbedeckung bei sinkender CO-Bedeckung. Unterhalb einer kritischen CO-Bedeckung rekonstruiert die Oberfläche wieder zu einer 1×2-Struktur mit dem niedrigen Sauerstoffhaftkoeffizienten. Unter Oszillationsbedingungen wird dieser Phasenübergang zyklisch durchlaufen und es kommt zu Ratenoszillation oder raumzeitlicher Musterbildung. In diesem Bild des

2. CO-Oxidation auf Pt{110}

Aktivator-Inhibitor-Modells (CO bzw. 1×1-Phase) bestimmt die Phasentransformation die Oszillationsperiode.

Da die 1×2 rekonstruierte, überwiegend sauerstoffbedeckte Oberfläche eine hohe, die CO-bedeckte 1×1-Oberfläche dagegen eine geringe Reaktivität aufweist, werden diese Zustände oberer Ratenzweig (*high rate branch*) bzw. unterer Ratenzweig (*low rate branch*) genannt.

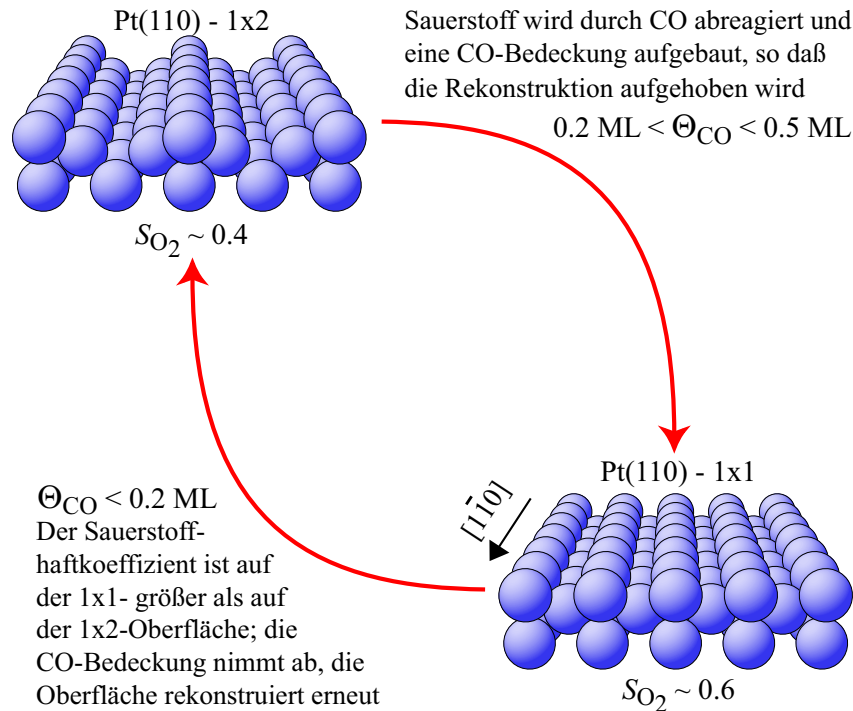


Abbildung 2.5.: Der Phasenübergang $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ stellt aufgrund des unterschiedlichen O_2 -Haftkoeffizienten einen negativen Rückkopplungsmechanismus für die katalytische Reaktion dar. Der bei Ratenoszillationen zyklisch durchlaufende Phasenübergang der Oberfläche ist schematisch dargestellt. Näheres siehe Text.

2.3.2. Ratenoszillationen und globale Kopplung

In Abhängigkeit der gewählten Parameter (CO-, O_2 -Druck sowie Temperatur) können verschiedenste kinetische Phänomene auftreten. Im bistabilen Bereich ② der Abb. 2.3 werden häufig kinetische Oszillationen der CO_2 -Rate (auch Ratenoszillationen genannt) beobachtet. Damit jedoch makroskopische Ratenoszillationen auftreten, ist zusätzlich die Synchronisation der lokalen Oszillationen auf der Oberfläche nötig. Diese Synchronisation findet bei den von uns verwendeten Drücken fast ausschließlich über Gasphasenkopplung statt, da bei $p < 10^{-3}$ mbar die Reaktion praktisch isotherm abläuft und

2.3. Der Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus

Temperaturkopplung daher anders als bei Atmosphärendruck keine Rolle spielt. Bei niedrigen Drücken arbeitet man im Bereich der molekularen Strömung, so daß keine lokalen Druckgradienten in Bezug auf die zu untersuchenden Oberfläche eine Rolle spielen. Die Gasphasenkopplung kommt durch die Massenbilanz im System zustande, da zur Bildung eines CO_2 -Moleküls ein CO - und ein halbes O_2 -Molekül verbraucht wird. Das Verhältnis von angebotenen CO und O_2 für die katalytische Reaktion verändert sich somit, typischerweise ergeben sich CO -Partialdruckschwankungen von 1 bis 10%. Abbildung 2.6 zeigt, daß sich dadurch die relativen CO - und O_2 -Partialdrücke im *high rate branch* und *low rate branch* unterschiedlich ändern. Das Phänomen der Gasphasenkopplung konnte besonders eindrucksvoll in Experimenten mit zwei Pd-Kristallen gezeigt werden [91].

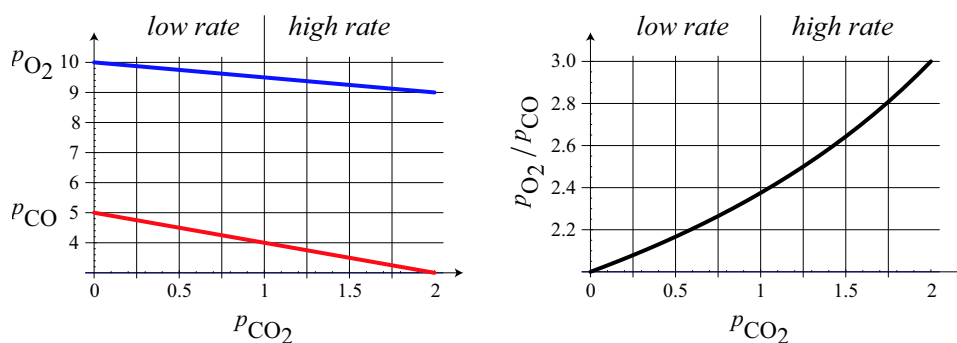


Abbildung 2.6.: Links dargestellt ist die Verschiebung der CO - und O_2 -Partialdrücke bei unterschiedlich hoher katalytischer Reaktivität, rechts das Verhältnis der Partialdrücke. Im low rate branch ist $p_{\text{O}_2}/p_{\text{CO}}$ kleiner als im high rate branch.

2.3.3. Facettierung

Beim $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenübergang kommt es aufgrund der unterschiedlichen Dichte der Oberflächenstruktur zu einem Transport eines Großteils der $\text{Pt}\{110\}$ -Oberflächenatome (Abb. 2.7). Unter Reaktionsbedingungen, bei denen dieser CO -induzierte Phasenübergang durchlaufen wird [92, 93], kann daher eine Aufrauung der Oberfläche eintreten, die bis zu einer Facettierung reichen kann. Die gebildeten Mikrofacetten bilden dabei ein stationäres räumliches Muster auf der $\text{Pt}\{110\}$ -Substratoberfläche [55, 94–96]. Dieses besteht häufig aus $\{430\}$ -Facetten entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, die sägezahnartig angeordnet sind und eine charakteristische Länge von etwa 70 Gitterelementen bedecken. Die Facetten wachsen während des 1×1 - CO -bedeckten Oberflächenzustands [97] und haben eine Erhöhung des Sauerstoffhaftkoeffizienten zur Folge [81, 98]. In Abb. 2.8 ist die damit einhergehende erhöhte katalytische Aktivität gezeigt. Eine sauerstoffbedeckte 1×2 -Oberfläche stabilisiert die Facetten dagegen nur gering [81], so daß diese langsam abgebaut werden, wobei die Kinetik stark temperaturabhängig ist [93, 99]. Da diese Facetten eng mit kinetischen Instabilitäten zusammenhängen, z. B. kinetischen Oszillationen, und da sie nur unter Reaktionsbedingungen stabil sind, wurden diese Muster

2. CO-Oxidation auf Pt{110}

als dissipative Turing-ähnliche Struktur interpretiert [99] (Näheres in Abschnitt 3.2.8). Wird der Kristall über eine kritische Temperatur von 530 K hochgeheizt, so werden die Facettierungen ausgeheilt. Zudem ist es auch möglich, die Facettierung der Oberfläche in Monte-Carlo-Simulationen zu modellieren [94]. Für elektronenmikroskopische Beobachtungen ist es wichtig zu wissen, daß die Austrittsarbeit von aufgerauhten oder facettierten Oberflächen durch den Smoluchowski-Effekt [100, 101] um 0.3 eV abgesenkt ist.

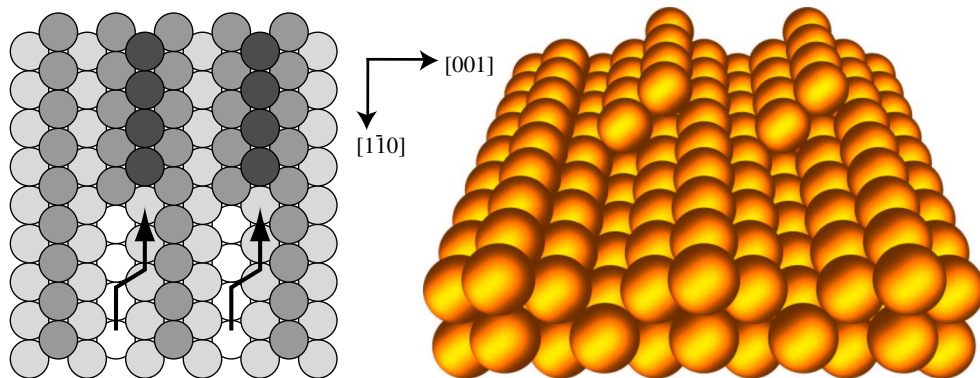


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Pt{110}-Oberfläche. Zu erkennen ist der Transport eines Großteils von Platin-Oberflächenatomen, der zu Aufrauung und Facettierung führen kann [55, 94–96].

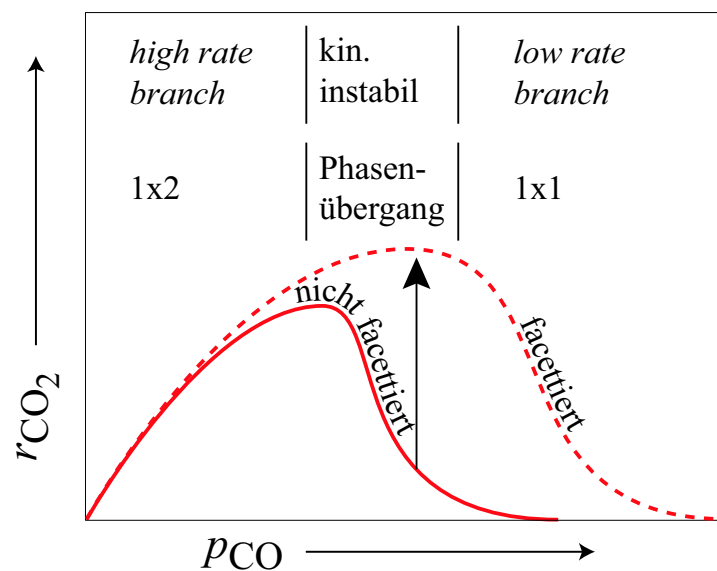


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Reaktivitätsänderung durch Facettierung der Pt{110}-Oberfläche [94, 99]. Die Reaktionsrate r_{CO_2} wird für gleiche CO-Partialdrücke p_{CO} größer.

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

Die Phänomene der nichtlinearen Dynamik können auf atomarer Ebene in Monte-Carlo-Simulationen oder auf meso- und makroskopischer Ebene durch nichtlineare, gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben werden. Abschnitt 3.1 gibt einen Überblick über das ZGB-Modell der Monte-Carlo-Simulation, während Abschnitt 3.2 auf die allgemeine Beschreibung mittels Differentialgleichungen eingeht. In Abschnitt 3.3 werden diese Modelle auf das in dieser Arbeit untersuchte System der CO-Oxidation auf Pt{110} im Rahmen eines kinetischen Modells übertragen und in Abschnitt 3.4 wird eine Zusammenfassung gegeben.

3.1. Das ZGB-Modell

Eines der bekanntesten Monte-Carlo-Modelle der CO-Oxidation auf katalytischen Oberflächen, die durch ein quadratisches Gitter dargestellt wird, wurde im Jahr 1986 von Ziff, Gularie und Barshad (ZGB-Modell) vorgestellt [102]. Dieses Modell enthält nur die Adsorption der beiden Reaktanden und die Oberflächenreaktion gefolgt von sofortiger Desorption von CO₂. Es konnte gezeigt werden, daß es ein kritisches Verhältnis der CO und O₂-Partialdrücke gibt, bei der sich die Reaktionskinetik diskontinuierlich in einen kinetischen Phasenübergang ändert. In weiteren Untersuchungen wurde das ZGB-Modell um Oberflächendiffusion, thermische Desorption von CO und sogenannte *precursor*-Zustände erweitert [103–105]; dies führte zu einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Zusätzlich wurde die Oberfläche nicht mehr als homogenes Medium angesehen, sondern mit Hilfe von fraktalen Geometrien [106] konnten mikroskopische Inhomogenitäten simuliert werden [107].

3.1.1. Eigene Simulationen

Um den wichtigen Einfluß der $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Rekonstruktion auf die katalytische Aktivität der Pt{110}-Oberfläche zu unterstreichen, wurden Simulationen auf P II-266 MHz und K6-3-400 MHz Rechnern in der Programmiersprache Delphi/Pascal durchgeführt. Unser einfaches Modell beinhaltet im wesentlichen das ZGB-Modell ohne Diffusion.

Ausgehend von der sauberen, durch periodische Wiederholung eines 256×256 -Gitters quasi-unendlich großen Oberfläche wurden in 10^8 Schritten abhängig vom Druckpara-

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

meter CO oder O₂-Moleküle auf die Oberfläche gebracht. Im Falle einer möglichen Adsorption bei einem oder zwei benachbarten freien Adsorptionsplätzen für CO bzw. O₂ wurde die mögliche Bildung und Desorption von CO₂ sowie die lokale CO-Bedeckung berechnet. Überschreitet die CO-Bedeckung einen kritischen Wert von 0.3–0.5, so wurde die 1×2-Rekonstruktion aufgehoben und der Sauerstoffhaftkoeffizient stieg von 0.4 auf 0.6. Aufgrund der hierdurch bevorzugten O₂-Adsorption sank die CO-Bedeckung, bis bei einer Bedeckung unterhalb von 0.2 die Oberfläche rekonstruierte und der Sauerstoffhaftkoeffizient auf 0.4 fiel. Der CO-Haftkoeffizient wurde auf 1 gesetzt, und der CO-Partialdruck zwischen 1% und 99% in Schritten von 1‰ variiert. Abb. 3.1 zeigt zwei Simulationen im Bereich von $p_{\text{CO}} = 0.35$ bis 0.60, wobei die Oberfläche ohne Rekonstruktion nur innerhalb eines geringen CO-Druckbereichs katalytische Aktivität aufweist. Die Oberfläche mit Rekonstruktion dagegen weist eine hohe katalytische Aktivität über einen großen CO-Druckbereich auf.

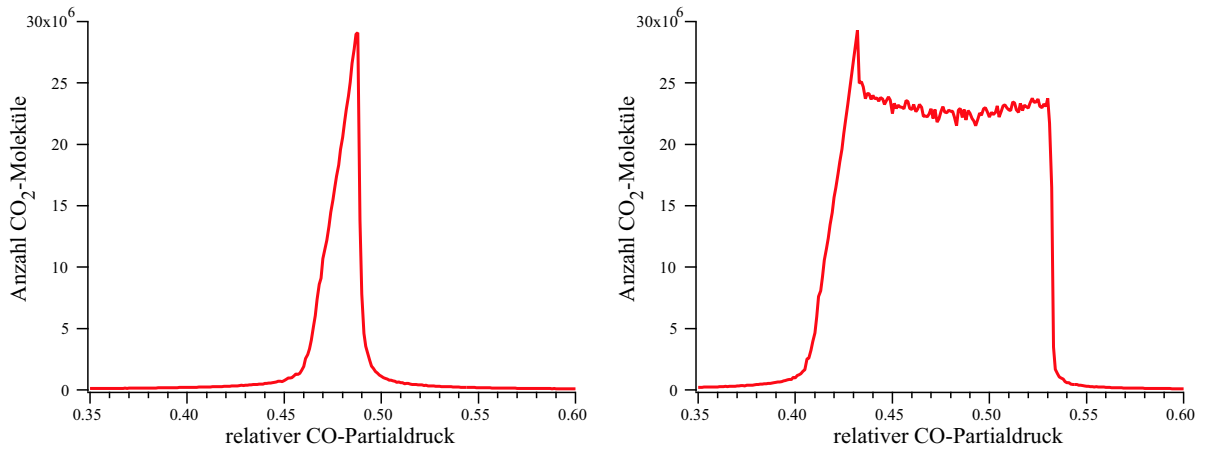


Abbildung 3.1.: ZGB-Simulationen der katalytischen Aktivität ohne und mit Rekonstruktion als Funktion des relativen CO-Partialdrucks auf einer – durch periodische Wiederholung eines 256×256 Gitters – quasi-unendlichen Oberfläche. Haftkoeffizienten: $s_{\text{CO}} = 1$ sowie $s_{\text{O}_2} = 0.5$ bzw. $s_{\text{O}_2} = 0.4$ für $\theta_{\text{CO}} < 0.2$ und $s_{\text{O}_2} = 0.6$ für $\theta_{\text{CO}} > 0.5$. Die Oberfläche mit Rekonstruktion besitzt in einem deutlich größeren CO-Druckbereich eine hohe katalytische Aktivität.

3.2. Beschreibung durch Differentialgleichungssysteme

Reaktions-Diffusions-Systeme können sehr erfolgreich mit einem Satz gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen beschrieben werden. In den folgenden Abschnitten werden die mathematischen Grundlagen hierfür hergeleitet. Dabei wird ein einfaches mathematisches Modell entwickelt, welches Mono- (3.2.1) und Bistabilität (3.2.2), spontane Oszillationen (3.2.4), Anregbarkeit (3.2.5) und Musterbildung in ein- und mehreren Dimensionen (3.2.6) beschreibt. Für eine allgemeinere und erweiterte Diskussion sei auf die

hervorragende Veröffentlichung von E. Meron [108] sowie auf die Bücher von H. Haken [109, 110] und A.S. Mikhailov [111] verwiesen.

3.2.1. Monostabilität

Ein monostabiles System hat die Eigenschaft, in einem stabilen Zustand zu bleiben und von außen verursachte Störungen innerhalb kurzer Zeit zu dämpfen. Diese Störungen können zum Beispiel durch experimentelle Schwankungen, Defekte oder Inhomogenitäten verursacht werden.

Der Zustand der Monostabilität wird im Phasenraum durch genau einen Fixpunkt und das Verhalten durch ein Potentialmodell mit genau einem Minimum dargestellt.

3.2.2. Bistabilität

Definitionsgemäß besitzt ein bistabiles System zwei stabile Zustände (sogenannte quasi-stationäre Zustände), in denen bei unveränderlichen äußeren Parametern die Observablen des Systems zeitlich konstant bleiben. Bei kleinen Störungen von außen bleibt das System stabil in dem Zustand, in dem es sich momentan befindet. Überschreitet die externe Störung einen bestimmten Schwellenwert, so kann ein Übergang zwischen den beiden stationären Zuständen ausgelöst werden. Dieser Übergang findet in räumlich ausgedehnten System in Form einer sogenannten *trigger*-Welle statt.

In einer Phasenraumbeschreibung gibt es in diesem Fall zwei stabile Fixpunkte. Im Potentialmodell wird dies durch zwei lokale Minima beschrieben, die durch lokales Maximum voneinander getrennt sind. Eine mathematisch einfache Gleichung, die einen bistabilen Zustand beschreibt, lautet:

$$\dot{u} = u - u^3 \tag{3.1}$$

mit $\dot{u} = du/dt$. Diese Funktion ist links in Abb. 3.2 abgebildet, sie weist drei Nullstellen $u_0 = (-1, 0, +1)$ auf, für die $\dot{u}(u_0) = 0$ gilt. Eine Stabilitätsanalyse, bei der das System eine Störung δu erfährt und sich daher zu $u = u_0 + \delta u$ verschiebt, ergibt:

$$\dot{u} = u - u^3 \tag{3.2a}$$

$$= (u_0 + \delta u) - (u_0 + \delta u)^3 \tag{3.2b}$$

$$= \underbrace{(u_0 - u_0^3)}_{=0} + \delta u (1 - 3u_0^2) + \mathcal{O}(\delta u^2) \tag{3.2c}$$

$$= \delta u (1 - 3u_0^2) \tag{3.2d}$$

Daraus folgt für das System um die drei Ruhepunkte $u_0 = (-1, 0, +1)$

$$u_0 = -1 \quad \rightarrow \quad \dot{u} = -2 \delta u \tag{3.3a}$$

$$u_0 = 0 \quad \rightarrow \quad \dot{u} = \delta u \tag{3.3b}$$

$$u_0 = 1 \quad \rightarrow \quad \dot{u} = -2 \delta u \tag{3.3c}$$

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

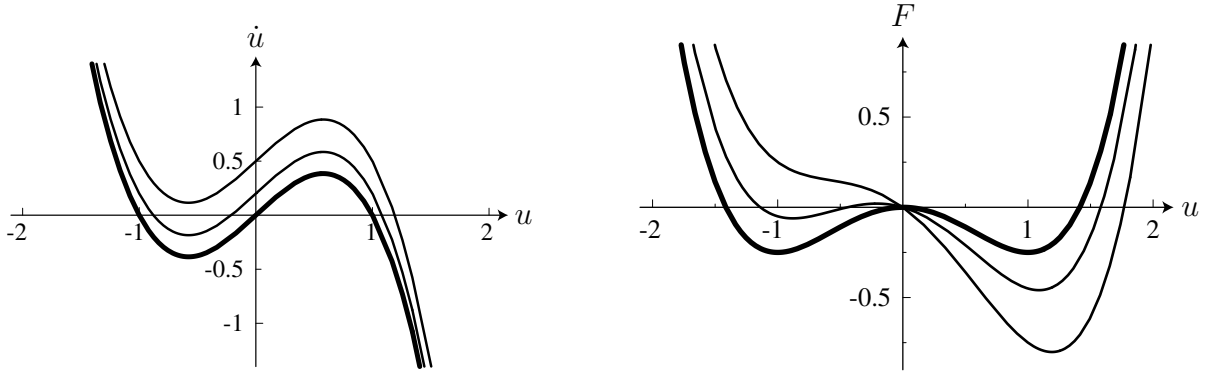


Abbildung 3.2.: Links ist die Funktion $\dot{u} = u - u^3 - w$ dargestellt. Für $w = 0$ (fette Linie) und $w = 0.2$ gibt es zwei, für $w = 0.5$ einen stabilen Zustand. Rechts ist \dot{u} als Funktion eines Potentials $F(u)$ dargestellt: $\dot{u} = -\frac{\delta F}{\delta u}$

Wird das System in den Zuständen $u_0 = (-1, +1)$ um eine Störung $\delta u > 0$ gestört, so ist $\dot{u} = -2\delta u$ negativ, ist die Störung dagegen $\delta u < 0$, so ist \dot{u} positiv. Störungen werden also gedämpft und Systeme in den Zuständen $u_0 = (-1, +1)$ sind stabil. Befindet sich das System dagegen im Zustand $u_0 = 0$, so werden Störung δu wegen der Beziehung $\dot{u} = \delta u$ verstärkt. Das System im Zustand $u_0 = 0$ ist daher instabil.

Die Potentialdarstellung eines bistabilen Systems ist eine analoge Betrachtungsweise. Sie erhält man, indem \dot{u} in Gl. (3.1) aus einem Potential F hergeleitet wird:

$$\dot{u} = -\frac{\partial F}{\partial u} \quad (3.4)$$

Eine der Lösungen für F ist

$$F = -\int \dot{u} du = -\frac{u^2}{2} + \frac{u^4}{4} \quad (3.5)$$

F ist also ein Potential mit zwei Minima, das die beiden quasi-stationären Zustände in denen das System in Ruhe ist, darstellt. In Abb. 3.2 rechts ist das Potential $F(u)$ als fette Linie abgebildet.

Das bistabile System, welches durch Gleichung (3.1) beschrieben wird ($\dot{u} = u - u^3$), kann nun um eine Variable w erweitert werden:

$$\dot{u} = u - u^3 - w \quad (3.6)$$

Die Variable w verschiebt somit die Funktion \dot{u} vertikal. Überschreitet w eine kritische Größe, so gibt es nur noch eine Nullstelle u_0 , welche die Bedingung $\dot{u}(u_0) = 0$ in Gl. (3.6) erfüllt. Das System ist dann nur noch in diesem Punkt in Ruhe ($\dot{u} = 0$). In Abbildung 3.2 ist ein unter- und ein überkritischen Fall dargestellt. Für $w = 0.2$ existieren zwei Nullstellen, während die Funktion \dot{u} für $w = 0.5$ nur noch eine Nullstelle besitzt. Das

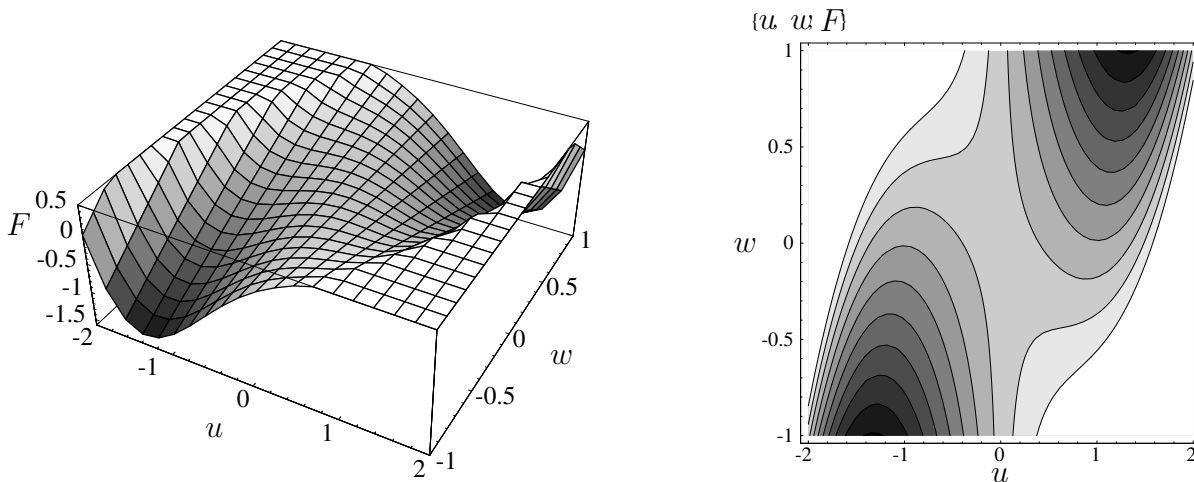


Abbildung 3.3.: Links ist eine dreidimensionale Darstellung und rechts eine Graustufen-darstellung der Funktion $F(u, w) = -\int \dot{u} du$ mit \dot{u} aus Gleichung (3.6) abgebildet.

Potential $F = -\int \dot{u} du$ zeigt für den Fall $w = 0$ und $w = 0.2$ zwei Minima, während es für $w = 0.5$ nur noch ein Minimum besitzt. F beschreibt also ein bistabiles bzw. monostabiles System, und w die Asymmetrie des Potentials. Eine dreidimensionale Darstellung der Funktion $F(u, w)$ ist in Abb. 3.3 zu sehen.

Ein perfekt bistabiles System, wie es oben mathematisch hergeleitet wurde, zeigt noch keine Musterbildung, da das System in einem der Potentialminima in Ruhe verbleibt. Üblicherweise meint man im Falle von Musterbildung in bistabilen System eine Art dynamische Bistabilität in Bezug auf Diffusion. In einem bistabilen System kann man eine eindeutige Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Reaktions-Diffusions-Fronten gegenüber den äußeren Parametern ableiten. Weiterhin ist die Existenz eines kritischen Radius für das Wachsen von Fronten von Bedeutung. Im Abschnitt 3.2.7 über die Kinematik der Frontausbreitung wird näher darauf eingegangen.

3.2.3. Bifurkation

Ändert sich das Verhalten eines System qualitativ bei Änderung eines Parameters, so spricht man von einer Bifurkation [112]. Eine Bifurkation kann ein Übergang eines stabilen stationären in einen instabilen Zustand oder das Entstehen von Chaos sein. Das Wissen über die Bifurkationen eines Systems ist oft ausreichend, um ein qualitatives Verständnis seiner Dynamik zu erhalten.

Die bekannteste und einfachste Bifurkation ist die Hopf-Bifurkation (HB). Wird ein Parameter (z.B. die Flußrate) so verändert, daß das System eine HB durchläuft, so entsteht ein Grenzzyklus oder ein periodischer Umlauf um den stationären Zustand (Abb. 3.4). Ist der Grenzzyklus stabil (eine sogenannte superkritische HB), so wird der stationäre Zustand instabil und jede noch so kleine Störung wird das System in spontane

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

Oszillationen treiben. In einer unterkritischen HB bleibt der stationäre Zustand stabil, der jedoch von einem Paar Grenzzyklen umgeben ist, deren innerer Zyklus instabil und deren äußerer stabil ist. In diesem Fall gibt es eine Bistabilität zwischen dem stationären und dem oszillatorischen Zustand.

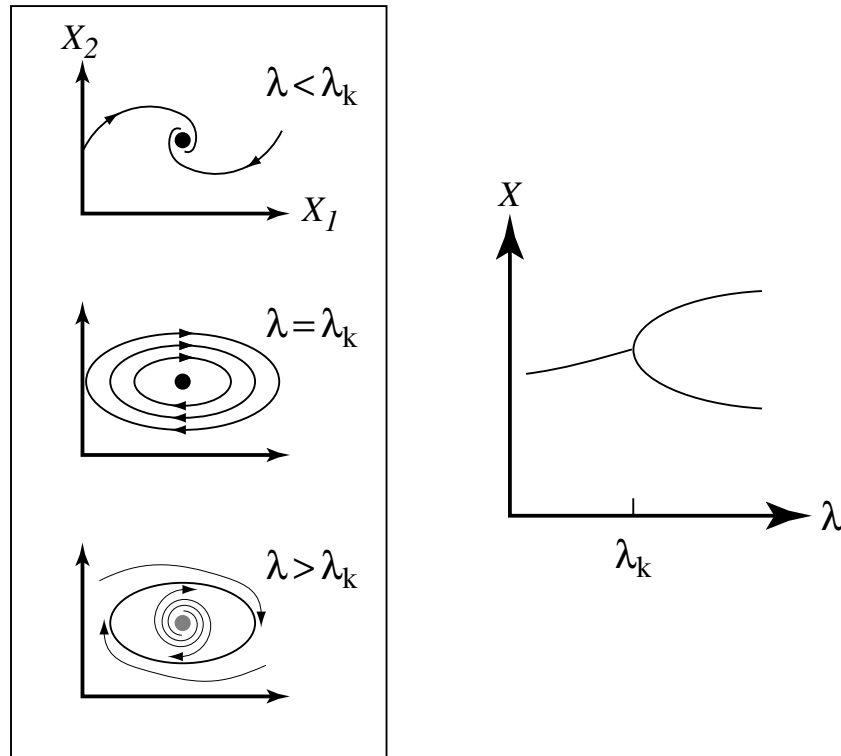


Abbildung 3.4.: Hopf-Bifurkation am kritischen Punkt λ_k bei Änderung des Parameters λ .

3.2.4. Spontane Oszillationen

Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verhaltensweisen zeichnet sich ein oszillatorisches Medium dadurch aus, daß keine äußere Störung oder Anregung notwendig ist, um periodisches Verhalten zu erzeugen.

Wird in der Funktion $\dot{u} = u - u^3 - w$ aus Gleichung (3.6) der Parameter w nicht mehr konstant gehalten, sondern taucht als dynamische Variable auf, die wiederum über den Parameter ε zeitlich von u abhängt, ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\dot{u} = u - u^3 - w \quad (3.7a)$$

$$\dot{w} = \varepsilon u \quad 0 < \varepsilon \ll 1 \quad (3.7b)$$

Angenommen, das System befindet sich im stabilen Punkt (d. h. $\dot{u}(u_0) = 0$) bei $u_0 < 0$ der zunächst bistabilen Funktion \dot{u} aus Abb. 3.2. Die Variable w , die sich wegen

3.2. Beschreibung durch Differentialgleichungssysteme

$0 < \varepsilon \ll 1$ zeitlich nur langsam ändert, verschiebt \dot{u} vertikal so lange nach oben, bis die Funktion nur noch den Ruhepunkt bei $u > 0$ besitzt. Dann bewegt sich das System in diesen einzig verbliebenen stabilen Punkt. Dabei ändert sich jedoch das Vorzeichen von u , und wegen Gl. (3.7b) auch das Vorzeichen von \dot{w} . Die Variable w wird kleiner und verschiebt dabei die Funktion \dot{u} vertikal nach unten. Zunächst wird die monostabile Funktion wieder bistabil, wenn \dot{u} die Achse bei $u < 0$ schneidet. Bei weiterer Abnahme von w verschwindet dann der Zustand bei $u > 0$, in dem sich das System befunden hat. Es bewegt sich daher wieder zurück in den anderen, einzig verbliebenen stabilen Zustand bei $u < 0$. u und \dot{w} ändern erneut das Vorzeichen, und der Vorgang beginnt erneut. Als Resultat entstehen spontane Oszillationen, die das System auf einer stabilen Bahn um den Fixpunkt herumlaufen läßt.

Betrachtet man das Gleichungssystem (3.7), so erkennt man, daß für \dot{u} zwar $\dot{u} \propto -w$ gilt, für \dot{w} jedoch $\dot{w} \propto +u$. Die Variable u sorgt also dafür, daß w größer wird, während die Variable w dafür sorgt, daß u klein bleibt. Daher nennt man u die Aktivatorvariable (im Englischen auch *trigger* oder *propagator variable*), während w als Inhibitorvariable (*recovery* oder *controller variable*) bezeichnet wird.

In Abb. 3.5 ist in einem u - w -Phasendiagramm die Entstehung spontaner Oszillationen in einem Medium dargestellt. In solchen Phasendiagrammen werden die sogenannten Nullklinen eingezeichnet, d. h. die Äste, auf denen $\dot{u} = 0$ oder $\dot{w} = 0$ gelten. Die S-förmige Nullkline der Variable u wird aus den kubischen Termen der Adsorptions-/Reaktions-Kinetik bestimmt. Zusätzlich sind die Gebiete gekennzeichnet, in denen $\dot{u} \geq 0$ und $\dot{w} \geq 0$ gilt. Sollte sich das System im metastabilen Zustand ① befinden, so reicht bereits eine kleine Störung aus, um die Oszillation zu starten. Im autonom oszillierenden Fall ist dabei kein stabiler Zustand zugänglich, und die Trajektorie im Phasenraum vollzieht einen geschlossenen Grenzyklus um den stabilen Zustand.

Angenommen, die Störung sei $\delta u > 0$, dann landet das System im Gebiet oberhalb von ① mit $\dot{u} > 0$ und $\dot{w} > 0$. Da sich u bei kleinem ε viel schneller ändert als w , bewegt sich das System auf die Nullkline der CO-Bedeckung mit $\dot{u} = 0$ zu ②. Auf dieser Nullkline gilt jedoch weiterhin $\dot{w} > 0$, das System wandert langsam bis der Zustand ③ erreicht ist. Dort wird die Nullkline wegen $\dot{w} > 0$ verlassen, und ein Zustand mit $\dot{u} < 0$ liegt vor. Bei kleinem ε gibt es einen fast senkrechten Übergang (gestrichelte Linie) zu Punkt ④. Dieser Punkt liegt auf der Nullkline $\dot{u} = 0$, jedoch im Gebiet mit $\dot{w} < 0$. Das System bewegt sich also zum Punkt ⑤, an dem es einen fast senkrechten Übergang zum oberen Teil Nullkline $\dot{u} = 0$ vollzieht. Dort wird dann der Oszillationszyklus (grau) erneut durchlaufen.

3.2.5. Anregbarkeit

Ein aktives Medium kann auch anregbares Verhalten zeigen. Hierbei existiert ein stationärer Zustand, der stabil gegen kleine Störungen von außen ist. Ist die Störung genügend intensiv (superkritisch), so geht das Medium in einen angeregten Zustand über, aus dem es nicht direkt in den stabilen Zustand zurückrelaxieren kann. Es kann sich ein aus-

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

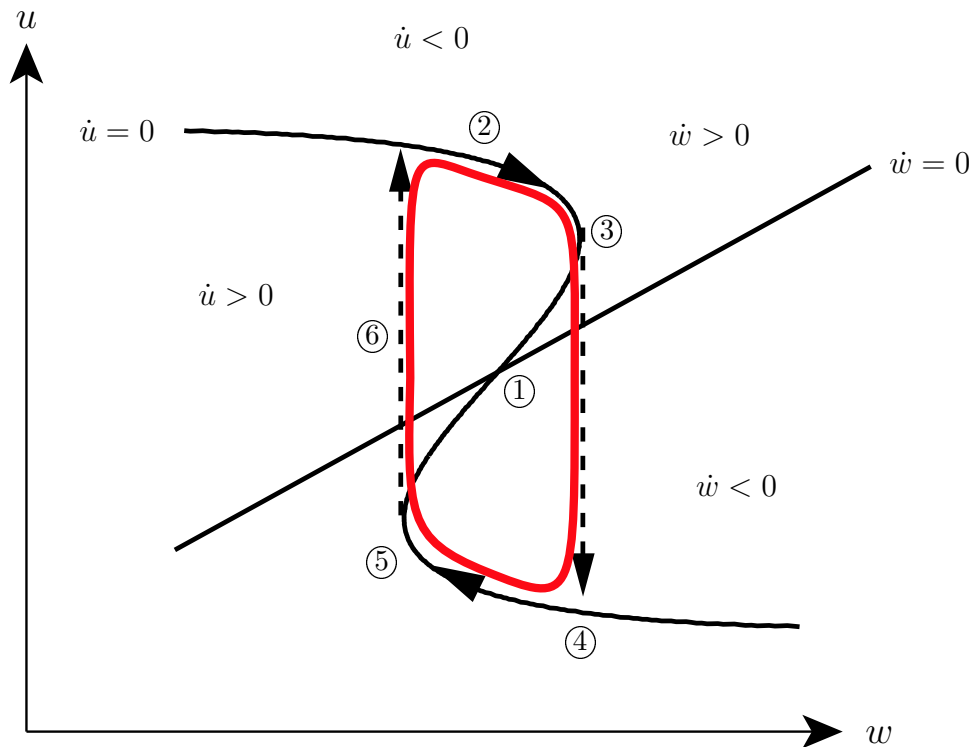


Abbildung 3.5.: Entstehung spontaner Oszillationen in einem Medium. Eingezeichnet sind die Nullklinen mit $\dot{u} = 0$ und $\dot{w} = 0$ sowie die Gebiete mit $\dot{u} \gtrless 0$ und $\dot{w} \gtrless 0$. Das System durchläuft den grau eingezeichneten Oszillationszyklus.

gelöster Impuls räumlich in Form einer Welle durch das System fortpflanzen, und wie bei einer Kettenreaktion wiederum neue superkritische Störungen erzeugen. Da sich solche Wellen in vielerlei Hinsicht von klassischen Wellen (wie z. B. optischen oder mechanischen Wellen) unterscheiden, werden sie oft als Autowellen bezeichnet. Sie werden in chemischen (z. B. BZ-Reaktion, Reaktions-Diffusions-Fronten auf Katalysatoroberflächen), physikalischen (z. B. Flammenfront, Phasenübergänge) und biologischen (Erregungswellen im Herzmuskel, Fortleitung von Nervenimpulsen) Systemen beobachtet.

Einen wichtigen Einfluß auf das Verhalten von Autowellen hat die refraktäre Eigenschaft aktiver Medien, d. h. das System ist nach einer Anregung während eines Zeitintervalls (die sogenannte Refraktär- oder Totzeit) nicht mehr anregbar. Daraus folgt, daß eine Welle nicht rückwärts durch ihre eigene Refraktärzone laufen kann, somit also keine Reflexion auftreten kann. Wird das System nach der Refraktärphase periodisch immer wieder an derselben Stelle angeregt (z. B. durch einen Defekt), so führt dies zu einer sich wiederholenden Abfolge von Ringen, die Zielscheibenmuster oder *target pattern* genannt werden. Bei freien Enden der Pulse können sich Spiralen ausbilden. Da die CO-Oxidation auf Pt{110} an einer Grenzfläche zwischen Festkörper und Gasphase stattfindet, besitzt sie den großen Vorteil eines zweidimensionalen Systems.

3.2. Beschreibung durch Differentialgleichungssysteme

System	Aktivator	Inhibitor
Pulsweiterleitung in Nerven	Membranpotential	Ionenleitfähigkeit
BZ-Reaktion	Bromsäure (HBrO_2)	Ferriin (Fe^{2+})
Katalyse auf Pt{110}	CO-Bedeckung	1×1 -Oberfläche
Ausbreitung von Epidemien [20]	Erreger	Immunität
Dynamik von Populationen [118, 119]	Beute	Räuber
Spiralgalaxien [17, 18]	Gravitation	Temperatur

Tabelle 3.1.: Beispiele anregbarer Medien und ihrer Aktivator- und Inhibitorspezies [117].

Um anregbares Verhalten durch Differentialgleichungen zu modellieren, muß das Gleichungssystem für oszillierende Systeme (Gl. (3.7) mit $\dot{u} = u - u^3 - w$ und $\dot{w} = \varepsilon u$) erweitert werden. Dazu wird ein zusätzlicher Term a eingeführt, der als Dämpfungsterm das Verhalten unter- und überkritischer Störungen berücksichtigt. Ist die Störung $\delta u < a$, so wird die Störung gedämpft und das System relaxiert in den stationären Zustand zurück, während überkritische Störungen $\delta u > a$ das System anregen:

$$\begin{aligned}\dot{u} &= -u(u - a)(u - 1) - w \\ &= -au + (1 + a)u^2 - u^3 - w\end{aligned}\tag{3.8a}$$

$$\dot{w} = \varepsilon u \quad \text{mit} \quad 0 < \varepsilon \ll 1\tag{3.8b}$$

Das Gleichungssystem (3.8) ist ein Spezialfall des sogenannten FitzHugh–Nagumo-Modells [113–115]. In Abb. 3.6 ist die Anregung eines aktiven Mediums in einem u – w -Diagramm dargestellt. Eingezeichnet sind die Nullklinen mit $\dot{u} = 0$ und $\dot{w} = 0$ sowie die Gebiete mit $\dot{u} \geq 0$ und $\dot{w} \geq 0$. Angenommen, das System befindet sich im stationären Zustand ①. Dann werden unterkritische Störungen ② gedämpft und das System relaxiert in den stabilen Zustand zurück. Bei überkritischen Störungen wird ein langer Ausbruch vom Ruhezustand induziert. Nach der Anregungsphase ③, in der die Propagatorspezies u autokatalytisch produziert wird, bleibt das System eine Zeit im angeregten Zustand, und die Inhibitorvariable steigt an ④. Nachdem die Anregungsphase ⑤ abgeschlossen ist, ist das Medium zunächst absolut refraktär ⑥. Diese Refraktärphase während des Relaxationsprozesses ist sehr bedeutend für die Musterbildung in anregbaren Medien. Erst wenn das Medium wieder auf den Ruhezustand ① zustrebt, gewinnt es langsam die Anregbarkeit wieder. Auch ist aus diesem Diagramm ersichtlich, daß ein anregbares Medium einen stabilen Zustand besitzt, während bistabile Medien zwei und spontan oszillierenden Medien keine stabilen Zustände besitzen.

3.2.6. Musterbildung

Das in den vorigen Abschnitten entwickelte mathematische Modell beschreibt bisher nur die zeitliche Entwicklung homogener Medien. Treten in diesen Medien zusätzlich räumliche Konzentrationsgradienten auf, so können dissipative Transportprozesse stattfinden,

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

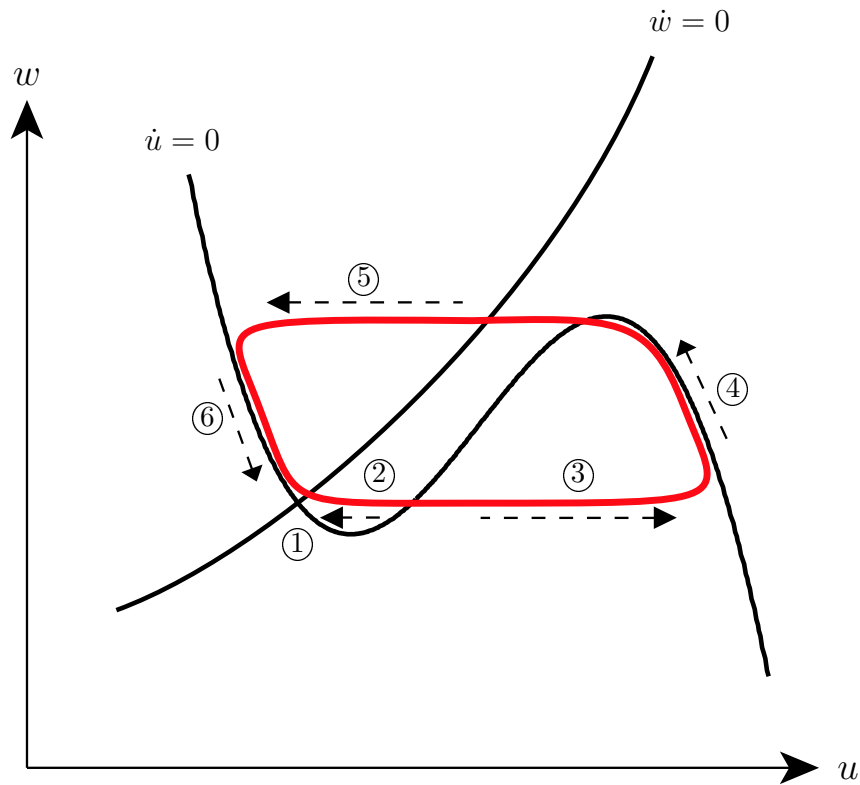


Abbildung 3.6.: Anregbarkeit in einem aktiven Medium [116]. Eingezeichnet sind die Nullklinen mit $\dot{u} = 0$ und $\dot{w} = 0$ sowie die Gebiete mit $\dot{u} \geq 0$ und $\dot{w} \geq 0$. Unterkritische Störungen ② relaxieren in den stabilen Ruhezustand ① zurück. Bei überkritischen Störungen durchläuft das System den grau eingezeichneten Zyklus, der eine zeitlich parametrisierte Trajektorie im Parameterraum (u, w) darstellt [117].

z. B. in chemischen Systemen in Form von Molekulardiffusion oder in biologischen Systemen in Form von Ionentransport (Vgl. Tabelle 3.1).

Die Kopplung von Anregbarkeit und Diffusion kann dann zu Wellenausbreitungsphänomenen führen. Angenommen, ein räumlich ausgedehntes System, welches sich anfangs im stationären Zustand befindet, wird lokal überkritisch gestört. Durch die explosionsartige Erzeugung der autokatalytischen Spezies (z. B. freie Adsorptionsplätze) entsteht ein starker Konzentrationsgradient. Die Diffusion in das angrenzende Gebiet erzeugt dann dort eine überkritische Störung, die wiederum die autokatalytische Reaktion in diesem Gebiet auslöst. Dadurch breitet sich die Anregung im gesamten Medium aus. Schließlich relaxieren alle angeregten Regionen in den Ruhezustand zurück. Als Ergebnis entstehen also Triggerwellen (sog. *trigger waves*), die sich mit konstanter Geschwindigkeit ausbreiten [108]. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Triggerwellen ist proportional zum Verhältnis aus der Wurzel der Diffusionskonstante zu Dauer bis sich die Anzahl der autokatalytischen Spezies verdoppelt hat [117, 120–122]. Hinter der

3.2. Beschreibung durch Differentialgleichungssysteme

Variable	physikalische Bedeutung	abhängig von
u	θ_{CO} : CO-Bedeckung	v (θ_{O})
v	θ_{O} : O-Bedeckung	u, w (θ_{CO} bzw. $\theta_{1\times 1}$)
w	$\theta_{1\times 1}$: Anteil 1×1 -Oberfläche	u (θ_{CO})

Tabelle 3.2.: Variablen des Differentialgleichungssystems (3.10).

Phasenfront läuft die sogenannte Phasenwelle (*phase wave*), welche die Refraktärzone einschließt. Die Phasenwelle dagegen ist nur eine scheinbar sich bewegende Welle, da sie eigentlich nur aus dem Gradienten des Relaxationsprozesses besteht. Daher ist die Phasenwelle unabhängig von Diffusionseigenschaften und die Ausbreitung nur eine Funktion der Relaxationszeit des Mediums. Der Abstand (und damit die Zeitdifferenz) zwischen der Trigger- und der Phasenwelle ist daher für das jeweilige Medium konstant in einem bestimmten Punkt des Parameterraums. Die überkritischen Störungen und damit Muster werden also durch Schrittmacher (engl. *pace maker*) erzeugt, die periodisch das Medium anregen [123]. Die Ursachen hierfür sind noch nicht vollständig erforscht, sie sind aber höchstwahrscheinlich in Inhomogenitäten, wie z. B. Stufen, Defekte, Verunreinigungen, begründet.

Die Diffusionseigenschaften des anregbaren Mediums werden mathematisch durch den Fickschen Diffusionsterm $D \cdot \nabla^2$ mit D der Diffusionskonstante berücksichtigt. Dazu wird auf der rechten Seite im Gleichungssystem (3.8) der Diffusionsterm für jede Spezies addiert. Allgemein kann man für ein n -komponentiges System schreiben:

$$\partial_t u_i = f_i(u_i, \dots, u_n) + D_i \cdot \nabla^2 u_i \quad (3.9)$$

Wird der Einfluß von *subsurface* Sauerstoff und die globale Gasphasenkopplung vernachlässigt, so kann die Musterbildung während der katalytischen CO-Oxidation auf Pt{110} mit drei Variablen in einem Differentialgleichungssystem dargestellt werden. Im Folgenden bezeichnet die Variable u die lokale CO-Bedeckung θ_{CO} , v die lokale Sauerstoffbedeckung θ_{O} und w den lokalen Anteil an nicht rekonstruierter 1×1 -Phase, wobei Werte von w zwischen 0 und 1 einer mikroskopischen Mischung aus der 1×1 und 1×2 -Phase bedeuten (Vgl. Tabelle 3.2). Bei niedrigen Temperaturen diffundiert Sauerstoff nicht auf der Oberfläche, so daß die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff $D_v = 0$ und der Phase $D_w = 0$ gesetzt werden. Damit kann Gl. (3.9) auf einen Satz partieller Differentialgleichungen reduziert werden [124, 125]:

$$\theta_{\text{CO}} \quad \partial_t u = f(u, v) + D_u \nabla^2 u \quad (3.10a)$$

$$\theta_{\text{O}} \quad \partial_t v = g(u, v, w) \quad (3.10b)$$

$$\theta_{1\times 1} \quad \partial_t w = \varepsilon h(u, w) \quad (3.10c)$$

Durch die Einführung des Parameters ε mit der Bedingung $0 < \varepsilon \ll 1$ wird berücksichtigt, daß sich die Propagatorvariable u viel schneller als die Inhibitorvariable w

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

ändert. Im Extremfall kann man das Gleichungssystem (3.10) weiter vereinfachen, indem man die Variable der Sauerstoffbedeckung v adiabatisch eliminiert, wenn man von der nicht ganz korrekten Voraussetzung ausgeht, daß die Sauerstoffbedeckung starr mit der CO-Bedeckung gekoppelt ist.

3.2.7. Kinematik der Frontausbreitung

Um eine einfache Aussage über die Bewegung von Reaktions-Diffusions-Fronten zu formulieren, zeigte R. Luther bereits 1906, daß in homogenen autokatalytischen Reaktionen eine konstante Fortpflanzungsgeschwindigkeit c_0 der Reaktionsfront existiert [120]. Der Betrag dieser Geschwindigkeit ist durch die Reaktionsrate k und die Diffusionskonstante D der autokatalytischen Spezies bestimmt:

$$c_0 = \sqrt{k \cdot D} \quad (3.11)$$

Diese Relation behält auch dann ihre Gültigkeit, wenn neben dem Propagator auch eine reaktionshemmende Spezies (Inhibitor) produziert wird. Wenn die Produktion des Inhibitors langsam gegenüber der Autokatalyse des Propagators ist, unterscheidet sich die Bewegung eines solchen Pulses nicht von der Ausbreitung einer einfachen Front. Da die Richtung der Ausbreitung normal zur Konturlinie konstanter Konzentration ist, hat die lokale Krümmung $\kappa = 1/R$ der Reaktionsfront Einfluß auf die Propagation. Eine Störungsrechnung erster Ordnung liefert eine Korrektur zur Geschwindigkeit c_0 der ungekrümmten Front [126]:

$$c = c_0 - D \cdot \kappa \quad , \quad \kappa = \frac{1}{R} \quad (3.12)$$

Dies bedeutet anschaulich: Je konvexer eine Front ist ($\kappa > 0$), desto langsamer propagiert sie. Dadurch werden Fronten geglättet und gegenüber kleinen Störungen stabilisiert. Gleichung (3.12) ist im allgemeinen gültig für bistabile Systeme, um den kritischen Radius für eine Front-Nukleation abzuschätzen [123]. Für die Bildung und Propagation von Spiralen in anregbaren Medien dagegen reicht diese Abschätzung nicht aus. In Abbildung 3.7 wird veranschaulicht, daß die Sauerstoff- und die CO-Front nicht symmetrisch zu behandeln sind. Auf atomarer Ebene unterscheiden sich die Fronten in der Möglichkeit des CO zu diffundieren. Bei der Sauerstofffront findet der Diffusionstransport von CO auf der 1×1 -Phase der Oberfläche statt. Bei der CO-Front hingegen diffundiert das CO im Phasenübergangsgebiet und teilweise auf der 1×2 rekonstruierten Fläche [53].

3.2.8. Turing-Strukturen

Im Jahre 1952 schrieb der bekannte britische Mathematiker Alan M. Turing seine einzige, jedoch sehr einflußreiche Veröffentlichung auf dem Gebiet der Chemie [1], die aufgrund des großen Interesses erweitert und erneut veröffentlicht wurde [127]. A.M. Turing

3.2. Beschreibung durch Differentialgleichungssysteme

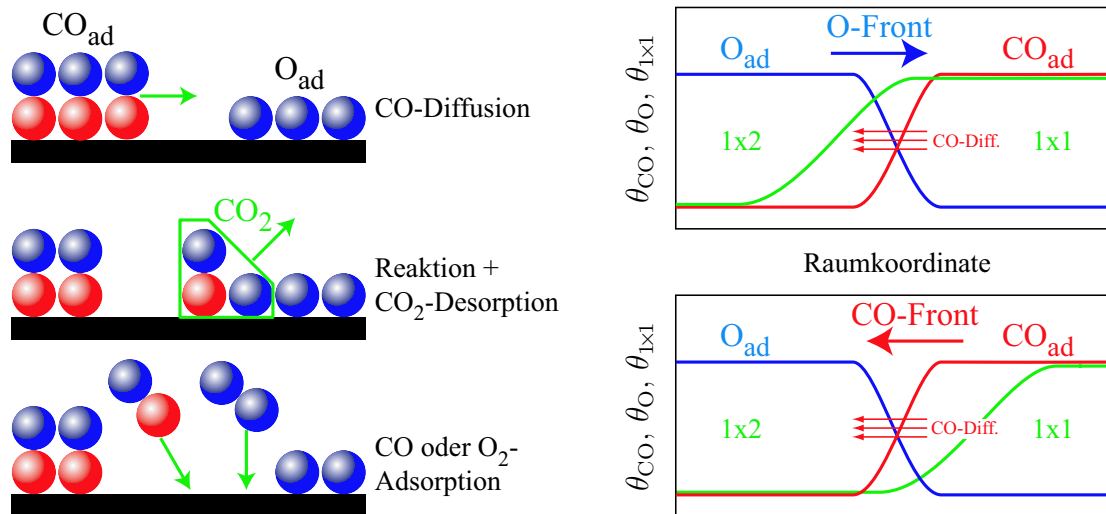


Abbildung 3.7.: Links ist eine Reaktions-Diffusions-Front auf atomarer Ebene schematisch dargestellt. CO diffundiert und reagiert mit Sauerstoff zu CO₂. Adsorbiert Sauerstoff auf den freiwerdenden Adsorptionsplätzen, so wandert die Grenzfläche nach links, adsorbiert/diffundiert jedoch CO, so wandert sie nach rechts. Rechts sind die unterschiedlichen Konzentrationsprofile einer O und CO-Front dargestellt.

zeigte, daß in chemischen Reaktionen unter geeigneten Bedingungen von nichtlinearer Kinetik und Diffusion stationäre Muster entstehen können. Dieser Elementarprozeß zur spontanen räumlichen Kompartimentierung in einem zuvor unstrukturierten Gebiet sollte erklären, wie es zur Ausbildung komplizierter Strukturen in biologischen Systemen (Morphogenese) kommt. Allerdings dauerte es fast vierzig Jahre, bis seine Theorie experimentell bestätigt werden konnte [128].

Turings Ansatz war es, Systeme zu untersuchen, in denen neben der Diffusion, die üblicherweise Inhomogenitäten ausgleicht, auch Reaktionen in der Art stattfinden, daß zeitlich stationäre Strukturen entstehen, die stabil gegenüber unterkritischen Störungen sind [112]. Das Interesse, welches Turings Veröffentlichung erregte, konnte man daran sehen, daß sie in den folgenden Jahren über 2000 mal in theoretischen Veröffentlichungen zitiert wurde. Dabei waren die Untersuchungen nicht nur auf chemische und biologische Systeme beschränkt, sondern erreichten z. B. auch Gebiete der Ökonomie [129], der Halbleiterphysik [130] oder der Sternentstehung [16].

Die experimentellen Schwierigkeiten lagen darin, daß es in nichtchemischen und nichtbiologischen Systemen kaum möglich ist, die Aktivator- und die Inhibitorvariable eindeutig zu bestimmen. In komplexen chemischen Systemen dagegen muß gewährleistet werden, daß in einem offenen System die Konzentration der beteiligten Spezies bei perfekter Durchmischung konstant gehalten wird. In einem Aktivator-Inhibitor-Modell entstehen Turing-ähnliche Strukturen, falls die Aktivatorvariable wesentlich langsamer diffundiert als die Inhibitorvariable. Eine Turing-ähnliche Struktur, die bei der CO-Oxidation auf der Pt{110}-Oberfläche auftritt, ist die Facettierung [94–96].

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

3.2.9. Die komplexe Ginzburg–Landau-Gleichung

Um die Dynamik räumlich ausgedehnter Systeme bei kleinen Oszillationen in der Nähe einer Hopf-Bifurkation zu beschreiben, wird häufig die komplexe Ginzburg–Landau-Gleichung (*complex Ginzburg–Landau equation*, CGL) verwendet. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben geht das System bei Variation eines Parameters von einem stationären in einen oszillatorischen Zustand über [131–135]. Die normierte CGL kann in folgender Form geschrieben werden:

$$\partial_t A = A + (1 - ic_1)|A|^2 A + (1 + ic_2) \nabla^2 A \quad (3.13)$$

$$\text{mit } c_1, c_2 \in \mathbb{R}^+ \quad i^2 = -1 \quad A(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t) \exp[i\psi(\mathbf{r}, t)]$$

Neben mehreren stationären und turbulenten Regionen führt die CGL für $(c_1, c_2) \rightarrow (\infty, \infty)$ zur nicht-linearen Schrödinger-Gleichung und für $(c_1, c_2) \rightarrow (0, 0)$ zur nicht-komplexen Ginzburg–Landau-Gleichung [136]. In den letzten Jahren wurde die CGL um Terme zur Beschreibung globaler Kopplungen [137] erweitert sowie immer elegantere Verfahren zu ihrer Lösung vorgeschlagen [138].

Ein Vergleich der CGL (3.13) mit Gleichungen für Reaktions-Diffusions-Systeme zeigt, daß die CGL eine verallgemeinerte Form für einen Satz von nichtlinearen Oszillatoren darstellt; sie ist jedoch nicht für Relaxationsprozesse gültig.

3.3. Kinetisches Modell der CO-Oxidation auf Pt{110}

Zur quantitativen Beschreibung der katalytischen Reaktion auf Pt{110} ist es notwendig, ein kinetisches Modell zu entwickeln. Nachdem das physikalische Verständnis über die CO- [64, 65, 139, 140] und O₂-Adsorption [76, 77, 80, 141, 142] sowie die 1×1 ↔ 1×2-Phasenumwandlung [70, 74, 143] vorlag, konnte 1990 ein Modell zur Simulation raumzeitliche Musterbildung vorgestellt werden [144, 145].

Dieses Modell wurde im Laufe der Zeit ständig erweitert. So wurde die CO-Diffusion berücksichtigt [146, 147], und eine Reduktion auf das vereinfachte Zwei-Variablen-Modell nach FitzHugh–Nagumo [113–115] durchgeführt [124]. Durch Einbeziehung der Gasphasenkopplung in das Modell, deren Berücksichtigung schon 1990 vorgeschlagen wurde [46], konnten weitere Phänomene simuliert werden [148–151], wobei als Grundlage die komplexe Ginzburg–Landau-Gleichung diente. Um die Simulationen besser an die durchgeführten Experimente anzupassen, wurde von Falcke *et al.* zur gleichen Zeit ein etwas allgemeineres Modell entwickelt [152–154]. Außerdem konnte erfolgreich der Einfluß von *subsurface* Sauerstoff modelliert werden [83].

Das folgende kinetische Modell in Gl. (3.14)–(3.18) zerlegt die katalytische Reaktion nach dem Langmuir–Hinshelwood-Mechanismus in elementare Einzelschritte wie Adsorption, Desorption, Diffusion, Reaktion, Phasenumwandlung und Bildung von *subsurface* Sauerstoff. Die zeitliche Entwicklung der CO- und Sauerstoffbedeckung (u bzw.

3.3. Kinetisches Modell der CO-Oxidation auf Pt{110}

v), des Anteils nicht rekonstruierter 1×1 -Phase (w) und *subsurface* Sauerstoffs (s) sowie der CO-Partialdruck p_{CO} wird durch einen Satz von Differentialgleichungen beschrieben [84, 144, 145], deren Parameter aus experimentellen Daten gewonnen wurden (Vgl. Tabelle 3.3 auf der nächsten Seite).

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \underbrace{k_1 s_{\text{CO}} p_{\text{CO}} (1 - u^3)}_{\textcircled{1}} - \underbrace{k_2 u}_{\textcircled{2}} - \underbrace{k_3 uv}_{\textcircled{3}} + \underbrace{D_x \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}}_{\textcircled{4}} \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \underbrace{k_4 p_{\text{O}_2} (s_{\text{O},1 \times 1} w + s_{\text{O},1 \times 2} (1 - w)) (1 - u - v)^2}_{\textcircled{5}} - \underbrace{k_3 uv}_{\textcircled{6}} - \underbrace{k_6 vw (1 - s) + k_7 s (1 - v)}_{\textcircled{7}} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = k_5 (f(u, s) - w) \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = k_6 vw (1 - s) - k_7 s (1 - v) \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial p_{\text{CO}}}{\partial t} = \underbrace{\gamma (p_{\text{CO}}^0 - p_{\text{CO}})}_{\textcircled{8}} - \underbrace{\chi \int_A (k_1 s_{\text{CO}} p_{\text{CO}} (1 - u^3) - k_2 u) da}_{\textcircled{9}} \quad (3.18)$$

$$\text{mit } f(u, s) = \frac{\exp((u - u_0)/\delta_u) + \exp((s - s_0)/\delta_s)}{1 + \exp((u - u_0)/\delta_u) + \exp((s - s_0)/\delta_s)} \quad (3.19)$$

Die in diesen Gleichungen enthaltenen Terme beschreiben unterschiedliche Prozesse, die sich auf die Konzentration der reagierenden Spezies und den Oberflächenzustand auswirken. In Gl. (3.14) wird die zeitliche Entwicklung der CO-Bedeckung $u = \theta_{\text{CO}}$ beschrieben. Term $\textcircled{1}$ beschreibt die CO-Adsorption, deren Wahrscheinlichkeit proportional zum Produkt aus dem Haftkoeffizienten s_{CO} und dem CO-Partialdruck ist, über einen *precursor* Zustand $(1 - u^3)$, der den CO-Haftkoeffizienten in Abhängigkeit der Bedeckung beschreibt [65, 145, 155–157]. Die CO-Desorption $\textcircled{2}$ und die Reaktion von adsorbiertem CO mit adsorbiertem Sauerstoff zu CO_2 $\textcircled{3}$ sind eine lineare Funktion der CO-Bedeckung u bzw. dem Produkt aus u und v . Die CO-Diffusion $\textcircled{4}$ unterscheidet sich für die beiden kristallographischen Richtungen in $[1\bar{1}0]$ und $[001]$ durch unterschiedliche Diffusionskonstanten D_x bzw. D_y .

Gl. (3.15) beschreibt die zeitliche Entwicklung der Sauerstoffbedeckung $v = \theta_{\text{O}}$ als Funktion der Sauerstoffadsorption $\textcircled{5}$, die unterschiedliche Sauerstoffhaftkoeffizienten s_{O} auf der 1×1 - und 1×2 -Oberfläche (w bzw. $1 - w$) besitzen. Da Sauerstoff dissoziativ adsorbiert, benötigt er zwei benachbarte freie Adsorptionsplätze. Dies wird durch den quadratischen Term $(1 - u - v)^2$ ausgedrückt. Die Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff mit adsorbiertem CO $\textcircled{6}$ entspricht Term $\textcircled{3}$. Die Transformation zwischen adsorbiertem

3. Elemente der nichtlinearen Dynamik

Symbol	Wert	Bedeutung
k_1	$3.14 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$	CO-Stoßrate
k_2	7.87 s^{-1}	CO-Desorptionsrate
k_3	265 s^{-1}	Reaktionsrate
k_4	$5.86 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$	O ₂ -Stoßrate
k_5	1.5 s^{-1}	Rekonstruktionsrate
k_6	3 s^{-1}	<i>Subsurface oxygen</i> Bildungsrate
k_7	2 s^{-1}	<i>Subsurface oxygen</i> Rückbildungsrate
s_{CO}	0.8	CO-Anfangshafteffizient
$s_{\text{O},1 \times 1}$	0.6	O ₂ -Haftkoeffizient auf 1×1
$s_{\text{O},1 \times 2}$	0.4	O ₂ -Haftkoeffizient auf 1×2
u_0, δ_u	0.35, 0.05	CO-Parameter von $f(u,s)$, Gl. (3.19)
s_0, δ_s	0.185, 0.05	<i>Subsurface oxygen</i> -Parameter von $f(u,s)$
D_x	$5.5 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	CO-Diffusionskoeffizient in $[1\bar{1}0]$ -Richtung
D_y	$3.3 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	CO-Diff.-koeff. in $[001]$ -Richtung, abh. von w
$\tau = 1/\gamma$	0.85 s	Verweildauer des Gases im Reaktor

Tabelle 3.3.: Konstanten des kinetischen Modells der Gl. (3.14)–(3.19) [84].

Sauerstoff v und *subsurface* Sauerstoff s , die auf der 1×1-Oberfläche w stattfindet, wird in Term (7) beschrieben.

Gleichung (3.16) beschreibt die Dynamik der Phasentransformation in Abhängigkeit einer Funktion $f(u, s)$ in Gl. (3.19). f beschreibt den Einfluß der CO-Bedeckung u und des *subsurface* Sauerstoffs s auf die Oberfläche, wobei u_0 und s_0 den Schwellwert angeben, oberhalb dessen das Substrat beeinflusst wird, während δ_u und δ_s die Größe dieses Einflusses bestimmt. Es zeigt sich, daß *subsurface* Sauerstoff einen ähnlich stabilisierenden Einfluß auf die 1×1-Phase hat wie adsorbiertes CO. Gleichung (3.17) beschreibt die zeitliche Entwicklung des *subsurface* Sauerstoffs s , welche dem Term (7) entspricht. Adsorbierter Sauerstoff dagegen hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Phase [77, 158]. Durch die Berücksichtigung von *subsurface* Sauerstoff konnten in der Gruppe um A. von Oertzen auch komplexe Muster wie spontane stehende Wellen oder Synchronisation stehender Wellen bei externer Störung simuliert werden [84].

Die globale Kopplung über die CO-Gasphase wird durch Gl. (3.18) beschrieben [152]. $\tau = 1/\gamma$ ist die mittlere Verweildauer der CO-Moleküle im Kammervolumen V , somit entspricht der Term (8) der Pumprate des Systems. $\chi = \rho k_B T / V$ ist der Gasphasenkopplungskoeffizient, wobei ρ die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit und A die Fläche des Platinkristalls ist. Der Term (9) beschreibt das integrale Adsorptions- und Desorptionsverhalten von CO (siehe Term (1) und (2)). Die Folge ist, daß der CO-Partialdruck mit der katalytischen Reaktivität der Oberfläche moduliert wird. Dagegen spielt die Gasphasenkopplung über Sauerstoff aufgrund der unterschiedlich hohen Partialdrücke und dem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten eine deutlich geringere Rolle.

3.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die wichtigsten Begriffe der nichtlinearen Dynamik an einem mathematischen Modell erarbeitet. Das bistabile System verharrt in einem stabilen Zustand, bis es durch eine überkritische Störung in den anderen stabilen Zustand übergeht. In oszillatorischen Systemen gibt es physikalische Variablen, die sich periodisch verändern. In solchen Systemen werden Zielscheibenmuster und Spiralen beobachtet. In anregbaren Medien verharrt das System im stabilen Zustand, bis es durch eine überkritische Störung angeregt wird. Dies führt zu einer Verstärkung der Störung, und schließlich zu einer Relaxation in den stabilen Zustand. In diesen Medien entstehen Pulse als Zielscheibenmuster, die durch Schrittmacher (*pace maker*) in ihrem Zentrum erzeugt werden, oder als Spiralwellen. Spiralen können in anregbaren Medien nur existieren, wenn kritische Werte für die Diffusion oder die Anregung überschritten werden. Ansonsten würden offene Enden schrumpfen und die Muster verschwinden oder erst gar nicht entstehen.

Das entwickelte kinetische Modell aus Abschnitt 3.3 ist hervorragend geeignet, die katalytische CO-Oxidation auf Pt{110} zu simulieren. Die Kopplung aus anregbarem Medium und Diffusion aufgrund räumlicher Konzentrationsgradienten ist verantwortlich für die komplexe Musterbildung. Links in Abb. 3.8 zeigt die Bedeckungen von Sauerstoff und CO sowie den Anteil an 1×1-Phase innerhalb einer propagierenden Sauerstofffront [116]. Rechts in Abbildung 3.8 ist schematisch dargestellt, wie die Adsorbatverteilung an einer 1×1–1×2-Grenze auf atomarer Ebene aussehen kann.

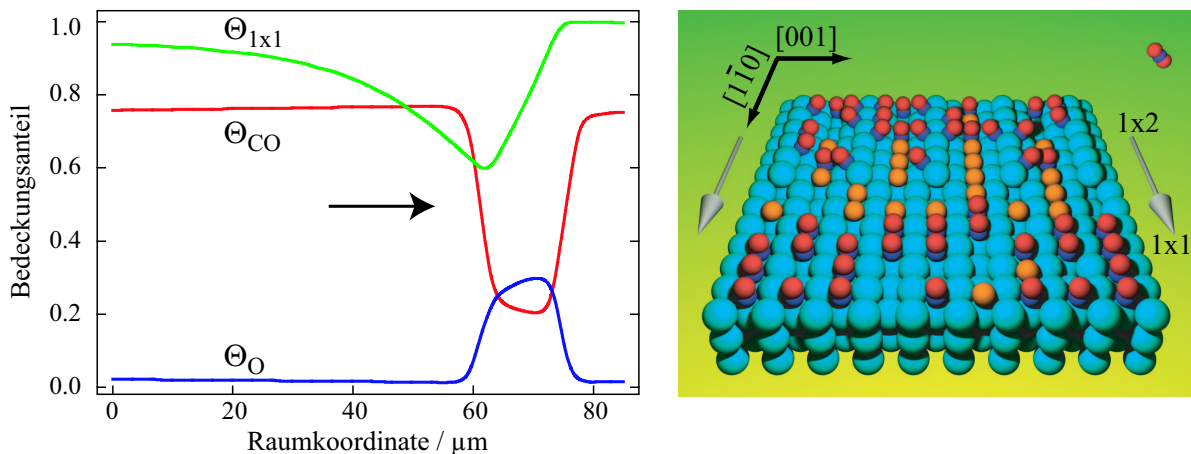


Abbildung 3.8.: Links: Schematische Darstellung einer Sauerstofffront mit den Bedeckungen von CO und O sowie dem Anteil an 1×1-Phase [116].

Rechts: Schematisches Modell einer Reaktions-Diffusions-Front mit einer möglichen Adsorbatverteilung auf atomarer Ebene an der 1×1–1×2-Grenze.

4. Theorie zur Elektronenmikroskopie

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der verwendeten Methoden der Elektronenmikroskopie in einer kurzen Übersicht vorgestellt. Weitere detaillierte Beschreibungen des experimentellen Mikroskopaufbaus findet sich in den Dissertationen von Rausenberger [159] und Rose [160].

Abschnitt 4.1 beschreibt Beugungsphänomene langsamer Elektronen (*low energy electron diffraction*, LEED). Der große Informationsgehalt von Beugungsexperimenten beruht darauf, daß von der Eigenschaft der Periodizität der Oberfläche optimal Gebrauch gemacht wird.

Dagegen hat die direkte Abbildung atomarer Strukturen ihr Hauptanwendungsfeld z. B. bei der Untersuchung von Punktdefekten, Versetzungen und Stufen, sowie Oberflächen und Grenzflächen, also bei Störungen der Periodizität. Abschnitt 4.2 geht auf die direkte Abbildung der Oberfläche mittels der Spiegel-Elektronenmikroskopie (*mirror electron microscopy*, MEM) ein. Abschnitt 4.3 behandelt die direkte Abbildung mittels der Niederenergie-Elektronenmikroskopie (*low energy electron microscopy*, LEEM), welche die Beugungsphänomene mit der Realraumabbildung verknüpft. In Abschnitt 4.5 werden die unterschiedlichen Methoden miteinander verglichen und weitere, im Fritz-Haber-Institut verwendete Abbildungsmethoden der CO-Oxidation auf Platin vorgestellt.

4.1. Beugung langsamer Elektronen (LEED)

Die Beugung niederenergetischer Elektronen mit Energien kleiner als 100 eV und damit de Broglie-Wellenlängen größer als $\lambda = h/p = 1.226 \text{ nm} \cdot \sqrt{1 \text{ eV}/E} \approx 0.15 \text{ nm}$ beruht auf dem Wellencharakter und der Interferenzfähigkeit von Elektronen.

Im Folgenden wird die Beugungstheorie quasiklassisch beschrieben, bei der die Streuung klassisch, die Elektronen jedoch als Welle behandelt werden. Fällt eine ebene, monochromatische Elektronenwelle mit einem Wellenvektor \mathbf{k}_0 auf n gleichartige Atome an den Orten $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n$, so entstehen auslaufende Kugelwellen, die in großem Abstand näherungsweise als ebene Wellen mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_i ($k = 2\pi/\lambda$) darstellbar sind (sog. Fraunhofer-Beugung):

$$\Psi_i = \frac{\Psi_0}{r} f e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_0)\mathbf{r}_i} \quad (4.1)$$

4. Theorie zur Elektronenmikroskopie

f ist die Strukturamplitude, die ein Maß für die Streukraft eines Atoms ist. Die n Wellen unterscheiden sich nur durch eine Phasenverschiebung, und die meßbare Intensität ergibt sich aus dem Quadrat der Summe aller Amplituden der interferierenden Wellenzüge:

$$I(\mathbf{K}) \propto \left| \sum_{i=1}^n \Psi_i \right|^2 = |F|^2 \cdot |G|^2 \quad (4.2)$$

Hierbei ist $|F|^2$ der Strukturfaktor, der sich aus dem Integral über die Elementarzelle $F = \int f d\mathbf{r}$ berechnen läßt, und $|G|^2$ ist der Gitterfaktor, der Informationen über die geometrische Anordnung der Atome enthält.

Fällt eine ebene Welle auf ein einzelnes Atom, so entsteht eine auslaufende Kugelwelle, deren Intensität in allen Raumrichtungen meßbar ist. Fällt die Welle dagegen auf eine lineare Kette von Atomen, so tritt nur für bestimmte Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl eine Intensität auf, für die der Phasenunterschied der Streuwellen benachbarter Atome ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist. Diese Intensitäten sind also in großer Entfernung auf Kegeln zu finden. Fällt die Elektronenwelle senkrecht auf ein zweidimensional periodisch angeordnetes Gitter, so werden alle Atome gleichphasig angeregt. Intensitäten sind damit nur noch auf der Schnittmenge der beiden Kegel zu finden. Bei festgelegter Wellenlänge entsteht also ein Punktmuster [161].

Da die Pt{110}-Oberfläche bei hoher CO-Bedeckung in 1×1 -nichtrekonstruierter und bei niedriger CO-Bedeckung in 1×2 -rekonstruierter Phase vorliegt, kann die Strukturbestimmung sehr einfach mit LEED durchgeführt werden. Abbildung 4.1 zeigt die theoretischen LEED-Bilder der beiden Oberflächenzustände und die experimentell beobachteten Beugungsmuster. Gleichung (4.2) besagt, daß es nur möglich ist, das Amplitudenquadrat zu messen. Somit erlaubt LEED in vielen Fällen keine direkte Bestimmung der Struktur, sondern nur eine indirekte Bestimmung mittels Simulation und Vergleich mit den experimentellen $I(V)$ -Kurven (Intensitäts-Spannungs-Kurven).

Werden die Intensitäten I der elastisch gestreuten Elektronen in Abhängigkeit von der Primärspannung (*voltage*, V) und damit der Wellenlänge gemessen, so spricht man von LEED- $I(V)$. Wie oben erwähnt führen die Beugungs- und Interferenzeffekte der Elektronen am Substrat und am Adsorbat zu Beugungsreflexen, deren Intensität sich bei Variation der Primärenergie ändert. In unseren Experimenten wurde LEED- $I(V)$ hauptsächlich zur Kalibrierung der reflektierten Intensität im (0,0)-Strahl verwendet.

Durch den großen Akzeptanzwinkel der Kathodenlinse (experimentell zu ca. 60° bestimmt) ist es möglich, auch niedrigst-energetische Elektronen zu detektieren, die aufgrund der Beugungsbedingung (4.3) unter einem sehr hohen Winkel α gebeugt werden:

$$\sin \alpha \propto \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eU}} \quad (4.3)$$

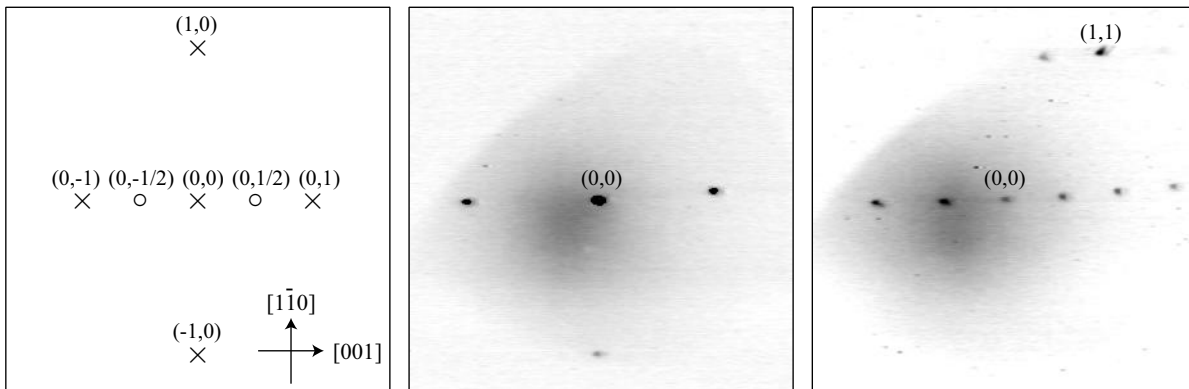


Abbildung 4.1.: LEED-Biegungsreflexe des $\text{Pt}\{110\}$ -Kristalls. Links dargestellt ist das Beugungsmuster der 1×1 -Oberfläche (\times) und die zusätzlichen Spots der 1×2 -Oberfläche (\circ). In der Mitte und rechts die experimentell aufgenommenen LEED-Reflexe der 1×1 - bzw. 1×2 -Oberfläche.

4.2. Spiegel-Elektronenmikroskopie (MEM)

Der Kontrastmechanismus der Spiegel-Elektronenmikroskopie (*mirror electron microscopy*, MEM), bei der die Elektronen eine so geringe kinetische Energie haben, daß sie vor der Oberfläche zurückgespiegelt werden, beruht auf der Modulation des reflektierten Elektronenstrahls [162]. Ursache sind Veränderungen der der Probenoberfläche vorgelagerten elektrostatischen Äquipotentialflächen durch geometrische, elektrostatische oder magnetische Irregularitäten sowie Potentialsprünge verursacht durch lokale Austrittsänderungen.

Bei der MEM wird die Probe mit einem parallelen Elektronenstrahl beleuchtet, wobei der von der Kanone kommende Elektronenstrahl in den bildseitigen Brennpunkt des Kathodenobjektivs fokussiert wird. Die bei der Modulation entstehende Kontrastverteilung ist jedoch äußerst kompliziert zu interpretieren. Eine Potentialstufe erscheint zum Beispiel als hell-dunkel-Band (Abb. 4.2 links und mitte), Erhebungen erscheinen vergrößert und Vertiefungen verkleinert. Unterschiedliche Formen von Inhomogenitäten ergeben nahezu identische Bilder, z. B. kann nicht zwischen topographischen und elektrostatischen Stufen unterschieden werden.

Daher hat sich für unsere Experimente eine andere Vorgehensweise bewährt: die von uns so genannte *marginal*-MEM. Die Energie der einfallenden Elektronen wird dabei so gewählt, daß sie zwischen den Austrittsenergien der zu unterscheidenden Medien liegt, in unserem Fall also zwischen der Austrittsarbeit der CO- und der sauerstoffbedeckten Oberfläche (5.8 bzw. 6.5 eV). In diesem Fall beruht der Kontrastmechanismus darauf, daß es im Gebiet mit niedriger Austrittsarbeit durch Streuprozesse innerhalb des Festkörpers zu einem erheblichen Verlust an Elektronen kommt, während die Elektronen an dem Gebiet mit hoher Austrittsarbeit größtenteils reflektiert und zurückgespiegelt werden. In Abb. 4.2 ist der daraus resultierende starke Kontrast dargestellt,

4. Theorie zur Elektronenmikroskopie

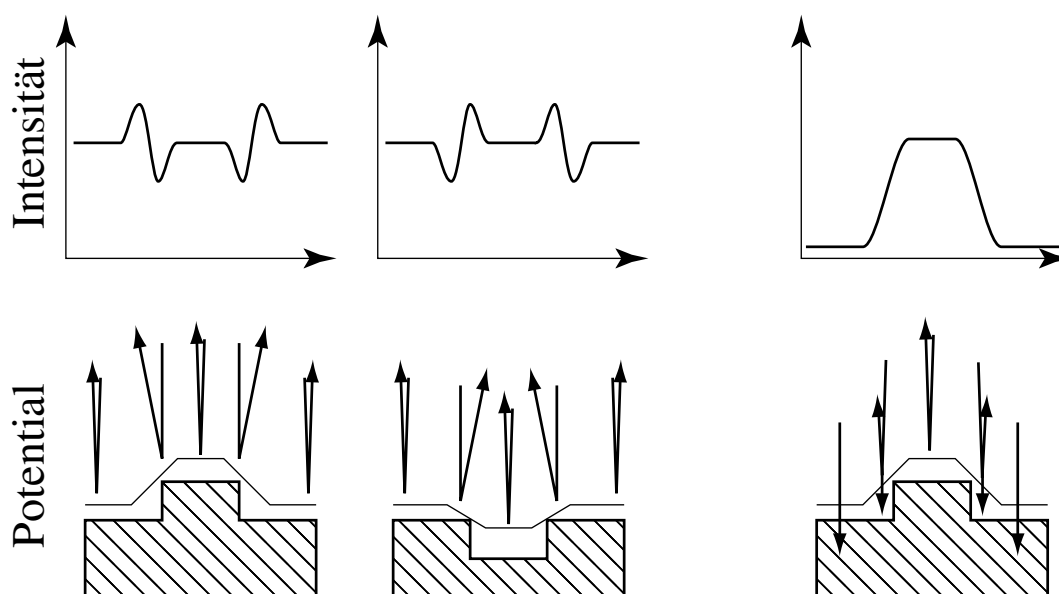


Abbildung 4.2.: Kontrastentstehung und Intensitätsverlauf für die MEM. Die beiden linken Abbildungen zeigen den komplizierten Verlauf bei der klassischen MEM. Die rechte Abbildung zeigt, daß bei der marginal-MEM eine eindeutige Interpretation des Kontrastes möglich ist.

der im Vergleich zur Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) invertiert ist. Bei der Interpretation der im *marginal*-MEM entstehenden Kontrastverteilung ist jedoch die Energiebreite des einfallenden Elektronenstrahls zu berücksichtigen, da die meßbare Intensität nicht linear zur Austrittsarbeit verläuft. In Abb. 4.3 ist beispielhaft der Anteil reflektierter Elektronen bei einer gaußförmigen Energieverteilung von (5.7 ± 0.5) eV an einem möglichen Potentialverlauf dargestellt.

4.3. Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM)

Die Niederenergie-Elektronenmikroskopie (*low energy electron microscopy*, LEEM) geht auf ein Konzept von Bauer [163] aus dem Jahr 1962 zurück¹. Aufgrund erheblicher technischer Schwierigkeiten bei ihrer Verwirklichung dauerte es jedoch über 20 Jahre, bis sie von Telieps und Bauer erstmals erfolgreich in der Praxis demonstriert werden konnte [164, 165]. Daraufhin wurden eine Vielzahl von Folgegeräten entwickelt, deren Ergebnisse ebenfalls spektakulär waren. Die wesentlichen Grundlagen der LEEM sind bei Rausenberger [159] und Rose [160] ausführlich dargestellt worden, im Folgenden wird nur auf die Punkte eingegangen, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind.

¹Zu Beginn wurde diese Technik *low energy electron reflection microscopy*, LEERM genannt.

4.3. Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM)

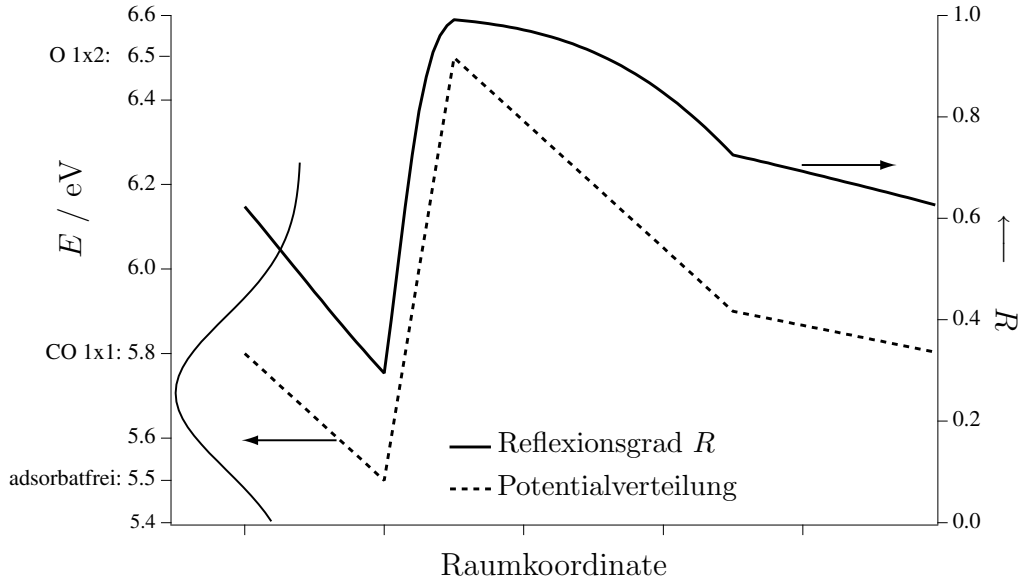


Abbildung 4.3.: Kontrastverteilung an einem möglichen Potentialverlauf bei der marginal-MEM bei einer gaußförmigen Energiehalbwertsbreite (full width half maximum, FWHM) von $E = (5.7 \pm 0.5) \text{ eV}$. $E_{\text{clean}} = 5.5 \text{ eV}$, $E_{\text{CO,1x1}} = 5.8 \text{ eV}$ und $E_{\text{O,1x2}} = 6.5 \text{ eV}$ [51, 75, 77].

Experimentell läßt sich Niederenergie-Elektronenmikroskopie mit einer Kathodenlinse, die in diesem Falle als Immersionslinse arbeitet, realisieren. Dazu wird nicht wie beim LEED die Brennebene der Kathodenlinse, sondern die Gaußsche Bildebene² abgebildet. Mit weiteren Linsen kann dieses Bild vergrößert auf einem Phosphorschirm abgebildet werden. Der detaillierte Strahlengang innerhalb der Kathodenlinse ist in Abb. 4.4 dargestellt.

Zur Erhöhung der lateralen Auflösung und der intensitätsbedingten maximalen Vergrößerung wurde im Verlauf dieser Doktorarbeit eine neue Elektronenkanone verwendet, welche in Kap. 5.1 ausführlich erläutert wird. Die neue Kanone besitzt eine um etwa eine Größenordnung höhere Strahlintensität mit einer geringen Energiehalbwertsbreite (*full width half maximum*, FWHM) von etwa 0.35 bis 0.7 eV. Dies reduziert den Farbfehler der Linse, welcher mit $\Delta E/E$ skaliert, wobei E die mittlere Energie der rückgestreuten Elektronen vor der erneuten Beschleunigung durch die Kathodenlinse ist. Die theoretisch erzielbare laterale Auflösung liegt im LEEM-Modus bei unter 10 nm [166], welche in der Praxis aufgrund weiterer Fehlerquellen wie elektromagnetischer Streufelder jedoch nicht erreicht wurde. Der Gesamtfehler der Auflösung δ_{ges} setzt sich aus dem Öffnungsfehler δ_s (sphärische Aberration), dem Farbfehler δ_c (chromatische Aberration) und dem Beugungsfehler δ_d (*diffraction*) zusammen [167].

$$\delta_{\text{ges}} = \sqrt{\delta_c^2 + \delta_s^2 + \delta_d^2} \quad (4.4a)$$

²In der Beschreibungsweise von Abbé auch als „Sekundärbild“ bzw. „Primärbild“ bezeichnet.

4. Theorie zur Elektronenmikroskopie

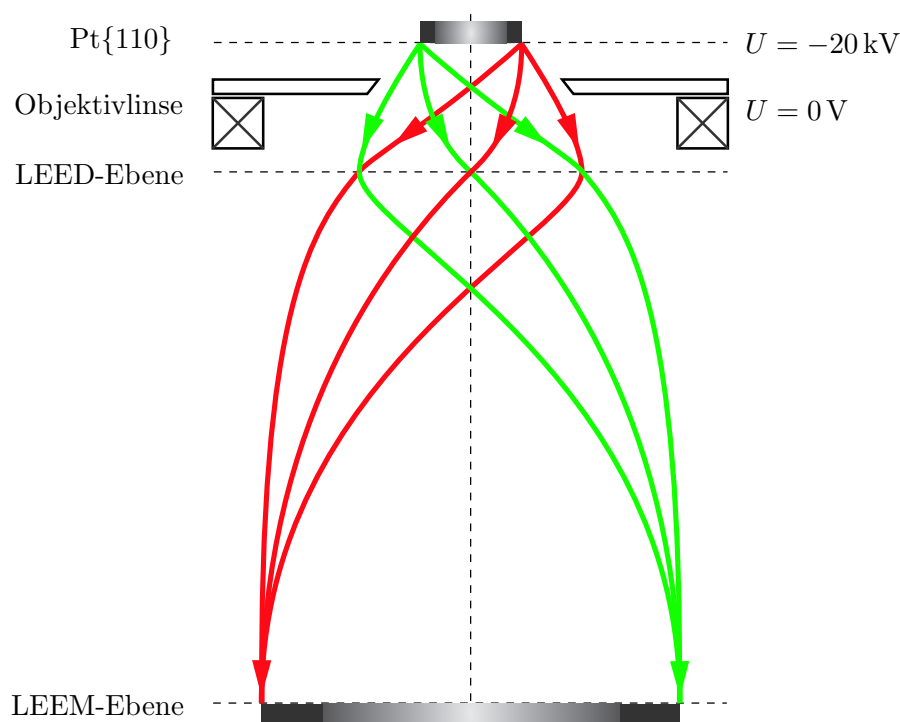


Abbildung 4.4.: Detaillierter Strahlengang des Mikroskops innerhalb der Kathodenlinse, die als Immersionslinse arbeitet. In der LEED-Ebene liegt die Information des reziproken Raumes, in der LEEM-Ebene die des Realraums vor.

mit

$$\delta_c \propto \alpha \frac{\Delta E}{E} \quad (4.4b)$$

$$\delta_s \propto \alpha^3 \quad (4.4c)$$

$$\delta_d \approx 0.61 \frac{\lambda}{\alpha} \quad (4.4d)$$

α bezeichnet den Öffnungswinkel, der vom Blendenradius der Blende abhängt, welche sich in der Brennebene der Kathodenlinse befindet. Aus Intensitätsgründen kann dieser jedoch nicht auf den optimalen Wert verkleinert werden. Bei den von uns verwendeten Blenden mit Blendenradien von 25 oder 50 μm wurde eine experimentelle Auflösung von 50 bis 100 nm erzielt.

Da der komplexe Kontrastmechanismus zu einem großen Teil durch den Beugungs- kontrast gegeben ist, variiert die Elektronenausbeute mit der Wellenlänge und somit der von uns einstellbaren Elektronenenergie. Für die unterschiedlichen Bedeckungen der Oberfläche wurde eine LEEM- $I(V)$ Untersuchung durchgeführt. In Abb. 4.5 ist die Intensität der CO bedeckten, der sauerstoffbedeckten, der gemischt bedeckten – also unter Reaktionsbedingungen – und der adsorbatfreien Oberfläche als Funktion der Elektronenenergie aufgetragen.

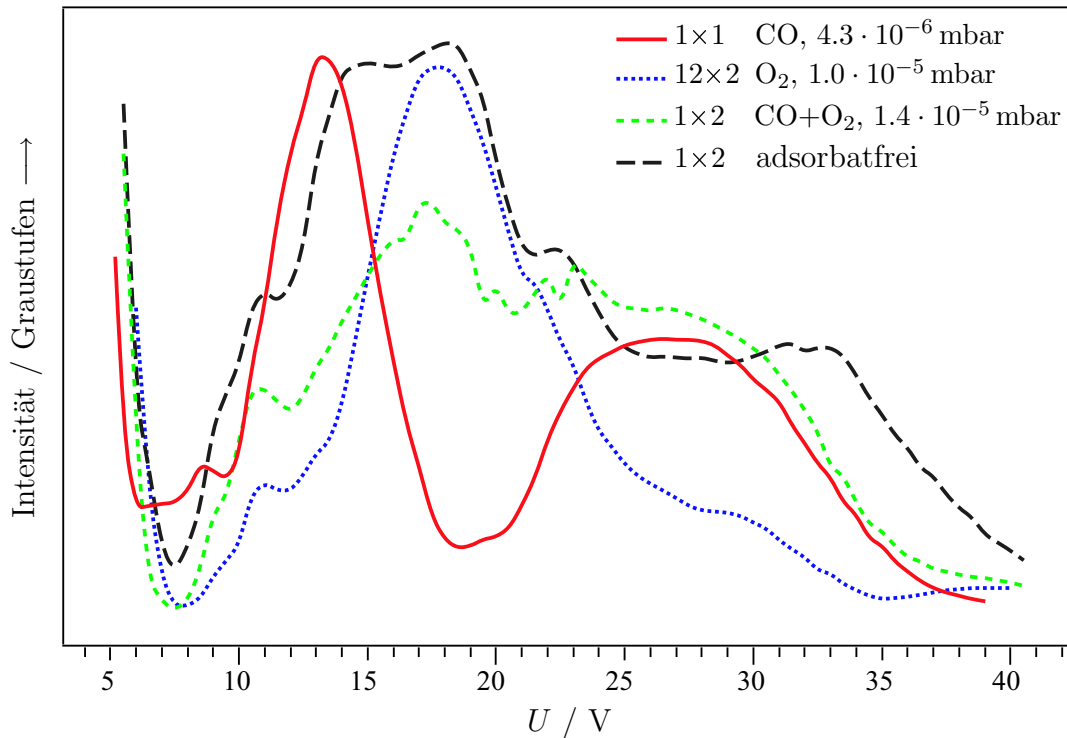


Abbildung 4.5.: LEEM- $I(V)$: Darstellung der LEEM-Intensität I für verschiedene Oberflächenbedeckungen auf Pt{110} als Funktion des Elektronenpotentials V .

In Abb. 4.6 sind Reaktions-Diffusions-Fronten bei verschiedenen Energien abgebildet. Es ist gut zu erkennen, daß bei der MEM sowie bei hohen LEEM-Energien der Kontrast durch die unterschiedliche Adsorbatbedeckung zustande kommt, während für mittlere Energien der Kontrast durch unterschiedliche Substratzustände (1×1 oder 1×2 -Phase) überwiegt. Im diesem Fall kann es sogar zu einer Kontrastumkehr oder zu einer Ununterscheidbarkeit der Phasen kommen.

4.3.1. Dunkelfeldabbildung

Durch die periodische Struktur der 1×1 und der 1×2 -Oberfläche entsteht ein Elektronenbeugungsbild, bei dem ein Teil des einfallenden Elektronenstrahls in die verschiedenen Beugungsreflexe gestreut wird. Dies führt zu Intensitätsverlusten im $(0,0)$ -Strahl und daher zu einer Modulation der $(0,0)$ -Strahlintensität. Bei Vorliegen der 1×2 -Rekonstruktion auf Pt{110} ist es aber auch möglich, direkt die Intensität des $(0,1/2)$ -Reflexes zu beobachten, falls dieser intensitätsstark genug ist. Der $(0,1/2)$ -Reflex kann mit der Apertur in der Brennebene der Kathodenlinse ausgewählt werden, und somit kann eine Abbildung mit Elektronen erfolgen, die in diesen Reflex gebeugt werden. In Analogie zur Transmissionselektronenmikroskopie (*transmission electron microscopy*, TEM) wird diese Abbildungsart „Dunkelfeldabbildung“ genannt.

4. Theorie zur Elektronenmikroskopie

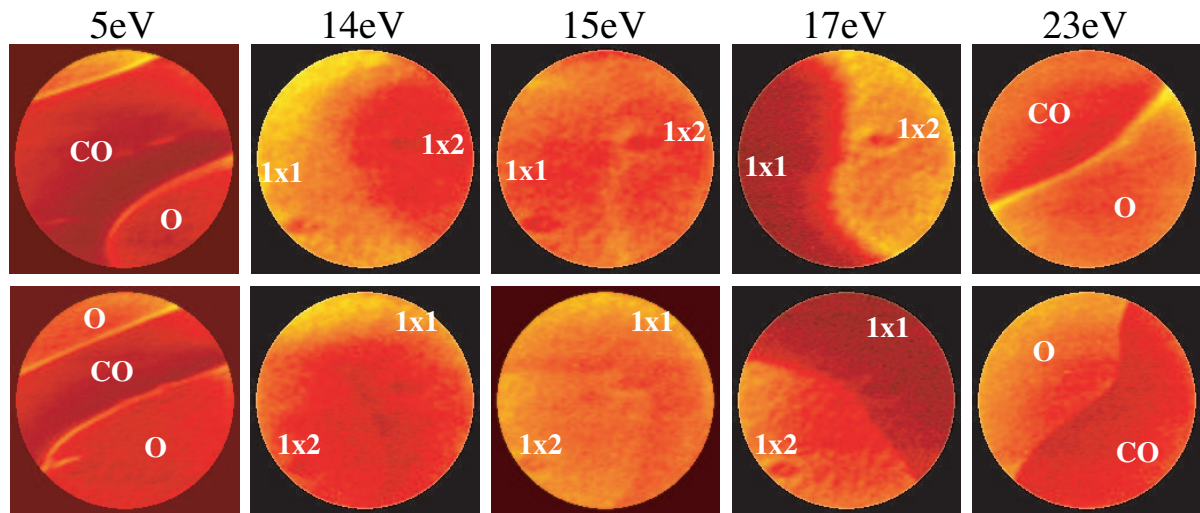


Abbildung 4.6.: Kontrastunterschiede des LEEM bei Abbildung von Reaktions-Diffusions-Fronten auf Pt{110} mit verschiedenen Elektronenenergien: adsorbatsensitive marginal-MEM und LEEM (5 bzw. 23 eV) sowie substratsensitive LEEM bei 14, 15 und 17 eV.

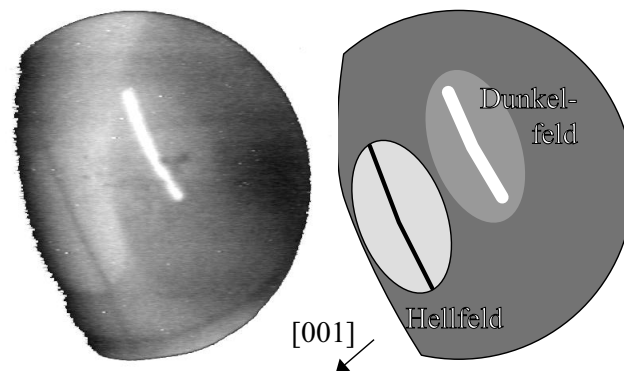


Abbildung 4.7.: Gleichzeitige Hell- und Dunkelfeldabbildung eines Sauerstoffpulses mit 1×2 -Symmetrie. Durch Defokussierung ist es möglich, denselben Puls sowohl im $(0,0)$ -Reflex als dunklen Streifen als auch im $(0, \frac{1}{2})$ -Reflex als hellen Streifen abzubilden. Zur Verdeutlichung ist rechts die Aufnahme schematisch dargestellt.

Im Fall von Pt{110} erscheinen also Gebiete mit rekonstruierter 1×2 -Oberfläche im $(0, \frac{1}{2})$ -Reflex hell, Gebiete mit 1×1 -Oberfläche dagegen vollständig dunkel. In Abbildung 4.7 ist ein Sauerstoffpuls mit 1×2 -Symmetrie dargestellt, der – nach Herausnahme der Apertur – im $(0,0)$ -Reflex dunkel und im $(0, \frac{1}{2})$ hell erscheint. Die Dunkelfeldabbildung eignet sich also sehr gut zur Beobachtung der Dynamik der $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenübergang. Dem großen Vorteil des sehr hohen Kontrasts stehen als Nachteil die meist geringe Intensität und der extrem hohe experimentelle Aufwand der Strahljustierung gegenüber.

4.4. Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM)

Die Photoemissions-Elektronenmikroskopie (*photo emission electron microscopy*, PEEM) beruht auf dem photoelektrischen Effekt, der im Jahre 1887 bzw. 1888 von Hertz und Hallwachs nachgewiesen wurde [168]. Bei diesem Effekt werden Photoelektronen aus dem Valenzband der Metalloberfläche durch Photonen ausgelöst. Die kinetische Energie dieser Elektronen ist gleich der um die Austrittsarbeit $\phi = E_{\text{Vac}} - E_{\text{Fermi}}$ und Bindungsenergie E_{b} reduzierten Photonenenergie:

$$E_{\text{kin}} = hf - \phi - E_{\text{b}} \quad (4.5)$$

Die kinetische Elektronenenergie liegt also – abhängig von der Bindungsenergie – zwischen 0 eV und $E_{\text{kin}}^{\text{max}} = hf - \phi$. Letztere Beziehung wurde schon 1905 von A. Einstein entdeckt [169].

Da sich die Austrittsarbeit sowohl mit der Orientierung der Oberfläche (z.B. Rekonstruktion) als auch empfindlich mit jeglicher Adsorbatbedeckung oder -umordnung ändert [161], ist ϕ eine extrem oberflächenempfindliche Größe. Während die kinetische Energie der ausgelösten Photoelektronen von der Frequenz der Strahlung abhängt, ist ihre Anzahl proportional der Intensität der Lichtquelle. Verwendet man jedoch eine UV-Strahlungsquelle mit polychromatischem (oder kontinuierlichem) Spektrum³, so können nach Gl. 4.5 Photoelektronen erst ab einer minimalen Grenzfrequenz $f_{\text{Grenz}} = \phi/h$ ausgelöst. Dies bedeutet, daß die Emissionsstromdichte von der Austrittsarbeit ϕ abhängt.

Um die unterschiedlichen Emissionsstromdichten orts aufgelöst abzubilden, wird die Probenoberfläche großflächig beleuchtet und die ausgelösten Photoelektronen mittels der in Abb. 5.2 rechts dargestellten elektronenoptischen Linsenordnung abgebildet. Nähere Details über die Verwendung von PEEM bei der CO-Oxidation auf Platineinkristallen siehe [159, 160].

4.5. Methodenvergleich

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Vorteile der MEM in der hohen Auflösung von 2 nm und 10 meV normal zur Probenoberfläche [170] sowie der völligen Zerstörungsfreiheit und den hohen Intensitäten durch den großen Anteil zurückgespiegelter Elektronen liegen. In unseren Experimenten wurde die MEM hauptsächlich verwendet, um Gebiete verschiedener Austrittsarbeit zu unterscheiden. Hierzu wurde die Energie der Elektronen so eingestellt, daß das Mikroskop im *marginal*-MEM-Modus betrieben wurde.

Der große Vorteil von LEEM besteht im Beugungskontrastmechanismus, der insbesondere auf der Pt{110}-Oberfläche mit der $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Rekonstruktion eine große

³Es fand eine Deuteriumlampe Verwendung, welche einen Energie- und Wellenlängenbereich von 4 bis 6.9 eV bzw. 180 bis 300 nm abdeckt.

4. Theorie zur Elektronenmikroskopie

Rolle spielt und in der Dunkelfeldabbildung dominiert. Da der Gesamtkontrast im (0,0)-Strahl eine Überlagerung verschiedener Kontrastmechanismen ist (Beugungskontrast, geometrischer Phasenkontrast durch Interferenz an Stufen, Topographie-, Domänen- und Austrittsarbeitkontrast [171]), ist jedoch die Interpretation der abgebildeten Graustufenverteilung schwierig. Bei den von uns gewählten Energien kann man sich jedoch auf Austrittsarbeit- und Beugungskontrast beschränken.

Aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeiten der sauerstoff- und CO-bedeckten Oberfläche wird die CO-Oxidation auf Platin in anderen Arbeitsgruppen überwiegend mittels PEEM beobachtet. Die Vorteile von PEEM sind dabei eine deutlich einfachere Handhabung und ein größeres *field of view* in der Größenordnung von Millimetern im Vergleich zu etwa 50 μm der MEM/LEEM. Aufgrund der meist geringen Intensität ist die erzielbare Auflösung bei PEEM jedoch typischerweise um eine Größenordnung schlechter.

Im Fritz-Haber-Institut wird die Musterbildung auf Platin auch mittels polarisiertem Licht beobachtet (*Ellipso-Microscopy for Surface Imaging*, EMSI; sowie *Reflection Anisotropy Microscopy*, RAM). EMSI basiert auf dem ellipsometrischen Effekt und bildet die Adsorbatbedeckung ab, während RAM auf der polarisierenden Wirkung der anisotropen Pt{110}-Oberfläche beruht und dadurch $1 \times 1 / 1 \times 2$ -Gebiete abbildet [172, 173]. Durch die gleichzeitige Verwendung beider Methoden ist es möglich, Informationen über Substrat- und Adsorbatänderung getrennt zu erhalten. Die Verwendung von Licht statt Elektronen erlaubt zudem die Beobachtung bei sehr hohen Drücken bis in den Atmosphärenbereich. Da EMSI und RAM *off-axis* angeordnet sind, ist es bei Drücken oberhalb von 10^{-3} mbar zusätzlich möglich, das durch die Reaktionswärme abgestrahlte infrarote Licht abzubilden (*Infrared Imaging*, IRI), und damit die Dynamik der katalytisch aktiven Gebiete zu beobachten. Der Nachteil von EMSI und RAM besteht jedoch im erhöhten experimentellen Aufwand sowie in der komplizierten Interpretation der Graustufenverteilung.

5. Anlagenbeschreibung

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Niederenergie-Elektronenmikroskops behandelt, wobei der Schwerpunkt auf den Komponenten liegt, die im Vergleich zur Vorgängerarbeit [160] neu eingebaut wurden. In Abschnitt 5.1 wird der optische Teil mit Elektronenkanone und im darauffolgenden Abschnitt 5.2 das Gassystem mit dem rückgekoppelt geregelten Gaseinlaßsystem beschrieben.

5.1. Das elektronenoptische System

Das in dieser Arbeit verwendete Niederenergie-Elektronenmikroskopie beruht im wesentlichen auf dem Mikroskopdesign von Bauer und Telieps aus dem Jahr 1983 [164–166]. Dieses Design erlaubt den kombinierten Einsatz verschiedener Methoden wie PEEM, LEED, MEM und LEEM. Seit Inbetriebnahme wurde das Mikroskop am Fritz-Haber-Institut ständig weiterentwickelt.

Neben der bei Rausenberger [159] und Rose [160] verwendeten Elektronenkanone kam im weiteren Verlauf dieser Doktorarbeit eine kommerzielle Schottky-Emitter-Elektronenkanone (FEI 1, Modell LE) zum Einsatz (Abb. 5.1), deren Wolfram-⟨100⟩-Spitze mit einem Spitzenradius von $0.42\ \mu\text{m}$ (Radius der virtuellen Quelle: $15\ \text{nm}$) bei einer Temperatur von $1800\ \text{K}$ betrieben wird. Die Austrittsarbeit speziell der ⟨100⟩-Fläche wird durch eine Zirkonium-Oxidbeschichtung um $1\ \text{eV}$ auf etwa $2.8\ \text{eV}$ reduziert [174]. Wird die Spitze im thermisch unterstützten Feldemissions-Modus bei Saugspannungen (*extractor voltage*) von $3.5\ \text{kV}$ betrieben, so beträgt die Energiebreite ΔE nach Herstellerangaben (Zeiss) etwa $0.5\ \text{eV}$. Ohne den von uns verwendeten Suppressor und bei hohen Saugspannungen, welche eine repulsive Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen (sog. Boersch-Effekt [175, 176]) zur Folge hat, würde nach Messungen in der Universität Mainz die Energiebreite sogar über $1\ \text{eV}$ ansteigen [174]. Der Gesamtstrom beträgt typischerweise $115\ \mu\text{A}$ und der berechnete Strahlstrom $77\ \text{nA}$ bei einer Winkelintensität von $I' = 0.2\ \text{mA/sr}$.

Der gesamte Mikroskopaufbau ist schematisch in Abb. 5.2 gezeigt. Die Filamentspitze der Elektronenkanone liegt wie die Probe auf einem hohen negativen Potential von $-20\ \text{kV}$, während der restliche Teil des Instruments auf Erdpotential liegt. Die beschleunigten Elektronen durchlaufen zunächst die Transferlinse, welche den Strahl in die hintere Brennebene der Kathodenlinse fokussiert. Dadurch wird eine parallele Beleuchtung der Probenoberfläche mit einem Durchmesser von etwa $50\ \mu\text{m}$ erreicht.

5. Anlagenbeschreibung

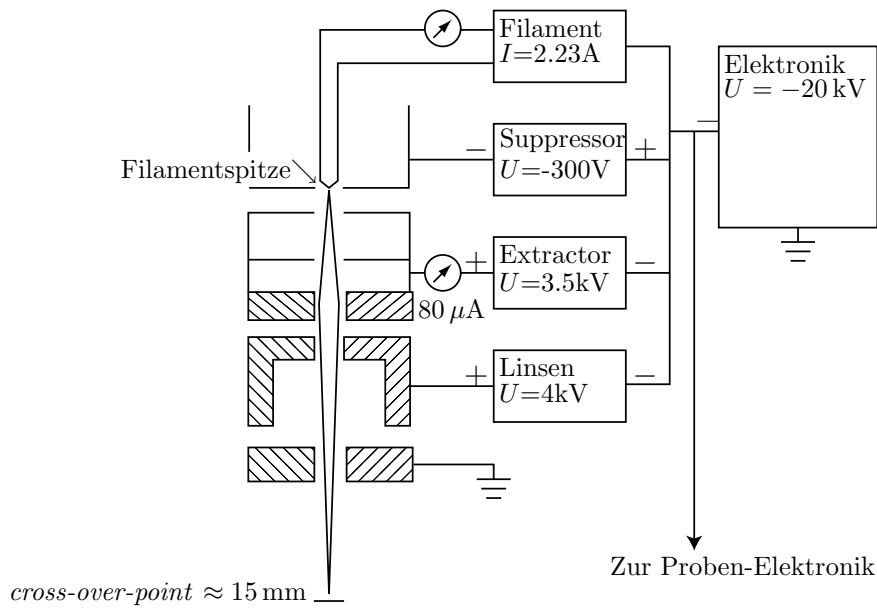


Abbildung 5.1.: Detaillierter Aufbau der FEI-Elektronenkanone, die im thermisch unterstützten Feldemissions-Modus betrieben wird. Die Temperatur beträgt dabei 1800 K und die Saugspannung 3.5 kV.

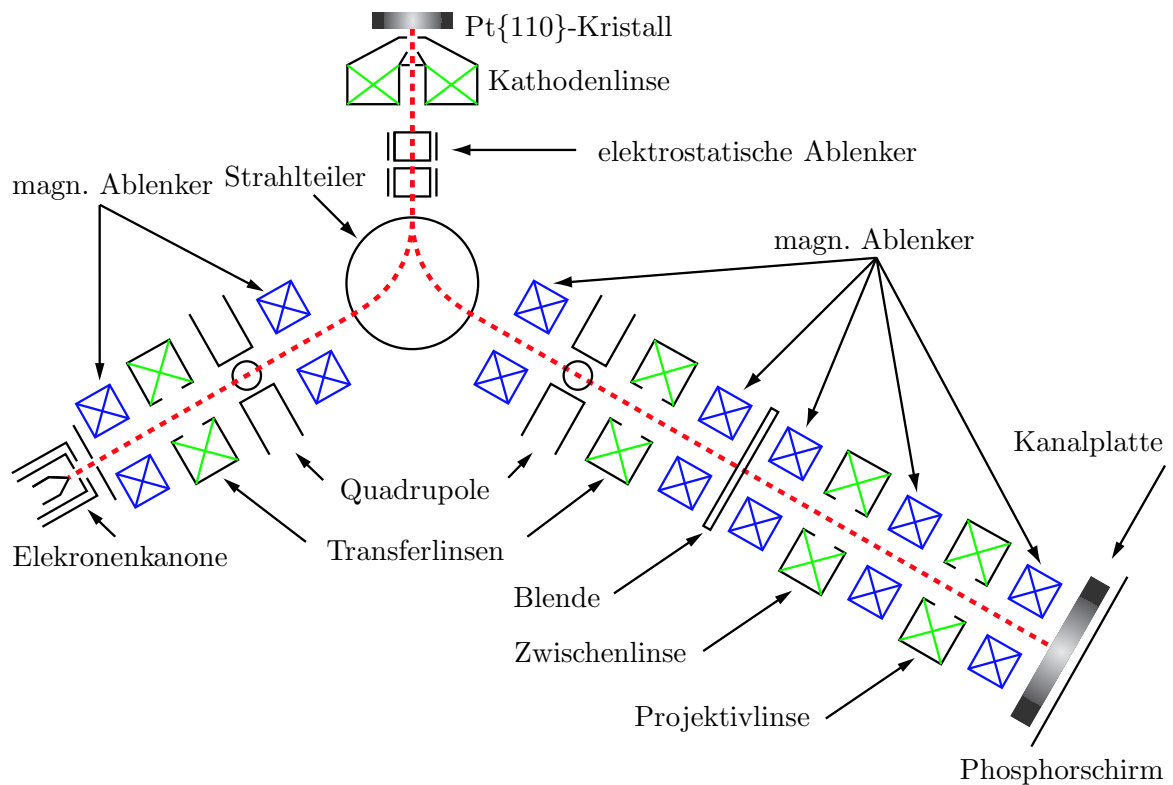


Abbildung 5.2.: Schematischer Aufbau der experimentellen Apparatur.

Die Elektronen werden zwischen der Kathodenlinse und der Probe abgebremst, wobei die Probe relativ zur Filamentspitze auf einer frei einstellbaren Restspannung von -9 bis 0 V für MEM und 0 bis $+80$ V für LEEM liegt. Zu beachten ist dabei, daß diese Angabe der Potentialunterschied zwischen den Fermi-Energien der Elektronenkanone und der Platinprobe ist, welche jedoch eine unterschiedliche Austrittsarbeit von etwa 2.8 eV bzw. 5.5 bis 6.5 eV haben. Die tatsächliche Energie der Elektronen ist also um diese Differenz größer.

Die an der Probe zurückgespiegelten (MEM) oder gebeugten Elektronen (LEEM, LEED) werden durch die geerdete Kathodenlinse wieder beschleunigt und durch den magnetischen Strahlteiler in den Abbildungsarm abgelenkt. Die dortige Transferlinse bildet das Bild in der Gegenstandsebene der Zwischenlinse ab und gleichzeitig das Beugungsbild aus der hinteren Brennebene der Kathodenlinse in die Blendenebene. Dort befinden sich verschieden große Blenden, die zur Begrenzung der Strahlapertur eingebracht werden können. Mit der Zwischenlinse kann dann entweder das Bild der Oberfläche oder das Beugungsbild in die Gegenstandsebene der Projektivlinse projiziert werden, welche das Bild vergrößert auf die Mikrokanalplatten (Hersteller: Galileo) wirft. Diese verstärken die Elektronenintensität und leiten sie auf einen Phosphorschirm weiter. Die Bilder auf dem Schirm werden mit einer $1/2$ "-CCD-Kamera (Cosmicar CCD3000 mit 330×485 Bildpunkten) aufgenommen und von einem Hi-8-Videorekorder (Hitachi HR-C20) aufgezeichnet.

Vor allen genannten elektronenoptischen Komponenten befinden sich elektromagnetische Deflektoren zur Strahljustage. Zur Kompensation des Astigmatismus des magnetischen Strahlteilers ist vor und hinter diesem ein Quadrupol angebracht.

Zur Schwingungsdämpfung ist das gesamte Mikroskop auf vier Luftfederkörpern (Newport XLA) gelagert, die mit Stickstoff aufgepumpt werden. Statische Magnetfelder wie das Erdmagnetfeld werden mit je einem Paar Helmholtzspulen in jeder Raumrichtung kompensiert und mit einer Hall-Sonde kontrolliert. Zur Kompensation zeitlich wenig veränderlicher elektromagnetischer Wechselfelder werden drei weitere Paare Helmholtzspulen verwendet. Dazu wird in Probennähe, also am Ort der langsamsten Elektronen, die Amplitude der magnetischen Wechselfelder für jede Raumrichtung aufgenommen und mit Hilfe einer im Fritz-Haber-Institut entwickelten Elektronik auf den wichtigsten Störfrequenzen von $f = 50$ Hz, 150 Hz und 250 Hz kompensiert. Abbildung 5.3 zeigt das Blockbild dieser Störfeldkompensation.

5.2. Das Gassystem

Das Gassystem besteht aus Gaseinlaßsystem (Kap. 5.2.2) und Pumpsystem (5.2.1). Das Gaseinlaßsystem wird benötigt, um einen konstanten CO- und O₂-Gasfluß in die Hauptkammer hinein zu gewährleisten, während das Pumpsystem die UHV-Kammern ständig evakuiert und durch den Abtransport der Gase O₂, CO und CO₂ ein konstantes Nicht-Gleichgewicht der katalytischen Reaktion aufrecht erhält. Zur Messung der katalytischen Aktivität wird ein Quadrupol-Massenspektrometer verwendet (5.2.3).

5. Anlagenbeschreibung

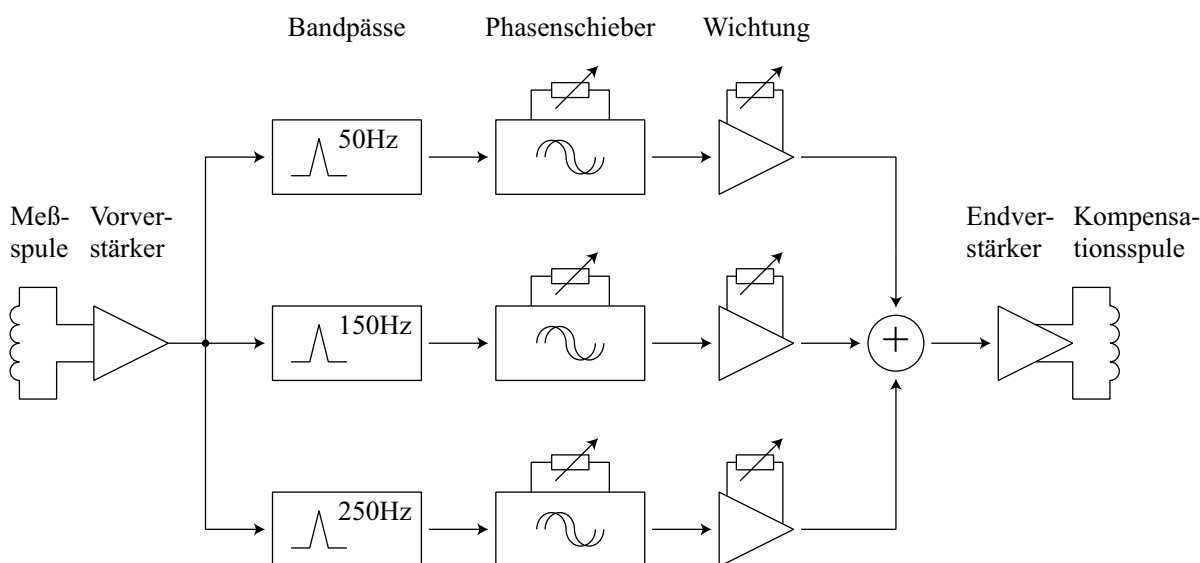


Abbildung 5.3.: Blockbild der Störfeldkompensation für die Frequenzen 50, 150 und 250 Hz.

5.2.1. Das Pumpsystem

Zur optimalen Durchführung der Experimente wird die Hauptkammer mit einem Volumen von $V \approx 24 \ell$ außerhalb der Versuchszeiten mit einer $45 \ell/s$ -Ionengetterpumpe und einer Titan-Sublimations-Pumpe (VG SPS6) auf einen Basisdruck von 10^{-9} mbar evakuiert. Während der Versuche wurden diese Pumpen abgeschaltet, und eine gedrosselte Turbopumpe (TPU180H) wurde zum Abpumpen der Produkte O_2 und CO sowie CO_2 verwendet. Die Pumpgeschwindigkeit s ergibt sich aus dem Kammervolumen V und der Zeit t , die benötigt wird, um den Druck von p_1 auf p_2 zu erniedrigen [177, 178]. Die Pumpgeschwindigkeit wurde mit Gl. (5.1) zu etwa $8 \ell/s$ bestimmt:

$$s = \frac{V}{t} \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) \quad (5.1)$$

Da die FEI-Elektronenkanone nur bei Gesamtdrücken besser als 10^{-8} mbar sowie O_2 -Partialdrücken besser als 10^{-9} mbar betrieben werden darf, ist es notwendig, die Kanone differentiell zu pumpen. Erreicht wird dies durch eine $8 \ell/s$ Ionengetterpumpe am Strahlrohr, welches die Hauptkammer mit der Kanone verbindet, sowie einer $55 \ell/s$ Ionengetterpumpe direkt an der Kanone.

5.2.2. Das Gaseinlaßsystem

Das hochstabilisierte Gaseinlaßsystem besteht für jede Gasart aus einem magnetischen Regelventil (MKS 0248), einem kapazitiven Absolutdruckaufnehmer (Baratron,

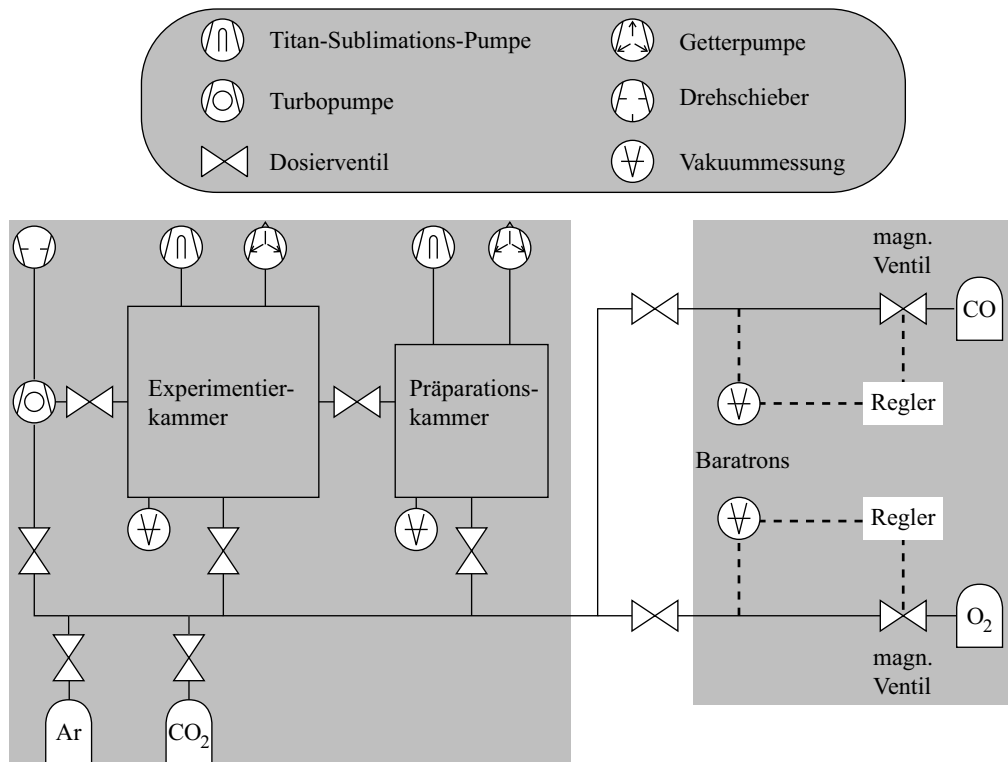


Abbildung 5.4.: Schematischer Aufbau des Gaseinlaßsystems. Im linken Teil sind die Experimentier- und Präparationskammer mit dem Pumpensystem abgebildet, im rechten Teil das rückgekoppelte Regelsystem.

MKS 626A, Auflösung 10^{-4}) sowie einem Steuergerät (MKS 250E), Abb. 5.4. Das Steuergerät hält den Druck (Größenordnung 0.1 mbar) in einer kleinen Vorkammer durch Regelung der magnetischen Ventile konstant. Über ein weiteres Druckminderungsventil (Verhältnis der Drücke vorher/nachher ca. 10^4) ist diese Vorkammer mit der Experimentierkammer verbunden. Damit ist es möglich, Gasflüsse oberhalb von $10 \text{ sccm} \approx 0.2 \text{ mbar } \ell/\text{s}$ zu kontrollieren und hochkonstant zu halten.

5.2.3. Die CO_2 -Druckmessung und Ratenbestimmung

Zur Bestimmung der tatsächlichen Anzahl der am Kristall produzierten CO_2 -Moleküle pro Zeiteinheit, im Folgenden CO_2 -Rate r genannt, muß der mit dem Quadrupol-Massenspektrometer gemessene CO_2 -Druck p aufgezeichnet und umgerechnet werden. Der Druck wurde zehnmal pro Sekunde von einem Keithley 2000 Multimeter erfaßt und gemittelt. Über eine IEEE-488 Schnittstelle wurde diese Mittelung einmal pro Sekunde an einen Apple Macintosh Centris 650 gesendet, auf dem ein eigenentwickeltes LabView 4.1 Programm die Daten darstellte und abspeicherte. Abbildung 5.5 zeigt eine Aufnahme der Benutzeroberfläche.

5. Anlagenbeschreibung

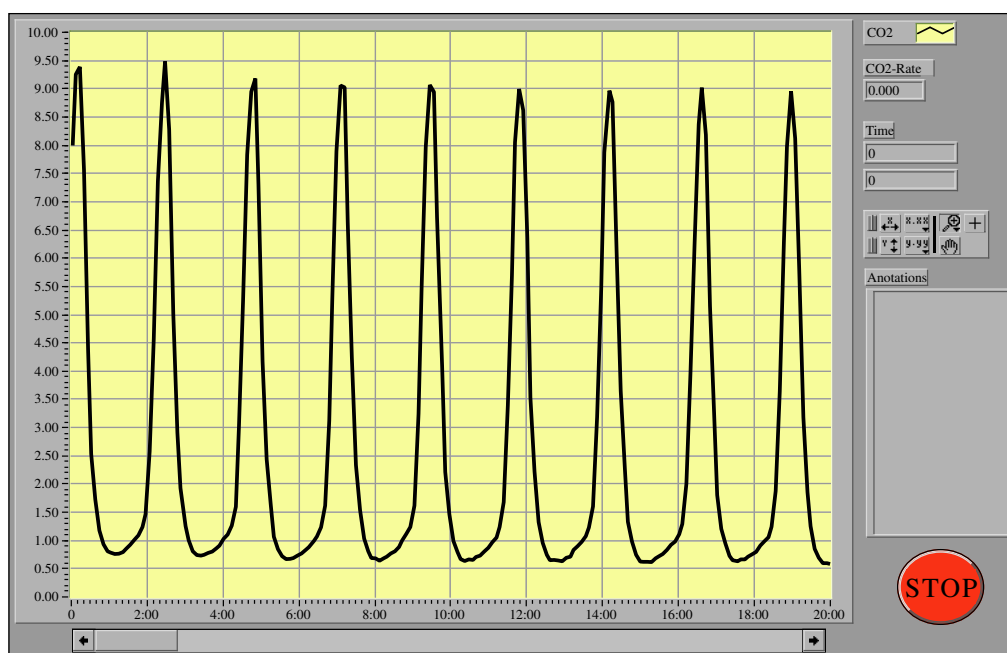


Abbildung 5.5.: CO₂-Datenerfassung: Das Programm wurde auf einem Apple Macintosh-Computer mittels LabView 4.1 eigenentwickelt.

Zur Umrechnung von Partialdruck p in die CO₂-Rate r muß die aus Gl. (5.1) bestimmte effektive Pumprate s bei den experimentell verwendeten Drücken ($s = 8 \ell/s$ bei 10^{-5} mbar) und das Volumen der Hauptkammer ($V = 24 \ell$) bekannt sein. Über die Messung des CO₂-Partialdrucks p kann mit (5.3) die Änderung der Anzahl der CO₂-Moleküle \dot{n} berechnet werden:

$$pV = nkT \quad (5.2)$$

$$\Rightarrow \dot{p}V = \dot{n}kT \quad (5.3)$$

Da \dot{n} die Differenz aus den am Platinkristall produzierten und den abgepumpten CO₂-Molekülen ist (r bzw. $s \cdot p$), kann die CO₂-Rate r durch Messung des Druck p und dessen Ableitung \dot{p} bestimmt werden:

$$r = s \cdot p + \dot{p} \cdot V \quad (5.4a)$$

$$= 8 \ell/s \cdot p + \dot{p} \cdot 24 \ell \quad (5.4b)$$

In Abb. 5.6 ist ein CO₂-Druckverlauf, der typischerweise bei globalen Oszillationen entsteht (Kap. 6), und die daraus berechnete Ratenkurve abgebildet. Es ist gut zu erkennen, daß sich aus der einfach aussehenden Form des Druckverlaufs ein komplizierter Ratenverlauf berechnet, bei dem ein ausgeprägtes Minimum Sekunden nach dem gegenüber dem Druckmaximum zeitverschobenen Ratenmaximum entsteht.

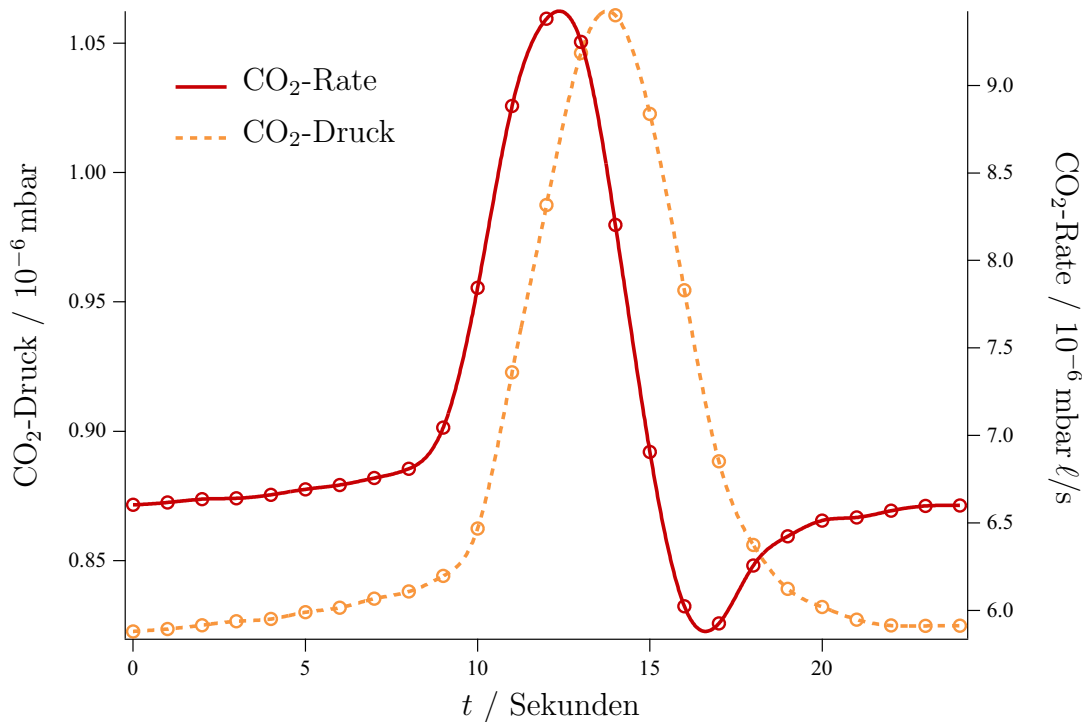


Abbildung 5.6.: Die Bestimmung der effektiven CO₂-Rate: $r = s \cdot p + V \cdot \dot{p}$, siehe Gleichungen (5.4).

5.3. Strahlungsheizung

Der Pt{110}-Einkristall mit einer Fläche von etwa 40 mm² ist in einem speziellen Molybdän-Probenhalter fixiert, welcher rückseitig von einer Widerstandsheizung mit einer Leistung zwischen 0 und 40 W über Strahlungswärme geheizt werden kann. Die Temperaturmessung erfolgt über ein W5 Re/W26 Re-Thermoelement, das am Rand der Probe angebracht ist.

In den ersten Experimenten stellte sich heraus, daß die katalytische Reaktion auf Pt{110} empfindlich auf Temperaturschwankungen reagierte. Daher wurde in der Elektronikabteilung des Fritz-Haber-Instituts eine Stromregelung entwickelt, die unabhängig vom Ladezustand der Batterie einen konstanten Strom durch das Filament des Probenhalters fließen läßt. Dies gewährleistet einen konstante Zufuhr von Strahlungswärme an den Kristall und im Gleichgewichtszustand eine konstante Probertemperatur.

5.4. Zusammenfassung

Der experimentelle Aufbau konnte durch die Verwendung einer neuen Elektronenkanone mit wesentlich höherer Intensität und geringerer Energiebreite sowie einem rückgekoppeltem Gaseinlaßsystem in Verbindung mit einer hochstabilisierten Probenheizung

5. Anlagenbeschreibung

deutlich verbessert werden. Hierdurch war es möglich, Experimente mit hoher Präzision und langen Experimentierzeiten durchzuführen. In Tabelle 5.1 sind die Kenngrößen des Mikroskops dargestellt.

Material der Kathodenspitze	ZrO/W(100)
Echte Größe der Kathodenspitze	420 nm
Virtuelle Größe der Kathodenspitze	15 nm
Betriebstemperatur	$T \approx 1800$ K
Typische Saugspannung	$U = 3.5$ kV
Energiebreite	$\Delta E \approx 0.5$ eV
Typischer Gesamtstrom	$I_{\text{total}} = 115 \mu\text{A}$
Typischer Strahlstrom	$I_{\text{beam}} = 77$ nA
Laterale Auflösung	MEM 100 nm, LEEM < 50 nm
Senkrechte Auflösung	monoatomare Stufen, Å
Bildfelddurchmesser	5 bis 50 μm
Kohärenzlänge	500 bis 1000 Å
Zeitauflösung	40 ms (25 Bilder pro Sekunde)
CCD-Auflösung	330H \times 485V Pixel
Reinheit der Gase	CO: 4.7 (99.997%), O ₂ : 4.8 (99.998%)
Rel. Konstanz des Gaseinlaßsystems	10^{-4}
Tatsächliche Pumprate	$s \approx 8 \ell/s$

Tabelle 5.1.: Die wichtigsten Kenngrößen des apparativen Aufbaus.

6. Homogene Oszillationen

In den folgenden Kapiteln werden die experimentellen Ergebnisse in ähnlicher Reihenfolge wie im Theoriekapitel 3 vorgestellt. Kapitel 6 handelt von homogenen Oszillationen der gesamten Platinoberfläche, das darauffolgende Kapitel 7 zeigt Feinstrukturen von Reaktions-Diffusions-Fronten, die bisher noch nicht mittels MEM oder LEEM beobachtet wurden. In Kapitel 8 wird die Feinstruktur dieser Fronten analysiert, während Kapitel 9 die Musterbildung bei Gasphasenkopplung und Kapitel 10 die Musterbildung auf facettierter Oberfläche beschreibt.

In diesem Kapitel werden Ergebnisse dargestellt, in denen mit Hilfe der Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM) und der Spiegel-Elektronenmikroskopie (MEM) homogene Oszillationen der gesamten Pt{110}-Oberfläche als Folge starker globaler Gasphasenkopplung während der katalytischen CO-Oxidation beobachtet wurden. Dabei wechselt die Substratstruktur in der obersten Lage zwischen der 1×1 -Phase mit einem höheren Sauerstoffhaftkoeffizienten von 0.6 und der 1×2 -Phase mit einem niedrigeren Haftkoeffizienten von 0.4. CO-Bedeckungen größer als 0.2 ML heben die 1×2 -Rekonstruktion auf. Durch diesen negativen Rückkopplungsmechanismus können spontane Oszillationen entstehen, die im Falle starker Gasphasenkopplung synchronisiert werden.

Es wird gezeigt, daß die bei verschiedenen Elektronenenergien aufgenommenen Intensitätsänderungen der zurückgebeugten langsamen Elektronen über die Adsorbatbedeckung und den Anteil rekonstruierter 1×2 -Phase interpretiert werden können. Damit ist es möglich, einen Oszillationszyklus, der im mathematischen Modell die drei gekoppelten Variablen θ_{CO} , θ_{O} und $\theta_{1 \times 2}$ enthält, vollständig im Experiment nachzuvollziehen.

6.1. Einleitung

In den letzten Jahren ist das Interesse an Effekten der globalen Gasphasenkopplung in oszillatorischen Medien gewachsen [46, 152, 179, 180], da die Kopplung eine große Rolle in zahlreichen dynamischen Systemen spielt, die fernab des Gleichgewichts stehen. In der heterogenen Katalyse entsteht die globale Kopplung über Partialdruckveränderungen der Gasphase in der Größenordnung von 1 bis 10%, welche aufgrund der Massenbilanz der Reaktion entstehen. Bei niedrigen Drücken von $p < 10^{-4}$ mbar wird die Maxwell'sche mittlere freie Weglänge λ_{M} größer als die Gefäßabmessung [161]:

6. Homogene Oszillationen

$$\Lambda_M = \left(\sqrt{2} \cdot N_v \cdot q \right)^{-1} \approx 10 \text{ m} \quad (6.1)$$

mit $N_v = N/V$ der Teilchendichte und q dem effektiven Wirkungsquerschnitt der Größenordnung $\mathcal{O}(10^{-19} \text{ m}^2)$. In diesem Fall ist die Strömung molekular und die Hochvakuumkammer stellt einen gradientenfreien Flußreaktor dar [181], in dem alle Bereiche der Platinoberfläche in gleichem Maße und ohne signifikante Zeitverzögerung durch Druckänderungen beeinflusst werden.

Auf dem Pt{110}-Kristall adsorbiert Sauerstoff dissoziativ und desorbiert nach Reaktion mit adsorbiertem CO als CO₂. Die Oberfläche ist bei CO-Bedeckungen unterhalb von 0.2 ML 1×2 rekonstruiert, höhere CO-Bedeckungen heben diese Rekonstruktion auf. Während der Haftkoeffizient von CO auf beiden Oberflächen nahe eins ist [65], liegt der Sauerstoffhaftkoeffizient s_{O_2} auf der 1×1-Oberfläche bei 0.6 und auf der rekonstruierten 1×2-Oberfläche bei 0.4 [77]. Der Wechsel dieses Koeffizienten und der daraus resultierende negative Rückkopplungsmechanismus kann das System in spontane Oszillationen treiben.

Unter stationären Reaktionsbedingungen ist das System CO+O₂/Pt{110} bistabil, d. h. bei Parametervariation entsteht ein Hysterese in der CO₂-Produktionsrate r . Grund hierfür ist, daß CO die Oberfläche inhibieren kann und die weitere Adsorption von O₂ unterdrückt. Sauerstoff dagegen kann nicht die Adsorptionsplätze von CO auf den dichtest gepackten Gräbenseiten besetzen (siehe Kap. 2.2.1).

Musterbildung bei CO₂-Ratenoszillation während globaler Gasphasenkopplung wurde schon in früheren Experimenten beobachtet. Abbildung 6.1 zeigt eine im MEM-Modus aufgenommene Sequenz, welche als zelluläre Strukturen mit alternierendem Sauerstoff und CO-Bedeckung interpretiert wurden [149]. Diese Struktur konnte auf Basis der komplexen Ginzburg–Landau-Gleichung (vgl. Abschnitt 3.2.9), die um einen globalen Kopplungsterm erweitert wurde, erfolgreich modelliert werden.

Wird die lokale Kopplung über Oberflächendiffusion und zusätzlich die globale Kopplung über die Gasphase mit in die Standardmodelle (Gl. 6.2 auf der nächsten Seite) der katalytischen Reaktion einbezogen, kann es abhängig von den gewählten äußeren Parametern zu musterbildenden Phänomenen wie *phase flips*, stehenden Wellen und räumlich irregulären Mustern kommen [152]. Die im MEM-Modus beobachteten zellulären Strukturen sind dabei stark abhängig vom Grad der Gasphasenkopplung [182]. Ist die Kopplung über die Gasphase sehr groß und existiert kein räumlicher Konzentrationsgradient auf der Oberfläche, so können im Extremfall homogene Oszillationen der gesamten Platinoberfläche entstehen [108, 152].

Wie in Abschnitt 3.2 und 3.3 sowie in den Gleichungen (3.6) und (3.7) gezeigt wurde, besteht ein einfaches mathematisches Modell zur Beschreibung homogener Oszillation ohne Konzentrationsgradienten aus Differentialgleichungen zweier gekoppelter Variablen u und w , die den Grad der CO-Bedeckung θ_{CO} bzw. der unrekonstruierten 1×1-Oberfläche $\theta_{1\times 1}$ beschreiben.

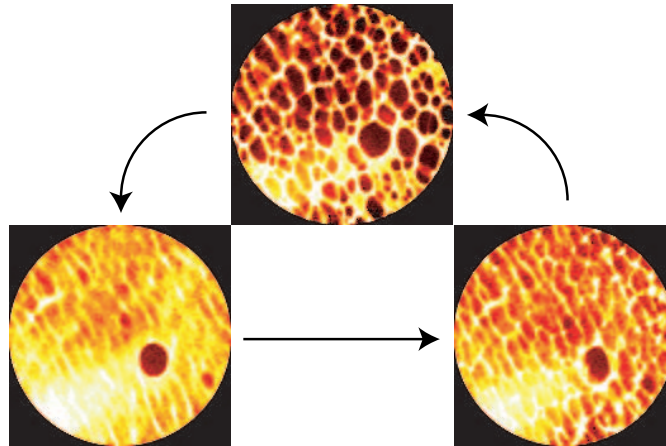


Abbildung 6.1.: Beispiel für Gasphasenkopplung: MEM-Aufnahme eines Oszillationszyklus aus einem früheren Experiment, in dem zelluläre Strukturen mit wechselndem Sauerstoff und CO-Inhalt auftreten [149].

$$\dot{u} = u - u^3 - w \quad \text{und} \quad \dot{w} = \varepsilon u, \quad 0 < \varepsilon \ll 1 \quad (6.2)$$

Diese gekoppelten Differentialgleichungen können unter Hinzunahme einer Variablen v , welche die Sauerstoffbedeckung θ_{O} repräsentiert, auf ein realistischeres Drei-Variablen-System erweitert werden [114, 115].

6.2. Experimentelles

Der Kristall wurde mit der üblichen, in Kap. 2.1.1 beschriebenen Probenpräparation, bestehend aus mehrmaligem Ionenätzen (*Sputtern*), Hochheizen und Sauerstoffbehandlung, gesäubert und anschließend die sauerstoffbedeckte Pt{110}-Oberfläche auf 480 K abgekühlt. Daraufhin wurde der CO-Partialdruck solange erhöht, bis bei $p_{\text{CO}} = 5.36 \cdot 10^{-6}$ mbar große CO₂-Ratenoszillationen beobachtet wurden, was auf eine starke globale Gasphasenkopplung deutet. In Abb. 6.2a ist die durchschnittliche CO₂-Rate von $0.95 \cdot 10^{-6}$ mbar mit einer Amplitude von $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ mbar aufgetragen; eine Periode dauerte typischerweise 24 s.

Während des Experiments wurde der mit dem QMS gemessene CO₂-Partialdruck zehn Mal pro Sekunde erfaßt, dann gemittelt und später mit den Helligkeitsverteilungen der auf dem Hi-8-Band aufgezeichneten (0,0), (0,1/2), (1,1) und (0,1) LEED-Reflexe bei 35 eV sowie den LEEM-Aufnahmen unterschiedlicher Energien korreliert ($E = 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 20, 24, 25, 27, 30, 32, 34$ und 35 eV). Im Folgenden werden übersichtshalber nur die Daten bei Elektronenenergien von 5, 14, 17 und 35 eV diskutiert. Die (statische) Reflektivität der unterschiedlichen Bedeckungen und Phasen als Funktion der Energie kann aus Abb. 4.5 auf Seite 39 abgelesen werden.

6. Homogene Oszillationen

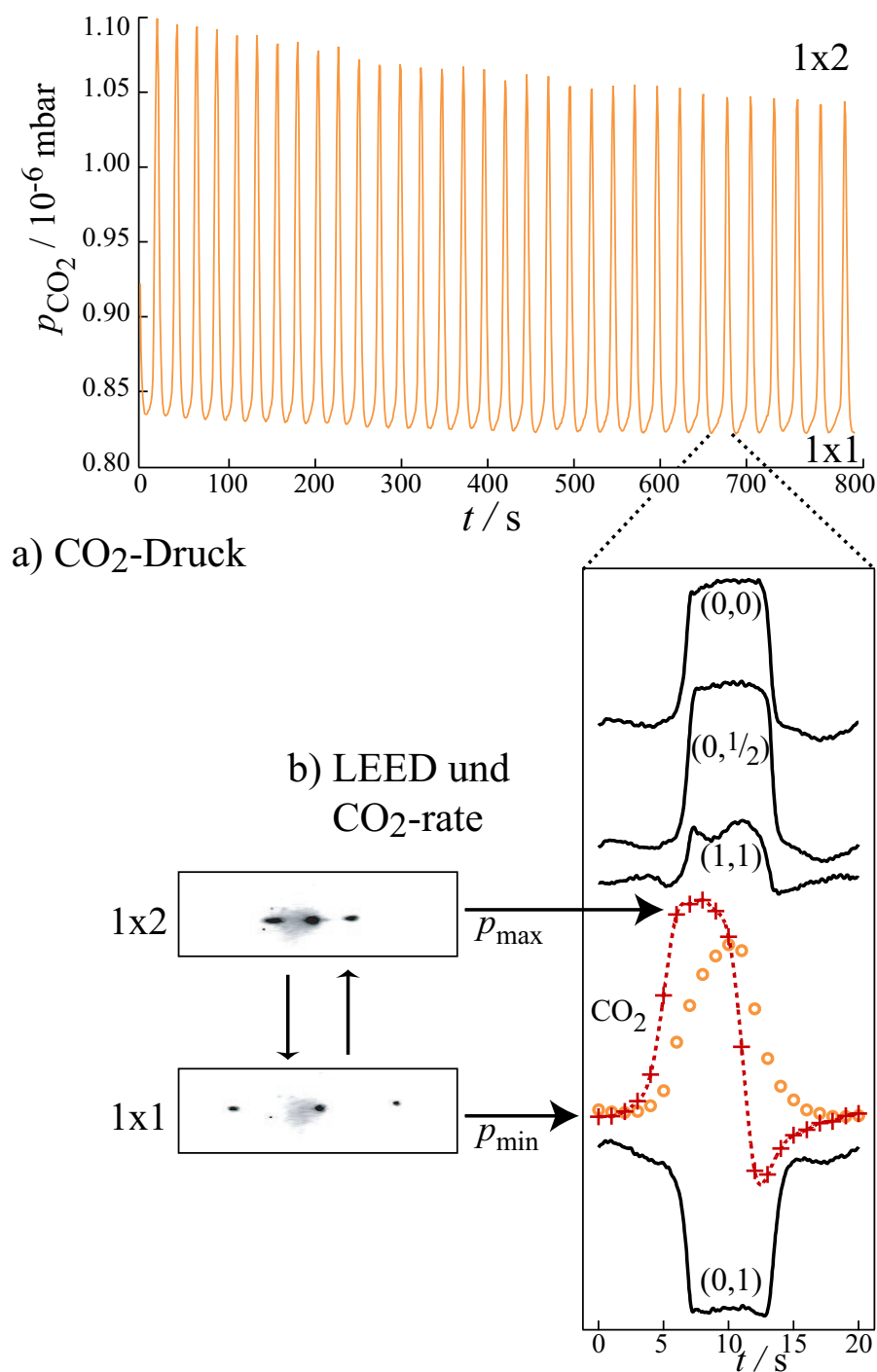


Abbildung 6.2.: a) Zeitlicher Ausschnitt räumlich homogener globaler CO₂-Ratenoszillationen. b) Links: LEED-Reflexe der 1×1 und 1×2-Oberfläche bei 35 eV. Rechts: Intensitäten der Beugungsreflexe (0,0), (0,1/2), (1,1) und (0,1) korrespondierend zur CO₂-Messung für einen Oszillationszyklus. Der gemessene CO₂-Druck ist durch Kreise dargestellt, die berechnete CO₂-Reaktionsrate (Gl. 5.4) durch die gestrichelte Linie.

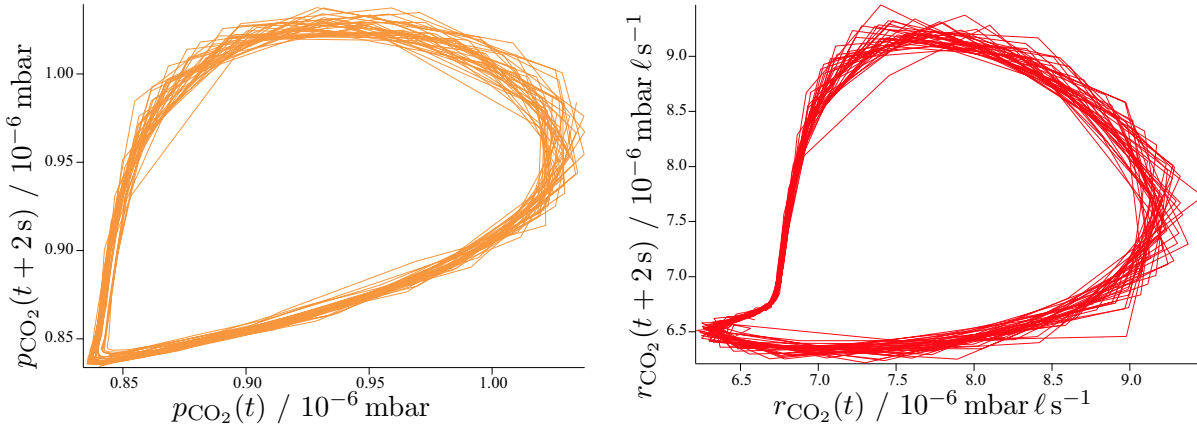


Abbildung 6.3.: Trajektorien des CO_2 -Drucks p (links) und der CO_2 -Rate r (rechts) im 2D-Phasenraumporträt, das nach der Takens-Methode [183–185] über eine Verzögerungszeit τ aus den Zeitserien gewonnen wurde. Dabei wird das Signal zur Zeit $t + \tau$ gegen das Signal zur Zeit t aufgetragen; τ kann im Prinzip beliebig aber fest gewählt werden, in den oben dargestellten Diagrammen beträgt $\tau = 2$ s.

6.3. Ergebnisse und Diskussion

Um zu überprüfen, ob alle Oszillationszyklen identisch sind, wurden die CO_2 -Drucktrajektorien und die daraus berechneten CO_2 -Ratentrajektorien im 2D-Phasenraumporträt (oder auch *Time-Delay-Raum*), welches nach dem Takens-Verfahren [183–185] aus den Zeitserien gewonnen wird, aufgetragen. Zur Analyse wird eine Verzögerungsvariable τ verwendet, und das Signal (hier der CO_2 -Druck p sowie die Rate r) zur Zeit $t + \tau$ über das Signal zur Zeit t aufgetragen. In Abb. 6.3 ist dies für $\tau = 2$ s dargestellt, wobei zur Umrechnung von p nach r die Relation aus Gl. (5.4) benutzt wurde:

$$r = s \cdot p + V \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (6.3)$$

Die fast geschlossenen Druck- und Ratentrajektorien belegen, daß die Oszillationen trotz der langsamen Abnahme der Amplitude sehr regelmäßig sind. Daher ist es möglich, die Intensitäten aus verschiedenen Oszillationszyklen miteinander zu vergleichen.

In der Arbeitsgruppe um Prof. Mola aus La Plata, Argentinien, wurden die CO_2 -Daten des gesamten Experiments auf eventuell vorhandene Korrelation untersucht. Die insgesamt über zwei Stunden aufgenommenen Daten mussten aufgrund zweier geringfügiger Parameteränderungen in drei Teile zerlegt werden, wobei ein Ausschnitt eines Teils in Abb. 6.2a dargestellt ist. Obwohl die drei Teile im Zeit-Druck-Diagramm unterschiedlich aussehen, ist die doppelt logarithmisch aufgetragene Korrelationsfunktion $C(\tau)$ aller drei Abschnitte erstaunlicherweise linear und parallel. Die Korrelationsfunktion ist definiert als

$$C(\tau) = \left\{ \sum_j s(t_j) \cdot s(t_j + \tau) \right\} / N \quad (6.4)$$

6. Homogene Oszillationen

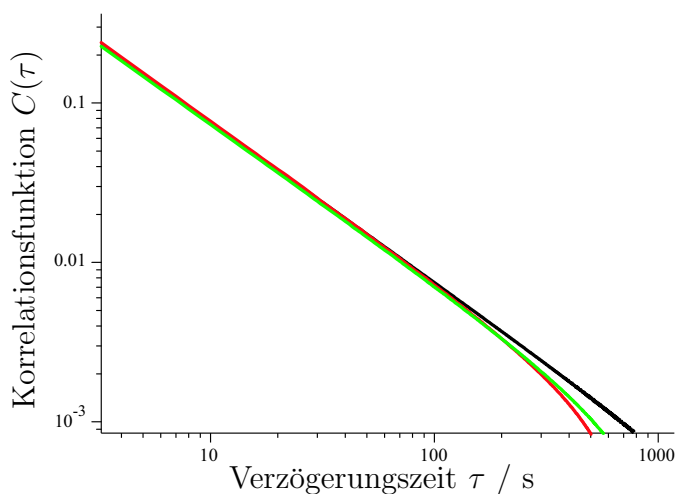


Abbildung 6.4.: Korrelationsfunktion $C(\tau)$ des CO_2 -Drucks aus Gl. (6.4). In doppelt logarithmischer Auftragung ist diese Funktion linear und sie skaliert mit τ^{-1} . Die Korrelation hält sich über mehrere 100s aufrecht [186].

mit $s(t)$ entweder der CO_2 -Druck p oder die CO_2 -Rate r . N ist ein Normalisierungsfaktor, der von der Anzahl der Meßpunkte abhängt.

Abbildung 6.4 zeigt diese Funktion. Die Korrelation skaliert mit τ^{-1} und hält über mehrere hundert Sekunden [186], was für dieses System ein sehr hohe Korrelation ist. Dies bedeutet anschaulich, daß das System noch längere Zeit nach einem bestimmten Ereignis von diesem beeinflusst wird. Zum dem Zeitpunkt der Erstellung dieser Dissertation ist die Korrelationsanalyse noch nicht abgeschlossen, und es ist zu erwarten, daß weitere Ergebnisse folgen werden. Vollständigkeitshalber sollen noch zwei interessante Veröffentlichungen der Theoriegruppe um Prof. Mola erwähnt werden, in denen die heterogene Katalyse analytisch behandelt wird [187, 188].

LEED und CO_2 -Rate

Die bei 35 eV beobachteten LEED-Muster wechselten regelmäßig zwischen der 1×1 und der 1×2 -Symmetrie mit der gleichen Periode von 24s wie die CO_2 -Oszillationen. In Abb. 6.2b sind die Intensitäten der (0,0), (0,1/2), (1,1) und (0,1)-Reflexe als Funktion der Zeit dargestellt. Das Maximum des durch Kreise markierten CO_2 -Drucks bei $p_{\max} = 1.16 \cdot 10^{-6}$ mbar erscheint während der 1×2 -Phase ziemlich genau zwischen den Phasentransformationen. Die entfalteten Daten zeigen jedoch, daß das Maximum der CO_2 -Rate $r = 9.42 \cdot 10^{-6}$ mbar ℓs^{-1} genau zum Zeitpunkt der Transformation $1 \times 1 \rightarrow 1 \times 2$ auftritt. Da die Rate r bei gleichmäßiger homogener Verteilung der Reaktanden proportional zum Produkt aus der Sauerstoff und CO-Bedeckung ist ($r \propto \theta_{\text{O}} \cdot \theta_{\text{CO}}$), müssen zu diesem Zeitpunkt des Ratenmaximums beide Reaktanden einen hohen Bedeckungsgrad haben. Die entstehende 1×2 -Phase bleibt etwa drei Sekunden sehr reaktiv, danach fällt die CO_2 -Rate rapide und durchläuft ein Ratenminimum mit $r = 5.88 \cdot 10^{-6}$ mbar ℓs^{-1} bei zeitgleicher Aufhebung der Rekonstruktion durch die $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ Transformation.

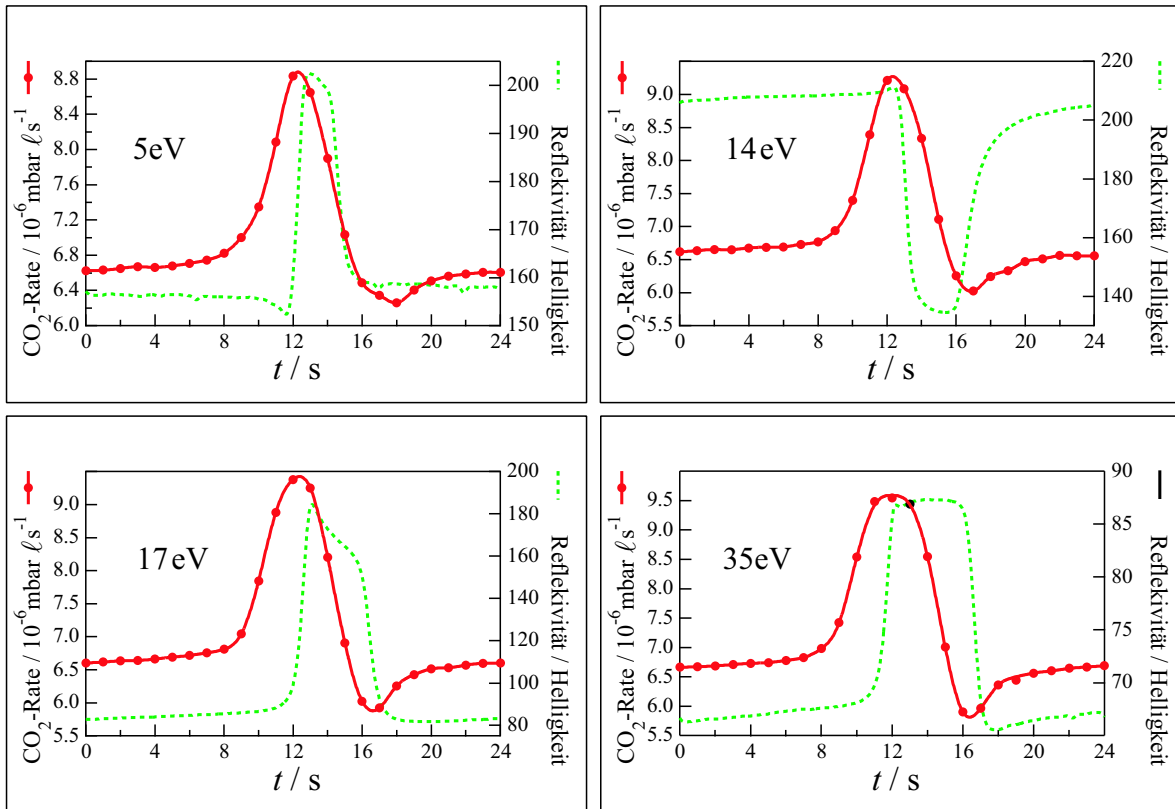


Abbildung 6.5.: Vier Oszillationszyklen bei verschiedenen LEEM-Elektronenenergien beobachtet: marginal-MEM (5 eV) und LEEM (14, 17 und 35 eV). Die reflektierten Intensitäten sind gestrichelt, die CO_2 -Produktionsraten durchgezogen dargestellt.

LEEM/MEM und CO_2 -Rate

Die Oszillationen wurden nicht nur im reziproken Raum, sondern auch im Realraum mit Hilfe von MEM und LEEM im Hellfeldmodus beobachtet. Der Übergang der Oberfläche zwischen der 1×1 und 1×2 -Phase verlief vollständig homogen, d. h. im Rahmen des Auflösungsvermögens konnte keine Nukleation und kein Intensitätsgradient innerhalb des Gesichtsfelds beobachtet werden. Zur Verbesserung des Rauschabstands wurde daher die Intensität des gesamten Gesichtsfelds berücksichtigt und gemittelt. Abbildung 6.5 zeigt die reflektierten Intensitäten für Elektronenenergien von 5, 14, 17 und 35 eV, erneut mit der Periode von 24 s. Diese Periode scheint typisch für diese Parametereinstellungen zu sein, da sie auch in den Experimenten mit den zellulären Strukturen beobachtet wurde [149].

In Abschnitt 4.2 über die Spiegel-Elektronenmikroskopie wurde schon erwähnt, daß der Kontrast im *marginal MEM* bei geringen Elektronenenergien stark von der lokalen Austrittsarbeit abhängt, d. h. Gebiete mit hoher Austrittsarbeit erscheinen hell. Die Austrittsarbeit des sauberen Pt{110}-Kristalls beträgt 5.5 eV, der CO-bedeckten 1×1 -Oberfläche 5.8 eV und der sauerstoffbedeckten 1×2 -Oberfläche 6.5 eV. Dies bedeutet, daß eine

6. Homogene Oszillationen

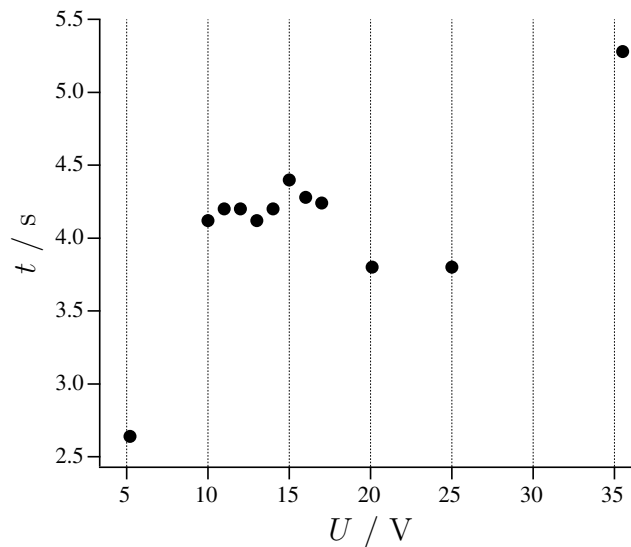


Abbildung 6.6.: $1/e$ -Breite der 1×2 -Phase innerhalb eines Oszillationszyklus bei verschiedenen LEEM-Elektronenenergien. Der Wechsel der Adsorbate $CO \rightarrow O \rightarrow CO$, im marginal-MEM-Modus bei 5 eV gemessen, dauert 2.7 s, während der Wechsel des Substrats $1 \times 1 \rightarrow 1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$, bei höheren Energien gemessen, scheinbar 4 bis 5 s dauert.

hohe Reflektivität im *marginal*-MEM-Modus mit einer sauerstoffbedeckten Oberfläche verbunden ist.

In Abbildung 6.6 ist die Dauer der Transformation dargestellt, welche bei verschiedenen Elektronenenergien beobachtet wurden. Dazu wurde die Zeitdauer ausgewertet, während der die reflektierte Intensität oberhalb von $1/e$ der maximalen Intensität liegt. Im *marginal*-MEM-Modus bei 5 eV dauert die hohe Intensität 2.7 s an und im LEEM-Modus bei höheren Energien zwischen 4 und 5 s.

Nimmt man nun das Standard-Aktivator/Inhibitor-Modell mit einer schnellen und einer langsam sich ändernden Variable (Adsorbat bzw. Substrat) [116], so ist es erneut plausibel, die Intensitätsverteilung der *marginal*-MEM der Sauerstoffbedeckung zuzuordnen. Die Intensitäten im LEEM-Modus bei höheren Energien dagegen repräsentieren den langsamen $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenübergang. Diese Vermutung wird von Untersuchungen über die Struktur von Reaktions-Diffusions-Fronten unterstützt [189], welche in Kapitel 8 vorgestellt werden.

Beschreibung eines hypothetischen Modells

Abbildung 6.7 zeigt die zeitlich übereinandergelegten Reflektivitäten der adsorbatsensitiven *marginal*-MEM (5 eV) und der substratsensitiven LEEM (17 eV) sowie der berechneten CO_2 -Reaktionsrate r für einen 24 s dauernden Oszillationszyklus. Dieser Zyklus kann in unterschiedliche Abschnitte aufgeteilt werden.

Der Beginn eines Oszillationszyklus ist natürlich beliebig wählbar, in Abb. 6.7 wurde jedoch ein besonders geeigneter Zeitpunkt für $t = 0$ s ausgewählt. Die Oberfläche mit

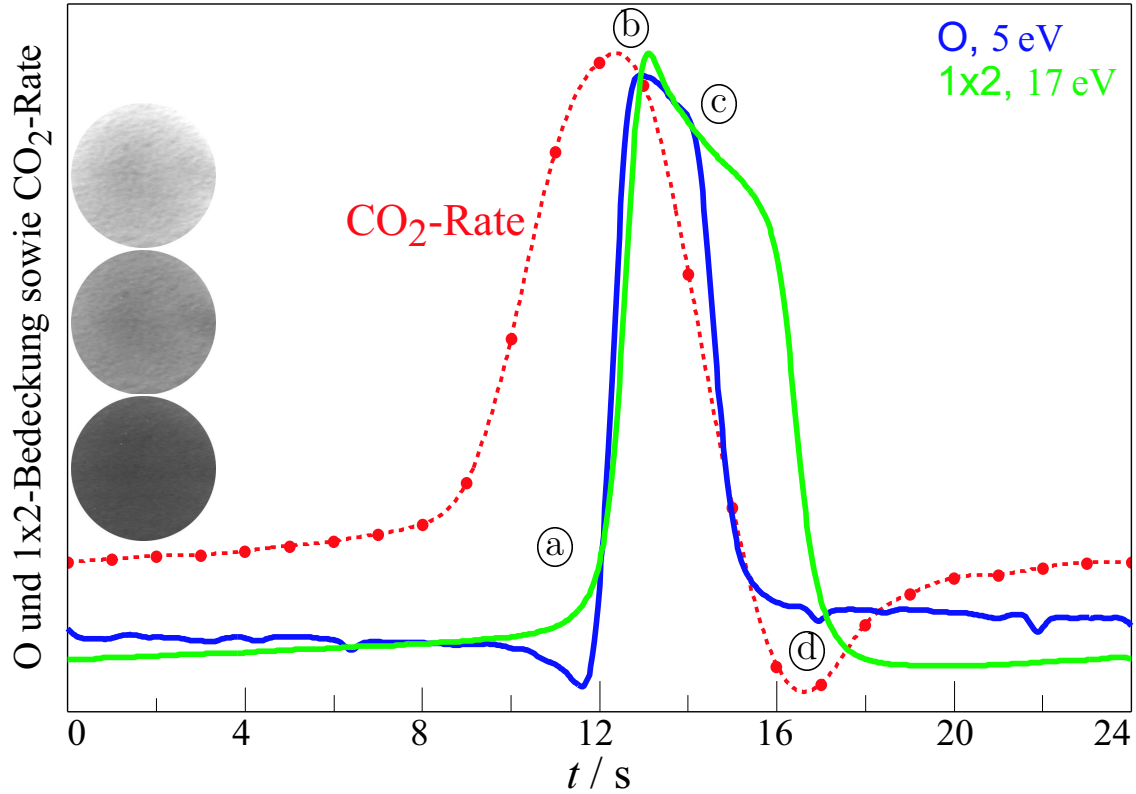
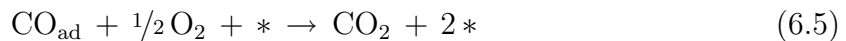


Abbildung 6.7.: Vergleich der reflektierten Intensitäten zweier ähnlicher Oszillationszyklen, die auf das Ratenmaximum ausgerichtet sind, bei Elektronenenergien von 5 eV (dunkelblaue Linie, Sauerstoffbedeckung) und 17 eV (hellgrüne Linie, Anteil 1×2 -Phase). Die geglättete CO_2 -Rate r ist gestrichelt mit den Stützpunkten eingezeichnet.

einer geringen katalytischen Reaktivität liegt zu Beginn als überwiegend CO bedeckte 1×1 -Phase vor, wie die geringen Reflektivitäten bei 5 und 17 eV zeigen. Aufgrund der höheren Sauerstoffhaftwahrscheinlichkeit – dies ist der Sauerstoffhaftkoeffizient unter Berücksichtigung des Anteils an freien Adsorptionsplätzen – steigt die CO_2 -Rate r langsam an, bis ein kritischer Zeitpunkt erreicht ist, der in der Abbildung mit (a) markiert ist. Zu diesem Zeitpunkt steigt die Sauerstoffhaftwahrscheinlichkeit dramatisch an, da im autokatalytischen Reaktionsschritt viele freie Adsorptionsplätze (*) entstanden sind:



Die erhöhte Anzahl an freien Plätzen ist mit einem Absinken der Austrittsarbeit verbunden und somit einem Intensitätsminimum in der *marginal*-MEM. Diese „Oberflächenexplosion“ führt zu einem großen Anstieg der CO_2 -Rate, und aufgrund der geringen CO-Bedeckung fängt die Oberfläche an zu rekonstruieren.

Zum Zeitpunkt (b) fällt die vollständige Rekonstruktion der Oberfläche zur 1×2 -Phase mit einer sehr hohen Sauerstoffbedeckung zusammen, was sich im Maximum der 17 eV

6. Homogene Oszillationen

bzw. 5 eV-Intensität äußert. Aufgrund des kleineren Sauerstoffhaftkoeffizienten auf der nun entstandenen 1×2 -Oberfläche und des unveränderten CO-Haftkoeffizienten wird der Sauerstoff abreagiert und die Sauerstoffbedeckung nimmt ab. Als Resultat entsteht eine metastabile CO bedeckte 1×2 -Oberfläche. Dies ist zum Zeitpunkt © an der hohen 17 eV-Intensität und dem rapiden Absinkenden der 5 eV-Intensität zu erkennen. Als Folge der reduzierten Sauerstoffbedeckung im metastabilen 1×2 -Zustand nimmt die katalytische Aktivität ab.

Die Oberfläche verbleibt etwa eine Sekunde in diesem instabilen Zustand. Zum Zeitpunkt Ⓓ beginnt aufgrund der erhöhten CO-Bedeckung die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion. Zeitgleich ist ein ausgeprägtes CO_2 -Ratenminimum zu beobachten, welches durch eine hohe CO-Bedeckung auf teilweise noch rekonstruierter Oberfläche erklärt werden kann. Anschließend ist die Rekonstruktion vollständig aufgehoben, mit der CO-bedeckten 1×1 -Oberfläche beginnt der 24s dauernde Zyklus erneut.

Es ist interessant in den Intensitätsverteilungen bei 14 und 17 eV in Abbildung 6.5 zu sehen, daß sich die $1 \times 1 \rightarrow 1 \times 2$ Phasenumwandlung von der entgegengesetzten $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ Umwandlung unterscheidet. Es dauert signifikant länger, die Rekonstruktion aufzuheben, als die 1×1 in die 1×2 -Phase umzuwandeln. Eine vereinfachte Beschreibung hierfür wäre, daß der Ordnungsprozeß der Oberfläche komplexer als der Unordnungsprozeß ist. Dies wird sowohl durch theoretische Berechnungen [116] als auch durch Untersuchungen an Reaktions-Diffusions-Fronten unterstützt, die mit Hilfe der Dunkelfeldabbildung an unserem LEEM durchgeführt wurden [189] (vgl. Kapitel 8). Die Intensitätsverteilung des $(0, 1/2)$ -LEED-Reflexes, die ein Maß für den Anteil an rekonstruierter 1×2 -Phase ist, wurde dabei für den vorderen und hinteren Teil einer CO-Front ausgewertet. In den Intensitätsverteilungen des *marginal*-MEM bei 5 eV in Abb. 6.5 ist andererseits zu sehen, daß der Wechsel der Adsorbate $\text{CO} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{CO}$ zeitlich symmetrisch ist. Es dauert jeweils etwa eine Sekunde, um die Oberfläche vollständig mit Sauerstoff zu bedecken, sowie den Sauerstoff mit CO abzureagieren. Diese zeitliche Symmetrie stimmt ebenfalls gut mit der Theorie und unseren Dunkelfelduntersuchungen überein [116, 189].

6.4. Zusammenfassung

Räumlich homogene Oszillationen des gesamten Pt{110}-Mediums konnten mittels LEED, MEM und LEEM beobachtet werden. Die Auswertung der korrespondierenden zeitlichen Änderungen der Oberflächenreflektivität bei verschiedenen Elektronenenergien hat einen vertieften Einblick in die komplizierte Dynamik spontaner Oszillationen bei globaler Gasphasenkopplung gegeben. Durch sorgfältige Einstellung der LEEM-Energie war es möglich, getrennt Informationen über Adsorbat- und Substratänderung zu erhalten. Damit konnte ein vollständiger Oszillationszyklus der gekoppelten Variablen θ_{CO} , θ_{O} und $\theta_{1 \times 2}$ beschrieben werden. Die autokatalytische Befreiung der Adsorptionsplätze von CO und Sauerstoff, die Asymmetrie im Translationszyklus, ein Ratenminimum während der $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ -Umwandlung sowie eine hohe Korrelation konnten beobachtet werden.

7. Reaktions-Diffusions-Fronten im Experiment

Bei geeigneter Kopplung von Anregbarkeit und räumlichen Konzentrationsgradienten können, wie im Theoriekapitel 3 mathematisch hergeleitet wurde, verschiedenartige Muster auf der Pt{110}-Oberfläche entstehen. In Abschnitt 7.2 werden einige typische Reaktions-Diffusions-Fronten vorgestellt, die mittels MEM und LEEM im Experiment beobachtet wurden. Zur Musterbildung auf Pt{110} gibt es eine außerordentlich große Anzahl von Veröffentlichungen, die sich mit den in anregbaren Medien häufig zu findenden Spiral- und Zielscheibenmustern befassen, daneben auch mit „solitonen“-artigen Sauerstoffpulsen, stehenden Wellen und turbulenten Mustern. Hier wurde mit der verbesserten Auflösung von LEEM und einem unterschiedlichen Kontrastmechanismus Pulse untersucht. Es zeigt sich, daß bislang unbekannte Feinstrukturen existieren und daß bislang unbekannte Phänomene auftreten.

7.1. Einleitung

In Abschnitt 7.2.1 werden werden Muster beschrieben, die bei stetiger CO-Partialdruckänderung entstehen, während der darauffolgende Abschnitt 7.2.2 auf ein Experiment eingeht, in dem Muster durch eine Art Gedächtnis- oder *memory*-Effekt auftreten.

7.2. Experimentelles

7.2.1. Stufenweise CO-Partialdruckänderung

Die überwiegende Anzahl der Experimente, die in der Literatur beschrieben werden, aber auch jene, die in den vergangenen Jahren am LEEM durchgeführt wurden, haben die CO+O₂/Pt{110}-Reaktion unter Beibehaltung der äußeren Parameter beobachtet. Meist wurden geeignete CO und O₂-Partialdrücke eingestellt, und dann die zeitliche Entwicklung der Reaktion untersucht, oder es wurden die Partialdrücke abhängig von der Reaktion verändert. Um das System bei stufenweiser Parameteränderung zu beobachten, wurde in den folgenden Experimenten der CO-Partialdruck mit konstanter Rate $\Delta p/\Delta t$

7. Reaktions-Diffusions-Fronten im Experiment

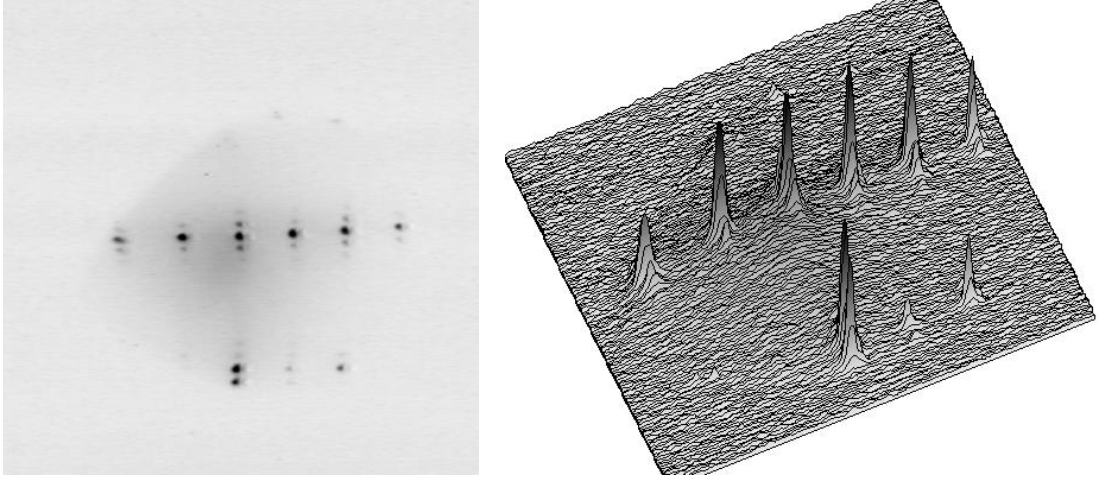


Abbildung 7.1.: Links ist das Beugungsmuster der sauerstoff-induzierten 12×2 -Überstruktur und rechts das zugehörige Beugungsprofil dargestellt.

verändert, was mit Hilfe des hochstabilisierten Gaseinlaßsystems mit einer Genauigkeit von etwa $3 \cdot 10^{-9}$ mbar erreicht werden konnte.

Nach der üblichen Probenpräparation wurde der Kristall im letzten Präparations-schritt auf 1000 K hochgeheizt und dann in $1.1 \cdot 10^{-5}$ mbar Sauerstoff bis auf 450 K abgekühlt. In Abb. 7.1 ist die aus dieser Prozedur resultierende sauerstoff-induzierte 12×2 -Struktur dargestellt.

Im ersten Versuch wurde dann der CO Partialdruck auf $4.6 \cdot 10^{-6}$ mbar erhöht, bis Reaktions-Diffusions-Fronten anfangen, über die Oberfläche zu propagieren. Parallel zur Erhöhung des CO Partialdrucks vergrößerte sich ebenfalls die katalytische Aktivität, die als CO_2 -Partialdruck mit dem Quadrupol-Massenspektrometer gemessen wurde. Weitere CO-Partialdruckerhöhungen wurden mit einer konstanten Rate von $\Delta p / \Delta t = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar/min durchgeführt. Dabei verändern sich die Muster, aber auch die Adsorbatbedeckung der Oberfläche. Bei niedrigen CO-Drücken ist die Oberfläche erwartungsgemäß überwiegend sauerstoffbedeckt mit einigen CO-Pulsen. In Abb. 7.2 sind die zunächst sichelförmigen, vorwiegend in $[1\bar{1}0]$ -Richtung propagierenden CO-Pulse dargestellt. Bei weiterer CO-Druckerhöhung konnten streifenförmige Pulse beobachtet werden, die vermutlich bei der Kollision einer großen Spirale mit einem Defekt entstanden sind, und deren Ausbreitungsgeschwindigkeit von den kristallographischen Richtungen abhängt. Sie propagieren entlang der Gräben in $[1\bar{1}0]$ -Richtung etwa dreimal schneller als in $[001]$ -Richtung, was im Einklang mit früheren Experimenten und theoretischen Berechnungen steht [46]. Kurz bevor der Partialdruck erreicht war, bei dem die Oberfläche CO-inhibiert ist, wurden sehr dünne Sauerstoffstreifen auf CO-bedeckter Oberfläche beobachtet. Bei einem CO-Partialdruck von $5.5 \cdot 10^{-6}$ mbar lag die Oberfläche vollständig als CO bedeckte 1×1 -Phase vor. Zugleich deutet der Abfall der CO_2 -Rate auf einen minimalen Wert auf eine CO-passivierte Oberfläche hin, deren Adsorptionsplätze für Sauerstoff wirkungsvoll durch CO blockiert sind.

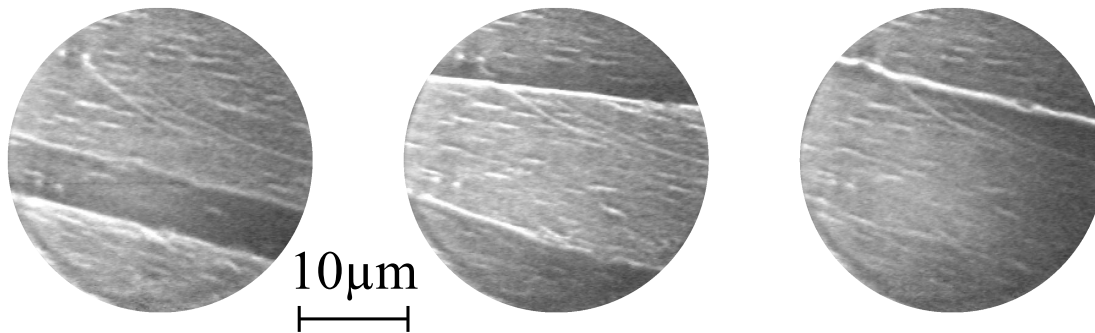


Abbildung 7.2.: Musterbildung bei einer konstanten CO-Druckerhöhung von $\Delta p/\Delta t = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar/min. Links sind CO-Pulse auf sauerstoffbedeckter Oberfläche bei $p_{\text{CO}} = 4.6 \cdot 10^{-6}$ mbar dargestellt, rechts die fast vollständig CO-inhibierte Oberfläche mit einem dünnen Sauerstoffstreifen bei $p_{\text{CO}} = 5.4 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Um die Reaktion wieder zu starten, wurde der CO-Druck mit der gleichen Rate von $\Delta p/\Delta t = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar/1 min verringert. Aufgrund der Blockierung und der daraus resultierenden Hysterese konnten erst bei einem Partialdruck von $5.3 \cdot 10^{-6}$ mbar wieder Reaktions-Diffusions-Fronten beobachtet werden. Die bei weiterer Drucksenkung auftretenden Muster sind denen bei der vorhergehenden Drucksteigerung vergleichbar. Interessanterweise traten vereinzelte Reaktions-Diffusions-Fronten auch bei Drücken von $4.5 \cdot 10^{-6}$ mbar auf, und selbst bei weiterer Reduzierung auf $4.3 \cdot 10^{-6}$ mbar traten CO-Pulse auf der sauerstoffbedeckten 1×2 -Oberfläche auf. Daß auch bei niedrigen CO-Drücken Reaktions-Diffusions-Fronten zu beobachten waren, die zu Beginn des Experiments auf frisch präparierter Oberfläche nicht zu sehen waren, ist vermutlich auf eine Aufrauung der Oberfläche und einer damit verbundenen höheren katalytischen Aktivität zurückzuführen [94, 99].

Im zweiten Teil dieses Experiments sollte untersucht werden, wie sich die Reaktion entwickelt, falls die CO-Druckerhöhung mit einer kleineren Rate von $\Delta p/\Delta t = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar/5 min durchgeführt wird. Damit wird dem System mehr Zeit zum Einstellen eines Gleichgewichts gegeben. Zum Abreagieren von CO und Kohlenstoffverunreinigungen wurde vor Beginn die Platinoberfläche bei 450 K einem Sauerstoffdruck von $1.1 \cdot 10^{-5}$ mbar ausgesetzt.

Genau wie im ersten Teil wurde dann der CO-Partialdruck auf $4.6 \cdot 10^{-6}$ mbar erhöht, wobei die Musterbildung schon bei geringeren CO-Drücken einsetzte. Als Ursache hierfür kommt eine aufgerauhte Oberfläche, die unter Reaktionsbedingungen im ersten Teil entstanden sein könnte, in Betracht. Zu Beginn der Erhöhung wurden erneut bekannte Muster, wie z. B. Spiralwellen und Zielscheibenmuster, beobachtet. Bei CO-Drücken unterhalb von $4.8 \cdot 10^{-6}$ mbar wurden dreieckig geformte Sauerstoffpulse und Spiralen beobachtet, wobei die Muster bei höheren Drücken chaotischer und vielfältiger waren. In Abb. 7.3 ist das Aufbrechen eines Zielscheibenmusters in eine Spirale bei $4.9 \cdot 10^{-6}$ mbar dargestellt. Weitere Druckerhöhung hatte zur Folge, daß die Oberfläche in weiten Teilen CO-bedeckt war, auf der vereinzelt Sauerstoffpulse nukleierten.

7. Reaktions-Diffusions-Fronten im Experiment

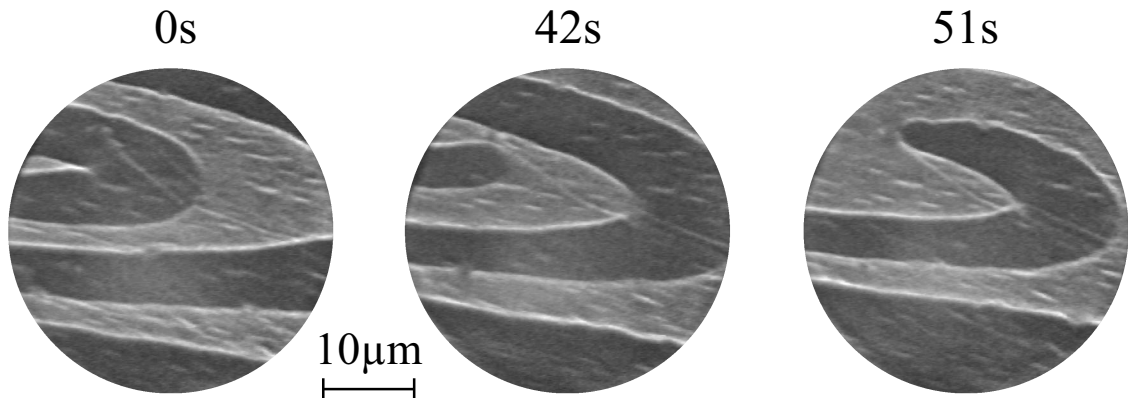


Abbildung 7.3.: Musterbildung bei einer konstanten CO-Druckerhöhung von $\Delta p/\Delta t = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar/5 min. Das langsame Aufbrechen eines Zielscheibenmusters in eine Spirale. Sauerstoffbedeckte 1×2 -Oberfläche ist hell, CO-bedeckte 1×1 -Oberfläche dunkel abgebildet.

Nach der vollständigen Inhibierung durch CO wurde der CO-Partialdruck wieder gesenkt, bis bei $5.1 \cdot 10^{-6}$ mbar erneute Musterbildung festzustellen war. Bei einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mbar konnte die regelmäßige Nukleation eines Sauerstoffoszillators beobachtet werden. Vermutlich an einem Defekt konnte sich alle 15 Sekunden eine überkritisch große Sauerstoffinsel bilden, die sich dann sehr schnell in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausbreitete bei geringer Verbreiterung in $[001]$ -Richtung mit nachfolgender Propagation in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Diese Sauerstoffpulse bilden vermutlich einen Kanal, in dem bei weiterer Verringerung des CO-Partialdrucks Sauerstoffpulse propagieren können ($v = 4 \mu\text{m/s}$). Abbildung 7.4 zeigt den Oszillator und die nachfolgende Propagation der Sauerstoffpulse im gebildeten Kanal. Weitere CO-Druckverringerung hat zur Folge, daß sich Muster mit großen Flächen sauerstoffbedeckter Oberfläche bilden, bis schließlich eine vollständig 1×2 rekonstruierte Oberfläche vorlag.

Während der zweiten Versuchsreihe wurde der CO_2 -Partialdruck mit dem Massenspektrometer beobachtet. Während jeder CO-Druckerhöhung sank die katalytische Aktivität zunächst ab, um kurze Zeit später wieder auf einen hohen Wert anzusteigen. In der Phase der CO-Druckabsenkung war es umgekehrt, d. h. eine Absenkung des CO-Drucks hatte eine kurzzeitige Erhöhung des CO_2 -Drucks zur Folge. Da keine CO_2 -Ratenoszillationen auftraten – die typisch für eine Kopplung über die CO-Gasphase sind –, kann vermutet werden, daß das System durch die externe Störung, verursacht durch die CO-Druckänderung, keinen stabilen oszillatorischen Zustand einnehmen konnte. Ein Vergleich der Oberfläche vor und nach dem Versuch ergab keine Hinweise auf eine starke Aufrauung oder gar eine Facettierung, wie sie anhand des CO_2 -Verhaltens und der gesteigerten katalytischen Aktivität zu erwarten gewesen wäre. Dies schließt jedoch eine reaktions-induzierte Aufrauung als Ursache für die Veränderung der katalytischen Aktivität nicht aus, denn einmal können diese Substratveränderungen unterhalb der experimentellen Nachweisgrenze liegen. Zum anderen kann es sein, daß eine möglicherweise

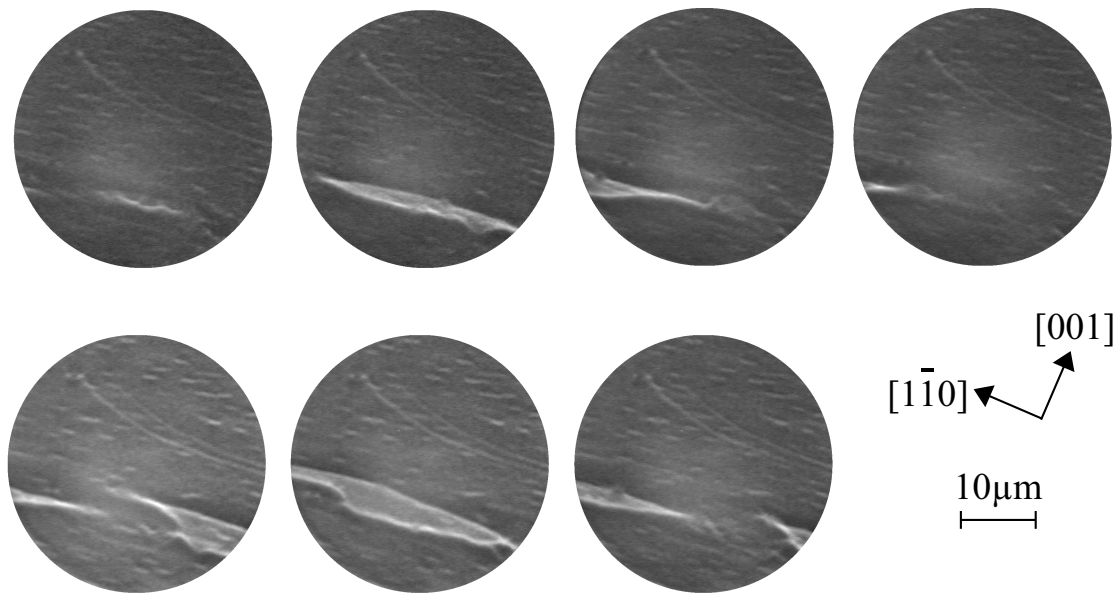


Abbildung 7.4.: Oben: Bei einer CO-Druckverminderungsrate von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar/5 min entstehen Triggerzentren, die regelmäßig alle 15 s einen Sauerstoffpuls nukleieren. Unten: Diese bilden einen „Kanal“, in dem bei $p_{\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar Sauerstoffpulse mit $v = 4 \mu\text{m/s}$ propagieren können (unten).

vorhandene Aufrauhung/Facettierung nur unter Reaktionsbedingungen aufrecht zu erhalten ist. Nach Beendigung des Versuchs nähme die Aufrauhung dann zu schnell ab, um noch von uns beobachtet werden zu können.

7.2.2. Gedächtnis-Effekte

Üblicherweise kann in den Experimenten beobachtet werden, daß Reaktions-Diffusions-Fronten, z. B. Spiralen, welche an Defekten entstehen [45, 52, 55, 190], dort festgepinnt bleiben (Abb. 7.5). Man findet aber auch frei propagierende Pulse, welche verschiedenste Formen, Größen und Geschwindigkeiten besitzen können. Meist ändern sich diese selbst bei konstant gehaltenen Parametern innerhalb kurzer Zeit. Gleichbleibende, sich wiederholende Muster auf Pt{110} werden häufig durch regelmäßige Nukleation aufgrund von Triggerzentren sowie durch aufgerauhte oder facettierte Oberflächen verursacht.

In Abbildung 7.6 ist eine Sequenz zu sehen, in der zu Beginn eine CO bedeckte, sichelförmige 1×1 -Insel wächst und die sauerstoffbedeckte 1×2 -Phase einschließt. Diese eingeschlossene 1×2 -Phase formt sich ebenfalls sichelförmig aus, und umschließt nach einiger Zeit ihrerseits die 1×1 -Phase. Dieser Vorgang der sich gegenseitig umschließenden 1×1 und 1×2 -Phasen wiederholt sich periodisch über viele Minuten am selben Ort. Da es in diesem Experiment keine Anzeichen für eine aufgerauhte Oberfläche gab, z. B. in Form eines erweiterten (0,0)-LEED-Reflexes, kann vermutet werden, daß aufgrund zeitlich unveränderlicher Defekte regelmäßig Reaktions-Diffusions-Fronten nukleierten.

7. Reaktions-Diffusions-Fronten im Experiment

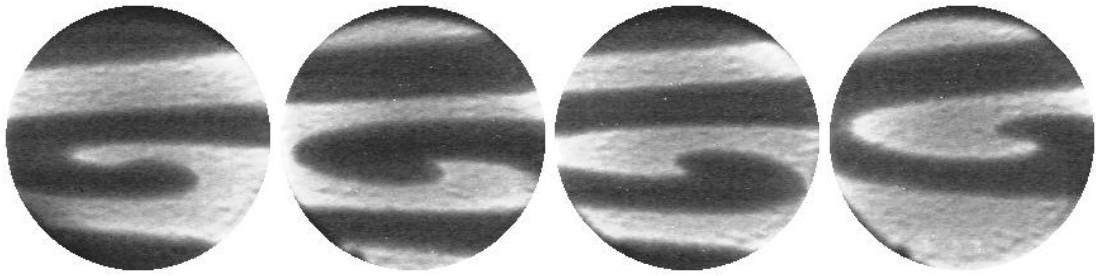


Abbildung 7.5.: Eine an einem Defekt nukleierte und rotierende Spirale ist ein häufig beobachtetes Muster im System $\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}\{110\}$.

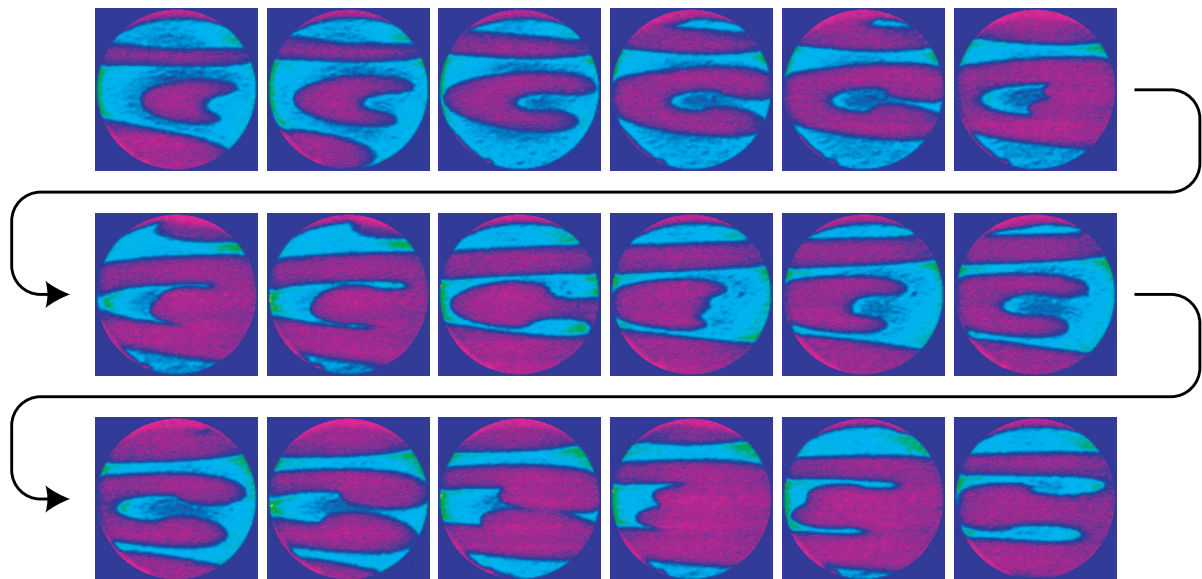


Abbildung 7.6.: Gedächtnis-Effekt auf unfacettierter Oberfläche. Die Sequenz zeigt LEEM-Bilder mit einem Gesichtsfeld von $30\mu\text{m}$, die im Abstand von einer Sekunde aufgezeichnet wurden. Die 1×2 -Phase erscheint hell, die 1×1 -Phase dunkel.

Aufgrund des hochstabilen Gaseinlaßsystem und der Temperaturregelung blieben die Parameter konstant, so daß das System stabile Oszillationen im Phasenraum durchlief.

7.3. Zusammenfassung

Mit Hilfe des Gaseinlaßsystem und der Probenheizung war es möglich, die Musterbildung sehr genau zu kontrollieren. Einerseits konnten Experimente mit Partialdruckänderung durchgeführt werden. Andererseits konnten bei konstant gehaltenen Parametern zeitlich wiederkehrende Muster beobachtet werden, welche aus sich gegenseitig umschließenden 1×1 und 1×2 -Phasen bestanden. In einer Bildersequenz erscheint dies als eine Art Gedächtnis-Effekt.

8. Struktur von Reaktions-Diffusions-Fronten

Neben der qualitativen Beschreibung der Musterbildung, wie z. B. in Kapitel 7 oder in zahlreichen Veröffentlichungen anderer PEEM-Experimente, sollte im Rahmen dieser Dissertation untersucht werden, ob es mit der Niederenergie-Elektronenmikroskopie möglich ist, die Feinstruktur einer Reaktions-Diffusions-Front durch Analyse der Adsorbat- und Substratänderung zu bestimmen. Hierzu wurden regelmäßig nukleierende Fronten mit unterschiedlichen LEEM-Elektronenenergien beobachtet, und die Kontraständerungen als Inhibitor/Aktivator-Konzentrationsgradienten interpretiert. Zusätzliche Informationen sollte die Dunkelfeldabbildung liefern (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden in *Surface Science* veröffentlicht [189].

8.1. Einleitung

Die überwiegende Anzahl der in der Literatur beschriebenen Experimente über Reaktions-Diffusions-Fronten auf Pt{110} stammen aus Untersuchungen, die mittels der Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) durchgeführt wurden. Da der Kontrastmechanismus dieser Technik jedoch im wesentlichen auf Austrittsarbeitänderungen beruht, konnten bisher nur indirekt Rückschlüsse auf die abgebildete chemische Spezies gezogen werden. Außerdem ändert sich der Kontrast nur geringfügig bei Substratveränderung [191], so daß mit PEEM im wesentlichen nur Informationen über die Änderung der Adsorbatbedeckungen gewonnen werden kann.

Die Niederenergie-Elektronenmikroskopie dagegen ist aufgrund des komplexen Kontrastmechanismus, der bei bestimmten Energien zu einem großen Teil vom Beugungskontrast dominiert wird [165], in der Lage, Substratänderungen zu detektieren.

Auf Pt{100} wurden im Jahr 1994 Untersuchungen am Fritz-Haber-Institut mittels einer dem LEEM verwandten Technik durchgeführt, der sogenannten *small-area*-LEED, bei der die Beugungsintensität auf einer Fläche von 20 μm beobachtet wird [192]. Bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß Reaktions-Diffusions-Fronten eine deutlich komplexere Form aufweisen, als es vorhergehende PEEM-Untersuchungen, bei denen die 1 \times 1 und 1 \times 2-Phasen scheinbar scharf getrennt waren, vermuten ließen.

8. Struktur von Reaktions-Diffusions-Fronten

In der theoretischen Literatur wird allgemein angenommen, daß der Oszillationsmechanismus im System $\text{CO} + \text{O}_2 / \text{Pt}\{110\}$ auf dem CO-induzierten $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenübergang basiert. Interessanterweise existiert aber kein direkter experimenteller Nachweis, daß diese Strukturänderung während der Propagation von chemischen Wellen stattfindet. Andererseits gibt es Untersuchungen, daß *subsurface* Sauerstoff (vgl. Abschnitt 2.2.3) unter Reaktionsbedingungen auf der $\text{Pt}\{110\}$ -Oberfläche gebildet werden kann und dabei die Musterbildung beeinflusst [56, 83, 84]. Zumindest hypothetisch wäre es also möglich, daß die reversible Bildung von *subsurface* Sauerstoff und nicht der $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenübergang die treibende Kraft für Oszillationen auf $\text{Pt}\{110\}$ ist.

Mit Hilfe der hochauflösenden Niederenergie-Elektronenmikroskopie, die es ermöglicht, Substratänderungen des $\text{Pt}\{110\}$ -Kristalls zu beobachten, sowie des rückgekoppelten Gaseinlaßsystems, das einen konstanten Gasfluß ermöglicht und damit die Voraussetzung für zeitlich wenig veränderliche Musterbildung ist, sollte im nachfolgend beschriebenen Experiment untersucht werden, inwiefern die Strukturänderung bei chemischen Wellen eine Rolle spielt.

8.2. Experimentelles

Nach der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Probenpräparation wurde der Kristall vor dem Experiment bei einem Sauerstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar kurzzeitig auf 1000 K hochgeheizt (*flashen*) und anschließend auf eine Temperatur von 483 K abgekühlt, wonach die typische 1×2 -Struktur im LEED zu beobachten war. Daraufhin wurde der CO-Partialdruck solange erhöht, bis bei einem CO-Druck von $4.5 \cdot 10^{-6}$ mbar Reaktions-Diffusions-Fronten über die Oberfläche propagierten.

8.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Nukleation und Ausbreitung von Zielscheibenmustern (*target patterns*) wurde bei einer LEEM-Elektronenenergie von 24 eV beobachtet, bei der sauerstoffbedeckte 1×2 -Oberfläche hell und CO-bedeckte 1×1 -Oberfläche dunkel abgebildet wird. In Abb. 8.1 ist ein Ausschnitt eines solchen Zielscheibenmusters abgebildet, in dem eine hohe Ausbreitungsanisotropie zu erkennen ist. In $[1\bar{1}0]$ -Richtung breitet sich die Front mit einer Geschwindigkeit von etwa $4 \mu\text{m/s}$ etwa zehn Mal schneller aus als in $[001]$ -Richtung mit etwa $0.4 \mu\text{m/s}$. Dabei weist die Sauerstofffront, die in das CO-bedeckte Gebiet propagiert und dort das adsorbierte CO abreagiert, eine sehr unregelmäßige, leicht ausgefrante Struktur in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aus. Im Gegensatz dazu ist die nachfolgende CO-Front, die die 1×1 -Oberfläche wiederherstellt, sehr glatt.

Eine anisotrope Frontausbreitung wurde schon in den ersten PEEM-Experimenten raumzeitlicher Musterbildung beobachtet. Dies wird auf unterschiedliche CO-Diffusionskoeffizienten D in $[1\bar{1}0]$ und $[001]$ -Richtung zurückgeführt, deren Ursache in der Grabenstruktur der $\text{Pt}\{110\}$ -Oberfläche liegt [46]. In diesen PEEM-Experimenten liegt das

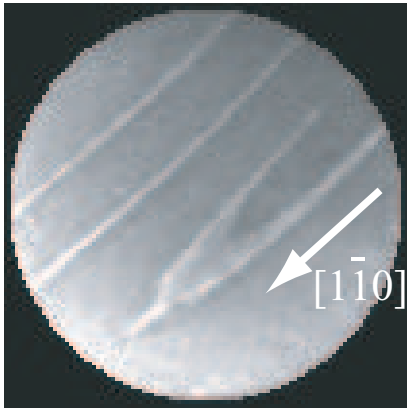


Abbildung 8.1.: Stark anisotrope Ausbreitung von Zielscheibenmustern, verbunden mit einem stop-and-go-Effekt. Bei der LEEM-Elektronenenergie von 24 eV wird sauerstoffbedeckte 1×2 -Oberfläche hell, CO-bedeckte 1×1 -Oberfläche dunkel abgebildet; das Gesichtsfeld beträgt $30 \mu\text{m}$. In $[1\bar{1}0]$ -Richtung beträgt die Ausbreitungsgeschwindigkeit etwa $4 \mu\text{m/s}$, senkrecht dazu in $[001]$ -Richtung nur $0.4 \mu\text{m/s}$. $p_{\text{O}_2} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p_{\text{CO}} = 4.5 \cdot 10^{-6}$ mbar, $T \approx 483$ K.

Verhältnis der Geschwindigkeiten in $[1\bar{1}0]$ und $[001]$ -Richtung in der Größenordnung zwischen 1.5 und 2, die gemessene Anisotropie in unserem Experiment ist dagegen mit dem Faktor 10 wesentlich höher. Die Diskrepanz dieser verschiedenen Anisotropieverhältnisse kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen waren die Partialdrücke in den PEEM-Experimenten etwa eine Größenordnung höher als in unserem Experiment. Zum anderen ist es auch denkbar, daß in unserem Experiment durch Aufrauungserscheinungen eine höhere Stufendichte z. B. parallel zur $[001]$ -Richtung, vorhanden war, die die Anisotropie noch weiter änderte. Die von uns und auch in früheren MEM/LEEM Experimenten beobachtete *stop-and-go*-Bewegung der Fronten [193, 194] unterstützten die These der erhöhten Stufendichte. Simulationen unter der Annahme, daß die Diffusion an Stufen signifikant langsamer ist als über die Terrasse hinweg, konnten diesen *stop-and-go*-Effekt erfolgreich reproduzieren [195]. Dies deutet darauf hin, daß Stufen einen starken Einfluß auf die Propagation von Reaktions-Diffusions-Fronten haben, welcher in unserem Fall für die hohe Ausbreitungs-Anisotropie verantwortlich ist. Der Unterschied zwischen der unregelmäßig geformten Sauerstoff- und der glatten CO-Front des Zielscheibenmusters in Abb. 8.1 ist vergleichbar mit MEM/LEEM-Studien im gleichen System über die Nukleation von Reaktions-Diffusions-Fronten [196]. In diesen Studien konnte ebenfalls beobachtet werden, daß nukleierende Sauerstofffronten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung langgezogen waren, während die CO-Fronten eine runde Form aufwiesen.

Bei unveränderten Parametern konnten in unserem Experiment aufgrund der fast perfekten Periodizität der Schrittmacher, die für die Nukleation von Zielscheibenmustern verantwortlich sind, regelmäßig kollidierende und sich vernichtende Reaktions-Diffusions-Fronten beobachtet werden. Abbildung 8.2 zeigt diese in entgegengesetzte $[001]$ -Richtung propagierenden Fronten. Beobachtet wurden diese Kollisionen mit zwei verschiedenen LEEM-Elektronenenergien (22 und 24 eV), um zu demonstrieren, daß eine schon geringe Änderung der Energie großen Einfluß auf die Abbildung von Oberflächeninhomogenitäten und somit der Topographie hat. Die nur bei 24 eV zu beobachtenden hellen Punkte können diesen Inhomogenitäten zugeordnet werden, welche jedoch keinen Einfluß auf die Ausbreitung der Sauerstofffronten haben.

8. Struktur von Reaktions-Diffusions-Fronten

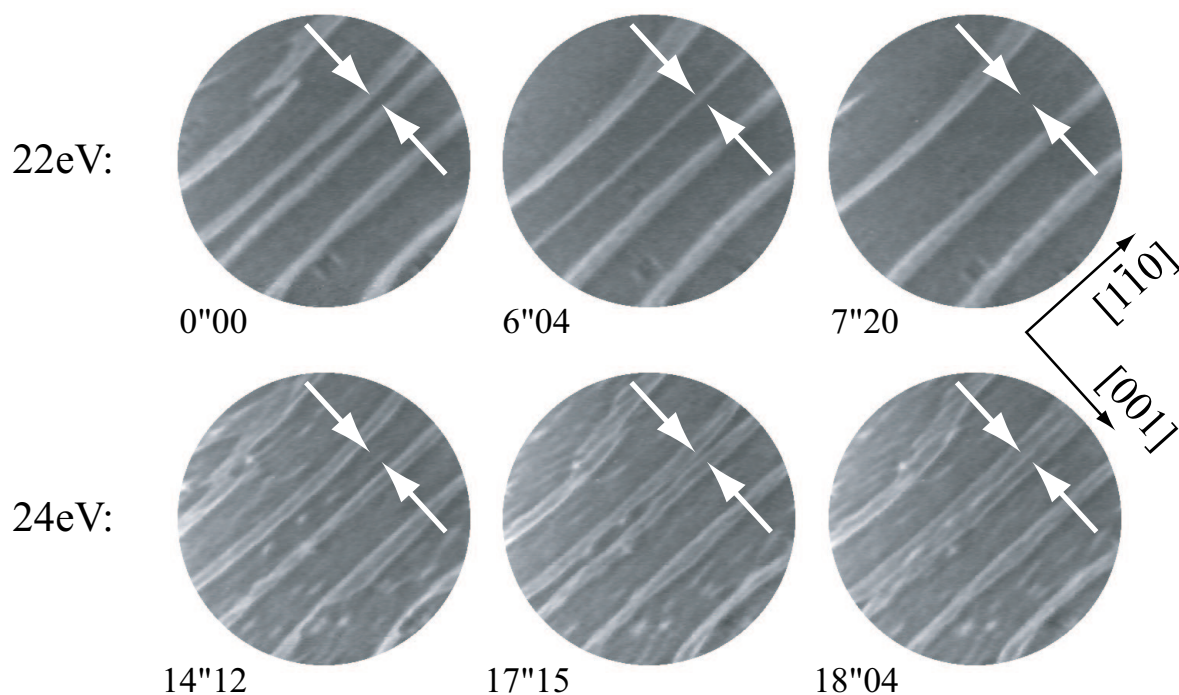


Abbildung 8.2.: Kollidierende Sauerstofffronten, die in entgegengesetzte $[001]$ -Richtungen propagieren. Das Gesichtsfeld beträgt $30\ \mu\text{m}$, die obere Sequenz ist bei LEEM-Elektronenenergien von $22\ \text{eV}$, die untere bei $24\ \text{eV}$ aufgenommen worden. Eine geringe Änderung der Energie erhöht den Topographiekontrast deutlich. Die Zeiten sind als Sekunden und Teilbild angegeben. $p_{\text{O}_2} = 1.0 \cdot 10^{-5}\ \text{mbar}$, $p_{\text{CO}} = 4.5 \cdot 10^{-6}\ \text{mbar}$, $T \approx 483\ \text{K}$.

Der vordere Teil der Sauerstoffpulse in Abb. 8.2 weisen eine erhöhte Helligkeit gegenüber dem hinteren Teil auf. Einerseits sind Pulse asymmetrisch aufgebaut, andererseits werden üblicherweise keine asymmetrischen Kontraste eines Pulses mittels LEEM beobachtet. Eine Erklärung für die von uns beobachteten asymmetrischen Helligkeitsverteilungen wäre, daß die erhöhte Reflektivität zu einem Teil durch die Topographie bedingt ist. Bei einer *stop-and-go* Bewegung verharrt die Front längere Zeit an einer Stufe als auf der Terrasse, was bei der Mittelung über die Dauer eines Bildes von $1/25\ \text{s}$ eine Aufhellung der Front an einer Stufe bedeutet. Dadurch erschiene der vordere Teil heller, insbesondere bei Fronten, die in $[001]$ -Richtung propagieren.

Um zwischen dem Kontrast zu unterscheiden, der durch die Struktur der Pulse verursacht wird, und dem Kontrast der Oberflächentopographie, wurden zwei verschiedene LEEM-Aufnahmen voneinander subtrahiert. In Abb. 8.3 ist im linken Bild die Oberfläche mit einer Reaktions-Diffusions-Front zu sehen, im mittleren Bild ist die Oberfläche wenige Sekunden später ohne eine Front abgebildet. Durch die Subtraktion erhält man also eine Aufnahme, die im wesentlichen keine Informationen über topographische Kontraste enthält. Wie im rechten Bild der Abb. 8.3 zu erkennen ist, weist der vordere Teil des Sauerstoffpulses weiterhin eine deutlich höhere Helligkeit auf, als der mittlere und hintere

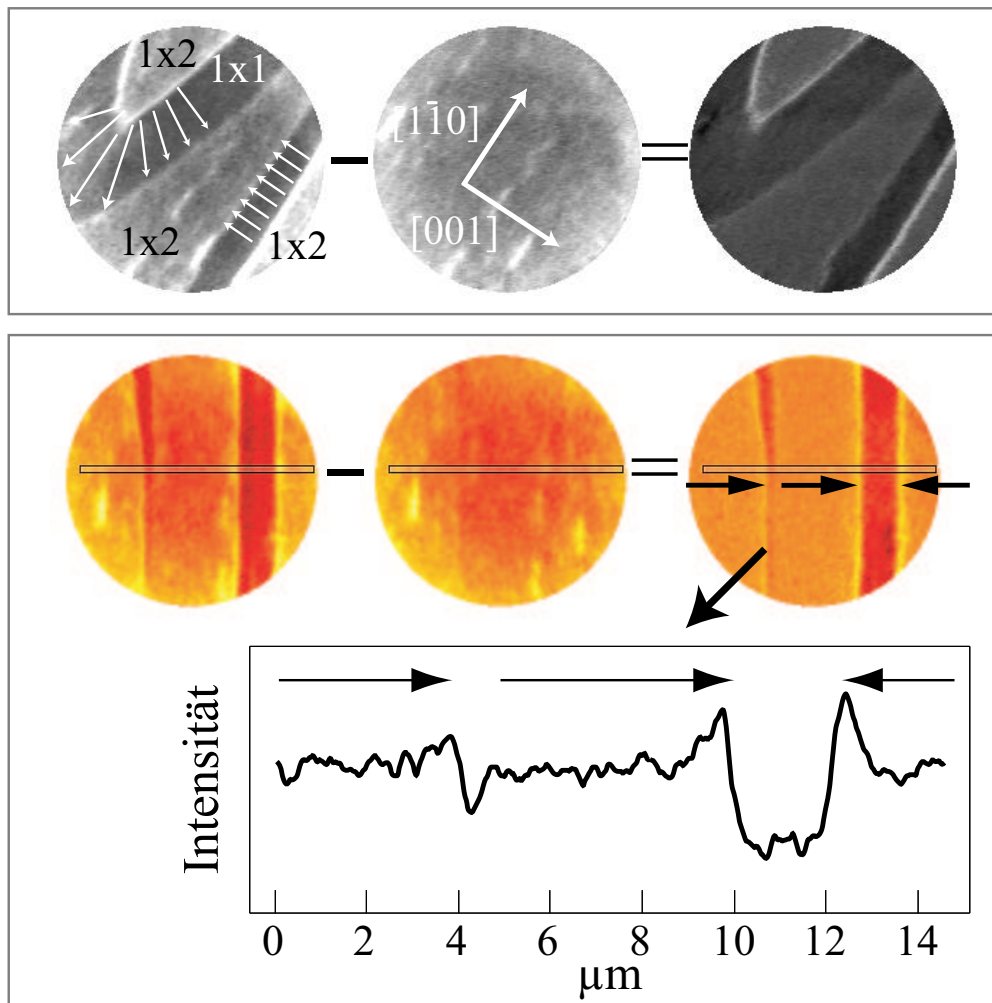


Abbildung 8.3.: Eliminierung des Topographie-Kontrasts durch Subtraktion zweier Aufnahmen. Links ist das Originalbild, in der Mitte die Topographie der Oberfläche und rechts das resultierende Bild dargestellt. Oben ist ein Ausschnitt eines Zielscheibenmusters, unten sind in entgegengesetzte (100)-Richtungen propagierende Sauerstofffronten (hell) dargestellt. Deutlich ist in den rechten Bildern die erhöhte Reflektivität des in Bewegungsrichtung vorderen Teils des 1×2 -Pulses zu erkennen, welcher also aus drei unterschiedlichen Phasen aufgebaut ist. Die LEEM-Energie beträgt 26 eV und das Gesichtsfeld $16.5 \mu\text{m}$.

Teil des Pulses. Daraus läßt sich schließen, daß ein solcher Sauerstoffpuls aus mindestens drei unterschiedlichen Phasen aufgebaut ist, nämlich dem hellen Übergang $1 \times 1 \rightarrow 1 \times 2$ am vorderen Teil, der sauerstoffbedeckten 1×2 -Fläche im Inneren des Pulses und dem Übergang $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ an der Rückfront.

Interessanterweise ändert sich das Erscheinungsbild der Sauerstoffpulse bei Änderung der LEEM-Elektronenenergie. In Abb. 8.4 ist dargestellt, wie bei Energien um 25 eV

8. Struktur von Reaktions-Diffusions-Fronten

die Phasengrenze zwischen der hell abgebildeten sauerstoffbedeckten 1×2 -Oberfläche und der dunkel abgebildeten CO-bedeckten 1×1 -Phase scharf erscheint, während die Phasengrenze bei niedrigen Energien unscharf wirkt. Die Intensitätsprofile bei LEEM-Energien von $E > 20$ eV sind eindeutig asymmetrisch, d. h. die Intensität des vorderen Teils einer Sauerstofffront ist höher als der hintere Teil. Da genau wie in Abb. 8.3 die erhöhte Intensität des vorderen Teils bei Sauerstofffronten beobachtet wurde, die in entgegengesetzte (100)-Richtungen propagieren, kann ausgeschlossen werden, daß dieser Intensitätsunterschied ein Artefakt des Mikroskops ist.

Prinzipiell wäre es zwar möglich, mit Hilfe von Kalibrierungen die Helligkeitsverteilung bei verschiedenen LEEM-Energien einer bestimmten Sauerstoff und CO-Bedeckung sowie dem Anteil an 1×2 -Phase zuzuordnen. Aufgrund der *stop-and-go* Bewegung der Fronten ist es jedoch nicht möglich, die zeitlich und räumlich sich ändernden Helligkeitsverteilungen verlässlich den Sauerstoff- und CO-Bedeckungsgraden eines Pulses zuzuordnen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die Reflektivität keine monotone Funktion der Adsorbatbedeckung ist (vgl. Abb. 4.5), so daß selbst qualitative Aussagen nur mit Vorsicht getroffen werden können.

Um Daten zu erhalten, die eindeutiger zu interpretieren sind, wurden CO-Pulse mittels Dunkelfeldabbildungen beobachtet, bei der die 1×2 rekonstruierte Oberfläche im $(0, 1/2)$ -Reflex hell erscheint, während von der CO-bedeckten 1×1 -Oberfläche keine Elektronen in diesen Reflex gebeugt werden. In Abbildung 8.5 ist ein von rechts nach links mit einer Geschwindigkeit von $4 \mu\text{m/s}$ propagierender CO-Puls abgebildet, bei dem klar zu erkennen ist, daß der Puls mit einer Strukturänderung von der 1×2 -Phase zur 1×1 -Phase verbunden ist. Die Intensität an den Phasengrenzen steigt und fällt jedoch nicht sprunghaft an, sondern der Übergang zwischen den Phasen ist fließend. Dabei verläuft der Übergang $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ (durchgezogene Linie) im vorderen Teil des CO-Pulses weniger scharf als der Übergang $1 \times 1 \rightarrow 1 \times 2$ im hinteren Teil (gestrichelte Linie). Die Randzone, in der die Intensität von 90 % auf 10 % absinkt ist, beträgt 7.5 bzw. $4 \mu\text{m}$. Da in der Dunkelfeldabbildung nur Informationen über den Substratzustand enthalten sind, bedeutet dies, daß die Aufhebung der 1×2 -Rekonstruktion im Puls länger andauert als die Erzeugung der Rekonstruktion. Dieses Ergebnis stimmt mit theoretischen Berechnungen über Pulsprofile während der katalytischen CO-Oxidation auf Pt{110} überein [116]. In einem Standard-Aktivator/Inhibitor-Modell spielt die 1×2 -Rekonstruktion die Rolle der sich langsam verändernden Inhibitorvariable. Im Gegensatz zur CO-Bedeckung, welche die schnelle Aktivatorvariable repräsentiert, und der antikorrelierten Sauerstoffbedeckung, vollzieht sich die Rekonstruktion und deren Aufhebung relativ langsam innerhalb eines Pulsprofils.

Ausgehend von diesen Betrachtungen können also die Intensitätsprofile in den Hellfeldaufnahmen in Abb. 8.4 bei LEEM-Energien zwischen 22 und 26 eV der Adsorbatbedeckung zugeordnet werden, da der rasche Anstieg und Abfall charakteristisch für die schnelle Aktivatorvariable ist. Auf der anderen Seite repräsentieren die Profile bei Energien von 17 und 20 eV mit dem langsamen Anstieg und Abfall, der typisch für die langsame Inhibitorvariable ist, die Oberflächenrekonstruktion.

8.3. Ergebnisse und Diskussion

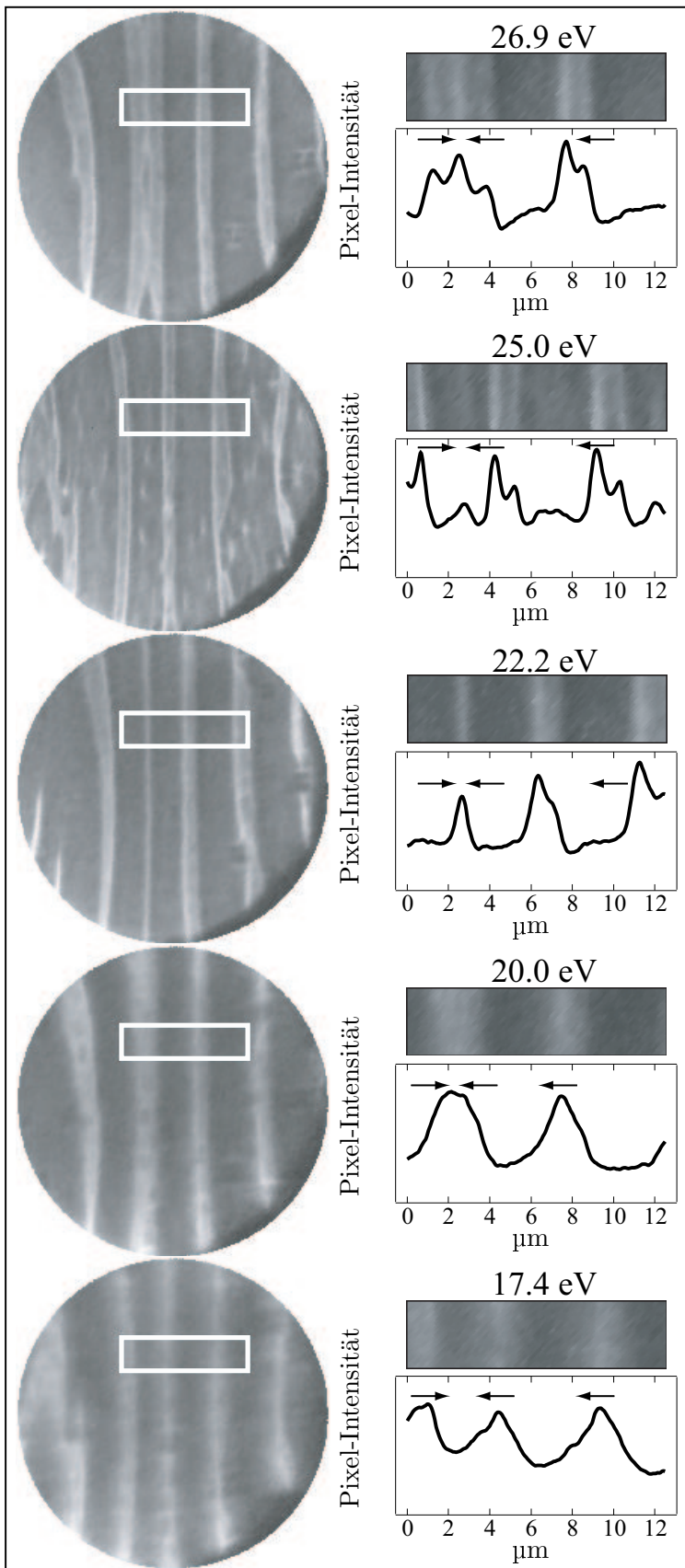


Abbildung 8.4.: Hellfeld-Aufnahmen von Sauerstoffpulsen (hell abgebildet) bei unterschiedlichen LEEM-Energien. Die Intensitätsprofile ergeben sich durch vertikale Integration über die Box. Die Pulse propagieren von links und von rechts in entgegengesetzte $[001]$ -Richtungen und kollidieren an der $2.5 \mu\text{m}$ Marke auf der Längenskala. Der vordere Teil der Sauerstoffpulse weist eine höhere Helligkeit auf als der hintere Teil, der innere Teil des Pulses weist ein Helligkeitsminimum auf.

$p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$,
 $p_{\text{CO}} = 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$,
 $T \approx 483 \text{ K}$.

8. Struktur von Reaktions-Diffusions-Fronten

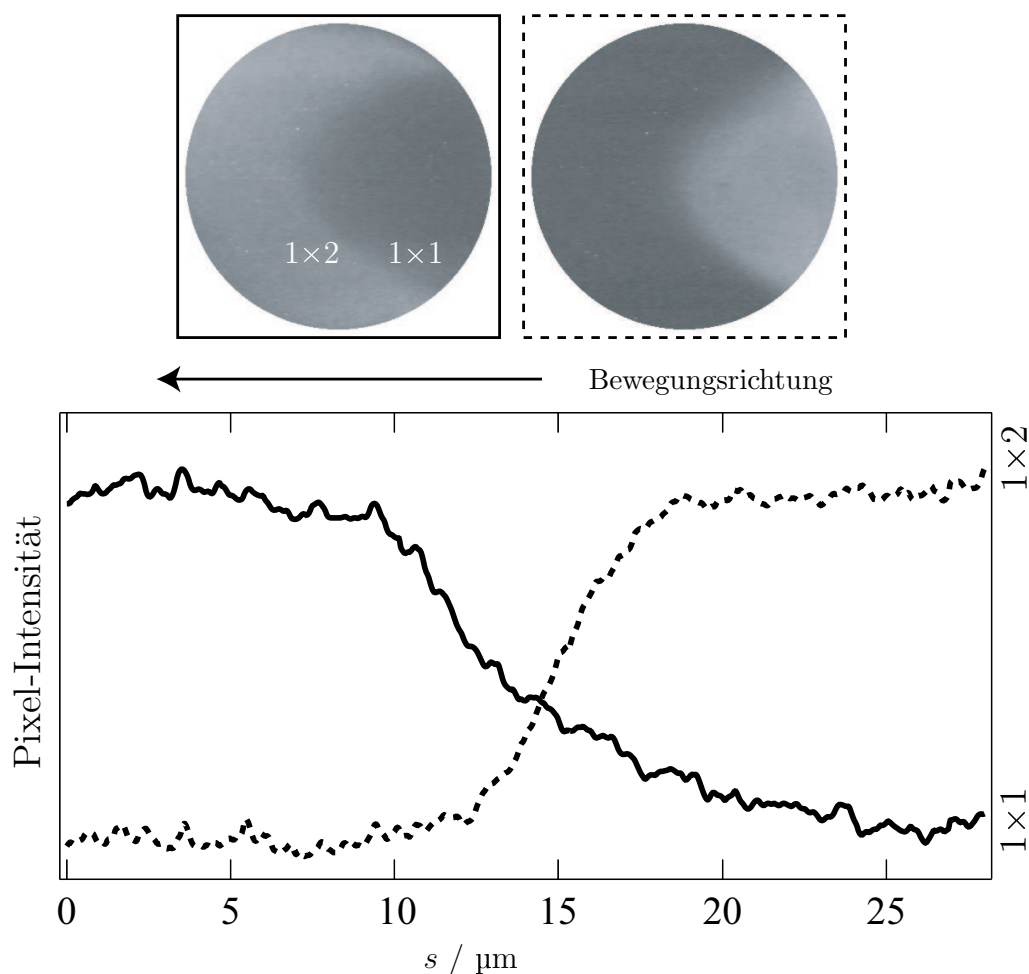


Abbildung 8.5.: Dunkelfeldabbildung über den $(0,1/2)$ -Reflex bei einer Elektronenenergie von 16 eV. Die beiden Bilder stellen den vorderen und hinteren Teil eines ca. 50 μm breiten CO-Pulses mit 1×1 -Symmetrie dar, der von rechts nach links propagiert. Die Intensitätsverteilung zeigt einen weniger scharfen Übergang von der 1×2 zur 1×1 -Phase (durchgezogene Linie, ca. 7.5 μm) als von der 1×1 zur 1×2 -Phase (gestrichelte Linie, ca. 4 μm). $p_{\text{O}_2} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ mbar, $p_{\text{CO}} = 3.9 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Die obigen Diskussion beantwortet jedoch weiterhin nicht die Frage, warum der vordere Teil eines Sauerstoffpulses eine erhöhte Intensität aufweist. Einerseits könnte es eine durch die katalytische Reaktion adsorbatfreie Oberfläche sein, die sich noch eine zeitlang in der 1×1 -Phase befindet. Eine andere, weniger wahrscheinliche Ursache könnte die Bildung von *subsurface* Sauerstoff am 1×1 - 1×2 -Phasenübergang sein [83]. Eine endgültige Klärung dieser Frage kann von Methoden erwartet werden, die sowohl eine hohe Ortsauflösung haben als auch chemische Spezies unterscheiden können. Eine Möglichkeit hierfür ist z. B. das in Kürze bei BESSY-II in Betrieb gehende SMART-Mikroskop (*SpectroMicroscope for All Relevant Techniques*) [197, 198].

8.4. Zusammenfassung

Die Propagation von Sauerstoffpulsen auf Pt{110} wurde mittels Hellfeldabbildung beobachtet. Die Pulse zeigen eine *stop-and-go* Bewegung, die auf eine Oberflächentopographie mit erhöhter Stufendichte zurückzuführen ist. Abhängig von der gewählten Elektronenenergie sind die Intensitätsprofile als Verteilung von Adsorbatbedeckung, welche die Aktivatorvariable repräsentiert, oder Anteil rekonstruierter 1×2 -Phase (Inhibitorvariable) zu interpretieren. Mit Hilfe der Dunkelfeldabbildung konnte gezeigt werden, daß die Propagation von Pulsen, wie auch theoretisch vorhergesagt, mit einer $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenumwandlung einhergeht.

9. Musterbildung während CO₂ Ratenoszillationen

In den vorhergehenden Kapiteln wurde beschrieben, wie lokale Muster aufgrund nichtlinearer Prozesse in der katalytischen Reaktion auf Pt{110} entstehen können. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 dargestellt wurde, können diese Muster über die Gasphase synchronisiert werden. In diesem 9. Kapitel werden Experimente mit Reaktions-Diffusions-Fronten unter Einfluß globaler Gasphasenkopplung vorgestellt und unter Berücksichtigung der CO₂-Partialdruckschwankungen sowie reaktions-induzierter Aufrauung diskutiert.

9.1. Einleitung

Mit dem Begriff „globale Kopplung“ bezeichnet man üblicherweise den Einfluß eines lokalen Ereignisses auf sämtliche anderen lokalen Ereignisse eines Systems. Diese Kopplung spielt eine große Rolle in einer Vielzahl von dynamischen Systemen, z. B. der Biologie [21, 199, 200], Chemie [201] und der Physik [202–204].

In oszillatorischen katalytischen Oberflächenreaktionen wie im System CO+O₂/Pt{110} kann die globale Kopplung über Partialdruckänderungen in der Gasphase realisiert sein. Eine katalytisch aktive Oberfläche produziert mehr CO₂ als eine katalytisch inaktive Oberfläche unter gleichzeitig höherem Verbrauch von CO und Sauerstoff. Da der Zufluß an CO und O₂ konstant gehalten wird, bedeutet dies aufgrund der Massenbilanz des Reaktors eine Verkleinerung der CO und O₂-Partialdrücke. Die Partialdruckvariationen für CO liegen typischerweise bei einem Prozent [52, 55, 205, 206]. Bei den von uns verwendeten Drücken in der Größenordnung von 10⁻⁵ mbar ist die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer als der Durchmesser der Reaktionskammer. Es gibt also keine Druckgradienten im Reaktor, so daß lokale Partialdruckschwankungen unmittelbar im gesamten Reaktionsraum spürbar sind. Die Amplituden der CO₂-Partialdruckoszillationen sind ein Maß für die Stärke der Kopplung.

Die katalytische Reaktion auf Pt{110} unter dem Einfluß globaler Gasphasenkopplung wurde schon in früheren PEEM-Experimenten untersucht [46, 152, 179, 207, 208]. Dabei wurde zum einen lokalisierte Musterbildung auf einem homogen oszillierenden Hintergrund beobachtet, bei denen sich die Bedeckung des Hintergrundes synchronisiert änderte. Zum anderen wurde ein stehendes Wellenmuster beschrieben, in dem sich synchronisiert über die Oberfläche die Adsorbatbedeckung änderte [46]. In Untersuchungen,

9. Musterbildung während Ratenoszillationen

die mittels MEM durchgeführt und mit Hilfe der komplexen Ginzburg–Landau-Gleichung erfolgreich simuliert wurden, konnten zelluläre Strukturen bei globaler Kopplung beobachtet werden [149, 160].

Mit Hilfe des stabilisierten Gaseinlaßsystems und der Möglichkeit, die zeitliche Entwicklung des CO₂-Partialdrucks computergestützt abzuspeichern, sollte im nachfolgend beschriebenen Experiment untersucht werden, wie sich die globale Gasphasenkopplung auf die Musterbildung im System CO+O₂/Pt{110} auswirkt.

9.2. Experimentelles

Die Probe wurde vor dem Experiment wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben in mehreren Zyklen bestehend aus Argon-Ionenätzen, kurzzeitigem Heizen auf 1000 K (*flashen*) und nachfolgendem Tempern in Sauerstoff präpariert. Der Kristall wurde dann in $1 \cdot 10^{-5}$ mbar Sauerstoff auf die Experimentiertemperatur von 480 K abgekühlt und der CO-Partialdruck stufenweise bis auf konstante $4.4 \cdot 10^{-6}$ mbar erhöht. Während des Experiments wurde der mit dem QMS gemessene CO₂-Partialdruck zehn Mal pro Sekunde erfaßt und dann gemittelt. Mit Hilfe eines eigenentwickelten LabView-Programms wurden diese Daten digital auf einem Computer abgespeichert. Die Musterbildung wurde im LEEM-Modus bei verschiedenen Elektronenenergien beobachtet, und die auf Hi-8-Video aufgezeichneten Bilder konnten nach Versuchsende digitalisiert und den zeitlich entsprechenden CO₂-Drücken zugeordnet werden.

9.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 9.1 zeigt die typische Entwicklung bei der Nukleation von Zielscheibenmustern unter Einfluß globaler Gasphasenkopplung. Die Kopplung zeigt sich hier im Auftreten von Oszillationen der CO₂-Produktionsrate. Soweit man beobachten konnte, war die gesamte Oberfläche mit vergleichbaren Zielscheibenmustern bedeckt. Solche Muster werden durch Schrittmacher erzeugt, welche periodisch das Medium anregen und vermutlich in Inhomogenitäten der Oberfläche zu suchen sind, obwohl die Details immer noch nicht genau geklärt sind [117]. Gesichert ist jedoch die Erkenntnis, daß diese Inhomogenitäten eine kritische Größe überschreiten müssen, damit das Medium überkritisch angeregt wird und sich ein Puls ausbreiten kann [120, 209]. Da diese Inhomogenitäten nicht beobachtet wurden, muß deren kritische Größe bei den von uns gewählten Parametern unterhalb der Auflösungsgrenze von etwa 100 nm liegen.

Wie in Abbildung 9.2 zu sehen ist, dauert ein CO₂-Oszillationszyklus zwischen 1½ und 2½ Minuten, und die große Amplitude zwischen 3 und $7 \cdot 10^{-7}$ mbar zeigt, daß die Kopplung stark ausgeprägt ist. Da zur Bildung eines CO₂-Moleküls ½ O₂ und ein CO Molekül verbraucht werden, steigt der relative CO-Partialdruck gegenüber dem O₂-Partialdruck im unteren Ratenzweig (*low rate branch*). Da das Verhältnis der Partialdrücke $p_{O_2}/p_{CO} \approx 2$ beträgt, und somit ein Sauerstoffüberschuß vorherrscht, wirken sich

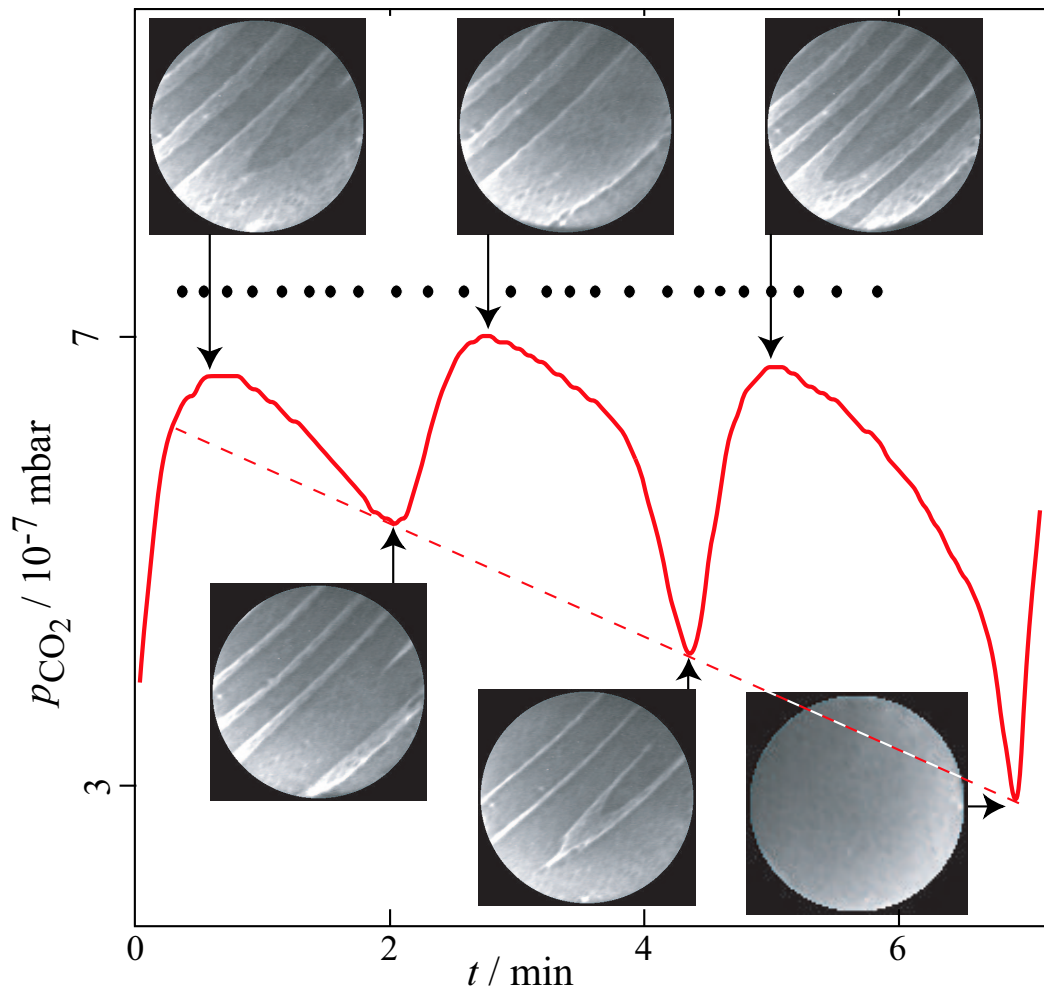


Abbildung 9.1.: Bildung von Zielscheibenmustern während CO_2 -Ratenoszillationen, beobachtet bei einer LEEM-Energie von 24 eV, bei der die sauerstoffbedeckte 1×2 -Oberfläche hell abgebildet wird. Die Punkte markieren die Nukleationszeitpunkte; das Gesichtsfeld beträgt $30 \mu\text{m}$.

reaktionsbedingte Partialdruckveränderungen stärker auf den CO-Partialdruck als auf den O_2 -Partialdruck aus [210]. Erwartungsgemäß zeigt daher die Oberfläche bei niedrigen CO_2 -Partialdrücken hohe CO-Bedeckungen, während in der katalytisch aktiven Phase (*high rate branch*) regelmäßig etwa alle 15 bis 20 s Zielscheibenmuster nukleieren und als Pulse über die Oberfläche propagieren. Die Nukleationszeitpunkte sind in den Abbildungen 9.1 und 9.2 durch Kreise dargestellt. Für die BZ-Reaktion [11, 34] wurde gezeigt, daß in von makroskopischen Verunreinigungen befreiten Regionen des Mediums Zielscheibenmuster mit konstanter Periode nukleieren, während die Muster in verunreinigten Regionen verschieden lange Perioden haben [211]. In unserem Experiment sind die Nukleationsperioden sämtlicher Zielscheibenmuster im oberen Ratenzweig wenig veränderlich.

9. Musterbildung während Ratenoszillationen

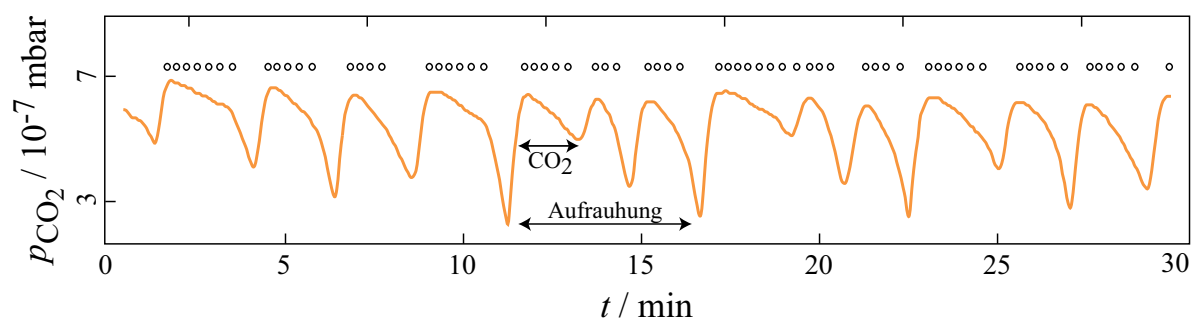


Abbildung 9.2.: Zeitlicher Verlauf des CO_2 -Drucks und Nukleationszeitpunkte der Zielscheibenmuster. Drei unterschiedliche Zeitskalen können beobachtet werden: die schnelle Nukleation von Sauerstofffronten (Kreise, $\Delta t \approx 15 \dots 20$ s), die mittelschnelle CO_2 -Ratenoszillation (100 s) und die langsame Substrataufrauhung (400 s).

Eine Änderung der katalytischen Aktivität, die einer Änderung der während der katalytischen Reaktion am Kristall produzierten CO_2 -Moleküle entspricht, hat aufgrund der Massenbilanz eine Änderung des Verhältnisses von CO zum O_2 -Partialdruck zur Folge. Wird das System $\text{CO} + \text{O}_2 / \text{Pt}\{110\}$ als anregbares Medium betrachtet (vgl. Abschnitt 3.2.5), so ergeben sich durch die Änderungen der Partialdrücke Konsequenzen für die Nukleation der Reaktions-Diffusions-Fronten. Pulse bestehen in einem anregbaren Medium aus einer Triggerwelle und einer darauffolgende Phasenwelle. Die Länge und der Zeitabstand zwischen der Trigger- und der Phasenwelle sind für einen bestimmten Punkt im Parameterraum konstant, da die Phasenwelle als Relaxationsereignis der Triggerwelle folgt [117, 123].

Neben der schnellen Zeitskala, welche der Nukleation der Zielscheibenmuster alle 15 bis 20 Sekunden entspricht, sowie der mittelschnellen CO_2 -Oszillation zwischen $1\frac{1}{2}$ und $2\frac{1}{2}$ Minuten kann eine dritte, langsame Zeitskala beobachtet werden, die in der Größenordnung von etwa 6 min liegt. In Abbildung 9.2 ist ein zeitlich großer Ausschnitt des CO_2 -Verlaufs und der Nukleationszeitpunkte dargestellt, in denen diese drei Zeitskalen zu erkennen sind. Die Kreise während der reaktiven Phase, die CO_2 -Druckminima und die Abnahme der Minima innerhalb von 6 min mit einem darauffolgenden Ansteigen auf einen höheren Wert anzusteigen.

Als Ursache für diese dritte Zeitskala kommt eine reaktions-induzierte Aufrauhung oder Facettierung der $\text{Pt}\{110\}$ -Oberfläche in Betracht. Wie in Abschnitt 2.3.3 dargestellt wurde, kann unter geeigneten Reaktionsbedingungen die Oberfläche im 1×1 Zustand aufrauen und im Extremfall sogar facettieren. Die Folge ist, daß die Oberfläche bei gleichen äußeren Parametern aufgrund veränderter Adsorptionsbedingungen katalytisch aktiver wird (vgl. Abb. 2.8). Die 1×2 -Oberfläche dagegen läßt die Aufrauhung ausheilen bzw. reduziert den Grad der Facettierung.

Die Aufrauhung der $\text{Pt}\{110\}$ -Oberfläche ist ebenfalls in den LEEM-Bildern in Abbildung 9.1 zu erkennen. Da eine Oberfläche mit einem hohen Grad an Aufrauhung eine vermutlich erhöhte katalytische Aktivität besitzt, kann angenommen werden, daß

die Aufrauung mit Oszillationen der Reaktionsrate ebenfalls oszillatorisch variiert. In einem Oszillationszyklus ist die Oberfläche zur Zeit $t < 2$ min daher weniger, zur Zeit $t > 4$ min gegen dagegen mehr aufgeraut. Die Breite der CO und Sauerstoffringe der Zielscheibenmuster im oberen Ratenzweig nimmt mit steigender CO₂-Rate sichtbar ab; dieser Effekt könnte eine Folge der reaktions-induzierten Aufrauung sein. Ebenfalls nehmen die CO₂-Druckminima bei steigender Aufrauung im unteren Ratenzweig ab, was mit einer fast vollständig CO-inhibierten Oberfläche einhergeht.

Diese Beeinflussung der Pulse durch Aufrauung kann folgendermaßen erklärt werden. Theoretische Untersuchungen zeigen, daß, wie oben schon erwähnt wurde, in einem anregbaren Medium das Intervall zwischen der Phasen- und der Triggerwelle konstant ist, während dies für bistabile Medien nicht zutrifft [212]. Weiterhin kann man annehmen, daß der Übergang von der 1×1 zur 1×2-Phase eine Triggerwelle ist, da hierbei autokatalytisch freie Adsorptionsplätze für die nachfolgende Adsorption von Sauerstoff erzeugt werden. Außerdem kann angenommen werden, daß der Übergang von der 1×2 zur 1×1-Phase eher den Charakter einer Phasenwelle hat, also einer Relaxation entspricht. Im diesem Fall werden zwar auch autokatalytisch freie Adsorptionsplätze für weitere CO-Adsorption erzeugt, jedoch blockiert die sauerstoffbedeckte 1×2-Phase nicht die Adsorption von CO. Obwohl unser CO+O₂/Pt{110}-System ein anregbares Medium darstellt, und somit bei gleichbleibenden Parametern die Trigger- und Phasenwelle einen konstanten Abstand haben sollten, wirkt die Aufrauung als quasi-externe Störung, welche die Intervalldauer verändert. Eine ähnliche Interpretation wurde von Bär *et al.* geliefert, die den Einfluß von externen Temperaturstörungen auf die Breite von Spiralarmlen untersucht haben [212].

Da der CO₂-Partialdruck in Abbildung 9.2 periodisch oszilliert, wurden die Oszillationen als 2D-Phasenraumporträt über die *Time-Delay*-Methode [206] dargestellt. In diesem Raum wird der CO₂-Druck zum Zeitpunkt $t + \tau$, mit τ einer beliebigen aber konstanten Zeit, über dem CO₂-Druck zur Zeit t aufgetragen. In Abb. 9.3 ist ein solches Phasenporträt für $\tau = 8$ s dargestellt. Je periodischer die zeitliche Entwicklung des Signals ist, desto enger sind die Trajektorien verteilt. Im Extremfall entsteht bei rein periodischen Vorgängen eine geschlossene Ellipse, bei rein chaotischen Vorgängen dagegen ist keine Regelmäßigkeit zu erkennen [213, 214]. In unserem Fall zeigt das Phasenporträt ein eher unregelmäßiges Verhalten, das unter Umständen auch chaotische Anteile beinhaltet. Um Chaos nachzuweisen ist jedoch eine genaue Datenanalyse notwendig, die hier nicht durchgeführt und aufgrund der langsamen Zeitskala auch nicht sinnvoll ist. Die Tatsache, daß die Trajektorien trotzdem noch gut zu erkennen sind, unterstützt jedoch den Eindruck von Abb. 9.2, daß es eine gewisse Periodizität im CO₂-Druckverlauf gibt.

Aufgrund der genannten drei inhärenten Zeitskalen sollte festgestellt werden, ob typische Frequenzen in den CO₂-Oszillationen enthalten sind. Links in Abbildung 9.4 sind die zeitlichen Abstände zwischen zwei CO₂-Druckminima dargestellt, die etwa 1¹/₂ bis 2¹/₂ Minuten betragen. Die Auswertung der Fouriertransformation, die im rechten Teil der Abbildung 9.4 dargestellt ist, ergibt, daß keine dominierende Frequenz im CO₂-Druckspektrum existiert. Auch die Nukleationsfrequenz der alle 15 bis 20 Sekunden nu-

9. Musterbildung während Ratenoszillationen

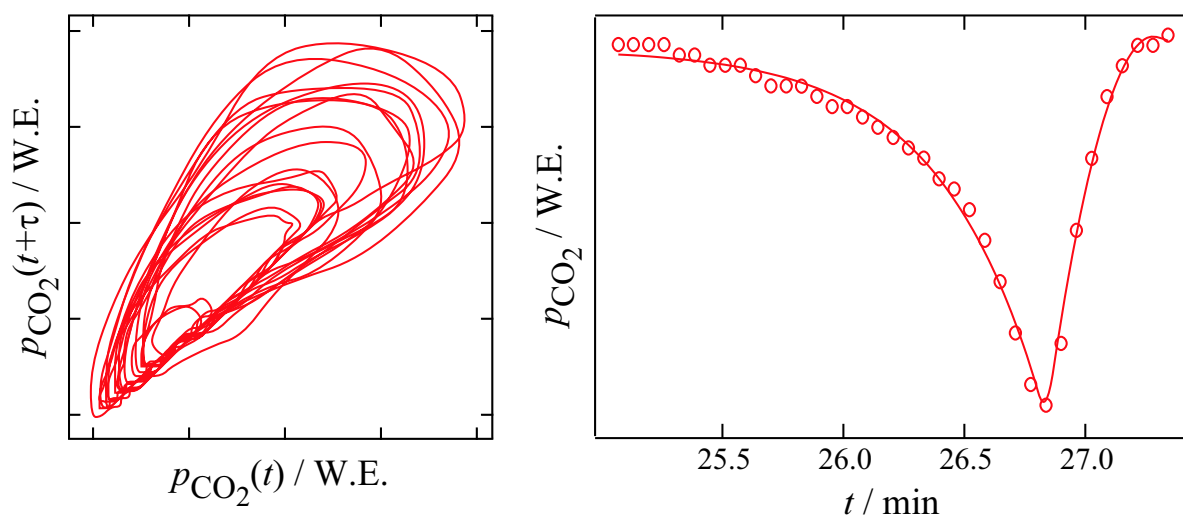


Abbildung 9.3.: Links sind die Trajektorien des CO_2 -Drucks im 2D-Phasenraumporträt [206] für $\tau = 8$ s abgebildet. Rechts ist ein typischer CO_2 -Oszillationszyklus aufgetragen.

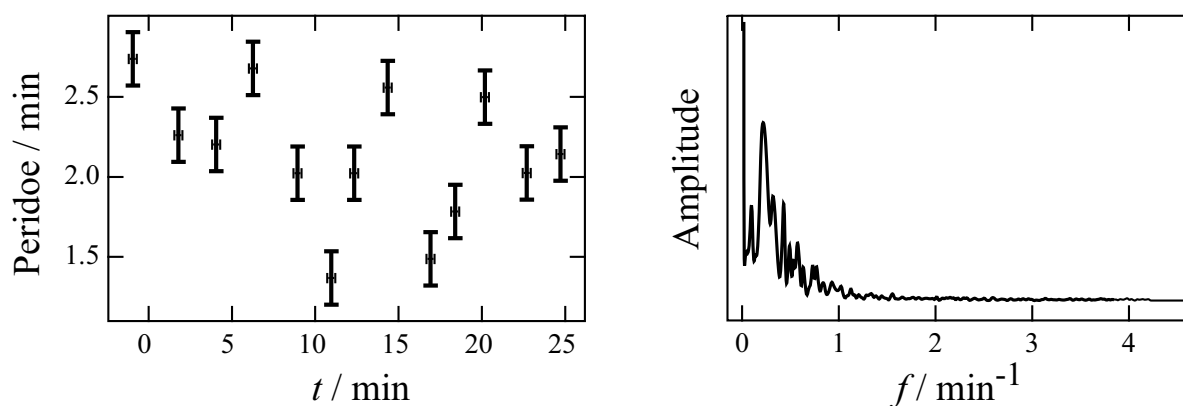


Abbildung 9.4.: Links sind die zeitlichen Abstände zweier CO_2 -Druckminima abgebildet. Rechts ist das Frequenzspektrum der Fouriertransformation des CO_2 -Drucks dargestellt, das System weist jedoch keine dominierende Frequenz auf.

kleineren Zielscheibenmuster – dies entspricht einer Frequenz zwischen 3 und 4 min^{-1} – taucht nicht im Spektrum auf.

Das Fehlen der beiden langsamen Oszillationsfrequenzen der globalen Gasphasenkopplung und der Aufräuhung liegt vermutlich daran, daß das System, wie im 2D-Phasenraumporträt in Abb. 9.3 ersichtlich, seine Periodizität im Laufe der Zeit langsam ändert. Daß die schnelle Nukleationsfrequenz der Zielscheibenmuster nicht im Spektrum auftaucht, ist dagegen weniger überraschend, da unser Gesichtsfeld etwa 30 μm beträgt, die CO_2 -Moleküle jedoch auf dem gesamten Kristall mit einer Fläche von 40 mm^2 gebildet werden. Die verschiedenen Muster überlagern sich, so daß die lokal erzeugten Ratenänderungen im global variierenden CO_2 -Partialdruck aufgehen.

9.4. Zusammenfassung

Die Nukleationen von Zielscheibenmustern während der globalen Kopplung über die Gasphase hat gezeigt, daß zum Verständnis der Musterbildung im System $\text{CO}+\text{O}_2/\text{Pt}\{110\}$ neben den Bedeckungsgraden von Sauerstoff und CO, dem Anteil an rekonstruierter 1×2 -Phase sowie dem CO-Partialdruck auch die reaktions-induzierte Aufrauung berücksichtigt werden muß. Dabei kann die Aufrauung als quasi-externe Störung interpretiert werden, die die Trigger- und Phasenwelle und damit die Musterbildung auf $\text{Pt}\{110\}$ beeinflusst.

10. Musterbildung auf facettierter Oberfläche

In diesem Kapitel wird die Musterbildung auf einer facettierten Pt{110}-Oberfläche diskutiert, welche unter Reaktionsbedingungen bei hohen Drücken oberhalb von 10^{-4} mbar präpariert werden kann. Die reversible Facettierung ändert die Anisotropie der Oberfläche und führt eine zusätzliche Zeitskala ein. Als Folge davon können neuartige Muster entstehen.

10.1. Einleitung

Die Untersuchung der katalytischen Reaktion im CO+O₂/Pt{110}-System auf unterschiedlich präparierten Oberflächen hat gezeigt, daß es in diesem System möglich ist, durch geeignete Wahl der Parameter die Musterbildung entscheidend zu beeinflussen. So können Zielscheibenmuster, rotierende Spiralen, stehenden Wellen [46], solitonenartig propagierende Sauerstoffpulse [146], zelluläre Strukturen [149], Turingmuster bestehend aus Mikrofacetten [94, 99] oder kanalähnliche Strukturen auf aufgerauhter Oberfläche mit darin propagierenden Sauerstoffpulsen [215] entstehen. Zwar hat sich in den letzten Jahren die Erkenntnis durchgesetzt, daß der zugrundeliegende Mechanismus im CO-induzierten $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenübergang liegt, jedoch ist das detaillierte Verständnis weiterhin nur unvollständig und die Fülle von verschiedenen Mustern bei weitem noch nicht erschöpft. Kürzlich wurde zum Beispiel gezeigt, daß *subsurface* Sauerstoff [56, 84] und die reversible Modifikation der Oberfläche durch Aufrauung oder Facettierung am Musterbildungsprozeß teilnehmen können [70].

Dieses Kapitel beschreibt die Herstellung und Charakterisierung der facettierten Oberfläche sowie neuartige und bisher nicht beobachtete Muster, die sich auf dieser Oberfläche bilden. Die Ergebnisse werden im Rahmen eines hypothetischen Modells besprochen.

10.2. Experimentelles

Der Pt{110}-Kristall wurde durch die in Abschnitt 2.1.1 beschriebene Probenpräparation, die aus mehrmaligem Ionenätzen, Hochheizen auf 1300 K und Sauerstoffbehand-

10. Musterbildung auf facettierter Oberfläche

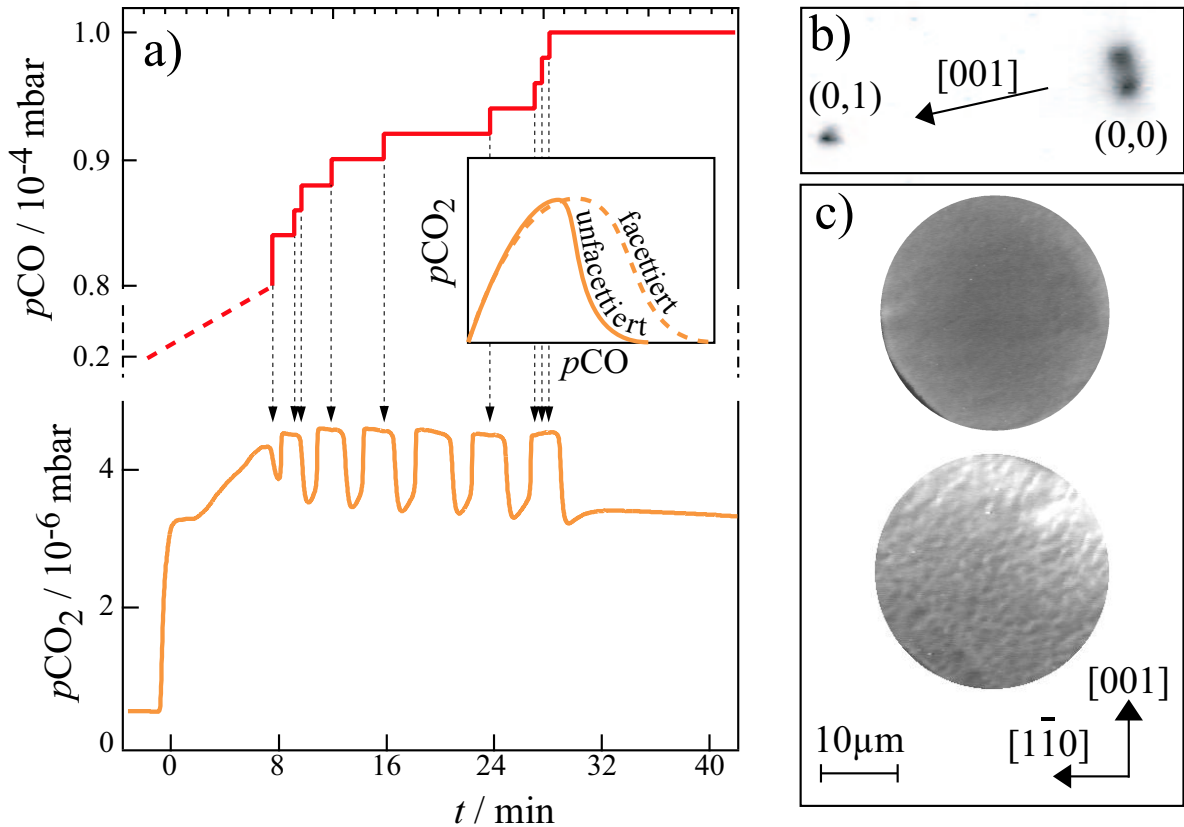


Abbildung 10.1.: a) Experimentelle Herstellung einer facettierten Oberfläche durch wiederholte CO-Druckerhöhung im CO_2 -Ratenmaximum. Die dadurch bedingte Änderung der Reaktivität ist schematisch im eingeschobenen kleinen Graph dargestellt. $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-4}$ mbar, $T = 495$ K.

b) Abbildung des $(0,0)$ -LEED-Reflexes bei 14 eV, der sich aufgrund von $[430]$ - und $[340]$ -Facetten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufspaltet.

c) Vergleich der Oberfläche vor (oben, glatt) und nach der Facettierungspräparation (unten, mit einer hohen Stufendichte von $1.5 \mu\text{m}$). $E = 6$ eV.

lung besteht, gesäubert, und anschließend die sauerstoffbedeckte $\text{Pt}\{110\}$ -Oberfläche auf 480 K abgekühlt. Die Facettierung der Oberfläche wurde durch Behandlung des Kristalls in der Hauptkammer bei relativ hohen Drücken oberhalb von 10^{-4} mbar unter Reaktionsbedingungen erreicht. Dabei wurde der CO-Partialdruck bis über das CO_2 -Druckmaximum erhöht und gewartet, bis sich der CO_2 -Partialdruck vom Ratenminimum wieder erholte, und sich das System wieder im reaktiven Zweig des bistabilen Zustandes (*high rate branch*) befand. Die Wiederherstellung des CO_2 -Ratenmaximums geschah durch eine größer werdende Facettierung/Aufrauhung der Oberfläche, die die katalytische Aktivität über eine Vergrößerung des Sauerstoffhaftkoeffizienten erhöhte [96]. Dieser Zyklus wurde mehrmals wiederholt, bis eine für diese Parameter maximale Facettierung

erreicht war, bei der das System im wenig reaktiven Zweig (*low rate branch*) verblieb. In Abbildung 10.1a ist zu sehen, daß das Maximum des CO₂-Partialdrucks konstant etwa $4.5 \cdot 10^{-6}$ mbar betrug, während der CO-Partialdruck von $0.8 \cdot 10^{-4}$ mbar auf $1.0 \cdot 10^{-4}$ mbar erhöht wurde. Die Verschiebung des Ratenmaximums um etwa 25 % deutet auf eine stark facettierte Oberfläche hin [99].

Danach wurde die Pumprate durch Öffnen des Ventils zur Turbopumpe erhöht, bis der Gesamtdruck in der Hauptkammer von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mbar auf $3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar abgefallen war. Somit war es möglich, das differentiell gepumpte Elektronenmikroskop, welches nur bei Drücken unterhalb von 10^{-8} mbar eingeschaltet werden kann, in Betrieb zu nehmen. Da die Oberfläche nach Öffnen des Ventils überwiegend CO-bedeckt war, wurde der CO-Partialdruck so lange reduziert, bis eine erhöhte katalytische Aktivität und Musterbildung beobachtet werden konnte. Abbildung 10.1b zeigt eine LEED-Aufnahme bei $E = 14$ eV nach Ende des Versuchs.

Der (0,0)-Reflex ist dabei um etwa 6 % des (0,1)-reziproken Vektors in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufgespalten. Da sich der scheinbare Beugungswinkel im LEEM nur gering mit der Wellenlänge ändert, ist es kaum möglich, zwischen einer facettierten und einer aufgerauhten Oberfläche zu unterscheiden. Zur Bestimmung der genauen Facettenorientierung wurde folgendes Vorgehen gewählt: Der (0,1)-LEED-Reflex in $[001]$ -Richtung wird bei einer Wellenlänge von $\lambda(14\text{ eV}) \approx 0.33$ nm und einem Atomabstand von $d_{(100)} = 0.392$ nm um etwa 56.5° gebeugt. Experimentell hat sich herausgestellt, daß selbst für solch große Beugungswinkel ein direkter Zusammenhang zwischen wahren Beugungswinkeln und Abstand der LEED-Reflexe auf dem Phosphorschirm existiert. Hinweis hierfür ist die Tatsache, daß der $(0, \frac{1}{2})$ -LEED-Reflex der 1×2 rekonstruierten Oberfläche genau zwischen dem (0,0) und dem (0,1)-Reflex der 1×1 -Oberfläche liegt. Außerdem wird der (0,1)-Reflex in $[001]$ -Richtung um den Faktor $\sqrt{2}$ stärker gebeugt als der (1,0)-Reflex der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Durch trigonometrische Berechnung erhält man für den aufgespaltenen (0,0)-Reflex einen Winkel von $(8 \pm 2)^\circ$. Der Winkel, den eine (110)- und eine (430)-Oberfläche einschließen, beträgt $\arccos \left[\left(\frac{1}{0} \right) / \sqrt{2} \cdot \left(\frac{4}{0} \right) / \sqrt{25} \right] = \arccos [7 / \sqrt{50}] \approx 8.1^\circ$

Es kann also vermutet werden, daß die Oberfläche während des Versuchs aus $[430]$ - und $[340]$ -Facetten aufgebaut ist. Diese Vermutung wird durch *spot profile analysis*-LEED-Untersuchungen (SPALEED) facettierter Pt{110}-Oberflächen gestützt [99]. Nach dem Experiment konnte durch Heizen des Kristalls auf Temperaturen von 550 K die flache Pt{110}-Oberfläche wiederhergestellt werden, so daß weder im reziproken noch im Realraum Anzeichen für eine Facettierung zu beobachten waren.

Der Vergleich von LEEM-Bildern in Abb. 10.1c, die vor und nach der Facettierung aufgenommen wurden, zeigt neben der Erzeugung von Mikrofacetten in der Größenordnung 10 bis 100 Å auch eine Veränderung der Oberflächentopographie auf Mikrometerskala. Das LEEM-Bild nach der Facettierung zeigt Terrassen der Breite 1.5 µm, die durch rauhe Regionen voneinander getrennt sind, während die unfacettierte Oberfläche flach erscheint.

10. Musterbildung auf facettierter Oberfläche

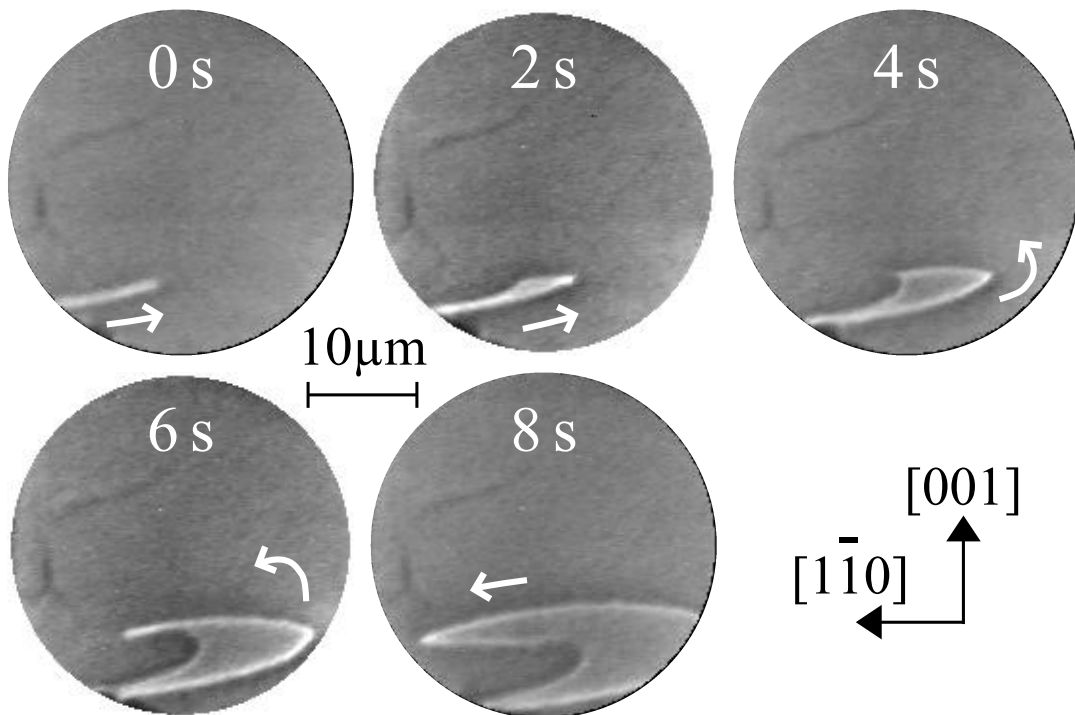


Abbildung 10.2.: Rotierende Spirale auf einer facettierten Oberfläche. Experimentelle Parameter: $T = 495 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 4.65 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $E = 17 \text{ eV}$.

10.3. Ergebnisse und Diskussion

Das gesamte Experiment wurde bei 495 K und einem Sauerstoffpartialdruck von $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ durchgeführt. Bei den verwendeten Elektronenenergien wird die sauerstoffbedeckte 1×2 -Oberfläche hell und die CO-bedeckte 1×1 -Oberfläche dunkel abgebildet.

In Abbildung 10.2 ist eine Sauerstoffspirale zu sehen, deren Spitze eine schnelle, quasi eindimensionale Bewegung in $[1\bar{1}0]$ -Richtung vollführt. Daran schließt sich eine langsame Bewegung in $[001]$ -Richtung an, und die Spirale dreht sich aufgrund einer erneuten schnellen Bewegung in die umgekehrte $[1\bar{1}0]$ -Richtung ein. Ähnlich geformte Spiralen wurden schon mittels PEEM auf unfacettierter Oberfläche, jedoch im 10^{-4} mbar -Druckbereich beobachtet, und einer sogenannten dynamischen Bistabilität (oder doppelten Metastabilität) zugeordnet [212]. Theoretisch wurde in dieser Veröffentlichung gezeigt, daß die dynamische Bistabilität aus einem bistabilen System hervorgeht, falls beide lokalen stabilen Zustände instabil bezüglich einer Störung durch Diffusion sind.

Eine weitere unübliche Eigenschaft der Reaktions-Diffusions-Fronten auf facettierter Oberfläche ist die weitreichende Wechselwirkung zweier Sauerstofffronten. In Abbildung 10.3a ist zu sehen, wie sich ein Sauerstoffkanal zwischen zwei noch $3 \mu\text{m}$ entfernten Fronten bildet, die in $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufeinander zulaufen. Im Gegensatz dazu zeigen aufeinander zulaufende CO-Fronten keine Wechselwirkung, sie erscheinen im Rahmen des Auflösungsvermögens bis zum Zusammenstoß intakt. Die Sauerstoffkanalbildung ist

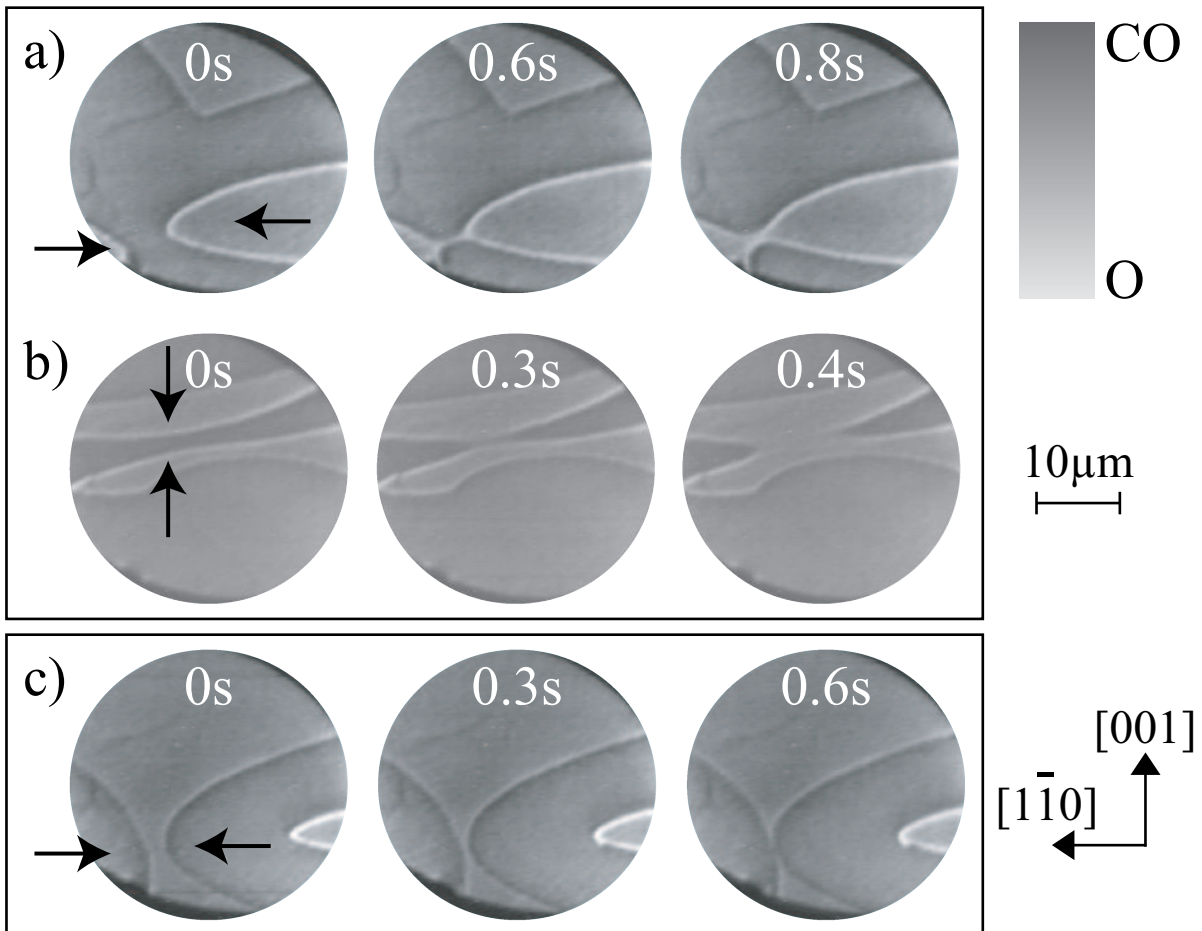


Abbildung 10.3.: Wechselwirkung von Reaktions-Diffusions-Fronten auf einer facettierten Oberfläche:

a) Kollidierende Sauerstofffronten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung und

b) $[001]$ -Richtung, die bei Annäherung auf $3\mu\text{m}$ bzw. 1.5 bis $2\mu\text{m}$ miteinander wechselwirken.

c) Kollidierende CO-Fronten in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ohne Wechselwirkung.

$T = 495\text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 1.9 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 4.65 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$, $E = 25\text{ eV}$.

zwar nicht auf die $[1\bar{1}0]$ -Richtung beschränkt, sondern tritt auch in $[001]$ -Richtung auf, jedoch bildet sich der Kanal in der letztgenannten Richtung erst bei Annäherung der Fronten auf einen 1.5 bis 2 kleineren Abstand aus. Da CO auf der unfacettierten Oberfläche schneller in $[1\bar{1}0]$ als in $[001]$ -Richtung diffundiert, ist die unterschiedliche Kanalbildung ein Hinweis darauf, daß die lokale Kopplung über CO-Diffusion mitverantwortlich für die Wechselwirkung der Sauerstofffronten ist.

Zur Erklärung der Kanalbildung muß weiterhin angenommen werden, daß sich die Reaktion bereits eindimensional bis an einen bestimmten Punkt ausgebreitet hat, bevor die makroskopische Front diesen Punkt erreicht. Dies kann an ausgedehnten strukturellen

10. Musterbildung auf facettierter Oberfläche

Defekten wie z. B. Stufen stattfinden, die eine erhöhte Reaktivität aufweisen. Solange diese quasi-eindimensionale Vorfront (*precursor front*) eine Größe unterhalb der Auflösung des Mikroskops von etwa 70 nm hat, kann sie nicht beobachtet werden. Da die räumliche Ausbreitung also unterhalb der kritischen Nukleationsgröße einer makroskopischen Front von 1 μm liegt [125], wird sie sich nicht von den strukturellen Defekten ablösen und eine makroskopische Front bilden. Treffen jedoch mehrere dieser *precursor*-Fronten aufeinander, so kann sich ein Kanal ausbilden, wie er in Abbildung 10.3 zu sehen ist.

Ein weiteres Phänomen, welches auf unfacettierten Oberflächen nicht beobachtet werden kann, ist die strukturelle Änderung der Oberfläche hinter einer propagierenden CO-Front. Besonders deutlich wird diese Strukturänderung bei dem in Abbildung 10.4 dargestellten CO-Fragment, welches sich vermutlich bei der Kollision einer CO-Spirale mit einem Defekt gebildet hat. Dieses Fragment propagiert in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung als ein instabiler Puls, der mit der Zeit seine Form ändert. Der sauerstoffbedeckte Schweif, der hinter dem CO-Fragment hergezogen wird, erscheint im LEEM bei $E = 17 \text{ eV}$ heller als die sonstige sauerstoffbedeckte Oberfläche. Dabei nähert sich die Helligkeit im Schweif langsam innerhalb von etwa 30 Sekunden der Helligkeit der restlichen, sauerstoffbedeckten Oberfläche an. Diese Zeitdauer ist vergleichbar der Zeitskala der reversiblen Facettierung, welche in der Größenordnung von Minuten liegt [92, 98]. Der Schweif kann daher langsamen strukturellen Oberflächenänderungen zugeordnet werden.

Untersuchungen über reaktions-induzierte Facettierung im $\text{CO} + \text{O}_2/\text{Pt}\{110\}$ -System zeigen, daß die Facetten auf der CO-bedeckten 1×1 -Oberfläche wachsen, während der Facettierungsgrad auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche abnimmt [92, 98]. Falls das CO-Fragment in Abb. 10.4 also Strukturänderungen z. B. durch Bildung weiterer Facetten hervorruft, so werden diese auf der sauerstoffbedeckten Oberfläche innerhalb des Schweif langsam wieder abgebaut. Dies würde den Schweif und die langsame Abnahme der Helligkeit erklären. Die Formänderung des CO-Fragments hängt mit der unterschiedlichen Geschwindigkeit der Vorder- und Hinterfront von 1.6 $\mu\text{m}/\text{s}$ bzw. 2.5 $\mu\text{m}/\text{s}$ zusammen. Der hintere Teil des CO-Fragments holt also den vorderen Teil ein, und es kommt zu einer Auslöschung des Fragments.

Im letzten Teil dieses Abschnitts wird eine CO-bedeckte 1×1 -Oberfläche gezeigt, auf der ein Sauerstofffragment propagiert, welches sich vermutlich von einem Spiralarm abgelöst hat. Auf der facettierten Oberfläche zeigt dieses Fragment ein sehr ungewöhnliches Verhalten. Die Bildsequenz in Abbildung 10.5 zeigt, daß das Fragment bei einer Translationsgeschwindigkeit von 2.2 $\mu\text{m}/\text{s}$ in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung in seiner Länge schrumpft. Der Translation ist auch eine Rotation von $1.3^\circ/\text{s}$ überlagert, die das Soliton von der $[\bar{1}\bar{1}2]$ in $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung dreht. Die vollständige Trajektorie kann nicht exakt beschrieben werden, da das *field of view* der Größe 30 μm mit dem Fragment mitbewegt werden musste. Obwohl weitere Fragmente mit ähnlichem Verhalten auf der Oberfläche propagierten, war es nicht möglich, die Entstehung eines solchen Pulses zu beobachten. Der CO-Partialdruck von $3.6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ ist niedriger als in oben vorgestellten Experimenten, diese Art der Fragmentbildung bezieht sich daher auf eine weniger reaktive Oberfläche.

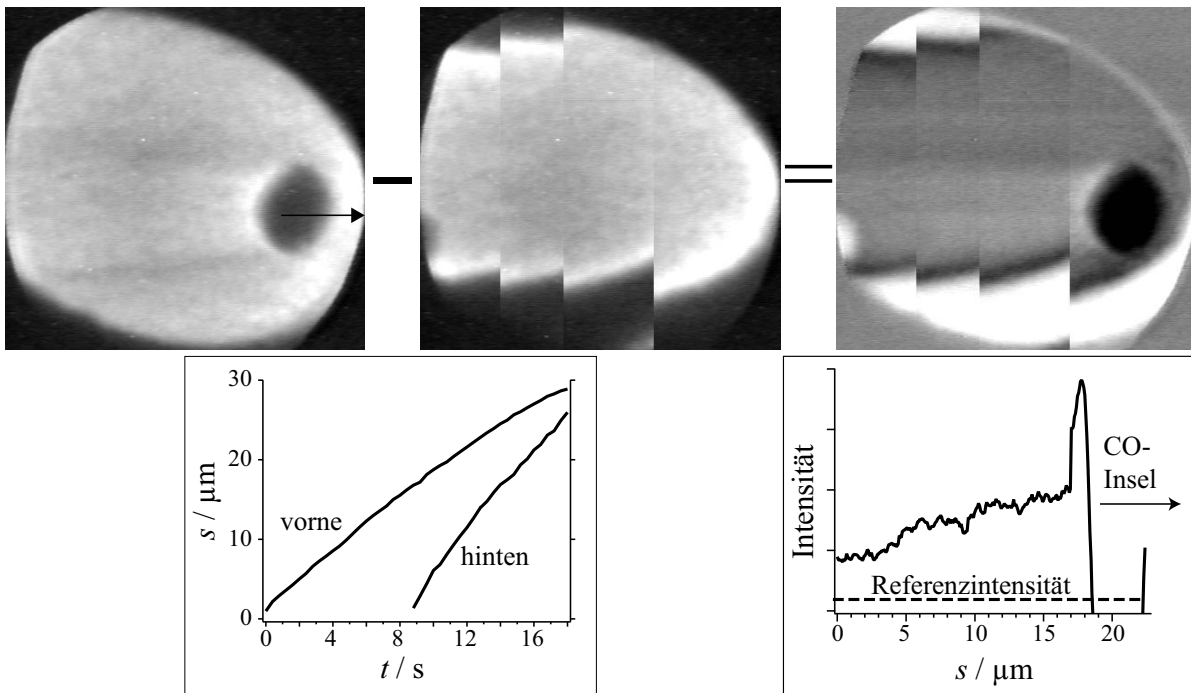


Abbildung 10.4.: Strukturelle Änderung der facettierten Oberfläche durch eine propagierende CO-Insel. Zur quantitativen Auswertung wurden vom Originalbild (oben links) die Inhomogenitäten der Kanalplatten (oben mitte) subtrahiert (Ergebnis oben rechts), und danach die Geschwindigkeiten und Intensitätsverteilung des Schmelzes ausgewertet (unten). $T = 495 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 4.65 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $E = 17 \text{ eV}$.

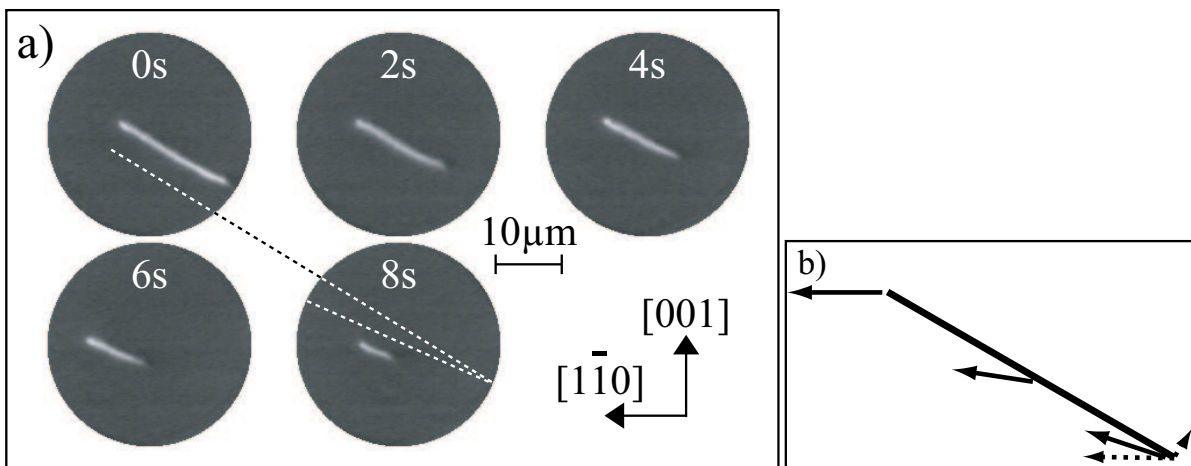


Abbildung 10.5.: Rotierendes Sauerstofffragment auf einer facettierten Oberfläche. Links ist eine LEEM-Sequenz bei $E = 19 \text{ eV}$ zu sehen, rechts eine schematische Zeichnung mit den unterschiedlichen Geschwindigkeitsvektoren entlang des Fragments. $T = 495 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

10. Musterbildung auf facettierter Oberfläche

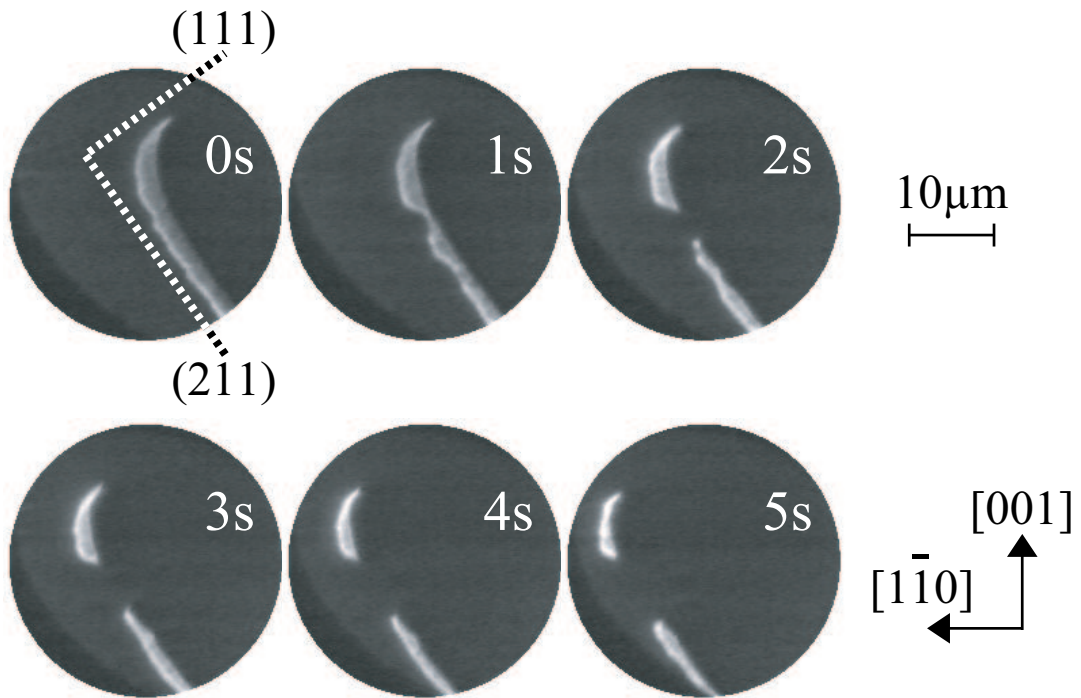


Abbildung 10.6.: In $[1\bar{1}0]$ -Richtung propagierendes Sauerstofffragment, welches in $[1\bar{1}2]$ - und $[1\bar{1}\bar{1}]$ -Richtung ausgerichtet ist und bei der Kollision mit einem Defekt aufbricht. $T = 495 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $p_{\text{CO}} = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$, $E = 19 \text{ eV}$.

Abbildung 10.6 zeigt ein weiteres, in $[1\bar{1}0]$ -Richtung propagierendes Sauerstofffragment auf CO-bedeckter, facettierter 1×1 -Oberfläche, welches sichelförmig in die kristallographische Richtungen $[1\bar{1}2]$ und $[1\bar{1}\bar{1}]$ ausgerichtet ist, und bei der Kollision mit einem Defekt aufbricht. Mit der Zeit ändert sich die Form und die Größe der beiden bei der Kollision entstandenen Fragmente, das sichelförmige Teilfragment behält jedoch die beiden kristallographischen Richtungen bei.

Ähnliche Fragmente sind in früheren Studien zwar auch auf unfacettierter Oberfläche mittels PEEM beobachtet worden, diese Experimente wurden jedoch bei hohen Drücken im 10^{-4} mbar -Bereich durchgeführt, und die dabei beobachteten Sauerstofffragmente wiesen deutlich andere Eigenschaften auf [146]. Die Sauerstoffpulse waren in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ausgerichtet und bewegten sich in die $[001]$ -Richtung, während die Pulse in unseren Experimenten im Vergleich dazu um 90° gedreht waren und in $[1\bar{1}0]$ -Richtung propagierten. Fragmente, die sich in $[001]$ -Richtung bewegen, wurden auch im System $\text{Rh}\{110\}/\text{NO}+\text{H}_2$ beobachtet [216]. Allgemein wurde gezeigt, daß solche Fragmente in Medien auftreten können, die eine zustandsabhängige Anisotropie aufweisen. Diese verhindert, daß sich die freien Enden spiralförmig eindreihen, wie es in einem isotropen oder einfach anisotropen Medium der Fall wäre. Auf den beiden $\{110\}$ -Oberflächen von Platin und Rhodium besteht die zustandsabhängige Anisotropie der adsorbat-induzierten Rekonstruktionen, welche es der Oberfläche erlaubt, zwischen zwei bzw. mehreren Phasen

mit verschiedener Anisotropie zu wechseln. Die reversible Facettierung bringt in unserem Fall eine weitere Variable ins Spiel, da eine kontinuierliche Änderung der Stufendichte auch die Anisotropie kontinuierlich verändert. Ein hypothetisches Modell könnte folgendermaßen aussehen:

Aufgrund der reaktions-induzierten Strukturänderung wird die (100)-Stufendichte entlang eines Pulses unterschiedlich groß sein. Diese Verteilung wird wegen der Kinetik der Strukturänderung von der Geschwindigkeit und der kristallographischen Richtung abhängen. Das rotierende Sauerstofffragment in Abb. 10.5 hat in Abhängigkeit des Abstands vom Drehpunkt unterschiedliche Geschwindigkeiten, und damit einhergehend wird auch der Grad der reaktions-induzierten Facettierung mit dem Abstand vom Drehpunkt verschieden sein, z. B. werden sich die Stufendichte und die Anisotropie ändern. Dies führt zu komplizierten Abhängigkeiten der Anisotropie vom Ort und Bewegungszustand des rotierenden und translatierenden Fragments. Dieser hypothetische Mechanismus läßt weitere, auf unfacettierter Oberfläche nicht beobachtbare chemische Wellenmuster erwarten, zu denen auch das rotierende Sauerstofffragment gehört.

10.4. Zusammenfassung

Mittels LEEM als strukturempfindlicher Abbildungsmethode konnte gezeigt werden, daß auf einer facettierten Pt{110}-Oberfläche neuartige Muster auftreten, welche auf der unfacettierten Oberfläche nicht beobachtet werden. Irreguläre Spiralen, wechselwirkende Sauerstofffronten, CO-Fragmente, die einen Schweif hinter sich herziehen, sowie rotierende Sauerstofffragmente konnten auf der facettierten Oberfläche beobachtet werden. Die ungewöhnlichen Muster können qualitativ auf der Grundlage der reaktions-induzierten Facettierung, welche die Anisotropie der Oberfläche ändert und eine weitere Zeitskala in das System einführt, erklärt werden.

Der genaue Massentransport der Platinatome in einer chemischen Welle und die genaue Art der Modifizierung der Stufenstruktur können aufgrund der beschränkten räumlichen Auflösung des LEEM nicht vollständig geklärt werden.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt den Aufbau eines Niederenergie-Elektronenmikroskops (*low energy electron microscopy*, LEEM) nach Bauer und Teliaps, das zur Abbildung der katalytischen CO-Oxidation mit langsamen Elektronen auf einer Pt{110}-Einkristalloberfläche verwendet wurde. Dieser Aufbau wurde im Rahmen der Arbeit durch den Einbau einer neuen Elektronenkanone hinsichtlich der Bedienbarkeit sowie der Auflösung und Elektronenintensität verbessert. Dies bot die Möglichkeit, das Mikroskop im Dunkelfeldabbildungsmodus zu betreiben. Weiterhin konnten durch Verwendung eines rückgekoppelten Gaseinlaßsystems die Gasflüsse von CO und O₂ erheblich genauer kontrolliert werden. Eine elektronische Regelung des Filamentstroms ermöglichte es zudem, die Proben temperatur präziser und reproduzierbarer einzustellen.

Dieser Aufbau ermöglichte die *in-situ* Untersuchung der Reaktion CO+O₂/Pt{110} bei einer lateralen Auflösung 50 bis 100 nm im LEEM bzw. MEM und einer Zeitauflösung von 40 ms – dies entspricht 25 Bildern pro Sekunde –, die durch die Datenaufzeichnung auf Hi-8-Videoband limitiert ist. Die Partialdrücke von CO und O₂, die in der Größenordnung von 0.5 bzw. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar lagen, konnten mit einer Genauigkeit von besser als $3 \cdot 10^{-9}$ mbar eingestellt werden. Die Temperaturen während der Experimente betragen $450 \text{ K} < T < 495 \text{ K}$.

Durch umfassenden Vergleich der Ergebnisse der bei verschiedenen LEEM-Elektronenenergien durchgeführten Experimente mit theoretischen Untersuchungen über die Ausbreitung von Reaktions-Diffusions-Fronten war es möglich, die zeitliche Änderung des Adsorbats – also des Anteils der mit CO und O bedeckten Oberfläche – und die Änderung des Substrats – gegeben durch die $1 \times 1 - 1 \times 2$ -Rekonstruktion der obersten Pt{110}-Atomlage – zu unterscheiden.

Räumlich homogene Oszillationen des gesamten Pt{110}-Mediums konnten mittels LEED, MEM und LEEM beobachtet werden. Die Auswertung der korrespondierenden zeitlichen Änderungen der Oberflächenreflektivität bei verschiedenen Elektronenenergien hat einen tieferen Einblick in die komplizierte Dynamik spontaner Oszillationen bei globaler Gasphasenkopplung gegeben. Durch sorgfältige Einstellung der LEEM-Energie war es möglich, getrennt Informationen über die Dynamik der Adsorbat- und Substratänderung zu erhalten. Damit konnte ein vollständiger Oszillationszyklus der drei gekoppelten Variablen θ_{CO} , θ_{O} und $\theta_{1 \times 2}$ beschrieben werden. Die autokatalytische Befreiung

11. Zusammenfassung und Ausblick

der Adsorptionsplätze von CO und Sauerstoff, die Asymmetrie im Translationszyklus, ein Ratenminimum während der $1 \times 2 \rightarrow 1 \times 1$ -Umwandlung sowie eine hohe Korrelation konnten beobachtet werden.

Mit Hilfe des Gaseinlaßsystems und der Stromregelung für das Filament war es möglich, durch geringe Partialdruck- und Temperaturänderungen die Musterbildung sehr genau zu beeinflussen. Es konnten Experimente mit ständiger Partialdruckänderung durchgeführt werden, bei dem das System keinen stabilen Zyklus im Phasenraum einnehmen konnte. Außerdem konnten bei konstant gehaltenen Parametern zeitlich wiederkehrende Muster beobachtet werden, die eine Art Gedächtnis-Effekt verursachen.

Die Propagation von Sauerstoffpulsen auf Pt{110} wurde mittels Hellfeldabbildung beobachtet. Die Pulse zeigen eine *stop-and-go* Bewegung, die auf eine Oberflächentopographie mit erhöhter Stufendichte zurückzuführen ist. Abhängig von der gewählten Elektronenenergie sind die Intensitätsprofile als Verteilung von Adsorbatbedeckung, welche die Aktivatorvariable repräsentiert, oder Anteil rekonstruierter 1×2 -Phase (Inhibitorvariable) zu interpretieren. Mit Hilfe der Dunkelfeldabbildung konnte gezeigt werden, daß die Propagation von Pulsen, wie auch theoretisch vorhergesagt, mit einem $1 \times 1 \leftrightarrow 1 \times 2$ -Phasenübergang einhergeht.

Die Nukleationen von Zielscheibenmustern während der globalen Kopplung über die Gasphase hat gezeigt, daß zum Verständnis der Musterbildung im System CO+O₂/Pt{110} neben den Bedeckungsgraden von Sauerstoff und CO, dem Anteil an rekonstruierter 1×2 -Phase sowie der Kopplung über die CO-Gasphase auch die reaktionsinduzierte Aufräuhung berücksichtigt werden muß. Dabei kann die Aufräuhung als quasi-externe Störung interpretiert werden, welche die Trigger- und Phasenwelle und damit die Musterbildung auf Pt{110} beeinflusst.

Mittels LEEM als strukturempfindlicher Abbildungsmethode wurde gezeigt, daß auf einer facettierten Pt{110}-Oberfläche neuartige Muster auftreten können, welche auf der unfacettierten Oberfläche nicht beobachtet werden. Irreguläre Spiralen, wechselwirkende Sauerstofffronten, CO-Fragmente, die einen Schweif hinter sich herziehen, sowie rotierende Sauerstofffragmente konnten auf der facettierten Oberfläche beobachtet werden. Die ungewöhnlichen Muster können qualitativ auf der Grundlage der reaktionsinduzierten Facettierung, welche die Anisotropie der Oberfläche ändert und eine weitere Zeitskala in das System einführt, erklärt werden.

Schlussfolgerung und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, daß die Niederenergie-Elektronenmikroskopie eine sehr detaillierte Beobachtung der dynamischen Vorgänge, die während der CO-Oxidation auf Pt{110}-Oberflächen ablaufen, ermöglicht. Um weitere experimentelle Daten zur Propagation von Reaktions-Diffusions-Fronten zu erhalten, erscheint die Kombination von Mikroskopie und Spektroskopie sinnvoll. Ein höchstauflösendes Elektronen-Spektro-Mikroskop wird zurzeit für Bessy-II (Synchrotronstrahlungsquelle

dritter Generation) entwickelt, das sogenannte SMART (*SpectroMicroscope for All Relevant Techniques*). Dieses neuartige Instrument verknüpft verschiedene elektronenmikroskopische Meßmethoden wie Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM), Niederenergie-Elektronenmikroskopie (LEEM), Spiegel-Elektronenmikroskopie (MEM) und LEED mit spektroskopischen Methoden wie Photoelektronenspektroskopie (PES), Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS und SEXAFS) und Augerelektronenspektroskopie (AES). Die Orts- und Energieauflösung beträgt dabei 1 nm bzw. 0.1 eV. Damit können die im System CO+O₂/Pt{110} auftretenden Phasenfronten elementspezifisch aufgelöst sowie die chemische Verschiebung (*chemical shift*) der Adsorbate CO, O₂ und CO₂ bestimmt werden.

Anhang

A. Anhang

In Abschnitt [A.1](#) wird der Einfluß der Elektronenenergie auf das LEED-Muster bei Verwendung einer Immersionslinse sowie der Einfluß des Erdmagnetfelds auf den Elektronenstrahl mathematisch aufgezeigt. In [A.2](#) sind die Eigenschaften des Pt{110}-Kristalls und dessen Wechselwirkung mit den Adsorbaten O, CO und CO₂, einige physikalische Konstanten und Druckdimensionen sowie die in dieser Dissertation verwendeten Abkürzungen tabellarisch aufgelistet. Abschnitt [A.3](#) erläutert wichtige Grundbegriffe der nicht-linearen Dynamik auf eine eher populärwissenschaftliche Beschreibungsweise, während Abschnitt [A.4](#) mit einer Liste der aus dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichungen schließt.

A.1. Mathematischer Nachtrag

In den Kapiteln [4.1](#) zur Theorie der Elektronenmikroskopie und in [5.1](#) über das elektronenoptische System wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die abgebildeten (0,0), (0,1/2), (0,1) und (1,0)-LEED-Reflexe bei Änderung der Elektronenenergie E – und damit der Elektronenwellenlänge λ – örtlich unveränderlich bleiben. Im Folgenden wird zuerst gezeigt, daß die Objektivlinse in unserem Fall als Immersionslinse arbeitet. Daß nicht nur elektromagnetische Wechselfelder sondern auch das Erdmagnetfeld kompensiert werden muß, zeigt anschließend der zweite Teil dieses Abschnitts.

LEED-Reflexe und Immersionslinse

Werden Elektronen an einer periodischen Struktur gebeugt, so ändert sich der Beugungswinkel bei Änderung der Elektronenwellenlänge [[217](#), [218](#)]. Die Objektivlinse des LEEM liegt in unserem Aufbau jedoch auf Erdpotential, während der ca. 3 mm entfernte Platinkristall auf einem negativen Potential von etwa $U = -20$ kV liegt. Die Objektivlinse arbeitet dann als Immersionslinse, sie sammelt also die gebeugten Elektronen. Der Beugungswinkel bei Änderung des Probenpotentials um 5 bis zu 80 eV bleibt nahezu konstant.

Abbildung [A.1](#) verdeutlicht dies: Sei v die totale Geschwindigkeit an der Probenoberfläche, v_{\parallel} die Geschwindigkeitskomponente parallel zur Oberfläche, α der Beugungswinkel, λ die Wellenlänge und m die Masse des Elektrons sowie d der Kristallgitterabstand.

A. Anhang

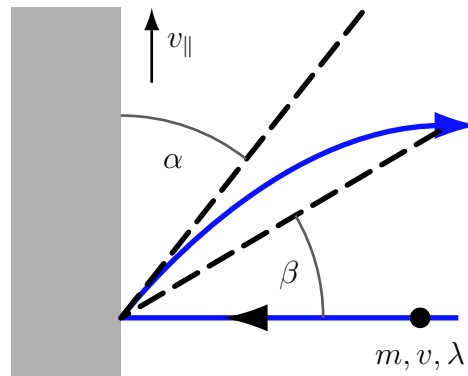


Abbildung A.1.: Skizze der gebeugten Elektronen, falls die Objektivlinse als Immersionslinse arbeitet. α ist der wahre Bragg-Beugungswinkel, β ist der scheinbare Beugungswinkel. Die Elektronentrajektorie ist durchgezogen eingezeichnet.

Dann gilt bei nichtrelativistischer Betrachtung für den Bragg-Beugungswinkel α

$$\sin \alpha = \frac{\lambda}{d}$$

mit einer energieabhängigen de Broglie-Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Damit ergibt sich für die Geschwindigkeitskomponente v_{\parallel} parallel zur Oberfläche

$$v_{\parallel} = v \cdot \sin \alpha = v \cdot \frac{\lambda}{d} = \frac{h}{m \cdot d} = \text{const.}$$

v_{\parallel} ist also energieunabhängig.

Der scheinbare Beugungswinkel β ist eine trigonometrische Funktion von v_{\parallel} und der Geschwindigkeitskomponente v_{\perp} senkrecht zur Oberfläche, welche im wesentlichen von der 20 kV-Beschleunigungsspannung dominiert wird. Demgegenüber ist der einstellbare Potentialunterschied des LEED (5 bis 80 V) vernachlässigbar:

$$\tan \beta = \frac{v_{\parallel}}{v_{\perp}} \approx \text{const.}$$

Der scheinbare Beugungswinkel β ist also nahezu konstant, daher ändert sich die Position der LEED-Reflexe bei Änderung der Elektronenenergie, welche nur unmittelbar an der Pt{110}-Oberfläche nicht von den 20 kV dominiert wird, nur unwesentlich.

Dies ist der Grund dafür, daß das Mikroskop auch bei Variation der LEED-Elektronenenergie problemlos im Dunkelfeldmodus (vgl. Abschnitt 4.3.1) zu betreiben ist.

Einfluß des Erdmagnetfelds

Neben den Kompensationsspulen für (dynamische, d.h. zeitlich veränderliche) elektromagnetische Wechselfelder (vgl. Abschnitt 5.1) müssen auch die (statischen) Magnetfelder wie z. B. das Erdmagnetfeld kompensiert werden. Im Folgenden wird der Einfluß dieses Magnetfelds auf den Elektronenstrahl abgeschätzt.

Die Lorentz-Kraft \mathbf{F} , die das Erdmagnetfeld \mathbf{B} auf Elektronen mit einer Geschwindigkeit \mathbf{v} ausübt, beträgt

$$\mathbf{F} = e\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

Dies hat eine Beschleunigung $\mathbf{a} = \mathbf{F}/m_e$ senkrecht zur Flugrichtung zur Folge. Die Abweichung Δx , die die Elektronen innerhalb des Strahlrohrs der Länge s erfahren, beträgt

$$\begin{aligned} \Delta x &= \frac{1}{2} \cdot a \cdot t^2 \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{|e\mathbf{v} \times \mathbf{B}|}{m_e} \cdot t^2 \\ &\lesssim \frac{1}{2} \cdot \frac{evB}{m_e} \cdot t^2 \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{evB}{m_e} \cdot \frac{s^2}{v^2} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{eBs^2}{m_e v} \\ &= eBs^2 \sqrt{\frac{1}{8m_e E}} \end{aligned}$$

Dabei wurden die Beziehungen $a = F/m_e \lesssim evB/m_e$, $t = s/v$ und $v = \sqrt{2E/m_e}$ verwendet. Bei einer Elektronenenergie von $E = 20$ keV, einer Strahlrohrlänge von $s = 1$ m und einer Magnetfeldstärke von ungefähr $B \approx 5 \cdot 10^{-5}$ T [181, 219] ergibt sich für die Ablenkung

$$\Delta x \lesssim 5 \text{ cm}$$

Dieses Ergebnis zeigt die Notwendigkeit der Kompensation des Erdmagnetfelds, da es ansonsten unmöglich wäre, den Elektronenstrahl durch das Strahlrohr mit einem Innendurchmesser von etwa 6 mm zu leiten.

A.2. Nomenklatur

Eigenschaften von Pt{110} und Adsorbaten

Eigenschaft	Wert
Ordnungszahl	78
Elektronenkonfiguration	[Xe]5s ² p ⁶ d ⁹ 6s ¹
Kristallstruktur	fcc
Gitterkonstante	0.392 nm
kürzester Atomabstand (110)	0.277 nm
Schmelzpunkt	2042 K
Siedepunkt	4103 K
Austrittsarbeit sauber	5.5 ± 0.1 eV
Austrittsarbeit O-bedeckt	5.8 ± 0.1 eV
Austrittsarbeit CO-bedeckt	6.5 ± 0.1 eV
Haftkoeffizient O auf 1x1	$s_{O,1x1} \approx 0.6$
Haftkoeffizient O auf 1x2	$s_{O,1x2} \approx 0.4$
Haftkoeffizient CO	$s_{CO} \lesssim 1$
Sättigungsbedeckung O	≈ 0.7 ML
Sättigungsbedeckung CO	0.8 bis 1 ML
Diffusionskonstante O bei $T = 440$ K	$D \approx 0$
Diffusionskonstante CO bei $T = 440$ K	$D_{(110)} = 5.5 \mu\text{m}^2/\text{s}$, $D_{(001)} = 3.3 \mu\text{m}^2/\text{s}$
Reaktionsenergie CO+O → CO ₂	10 kcal/mol bei $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
Reaktionsenergie CO Adsorption	38 kcal/mol bei $2 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$
Reaktionsenergie 1x1 → 1x2	7 kcal/mol bei 200 s^{-1}

Physikalische Konstanten [220, 221]

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Atommassenkonstante	u	1.66053873	10 ⁻²⁷ kg
		9.31494013	10 ² MeV/c ²
Avogadro-Konstante	N_A	6.022045	10 ²³ mol ⁻¹
Boltzmannkonstante	$k = R/N_A$	1.3806503	10 ⁻²³ J/K
Elektron e			
–, Comptonwellenlänge	$\lambda_c = h/m_e c_0$	2.426310215	10 ⁻¹² m
–, Elementarladung	e	1.602176462	10 ⁻¹⁹ As
–, Energieäquivalent	$E_e = m_e c^2$	5.10998902	10 ² keV
–, Ruhemasse	m_e	9.10938188	10 ⁻³¹ kg
–, spezifische Ladung	e/m_e	1.758820174	10 ¹¹ C/kg
Feldkonstante, elektrische	$\varepsilon_0 = 1/\mu_0 c^2$	8.854187817	10 ⁻¹² As/Vm
Feldkonstante, magnetische	$\mu_0 = 1/\varepsilon_0 c^2$	4 π	10 ⁻⁷ Vs/Am

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Neutron n			
–, Comptonwellenlänge	$\lambda_{c,n} = h/m_n c$	1.319590898	10^{-15} m
–, Energieäquivalent	$E_n = m_n c^2$	9.39565330	10^2 MeV
–, Ruhemasse	m_n	1.67492716	10^{-27} kg
Planck-Konstante	h	6.62606876	10^{-34} Js
	$\hbar = h/2\pi$	1.054571596	10^{-34} Js
Proton p			
–, Comptonwellenlänge	$\lambda_{c,p} = h/m_p c$	1.321409847	10^{-15} m
–, Energieäquivalent	$E_p = m_p c^2$	9.38271998	10^2 MeV
–, Ruhemasse	m_p	1.67262158	10^{-27} kg
Rydberg-Konstante	$R_\infty = \mu_0^2 m_e e^4 c^3 / 8h^3$	1.097373157	10^7 m $^{-1}$
Sommerfeld-Konstante	$\alpha = \mu_0 c e^2 / 2h$	7.297352533	10^{-3}
Vakuumlichtgeschwindigkeit	c	2.99792458	10^8 m/s

Druckdimensionen

Druck	Pascal	Bar	mbar	Torr
Pascal	1	10^{-5}	10^{-2}	$7.50062 \cdot 10^{-3}$
Bar	10^5	1	10^3	$7.50062 \cdot 10^2$
mbar	10^2	10^{-3}	1	$7.50062 \cdot 10^{-1}$
Torr	$1.33322 \cdot 10^2$	$1.33322 \cdot 10^{-3}$	1.33322	1

Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Methode
AEM	Auger Electron Microscopy
AES	Auger Electron Spectroscopie
FEM	Field Emission Microscopy
FES	Field Emission Spectroscopy
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEEM	Low Energy Electron Microscopy
MEM	Mirror Electron Microscopy
PEEM	Photo Emission Electron Microscopy
REM	Raster Elektronen Mikroskopie (\rightarrow SEM)
RTM	Raster Tunnel Mikroskopie (\rightarrow STM)
SEM	Scanning Electron Microscopy (\rightarrow REM)
SPA-LEED	Spot Profile Analysis LEED
STM	Scanning Tunneling Microscopy (\rightarrow RTM)
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

A.3. Grundbegriffe der Nichtlinearität

In diesem Kapitel werden einige wichtige Grundbegriffe der nichtlinearen Mathematik und Naturwissenschaft erläutert [222]. Dabei wird teilweise eine eher populärwissenschaftliche Beschreibungsweise gewählt, die den Zusammenhang zwischen den in dieser Dissertation und den im Alltagsgebrauch verwendeten Ausdrücken näherbringt.

Nichtlinear Der Begriff „linear“ wird sowohl in der Geometrie als auch in der Algebra verwendet. In der Geometrie bezieht sich die Linearität auf euklidische Objekte, wie z. B. Linien, Flächen oder drei-dimensionalen Räume. Nichtlineare Objekte, wie z. B. eine Kugel, verändern ihr Aussehen, aus der Nähe gesehen wirken sie als Fläche, aus der Ferne als ein Punkt.

In der Algebra ist eine Funktion f linear, wenn gilt

$$f(x + y) = f(x) + f(y) \quad \text{und} \quad f(ax) = af(x)$$

Nichtlinear ist als das Gegenteil von Linear definiert, das Ergebnis f muß also nicht unbedingt proportional zu x und y sein, d. h. die Superposition ist für nichtlineare Funktionen ungültig.

Nichtlineare Wissenschaft Im Prinzip ist kein Modell eines realen Systems wirklich linear, die einzige wirklich lineare Wissenschaft ist die der Quantenphysik, wenn auch auf Kosten einer unendlichen Dimensionalität. Zwar ist eine lineare Näherung eines realen Modells gut handhabbar, z. B. das Hookesche Gesetz, bei großen Amplituden treten jedoch immer nichtlineare Effekte auf.

Nichtlineare Systeme weisen eine erstaunliche Anzahl komplexer Effekte in vielen Gebieten der Mathematik, Physik, Biologie, Chemie, Ökonomie und der Medizin auf. Interessanterweise ist die Beschreibung der Phänomene so ähnlich, daß die Modelle sehr schnell gebietsübergreifend auszutauschen sind.

Dynamisches System Neben dem Begriff der Nichtlinearität taucht in dieser Dissertation häufig der Begriff des „dynamischen Systems“ auf. Ein dynamisches System besteht aus einem abstrakten Phasenraum, dessen Koordinaten jederzeit den dynamischen Zustand beschreiben, sowie einer Vorschrift über die Entwicklung aller Zustandsvariablen. Mathematisch wird ein dynamisches System also durch ein Anfangswertproblem beschrieben.

Dynamische Systeme sind deterministisch, falls es eine eindeutige Entwicklung der Zustände gibt, und sie sind stochastisch, falls die Entwicklung eines Zustands von einem zufälligen Ereignis abhängt, z. B. vom Wurf einer Münze. Üblicherweise handelt die nichtlineare Wissenschaft von deterministischen Systemen.

Phasenraum Der oben erwähnte abstrakte Phasenraum besteht aus der Gesamtheit aller Zustände eines dynamischen Systems; der Phasenraum beschreibt also das

System vollständig. Der Weg im Phasenraum, den das System als Lösung des Anfangswertproblems beschreibt, wird Orbit oder Trajektorie genannt.

Attraktor Mathematisch ist die Definition eines Attraktors nicht eindeutig geklärt, üblicherweise wird dieser Ausdruck für einen Zustand verwendet, zu dem sich ein (dissipatives) System hinbewegt. Im Phasenraum kann ein Attraktor als ein Punkt definiert werden, in dessen Nachbarschaft sich alle anderen Punkte nicht weiter weg entfernen, sondern diesen nach endlicher Zeit erreichen. Ein Attraktor kann im einfachsten Fall ein Punkt sein, z. B. ein Potentialminimum.

Chaos In der Mathematik wird Chaos als ein langfristig unvorhersagbares Verhalten bezeichnet, welches aus einem deterministischen dynamischen System aufgrund von unbestimmbaren Ausgangsbedingungen entsteht. Ein berühmtes Beispiel ist die metastabil ruhende Kugel auf einem Berg, die bei infinitesimal kleinen Störungen in jede beliebige Richtung laufen kann, egal wie präzise die Ausgangsbedingungen gemessen werden.

Ein dynamisches System ist also chaotisch, wenn es eine Anzahl von Ausgangsbedingungen gibt, die hoch instabil sind. Eine Möglichkeit, diese Instabilität quantitativ auszudrücken, ist die Messung der Divergenz zweier ursprünglich benachbarter Trajektorien. Ein Maß für diese Divergenz ist der sogenannte Lyapunov Exponent.

Es sollte erwähnt werden, daß der Begriff Chaos keineswegs vollständige Unordnung bezeichnet, sondern nur die Unordnung deterministisch dynamischer Systeme, welche jedoch auf kurzen Zeitskalen trotzdem vorhersagbar sind.

Lyapunov Exponent Der 1857 geborene Russe Lyapunov zeigte in seiner Dissertation erstmals eine Möglichkeit auf, mit Hilfe eines Koeffizienten zu bestimmen, ob die Lösung eines dynamischen Systems auf zeitlich lange Sicht stabil oder instabil ist.

Lyapunov Exponenten sind ein Maß für die Konvergenz oder Divergenz benachbarter Orbits. In einem System gibt es zu jeder Dimension einen Lyapunov Exponenten, wobei der größte dieser Exponenten die Stabilität des Systems bestimmt. Dieser Exponent λ ist die Zeitkonstante, welche die zeitliche Entwicklung des Abstands proportional zu $e^{\lambda t}$ der beiden Orbits beschreibt. Ist λ negativ, so konvergieren die Orbits, bei positivem λ divergieren die Orbits exponentiell. Die Bestimmung der Lyapunov Exponenten kann durchgeführt werden, indem die Entwicklung benachbarter Punkte berechnet wird, oder über einen Vergleich der Orbitaltangenten [213, 214]

Da die typische Bewegung eines chaotischen Systems weder periodisch noch quasi-periodisch ist, sind Fourieranalysen nur von beschränkter Aussagekraft. Insbesondere lässt sich anhand des Fourierspektrums nicht entscheiden, ob ein scheinbar verrauschtes System tatsächlich stochastisch oder doch deterministisch-chaotisch ist [28]. Bei der Analyse mittels Lyapunov Exponenten treten diese Probleme dagegen nicht auf.

A. Anhang

Time-Delay-Raum Der *Time-Delay*-Raum (oder das 2D-Phasenraumporträt) entsteht durch eine Zeitserie-Analyse nach dem Takens-Verfahren [183–185]. Dabei wird eine Observable des Systems (z. B. der CO₂-Druck p_{CO_2}) als Funktion der Zeit ausgewertet. Der Wert dieser Observablen wird zu einer Zeit t über einer verzögerten Zeit (*delayed time*) $t + \tau$, mit τ einer beliebigen Zeitkonstante, in einem Diagramm aufgetragen [223]. Diese Analyse erlaubt eine Aussage zu treffen, inwieweit das System stabil oder instabil ist.

Solitonen Während lineare Differentialgleichungen üblicherweise mit Hilfe der Fouriertransformation gelöst werden können, gibt es für nichtlineare Differentialgleichungen keine entsprechenden Lösungsmöglichkeiten. Häufig kann man jedoch eine Lösung bestimmen, die aus einem kontinuierlichen und aus einem diskreten Teil besteht.

Die Lösung einiger nichtlinearer (partieller) Differentialgleichungen sind nichtlineare Wellen, sogenannte Solitonen. Als eine Einzelwelle (*solitary wave*) weisen sie bemerkenswerte Stabilitätseigenschaften auf, und dies macht insbesondere optische Solitonen für die Telekommunikation interessant [224]. Optische Solitonen sind Wellenpakete, die sich (nahezu) dispersionslos in Lichtwellenleitern ausbreiten.

Bifurkation In Abschnitt 3.2.3 wurde die Hopf-Bifurkation für das System CO+O₂/Pt{110} erläutert. Ganz allgemein bedeutet Bifurkation (Gabelung) nichts anderes als eine qualitative Änderung der Dynamik bei einer kleinen Parametervariation. Ein anschauliches Beispiel ist die Krafteinwirkung auf einen Stab: Nach anfänglich elastischer Verformung tritt am Bifurkationspunkt bei Überschreiten einer kritischen Kraft der Bruch des Stabes ein.

A.4. Eigene Veröffentlichungen

Einige der in dieser Arbeit vorgestellten Resultate wurden oder werden veröffentlicht:

- [180] K.C. Rose, W. Engel, F. Meißen, A.J. Patchett, A.M. Bradshaw und R. Imbihl. *LEEM and MEM studies of spatiotemporal pattern formation*. Surface Review and Letters **5** (6), 1233–1239 (Dezember 1998).
- [189] A.J. Patchett, F. Meißen, W. Engel, A.M. Bradshaw und R. Imbihl. *The anatomy of reaction diffusion fronts in the catalytic oxidation of carbon monoxide on platinum (110)*. Surface Science **454–456**, 341–346 (Mai 2000).
- F. Meißen, A.J. Patchett, R. Imbihl und A.M. Bradshaw. *Novel types of spatio-temporal patterns in catalytic CO oxidation on a faceted Pt(110) surface*. Chemical Physics Letters **336** (3–4), 181–186 (März 2001).

Literaturverzeichnis

- [1] A.M. Turing. Philosophical Transactions of the Royal Society of London **B**, 37 (1952).
- [2] J.D. Murray. Sci. Am. **258**, 62 (1988).
- [3] J.D. Murray. *Mathematical biology*. (Springer-Verlag, 1989).
- [4] A.N. Zaihkin und A.M. Zhabotinsky. Nature **225**, 535–537 (1970).
- [5] G. Gerisch. Naturwissenschaften **58**, 430 (1971).
- [6] A.T. Winfree. Sci. Am. **230**, 82–95 (1974).
- [7] W. Jessen. Naturwissenschaften **65**, 449 (1978).
- [8] K.J. Tomchik und P.N. Devreotes. Science **212**, 443 (1981).
- [9] K.I. Agladze und V.I. Krinski. Nature **296**, 424–426 (1982).
- [10] A.T. Winfree. *When time breaks down*. (Princeton University Press, 1987). ISBN 0-691-08443-2.
- [11] A.M. Zhabotinsky. Chaos **1**, 379 (1991).
- [12] N. Mazouz, K. Krischer, G. Flatgen und G. Ertl. J. of Phys. Chem. B **101**, 2403–2410 (1997).
- [13] N. Mazouz, G. Flatgen und K. Krischer. Phys. Rev. A **55**, 2260–2266 (1997).
- [14] K. Krischer. *Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems*. Number 32 in Modern aspects of electrochemistry. (Kluwer Academic, 1999).
- [15] N. Mazouz und K. Krischer. J. Phys. Chem. B **104**, 6081–6090 (2000).
- [16] T. Nozakura und S. Ikechu. Astrophys. J. **279**, 40–52 (1984).
- [17] L.S. Schulman und P.E. Seiden. Science **233**, 425–431 (1986).
- [18] B.F. Madore und W.L. Freedman. Am. Sci. **75**, 252–259 (1987).

Literaturverzeichnis

- [19] E. Bonabeau, L. Toubiana und A. Flahault. *J. Phys. A: Math. Gen.* **31**, L361–365 (1998).
- [20] M.J. Keeling und C.A. Gilligan. *Nature* **407**, 903–906 (2000).
- [21] M.K. McClintock. *Nature* **229**, 244–245 (1971).
- [22] A.V. Panfilov. *Chaos* **8**, 57 (1998).
- [23] A.V. Panfilov. *Phys. Rev. E* **59**, R6251–6254 (1999).
- [24] W.-J. Rappel. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 456–459 (1999).
- [25] A.V. Panfilov. <http://www-binf.bio.uu.nl/~panfilov/movies/wheartdecay.mpv>.
- [26] A. Babloyantz und A. Destexhe. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **83**, 3513 (1986).
- [27] K. Lehnertz und C.E. Elger. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5019 (1998).
- [28] J. Arnhold, P. Grassberger und K. Lehnertz. *Physikalische Blätter* **56**, 27–32 (2000).
- [29] E.N. Harvay. *A History of Luminescence: From the Earliest Times to 1900*. (Am. Philos. Soc., 1957).
- [30] W. Ostwald. *Phys. Zeitsch.* **8**, 87–88 (1899).
- [31] W. Ostwald. *Z. Phys. Chem.* **35**, 204 (1900).
- [32] F.F. Runge, R.E. Liesegang, B.P. Belousov und A.M. Zhabotinsky. *Selbstorganisation chemischer Strukturen*. (Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1987).
- [33] W.C. Bray. *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1262 (1921).
- [34] B.P. Belousov. *Med. Publ. Moscow*, 145 (1959).
- [35] M. Jakubith. *Chem Ing. Techn.* **14**, 943 (1970).
- [36] P. Hugo. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **74**, 121 (1970).
- [37] H. Beusch, P. Fieguth und E. Wicke. *Chem. Ing. Tech.* **44**, 445 (1972).
- [38] L.F. Razon und R.A. Schmitz. *Catalysis Rev.-Sci. Eng.* **28**, 89 (1986).
- [39] G. Ertl. *Catalysis Letters* **9**, 219–230 (1991).
- [40] G. Ertl, P.R. Norton und J. Rüstig. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 177 (1982).
- [41] G. Ertl. *Advances in Catalysis* **37**, 213–277 (1990).

- [42] K. Krischer, M. Eiswirth und G. Ertl. Surf. Sci. **251/252**, 900–904 (1991).
- [43] M. Eiswirth, K. Krischer und G. Ertl. Appl. Phys. A1 **51**, 79–90 (1991).
- [44] M.E. Kordesch, W. Engel, E. Zeitler und A.M. Bradshaw. J. Phys.: Condens. Matter **1**, SB1–6 (1989).
- [45] M. Mundschau, M.E. Kordesch, B. Rausenberger, W. Engel, A.M. Bradshaw und E. Zeitler. Surf. Sci. **227**, 246–260 (1990).
- [46] S. Jakubith, H.-H. Rotermund, W. Engel, A. von Oertzen und G. Ertl. Phys. Rev. Lett. **65**, 3013–3016 (1990).
- [47] H.-H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch und G. Ertl. Nature **343**, 355 (1990).
- [48] W. Engel, M.E. Kordesch, H.-H. Rotermund, S. Kubala und A. von Oertzen. Ultramicroscopy **36**, 148 (1991).
- [49] M. Sander, G. Vesper und R. Imbihl. J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2495–2500 (1991).
- [50] H.-H. Rotermund, W. Engel, S. Jakubith, A. von Oertzen und G. Ertl. Ultramicroscopy **36**, 164–172 (1991).
- [51] A. von Oertzen. *Untersuchung der Diffusion von Adsorbaten mittels Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM)*. Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 1992.
- [52] R. Imbihl. Prog. Surf. Sci. **44**, 185 (1993).
- [53] S. Nettesheim. *Musterbildung bei der katalytischen Oxidation von CO auf Platin(110)*. Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 1993.
- [54] S. Nettesheim, A. von Oertzen, H.-H. Rotermund und G. Ertl. J. Chem. Phys. **98**, 9977–9985 (1993).
- [55] R. Imbihl und G. Ertl. Chem. Rev. **95**, 697–733 (1995).
- [56] A. von Oertzen, A.S. Mikhailov, H.-H. Rotermund und G. Ertl. J. Phys. Chem. B **102**, 4966–4981 (1998).
- [57] K. Swamy, E. Bertel und I. Vilfan. Surf. Sci. **425**, L369–L375 (1999).
- [58] J.C. Capuzanoin. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Band 3, p. 389. (Elsevier Amsterdam, 1990).
- [59] N. Sheppard und T.T. Nguyen. *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*. (Heyden London, 1978).
- [60] T. Engel und G. Ertl. Adv. Catalysis **28**, 1 (1979).

Literaturverzeichnis

- [61] S. Schwegmann, W. Tappe und U. Korte. Surf. Sci. **334**, 55 (1995).
- [62] G. Blyholder. J. Chem. Phys. **68**, 2772 (1964).
- [63] P. Baumgärtel. *Untersuchungen von Adsorptionsgeometrien kleiner Moleküle und Atome mittels Photoelektronenbeugung*. Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 2000.
- [64] R.W. McCabe und L.D. Schmidt. Surf. Sci. **60**, 85 (1976).
- [65] C.M. Comrie und R.M. Lambert. J. Chem. Soc. Faraday I **72**, 1659–1669 (1976).
- [66] P. Hoffmann, S.R. Bare und D.A. King. Surf. Sci. **117**, 245 (1982).
- [67] J. Fair und R.J. Madix. Chem. Phys. **73**, 3480–3485 (1980).
- [68] R.E.R. Colen. *Oxidation of CO on platinum surfaces*. Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 1997.
- [69] R. Ducros und J. Fusy. Surf. Sci. Lett. **207**, 943 (1988).
- [70] T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm und G. Ertl. Phys. Rev. Lett. **63**, 1086 (1989).
- [71] S.R. Bare, P. Hofmann und D.A. King. Surf. Sci. **144**, 347 (1984).
- [72] N. Freyer, M. Kiskinova, G. Pirug und H.P. Bonzel. Appl. Phys. A **39**, 209 (1986).
- [73] B.E. Hayden, A.W. Robinson und P.M. Tucker. Surf. Sci. **192**, 163 (1987).
- [74] R. Imbihl. Surf. Sci. Lett. **206**, 903–912 (1988).
- [75] A. von Oertzen, H.-H. Rotermund, S. Jakubith und G. Ertl. Ultramicroscopy **36**, 107 (1991).
- [76] R. Ducros und R.P. Merrill. Surf. Sci. **55**, 227 (1976).
- [77] N. Freyer, M. Kiskinova, G. Pirug und H.P. Bonzel. Surf. Sci. **166**, 206 (1986).
- [78] C.W. Tucker. J. Appl. Phys. **35**, 1897 (1964).
- [79] J. Schmidt, Ch. Stuhlmann und H. Ibach. Surf. Sci. **284**, 121–128 (1993).
- [80] M. Wilf und P.T. Dawson. Surf. Sci. **65**, 399 (1977).
- [81] R. Imbihl, M. Sander und G. Ertl. Surf. Sci. **204**, 701–707 (1988).
- [82] S. Cerasari. *Kinetic and Nonlinear Effects Associated with the Catalytic CO Oxidation on Pt Surfaces*. Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 2000.

- [83] A. von Oertzen, A.S. Mikhailov, H.-H. Rotermund und G. Ertl. Surf. Sci. **350**, 259–270 (1996).
- [84] A. von Oertzen, H.-H. Rotermund, A.S. Mikhailov und G. Ertl. J. Phys. Chem. B **104**, 3155–3178 (2000).
- [85] P.R. Norton. Surf. Sci. **44**, 624 (1972).
- [86] B.E. Nieuwenhuys. Surf. Sci. **126**, 307–336 (1983).
- [87] I. Langmuir. Trans. Farad. Soc. **17**, 607 (1922).
- [88] I. Langmuir. Trans. Farad. Soc. **17**, 621 (1922).
- [89] O.V. Krylov. Kinet. Catal. **21**, 62–78 (1980).
- [90] T. Engel und G. Ertl. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Band 4. (Elsevier Amsterdam, 1982). ISBN: 044441987X.
- [91] M. Ehsasi, O. Frank, J.H. Block und K. Christmann. Chem. Phys. Lett. **165**, 115 (1990).
- [92] S. Ladas, R. Imbihl und G. Ertl. Surf. Sci. **198**, 42–68 (1988).
- [93] M. Sander und R. Imbihl. Surf. Sci. **255**, 61–72 (1991).
- [94] R. Imbihl, A.E. Reynolds und D. Kaletta. Phys. Rev. Lett. **67**, 275–278 (1991).
- [95] R. Imbihl, J. Falta, D. Kaletta und M. Henzler. J. Vac. Sci. Technol. A **3**, 1749–1752 (1991).
- [96] R. Imbihl. Mod. Phys. Lett. B **6**, 493–505 (1992).
- [97] M.M. Slinko und N.I. Jaeger. *Oscillating heterogeneous catalytic systems*. (Elsevier, 1994).
- [98] S. Ladas, R. Imbihl und G. Ertl. Surf. Sci. **197**, 153–182 (1988).
- [99] J. Falta, R. Imbihl und M. Henzler. Phys. Rev. Lett. **64**, 1409 (1990).
- [100] R. Smoluchowski. Phys. Rev. **60**, 661–674 (1941).
- [101] M. Alnot und J.J. Ehrhardt. Surf. Sci. **287**, 325 (1993).
- [102] R.M. Ziff, E. Gulari und Z. Barshad. Phys. Rev. Lett. **56**, 2553 (1986).
- [103] H.P. Kaukonen und R.M. Nieminen. J. Chem. Phys. **91**, 4380 (1989).
- [104] M. Ehsasi, M. Matloch und O. Frank. J. Chem. Phys. **91**, 4949 (1989).

Literaturverzeichnis

- [105] J. Mai, W. von Niessen und A. Blumen. *J. Chem. Phys.* **93**, 3685 (1990).
- [106] B.B. Mandelbrot. *Fractal Geometry of Nature*. (Freeman, 1982).
- [107] H. Park, H. Kim und S. Lee. *Surf. Sci.* **380**, 514–521 (1997).
- [108] E. Meron. *Physics reports* **218**, 1–66 (1992).
- [109] H. Haken. *Synergetics: An Introduction*. (Springer-Verlag, second edition, 1978).
- [110] H. Haken. *Synergetik: Eine Einführung*. (Springer-Verlag, third edition, 1990).
- [111] A.S. Mikhailov. *Foundation of Synergetics I*. (Springer-Verlag, 1990). ISBN 3-540-52775-3.
- [112] I.R. Epstein und J.A. Pojman. *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*. (Oxford University Press, 1998). ISBN 3-570-19013-7.
- [113] R. FitzHugh. *J. Gen. Physiol.* **43**, 867 (1960).
- [114] R. FitzHugh. *Biophys. J.* **1**, 445–466 (1961).
- [115] J.S. Nagumo, S. Arimoto und S. Yoshizawa. *Proc. IRE* **50**, 2061–2070 (1962).
- [116] M. Falcke, M. Bär, H. Engel und M. Eiswirth. *J. Chem. Phys.* **97**, 4555 (1992).
- [117] J.J. Tyson und J.P. Keener. *Physica D* **32**, 327–361 (1988).
- [118] A.B. Carey, R.H. Giles und R.G. McLean. *Am. J. Trop. Med. Hyg.* **27**, 573–580 (1987).
- [119] J.D. Murray, E.A. Stanley und D.L. Brown. *Proc. Roy. Soc. Lond. B* **229**, 111–150 (1986).
- [120] R. Luther. *Z. Elektrochem.* **12**, 596–600 (1906).
- [121] R. Arnold, K. Showalter und J.J. Tyson. *J. Chem. Educ.* **64**, 740–742 (1987).
- [122] K. Showalter und J.J. Tyson. *J. Chem. Educ.* **64**, 742–744 (1987).
- [123] R. Imbihl. Persönliche Mitteilung, 1999.
- [124] M. Bär. *Räumliche Strukturbildung bei einer Oberflächenreaktion*. Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 1993.
- [125] M. Bär, C. Zülicke, M. Eiswirth und G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **96**, 8595 (1992).
- [126] V.A. Davydov, V.S. Zykov und A.S. Mikhailov. *Sov. Phys. Usp.* **34**, 665 (1991).

- [127] P.T. Saunders und A.M. Turing. *Collected Works of A.M. Turing. Morphogenesis*. (North-Holland Publishing, Amsterdam, 1992). ISBN 0444884866.
- [128] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade und P. De Kepper. *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2953–2956 (1990).
- [129] M. Maruyama. *Am. Sci.* **51**, 164–179 (1963).
- [130] B. Röhrlich, J. Parisi, J. Peinke und O. Rössler. *Z. Phys. B: Cond. Matter* **65**, 259–266 (1986).
- [131] A.C. Newell. *Lect. Appl. Math.* **15**, 157 (1974).
- [132] H. Chate. *Nonlinearity* **7**, 185 (1994).
- [133] D.A. Egolf und H.S. Greenside. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1751 (1995).
- [134] P. Manneville und H. Chate. *Physica D* **96**, 30 (1996).
- [135] A. Torcini. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1047 (1997).
- [136] Y. Kuramoto. *Chemical Oscillations, Waves and Turbulence*. (Springer-Verlag, 1984). ASIN: 0387133224.
- [137] G. Vesper, F. Mertens, A.S. Mikhailov und R. Imbihl. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 935–938 (1993).
- [138] M. Nitti, A. Torcini und S. Ruffo. *Cond. Mat.* **10**, 1039–1050 (1999).
- [139] T.E. Jackman, J.A. Davies, D.P. Jackson, W.N. Unertl und P.R. Norton. *Surf. Sci.* **120**, 389 (1982).
- [140] C.E. Wartnaby, A. Stuck, Y.Y. Yeo und D.A. King. *J. Chem. Phys.* **102**, 1855 (1995).
- [141] R. Ducros und J. Fusy. *Appl. Surf. Sci.* **44**, 59 (1990).
- [142] A.V. Walker, B. Klötzer und D.A. King. *J. Chem. Phys.* **109**, 6879 (1998).
- [143] T. Gritsch, D. Coulman, R.J. Behm und G. Ertl. *Appl. Phys. A* **49**, 403 (1989).
- [144] M. Eiswirth, K. Krischer und G. Ertl. *Appl. Phys. A* **51**, 79 (1990).
- [145] K. Krischer, M. Eiswirth und G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **96**, 9161–9172 (1992).
- [146] M. Bär, M. Eiswirth, H.-H. Rotermund und G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 945 (1992).
- [147] M. Bär, M. Falcke, C. Zülicke, H. Engel, M. Eiswirth und G. Ertl. *Surf. Sci.* **296/270**, 471 (1992).

Literaturverzeichnis

- [148] D. Battogtokh und A.S. Mikhailov. *Physica D* **90**, 84 (1996).
- [149] K.C. Rose, D. Battogtokh, A.S. Mikhailov, R. Imbihl, W. Engel und A.M. Bradshaw. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3582 (1996).
- [150] M. Falcke und H. Engel. *Phys. Rev. E* **56**, 635 (1997).
- [151] D. Battogtokh, A. Preusser und A.S. Mikhailov. *Physica D* **106**, 327 (1997).
- [152] M. Falcke und H. Engel. *J. Chem. Phys.* **101**, 6255 (1994).
- [153] M. Falcke und H. Engel. *Phys. Rev. E* **50**, 1353 (1994).
- [154] M. Falcke, H. Engel und M. Neufeld. *Phys. Rev. E* **52**, 763 (1995).
- [155] R.P.H. Gasser und E.B. Smith. *Chem. Phys. Lett.* **1**, 457 (1967).
- [156] P. Kisliuk. *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 95 (1957).
- [157] P. Kisliuk. *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 78 (1958).
- [158] S. Ferrer und H.P. Bonzel. *Surf. Sci.* **119**, 234 (1982).
- [159] B. Rausenberger. *In-situ Untersuchungen heterogen-katalysierter Reaktionen an Einkristalloberflächen mit Emissions- und Reflexionsmikroskopie langsamer Elektronen*. Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 1993. ISBN 3-929937-34-4.
- [160] K.C. Rose. *Untersuchung einer musterbildenden heterogenen Reaktion mittels Niederenergie-Elektronenmikroskopie*. Doktorarbeit, Fritz-Haber-Institut, Berlin, 1997. ISBN 3-925410-37-6.
- [161] M. Henzler und G. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. (B.G. Teubner, Stuttgart, second edition, 1994). ISBN 3-519-13047-5.
- [162] G. Hottenroth. *Ann. Phys.* **30**, 689 (1937).
- [163] E. Bauer. *Low energy electron reflection microscopy*, Band 1. (Academic Press, NY and London, 1962).
- [164] W. Telieps. Doktorarbeit, TU Clausthal, 1983.
- [165] W. Telieps und E. Bauer. *Ultramicroscopy* **17**, 57 (1985).
- [166] E. Bauer. *Ultramicroscopy* **17**, 51 (1985).
- [167] Bergmann und Schaefer. *Materiewellen, Elektronenoptik*, p. 1043, in *Optik*, Hrsg.: H. Niedrig. (de Gruyter, 9th edition, 1993). ISBN 3-11-012973-6.
- [168] W. Hallwachs. *Ann. d. Phys. und Chem.* **33**, 301 (1888).

- [169] A. Einstein. *Ann. Phys.* **17**, 132 (1905).
- [170] A.E. Lukyanov, G.V. Spivak und R.S. Gvozdover. *Sov. Phys. Usp.* **16**, 629 (1974).
- [171] E. Bauer. *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII*. (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [172] G. Haas, R.U. Franz, H.-H. Rotermund, R.M. Tromp und G. Ertl. *Surf. Sci.* **352-354**, 1003–1006 (1995).
- [173] H.-H. Rotermund, G. Haas, R.U. Franz, R.M. Tromp und G. Ertl. *Science* **270**, 608–610 (1995).
- [174] M. Regner, W. Granheis, W. Świąch und G. Schönhense. Comparative investigation of field emitting tips using electron spectroscopy. Internal report, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz.
- [175] H. Boersch. *Z. Physik* **139**, 115 (1954).
- [176] A.E. Bell und L.W. Swanson. *Phys. Rev. B* **19**, 3353 (1979).
- [177] A. Roth. *Vacuum technology*. (North-Holland Publishing Company, 1976).
- [178] N.S. Harris. *Modern vacuum practice*. (McGraw-Hill Book Company (UK) Ltd., 1989).
- [179] F. Mertens, R. Imbihl und A. Mikhailov. *J. Chem. Phys.* **101**, 9903 (1994).
- [180] K.C. Rose, W. Engel, F. Meißer, A.J. Patchett, A.M. Bradshaw und R. Imbihl. *Surf. Sci. Lett.* **5**, 1233–1239 (1998).
- [181] C. Gerthsen, H.O. Kneser und H. Vogel. *Physik*. (Springer-Verlag, Berlin, 16th edition, 1989). ISBN 3-540-51196-2.
- [182] D. Battogtokh, M. Hildebrand, K. Krischer und A.S. Mikhailov. *Phys. Rep.* **288**, 435–456 (1997).
- [183] F. Takens. *Detecting Strange Attractors in Turbulence*. (Springer-Verlag, 81).
- [184] F. Takens. *Int. J. of Bifurcation and Chaos in Appl. Sci. and Eng.* **3**, 241–256 (1993).
- [185] E. Ott. *Chaos in dynamical systems*. (Cambridge University Press, 1993).
- [186] E.E. Mola, M.I. Irurzun und J.L. Vicente. Persönliche Mitteilung, 2000.
- [187] J.L. Vicente, A. Maltz A. und E.E. Mola. *Surf. Rev. Lett.* **5**, 545–550 (1998).
- [188] J.L. Vicente, A. Maltz A. und E.E. Mola. *Surf. Sci.* **400**, 197–202 (1998).

Literaturverzeichnis

- [189] A.J. Patchett, F. Meißen, W. Engel, A.M. Bradshaw und R. Imbihl. Surf. Sci. **454-456**, 341–346 (2000).
- [190] M. Mundschau und B. Rausenberger. Platinum Metal Reviews **35**, 188 (1991).
- [191] H.-H. Rotermund. Surf. Sci. Rep. **29**, 265 (1997).
- [192] W. Świąch, C.S. Rastomjee, R. Imbihl, J.W. Evans, B. Rausenberger, W. Engel, A.K. Schmid, A.M. Bradshaw und E. Zeitler. Surf. Sci. **307-309**, 138–142 (1994).
- [193] B. Rausenberger, W. Świąch, C.S. Rastomjee, M. Mundschau, W. Engel, E. Zeitler und A.M. Bradshaw. Chem. Phys. Lett. **215**, 109 (1993).
- [194] W. Świąch, B. Rausenberger, W. Engel, A.M. Bradshaw und E. Zeitler. Surf. Sci. **294**, 297–307 (1993).
- [195] M. Tammaro, J.W. Evans, C.S. Rastomjee, W. Świąch, A.M. Bradshaw und R. Imbihl. Surf. Sci. **407**, 162 (1998).
- [196] K.C. Rose, R. Imbihl, B. Rausenberger, C.S. Rastomjee, W. Engel und A.M. Bradshaw. Surf. Sci. **352-354**, 258 (1996).
- [197] R. Fink, M.R. Weiss, E. Umbach, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlenbeck, W. Erlebach, K. Ihmann, R. Schlögl, H.J. Freund, A.M. Bradshaw, G. Lilienkamp, T. Schmidt, E. Bauer und G. Benner. J. of Electron Spectrosc. and Rel. Phenom. **84**, 231–250 (1997).
- [198] R. Wichtendahl, R. Fink, H. Kuhlenbeck, D. Preikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Schlögl, H.J. Freund, A.M. Bradshaw, G. Lilienkamp, T. Schmidt, E. Bauer, G. Benner und E. Umbach. Surf. Rev. Lett. **5**, 1249–1256 (1998).
- [199] A.T. Winfree. *The geometry of biological time*. (Springer-Verlag, Heidelberg, 1980). ISBN 3-540-09373-7.
- [200] P.C. Matthews und S.H. Strogatz. Phys. Rev. Lett. **65**, 1701 (1990).
- [201] U. Middy und D. Luss. J. Chem. Phys. **100**, 6386 (1994).
- [202] H. Willebrand, T. Hünteler, F.-J. Niedernostheide, R. Dohmen und H.-G. Purwins. Phys. Rev. A **45**, 8766 (1992).
- [203] E. Ammelt, D. Schweng und H.-G. Purwins. Physics Letters A **179**, 348 (1993).
- [204] E. Schöll und A. Wacker. *Nonlinear Dynamics and Pattern Formation in Semiconductors and Devices*. (Springer-Verlag, Heidelberg, 1995).

- [205] M. Eiswirth, P. Möller, K. Wetzl, R. Imbihl und G. Ertl. *J. Chem. Phys.* **90**, 510 (1989).
- [206] G. Ertl. *Science* **254**, 1750 (1991).
- [207] H. Levine und X. Zou. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 204 (1992).
- [208] H. Levine und X. Zou. *Phys. Rev. E* **48**, 50 (1993).
- [209] F. Schlögl. *Z. Physik* **253**, 147 (1972).
- [210] R. Imbihl. Persönliche Mitteilung, 2000.
- [211] J.J. Tyson und P.C. Fife. *J. Chem. Phys.* **73**, 2224 (1980).
- [212] M. Bär, S. Nettesheim, H.-H. Rotermund, M. Eiswirth und G. Ertl. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1246 (1995).
- [213] A. Wolf, J.B. Swift, H.L. Swinney und J.A. Vastano. *Physica D* **16**, 285–317 (1985).
- [214] J.-P. Eckmann, S.O. Kamphorst, D. Ruelle und S. Ciliberto. *Phys. Rev. A* **34**, 4971–4979 (1986).
- [215] K.C. Rose, B. Berton, R. Imbihl und A.M. Bradshaw. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3427 (1997).
- [216] F. Mertens, N. Gottschalk, M. Bär, A. Mikhailov und R. Imbihl. *Phys. Rev. E* **51**, R5193 (1995).
- [217] V. Drahos, A. Delong, V. Kolarik und M. Lenc. *J. Microscopie* **18**, 125 (1973).
- [218] C. Berger, J.C. Dupuy, L. Laydevant und R. Bernard. *J. Appl. Phys.* **46**, 5027 (1997).
- [219] F.A. Brockhaus. *Enzyklopädie*, Band 6. (Brockhaus, 19th edition, 1988).
- [220] P.J. Mohr und B.N. Taylor. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28**, 1713–1852 (1999).
- [221] P.J. Mohr und B.N. Taylor. *Reviews of Modern Physics* **72**, 351–495 (2000).
- [222] J.D. Weiss. <http://amath-www.colorado.edu/appm/faculty/jdm/faq.html>, 1999.
- [223] N.H. Packard, J.P. Crutchfield, J.D. Farmer und R.S. Shaw. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 712 (1980).
- [224] K.H. Spatschek. <http://xerxes.thphy.uni-duesseldorf.de/~khs/lectures/soliton/index.html>, 2000.

Danksagung

Mein Dank gilt all denen, die mir bei der Entstehung dieser Arbeit Unterstützung und Hilfestellung gegeben haben:

Herrn Prof. A. M. Bradshaw, PhD, danke ich für die Möglichkeit, an diesen interessanten Experimenten teilzunehmen und für die Gewährung von hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Mein besonderer Dank für die spontane und bereitwillige Erstellung des ersten Gutachtens geht an Herrn Prof. Dr. M. Dähne von der Technischen Universität Berlin.

Herr Prof. Dr. R. Imbihl half mir bei der Auswertung der experimentellen Daten sowie den Planungen zu den Experimenten. Ihm sei an dieser Stelle ebenfalls für das Korrekturlesen gedankt.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. H. Niedrig von der Technischen Universität Berlin für die fruchtbaren Diskussionen in den regelmäßigen Arbeitsbesprechungen.

Dr. A. J. Patchett bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Die Zusammenarbeit und die vielen Diskussionen mit ihm haben mir tiefe Einblicke in die Oberflächenphysik gegeben. Die vielen anstrengenden Stunden mit ihm im LEEM-Labor haben mir große Freude bereitet. Ohne ihn hätte diese Arbeit nicht entstehen können. Danke.

Herrn Prof. Dr. E.E. Mola, La Plata, Argentinien, unterstützte mich in der Interpretation und Analyse des Experiments über die räumlich homogenen Oszillationen (Kapitel 6).

M. Kittel, *M.A.*, und Dipl.-Phys. R. Terborg danke ich für das Korrekturlesen sowie der ganzen Photoelektronenbeugungsgruppe für die schöne Zeit im allgemeinen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Frank Peter Paul Meißen
Geboren: 19.06.1969 in Jülich
Eltern: Prof. Dr.-Ing. Ralf Meißen
Joseé Meißen, geb. Coppes
16/08/1996 Heirat mit Sônia Oliveira-Meißen, geb. Corrêa Oliveira
02/05/1998 Geburt meines Sohnes Philipp Oliveira Meißen

Berufliche Daten

08/1976–05/1988 Grundschule und Gymnasium in Jülich
10/1988–12/1989 Wehrdienst in Düren
10/1989 Studienbeginn im Fach Physik an der
Rheinisch-Westfälisch-Technischen-Hochschule (RWTH) Aachen
10/1991 Vordiplom
3/1996 Anfertigung der Diplomarbeit bei ACCESS e.V. Aachen
Thema: „Untersuchungen zum gekoppelten Wachstum an
peritektisch erstarrenden Titanaluminiden“, Note „Sehr Gut“
6/1996 Diplom, Gesamtnote „Sehr Gut“
1/1997 Beginn der Arbeit zu dieser Promotion in der Abteilung Ober-
flächenphysik am Berliner Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-
Gesellschaft unter Leitung von Prof. A. M. Bradshaw, PhD